



PD 12844



003088908

COBISS ©

UNIVERZITET U BEOGRADU
HNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET
Katedra za analitičku hemiju

Mr Vladislava M. Jovanović, dipl. ing. tehn.

NOVA VRSTA NA SREBRO NATALOŽENIH ANJONSKIH SELEKTIVNIH ELEKTRODA

doktorska disertacija

Beograd
1988.

92 12844

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET
Katedra za analitičku hemiju

- Mr Vladislava M. Jovanović, dipl.inž.tehn.

NOVA VRSTA NA SREBRO NATALOŽENIH
ANJONSKIH SELEKTIVNIH ELEKTRODA

- doktorska disertacija -

Beograd

1988

УНИВЕРЗИТЕТСКА БИБЛИОТЕКА
"ДВОРАД НАРКОВИЋ" - БЕОГРАД
И. Бр. 88908

15251

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРГИЈА
КАТЕДРА ЗА АПАЛИЧКУ НАУКУ

Dr. Vasiljević M. Lovrenović, dipl. inž. tehn.

NOVA VARIJETA NA BEZBEDNOSTI
ANALIZIRANJE IZ OBLASTI



докtorska disertacija

Beograd
1991

SVOME OCU

Sva ispitivanja obuhvaćena ovom disertacijom uradjena su na Katedri za analitičku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu.

Svome mentoru, Dr Borislavi Vučurović profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, najlepše se zahvaljujem na svesrdnoj pomoći i savetima.

Profesoru Dr Branislavu Nikoliću i profesoru Dr Vladimiru Rekaliću posebno sam zahvalna za izuzetno korisne savete naročito oko kompozicije ovoga rada.

Profesoru Dr Momiru S.Jovanoviću dugujem zahvalnost za ukazivanje na puteve naučnih saznanja.

SADRŽAJ

	strana
UVOD	1
TEORIJSKI DEO	5
2.1. Jon-selektivne elektrode - elektrohemijski senzori	7
2.1.1. Organizacija elektrohemijske ćelije	11
2.1.2. Funkcionalni potencijali	15
2.1.2.1. Standardni potencijal jon-selektivne elektrode	16
2.1.2.2. Membranski potencijal	21
2.1.2.3. Difuzioni potencijal	24
2.1.3. Odziv jon-selektivne elektrode	25
2.1.3.1. Mehanizam odziva	25
2.1.3.2. Vreme odziva	28
2.1.3.3. Stabilnost odziva	31
2.1.4. Granica detekcije i fenomen izluživanja jona	32
2.1.5. Uticaj temperature	38
2.1.6. Kondicioniranje elektroda	39
2.1.7. Selektivnost elektroda	40
2.1.8. Odstupanje od idealnog ponašanja JSE	44
2.1.8.1. Pomak potencijala	46

2.2. Prevučene elektrode	47
2.2.1. Dobijanje srebro-halogenidnih prevučenih elektroda	50
2.2.2. Dobijanje srebro-sulfidnih prevučenih elektroda	52
2.3. Primena prevučenih jon-selektivnih elektroda	53
2.3.1. Primena jon-selektivnih elektroda pri odredjivanju halogenida	56
2.3.2. Primena jon-selektivnih elektroda pri odredjivanju sulfida	57
2.3.3. Primena jon-selektivnih elektroda pri odredjivanju cijanida	59
<i>EKSPERIMENTALNI DEO</i>	61
3.1. Razmatranja i pretpostavke eksperimentalnih istraživanja	63
3.1.1. Rastopi i termički odnosno termo-hemijski postupak dobijanja elektroda	64
3.1.2. Primenljivost eksperimentalnih metoda	69
3.1.2.1. Direktna potenciometrija	69
3.1.2.2. Potenciometrijske titracije	70
3.1.2.3. Metoda standardnog dodatka	70
3.2. Teorijske postavke eksperimentalnih istraživanja	72
3.2.1. Izračunavanje standardnog potencijala srebro/srebro-halogenidnih elektroda i srebro/srebro-sulfidne elektrode	73

3.2.2.	Potencijali Ag/AgJ i Ag/Ag ₂ S elektroda u rastvorima cijanida	80
3.2.3.	Granice detekcija Ag/AgX i Ag/Ag ₂ S elektroda	88
3.3.	Aparatura i pribor	93
3.4.	Reagensi i rastvori	95
3.5.	Dobijanje nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda	99
3.5.1.	Halogenidne elektrode	100
3.5.2.	Sulfidna elektroda	103
3.6.	Ispitivanja karakteristika i ponašanja na srebro nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda	104
3.6.1.	Provera standardnih rastvora	105
3.6.2.	Ispitivanje sastava senzorske faze nataloženih selektivnih elektroda	107
3.6.3.	Ispitivanje poroznosti nataloženih selektivnih elektroda	108
3.6.4.	Ispitivanje ponašanja nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda u čistim sistemima	109
3.6.4.1.	Odziv elektrode u rastvorima srebrovih jona	110
3.6.4.2.	Odziv elektrode u rastvorima halogenida	110
3.6.4.3.	Odziv elektrode u rastvorima sulfida	111

3.6.3.4. Odziv elektrode u rastvorima cijanida	111
3.7. Ispitivanje mogućnosti primene na srebro nataloženih elektroda	113
3.7.1. Odredjivanje sadržaja hlorida u vodama i crnom lugu	113
3.7.2. Odredjivanje sadržaja sulfida u banjskoj vodi i tiourei	116
3.7.3. Odredjivanje sadržaja cijanida u pigmentu senila za oči i rastvoru galvanskog kupatila za prevlake zlata	118
<i>REZULTATI I DISKUSIJA</i>	123
Rezultati	124
4.1. Karakteristike i ponašanje nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda	125
4.1.1. Sastav senzorske faze nataloženih selektivnih elektroda	125
4.1.2. Poroznost nataloženih selektivnih elektroda	127
4.1.3. Ponašanje nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda u čistim sistemima	130
4.1.3.1. Odziv elektrode u rastvorima srebrovih jona	130
4.1.3.2. Odziv elektrode u rastvorima halogenida	132

4.1.3.3. Odziv elektrode u rastvorima sulfida	135
4.1.3.4. Odziv elektrode u rastvorima cijanida	136
4.1.4. Standardni potencijali i granice detekcije nataloženih selektivnih elektroda	142
4.2. Primena nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda	145
4.2.1. Odredjivanje sadržaja hlorida	145
4.2.1.1. Razne vode	145
4.2.1.2. Crni lug	148
4.2.2. Odredjivanje sadržaja sulfida	151
4.2.2.1. Banjska voda	151
4.2.2.2. Tiourea	153
4.2.3. Odredjivanje sadržaja cijanida	154
4.2.3.1. Pigment senila za oči	154
4.2.3.2. Rastvor galvanskog kupatila za prevlake zlata	156
Diskusija	160
5.1. Karakteristike i ponašanje nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda	161
5.1.1. Sastav senzorske faze nataloženih selektivnih elektroda	161
5.1.2. Poroznost nataloženih selektivnih elektroda	163

5.1.3.	Ponašanje nataložених halogenidnih i sulfidnih elektroda u čistim sistemima	165
5.1.3.1.	Odziv elektrode u rastvorima srebrovih jona	165
5.1.3.2.	Odziv elektrode u rastvorima halogenida	166
5.1.3.3.	Odziv elektrode u rastvorima sulfida	168
5.1.3.4.	Odziv elektrode u rastvorima cijanida	169
5.1.4.	Standardni potencijali i granice detekcije nataložених selektivnih elektroda	172
5.2.	Primena nataložених halogenidnih i sulfidnih elektroda	176
5.2.1.	Odredjivanje sadržaja hlorida	176
5.2.1.1.	Razne vode	176
5.2.1.2.	Crni lug	178
5.2.2.	Odredjivanje sadržaja sulfida	179
5.2.2.1.	Banjska voda	179
5.2.2.2.	Tiourea	181
5.2.3.	Odredjivanje sadržaja cijanida	182
5.2.3.1.	Pigment senila za oči	182
5.2.3.2.	Rastvor galvanskog kupatila za prevlake zlata	184
	ZAKLJUČAK	188
	SUMMARY	195
	LITERATURA	201

UVOD

... naći uspon u proizvodnji... primen...
... elektroda počinje...
... tridesetak...
... elektrode...
... i većina njih se...
... jednoj vrsti...
... tipova.

... uključujući...
... selektivnih...
... žemu je potreban...
... odgovora...

Kolthoff je kazao:
"Theory guides, experiment decides"
(Teorija vodi, eksperiment odlučuje)

Nagli uspon u proizvodnji i primeni jon-selektivnih elektroda počinje šezdesetih godina ovoga veka. Danas se tridesetak jonskih vrsta mogu odrediti primenom odgovarajuće elektrode. Jon-selektivne elektrode mogu biti različitog tipa i većina njih se i komercijalno proizvodi. Čak i za jednu istu jonsku vrstu jedan isti proizvođač nudi više različitih tipova.

Imajući na umu da danas postoji veliki broj elektroda selektivnih na halogenide i sulfide, može se postaviti pitanje čemu je potrebno i dalje raditi na njima? Jedan od mogućih odgovora mogao bi biti i teznja da se što jevtinije i jednostavnije dodje do jednako dobrih elektroda. Pored toga, radeci na Ružičkinom tipu elektroda kao i sa elektrodama koje kao membranu imaju disk od kristala odgovarajućeg senzorskog materijala, autor je mogao da se upozna sa prednostima i

manama ovakvih tipova elektroda za čiju je proizvodnju potrebno posedovati određene specifične uređaje. Stoga, cilj ove disertacije bio je da se ispituju karakteristike i mogućnosti primene elektroda selektivnih na halogenide i sulfide, koje bi se dobile na što jednostavniji način u laboratoriji praktično bez upotrebe bilo kakve aparature. Takođe je trebalo ispitati mogućnost primene jodidne i sulfidne elektrode za određivanje cijanida. Naša saznanja upućivala su na verovatnost dobijanja željenih elektroda prevlačenjem tankih traka metalnog srebra rastopom odgovarajućeg srebro-halogenida odn. sulfidizacijom u parama stopljenog sumpora. Budući da se ova disertacija prema tome odnosi na prevučene-nataložene elektrode, znaci na elektrode sa čvrstom membranom, Teorijski deo posvećen je elektrodama ovoga tipa i njihovim osobinama.

Iz ove disertacije proizaslo je više saopštenja objavljenih u stranim časopisima^{14, 152, 157}, referata na medjunarodnim i domaćim simpozijumima, kao i jedan zahtev za patentnom zastitom (pat. br. 281/87).

TEORIJSKI DEO

Teorijski deo

- 2.1. Jon-selektivne elektrode - elektrohemijski senzori
 - 2.1.1. Organizacija elektrohemijske ćelije
 - 2.1.2. Funkcionalni potencijali
 - 2.1.3. Odziv jon-selektivne elektrode
 - 2.1.4. Granica detekcije i fenomen izluživanja jona
 - 2.1.5. Uticaj temperature
 - 2.1.6. Kondicioniranje elektroda
 - 2.1.7. Selektivnost elektroda
 - 2.1.8. Odstupanje od idealnog ponašanja JSE
- 2.2. Prevučene elektrode
 - 2.2.1. Dobijanje srebro-halogenidnih prevučениh elektroda
 - 2.2.2. Dobijanje srebro-sulfidnih prevučениh elektroda
- 2.3. Primena prevučениh jon-selektivnih elektroda
 - 2.3.1. Primena jon-selektivnih elektroda pri određivanju halogenida
 - 2.3.2. Primena jon-selektivnih elektroda pri određivanju sulfida
 - 2.3.3. Primena jon-selektivnih elektroda pri određivanju cijanida

- enzimске elektrode,
- elektrode sa gasnim senzitivnim slojem,
- jon-senzitivni tranzistori sa efektom polja i dr.

Kao što je ova doktorska disertacija posvećena, ni jedna od ovih metoda ne može se koristiti bez odgovarajuće čvrste membrane, uglavnom je o njima bilo reči:

Trumpier¹ (1931) je nešto kasnije i Kellhoff i Sanders² (1957) su proučavali da se čvrste membrane mogu koristiti kao elektroaktivni materijal za praćenje promena koncentracije odgovarajućih jonskih vrsta. Načinom, kao elektrode sa membranom u obliku diska od elektroaktivnog jedinjenja nisu se mogle praktično primeniti između ostalog i zbog toga što u to vreme nisu postojali dovoljno osjetljivi

2.1. Jon-selektivne elektrode - elektrohemijski senzori

Mirak³ proizvode elektrode sa membranom od organskih jedinjenja.

Jon-selektivne elektrode (JSE) se mogu definisati kao elektrohemijski senzori pomoću kojih se mogu odrediti aktiviteti odgovarajućih jona u prisustvu drugih jonskih vrsta¹. Od početka dvadesetog veka, kada su Cremer² a nešto kasnije i Haber i Klemensiewicz³ utvrdili da opna od odgovarajućeg stakla pokazuje električnu zavisnost od koncentracije vodonikovih jona prema Nernst-ovom izrazu pa do danas, razradjen je veliki broj jon-selektivnih elektroda koje se mogu svrstati u više grupa:

- staklene elektrode,
- elektrode sa čvrstom membranom
- tečne jonoizmenjivačke elektrode,
- prevučene elektrode,



- enzimske elektrode,
- elektrode sa gasnim senzorima,
- jon-senzitivni tranzistori sa efektom polja i dr.

Kako je ova doktorska disertacija posvećena elektrodama sa čvrstom membranom, uglavnom će o njima biti reči.

Trumpler⁴ (1921), a nešto kasnije i Kolthoff i Sanders⁵ (1937) prvi su uočili da se čvrste membrane mogu koristiti kao elektroaktivni materijal za praćenje promena koncentracije odgovarajućih jonskih vrsti. Nažalost, ove elektrode sa membranom u obliku diska od elektroaktivnog jedinjenja nisu se mogle praktično primeniti izmedju ostalog i zbog toga što u to vreme nisu postojali dovoljno osetljivi merni instrumenti. Pocetkom pedesetih godina Težak i Mirnik⁶ proizvode elektrodu sa membranom od srebro-jodida upresovanog u parafin, ali ni ova elektroda nije imala većeg znacaja u hemiji. Prvu primenljivu elektrodu dali su Pungor i Hollos-Rokosiny⁷ koristeći membranu od taloga srebro-jodida ugradjenog u inertnu matricu od silikonske gume. Nastavljajući istraživanja sa čitavom plejadom saradnika Pungor je 1965 godine ponudio i prvu termodinamicki reversnu jon-selektivnu elektrodu koja se i komercijalno proizvodila. Godinu dana kasnije Frant i Ross⁸ razradili su selektivnu elektrodu koja je imala membranu od monokristala lantan-trifluorida. Ova elektroda, zahvaljujuci svojim osobinama pri odredjivanju fluoridnih jona i danas se smatra jednom od najboljih jon-selektivnih elektroda.

Od šezdesetih godina kada je počeo nagli razvoj

selektivnih elektroda izmedju ostalih i elektroda sa čvrstom membranom, do danas je razradjeno više konstruktivno različitih tipova. Tako postoje elektrode sa:

- čvrstom homogenom ili heterogenom membranom,
- sa hidrofobiziranom matricom u koju se utrljava senzorski materijal,

- prevučene elektrode sa heterogenom membranom

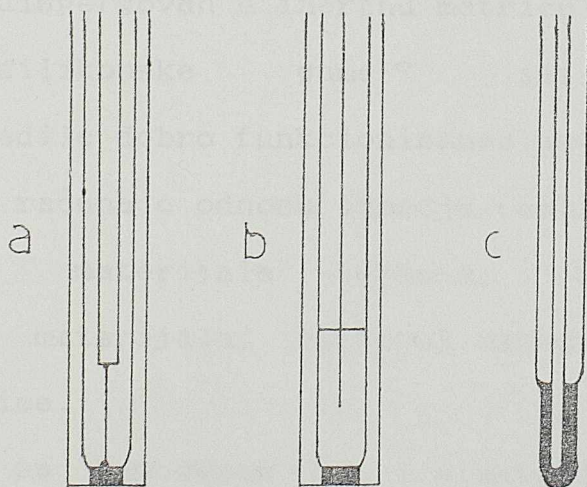
- nataložene elektrode sa homogenom membranom

Električna veza izmedju membrane i kabla za instrument može biti ostvarena preko:

- unutrašnjeg referentnog rastvora i unutrašnje referentne elektrode ili,

- čvrstim kontaktom.

Na slici 1 prikazani su različiti tipovi jon-selektivnih elektroda sa čvrstom membranom.



Slika 1. Različiti tipovi jon-selektivnih elektroda sa čvrstom membranom: a) homogena ili heterogena membrana i čvrst unutrašnji kontakt; b) homogena ili heterogena membrana i unutrašnja referentna elektroda sa unutrašnjim referentnim rastvorom i c) prevučena elektroda sa homogenom ili heterogenom membranom.

Bez obzira na tip selektivne elektrode i unutrašnji kontakt, elektroaktivni materijal membrane-senzor mora da pokazuje poluprovodnicke osobine, hidrofobnost, malu poroznost i veoma malu rastvorljivost u širokom pH opsegu. Tako se kod katjonskih jon-selektivnih elektroda kao senzorski materijal najčešće koriste sulfidi metala pošto su to najmanje rastvorna jedinjenja. U izvesnim slučajevima umesto sulfida koriste se i selenidi metala kao teško rastvorna jedinjenja. Kod anjonskih selektivnih elektroda katjonska komponenta senzora obezbedjuje najmanju rastvorljivost, pa se tako kod ovih elektroda za senzore najčešće uzimaju odgovarajuće soli srebra, žive odn. olova.

Elektrode sa homogenom membranom imaju senzorski materijal u obliku kompaktnog poli- ili monokristalnog diska ili tankog filma. Kod heterogenih membrana elektroaktivni materijal je dispergovan u inertnu matricu koja može biti od parafina⁷, silikonske gume¹⁰ ili polietilena¹¹. Da bi se obezbedilo dobro funkcionisanje heterogenih elektroda mora se voditi računa o odnosu izmedju čestica elektroaktivnog materijala i materijala osnove, veličini čestica elektroaktivnog materijala, njihovoj adheziji kao i o otporu materijala matrice.

Elektrode sa homogenom kao i elektrode sa heterogenom membranom mogu imati električnu vezu izmedju membrane i kabla za instrument ostvarenu preko unutrašnjeg referentnog rastvora i unutrašnje referentne elektrode kao što je to slučaj kod staklene ili lantan-fluoridne elektrode. Isto tako, i kod

homogenih i kod heterogenih elektroda ova veza može biti ostvarena i preko čvrstog kontakta. Ovaj može biti metal i to plemenitiji od katjonske komponente senzora (npr. srebro, platina ili nehrdjajući čelik) da ne bi doslo do korozije kontakta "čvrstim rastvorom" senzorske faze, ili neki inertni materijal kao što je grafit.

Prevučene elektrode koje takodje spadaju u grupu elektroda sa čvrstom membranom imaju i čvrst unutrašnji kontakt i to najčešće platinu. Ove elektrode prvi su predstavili Cattrall i Freiser¹². Kod prevučenih ili "coated-wire" elektroda elektroaktivni materijal dispergovan je u tanak polimerni film (npr. polivinil hlorid) kojim je zatim metalni provodnik (čvrsti kontakt) direktno prevučen¹³. U literaturi postoje podaci o elektrodama tipa prekrivena žica kod kojih se čvrsti kontakt direktno prevlači elektroaktivnim materijalom bez prisustva polimernog filma, a za koje je, da bi se i terminološki razlikovale od "coated-wire" elektroda, predložen naziv nataložene ili "deposited-on-wire" elektrode¹⁴.

Bilo koja jon-selektivna elektroda kao jedna polu-ćelija, deo je elektrohemijske ćelije koju karakterišu određene osobine a koje će biti detaljnije izložene.

2.1.1. Organizacija elektrohemijske ćelije

Ovak Elektrohemijska ćelija koja se koristi pri radu sa jon-selektivnom elektrodom sastoji se od dve polu-ćelije (dva



nezavisna sistema elektroda) uronjene u ispitivani rastvor. Izbor komponenti ovakvih ćelija veoma je bitan pošto obe imaju veliki uticaj na merenja koja se izvode. Sa aspekta mogućnosti ili nemogućnosti ispoljavanja difuzionog potencijala (na dodiru faza tečno/tečno) i u zavisnosti od komponenti, razlikuju se tri tipa ćelija koje se koriste pri radu sa jon-selektivnim elektrodama¹³. To su:

- ćelije bez dodira faza tečno/tečno

referentna (nekorespondentna) JSE //ispitivani rastvor//
indikatorska (korespondentna) JSE,

- ćelije sa jednim dodikom faza tečno/tečno

referentna elektroda /unutrašnji referentni rastvor//
ispitivani rastvor// indikatorska JSE,

- ćelije sa dva dodira faza tečno/tečno

referentna elektroda /unutrašnji referentni rastvor/soni
most//ispitivani rastvor// indikatorska JSE.

Referentna elektroda, kao komponenta prisutna u bilo kom tipu ćelije, ponaša se kao polu-ćelija sa konstantnim potencijalom u odnosu na koji se u zavisnosti od uzorka meri promenljivi potencijal jon-selektivne elektrode. Kako ni jedna referentna elektroda nema konstantan potencijal pri svim uslovima, to je za tačnost merenja vrlo važan izbor ove elektrode.

Ispitivani rastvor može biti ili standardni rastvor odgovarajuće jonske vrste ili rastvor ispitivanog uzorka. Ovakvi rastvori mogu biti ili čisti ili sa dodacima pufera, sredstva za podešavanje jonske jačine, kompleksirajućih ili

dekompleksirajućih agenasa i slično. Jon-selektivna elektroda je druga polu-ćelija elektrohemijske ćelije. Izbor ove elektrode takodje zavisi od ispitivanog rastvora i jonske vrste.

Kod ćelije bez dodira faza tečno/tečno kao referentna elektroda koristi se bilo koja, za određeno merenje zadovoljavajuća jon-selektivna elektroda osetljiva na drugačiju jonsku vrstu u odnosu na onu koja se ispituje. Zbog toga je u ovakvim ćelijama u ispitivanom rastvoru pored ispitivane jonske vrste potrebno i prisustvo konstantnog aktiviteta jona na koje je osetljiva referentna jon-selektivna elektroda. Tako je na primer Manahan¹⁶ za određivanje nitrata nitratnom elektrodom, kao referentnu elektrodu koristio fluoridnu, pri čemu je ispitivani uzorak uvek sadržavao i konstantnu količinu fluoridnih jona. Jon-selektivnu elektrodu koja u ćeliji bez dodira faza tečno/tečno ima ulogu referentne elektrode moguće je koristiti i kada u ispitivanom rastvoru nije prisutna konstantna koncentracija jonske vrste na koju je ova selektivna, pod uslovom da je ova u ispitivanom rastvoru nepolarizujuća odn. da su odgovarajući koeficijenti selektivnosti za obe elektrode dovoljno mali u odnosu na jonske vrste prisutne u rastvoru. Na primer, hloride je moguće određivati hloridnom elektrodom uz sulfidnu elektrodu kao referentnu bez prisustva konstantne koncentracije S^{2-} jona u rastvoru¹⁷ pošto je koeficijent selektivnosti sulfidne elektrode u odnosu na hloride mnogo manji od jedan. Medjutim, postoji i nekoliko ograničenja kod korišćenja jon-

selektivnih elektroda kao referentnih. Pre svega bilo koja komercijalna jon-selektivna elektroda ima visoku impedansu, a većina pH-metara ima samo jedan visoko impedansni ulaz. Sem toga, mora se voditi računa o odsustvu ometajućih jonskih vrsti koje ne moraju da budu iste i za jednu i za drugu elektrodu, kao i da se obe selektivne elektrode mogu primeniti u datoj pH oblasti¹⁶. Steling i Manahan¹⁷ saopštavaju i o uticaju rastvarača na referentnu elektrodu radeći sa uzorcima koji sadrže alil-alkohol i acetonitril. Kada se o ovim ograničenjima vodi računa, elektrohemijske ćelije bez dodira faza tečno/tečno mogu se koristiti kod većine merenja.

Kod ćelija sa jednim dodirrom faza tečno/tečno, referentna elektroda ima unutrašnji referentni rastvor pa tako i potencijal koji je nezavisan od ispitivanog rastvora. Primena ovakve referentne elektrode podrazumeva konstantan potencijal elektrode i potencijal na dodiru faza tečno/tečno, što jeste slučaj kada je za dati ispitivani rastvor odabrana odgovarajuća referentna elektroda sa odgovarajućim referentnim rastvorom. Primena ovakve vrste ćelija ne zahteva ograničenja kao što je slučaj sa ćelijom bez dodira faza tečno/tečno što analitičarima olakšava ispitivanja.

Razlika izmedju ove ćelije i ćelije sa dva dodira faza tečno/tečno je samo u tome što kod ove druge, referentna elektroda pored referentnog rastvora ima još i soni most čime se potpuno sprečava uticaj referentnog rastvora na ispitivani. I ovde se podrazumeva potreba za konstantnim potencijalom ne

samo referentne elektrode već i oba potencijala na dodiru faza tečno/tečno.

Organizacija elektrohemijske ćelije u odnosu na broj dodira faza tečno/tečno, kao što se vidi, zavisi jedino od organizacije polu-ćelije referentne elektrode pošto je organizacija polu-ćelije indikatorske jon-selektivne elektrode nepromenjena.

2.1.2. Funkcionalni potencijali

Potencijal elektrohemijske ćelije odn. ukupna razlika potencijala između referentne i jon-selektivne elektrode koja se meri u elektrohemijskoj ćeliji je zbir različitih medjufaznih potencijala, dakle potencijala koji se uspostavljaju na dodiru faza čvrsto/čvrsto, čvrsto/tečno i tečno/tečno. Ovaj zbirni potencijal može se predstaviti sledećom jednačinom²⁰:

$$E_{\text{celije}} = E_m + E_m^* + E_r + E_r^* + E_j \quad (1)$$

gde je: - E_m potencijal koji se javlja na dodiru faza membrana selektivne elektrode/ispitivani rastvor, i ovo je jedini potencijal koji bi trebalo da se menja u zavisnosti od ispitivanog rastvora, odn. sa promenom aktiviteta ispitivane jonske vrste,

izračun - E_m^* potencijal koji se javlja na dodiru faza membrana selektivne elektrode/unutrašnji kontakt bez obzira da li je to unutrašnji referentni rastvor ili čvrsti kontakt i

ovaj potencijal je uvek konstantan,

- E_r potencijal unutrašnje referentne elektrode u jon-selektivnoj elektrodi i prisutan je samo kod elektroda sa unutrašnjim referentnim rastvorom. Selektivne elektrode kod kojih je električna veza između membrane i kabla za instrument ostvarena preko čvrstog kontakta nemaju ovaj potencijal što je pored jednostavnije konstrukcije još jedna prednost ovih elektroda,

- E_r potencijal referentne elektrode koji je takodje konstantan i ne zavisi od koncentracije ispitivanog rastvora,

- E_s potencijal na dodiru faza tečno/tečno odn. rastvor referentne elektrode (soni most)/ispitivani rastvor.

Kako bi osim membranskog potencijala E_m jon-selektivne elektrode svi ostali trebalo da budu konstantni to i potencijal elektrohemijske ćelije zavisi od ovog potencijala, mada i ovi drugi mogu da utiču i stvaraju smetnje. Iz ovog razloga u narednim odeljcima, pored standardnog potencijala ukratko će biti prodiskutovani difuzioni i membranski potencijali.

2.1.2.1. Standardni potencijal jon-selektivne elektrode

Jedan od najbitnijih potencijala vezanih za jon-selektivnu elektrodu je njen standardni potencijal. Izračunavanje ovog potencijala je zbog same prirode selektivnih elektroda kompleksno i njime se bavilo više autora.

Sato²³ je prvi počeo da izučava potencijal polu-ćelija i to obrazovanih od metalnih sulfida u vodenim rastvorima odgovarajućih vrsti. Po ovom autoru, pošto metalni sulfidi poseduju poluprovodničke osobine, za vrednost prvog člana Nernst-ovog izraza ne može se više koristiti potencijal metala u rastvoru korespodentnih jona, već sistem sulfidnog poluprovodnika u rastvoru bilo odgovarajućeg katjona bilo sulfida. Aktivitet bilo katjonske bilo anjonske komponente u čvrstoj fazi više ne mora da bude jednak jedinici, već će biti onaj koji proizilazi iz ravnotežne konstante formiranja tog sulfida iz elemenata pri uslovima jediničnih aktiviteta tih elemenata. Sem toga, zbog nestehiometrije sastava primenjenog sulfida (npr. sulfid bakra varira od CuS do Cu_2S), u koliko je sulfid presićen metalom, aktivitet katjona u čvrstoj fazi ravan je jedinici, a ako je pak sulfid presićen sumporom, tada je aktivitet sulfida u čvrstoj fazi jednak jedinici. Po Wagner-u²⁴, čak i najmanji višak jedne od komponenti jedinjenja dovodi do jediničnog aktiviteta te komponente dok se aktivitet one druge izračunava preko energije formiranja. Tako, po Sato-u, pošto se kod poluprovodnickih membrana ne radi više o metalu ili nemetalu u rastvoru odgovarajuće jonske vrste, već o hemijskom jedinjenju (sulfidu) u takvom rastvoru, standardni potencijal sulfidne polu-ćelije mora da obuhvata standardne potencijale i katjonske i anjonske komponente tog sulfida. Takodje, logaritamski član Nernst-ovog izraza mora da predstavlja odnose aktiviteta u tečnoj i čvrstoj fazi i jedne i druge komponente posmatranog jedinjenja. Mi smo²⁵,

utvrdivši da Sato-ova koncepcija važi i za druga, teško rastvorna poluprovodnička jedinjenja, njegovu jednačinu donekle uprostili. Tako je opšti izraz za standardni potencijal polućelije kada je u pitanju jedinjenje $M_1 Y_2$:

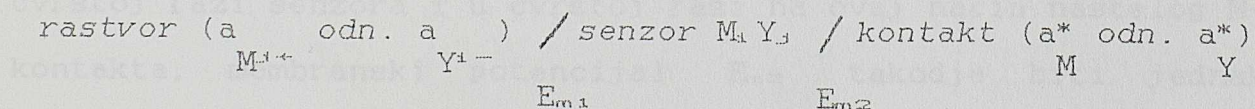
$$E_{M_1 Y_2}^{\circ} = \frac{1}{2} E^{\circ} + \frac{0.059}{j} \log \frac{a^1}{M^{j+}} + E^{\circ} - \frac{0.059}{i} \log \frac{a^2}{Y^{i-}} \quad (2)$$

gde je a^* aktivitet vrsti u čvrstoj fazi.

Desetak godina posle Sato-a, Koebel²⁴ pitanju potencijala jon-selektivne elektrode prilazi na sasvim drugačiji način. Naime, po ovom autoru kao posledica Donnan-ove ravnoteže kod jon-selektivnih elektroda sa čvrstom membranom i čvrstim unutrašnjim kontaktom, na obema površinama senzora, javljaju se različiti membranski potencijali i to:

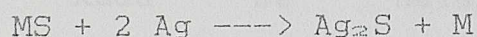
- potencijal na dodiru faza rastvor/senzor i
- potencijal na dodiru faza senzor/kontakt

Za senzor sastava $M_1 Y_2$ shematski se ovo može prikazati kao:



Potencijal posmatrane jon-selektivne elektrode jednak je zbiru membranskih potencijala E_{m1} i E_{m2} . Membranski potencijal E_{m1} izračunava se iz Nernst-ovog izraza kao potencijal metalne odn. nemetalne elektrode u rastvoru

odgovarajuće jonske vrste, dok potencijal E_{m2} zavisi od prirode čvrstog kontakta kojim je ostvarena električna veza između senzora i kabla za instrument. U svojim razmatranjima Koebel posmatra takodje sulfide i zaključuje da sulfidi teških metala dobijeni taloženjem u neredukujućoj atmosferi, bivaju "presićeni" sumporom - (intersticijalni S^{2-}) nastalim oksidacijom sulfida vazdušnim kiseonikom do polisulfida. Ovo je i razlog zbog koga nije svejedno čime će biti ostvaren unutrašnji kontakt senzora i kabla za instrument. Naime, ako se kao kontaktni materijal upotrebi metal manje plemenit od metalne komponente senzorskog jedinjenja doćiće do korozije kontakta u "čvrstom rastvoru" senzorskog poluprovodnika. Ako se pak kao kontakt upotrebi metalno srebro, zbog najmanje energije formiranja Ag_2S [$G^\circ(Ag_2S) = 39.16$ kJ/mol što je nekoliko desetina puta manje u odnosu na vrednosti za sve ostale sulfide osim HgS], u slučaju senzora tipa MS doćiće do reakcije:



pa će zbog nulte vrednosti hemijskog potencijala vrste M u čvrstoj fazi senzora i u čvrstoj fazi na ovaj način nastalog M-kontakta, membranski potencijal E_{m2} takodje biti jednak nuli. Postoji i treća mogućnost i to, da se kao kontaktni materijal upotrebi inertni elektronski provodnik kakav je npr. grafit. U tom slučaju neće doći do bilo kakve hemijske izmene na dodiru faza senzor/kontakt, pa će potencijal E_{m2} zbog presićenosti senzorskog sulfida sumporom, da zavisi od

aktiviteta sulfida u čvrstoj fazi (a_{S}^*).

Teorija koju su o uspostavljanju potencijala jon-selektivne elektrode sa čvrstim unutrašnjim kontaktom postavili Buck i Shepard²⁷ zasnovana je na zaključku o potrebi za defektom kristalne strukture do koga su došli još Pungor i Toth²⁸. Buck i Shepard ideju o "tunelskim" migracijama intersticijalnih vrsti kroz Frenkel-ove odn. anti-Frenkel-ove deformisane kristalne strukture, potvrđuju eksperimentalno čak i u slučaju najmanje nestehiometrijskog srebro-bromida. Tako, kada se elektroda sa senzorom od ovog jedinjenja presićenog srebrom nalazi u rastvoru srebrovih jona u kome je $a_{Ag^+} = 1$, registruje se potencijal $E^0 = 0.799$ V prema SVE, dok se u slučaju srebro-bromidnog senzora presićenog bromidom, u rastvoru bromida u kome je $a_{Br^-} = 1$ registruje potencijal $E^0 = 1.065$ V prema SVE. Ove vrednosti potencijala, inače odgovaraju standardnim potencijalima odgovarajućih redoks sistema. Za elektrodu sa senzorom $M_1 Y_1$ kada se nalazi u rastvoru odgovarajućeg katjona, potencijal je definisan izrazom:

$$E_{M_1 Y_1} = E^0 + \frac{0.059}{j} \log \frac{a^{j+} M^{j+}}{a^{*j} M} \quad (3)$$

odnosno kada se elektroda nalazi u rastvoru odgovarajućeg anjona, izrazom:

$$E_{M_1 Y_1} = E^0 - \frac{0.059}{i} \log \frac{a^{\pm}}{Y^{\pm}} \frac{a^{*\pm}}{Y} \quad (4)$$

Aktiviteti vrsti u čvrstoj fazi (a^*) izračunavaju se slično kao i u prilazu Sato- a^{23} , preko konstante formiranja odgovarajućeg jedinjenja iz elemenata pri njihovom jediničnom aktivitetu:

$$K^*_{M_1 Y_1} = (a^*)^{\pm} (a^*)^{\pm} \quad (5)$$

Ovde je, uvažavajući Koebel-ove²⁴ stavove, kada je kontakt između senzora i kabla za instrument ostvaren preko srebra, $a^*_{M_1} = 1$, a kada je kontakt ostvaren preko ugljenika tada je $a^*_Y = 1$.

Brojni primeri pokazuju da sva tri prilaza izračunavanju potencijala jon-selektivne elektrode, daju praktično identične rezultate koji su u dobroj saglasnosti sa eksperimentalno određenim vrednostima.

2.1.2.3. Membranski potencijal E_m

Posledica prisustva membranskih efekata u organizaciji elektrohemijske ćelije, dakle osmoze tj. prodiranja jedne vrste samo u jednom pravcu, jeste ispoljavanje membranskih potencijala. Ovi se potencijali uspostavljaju ne samo kada jedna polupropustljiva membrana razdvaja dve različite tečne faze, već i na dodiru faza tečno/čvrsto i na dodiru faza

čvrsto/čvrsto, dakle uvek kada jedna jonska vrsta prelazi iz čvrste u tečnu ili u onu drugu čvrstu fazu ali ne i obratno. Očigledno, membranski potencijal predstavlja superponiranje dva fenomena - Donnan-ove ravnoteže odgovorne za veličinu migracije na medjufaznom dodiru, i difuzije koja je odgovorna za distribuciju jona unutar faze u koju je prodro. U organizaciji ćelije jon-selektivne elektrode, ovaj se potencijal uspostavlja na dodiru senzorske faze elektrode i ispitivanog rastvora, kao i na mestu unutrašnjeg kontakta elektrode bez obzira da li se radi o primeni čvrstog kontakta ili "unutrašnjeg referentnog rastvora". Budući da je "unutrašnji membranski potencijal" konstantna veličina, potencijal primenjene jon-selektivne elektrode trebalo bi da zavisi isključivo od membranskog potencijala na dodiru faza elektroda/rastvor i da pokazuje nernstovski odgovor prema jednačini:

$$E = E^{\circ} + \frac{2.303 RT}{F z_p} \log a_p \quad (6)$$

gde je a_p aktivitet odgovarajuće-primarne jonske vrste u rastvoru, a z_p njeno naelektrisanje, dok je E° zbir svih ostalih potencijala osim E_m - potencijala selektivne elektrode kome odgovara drugi član desne strane ove jednačine. Ako je potencijal $E^{\circ} = \text{const.}$ tada je:

$$\frac{2.303 RT}{F z_p} = 59 \text{ mV}/z_p = s \text{ (pri 298 K)} \quad (7)$$

i odgovara nernst-ovskom nagibu funkcije $E/\log a_p$.

Reproduktivnost izmerenog potencijala reda je veličine 0.1 mV što znači da je preciznost odredjivanja aktiviteta pomoću jon-selektivne elektrode veća čak i od 1%.

Pored ovog slučaja, kada se jon-selektivna elektroda nalazi u čistom rastvoru njenom sastavu odgovarajuće-primarne jonske vrste (p) čemu odgovara jednačina (6), moguće je da se elektroda nalazi i u rastvoru u kome su pored odgovarajućih jona prisutni i ometajući-interferirajući joni (i). Za ovaj slučaj jednačina (6) više ne može da se primeni kao takva. Nicolsky²¹, razradjujući potencijal staklene elektrode i njene "alkalne greške", i Eiselman²² proširili su logaritamski član Nernst-ovog izraza uvodeći "koeficijent selektivnosti" koji predstavlja odnos aktiviteta primarnih i interferirajućih jona. Tako se opšti izraz za potencijal jon-selektivne elektrode može predstaviti jednačinom:

$$E = E^0 + \frac{2.303 RT}{F z_p} \log(a_p + K_{p,i} a_i)^{z_1/z_p} \quad (8)$$

gde je a_p aktivitet odgovarajućih-primarnih jona, a_i aktivitet ometajućih-interferirajućih jona, z_p odn. z_1 naelektrisanje odgovarajućih odn. ometajućih jona dok je $K_{p,i}$ koeficijent selektivnosti date jon-selektivne elektrode. Na ovaj je način izračunavanje potencijala otežano jer je ovo koeficijent selektivnosti a ne konstanta i zavisi ne samo od sastava ispitivanog rastvora već i od drugih faktora pa se mora eksperimentalno odrediti.

2.1.2.2. Difuzioni potencijali E_d

Ovi se potencijali javljaju na dodiru faza tečno/tečno, dakle na dodiru dvaju tečnih faza koje se medjusobno mešaju a različitog su sastava, ili koncentracije ili i jednog i drugog. Posledica prodora jona iz jedne faze u drugu je raslojavanje naelektrisanja odgovarajućih elektrolita prouzrokovano različitim brzinama migracije njihovih jonskih vrsti. Ovaj se potencijal menja kako odmiče spontano ili prinudno homogeniziranje celokupnog sistema, a ovim izazvane smetnje, mogu da se ublaže izborom elektrolita koji će da trpi najmanje sopstveno raslojavanje naelektrisanja, dakle takvog elektrolita kod koga je brzina migracije katjona i anjona približno ista. Najbolji primer izbora sistema sa najmanje izraženim difuzionim potencijalom je kalomelova elektroda (molarne jonske provodljivosti K^+ i Cl^- jona veoma su bliske jedna drugoj), a u slučaju primene zasićene kalomelove elektrode, izbegava se mogućnost njenog zagadjivanja pošto će uvek rastvor kalijum-hlorida iz elektrode difundovati u rastvor u kome se ova nalazi, sprečavajući proces u suprotnom pravcu čime se njen potencijal održava konstantnim. U organizaciji ćelije jon-selektivne elektrode, pojava difuzionog potencijala prisutna je samo kod spoljne (ne i unutrašnje) referentne elektrode.

Kako je kristalna struktura nekog jedinjenja često nesavršena, a hemijski sastav jedinjenja nikada nije apsolutno stehiometrijski, to kod ovakvih jedinjenja a takođe kod kristala kao elektrohemijske membrane jon-selektivnih elektroda, uvek

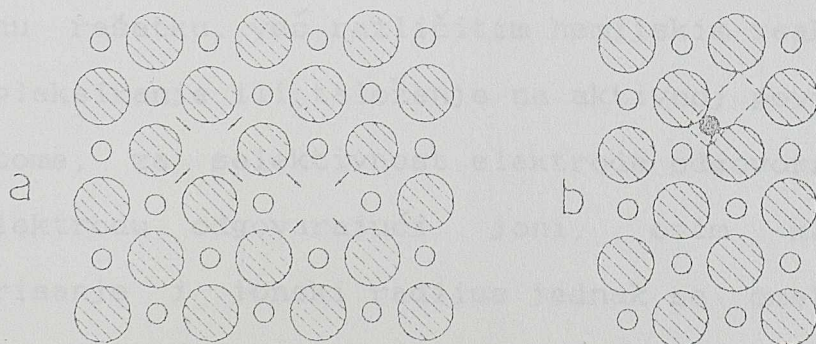
2.1.3. Odziv jon-selektivne elektrode

2.1.3.1. Mehanizam odziva

Jon-selektivne elektrode su, kao što je već rečeno, elektrohemijski senzori pomoću kojih se mogu odrediti aktiviteti jedne jonske vrste u prisustvu neke druge¹.

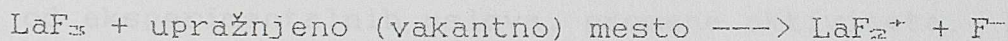
Odziv selektivne elektrode posledica je uspostavljanja Donnan-ove ravnoteže na dodirnoj površini rastvor/senzor usled različitog aktiviteta vrsti u tečnoj i čvrstoj fazi što se manifestuje pojavom membranskog potencijala. Pošto se aktivitet vrsti u čvrstoj fazi ne menja, to će membranski potencijal zavisiti od aktiviteta vrsti u tečnoj fazi i sa promenom ovog, menjaće se i iznos membranskog potencijala. Donnan-ova ravnoteža uspostaviće se i na dodiru dve različite čvrste faze - kontakt/senzor, pa će se i tu javiti membranski potencijal, ali će on zbog konstantnih uslova (odnosa aktiviteta) biti takodje konstantan. Sa druge strane elektrohemijski senzor, ne samo da mora biti praktično nerastvorno jedinjenje već pre svega mora biti i elektroprovodno a . mora imati i poluprovodničke osobine. Preduslov za električno provodjenje elektroaktivne membrane - senzora jeste postojanje jonskih vrsti koje mogu da migriraju kroz medju-korpuskularne prostore kristalne rešetke membrane. Kako je kristalna struktura nekog jedinjenja često nesavršena, a hemijski sastav jedinjenja skoro nikad nije apsolutno stehiometrijski, to kod ovakvih jedinjenja, a takva se koriste kao elektrohemijske membrane jon-selektivnih elektroda, uvek

postoji veća ili manja deformacija kristalne rešetke. Ovu potrebu za defektnom strukturom odn. nestehiometrijom sastava senzorskog jedinjenja utvrdili su Pungor i Toth²². U izvesnim slučajevima čak se i namerno izaziva nestehiometrija sastava jedinjenja unosanjem jedne od komponenti u višku ili čak i potpuno drugih vrsti, tako da kristalna struktura jedinjenja trpi deformacije koje su poznate kao Schottky-eve odn. Frenkel-ove nesavršenosti kristalne rešetke²³. Nesavršenost kristalne strukture nastala zbog toga što je izvestan broj katjona odn. anjona jedinjenja o čijem se kristalu radi, napustio svoja mesta u dubini rešetke i "isplivao" na površinu predstavlja Schottky-evu deformaciju. Ako su takva upraznjena - vakantna mesta nastala odlaskom katjona, ona predstavljaju "gas praznina" koji se u električnom polju sila kreće u suprotnom pravcu od pravca kretanja katjona. Frenkel-ova deformacija postoji kada je kristalna struktura narušena usled intersticijalno prisutnih katjona (ili anjona - anti Frenkel) na nekim mestima unutar kristalne strukture odgovarajućeg jedinjenja. Na slici 2 shematski su prikazane ove deformacije kristalne rešetke.



Slika 2. Deformacije kristalne rešetke²³ jedinjenja MY (katjon \ominus , anjon \circ): a) Schottky-eve deformacije - katjonska i anjonska praznina; b) Frenkel-ove deformacije - intersticijalni katjon (\bullet) i anjonska praznina.

I jedna i druga deformacija kristalne strukture omogućavaju migraciju katjona ili anjona kroz medjuprostore rešetke čineći ovakav kristal (odn. senzor) polu-provodnikom. Na ovoj migraciji jona kroz membranu, u kojoj učestvuju drugi joni od onih od koji potiče uspostavljanje Donnan-ove ravnoteže na dodiru faza membrana/rastvor, u stvari i bazira mehanizam odgovora čvrste jon-selektivne elektrode³⁰. Tako se npr. kod lantan-fluoridne ili srebro-hloridne elektrode, migracija jona pripisuje katjonu ili anjonu, što zavisi od toga ko ima manje naelektrisanje odn. jonski radijus³¹. Ova migracija se javlja usled defektne rešetke što omogućuje provodjenje pri kome se pokretan jon premešta na mesto defekta³²:



Drugi joni, različitih dimenzija i naelektrisanja, nisu u stanju da se kreću na ovaj način i tako ne mogu učestvovati u provodjenju. Zato i neodgovarajuće ponašanje selektivne elektrode u rastvoru u kome su pored odgovarajućih prisutni i ometajući joni, nije prouzrokovano ulaskom tih jona u kristalnu rešetku, već različitim hemijskim reakcijama kao što su kompleksiranje ili taloženje na aktivnoj površini senzora. Prema tome, za selektivnost elektrode odgovorni su samo za datu elektrodu odgovarajući joni, osim kada ovi imaju naelektrisanje i jonski radijus jednak sa ometajućim jonima kao što je slučaj kod fluoridnog i hidroksoidnog jona, pa se ometanje u ponašanju fluoridne elektrode u prisustvu OH^-

jona javlja zbog konkurencije u provodjenju³³. Radioaktivna merenja³⁴ pokazala su brzu razmenu jodidnih jona u srebro-jodidu dispergovanom u matrici od silikonske gume i potvrdila Pungor-ovo³⁵ vidjenje važnosti površinske jonske razmene preko prenosa jonskih vrsti. Teoriju o površinskoj razmeni potvrđuju i merenja impedanse³⁶.

2.1.3.2. Vreme odziva

Vreme odziva jon-selektivne elektrode definisano je po IUPAC-u kao vreme potrebno da potencijal elektrohemijske ćelije koja sadrži elektrodu dostigne vrednost od ± 1 mV od vrednosti ravnotežnog potencijala³⁴. Vreme odziva veoma zavisi od eksperimentalnih uslova, promene aktiviteta, brzine mešanja, temperature i dr.

Za jednu jon-selektivnu elektrodu bitna osobina je da pokazuje odziv u nekom realnom vremenu. Čvrste selektivne elektrode karakteriše brz odziv, mada i ove naročito sa heterogenom membranom mogu pokazivati i spor odziv³⁷.

Kod direktnih potenciometrijskih odredjivanja aktiviteta vreme odziva i od nekoliko minuta još uvek može da se toleriše³⁸, ali je zato vreme veoma dugačko za kinetička merenja i potenciometrijske titracije u automatskim analizatorima i ćelijama sa kontinualnim protokom. Toth i saradnici^{39, 40} odredjivali su vreme odziva halogenidnih, cijanidne i bakrove elektrode koristeći specijalnu aparaturu kod koje se pri promeni koncentracije koja se odredjuje,

ćelija nije otvarala. U svim slučajevima, za promenu koncentracije od jedne do dve dekade, u sredini koncentracionog opsega u kome postoji nernstovski odziv, nije bilo potrebno vreme odziva duže od nekoliko stotina milisekundi. Ovakvu brzu promenu potencijala autori su objasnili brzinom desolvatacije odredjivanih jona na dodiru faza membrana/rastvor. Veoma brzo vreme odziva moguće je samo i kada je promena koncentracije veoma brza. Medjutim, kada se pri merenjima koriste odvojeni sudovi u kojima su rastvori različitih koncentracija koje se pri merenjima koriste, čak i kada se rastvor meša, vreme odziva je mnogo duže. Tako je za promenu dekade koncentracije u sredini pravolinijskog dela nernstovskog odziva, vreme odziva polirane elektrode (elektrode sa čistom i svežom površinom) reda veličine 10 sekundi⁴¹.

Kod nižih koncentracija, vreme odziva elektrode je još duže naročito u oblasti između kraja pravolinijskog dela nernstovskog odziva i granice detekcije.

Vreme odziva jon-selektivne elektrode može se odrediti pomoću dve metode⁴²:

1) metoda uranjanja je postupak kod koga se meri zavisnost promene potencijala selektivne elektrode sa vremenom, pošto se elektroda uroni u rastvor koji sadrži odredjene jone u odredjenoj koncentraciji,

2) metoda ubrizgavanja zahteva brzu promenu koncentracije odredjivanog jona na taj način što se u brzo mešani ispitivani rastvor ubrizgava koncentrovani rastvor odredjivane jonske

vrste. transfer jon kroz ova membrana.

Vremenska zavisnost uspostavljanja potencijala jon-selektivne elektrode može se predstaviti sledećom jednačinom⁴²:

$$E(t) = E_{m.t} + (E_1 - E_{m.t}) \exp(-t/\tau) \quad (9)$$

gde je: $E(t)$ - potencijal; E_1 - početni potencijal; $E_{m.t}$ konačan potencijal posle uspostavljanja ravnotežnog stanja i τ je "relaksaciono" vreme jon-selektivne elektrode koje se može izjednačiti sa vremenom odziva elektrode.

Rechnitz i saradnici^{43, 44} definisali su vreme odziva kao vremenski interval u kome je promena potencijala elektrode jednaka polovini razlike $E_1 - E_{m.t}$ odn. $E(t_{1/2})\tau$. Iz jednačine (9) može se izračunati da je $t_{1/2} = 0.7\tau$. Sa druge strane Fleet i saradnici⁴⁵ vreme odziva definišu kao vremenski interval u kome potencijal jon-selektivne elektrode dostiže 95 % od njegove vrednosti u ravnotežnom stanju, tako da je tada $t_{95} = 3\tau$.

Najzad, posebna IUPAC-ova komisija za oblast JSE definisala je i tzv. "praktično vreme odziva" kao ono koje protekne od momenta uranjanja elektrohemijske ćelije u rastvor do momenta kada potencijal elektrode dostigne 90 % krajnjeg iznosa⁴⁶.

Uspostavljanje membranskog potencijala je složen proces na koji utiče više faktora. Pre svega, to su⁴⁷:

krive - promene u strukturi dvojnog sloja na dodiru faza membrana/rastvor,

- transfer jona kroz ovu medjufazu,
 - reakcije razmene u ovoj medjufazi,
 - transport ka ovoj medjufazi jona koji učestvuju u formiranju dvojnog sloja i površinskim reakcijama.

Pošto se pri mešanju rastvora, ravnotežni transport uspostavlja mnogo brže, to je i vreme odziva mnogo kraće nego kod onih koji se ne mešaju⁴⁸.

Kako je vreme odziva bitna karakteristika selektivnih elektroda, čine se pokušaji da se ono učini što kraćim. Tako je firma ORION proizvela tzv. Orion Time Response Paper pomoću koga se mogu odrediti koncentracije rastvora posle relativno kraćeg vremena u odnosu na predviđeno, čime se prevazilaze nedostaci dugog vremena odziva⁴⁹.

2.1.3.3. Stabilnost odziva

Jon-selektivne elektrode sa čvrstom membranom, naročito one čija je elektroaktivna-senzorska faza neka neorganska so, smatraju se elektrodama sa najstabilnijim i najreproduktivnijim odzivom. Ako se pažljivo koriste, pri kontrolisanoj temperaturi, stabilnost i reproduktivnost elektroda trebalo bi da je reda velicine ± 0.1 mV⁵⁰. Tako su Srinivasan i Rechnitz⁵¹ pronašli da je jednočasovni pomak (drift) potencijala fluoridne elektrode u rastvoru koji se meša +0.1 mV, dok je mesečni pomak ove elektrode u odnosu na standardni potencijal 7 mV bez promene nagiba E/log c krive. Stabilnost i reproduktivnost odziva jon-selektivne elektrode tako veoma zavisi od iznosa pomaka potencijala.

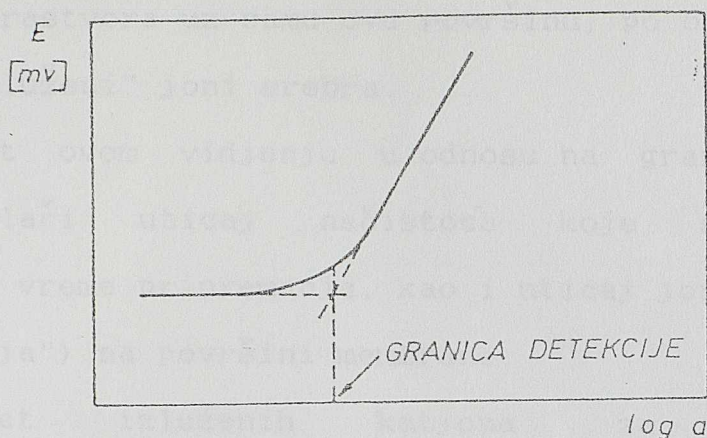
Čak i pomak potencijala od 2 mV koji ne mora da izgleda tako veliki može da dovede do greške od nekoliko procenata³².

Pomak potencijala jon-selektivne elektrode javlja se usled promena u strukturi površine membrane elektrode zbog kontakta ove površine sa elektrolitom³³. Tako se kod elektroda posle duže upotrebe, na površini javljaju sitna udubljenja usled rastvaranja delova ove površine u koje ulazi rastvor i prenosi se iz jednog uzorka u drugi utičući na taj način na reproduktivnost, stabilnost i vreme odziva elektrode. Površina membrane elektrode može se obnoviti poliranjem pomoću finog, sitnozrnog praha za poliranje.

Mogućnost pojave pomaka potencijala razlog je i zbog koga bi elektrode trebalo često rekalibrisati³⁴, čime se proverava ponašanje u određenim rastvorima za odgovarajuća određivanja.

2.1.4. Granica detekcije i fenomen izluživanja jona

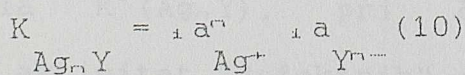
Jedna od najbitnijih osobina jon-selektivnih elektroda je i granica detekcije pošto pokazuje koncentracije jonske vrste posle kojih direktnu potenciometriju kao metodu određivanja nema smisla dalje koristiti, budući da prestaje pravolinijska zavisnost kalibracione $E/\log c$ krive (sl. 3.).



Slika 3. Granica detekcije jon-selektivne elektrode

Donja granica detekcije koja pokazuje minimalnu koncentraciju odredjivanog jona koja još proizilazi iz Nernst-ovog izraza, zavisi od membranskog materijala (koji je najčešće neka so srebra ili sadrzi i srebro-sulfid), i povezana je sa minimalnim aktivitetom jona srebra $a_{Ag, min}$ koji se usled rastvaranja uspostavlja na dodiru faza membrana/rastvor⁵⁵. Po teoriji koju su razvili Morf, Kahr i Simon⁵⁶ ovu granicu odredjuju:

- rastvaranje membrane (odredjeno proizvodom rastvorljivosti) što dovodi do pojave malog aktiviteta (a) komponenti membrane u rastvoru uz samu njenu površinu, po jednačini:



- aktiviteti "defektnih" jona srebra u membrani, koji su većinom Frenkel-ovog tipa i koji zauzimaju "intersticijalna" mesta u defektnoj kristalnoj rešetki membrane. Usled preraspodele jona srebra izmedju ovih defekata na površini

membrane i rastvora uz samu ovu površinu, po ovim autorima se javljaju "izluženi" joni srebra.

Nasuprot ovom vidjenju u odnosu na granicu detekcije, Buck²⁵ podvlači uticaj nečistoća koje su u membranu dospele za vreme pripremanja, kao i uticaj jona adsorbovanih ("hemisorpcija") na površini membrane.

Aktivitet izluženih katjona za datu grupu eksperimentalnih uslova trebalo bi da bude konstantan za određenu elektrodu, ali zavisi od kondicioniranja i tehnike pripremanja membrane²⁶, kao i od brzine mešanja rastvora u koji je elektroda uronjena²⁷. Ako je α (mol/dm³) aktivitet defektnih jona srebra u senzorskom jedinjenju Ag_nY tada će se, kada se ova membrana uroni u rastvor, na dodiru faza membrana/rastvor uspostaviti sledeći odnos²⁸:

$$\frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag^+}} - \frac{a_{Y^{n-}}}{a_{Y^{n-}}} = n \left(\frac{a_{Ag^+}}{a_{Y^{n-}}} - \frac{a_{Y^{n-}}}{a_{Y^{n-}}} \right) \quad (11)$$

gde a_{Ag^+} označava aktivitet vrste u graničnom sloju membrana/rastvor, a $a_{Y^{n-}}$ aktivitet vrste u rastvoru.

Odziv jon-selektivne elektrode, tako, veoma zavisi od iznosa aktiviteta "defektnih" jona i proizvoda rastvorljivosti membranskog materijala K (Ag_nY), pri čemu postoje dva slučaja i to kada je aktivitet "defektnih" jona mnogo veći od proizvoda rastvorljivosti i kada je mnogo manji.

Buck²⁸ i Pungor i Toth²⁹ su razmatrajući mogućnost da je $K(Ag_nY) \gg \alpha^{n+1}$, koja važi npr. za slučaj AgCl (kada je n=1), za potencijal srebro-hloridne

elektrode u rastvorima srebra (kada u rastvoru nema ometajućeg anjona) dobili sledeću jednačinu:

$$E = E^{\circ}_{Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag^+} + (a_{Ag^+}^2 + 4K_{AgY})^{1/2}}{2} \quad (12)$$

Sličnu jednačinu za iste uslove moguće je dobiti i za odziv elektrode u rastvorima anjona.

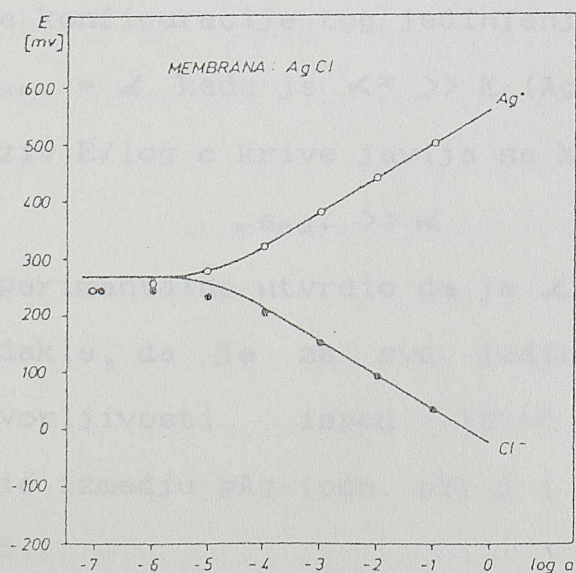
Granica detekcije ovakvog senzorskog materijala tako je određena proizvodom rastvorljivosti senzorskog jedinjenja odn.:

$$a_{Ag^+} \gg K_{AgY} \quad \text{tada je} \quad a_{Ag^+} = K_{AgY}^{1/2}$$

dok nernstovski odziv jon-selektivne elektrode postoji samo kada je:

$$a_{Ag^+} \gg K_{AgY}^{1/2}$$

što je za slučaj srebro-hloridne elektrode približno pri $pAg = pCl = 4,5$ u nepuferovanim rastvorima (sl. 4.).



Slika 4. Promena potencijala AgCl elektrode u nepuferovanim rastvorima srebra (o) odn. hlorida (●).

Dok su za ovaj slučaj eksperimentalno dobijene i izračunate vrednosti potencijala srebro-hloridne elektrode bile u dobroj saglasnosti, pokazalo se da jednačina Buck-a i Pungor-a i Toth-ove ne važi u obrnutom slučaju odn. kada je $\alpha^{n+1} \gg K(\text{Ag}_n\text{Y})$, pošto se izračunate vrednosti više ne podudaraju sa eksperimentalno dobijenim. Ovakav odnos izmedju aktiviteta defektnih jona i proizvoda rastvorljivosti javlja se kod jedinjenja kakva su srebro-jodid ili srebro-sulfid, pa je potencijal elektrode koja ima membranu od srebro-jodida npr. (znaci $n=1$) u rastvorima srebra (odsutni ometajući anjoni) jednak:

$$E = E^{\ominus}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln(r_{\text{Ag}^+} + \alpha) \quad (13)$$

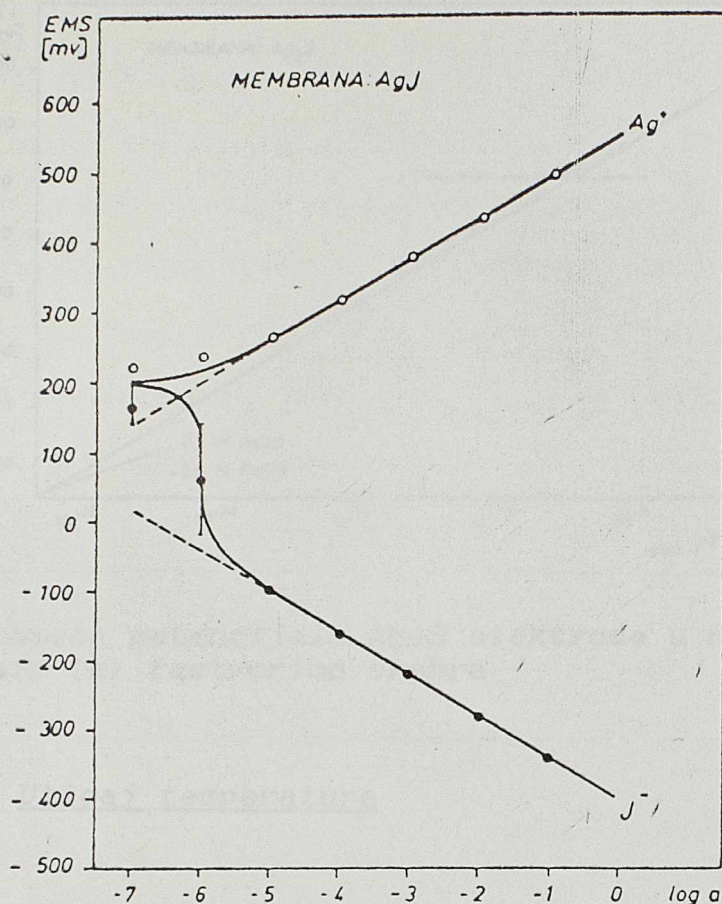
Morf, Kahr i Simon²⁶ zaključuju da granica detekcije sada nije više odredjena proizvodom rastvorljivosti srebrove soli, već stepenom izluživanja jona srebra iz defektne i nestehiometrijske konfiguracije tog jedinjenja, odn.:

$$r_{\text{Ag}^+} = \alpha \quad \text{kada je } \alpha^2 \gg K(\text{AgY})$$

a nernstovski odziv $E/\log c$ krive javlja se kada je:

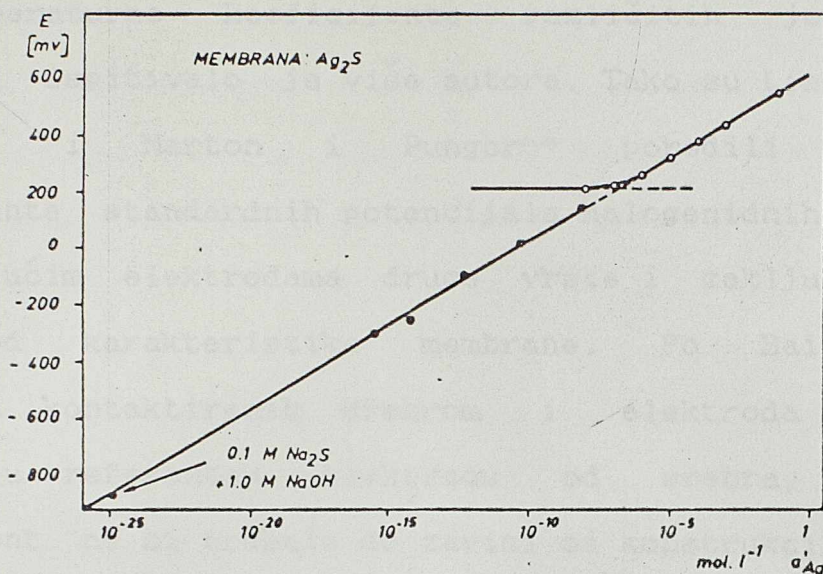
$$r_{\text{Ag}^+} \gg \alpha$$

Kahr je eksperimentalno utvrdio da je $\alpha = 10^{-6} \text{ mol Ag}^+/\text{dm}^3$ pa proizilazi dakle, da je za sva jedinjenja koja imaju proizvod rastvorljivosti ispod 10^{-12} (AgBr , AgJ , Ag_2S) granica detekcije izmedju $p\text{Ag}$ (odn. $p\text{Y}$) 5 i 6 u nepuferovanim rastvorima (sl. 5.)



Slika 5. Promena potencijala AgJ elektrode u nepuferovanim rastvorima srebra (o) odn jodida (●).

Medjutim, nersntovski odziv jon-selektivne elektrode moguće je produžiti i dalje od ovako dobijene granice detekcije kada se koriste puferovani sistemi. Tada se aktivitet slobodnih jona koji odredjuju granicu detekcije dobija ili iz novog, nametnutog, proizvoda rastvorljivosti ili iz ravnoteže procesa kompleksiranja ako do njega dolazi. Tako je po Vesely-u⁵⁹ puferovanjem rastvora srebrovih jona, srebro-sulfidnom elektrodom moguće odredjivati aktivitete jona srebra čak do 10^{-25} mol/dm³ u prisustvu odgovarajućih kompleksirajućih agenasa (sl. 6).



Slika 6. Promena potencijala Ag_2S elektrode u nepuferovanim (o) i puferovanim (•) rastvorima srebra

2.1.5. Uticaj temperature

Proizvodjači jon-selektivnih elektroda opisuju njihove osobine pri temperaturi od $25^{\circ}C$, što je i inače temperatura pri kojoj se ove uglavnom i koriste, kao i opseg temperatura u kome elektrode zadržavaju svoje osobine. Za razliku od elektroda sa tečnom membranom⁴⁰, uticaj temperature na elektrode sa čvrstom membranom nije veliki pa tako postoje primeri⁴¹⁻⁴⁴ o korišćenju selektivnih elektroda i pri temperaturama od 60° i $70^{\circ}C$.

Za elektrodu sa čvrstom membranom i čvrstim unutrašnjim kontaktom, temperaturni koeficijent dat je jednačinom⁴²:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{R}{zF} \ln \frac{a(1)}{a(2)} \quad (14)$$

Temperaturne koeficijente različitih jon-selektivnih elektroda ispitivalo je više autora. Tako su Lindner, Toth i Pungor⁴⁵ i Marton i Pungor⁴⁶ poredili temperaturne koeficijente standardnih potencijala halogenidnih elektroda sa odgovarajućim elektrodama druge vrste i zaključili da ovi zavise od karakteristika membrane. Po Bailey-u⁴⁷ kod elektroda kontaktiranih srebrom i elektroda koje imaju unutrašnju referentnu elektrodu od srebra, temperaturni koeficijent ne bi trebalo da zavisi od konstrukcije i trebalo bi da ima slične vrednosti sa elektrodama prve i druge vrste.

2.1.6. Kondicioniranje elektroda

Kondicioniranje elektroda, odn. držanje elektroda u rastvoru određene jonske vrste, predstavlja u stvari pripremanje elektrodne površine izluživanjem i kvašenjem, da bi elektroda u ispitivanom rastvoru dovoljno brzo pokazala stabilan potencijal. Od prirode membrane i morfologije senzorske faze zavisi da li će se i koliko uopšte elektroda kondicionirati. Jon-selektivne elektrode sa čvrstim homogenim membranama kao što su elektrode sa mono- ili poli-kristalnim senzorima (Ag_2S , LaF_3 i dr.) u ispitivanom rastvoru daju veoma brzo stabilan potencijal bez ikakvog kondicioniranja. Sa druge strane, elektrode sa praškastim senzorom koji se utrljava u matricu ili sa senzorom koji je inkorporiran u inertan materijal, uglavnom zahtevaju duže ili kraće držanje u rastvoru određene jonske vrste pre upotrebe.

Tako, stabilan potencijal elektroda sa senzorom olovo-sulfidom kojim je impregnirana silikonska guma, pokazuje tek ako se nekoliko dana drži u odredjenom rastvoru⁴¹. Elektrode sa tečnom membranom zahtevaju kondicioniranje radi kvašenja membrane kao što je to slučaj i kod staklene elektrode.

Sa druge strane, kod čvrstih jon-selektivnih elektroda potrebno je obnavljanje površine posle upotrebe u rastvorima u kojima je bila prisutna i ometajuća koncentracija drugih jonskih vrsti, ali se ovo postiže brisanjem i čišćenjem površine odgovarajućim pastama.

2.1.7. Selektivnost elektroda

Elektrohemijski senzor jon-selektivne elektrode je, kao što je već rečeno, neko teško rastvorno jedinjenje. Zato, svaka jon-selektivna elektroda trebalo bi da pokazuje potencijal i u odnosu na svoju katjonsku i u odnosu na svoju anjonsku komponentu, kao što je prikazano u sledećoj tablici⁴² (Tabela I).

Tabela I Selektivnost različitih homogenih JSE⁴³

tip elektrode	membrana elektrode	primarni joni
pAg	Ag ₂ S - tableta	Ag ⁺ , S ²⁻
pCl	Ag ₂ S - monokristal	Ag ⁺ , S ²⁻
pBr	AgCl/Ag ₂ S - tableta	Ag ⁺ , Cl ⁻
	AgCl - monokristal	Ag ⁺ , Cl ⁻
pJ	AgBr/Ag ₂ S - tableta	Ag ⁺ , Br ⁻
	AgBr - monokristal	Ag ⁺ , Br ⁻
	AgJ/Ag ₂ S - tableta	Ag ⁺ , J ⁻
	AgJ - monokristal	Ag ⁺ , J ⁻
PCN	AgJ/Ag ₂ S - tableta	Ag ⁺ , J ⁻ , CN ⁻
	AgJ - monokristal	Ag ⁺ , J ⁻ , CN ⁻

Medjutim ni jedna elektroda ne daje odgovor samo i isključivo u odnosu na svoju primarnu (primarne) jonsku vrstu, mada je njena selektivnost u odnosu na primarne jone najveća. Ako bi se naime u rastvoru pored primarnih našli i ometajući joni u dovoljno velikoj koncentraciji u odnosu na koncentraciju primarnih jona, tada bi na potencijalski odziv elektrode imale uticaj obe jonske vrste. Stepem selektivnosti elektrode na primarnu jonsku vrstu "p" u prisustvu ometajućih jona "i" označava se kao koeficijent selektivnosti $k_{p,i}$ i mora se uzeti u obzir pri izračunavanju potencijala selektivne elektrode (o čemu je već bilo reči - v. poglavlje 2.2.2.). Kada je elektroda selektivnija u odnosu na jonsku vrstu "p" u poredjenju sa jonskom vrstom "i" tada je koeficijent selektivnosti $k_{p,i}$ mnogo manji od jedinice i obratno. Tako je koeficijent selektivnosti hloridne elektrode u odnosu na bromide $k_{Cl,Br} = 300$ što znači da je odziv ove elektrode u odnosu na Br^- jone mnogo veći, odn. da bi hloridna elektroda u rastvoru u kome su prisutni i bromidni joni bila selektivna samo na hloride, koncentracija Br^- jona morala bi biti najmanje 300 puta manja od koncentracije Cl^- jona. Ukoliko je koeficijent selektivnosti jednak jedinici npr. $k_{Ca,Mg} = 1$ tada je elektroda podjednako selektivna i na jednu i na drugu jonsku vrstu. Vrednost koeficijenta selektivnosti nije nikada konstantan za bilo kakve aktivitete jonskih vrsti "p" i "i", mada u nekim slučajevima za dati odnos aktiviteta ovih jona ima konstantnu vrednost⁶⁷.

Prisustvo ometajućih jona ne samo da utiče na selektivnost jon-selektivnih elektroda, već utiče i na brzinu njenog odziva, stabilnost potencijala kao i na povećani pomak potencijala. Pored toga, neke ometajuće vrste mogu i ireverzibilno da reaguju sa elektrodnom membranom trujući na taj način njenu površinu²⁰. Tako, joni žive reaguju sa membranom srebro-sulfidne elektrode prevlačeći njenu površinu živinim sulfidom čime se potpuno uništava odgovor elektrode na primarne jone i ovaj se može povratiti jedino kada se potpuno ukloni sloj sulfida žive i to struganjem sa površine²⁰.

Fizički, prisustvo ometajućih jona izaziva povijanje eksperimentalne $E/\log c$ krive pre nego što se dostigne granica detekcije jon-selektivne elektrode u odnosu na njenom sastavu odgovarajuće, primarne jone. Ukoliko su u pitanju rastvori sa sve većim koncentracijama ometajućih jona, povijanje ove krive sve je izrazitije da bi konačno prešlo u praktično horizontalni tok kada elektroda prestaje da bude selektivnom i podjednako pokazuje odziv na prisustvo i primarnih i ometajućih jona. Očigledno, koeficijent selektivnosti je veličina koja ne može da se prenebregne i mora eksperimentalno da se odredi. Za određivanje ovog koeficijenta predloženo je više metoda²⁰ kao što su:

- metoda odvojenih rastvora,
- metoda konstantne koncentracije ometajućeg jona,
- metoda konstantne koncentracije primarnog jona.

Metode konstantnih koncentracija ometajućeg odn. primarnog jona su u stvari metode mešanih rastvora i

nesigurnost u određivanju selektivnosti ovim metodama veća je nego u slučaju metode odvojenih rastvora⁷¹.

Medjutim, i pored ovakvog mišljenja o određivanju koeficijenta selektivnosti metodom odvojenih odn. mešanih rastvora, Bailey⁷⁰ u svojoj knjizi ukazuje da je opšte prihvaćena metoda mešanih rastvora sa sledećom, uprošćenom matematičkom interpretacijom:

Nicolisky-Eisenman-ova jednačina (4), za slučaj kada primarni i ometajući joni podjednako učestvuju u ispoljavanju elektrodnog potencijala, kada je dakle $k_{p1} = 1$, odn. kada je $a_p = a_1^{z_p/z_1}$, dobija oblik:

$$E = E^0 + \frac{2.303 RT}{z_p F} \log 2a_p \quad (15)$$

odakle je očigledno, razlika potencijala elektrode pri potpunom odsustvu i podjednakom prisustvu ometajućih jona:

$$\Delta E = \frac{2.303 RT}{z_p F} \log 2 = \frac{18}{z_p} \text{ mV} \quad (\text{pri } 298 \text{ K}) \quad (16)$$

Postupak određivanja koeficijenta selektivnosti za poznati aktivitet ometajućih jona, svodi se na to, da ekstrapolacijom treba proizvesti linearnost $E/\log c$ krive od mesta njenog povijanja, a zatim iznaći razliku $18/z_p$ mV između ekstrapolisanog dela i povijene krive. Mesto preseka na eksperimentalnoj krivoj određuje aktivitet primarnih jona u ovom momentu, a koeficijent selektivnosti nalazi se iz odnosa:

$$K_{p1} = \frac{a_1^{z_1/z_p}}{a_p^{z_p/z_1}} \quad (17)$$

2.1.8. Odstupanje od idealnog ponašanja JSE

Odstupanja od idealnog ponašanja jon-selektivnih elektroda manifestuju se kroz odstupanja od teorijskog nernstovskog nagiba $E/\log c$ krive, mnogo duže vreme odgovora, mnogo veći pomak potencijala i dr. Uzroci ovakvom ponašanju elektroda su mnogobrojni i raznovrsni i nisu vezani samo za membranu elektrode već i za njenu okolinu i čitavu ćeliju uopšte. U ovom poglavlju biće izloženi najčešći razlozi neidealnog ponašanja jon-selektivnih elektroda kao i načini na koje se manifestuju⁷².

a) odstupanja vezana za membranu elektrode

- oštećenja površine membrane elektrode kao što su pukotine npr. kod mono i polikristalnih diskova, prouzrokuju sub-nernstovski nagib $E/\log c$ krive,

- ometanje odziva elektrode usled prisustva neidentifikovanih naelektrisanih vrsti ogleda se kroz gubljenje odziva elektrode u oblasti niskih aktiviteta primarnih jona,

- odstupanja koja nastaju usled prisustva nečistoća u membrani elektrode koje se mogu izlužiti u rastvor ili pak zbog toga što su komponente membrane osetljive na oksidaciju ili redukciju manifestuju se rasipanjem tačaka $E/\log c$ krive,

- neravna površina membrane kao i površina na kojoj postoje udubljenja dovodi do dužeg vremena odgovora elektrode, i dr.

b) odstupanja vezana za rastvor

- odsustvo odgovarajućeg mešanja rastvora kojim bi se obezbedila jednaka koncentracija merene jonske vrste u čitavom rastvoru i uz samu površinu elektrode prouzrokuje pomak potencijala i odstupanje od nernstovskog nagiba $E/\log c$ krive,

- prisustvo površinski aktivnih i blokirajućih vrsti dovodi do gubljenja odziva,

- odstupanja od idealnog ponašanja javljaju se i kada se jonska jačina rastvora ne održava dovoljno visokom, da bi u poredjenju sa otporom membrane otpornost rastvora bila mala što se manifestuje pomakom potencijala,

c) odstupanja vezana za referentnu elektrodu i ćeliju

- jedno od odstupanja iz ove grupe javlja se kada se temperatura ne održava konstantnom tokom merenja pa dolazi do promena u nernstovskom nagibu,

- pomak kalibracione krive može se javiti kada rastvor referentne elektrode nije zasićen odgovarajućom soli ili kada elektrolit sonog mosta nije pogodno odabran,

- ako je soni most blokiran kristalima ili nekim drugim jedinjenjem od onog koje je u ispitivanom rastvoru javljaju se kolebanja potencijala,

- šumovi koji ometaju ponašanje elektrode javljaju se kada se kod membranskih elektroda koje imaju visoku impedansu ne koriste koaksijalni kablovi, ili pak ako se elektroda nalazi u ćeliji koja nije zaštićena Faradejevim kavezom a nalazi se u blizini uredjaja koji varniče (oscilatori, peći i dr.).

2.3.8.1. Pomak potencijala

Pomak potencijala jon-selektivne elektrode vrlo je bitna pojava vezana za njeno ponašanje. Od iznosa pomeraja potencijala zavisi da li se potencijalski odziv elektrode može smatrati reproduktivnim ili postoje odstupanja od idealnog ponašanja, o čemu je dat kraći pregled u knjizi Moody-a i Thomas-a "Selective Ion-Sensitive Electrodes"¹⁰².

Postoje tri kategorije pomaka potencijala jon-selektivnih elektroda i to su⁷³:

- paralelni pomak potencijala javlja se kada se kalibraciona $E/\log c$ kriva pomeri, a njen nagib ostane nepromenjen; ako je ovaj pomak mali i uvek u istom smeru tada se rekalkibrisanjem elektrodnog sistema može korigovati mereni potencijal,

- pomak potencijala koji zavisi od koncentracije manifestuje se promenom nagiba kalibracione krive, pa se tako može javiti negativni pomak elektromotorne sile pri višim koncentracijama i pozitivni pomak pri nižim. Rezultat ovakvog pomaka potencijala je obrtanje kalibracione krive oko sredisnje tačke i takodje se može korigovati,

- postoji i tzv. "slučajan" pomak potencijala koji se za razliku od predhodnih ne može korigovati jer nije isti ni po smeru ni po iznosu pa jedino preostaje da se merni sistem modifikuje ili da se zamene elektrode.

Uzroci pojave pomaka potencijala selektivne elektrode su raznovrsni⁷³. To su npr. nestabilan potencijal na dodiru faza tečno/tečno, pojava temperaturnog gradijenta, preveliki

otpor ćelije, sistem koji nije u ravnoteži, loše funkcionisanje elektrode, uticaj svetlosti i dr. Medjutim, najčešći uzrok je pojava temperaturnog gradijenta koji se javlja zbog toga što merni sistem nije doveden u termičku ravnotežu. To može biti slučaj kod bioloških uzoraka koji se čuvaju na niskim temperaturama dok se merenja vrše na sobnoj, ili pak usled zagrevanja mešalice tokom rada koja tako greje rastvor.

O uticaju svetlosti, odn. fotoefektu naročito u slučaju srebro/srebro-halogenidnih elektroda tokom dužeg vremena postojala su različita mišljenja^{74, 75}. U zavisnosti od prirode svetlosnog izvora kao i njegove jačine pomak potencijala može da iznosi od nekoliko mV, pa čak do 35 mV u difuznoj sunčevoj svetlosti⁷⁵. Uzrok javljanja pomaka potencijala zbog fotoefekta pripisuje se uticaju toplote odn. temperature na osvetljenu elektrodu kao i na fotovoltin efekat kod srebro-halogenida.

2.2. Prevućene elektrode

Prevućene jon-selektivne elektrode spadaju u grupu elektroda sa ćvrstom membranom i ćvrstim unutrašnjim kontaktom. Ove elektrode, za razliku od drugih, karakteriše to što je nosač senzora u isto vreme i kontakt ovog elektroaktivnog materijala sa kablom za instrument, čime se u mnogome pojednostavljuje njihova izrada. Na osnovu brojne

literature, mada to nije nigde podvučeno, po nama bi i ovaj tip elektroda mogao da se podeli na elektrode sa homogenom i elektrode sa heterogenom membranom.

Prevučene jon-selektivne elektrode sa homogenom membranom bile bi nataložene jon-selektivne elektrode odn. "deposited-on-wire" tip elektroda. To bi bile elektrode koje se dobijaju:

- hemijskim putem (hemijskom reakcijom između metala koji služi kao nosač senzora odn. kao kontakt i odgovarajućeg pogodnog agensa, npr. reakcija između gasovitog hlora i metalnog srebra),

- elektrohemijskim putem (anodnom polarizacijom metalnog kontakta-nosača u odgovarajućem rastvoru, npr. anodna polarizacija srebra u rastvoru nekog od halogenida),

- termohemijskim putem (hemijskom reakcijom između metala nosača i rastopa odgovarajućeg agensa, npr. reakcija između metalnog srebra i rastopa nekog od natrijum-halogenida),

- termičkim putem (direktnim prevlačenjem metala-nosača rastopom odgovarajućeg elektroaktivnog materijala, npr. prevlačenje metalnog srebra odgovarajućim srebro-halogenidom uranjanjem srebra u rastop ovog jedinjenja).

Prevučene jon-selektivne elektrode sa heterogenom membranom bile bi takozvane "coated wire" elektrode. Za ove elektrode karakteristično je da je elektroaktivni materijal u stvari neko organsko jedinjenje bez obzira da li se radi o katjonskoj ili anjonskoj elektrodi koje je dispergovano u neku polimernu matricu. U literaturi je do sada, uz odgovarajuća

prilagodjavanja opisan praktično samo jedan postupak za njihovo dobijanje¹²³. Tako se platinska ili bakarna žica prevlači tankim slojem elektroaktivnog materijala brzim umakanjem u odgovarajući rastvor. Ovaj rastvor je više komponentni i sadrži jedinjenje polimerne matrice (npr. polivinil-hlorid, polimetil-metakrilat, ili epoksi smolu) rastvoreno u pogodnom rastvaraču (npr. cikloheksanon, trihlor-eten, hloroform i dr.), kao i organsko jedinjenje, koje sadrži željeni katjon odn. anjon, a koje je dobijeno reakcijom izmene. Medjutim, problem ovih elektroda je njihova trajnost odn. održavanje nernstovskog odziva tokom vremena, pri čemu je moguće da na ovo uticaj ima molekulska masa tanke polimerne prevlake⁷⁴.

Prevučene, kao i većina drugih elektroda spadaju u elektrode II odn. III vrste ako je senzor tipa AgX/Ag_2S na primer. Po Buck-u⁷⁴ elektrode II vrste karakteriše prisustvo dve dodirne površine različitih faza: metalna elektroda / teško rastvorna so /rastvor (npr. $Ag/AgCl/Ag^+$ ili $Ag/AgCl/Cl^-$), dok se elektrode III vrste odlikuju prisustvom tri dodirne površine različitih faza: metalna elektroda/teško rastvorna so'/teško rastvorna so''/rastvor (npr. $Pb/PbS/PbSO_4/SO_4^{2-}$ ili $Ag/Ag_2S/CuS/Cu^{2+}$).

Elektrode II vrste, znači dve medjufaze (metal/so i so/rastvor) uglavnom su rezpozibilne, mada ne i isključivo na aktivitet anjona. Ako bi se našla u odnosu na anjon odgovarajuća nerastvorna so, elektroda I vrste mogla bi da se prevede u elektrodu II vrste. Metalna elektroda morala bi biti

reversna pa se u tu svrhu najčešće koriste srebrova, olovna, kadmijumova i bizmutova elektroda. Nerastvorna so kao prevlaka morala bi tako da prijanja uz metalnu elektrodu da je ova u stanju da oseti pravi aktivitet slobodnih katjona koji su u ravnoteži sa mnogo većom koncentracijom anjona u prevlaci. Ova tanka prevlaka od odgovarajuće soli može se dobiti na više načina o čemu će biti reči u sledećem poglavlju.

Elektrode druge vrste iako predstavljaju u suštini selektivne elektrode poznatije su kao referentne elektrode⁷⁷. Medjutim, izmedju referentnih i jon-selektivnih elektroda postoji veoma bitna razlika. Naime, referentne elektrode, koje moraju da pokazuju konstantan potencijal, mogu da se koriste samo u takvoj oblasti aktiviteta anjona u kojoj je rastvor uvek zasićen. Za razliku od ovoga, za jon-selektivnu elektrodu najvažnije je da promena potencijala sa promenom koncentracije odgovarajućeg jona ispunjava nerstovsku zavisnost i da joj je standardni potencijal što približniji teorijskom.

2.2.1. Dobijanje srebro/srebro-halogenidnih prevučениh elektroda

Srebro/srebro-halogenidne elektrode su, kao što je već rečeno, elektrode druge vrste čija je čvrsta faza odgovarajuća nerastvorna so. Medutim čvrsta faza zbog nestehiometrije, prisustva nečistoća, varijacija u kristalnoj strukturi, površinskih filmova i dr. može da pokazuje i različite

termodinamičke osobine⁷⁷. Zato je osnovni problem dobiti elektrodu čije će komponente biti u najstabilnijem stanju minimalne energije. Stabilne, osetljive i reproduktivne srebro/srebro-halogenidne elektrode mogu se dobiti na tri različita načina⁷⁷:

- elektrolitičkim prevlačenjem drugog metala srebrom, a zatim anodnom polarizacijom u rastvoru halogenida,
- termičkom dekompozicijom paste srebro oksida, srebro-halogenata (npr. srebro-hlorata) i vode na metalnoj podlozi da bi se formirao srebro/srebro-halogenidni par,
- elektrolitičkim formiranjem srebro-halogenida na termički redukovanoj pasti srebro-oksida koja se nalazi na metalnoj podlozi.

Kao osnovni metal kod elektroda dobijenih ovim postupcima, uglavnom se koristi platina koja se prevlači srebrom, a koje se potom prevlači odgovarajućim halogenidom⁷⁸⁻⁸⁰. Tako se platinska žica ili disk dobro ispolirani, očiste prvo u koncentrovanoj azotnoj kiselini, a zatim se kao katoda u odgovarajućem rastvoru $KAg(CN)_2$ prevuku srebrom. Ovako posrebrana platinska žica (ili disk) anodnom polarizacijom u HCl ili slabo kiselom KBr ili KJ rastvoru prevlači se odgovarajućim halogenidom.

Na isti način anodnom polarizacijom može se i pripremljena površina srebra u rastvoru nekog kalijum halogenida prevući odgovarajućim halogenidom⁸¹⁻⁸³. Harzdorf⁸² i Bishop⁸³ su ovakvim postupkom dobili jon-selektivne elektrode izuzetnog ponašanja u rastvorima

odgovarajućih jonskih vrsti. Harzdorf²⁴ je ispitujući ponašanje svojih elektroda u različitim redoks sistemima zaključio da su ovako dobijene elektroaktivne membrane neporozne.

Keston²⁵ je prvi opisao srebro-halogenidne elektrode dobijene termičkim postupkom. Kod ovog postupka odgovarajuća smeša srebro-oksida i srebro-hlorata, bromata i jodata u obliku vodenih pasti nanosi se na platinsku spiralu, koja se zatim prvo toplotno tretira na 100°C, a potom određeno vreme na temperaturi razlaganja odgovarajućeg jedinjenja. Najčešće korišćen odnos oksida i halogenata srebra je 90% oksida i 10% halogenata²⁵⁻²⁶.

Termo-elektrolitički postupak sastoji se u tome što se na platinsku spiralu nanese vodena pasta srebro oksida koja se osuši na 100°C, a zatim termičkim putem redukuje na temperaturi od 450°C. Ovakva srebrom prevučena platina zatim se elektrolitički, anodnom polarizacijom u pogodnom rastvoru prevlači i odgovarajućim halogenidom²⁷.

2.3.2. Dobijanje srebro/srebro-sulfidnih prevučениh elektroda

Metal/metal-sulfidne elektrode, pa i srebro/srebro-sulfidne, mogu se uglavnom dobiti ili hemijskim (termohemijskim) ili elektrolitičkim postupkom.

Tako se sulfidizacija metala može postići gasovitim vodonik - sulfidom²⁷, vodonik - sulfidnom vodom²⁸,

puferovanim rastvorom natrijum-sulfida⁷¹, pri čemu se kod ovih metoda predhodno pripremljena metalna elektroda drži tokom odredjenog vremena u nekom od ovih agenasa. Za razliku od ovih postupaka, Honigschmidt i Sachtleben⁷², sa jedne strane, i Van de Leest⁷³ sa druge, metal/metal-sulfidne sisteme dobijaju sulfidizacijom odgovarajućeg metala u parama stopljenog sumpora u atmosferi azota.

Srebro/srebro-sulfidne elektrode mogu se dobiti tako što se platinska žica prevučena poroznim srebrom dobijenim dekompozicijom srebro-oksidge paste, sulfidiše u vodonik-sulfidu, ili pak tako, što se prevlaka od srebro-jodida pomoću vodonik-sulfida prevodi u srebro-sulfid⁷⁴. Opisani su i elektrolitički postupci dobijanja Ag/Ag₂S elektroda^{75, 76} tako što se platinska spirala posrebrana u rastvoru srebro-nitrata anodno polarise u rastvoru natrijum-sulfida.

2.3. Primena prevučenih jon-selektivnih elektroda

Jon-selektivne elektrode bilo kog od do sada pomenutih tipova (v. poglavlje 2.2.), pogotovu one sa čvrstom membranom u principu se mogu pogodnim postupkom dobiti i u obliku prevučenih elektroda. Stoga, u primeni prevučenih elektroda u odnosu na bilo koji drugi tip ne bi trebalo da ima neke suštinske razlike. Šta više, prevučene elektrode trebalo bi da imaju i prednost jer se zbog manje veličine i radne površine u slučaju ovih elektroda mogu koristiti i manje zapremine

uzoraka što nije bez značaja u medicini i biohemiji.

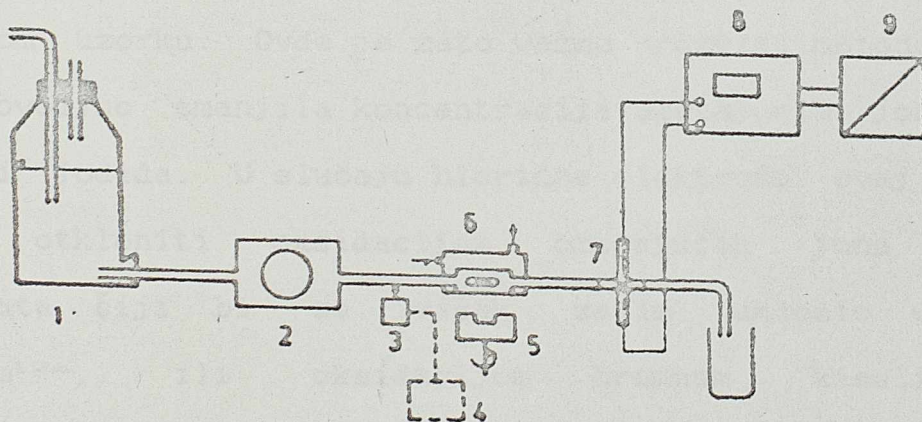
Uopšte, selektivne elektrode našle su primenu u fizičko-hemijskim ispitivanjima^{103, 107-109}, kao što su određivanja konstanti stabilnosti različitih kompleksnih jedinjenja¹⁰⁰⁻¹⁰³ drugih ravnotežnih konstanti^{104, 105}, praćenja primenljivosti elektroda u korozivnim sredinama^{104, 107}, kao i za praćenje toka hemijskih reakcija¹⁰⁶. Ipak, njihova najšira primena je u analitičkoj hemiji, pa se tako selektivne elektrode koriste pri različitim analizama u farmaciji, medicini, poljoprivredi, pri ispitivanju životne sredine. i dr.

Analitičke tehnike koje se uglavnom koriste pri upotrebi ovih elektroda su metode direktne potenciometrije i potenciometrijskih titracija primenom uobičajenih postupaka i rastvora pri čemu klasičnu vizuelnu indikaciju završne tačke zamenjuje promena potencijala indikatorske jon-selektivne elektrode.

Danas se čine brojni pokušaji u primeni selektivnih elektroda i pri automatskim analizama koje bi se vodile ili korak po korak ili kontinualno¹⁰⁹. Medjutim kada su u pitanju kontinualne analize još uvek postoje neki nerešeni problemi kao što su vreme odziva elektrode^{110, 111}, pomak bazne linije i protočni potencijal¹¹². Veliki broj laboratorija u svetu razradjuje metode kod koji bi se jon-selektivne elektrode koristile i za praćenje i analizu protočnih sistema. Tako Eichler¹¹³, i Fleet i Ho¹¹⁴ opisuju metodu titracionog gradijenta za semikontinualno snimanje protočnih uzoraka. Ovde se pri konstantnim brzinama

protoka, ili reagensa ili samog uzorka, koncentracija linearno menja u obliku gradijenta. Pravac ove titracije beleži jon-selektivna elektroda.

Pungor i Toth¹¹⁵ saopstavaju o metodi koja obuhvata injeksionu¹¹⁶⁻¹²² i programiranu titracionu tehniku. Osnovni princip injeksione metode sastoji se u praćenju promena koncentracije u protočnoj ćeliji pri dodatku male količine odredjenog rastvora u kontinualni tok rastvora uzorka. Programirana titraciona tehnika može se posmatrati kao kompletna titracija sa rastvorom koji protiče konstantnom brzinom, a titrant se kontinualno dodaje u linearno rastućem odnosu tokom odredjenog vremena^{121, 123, 124}. Na slici 7. prikazana je shema aparature za injeksionu tehniku.



Slika 7. Shema aparature za injeksionu metodu¹²¹: 1) rezervoar za rastvor; 2) pumpa; 3) jedinica za ubrizgavanje; 4) programer; 5) mešalica; 6) termostat 7) jon-selektivna elektroda; 8) merni instrument.

Horvai i saradnici¹²⁵ razradili su i kontinualnu tehniku za kalibrisanje, odredjivanje koeficijenta

selektivnosti i koncentracije, primenom jon-selektivne elektrode. Ova metoda se može lako primeniti kod kompjuterizovanog automatskog praćenja sistema.

2.3.1. Primena jon-selektivnih elektroda pri odredjivanju halogenida

Halogenid-selektivne elektrode mogu se primeniti u širokom pH opsegu ispitivanih rastvora, pri čemu je kao i kod drugih elektroda neophodno da rastvori u kojima se određuje koncentracija imaju podešenu jonsku jačinu.

Obzirom na vrednost koeficijenta selektivnosti, primenu ovih elektroda naročito hloridne i nešto manje i bromidne, ograničava prisustvo drugih halogenida i pseudohalogenida u ispitivanom uzorku. Ovde je zato važno razviti metodu kojom bi se dovoljno smanjila koncentracija ometajućih jona npr. sulfida i jodida. U slučaju hloridne elektrode ovaj uticaj može se otkloniti oksidacijom ometajućih jona viškom permanganata čiji bi se višak zatim uklonio vodonik-peroksidom¹²⁶, ili oksidacijom hromnom kiselinom¹²⁷. Ometajući uticaj S^{2-} jona može se smanjiti prevodjenjem ovih jona u vodonik-sulfid nekom kiselinom¹²⁸.

Kako je o praktičnoj primeni svih halogenidnih elektroda već ranije bilo dosta reči¹²⁹, ovde će biti navedeni samo neki primeri koji bi trebalo da pokažu široku oblast primenljivosti ovih elektroda.

a) Odredjivanje hlorida

Srebro-hloridna elektroda može se koristiti između ostalog i pri određivanju hlorida u silikatnim stenama¹³⁰, u morskoj vodi^{131, 132}, u serumu¹³³, u siru i mleku^{134, 135}, u urinu i krvi¹³⁶ i dr.

b) Odredjivanje bromida

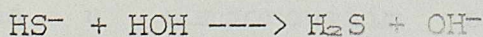
Srebro-bromidna elektroda koristi se kod određivanja bromida u isparljivim organskim jedinjenjima¹³⁷, u otpadnim vodama¹³⁸, bromiranim uljima gustih sokova za piće¹³⁹, u serumu¹⁴⁰ i dr.

c) Odredjivanje jodida

Primena srebro-jodidne elektrode, opisana je pri određivanju jodida u halogenidnim solima alkaloida¹⁴¹, u mineralnim vodama¹⁴², u biološkim materijalima¹⁴³, pri određivanju zlata¹⁴⁴, u mleku¹⁴⁵, u biljkama¹⁴⁶ i dr.

2.3.2. Primena jon-selektivnih elektrodapri određivanju sulfida

Srebro-sulfidna elektroda koja je jedna od najboljih jon-selektivnih elektroda sa čvrstom membranom koristi se za određivanje S^{2-} jona u uzorku. Da bi se sprečila hidroliza sulfida do H_2S i HS^- jona:



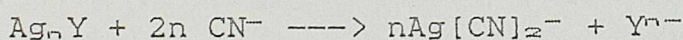
neophodno je da rastvori u kojima se određuje sadržaj sulfida

imaju visoku pH vrednost kako bi se HS^- joni i H_2S preveli u S^{2-} . Bork i Puff¹⁴⁷ utvrđuju da rastvori sulfida podležu oksidaciji vazdušnim kiseonikom, pri čemu prođuvavanje rastvora azotom ne sprečava u dovoljnoj meri ovu oksidaciju. Zato ovi autori smatraju da rastvori sulfida pored visoke pH vrednosti moraju da sadrže i neki antioksidans, pa alkalnim rastvorima dodaju askorbinsku kiselinu u količini od 1 mg/cm^3 koja bi trebalo da spreči oksidaciju sulfida do polisulfida tokom više nedelja. Slanina i saradnici¹⁴⁸ sprečavaju oksidaciju sulfida dodatkom hidrazina jako alkalnom rastvoru. Mirna¹⁴⁹ pokušava da dobije rastvore sulfida dobro definisanih koncentracija, hidrolizom tioacetamida. Medjutim, hidrolitičko razlaganje ovog jedinjenja bilo u baznim ili u kiselim sredinama ne daje zadovoljavajuće rezultate. Najzad, firma Orion¹⁵⁰ nudi za tretiranje rastvora sulfida pufer poznat kao SAOB (Sulphide Anti-Oxidant Buffere) koji je napravljen od natrijum hidroksida, natrijum salicilata i askorbinske kiseline, a dodaje se u zapreminskom odnosu 1:1. Medjutim, Baumann¹⁵¹ je pronašao da se ovaj pufer ne može koristiti kod rastvora koji sadrže više od $0.1 \text{ } \mu\text{g S}^{2-}/\text{dm}^3$, zbog bakra i hroma, koji su kao nečistoće prisutni u natrijum salicilatu, a kompleksiraju sulfide, pa takve uzorke tretira cink-acetatom i natrijum-karbonatom, a potom i sa EDTA i askorbinskom kiselinom.

Srebro-sulfidne elektrode nalaze praktičnu primenu kod određivanja sulfida u sumporovitim banjskim vodama¹⁵², tiourei¹⁵³, petroleumu¹⁵⁴ i dr.

2.4.3. Primena jon-selektivnih elektroda pri odredjivanju cijanida

Potencijal jon-selektivne elektrode normalno se uspostavlja zahvaljujući ravnoteži između korespodentnih jonskih vrsti na dodiru faza čvrsto (membrana JSE)/tečno (ispitivani rastvor). Joni korespodentni onima koji se u rastvoru odredjuju, normalno su prisutni kao takvi i u teško rastvornom jedinjenju elektroaktivne membrane jon-selektivne elektrode. Medjutim, cijanidno jedinjenje koje bi ispunjavalo zahteve neophodne za membranu čvrste jon-selektivne elektrode (v. pogl. 2.1.) ne postoji. Zato potencijal elektroda u rastvorima cijanida bazira na koroziji senzorske faze u ovim rastvorima pri kojoj se grade metal-cijanidni kompleksi (katjon potiče iz membranskog jedinjenja), a anjoni izluženi u rastvor, sada sa korespodentnom vrstom iz membrane mogu da uspostave ravnotežu:



zahvaljujući kojoj ce doći do "cijanidnog" odziva elektrode.

Komercijalno se srebro-jodidne ili srebro-jodidne/srebro-sulfidne elektrode proizvode kao cijanidne. Medjutim, ove elektrode se ne mogu koristiti u rastvorima cijanida čija je koncentracija veća od 100 ppm odn. 10^{-3} mol/dm³, zbog veoma izražene korozije membrane. Čak i u razblaženijim rastvorima potrebno je često osvežavanje elektrodne površine npr. poliranjem. Ipak ove elektrode koriste se pri odredjivanjima sadržaja cijanida u bademima i voćnim likerima¹⁴⁵⁵, u

industrijskim otpadnim vodama²²⁶, u mineralnim vodama¹²⁶, u vazduhu i biološkim materijalima¹²⁶ i dr.

Sa druge strane, umesto elektroda na bazi srebro-jodida, u literaturi postoje podaci da se za cijanidni odziv može koristiti i srebro-sulfidna elektroda¹²⁷⁻¹⁴⁰. Ova elektroda je čak i pogodnija pošto zbog manjeg proizvoda rastvorljivosti srebro-sulfida u odnosu na srebro-jodid, ona znatno slabije podleže koroziji pa se može primeniti i u koncentrovanijim cijanidnim rastvorima. Srebro-sulfidna elektroda praktično se pri određivanjima cijanida može primeniti u svim realnim sistemima u kojima se primenjuje i srebro-jodidna elektroda.

EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalni deo

- 3.1. Razmatranja i pretpostavke eksperimentalnih istraživanja
 - 3.1.1. Rastopi i termički odnosno termo-hemijski postupak dobijanja elektroda
 - 3.1.2. Primenljivost eksperimentalnih metoda
- 3.2. Teorijske postavke eksperimentalnih istraživanja
 - 3.2.1. Izračunavanje standardnog potencijala srebro/srebro-halogenidnih elektroda i srebro/srebro-sulfidne elektrode
 - 3.2.2. Potencijali Ag/AgJ i $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ elektroda u rastvorima cijanida
 - 3.2.3. Granice detekcija Ag/AgJ i $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ elektroda
- 3.3. Aparatura i pribor
- 3.4. Reagensi i rastvori
- 3.5. Dobijanje nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda
 - 3.5.1. Halogenidne elektrode
 - 3.5.2. Sulfidna elektroda
- 3.6. Ispitivanja karakteristika i ponašanja na srebro nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda
 - 3.6.1. Provera standardnih rastvora
 - 3.6.2. Ispitivanje sastava senzorske faze nataloženih selektivnih elektroda
 - 3.6.3. Ispitivanje poroznosti nataloženih selektivnih elektroda
 - 3.6.4. Ispitivanje ponašanja nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda u čistim sistemima
- 3.7. Ispitivanje mogućnosti primene na srebro nataloženih elektroda
 - 3.7.1. Odredjivanje sadržaja hlorida u vodama i crnom lugu
 - 3.7.2. Odredjivanje sadržaja sulfida u banjskoj vodi i tiourei
 - 3.7.3. Odredjivanje sadržaja cijanida u pigmentu senila za oči i rastvoru galvanskog kupatila za prevlake zlata

3.1. Razmatranja i pretpostavke eksperimentalnih istraživanja

Elektrode selektivne na sulfide i halogenide proizvode se već više od dvadeset godina. Iako je do sada razradjeno više tipova ovakvih elektroda (senzor dispergovan u matricu, elektroda sa diskom od kristala senzorskog materijala, utrljavanje senzora u hidrofoboziranu grafitnu matricu), još uvek postoji veliko interesovanje kod naučnika i u odnosu na njihovu primenu i u odnosu na njihovu izradu, izmdju ostalog i zbog toga da bi se na što jednostavniji način dobile elektrode dobrih osobina i široke primene. Imajući na umu različite postupke dobijanja selektivnih elektroda, pogotovu onih sa čvrstom membranom i čvrstim unutrašnjim kontaktom, može se zaključiti da su prevučene elektrode i po konstrukciji i u

odnosu na postupak proizvodnje najjednostavnije. Od ovih pak elektroda jednostavnije su one sa homogenom membranom, znači nataložene elektrode o čijim je načinima dobijanja bilo reči u poglavlju 2.2., pri čemu su termički i termo-hemijski postupci jedini koji osim izvora dovoljne toplote ne zahtevaju bilo kakav drugi uređaj.

Kako je cilj istraživanja ove disertacije bilo ispitivanje karakteristika, osobina i mogućnosti primene halogenidnih i sulfidne jon-selektivne elektrode, dobijenih što jednostavnijim postupkom pri običnim laboratorijskim uslovima i bez upotrebe bilo kakve posebne aparature, to će u sledećem poglavlju biti opisana razmatranja mogućnosti dobijanja ovih elektroda iz rastopa odn. termičkim postupkom.

3.1.1. Rastopi i termički odnosno termo-hemijski postupak dobijanja elektroda

Kolthoff i Sanders²⁵ prvi su za elektroaktivni disk svoje elektrode sa unutrašnjim referentnim rastvorom koristili očvršli rastop, predhodno iz vodenog rastvora istaloženog srebro-halogenida. Ovako dobijena membrana elektrode bila je postojana prema fotolizi što je potvrđeno odsustvom redukcije permanganata do koje bi došlo da je u membrani bilo i tragova elementarnog srebra. Elektroda, sama po sebi, pokazala je izuzetno ponašanje u odgovarajućim rastvorima. Sličnim postupkom i Siemroth sa saradnicima¹⁴¹ dobija senzor za izuzetno dobre halogenidne elektrode sa čvrstom membranom i

čvrstim unutrašnjim kontaktom. Imajući na umu radove ovih autora naša ideja bila je da se elektroda još jednostavnije konstrukcije kakvu inače imaju nataložene, dobije uranjanjem srebrne trake, koja bi služila i kao nosač sensora i kao kontakt, u rastop odgovarajućeg jedinjenja. Dobijanje nataloženih elektroda u principu bi moglo da se izvede na sledeća dva načina:

- termičkim postupkom tj. prevlačenjem srebrne trake rastopom srebro-halogenida predhodno dobijenih taloženjem iz vodenih rastvora, ili

- termo-hemijskim postupkom tj. prevlačenem srebrne trake halogenidom nastalim u rastopu reakcijom između odgovarajućih agenasa.

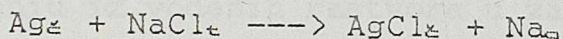
Osnovni preduslov primene bilo kog od ovih načina je poznavanje tačaka topljenja kako nosača (kontakta) prevlake, znači srebra, tako i odgovarajućih jedinjenja, pri čemu bi temperatura topljenja srebra trebalo da bude znatno iznad temperatura topljenja primenjenog jedinjenja da ne bi došlo do odkidanja trake. U Tabeli II date su tačke topljenja svih agenasa koji bi mogli da se koriste za dobijanje na srebro nataloženih halogenidnih elektroda.

Tabela II Temperature topljenja različitih jedinjenja^{1,2,3}

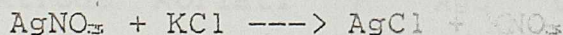
jedinjenje		KNO ₃	KCl	KBr	KJ		
t (°C)		334	770	734	681		
jedinjenje	Ag	AgNO ₃	AgCl	AgBr	AgJ	Ag ₂ S	S
t (°C)	926	212	455	432	555	825	113

Kao što se iz ovih podataka vidi trebalo bi da je moguće prevući srebnu traku rastopom predhodno staloženog srebro-halogenida (termički postupak).

Sa druge strane, rastopi soli koje u čvrstom stanju imaju jonsku kristalnu rešetku mogu se definisati kao tečno stanje¹⁴². Vrste koje su rastvorne u rastopima jonskih soli su takodje same po sebi jonske pri čemu je u razblaženim rastopima priroda tih vrsti metalni jon odgovarajućeg naelektrisanja koji je okružen u kristalnoj rešetki anjonima rastopa¹⁴². Ovo bi trebalo da znači da je i u rastopu reakcijom izmedju odgovarajućih jedinjenja ili izmedju srebra i odgovarajućeg jedinjenja, moguće dobiti određeni srebro-halogenid. Tako je reakcijom izmedju srebra i rastopa natrijum-hlorida moguće dobiti srebro-hlorid^{143, 144}:



dok se reakcijom izmedju srebro-nitrata i kalijum-hlorida na 385°C dobija srebro-hlorid i kalijum-nitrat¹⁴⁵:



Medjutim, na ovoj temperaturi u rastopu kalijum-nitrata moguća su nastajanja kompleksnih jedinjenja $[\text{AgCl}_2]^-$ odn. $[\text{Ag}_2\text{Cl}]^+$.

Srebro-bromid se može dobiti istim ovim postupcima, s tim što se AgBr i KNO_3 ne mešaju pa ne dolazi do stvaranja kompleksnih jedinjenja već se radi o dvojnim solima različitog sastava¹⁴⁴.

U slučaju srebro-jodida vazno je reći da ovo jedinjenje

postoji u tri različite modifikacije¹⁴⁷ u zavisnosti od uslova dobijanja i temperature. Samim tim i ponašanje srebro-jodidnih elektroda zavisi od toga koja je modifikacija AgJ u elektroaktivnoj membrani. Tako postoje:

- α AgJ koji ima kubnu prostorno simetričnu kristalnu rešetku sa Frenkel-ovim deformacijama¹⁴⁸,
- β AgJ nastaje kada je jodid dodat u višku, ima heksagonalnu rešetku i nije svetlosno osetljiv,
- γ AgJ se dobija kada su joni srebra dodati u višku, svetlosno je osetljiv i ima kubnu površinski centriranu rešetku.

Po Deaton-u¹⁴⁹ pri atmosferskom pritisku postoje sve tri modifikacije AgJ, a pri zagrevanju dolazi do prelaza jednog oblika u drugi.

Pri taloženju iz vodenih rastvora u zavisnosti od uslova grade se β i γ modifikacije AgJ, pri čemu na temperaturi od 90-100°C ili čak i tokom vremena, γ modifikacija prelazi u β ¹⁷⁰. Zato, kada se kao elektroaktivna membrana selektivne elektrode koristi γ AgJ usled ovog prelaza javljaju se pore u membrani¹⁷¹ koje dovode do opadanja provodljivosti površine membrane¹⁷² i propustljivosti elektrolita¹⁷³. Na temperaturi preko 147°C β modifikacija reversno prelazi u α oblik AgJ. Svi ovi prelazi jednog oblika u drugi na datim temperaturama mogući su i u rastopima. Medjutim, u rastopu AgJ i KJ mogu nastati dvojne soli kao što su KJ.2AgJ ili 3KJ.AgJ čiji sastav zavisi od temperature¹⁷⁴. Bilo koja modifikacija srebro-jodida ima

visoku provodljivost zbog prisustva jona srebra.

Kako srebro-halogenidi podležu fotolizi, pri dobijanju halogenidnih selektivnih elektroda, da bi se umanjio negativan uticaj svetlosti, srebro-halogenidima se dodaje srebro-sulfid koji pored toga poboljšava i provodljivost elektroaktivne membrane. Medjutim, u slučaju srebro-bromida i srebro-jodida tada je moguće nastajanje ternarnih jedinjenja. Tako se dugim zagrevanjem Ag_2S i AgBr u vakuumu na 280°C gradi $\text{Ag}_3\text{SBr}^{175}$, koji je stabilan do 430°C u vakuumu inače se razlaže na Ag_2S i AgBr , a na svetlosti i pri temperaturama višim od 200°C i do metalnog srebra¹⁷⁶. Dugim zagrevanjem Ag_2S i AgJ na 218°C u vakuumu takodje nastaje Ag_3SJ i to β oblik crne boje.

O načinima dobijanja metal/metal-sulfidnih sistema bilo je reči u poglavlju 2.2.2. pri čemu je po nama, najinteresantnija metoda bila ona koju su primenili Honigschmidt i Sachteleben⁷² i Van de Leest⁷³ sulfidišući metal u parama sumpora u atmosferi azota. Ovaj termo-hemijski postupak primenio bi se za dobijanje srebro/srebro-sulfidne elektrode ali pri laboratorijskim uslovima. Srebro-sulfid takodje postoji u dva oblika:

- α Ag_2S je stabilan na temperaturama iznad 178°C , provodi elektronski i sadrži jone srebra koji su nasumice smešteni u medjupròstore kubno-centrirane rešetke anjona¹⁷⁷,

- β Ag_2S stabilan je na temperaturama ispod 178°C , provodi jonski i na sobnoj temperaturi što potiče

od jona srebra¹⁷⁸.

Oba oblika srebro-sulfida su poluprovodnici n-tipa¹⁷⁹.

Na osnovu svega do sada rečenog moglo bi se zaključiti da su termički i termo-hemijski postupci dobijanja na srebro nataloženih srebro-halogenidnih odn. srebro-sulfidne elektrode mogući. Medjutim, veoma je važno voditi računa o primenjenim temperaturama kao i o tome da se kod termo-hemijskog postupka naročito u slučaju halogenida radi o razblaženim rastopima što bi moglo da utiče na ponašanje elektroda.

3.1.2. Primenljivost eksperimentalnih metoda

U ovom odeljku biće razmatrane mogućnosti primena različitih eksperimentalnih metoda koje se koriste pri upotrebi jon-selektivnih elektroda.

3.1.2.1. Direktna potenciometrija

Direktna potenciometrija je metoda kojom se kalibrišu jon-selektivne elektrode. Iz snimaljenih $E/\log c$ krivih u seriji odgovarajućih standardnih rastvora preko potencijala selektivne elektrode u rastvoru ispitivanog jona, određuje se nepoznata koncentracija te jonske vrste. Medjutim, direktna potenciometrija može se primeniti samo u opsegu koncentracija za koji važi nernstovski odnos između potencijala i aktiviteta jona. One koncentracije koje se nalaze u delu $E/\log c$ krivih koji nije više pravolinijski ne mogu se tačno odrediti ovom metodom.

3.1.2.2. Potenciometrijske titracije

Metoda potenciometrijske titracije uz jon-selektivnu elektrodu razlikuje se od klasične titracije po tome što završnu tačku pokazuje skok potencijala selektivne elektrode. Tako su ovom metodom moguća određivanja i onih koncentracija kod kojih je primena direktne potenciometrije nepouzdana. Međutim, veoma male količine kakve su ppm (mg/dm^3) ili ppb (ug/dm^3) ne mogu se odrediti primenom potenciometrijskih titracija. Osnovni razlog je taj što je, da bi se titrovala ovako mala količina određivane jonske vrste, potrebno imati veoma razblaženi titracioni rastvor. U tom slučaju je skok potencijala jon-selektivne elektrode veoma mali i ne može se sa sigurnošću odrediti.

3.1.2.3. Metoda standardnog dodatka

Metoda standardnog dodatka može se primeniti i kod direktne potenciometrije i kod potenciometrijskih titracija i omogućava određivanje ppm pa čak i ppb koncentracija ispitivanog uzorka.

Primena metode standardnog dodatka kod potenciometrijskih titracija sastojala bi se u tome da se nepoznatoj određivanoj količini nekog jona doda određena poznata količina istog tog jona i da se zatim zajedno titruju. Od tako dobijenog rezultata oduzela bi se poznata dodata količina određivane jonske vrste i razlika bi trebalo da predstavlja onu nepoznatu koju je trebalo odrediti.

U slučaju direktne potenciometrije poznate su metode

višestrukog i metode jednostrukog standardnog dodatka. Frant sa saradnicima¹⁴⁹ sa jedne strane i Clusters sa saradnicima¹⁵⁰ sa druge, razvili su metodu višestrukog standardnog dodatka kod određivanja veoma malih količina cijanida, a koja se preporučuje kao standardna metoda¹⁵⁰. Po ovoj metodi ispitivanom uzorku cijanida dodaje se određena zapremina dicitano-srebrovog kompleksa i sukcesivo više puta jednaka zapremina standardnog rastvora kalijum-cijanida. Potencijal se očitava posle svakog dodatka, a nepoznata koncentracija se izračunava primenom Gran-ove metode¹⁵¹.

Sa druge strane, Penland i Fischer¹⁵² opisuju metodu jednostrukog standardnog dodatka pri određivanju ppm i sub-ppm količina cijanida. Po ovoj metodi, određenoj zapremini nepoznatog cijanidnog uzorka dodaje se određena poznata zapremina standardnog rastvora cijanida i to takve koncentracije da zapremina ne veća od 2 cm³ izazove promenu potencijala od oko 20 mV. Tako bi u stvari cilj ove metode bio da se dodatkom standardnog CN⁻ rastvora nepoznata mala koncentracija određivanog cijanida prebaci u pravolinijski deo E/log c krive. Nepoznati sadržaj određivanog cijanida c_{CN} izračunavao bi se preko sledećih jednačina:

$$\Delta c = \frac{c_m V_m}{V_{uk}} \quad (18)$$

$$c_{CN} = \frac{1}{[\text{alog}(\Delta E/s) - 1]} \cdot \Delta c \quad (19)$$

gde je: ΔE razlika očitano^vg potencijala pre i posle dodatka standardnog CN^- rastvora; s nagib E/pCN krive koji pokazuje odgovarajuća indikatorska elektroda selektivna na cijanide; c_s koncentracija rastvora cijanida koji se koristi kao standardni dodatak; V_s zapremina dodatog rastvora cijanida koji se koristi kao standardni dodatak i V_{uk} ukupna zapremina rastvora odn. zbir zapremina ispitivanog (nepoznatog) i dodatog (standardnog) rastvora cijanida.

Kako se ova metoda jednostrukog standardnog dodatka, koja je takodje preporučena kao standardna metoda¹⁴² čini jednostavnijom i bržom to bi se u našem slučaju i koristila pri odredjivanju malih koncentracija ispitivanih uzoraka.

3.2. Teorijske postavke eksperimentalnih istraživanja

Jedan od osnovnih pokazatelja valjanosti jon-selektivnih elektroda je pored nagiba $E/\log c$ krive i vrednost standardnog potencijala. Stoga će u teorijskim postavkama ovih istraživanja biti razmatrano pitanje standardnog potencijala na srebro nataloženih srebro-halogenidnih i srebro-sulfidne elektrode u rastvorima odgovarajućih jona.

3.2.1. Izračunavanje standardnih potencijala
srebro/srebro-halogenidnih elektroda i
srebro/srebro-sulfidne elektrode

Senzorski-elektroaktivni materijal bilo koje jon-selektivne elektrode je neko odgovarajuće teško rastvorno jedinjenje. Stoga, svaka jon-selektivna trebalo bi potencijalski da odgovara promenama koncentracije kako svoje katjonske tako i svoje anjonske komponente u odgovarajućim rastvorima. Nestehiometrija sastava senzorskog jedinjenja kojim su omogućene njegove poluprovodničke osobine ima, kao što je to Wagner²⁴ pre tridesetak godina utvrdio, svojih posledica na aktivitet vrsti u čvrstoj fazi. Naime prisustvo metalne ili nemetalne komponente senzorskog jedinjenja u višku čak samo i u tragovima, ostvaruje jedinični aktivitet te vrste dok je aktivitet one druge ravan konstanti formiranja posmatranog jedinjenja iz elemenata. Sa druge strane, po Koebel-ovom²⁴ pristupu izračunavanju standardnog potencijala jon-selektivne elektrode, nije svejedno čime je ostvaren kontakt elektroaktivne membrane sa kablom za instrument. Od prirode ovog kontakta (metalni ili ugljenični) zavisi koja će komponenta senzorskog jedinjenja imati jedinični aktivitet u čvrstoj fazi, a samim tim i kakav će biti elektrodni potencijal.

U zavisnosti od toga kojom je svojom komponentom senzorsko jedinjenje presićeno kao i od toga kakav je čvrsti unutrašnji kontakt senzora ostvaren sa kablom instrumenta

postoje mogućnosti za četiri različite vrednosti standardnog potencijala jedne te iste jon-selektivne elektrode. Za senzorsko jedinjenje $M_1 Y_2$ postoje sledeće mogućnosti koje određuju vrednost standardnog potencijala odgovarajuće selektivne elektrode:

I $a^*M = 1$ u rastvorima kod kojih je $pM = 0$,

II $a^*M = 1$ u rastvorima kod kojih je $pY = 0$,

III $a^*Y = 1$ u rastvorima kod kojih je $pM = 0$ i

IV $a^*Y = 1$ u rastvorima kod kojih je $pY = 0$.

gde a^* označava aktivitet vrste u čvrstoj, a p negativni logaritam aktiviteta vrste u tečnoj fazi.

Razume se, u slučaju na srebro nataloženih srebro-halogenidnih i srebro-sulfidne elektrode, kako je srebro nosač i kontakt senzora, to ova komponenta i ima jedinični aktivitet u čvrstoj fazi pa se može govoriti samo o prve dve mogućnosti standardnog potencijala.

Na osnovu svega do sada rečenog jasno je da je za izračunavanje standardnog potencijala selektivne elektrode potrebno znati kako aktivitete obeju vrsti u tečnoj tako i aktivitete obeju vrsti u čvrstoj fazi. Sato-ov²⁵ pristup izračunavanju standardnog potencijala raznih sulfida u rastvorima korespodentnih jona, vodi računa o svim ovim faktorima. Mi²⁵ smo utvrdili da njegovo vidjenje važi i za halogenide i donekle uprostiti i modifikovali Sato-ov izraz za standardni potencijal koji bi tako za jon-selektivnu elektrodu sa senzorskim jedinjenjem $M_1 Y_2$ bio predstavljen jednačinom:

$$E^{\ominus} = \frac{1}{2} E^{\ominus} + \frac{0.059}{i} \log \frac{a^{\pm} M^{i \pm}}{a^{* \pm} M} + E^{\ominus} - \frac{0.059}{j} \log \frac{a^{\pm} Y^{j \pm}}{a^{* \pm} Y}. \quad (2)$$

Aktiviteti obeju komponenti čvrste faze senzorskog jedinjenja mogu se izračunati iz konstante formiranja tog jedinjenja iz elemenata - $K^*(M_1 Y_2)$, dok se aktiviteti oba primarna jona senzorske membrane izračunavaju iz proizvoda rastvorljivosti tog teško rastvornog jedinjenja - $K(M_1 Y_2)$. Medjutim, može se desiti da se ovi podaci ne nalaze u literaturi pa se moraju izračunati. Put za njihovo izračunavanje dali smo detaljno u jednom ranije publikovanom radu¹⁰⁴, pa će ovde biti date samo jednačine pomoću kojih se svi potrebni podaci mogu dobiti kao i tabelarni prikaz svih izračunatih vrednosti.

Kao što je poznato iz Termodinamike, izmedju Gibbs-ove energije formiranja nekog jedinjenja (ili jona) i konstante ravnoteže odgovarajućeg procesa, postoji sledeća relacija:

$$\Delta G = - 2,3 RT \log K \quad (20)$$

iz koje se može izračunati nepoznata konstanta. U Tabeli III date su tablične vrednosti Gibbs-ovih energija formiranja srebro-halogenida i srebro-sulfida u čvrstom stanju kao i izračunate vrednosti za konstante formiranja ovih jedinjenja.

Tabela III Gibbs-ova energije ΔG^\ominus (298) i konstante K^* formiranja jedinjenja u čvrstom stanju

jedinjenje		AgCl	AgBr	AgJ	Ag ₂ S
ΔG^\ominus (298) ¹⁰⁰⁰ (J/mol)		-109705	-93680	-66316	-39162
log K^*	a	-19,25	-16,44	-11,61	-6,87
	b	-19,22	-16,81	-11,62	-7,05

a) izračunato

b) Ref. 27

Sa druge strane, proizvod rastvorljivosti jedinjenja K može se izračunati na dva načina. Prvi bi bio preko Gibbs-ove energije formiranja jedinjenja iz rastvora. Ova veličina takodje se mora izračunati i to koristeći sledeće jednačine kod kojih je bitno voditi računa o reakciji koja je u pitanju:

$$\Delta G^\ominus = -z F E \quad (21)$$

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{prod.}} - \sum \Delta G_{\text{reakt.}} \quad (22)$$

Iz ovako dobijene vrednosti Gibbs-ove energije preko jednačine (20) izračunava se ravnotežna konstanta K.

Drugi način izračunavanja ove konstante bio bi preko ravnotežne konstante polu-ćelije. U ovom slučaju posmatraju se reakcije u polu-ćelijama (anoditu i katoditu) galvanskog sprega srebro/rastvor/anjon. Otuda je:

za reakciju u katoditu: $n \text{ Ag} \longrightarrow n \text{ Ag}^+ + n e$

$$\log K_1 = \log \frac{a^{\text{Ag}^+}}{a^{\text{Ag}}} \quad (23)$$

$$\text{a kako je: } E = E^{\ominus} \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} \quad (24)$$

$$\text{to je: } \log K_1 = \frac{(E - E^{\ominus}) n}{0.059} \quad (25)$$

za reakciju u anolitu: $Y + n e \rightarrow Y^{n-}$

$$\log K_2 = \log \frac{a_{Y^{n-}}}{a_Y} \quad (26)$$

$$\text{a kako je: } E = E^{\ominus} \frac{a_{Y^{n-}}}{a_Y} - \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{Y^{n-}}}{a_Y} \quad (27)$$

$$\text{to je: } \log K_2 = \frac{(E^{\ominus} - E) n}{0.059} \quad (28)$$

Sabiranjem ovih parcijalnih reakcija dobija se ukupna reakcija nastajanja jedinjenja iz jona:

$$\log K_{\Sigma} = \log \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} \cdot \frac{a_{Y^{n-}}}{a_Y} \quad (29)$$

$$\text{odn.: } \log K_{\Sigma} = \log K_1 + \log K_2 \quad (30)$$

Pošto je ovde potrebno izračunati :

$$K_{\Sigma} = \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} \cdot \frac{a_{Y^{n-}}}{a_Y} \quad (31)$$

kada se aktiviteti ovih jonskih vrsti izraze preko ravnotežnih konstanti polu-ćelija za proizvod rastvorljivosti dobija se da je:

$$\log K_{\text{Ag}_n\text{Y}} = \log K_{\text{K}} + \log K_{\text{K}^*}^* \quad (32)$$

U Tabeli IV date su izračunate slobodne energije formiranja jona iz jedinjenja kao i proizvodi rastvorljivosti izračunati preko Gibbs-ove energije formiranja jedinjenja i preko ravnotežnih konstanti polu-ćelija.

Tabela IV Gibbs-ova energije formiranja jona i jedinjenja ΔG° u rastvoru i njihovi proizvodi rastvorljivosti K

joni	Ag ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	S ²⁻
ΔG° (J/mol)	77104	-131144	-102773	-51628	-92640
jedinjenje	AgCl	AgBr	AgJ	Ag ₂ S	
ΔG° (J/mol)	55672	68011	91792	100730	
a I	-9,77	-11,94	-16,11	-50,19	
logK a II	-9,76	-11,94	-16,08	-50,22	
b	-9,77	-12,30	-16,07	-50,26	

a I) izračunato preko Gibbs-ove energije formiranja

a II) izračunato preko konstante polu-ćelije

b) Ref. 27

Imajući opisanim putem izračunate vrednosti za konstante formiranja jedinjenja u čvrstoj fazi K* i proizvode rastvorljivosti tih jedinjenja K, mogu se izračunati i potrebni aktiviteti jonskih vrsti u čvrstoj odn. tečnoj fazi. Kako jedinični aktivitet u čvrstoj fazi određuje ona komponenta senzorskog jedinjenja koja je u višku to će u

slučaju na srebro nataloženih elektroda jedinični aktivitet imati srebro. Aktivitet one druge komponente čvrste faze izračunava se iz konstante formiranja. Aktiviteti jona u tečnoj fazi kao što je rečeno izračunavaju se iz proizvoda rastvorljivosti.

Na ovaj način izračunati aktiviteti jonskih vrsti u čvrstoj i tečnoj fazi, zajedno sa lako dostupnim podacima za standardne potencijale odgovarajućih redoks reakcija, omogućavaju da se izračuna i standardni potencijal odgovarajuće na srebro nataložene srebro-halogenidne odn. srebro-sulfidne elektrode primenom jednačine:

$$E_{\text{Ag}_n\text{Y}}^{\ominus} = \frac{1}{2} E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}^{*n}} + E_{\text{Y}^{n-}/\text{Y}}^{\ominus} - \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{Y}^{n-}}}{a_{\text{Y}}^*} \quad (33)$$

Vrednosti standardnih potencijala izračunate na ovaj način imaju svoju potvrdu u radu Buck-a i Shepard-a²⁷ odn. Sato-a²⁸, a trebalo bi očekivati i eksperimentalnu potvrdu ovih vrednosti. U Tabeli V dati su izračunati standardni potencijali srebro/srebro-halogenidnih i srebro/srebro-sulfidne elektrode. Odstupanja koja se javljaju između izračunatih i vrednosti iz literature javljaju se usled toga što su autori raspolagali nešto drugačijim podacima za konstante formiranja i proizvode rastvorljivosti.

Tabela V Standardni potencijali na srebro nataloženih elektroda

elektrode	E° (mv)				
	Ag^{+}	Cl^{-}	Br^{-}	J^{-}	S_{2}^{2-}
Ag/AgCl a	799	223			
b	799	223			
Ag/AgBr a	799		95		
b	799		71		
Ag/AgJ a	799			-150	
b	799			-152	
Ag/Ag ₂ S a	799				-683
b	799				-656
c	799				-688

a) izracunato

b) Ref. 27

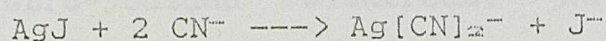
c) Ref. 23

3.2.2. Potencijali Ag/AgJ i Ag/Ag₂S elektrode u rastvorima cijanida

Cijanidni odziv jon-selektivne elektrode sa čvrstom membranom, kao što je već rečeno u poglavlju 2.3.3. bazira na koroziji membranskog jedinjenja u rastvorima cijanida. Katjoni koji su iz membrane ovim rastvaranjem dospeli u rastvor grade sa cijanidima metal-cijanidne komplekse, dok anjoni sa svojom korespondentnom vrstom još uvek prisutnom u membrani, uspostavljaju ravnotežu na granici faza čvrsto/tečno koja dovodi do odziva elektrode.

Komercijalne cijanidne elektrode su u stvari srebro-jodidne elektrode, a mehanizam odgovoran za uspostavljanje potencijala, koji su objasnili Pungor i Toth²⁰ može se

predstaviti reakcijom:



Na osnovu ovog mehanizma trebalo bi da je nagib $E/\log c$ krive jodid-selektivne elektrode u rastvorima cijanida 59 mV/pCN, dok bi formalni standardni potencijal trebalo da odgovara standardnom potencijalu jodidne elektrode u rastvorima jodida. Odstupanje od ove vrednosti posledica je činjenice da su cijanidni joni ometajući za srebro-jodidnu membranu.

Medjutim, za potencijal jodidne elektrode u rastvorima koji sadrže i jodide i cijanide Pungor i Toth¹³⁰ izvode jednačinu:

$$E = E^\circ + 0.059 \log \left(\frac{a_{\text{AgJ}} + a_{\text{J}^-} + K_{\text{J,CN}} a_{\text{CN}^-}^2}{a_{\text{J}^-}} \right) \quad (34)$$

gde je: E° standardni elektrodni potencijal; a_{J^-} aktivitet jodidnih jona u rastvoru; a'_{J^-} aktivitet jodidnih jona izluženih cijanidima; a_{CN^-} aktivitet cijanidnih jona u rastvoru i $K_{\text{J,CN}}$ koeficijent selektivnosti jodidne elektrode prema cijanidnim jonima, odn. konstanta rastvaranja srebro-jodida u rastvoru cijanida koja je data jednačinom:

$$K_{\text{J,CN}} = \frac{a_{\text{Ag}[\text{CN}]_2^-} a_{\text{J}^-}}{a_{\text{CN}^-}^2 a_{\text{AgJ}}} \quad (35)$$

a za koju autori dobijaju vrednost od 0.1.

Ukoliko se radi isključivo o rastvorima cijanida u koje je uronjena srebro-jodidna elektroda, na osnovu hemizma konverzije srebro-jodida u kompleksni cijanid uz oslobađanje J^- jona, može se napisati da je:

$$a_{CN^-} = X \text{ odakle je } a'_{J^-} = 1/2 X, \text{ odn. } a'_{J^-} = 1/2 a_{CN^-}$$

pa kako prvi član logaritma predhodne jednačine otpada, potencijal jodidne elektrode u rastvorima cijanida tada je dat jednačinom:

$$E = E^{\ominus}_{AgJ} + 0.059 \log \left(\frac{1}{2} a_{CN^-} + K_{J,CN} a_{CN^-}^2 \right) \quad (36)$$

Kao što se vidi, ovaj izraz određuje zavisnost potencijala jodidne elektrode u rastvoru cijanida a nagib $E/\log c$ krive iznosi 59 mV/pCN. Autori, primenjujući svoju srebro-jodidnu elektrodu (talog AgJ dispergovan u silikonskoj gumi) u rastvorima cijanida (pH 11), dobijaju izuzetno dobru saglasnost između eksperimentalnih vrednosti i vrednosti izračunatih na osnovu jednačine (34). Standardni potencijal jodidne elektrode u rastvorima cijanida izračunat pomoću ove jednačine ima vrednost od - 165 mV.

Baveći se sličnim problemom, Mascini¹³⁴ teorijski i eksperimentalno pokazuje da bi Pungor-ovu jednačinu donekle trebalo korigovati unošenjem pH vrednosti ukoliko je ova zbog eksperimentalnih uslova niža od pK_{HCN} (= 9.21). U takvim sredinama naime, neprotolizovana cijanovodonična kiselina

takodje može da oslobadja jodidne jone iz srebro-jodidne membrane i tako utiče na potencijal koji ne bi bio jednak onome koji bi se dobio da ove kiseline nema.

Sa druge strane, Clysters i saradnici¹⁴⁹ za isti mehanizam kakav su dali Pungor i Toth nude jednostavniju jednačinu za izračunavanje potencijala jodidne elektrode u rastvorima cijanida:

$$E = E'_0 - \frac{RT}{F} \log a_{CN^-} \quad (37)$$

gde je: E'_0 konstanta, a a_{CN^-} aktivitet cijanidnih jona. Na osnovu Nerst-ovog izraza, u konstantu E'_0 ulazi standardni potencijal E°_{Ag/Ag^+} i proizvod rastvorljivosti K_{AgJ} pa kada se iz ove jednačine izračuna standardni potencijal jodidne elektrode u rastvorima cijanida dobija se vrednost od - 170 mV.

Potencijal na srebro nataložene srebro-jodidne elektrode kakva se koristi u našim istraživanjima i primenom modifikovane jednačine Sato-a²²⁵ odn. naše jednacine (2), dobija sličnu vrednost. Kada se u ovoj jednačini aktiviteti jonskih vrsti izraze samo preko aktiviteta jodidnih jona, a aktivitet jodidnih jona zatim preko aktiviteta cijanidnih na osnovu Pungor-ovog mehanizma ($a_{J^-} = 2a_{CN^-}$) dobija se jednačine:

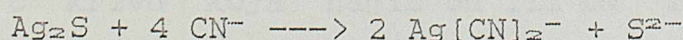
$$E = \frac{E^\circ_{Ag/Ag^+} + RT \log K_{AgJ} + RT \log K^*_{AgJ} + E^\circ_{2J^-/J_2} - 2RT \log 2}{2} - RT \log a_{CN^-} \quad (38)$$

iz koje se za standardni potencijal Ag/AgJ elektrode u rastvorima cijanida dobija vrednost od - 169 mV.

Bound i saradnici¹⁶⁷ primećuju da je ponašanje srebro-jodid/srebro-sulfid elektroda u cijanidnim rastvorima drugačije od ponašanja čistih srebro-jodidnih membrana. Naime, različiti su koeficijenti selektivnosti jedne odn. druge membrane prema cijanidnim jonima; prva je manje podložna korozivnoj razgradnji na površini dodira sa rastvorom zbog zaostajanja poroznog sloja Ag_2S kroz koji cijanid treba da prodire kako bi reagovao sa srebro-jodidom u dubini membrane. Ovo sa svoje strane izaziva nove difuzione efekte koji imaju uticaja na potencijal elektrode.

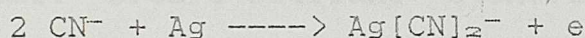
Medjutim, bez obzira na prisustvo ili odsustvo srebro-sulfida u srebro-jodidnoj membrani korozija jodidne elektrode u rastvorima cijanida, zbog proizvoda rastvorljivosti AgJ prilično je izražena i ova se elektroda ne sme koristiti u koncentrovanijim rastvorima cijanida od 10^{-3} mol/dm³ (100ppm).

Sa druge strane, srebro-sulfid zbog mnogo manjeg proizvoda rastvorljivosti, mnogo slabije podleže ovoj koroziji pa se i srebro-sulfidne elektrode mogu koristiti pri određivanjima. Ukoliko bi za uspostavljanje odn. promenu potencijala ove elektrode u rastvorima cijanida bio odgovoran isti mehanizam kao u slučaju srebro-jodidne tada bi se on mogao predstaviti reakcijom:



U ovom slučaju nagib E/log c krive trebalo bi da bude

29 mV/pCN, a formalni standardni potencijal trebalo bi da odgovara standardnom potencijalu sulfidne elektrode u rastvorima sulfida. Medjutim, eksperimentalno dobijene vrednosti za nagib ove krive pokazuju da je jednak dvostrukom nagibu od onog koji ima srebro-jodidna elektroda u cijanidnim rastvorima¹⁴⁰. Ovakav nagib po Vesely-u¹⁴¹ ukazuje da je za uspostavljanje potencijala sulfidne elektrode u ovom slučaju odgovoran drugačiji mehanizam od onog za jodidnu elektrodu. Ovde bi usled korozije došlo do izluživanja intersticijalnog srebra iz kristalne rešetke membranskog jedinjenja koje bi sa cijanidima gradilo srebro-dicijanidni kompleks po reakciji:



a odgovarajući potencijal elektrode mogao bi se predstaviti jednačinom:

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag/Ag}^+} - 59.2 \log \beta_2 - 59.2 \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2} \quad (39)$$

Po ovim autorima, ako bi se kompleks gradio konstantnom brzinom, ova elektrodna reakcija trebalo bi da izazove promenu potencijala od 118 mV/pCN. Medjutim, primenjujući srebro-sulfidnu elektrodu u rastvorima cijanida, ovi autori dobijaju sinusoidnu E/log c krivu koja nagib od 111 mV ima samo u intervalu od 10^{-2} do 10^{-3} mol CN^-/dm^3 .

Clysters i saradnici¹⁴⁰ prihvatajući mehanizam koji

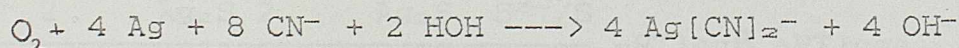
su dali Vesely i saradnici³⁷ i u slučaju srebro-sulfidne elektrode daju na izgled jednostavniju jednačinu za izračunavanje potencijala ove elektrode u rastvorima cijanida:

$$E = E_0' - 2 \frac{RT}{F} \log a_{\text{CN}^-} \quad (40)$$

gde je: E_0' konstanta u koju ulaze konstanta formiranja kompleksa i aktivitet kompleksnog jona, pa se tako ova jednačina svodi na jednačinu Vesely-a i saradnika³⁷. Medjutim, autori ne izračunavaju kolika je vrednost standardnog potencijala na osnovu date jednačine.

Po našem shvatanju, povezujući Vesely-jev mehanizam odgovoran za odziv srebro-sulfidne elektrode u rastvorima cijanida i teoriju o izluživanju "defektnih" jona srebra (intersticijalno srebro u defektnoj kristalnoj rešetki) koji su dali Morf, Kahr i Simon³⁸ primenom jednačina (38) i (39) može se izračunati standardni potencijal ove elektrode.

Poznato je da se metalno srebro rastvara u cijanidima, zahvaljujući oksidaciji kiseonikom rastvorenim u vodi dajući dicijanidni rastvorni kompleks:



Kako će ovaj kompleks svojom potonjom disocijacijom da ostvari izvestan aktivitet Ag^+ jona u rastvoru, to će po Vesely-u i saradnicima, za razliku od ponašanja srebro-jodidne elektrode u rastvorima cijanida, srebro-sulfidna elektroda davati "srebrov" a ne anjonski odgovor. Samo se po sebi razume

da će a_{Ag^+} jona nastalih disocijacijom $Ag(CN)_2^-$ kompleksa, zavisiti od aktiviteta tog kompleksa, a ovo će sa svoje strane, zavisiti do aktiviteta graditelja kompleksa, dakle od aktiviteta izluženog srebra iz Ag_2S membrane. Vredno je pomenuti da Vesely i saradnici formalni standardni potencijal srebro-sulfidne elektrode u rastvorima cijanida nisu izračunali pošto se iznos aktiviteta izluženog srebra kao podatak, pojavio tek kasnije u radu Morf-a, Kahr-a i Simon-a.

Kako je po Kahr-u aktivitet "defektnih" jona srebra za srebro-sulfid $10^{-5.5}$ mol/dm³, a konstanta formiranja srebro-dicijanidnog kompleksa (β_2) 18.75, za standardni potencijal srebro-sulfidne elektrode u rastvorima cijanida izračunava se vrednost od -632 mV.

Kada se za izračunavanje ovog potencijala u slučaju na srebro nataložene srebro-sulfidne elektrode u rastvorima cijanida, primeni od nas modifikovana jednačina Sato-a (2), aktiviteti svih jona izraze preko aktiviteta jona srebra, nastalim u procesu formiranja i potom disocijacije srebro-dicijanidnog kompleksa, dobija se sledeća jednačina:

$$E = \frac{E^\circ_{Ag/Ag^+} - \frac{RT}{2} \log K_{Ag_2S} + \frac{RT}{2} \log K^*_{Ag_2S} - E^\circ_{S^{2-}/S}}{2} - RT \log \beta_2 + RT \log a_{Ag(CN)_2^-} - 2RT \log a_{CN^-} \quad (41)$$

iz koje se za Ag/Ag_2S elektrodu u CN^- rastvorima izračunava standardni potencijal takodje od -632 mV.

Ove izračunate vrednosti standardnih potencijala srebro-jodidne odn. srebro-sulfidne elektrode u rastvorima cijanida,

koje su međusobno u dobroj saglasnosti bez obzira na primenjenu jednačinu, trebalo bi da potvrde eksperimentalno dobijeni rezultati.

Izračunavajući standardne potencijale srebro-jodidne i srebro-sulfidne elektrode u rastvorima cijanida, potvrđujemo kroz ova dva izuzetna primera naše ranije saopštene stavove²⁵ o mogućnostima primene Sato-ovog izraza mnogo šire nego što je to, on sam učinio.

3.2.3. Granica detekcije srebro/srebro-halogenidnih i srebro/srebro-sulfidne elektrode

Granica detekcije o kojoj je bilo reči u poglavlju 2.1.6. trebalo bi da pokaže do koje se koncentracije potencijal elektrode pokorava nernstovskoj zavisnosti. Fizički, to znači koncentraciju do koje se metoda direktne potenciometrije može koristiti za određivanje nepoznate koncentracije uzorka, pošto posle granice detekcije počinje povijanje $E/\log c$ krive. Kao što je već rečeno, Morf, Kahr i Simon²⁶ razradili su teoriju po kojoj granicu detekcije određuje rastvaranje teško rastvornog jedinjenja membrane i koncentracija na ovaj način izluženih jona koji su dospeli u rastvor. Ovi autori kao i Buck²⁷ i Pungor i Toth²⁸ došli su do jednačina pomoću kojih se mogu izračunati elektrodni potencijali u odgovarajućim rastvorima uzimajući u obzir i ova dva fenomena. Granica detekcije određena je onom koncentracijom za koju se

potencijal izračunat na osnovu jednačina koje su dali ovi autori, razlikuje od potencijala izračunatog na osnovu Nernst-ove zavisnosti.

U ovom odeljku biće prikazan put izračunavanja potencijala koji odgovara granici detekcije, dok će vrednosti koncentracija koje je odredjuju biti date tabelarno.

Po teoriji koju su dali Morf i saradnici³⁴, donju granicu detekcije odgovora jon-selektivne elektrode odredjuju:

- rastvaranje membrane usled koga u rastvor uz samu površinu membrane dospeva mala koncentracija komponenti membranskog jedinjenja, po jednačini:

$$K_{Ag_n Y} = \frac{a_{Ag^+}^n}{a_{Y^{n-}}} \quad (42)$$

- koncentracija odn. aktivitet defektnih jona srebra koji su zauzimali "intersticijalna" mesta u defektnoj kristalnoj rešetki jedinjenja membrane.

Kada se ova membrana uroni u rastvor, na dodiru faza membrana/rastvor uspostaviće se sledeći odnos:

$$\frac{a_{Ag^+}^n}{a_{Ag^+}} - \frac{r_{Ag^+}}{a_{Ag^+}} - \alpha = n \left(\frac{a_{Y^{n-}}}{a_{Y^{n-}}} - \frac{r_{Y^{n-}}}{a_{Y^{n-}}} \right) \quad (43)$$

gde a označava aktivitet vrste u graničnom sloju membrana/rastvor, r aktivitet vrste u rastvoru i α aktivitet defektnih jona srebra u jedinjenju $Ag_n Y$.

Ako se ova membrana nalazi u rastvoru u kome, u odnosu na membransko jedinjenje nisu prisutni ometajući anjoni, znači u rastvoru primarnog katjona, tada se uspostavlja sledeći odnos:

$$\left(r a_{Y^{n-}} = 0 \right) \quad i a_{Ag^+}^n - r a_{Ag^+}^n - \alpha = n i a_{Y^{n-}} \quad (44)$$

a kada se aktivitet izluženih anjona izrazi preko proizvoda rastvorljivosti, dobija se:

$$i a_{Ag^+}^{n+1} - r a_{Ag^+}^n \quad i a_{Ag^+}^n - \alpha i a_{Ag^+}^n - n K_{Ag_n Y} = 0 \quad (45)$$

Odgovarajuća jednačina koja se odnosi na odsustvo ometajućih katjona, znači na rastvor primarnog anjona, bila bi:

$$\left(r a_{Ag^+}^n = 0 \right) \quad i a_{Ag^+}^n - \alpha = n \left(i a_{Y^{n-}} - r a_{Y^{n-}} \right) \quad (46)$$

odn.

$$n i a_{Y^{n-}}^2 - n r a_{Y^{n-}} \quad i a_{Y^{n-}} - K_{Ag_n Y} + \alpha i a_{Y^{n-}} = 0 \quad (47)$$

Odziv selektivne elektrode, kao što je već rečeno, veoma zavisi od aktiviteta "defektnih" jona srebra i proizvoda rastvorljivosti membranskog materijala pri čemu postoje dva slučaja i to kada je proizvod rastvorljivosti mnogo veći od aktiviteta "defektnih" jona i kada je mnogo manji. Kahr je eksperimentalno utvrdio da je aktivitet "defektnih" jona srebra oko 10^{-6} mol/dm³, pa tako prvi slučaj važi za lakše rastvorna jedinjenja kakvo je npr. srebro-hlorid i eventualno srebro-bromid. Tako:

za $K_{Ag_n Y} \gg L^{n+1}$ kada je $n = 1$ $K_{AgY} \gg L^2$

u rastvoru primarnog katjona (srebra), pošto se aktivitet "defektnih" jona α može zanemariti, aktivitet izluženih jona srebra, na osnovu jednačine (45) kada je $n = 1$ jednak je:

$$a_{Ag^+} = \frac{r a_{Ag^+}^2 + (r a_{Ag^+} + 4 K_{AgY})^{1/2}}{2} \quad (48)$$

Potencijal elektrode u ovom rastvoru izračunava se preko jednačine:

$$E = E^{\circ}_{Ag/Ag^+} + 0.059 \log \frac{r a_{Ag^+}^2 + (r a_{Ag^+} + 4 K_{AgY})^{1/2}}{2} \quad (49)$$

Kada se pak, elektroda nalazi u rastvoru primarnog anjona, aktivitet izluženih anjona, na osnovu jednačine (47) za $n = 1$ jednak je:

$$a_{Y^-} = \frac{r a_{Y^-}^2 + (r a_{Y^-} + 4 K_{AgY})^{1/2}}{2} \quad (50)$$

a elektrodni potencijal izračunava se preko jednačine:

$$E = E^{\circ}_{Y^-/Y} - 0.059 \log \frac{r a_{Y^-}^2 + (r a_{Y^-} + 4 K_{AgY})^{1/2}}{2} \quad (51)$$

Aktivitet "defektnih" jona srebra mnogo je veći od proizvoda rastvorljivosti u slučaju teško rastvornih jedinjenja kakva su srebro-jodid ili još teže rastvoran srebro-

sulfid, pa za njih važi da je:

$$K_{Ag_n Y} \ll \alpha^{n+1}$$

Kada se elektroda sa ovakvim membranskim jedinjenjem uroni u rastvor samo odgovarajućeg katjona, sredjivanjem jednačine (45) i zanemarujući ovoga puta proizvod rastvorljivosti, za aktivitet izluženih katjona dobiće se:

$$i a_{Ag^+} = r a_{Ag^+} + \alpha \quad (52)$$

a potencijal elektrode biće dat jednačinom:

$$E = E^{\circ}_{Ag/Ag^+} + 0.059 \log (r a_{Ag^+} + \alpha) \quad (53)$$

U rastvoru odgovarajućeg anjona, za slučaj ove iste elektrode, aktivitet izluženih anjona biće na osnovu jednačine (47) jednak:

$$i a_{Y^{n-}} = r a_{Y^{n-}} - \alpha/n \quad (54)$$

pa je potencijal elektrode:

$$\text{za } r a_{Y^{n-}} > \alpha/n \quad E = E^{\circ}_{Y^{n-}/Y} - 0.059 \log (r a_{Y^{n-}} - \alpha/n) \quad (55)$$

$$\text{a za } r a_{Y^{n-}} < \alpha/n \quad E = E^{\circ}_{Y^{n-}/Y} - 0.059 \log (\alpha/n - r a_{Y^{n-}}) \quad (56)$$

Kada se na osnovu ovih jednačina izračunaju odgovarajući

potencijali i uporede sa potencijalima dobijenim primenom jednačine (33), granicu detekcije odgovora elektrode odrediće ona koncentracija (aktivitet) jonske vrste pri kojoj ove dve vrednosti neće odgovarati jedna drugoj. U Tabeli VI date su ovim putem izračunate granice detekcije na srebro nataloženih srebro-halogenidnih i srebro-sulfidne elektrode.

Tabela VI Granica detekcije na srebro nataloženih elektroda

primarni jon	Ag^+	Cl^-	Br^-	J^-	S^{2-}
gr. detekcije pX	5-6	4-5	5-6	5-6	5-6

3.3. Aparatura i pribor

Tokom ispitivanja, pri direktnim potenciomtrijskim merenjima i potenciometrijskim titracijama korišćeni su sledeći instrumenti:

- digitalni pH-metar tip MA 5705 proizvodnja "Iskra" (Kranj), opsega merenja od 0 - 14 pH odn. 0 - ± 2000 mV, pomoću koga su ispitivane na srebro nataložene selektivne elektrode i komercijalne elektrode proizvodnje "Radiometer" (Copenhagen).

- digitalni pH-metar tip 701A proizvodnje "Orion" (USA), opsega merenja od 0 - 14 pH i od 0 - ± 2000 mV, pomoću koga su ispitivane komercijalne jon-selektivne elektrode proizvodnje "Orion" (USA).

- digitalna motorna klipna bireta tip E - 415 proizvodnje

"Metrohm" (Herissau), zapremine 10 cm^3 , sa očitavanjem od $0,01 \text{ cm}^3$.

- X-Y pisac tip K201 proizvodnje "Zeiss" (DDR)

- indikatorske elektrode:

a) komercijalne jon-selektivne elektrode:

- "Selectrode" proizvodnje "Radiometer" (Copenhagen)

F1212S Ag_2S - polikristalna disk-membrana

F1042CN AgJ (CN-JSE) - "

- jon-selektivne elektrode proizvodnje "Orion" (USA)

94-17A $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ - polikristalna disk-membrana

94-35A $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{S}$ - "

94-53A $\text{AgJ}/\text{Ag}_2\text{S}$ - "

94-16A Ag_2S - "

94-06A $\text{AgJ}/\text{Ag}_2\text{S}$ (CN-JSE) - "

b) na srebro nataložene elektrode sopstvene izrade:

Ag/AgCl i $\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{S}$

Ag/AgBr i $\text{Ag}/\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{S}$

Ag/AgJ i $\text{Ag}/\text{AgJ}-\text{Ag}_2\text{S}$

$\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$

- referentna elektroda zasićena kalomelova elektroda (ZKE) proizvodnje "Iskra" (Kranj) sa dodatnim KNO_3 /agar-agar sonim mostom.

- metalografski mikroskop tip Me2862/IV proizvodnje

"Reichert" (Austrija).

- spektrofotometar tip "Spekol 10" proizvodnje "Zeiss"

(DDR).

3.4. Reagensi i rastvori

Svi upotrebljeni reagensi (AgNO_3 , KCl , KBr , KJ , $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, KCN , $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, KNO_3 , NaOH , NH_4OH , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , askorbinska kiselina) bili su p.a. čistoće i domaće proizvodnje.

Za pripremanje svih rastvora korišćena je bidestilovana voda.

Jonska jačina svih rastvora halogenida podešavana je $0,1 \text{ mol/dm}^3$ KNO_3 rastvorenim u bidestilovanoj vodi; jonska jačina rastvora sulfida i cijanida podešavana je $0,1$ odn. $0,05 \text{ mol/dm}^3$ NaOH rastvorom.

Standardni rastvori srebra - pripremani su merenjem količine osušenog AgNO_3 koja je potrebna za rastvor koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Ova količina je rastvorena u bidestilovanoj vodi čija je pH vrednost na 3 podešena azotnom kiselinom. Rastvori srebra koncentracije 10^{-2} i 10^{-3} mol/dm^3 dobijeni su desetstrukim sukcesivnim razblaživanjem osnovnog rastvora, rastvorom $0,1 \text{ mol/dm}^3$ KNO_3 pH vrednosti 3. Rastvori nižih koncentracija, pripremani su preko zasićenih rastvora odgovarajućih teško rastvornih soli srebra, Ag_2CrO_4 , AgCl , AgBr , AgI . Ovo stoga, što rastvori tako niskih koncentracija Ag^+ jona ne mogu da budu dobro definisani zbog adsorpcije tih jona na staklu. Preko stehiometrijski izmerenih količina reaktanata, iz vodenih rastvora na toplo da bi se pomogla koagulacija, istaložene su ove teško rastvorne soli srebra, rastvori procedjeni kroz guč, a talozi ispirani bidestilovanom

vodom do prestanka reakcije na Ag^+ jone. Taloci su zatim sušeni preko noći na 120°C , preliveni su $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KNO}_3$ rastvorom i primenjivani tek posle 48 časova da bi se uspostavila ravnoteža. Svi rastvori srebra držani su u mernim balonima obavijenim crnom hartijom, a pri potenciometrijskim merenjima nalazili su se zaštićeni od svetlosti u teflonskim čašama stoga što je adsorpcija Ag^+ jona na teflonu mnogo manja nego na staklu¹⁰⁰. Ovo je i bio razlog zbog koga rastvori srebra koncentracija ispod 10^{-3} mol/dm^3 nisu pravljeni sukcesivnim razblaživanjem, već primenom teško rastvornih jedinjenja koja bi naknadnim rastvaranjem nadoknadila gubitak srebra adsorbovanog na staklu. Rastvori srebra su prema tome imali sledeće p_{Ag} vrednosti: 1,12; 2,12; 3,12; 4,00; 6,25 i 8,16.

Standardni rastvori halogenida - pripremani su merenjem količine osušenog KX (X je hlorid, odn. bromid, odn. jodid) koja je potrebna za rastvor koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ i koja je rastvorena u bidestilovanoj vodi čija je pH vrednost na 3 podešena azotnom kiselinom. Rastvori halogenida stehiometrijskih koncentracija od 10^{-2} do 10^{-6} mol/dm^3 pripremani su počevši od najkoncentrovanijeg, desetstrukim sukcesivnim razblaživanjem $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KNO}_3$ rastvorom čija je pH vrednost podešena na tri azotnom kiselinom. Rastvori su čuvani u mernim balonima nezaštićenim od dnevne svetlosti, a p_X vrednosti ovih rastvora bile su: 1,12; 2,05; 3,02; 4,02; 5,02 i 6,02.

Standardni rastvori sulfida -pripremani su u koncentraciji od 10^{-2} do 10^{-6} mol/dm³. Da bi se u rastvoru obezbedilo samo prisustvo S²⁻ jona odn. da bi se H₂S i HS⁻ vrste izbegle, potrebno je da pH sulfidnih rastvora bude najmanje 12. Na osnovu pH-pS dijagrama čak i pri ovakvoj i višim pH vredostima koncentracija S²⁻ jona u rastvoru ne prelazi 10^{-2} mol/dm³. Pored toga, da bi se izbegla oksidacija sulfida do polisulfida vazдушnim kiseonikom, u rastvoru treba da bude prisutan i neki anti-oksidans kao što je npr. askorbinska kiselina¹⁴⁷. Imajući sve ovo na umu, rastvori sulfida pravljeni su tako što je odmerena količina od 10 mg/cm³ askorbinske kiseline rastvorena u malo bidestilovane vode i titrovana rastvorom 2 g NaOH/dm³ uz staklenu elektrodu, do neutralisanja. Ovaj rastvor, kome je potom dodato 4 g NaOH razblažen je bidestilovanom vodom do litre, čime se dobio 0,1 mol/dm³ rastvor NaOH (pH 13) koji je služio za pravljenje serije sulfidnih rastvora. Odmerena količina prosušenog Na₂S.9H₂O, potrebna za pravljenje 10^{-2} mol/dm³ rastvora, rastvorena je u predhodno napravljenom rastvoru NaOH sa askorbinskom kiselinom. Rastvori ostalih koncentracija pravljeni su desetostrukim sukcesivnim razblaživanjem ovog osnovnog rastvora, takodje rastvorom natrijum-hidroksida i askorbinske kiseline. Standardizacija osnovnog rastvora sulfida izvršena je 0,0623 mol/dm³ AgNO₃. Rastvori ostalih koncentracija pripremani su dnevno po opisanom postupku; pS vrednosti svih rastvora ove serije bile su: 2,45; 3,40; 4,40; 5,40 i 6,40.

Standardni rastvori cijanida - pripremani su merenjem potrebne količine KCN za rastvor koncentracije $3,8 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ što odgovara masenoj koncentraciji od 1000 ppm cijanida. Ova količina KCN rastvorena je u 0,05 mol/dm³ NaOH rastvoru. Cijanidni rastvori koncentracija od $3,8 \cdot 10^{-3}$ do $3,8 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ dnevno su peripremani desetstrukim sukcesivnim razblaživanjem osnovnog (1000 ppm) cijanidnog rastvora serije, rastvorom 0,5 mol/dm³ NaOH. Na ovaj način u svim rastvorima bili su prisutni samo slobodni CN⁻ joni, dok je istovremeno jonska jačina rastvora bila podešena na 0,05 mol/dm³ i pH vrednost na 11,5. Standardni rastvori cijanida, da bi se smanjila adsorpcija na staklenim zidovima, držani su u mernim balonima koji su predhodno cijanidnim rastvorom koji treba razblažiti proprani i prosušeni, kao što to preporučuju Penland i Fischer^{1,2}. Iz istog razloga pri merenjima su korišćeni samo PTFE sudovi. Osnovni cijanidni rastvor standardizovan je 0,0192 mol/dm³ AgNO₃. Izračunate pCN vrednosti standardnih rastvora cijanida su: 1,54; 2,54; 3,54; 4,54 i 5,54.

Standardni rastvori tiouree - pripremani su u opsegu koncentracija od $1,4 \cdot 10^{-2}$ do $1,4 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ desetstrukim sukcesivnim razblaživanjem počevši od najkoncentrovanijeg rastvora, 0,1 mol/dm³ rastvorom NaOH čime je istovremeno izvršena alkalna hidroliza (NH₂)₂CS do slobodnog S²⁻ jona i podešena pH vrednost rastvora kao i njegova jonska jačina. Ovakav rastvor napravljen je rastvaranjem izmerene potrebne količine tiouree u rastvoru hidroksida. Rastvori su imali

sledeće pS vrednosti : 2,87; 3,87; 4,87; 5,87 i 6,87.

Standardni titracioni rastvori srebra - napravljeni su merenjem potrebne količine AgNO_3 za koncentracije 0,0623, odn. 0,0281, odn. 0,0192 mol/dm³, koje su rastvorene u bidestilovanoj vodi bez podešavanja pH vrednosti. Rastvori ovakvih koncentracija napravljeni su stoga što 1 cm³ prvog odgovara količini od 1 mg S^{2-} jona, drugog količini od 1 mg Cl^- jona i trećeg količini od 1 mg CN^- jona.

Piridin-barbiturna kiselina pripremana je tako što je 6 mg barbiturne kiseline preneto u balon od 100 cm³ i dodato tek toliko vode da se sva količina spere u balon. Potom je dodato 30 cm³ piridina i 6 cm³ konc. HCl kiseline i razblaženo do oko 95 cm³. Kada se sve rastvorilo i ohladilo do sobne temperature balon je dopunjen do crte vodom. Ovaj rastvor mora da se drži na hladnom (u frižideru).

3.5. Dobijanje na srebro nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda

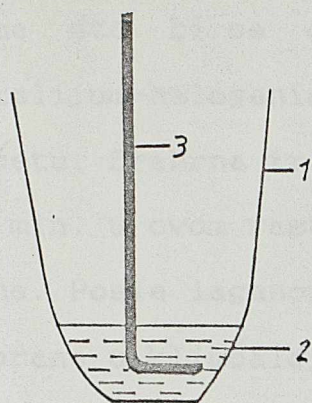
Cilj istraživanja opisanih u ovoj disertaciji bio je ispitivanje karakteristika i mogućnosti primene halogenidnih i sulfidne elektrode dobijenih na što je moguće jednostavniji način, pri laboratorijskim uslovima i praktično bez upotrebe bilo kakve aparature. Postupci koji bi se mogli koristiti za dobijanje na srebro nataloženih elektroda diskutovani su u odeljku 3.1.1., dok će ovde biti opisani načini dobijanja na

srebro nataloženih srebro-halogenidnih i srebro-sulfidnih elektroda koje smo mi razradili.

Srebro-halogenidne kao i srebro-sulfidna elektroda dobijene su prevlačenjem, odredjenim postupkom, srebrne trake koja je služila i kao nosač elektroaktivnog materijala i kao kontakt ovakvih membrane sa kablom instrumenta. Korišćena je traka metalnog srebra čistoće 99,993% dužine 120 mm, širine 5 mm i debljine 1 mm. Ova traka je pre nanošenja elektroaktivne prevlake provlačena kroz slabi oksidacioni plamen Bunzen-ove grejalice da bi se "opustila" (da bi srebro izgubilo žilavost i da bi sagoreli eventualni ostaci, masti posle provlačenja srebra kroz valjke za izvlačenje traka). Posledica ovoga bila je da je srebrna traka dobila finu sitnozrnu površinu što je omogućavalo bolje prijanjanje prevlake. Reagensi koji su korišćeni za dobijanje elektroaktivnog (senzorskog) materijala stapani su u porcelanskom čančetu na jakom oksidacionom plamenu Bunzen-ovog plamenika.

3.5.1. Srebro-halogenidne elektrode

Na srebro nataložene srebro-halogenidne elektrode dobijene su ili termo-hemijskim ili termičkim postupkom na četiri različita načina. U porcelanskom čančetu, u zavisnosti od postupka, stapani su reagensi i u rastop uranjana pripremljena srebrna traka čime je dobijena odgovarajuća jon - selektivna elektroda (slika 8).



1. porcelansko čanče
2. rastop reagensa
3. srebrna traka

Slika 8. Dobijanje nataloženih Ag/AgX elektroda

Postupak A je termo-hemijski postupak i sastojao se u sledećem: približno po 1 g odgovarajućeg kalijum-halogenida i kalijum-nitrata (da bi se snizila tačka topljenja halogenida) koji su predhodno pomešani, zagrejano je u porcelanskom čančetu nešto malo iznad tačke topljenja odn. do oranz-crvenog usijanja. Srebrna traka je zatim držana u rastopu određeno vreme koje je zavisilo od vrste halogenida odn. 15 min u smesi KCl i KNO_3 , 7 min u smesi KBr i KNO_3 i 3 min. u smesi KJ i KNO_3 . Pošto bi se polako ohladila, ovako dobijena srebro/srebro-halogenidna elektroda dva puta bi bila oprana u ključaloj bidestilovanoj vodi, da bi se rastvorio eventualno prisutan kalijum-nitrat i višak halogenida. Metalografski snimci poprečnog preseka ovih elektroda pokazali su da elektrode imaju prevlaku jednake debljine od nekoliko μm i tamnu boju. Ovim postupkom dobijene elektrode pre upotrebe morale su da se nekoliko sati kondicioniraju u bidestilovanoj vodi. Oznaka ovih elektroda je Ag/AgX - A.

Postupak B je termo-hemijski postupak koji se sastojao u tome što bi se stehiometrijska smeša AgNO_3 i odgovarajućeg kalijum-halogenida predhodno dobro promešana, stopila u čančetu. Srebrna traka bi zatim nekoliko puta bila držana 1 do 2 min. u ovom rastopu, da bi se dobila prevlaka jednake debljine. Posle laganog hladjenja i ove elektrode bile bi dva puta prane u ključaloj bidestilovanoj vodi. Na ovaj način dobijene elektrode nisu se morale kondicionirati, a imale su prevlaku debljine oko 0,1 mm i sjajnu ljubičastu boju u sličaju AgCl odn. sjajnu mrku boju za AgBr i sjajnu crnu boju za AgI elektrodu. Oznaka ovog tipa elektroda je $\text{Ag/AgX} - \text{B}$.

Postupak C u suštini je isti kao i postupak B osim što bi se elektrode posle pranja u bidestilovanoj vodi držale nekoliko sekundi u zasićenom rastvoru vodonik-sulfidne vode. Na ovaj način deo srebro-halogenida trebalo bi da se prevede u srebro-sulfid koji bi imao zadatak da zaštiti srebro-halogenid od uticaja svetlosti, a i da poboljša provodljivost. Takodje, elektrode dobijene ovim postupkom nisu morale da se kondicioniraju. Ove elektrode označene su sa $\text{Ag/AgX(Ag}_2\text{S)} - \text{C}$.

Postupak D je takodje termički i sastojao se u sledećem: odgovarajući srebro-halogenid taložen je na toplo iz vodenih rastvora jednakih zapremina $0,1 \text{ mol/dm}^3$ srebro-nitrata i kalijum-halogenida u prisustvu nekoliko grama čvrstog KNO_3 kao koagulansa. Ovako dobijeni talozi cedjeni su kroz G-4 guč, a zatim u guču ispirani bidestilovanom vodom u kojoj je rastvoren kalijum-nitrat (da

bi se sprečila peptizacija) do izostanka reakcije na halogenidni jon. Kada je talog dobro ispran, guč se napuni zasićenim rastvorom vodonik-sulfidne vode i pri najblažem vakuumu pusti da ovaj rastvor prolazi kroz talog čime se izvrši delimična konverzija srebro-halogenida u srebro-sulfid. Pošto se talog preko noći osuši na 80°C , usitnjen je u ahatnom avanu. Talog bi zatim bio stopljen u porcelanskom čančetu, a srebrna traka nekoliko puta uranjana tokom 1 do 2 sekunde u rastop. Ovim postupkom dobijene $\text{Ag}/\text{AgX}-\text{Ag}_2\text{S}$ elektrode imale su sjajnu crnu prevlaku debljine 0,1 mm i nisu morale da se kondicioniraju pre upotrebe. Ovaj tip elektroda označen je kao $\text{Ag}/\text{AgX}-\text{Ag}_2\text{S} - \text{D}$.

Električna otpornost ovih elektroda izmerena uobičajenim postupkom iznosila je nekoliko stotina $\text{K}\Omega$ što je značilo da za vezu sa mernim instrumentom nije potrebno primeniti koaksijalni kabl.

3.5.2. Srebro-sulfidna elektroda

Ova elektroda dobijena je termo-hemijskim postupkom, odn. sulfidizacijom srebrne trake u parama stopljenog sumpora, i to na dva načina.

Postupak E sastojao se u tome da se sumpor stopi i zapali u porcelanskom čančetu, a zatim bi se u intenzivnim parama sumpora držala pripremljena srebrna traka do prestanka promene boje prevlake. Ovako dobijena elektroda bi se zatim polako ohladila a tamna crna prevlaka bi se do sjaja istrlijala

filter papirom. Ove elektrode označene su sa $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S} - \text{E}$.

Postupak F razlikuje se od predhodnog u toliko što se ne dozvoljava da se sumpor upali. Naime srebrna traka drži se u jedva vidljivim parama tek stopljenog sumpora koji ne gori, tokom 1 do 2 min. čime se postiže lagana sulfidizacija. Sjajna tamna prevlaka dobija se takodje trljanjem filter papirom. Oznaka ovih elektroda je $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S} - \text{F}$.

U slučaju potrebe za intervencijom zbog oštećene, inače kompaktne sulfidne prevlake, elektroda se jednostavno revitalizuje na sledeći način: zagrevanjem u malom Bunsen-ovom plamenu (bez stapanja srebra!), sulfidna prevlaka se potpuno ukloni, a ponovna sulfidizacija iste srebrne trake, izvede se kako je maločas opisano.

Bilo koju od srebro-sulfidnih elektroda nije trebalo kondicionirati pre upotrebe.

Električna otpornost i kod ovih elektroda iznosila je nekoliko stotina $\text{K}\Omega$ pa se ni kod njih ne mora da primeni koaksijalni kabl za vezu sa instrumentom.

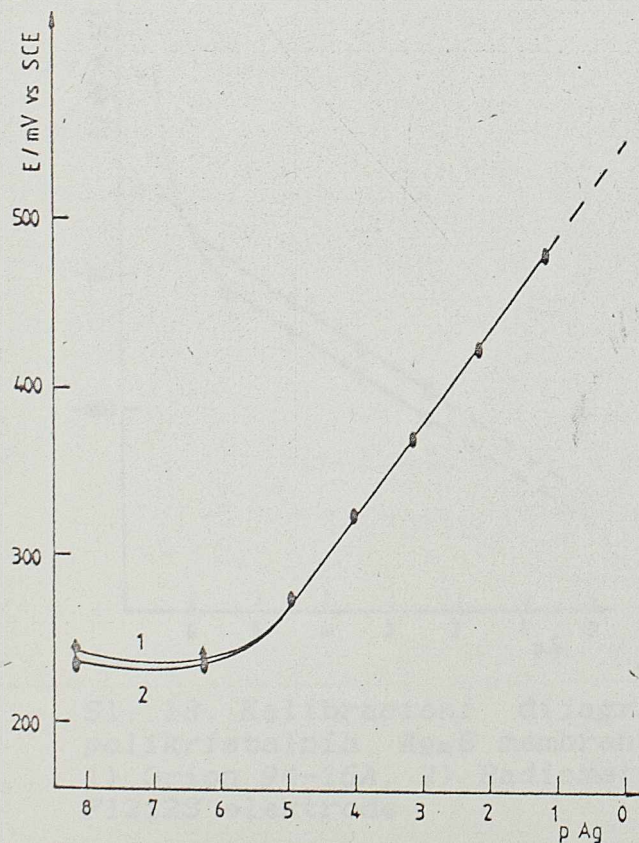
3.6. Ispitivanja karakteristika i ponašanja na srebro nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda

Ova ispitivanja obuhvataju provere svih serija standardnih rastvora (srebra, halogenida, sulfida i cijanida) odgovarajućim komercijalnim elektrodama, ispitivanje poroznosti dobijenih na srebro nataloženih elektroda kao i

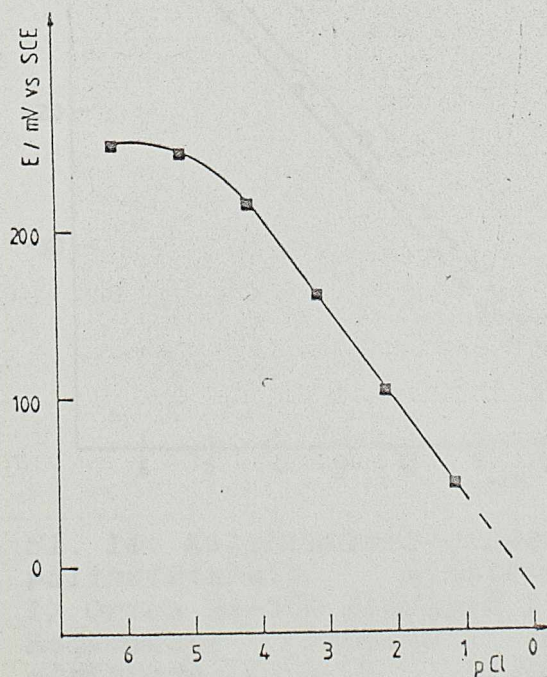
ispitivanje ponašanja ovih elektroda u proverenim standardnim rastvorima pri direktnoj potenciometriji i potenciometrijskim titracijama.

3.6.1. Provera standardnih rastvora

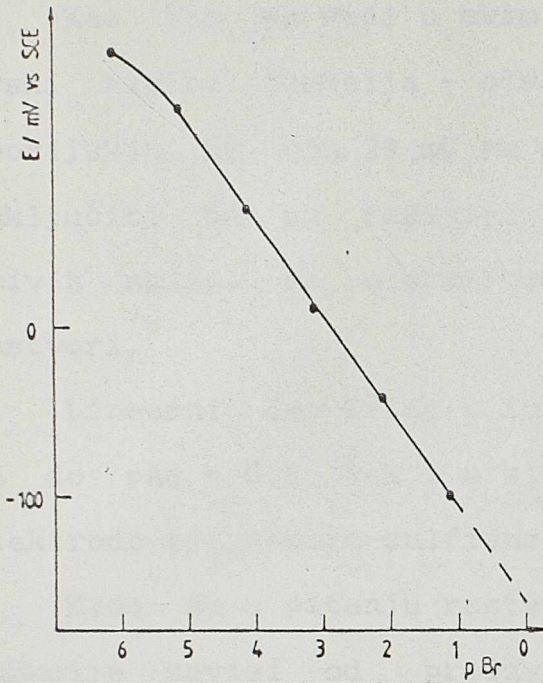
Da bi se proverila ispravnost naših na srebro nataloženih halogenidnih i sulfidne elektrode dobijenih različitim postupcima, bilo je potrebno raspolagati zaista sigurnim serijama standardnih rastvora srebra, hlorida, bromida, jodida, sulfida i cijanida. Stoga, svi ovi rastvori su provereni snimanjem kalibracionih dijagrama primenjujući odgovarajuće komercijalne elektrode Orion-ove i Radiometer-ove proizvodnje. Ovi dijagrami prikazani su na slikama 9-14.



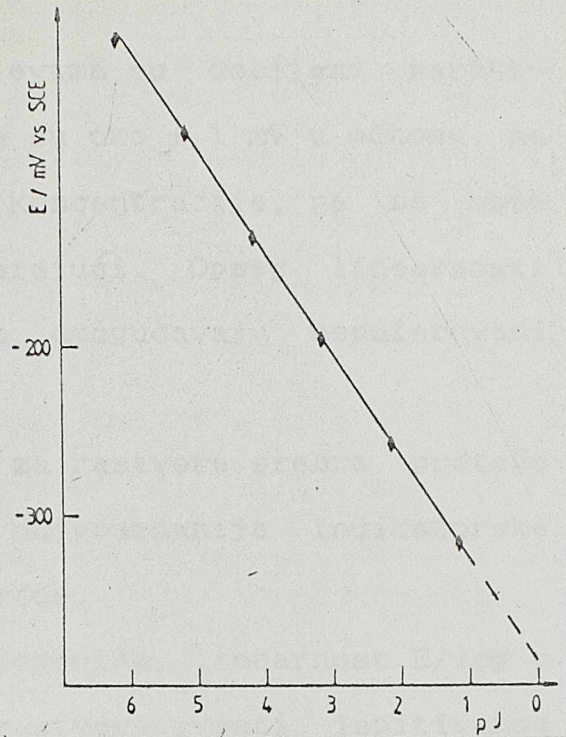
S1. 9. Kalibracioni dijagrami polikristalnih Ag_2S membrana:
1) Orion 94-16A, 2) Radiometer F1212S



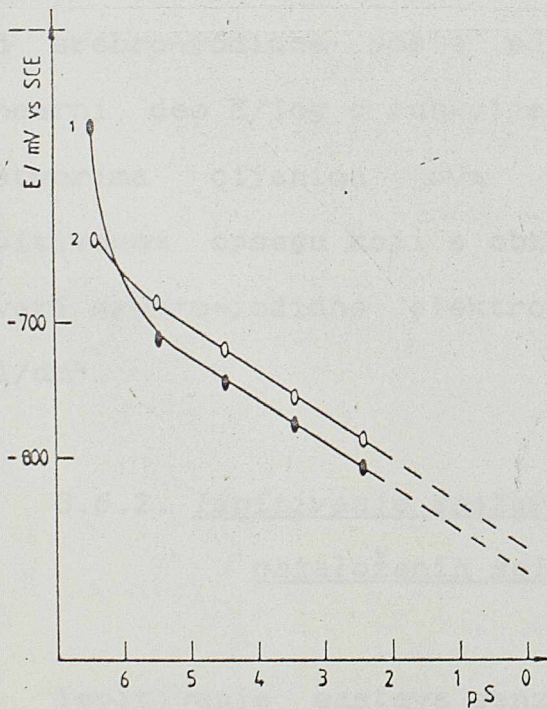
S1. 10. Kalibracioni dijagrami Orion-ove polikristalne 94-17A $AgCl/Ag_2S$ elektrode



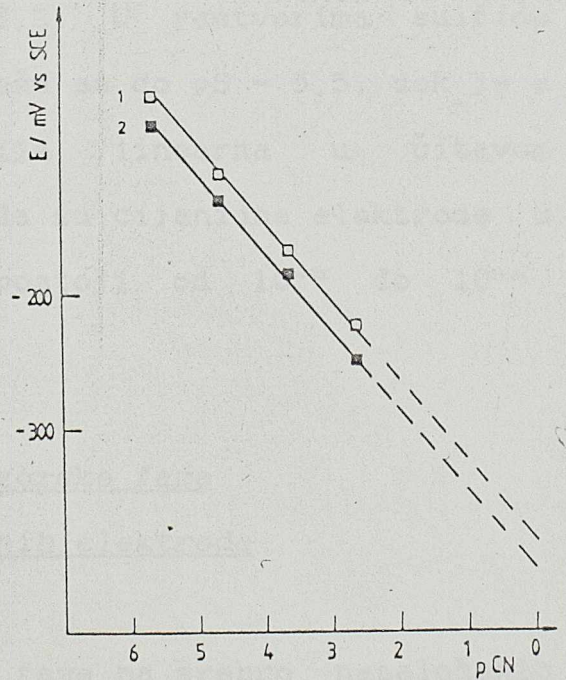
S1. 11. Kalibracioni dijagram Orion - ove polikristalne 94-35A AgBr/Ag₂S elektrode



S1. 12. Kalibracioni dijagram Orion - ove polikristalne 94-53A AgJ/Ag₂S elektrode



S1. 13. Kalibracioni dijagram polikristalnih Ag₂S membrana: 1) Orion 94-16A, 2) Radiometer F1212S elektrode



S1. 14. Kalibracioni dijagram polikristalnih elektroda: 1) Orion 94-06A AgJ/Ag₂S i 2) Radiometer F1042CN AgJ elektrode

Kao što se vidi u svim slučajevima su dobijeni nernstovski nigibi funkcija - odstupanja su oko ± 1 mV u odnosu na teorijskih 59 odn. 29 mV po dekadi koncentracije, pa se može zaključiti da su rastvori odgovarajući. Opseg linearnosti krivih nalazi se u granicama koje omogućavaju nepuferovani rastvori.

Linearni deo $E/\log c$ funkcije za rastvore srebra proteže se do $pAg = 5,5$, čak i u slučaju najpouzdanije indikatorske elektrode tj. srebro-sulfidne elektrode.

Kada su u pitanju rastvori halogenida, linearnost $E/\log c$ funkcije zavisi od proizvoda rastvorljivosti ispitivanog halogenida. Tako, kod srebro-hloridne elektrode zakrivljenje počinje posle $pCl = 4,5$, kod srebro-bromidne posle $pBr = 5$, a kod srebro-jodidne posle $pJ = 5,5$. U rastvorima sulfida linearni deo $E/\log c$ funkcije proteže se do $pS = 5,5$, dok je u rastvorima cijanida ova funkcija linearna u čitavom ispitivanom opsegu koji s obzirom da su cijanidne elektrode u stvari srebro-jodidne elektrode, postoji od 10^{-25} do 10^{-4} mol/dm³.

3.6.2. Ispitivanje sastava senzorske faze nataloženih selektivnih elektroda

Ispitivanje sastava senzorske faze na srebro nataloženih selektivnih elektroda izvršeno je na dva načina. Za $Ag/Ag_2S - F$ elektrodu, dobijenu sulfidizacijom srebrne trake u parama stopljenog sumpora u atmosferi vazduha, sastav

senzorske faze odredjen je difrakcijom X - zraka. Sastav senzorskih faza nataloženih halogenidnih elektroda Ag/AgX-Ag₂S - D tip, ispitivan je analitičkim putem. Kako se ove elektrode dobijaju prevlačenjem traka metalnog srebra rastopom smeše odgovarajućeg srebro-halogenida i srebro-sulfida, predhodno staložene iz vodenih rastvora pri čemu je talog osušen i isitnjen, odgovarajućim reagensima tretiran je i ovako dobijeni senzorski prah i rastop tog praha. Po oko 100 mg praha odn. rastopa tretirano je tokom 30 min. na toplo azotnom kiselinom 1:2 u kojoj je trebalo da se rastvori srebro-sulfid. Ostatak posle rastvaranja tretitan je u slučaju srebro-hloridne elektrode rastvorom amonijaka 1:1, a u slučaju srebro-jodidne elektrode toplim koncentrovanim rastvorom tiosulfata posle čega je izdvojeni srebro-sulfid odvojen cedjenjem, a filtratu dodat višak hlorne vode da bi se ispitalo prisustvo jodida.

3.6.3. Ispitivanje poroznosti nataloženih selektivnih elektroda

Da bi bilo koja jon-selektivna elektroda dobro funkcionisla (odn. pokazivala odgovarajući nagib i linearnost E/log c krive) i davala brz, stabilan i reproduktivan potencijalski odgovor, njena elektroaktivna membrana mora da bude neporozna. Zato su u odnosu na poroznost ispitivane i elektroaktivne prevlake na srebro nataloženih elektroda i to u zavisnosti od toga da li su bile u pitanju halogenidne ili sulfidna elektroda, na dva različita načina. Srebro-

halogenidne elektrode ispitivane su u oksidujućoj sredini praćenjem promene potencijala sa vremenom u 0,01 mol/dm³ rastvoru KMnO₄ (pH 0) kao i posmatranjem prevlake pod metalografskim mikroskopom. Naime, sva četiri tipa ovih elektroda odmah po dobijanju, spregnute sa referentnom elektrodom držane su nekoliko minuta u pomenutom rastvoru permanganata i prapene su eventualne promene potencijala sa vremenom upotrebljavajući kao merni instrument, potenciometrijski X - Y pisač. Elektrode su potom bile duže vreme upotrebljavanje za snimanje kalibracionih dijagrama u rastvorima odgovarajućih halogenida, da bi zatim bile ponovo podvrgnute permanganatnom testu na upravo opisani način. Slično ovome, metalografska ispitivanja elektroda provedena su pre i posle duže upotrebe u rastvorima odgovarajuće jonske vrste.

Srebro-sulfidne elektrode ne smeju se koristiti u oksidujućim sredinama da ne bi došlo do razgradnje ovog jedinjenja, pa su one ispitivane samo metalografski.

3.6.4. Ispitivanje ponašanja nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda u čistim sistemima

Ispitivanje ponašanja svih dobijenih na srebro nataloženih elektroda u čistim sistemima vršeno je primenom direktne potenciometrije i potenciometrijskih titracija, a poredjeno je sa ponašanjem odgovarajućih komercijalnih polikristalnih disk-elektroda Orion-ove i Radiometer-ove

proizvodnje. Ovo stoga, što se naša pretpostavka o sličnosti morfologije elektroda dobijenih iz rastopa i polikristalnih disk-membrana u odnosu na druge tipove selektivnih elektroda, činila logičnom i verovatnom.

3.6.4.1. Odziv elektrode u rastvorima srebrovih jona

Na srebro nataložene srebro-halogenidne elektrode kao i srebro-sulfidna elektroda zbog srebra kao katjonske komponente senzora, trebalo bi da pokazuju zavisnost potencijala i sa promenom koncentracije jona srebra u rastvoru. Zato su sve naše elektrode ispitane snimanjem kalibracionih dijagrama u rastvorima srebra, a njihovo ponašanje upoređeno je sa ponašanjem svih odgovarajućih komercijalnih Orion-ovih elektroda u tim istim rastvorima.

3.6.4.2. Odziv elektrode u rastvorima halogenida

Na srebro nataložene srebro-halogenidne elektrode ispitane su direktnom potenciometrijom u odgovarajućim standardnim rastvorima halogenida i dobijeni rezultati upoređeni su sa ponašanjem odgovarajućih Orion-ovih elektroda. Ponašanje ovih elektroda provereno je i pri potenciometrijskim titracijama čistih rastvora kalijum - halogenida. Tako je 1,00 cm³ 0,0351 mol/dm³ rastvora KCl, odn 1,00 cm³ 0,0323 mol/dm³ rastvora KJ u oba slučaja razblaženih do 50 cm³ bidestilovanom vodom, titrovano 0,0281 mol/dm³ rastvorom AgNO₃.

3.6.4.3. Odziv elektrode u rastvorima sulfida

Srebro/srebro-sulfidne elektrode ispitane su direktnom potenciometrijom u seriji standardnih rastvora sulfida i potnciometrijskim titracijama pri standardizaciji rastvora sulfida. Zapremina od 5.00 cm³ oko 0,02 mol/dm³ rastvora Na₂S razblažena je do 50 cm³ 0,1 mol/dm³ rastvorom NaOH i titrovana 0,0623 mol/dm³ rastvorom AgNO₃. Ponašanje elektroda upoređeno je sa ponašanjem Orion-ove kao i Radiometer-ove srebro-sulfidne elektrode.

3.6.4.4. Odziv elektrode u rastvorima cijanida

U rastvorima cijanida ispitane su sve na srebro nataložene elektrode koje bi trebalo da pokazuju cijanidni odgovor odn. i srebro/srebro-jodidna i srebro/srebro-sulfidna elektroda. Zbog svoje specifičnosti ove elektrode ispitivane su na više načina. Tako je jodidna elektroda korišćena za snimanje kalibracionih dijagrama u seriji standardnih cijanidnih rastvora i pri potenciometrijskim titracijama 1,00 cm³ oko 0,01 mol/dm³ rastvora cijanida (razblaženog do 50 cm³ 0,05 mol/dm³ rastvorom NaOH) rastvorom 0,0192 mol/dm³ AgNO₃. Posmatranjem pod metalografskim mikroskopom pre i posle ovakve upotrebe ove elektrode, praćena je njena cijanidna korozija. Sa druge strane, srebro-sulfidna elektroda ispitana je snimanjem kalibracionih dijagrama u seriji standardnih rastvora cijanida, pri standardizaciji rastvora cijanida kao i pri

odredjivanju sub-ppm količina cijanida u čistim rastvorima metodom standardnog dodatka. Zapremina od 2,00 cm³ približno 100 ppm rastvora cijanida razblažena do 50 cm³ 0,05 mol/dm³ rastvorom NaOH, titrovana je uz ovu elektrodu 0,0192 mol/dm³ rastvorom AgNO₃. Sub-ppm količine cijanida odredjivane su u različitim zapreminama 10 ppm CN⁻ rastvora razblaženih istim hidroksidom do 55,00 cm³ (sa 5 cm³ ispran je merni balon od 50 cm³ u kome je cijanid razblažen) posle dodatka 0,2 do 0,5 cm³ standardnog 896 ppm rastvora KCN. Pri ovim ispitivanjima kao poredbene, korišćene su odgovarajuće polikristalne elektrode Orion-ove i Radiometer-ove proizvodnje. Cijanidna korozija srebro/srebro-sulfidne elektrode praćena je kako posmatranjem elektrode pod metalografskim mikroskopom, tako i snimanjem kalibracionih dijagrama posle 24-časovnog držanja elektrode u 1000 ppm CN⁻ rastvoru.

Predhodna ispitivanja poroznosti odn. neporoznosti i ponašanja u čistim rastvorima na srebro nataloženih halogenidnih i sulfidne elektrode pokazala su da je za halogenidne elektrode najpouzdaniji tip D (taloženje elektroaktivnog materijala iz vodenih rastvora i prevlačenje Ag trake rastopom ovog), a za sulfidnu elektrodu tip F (prevlačenje Ag trake u jedva vidljivim parama stopljenog sumpora bez pojave plamena).

3.7. Ispitivanje mogućnosti primena na srebro nataloženih elektroda

Posto je ispitano ponašanje nataloženih srebro/srebro-halogenidnih i srebro/srebro-sulfidne elektrode u čistim rastvorima pokušalo se sa primenom ovih elektroda u realnim sistemima. Tako je odredjivan sadržaj hlorida u raznim vodama i crnom lugu pri proizvodnji celuloze, sadržaj sulfida u sumporovitoj banjskoj vodi i tiourei kao i sadržaj cijanida u pigmentu senila za oči i istrošenom rastvoru galvanskog kupatila za prevlake zlata.

3.7.1. Odredjivanje sadržaja hlorida u vodama i crnom lugu

a) razne vode

Sadržaj hlorida odredjivan je u neprečišćenoj vodi reke Save, u vodi jednog brdskog bunara i u vodovodskoj vodi. Primenjene su obe potenciometrijske tehnike: direktno merenje i titracija, kao i klasična metoda po Mohr-u (argentometrijska titracija uz hromat kao indikator). Prvobitna pH vrednost voda od 6,8 do 7,5 dodatkom azotne kiseline svedena je na vrednost 3, sem u slučaju primene hromata.

Pri direktnim potenciometrijskim merenjima zapremine od 100,00 cm³ ispitivane vode dodato je 0,8 g čvrstog kalijum-nitrata da bi se jonska jačina dovela na vrednost 0,1 čime je sastav rastvora izjednačen sa serijom standardnih rastvora hlorida. Kao krajnja, prihvaćena je srednja vrednost

tri uzastopna merenja potencijala. Iz kalibracionog dijagrama serije standardnih rastvora hlorida očitana je pCl vrednost ispitivanog rastvora, ova preko faktora aktiviteta preračunata na stehiometrijsku koncentraciju i najzad rezultat izražen kao ppm koncentracija hlorida.

Potenciometrijska titracija je vršena primenom $0,0281 \text{ mol/dm}^3$ rastvora srebro-nitrata. Potrebno je napomenuti da je neprečišćena savska voda, u slučajevima kada se titracija vrši uz hromat kao indikator, ostavljena da stoji nekoliko dana kako bi se talog slegao. Medjutim i dalje je ostajala primetno obojenom što je, razume se, pričinjavalo određene smetnje. Titruje se po $100,00 \text{ cm}^3$ ispitivane vode, a titracioni rastvor srebra ($0,0281 \text{ mol/dm}^3$) dodaje se lagano i u jednakim malim porcijama sve do skoka potencijala, a potom još nekoliko takvih porcija u višku.

Kao indikatorske elektrode korišćene su nataložena $Ag/AgCl-Ag_2S$ - D tip i Orion-ova 94-17A $AgCl/Ag_2S$ polikristalna-disk elektroda.

b) crni lug proizvodnje poluceluloze

Crni lug je produkt prerade drvene mase pri dobijanju celuloze. To je gusta crna smeša izdvojenih neceluloznih organskih materija. Ova smeša se u najvećoj meri sastoji iz lignina (glavnog sastojka biljne sirovine koga treba odvojiti od celuloze) i hemikalija koje se koriste u preradi drveta (Na_2CO_3 i Na_2SO_3). Da bi mogao da se "spali" odn. oksiduje crni lug ne sme da sadrži više od 0,7 % hlorida u odnosu na "suvi lug". U fabrici za proizvodnju celuloze pokušalo se sa

promenom nekih uslova u procesu proizvodnje, da sadržaj hlorida u crnom lugu bude što manji. Tako smo od ove fabrike dobili tri različita crna luga u kojima je trebalo odrediti sadržaj hlorida.

Pri ovim odredjivanjima korišćene su metoda standardnog dodatka i argentometrijske titracije primenom nataložene Ag/AgCl-Ag₂S - D elektrode kao i argentometrijska potenciometrijska titracija uz istu elektrodu.

Pre analiziranja, svaki uzorak je oksidisan na sledeći način: zapremeni od 2,00 cm³ uzorka u časi od 100 cm³ dodata je mala količina 30 % vodonik-peroksida, a zatim i oko 1 g NaOH. Rastvor je ostavljen da se zagreje uz povremeno dodavanje iste količina vodonik-peroksida sve dok stvorena pena mrko-žute boje nije potpuno izbledela. Rastvor je, pošto se ohladio, neutralisan azotnom kiselinom, viškom ove kiseline pH je podešeno na 3, a zatim je prenet u merni balon od 100 cm³ i razblažen destilovanom vodom do marke.

Primena metode standardnog dodatka sastojala se u tome da se zapremeni od 100,00 cm³ oksidisanog crnog luga doda 0,1 cm³ rastvora hlorida koncentracije 1000 ppm. Elektrodni potencijal je očitavan pre i posle ovog dodatka, a količina hlorida izračunavana primenom jednačina (18) i (19).

Zapremina od 100,00 cm³ oksidisanog crnog luga titrovana je uobičajenim postupkom 0,0282 mol/dm³ rastvorom AgNO₃ uz nataloženu Ag/AgCl-Ag₂S elektrodu do skoka potencijala.

3.7.2. Odredjivanje sadržaja sulfida u banjskoj vodi i tiourei

a) banjska voda

Odredjivan je sadržaj sulfida u sumporovitoj vodi Brestovačke banje. Primenjene su direktna potenciometrija, potenciometrijske titracije i metoda standardnog dodatka, a kao indikatorske elektrode nataložena Ag/Ag₂S - F tip i Orion-ova 94-16A Ag₂S polikristalna - disk elektroda.

Da bi se sačuvao nivo sulfida koji je trebalo odrediti, pH vrednost vode od 6 podešena je dodatkom NaOH na 11 - 12 odmah po uzorkovanju. Analiza ovog uzorka izvršena je posle sat vremena pošto je pH rastvora sada podešeno na 13 rastvorom natrijum-hidroksida.

Postupak odredjivanja sulfida direktnom potenciometrijom isti je kao i u slučaju hlorida.

Kod potenciometrijskih titracija titrovano je po 50,00 cm³ banjske vode 0,0623 mol/dm³ AgNO₃ rastvorom do skoka potencijala. Ovoga puta srebro-nitrat nije dodavan u višku pošto bi se trošio i na višak hidroksida.

Kao i u slučaju odredjivanja hlorida, i ovde da bi se primenila metoda standardnog dodatka potrebno je dnevno kalibrisati elektrode. Naime, dodatak dovoljno koncentrovanog rastvora standarda treba da promeni potencijal elektrode u ispitivanom rastvoru tako da dodje u pravolinijski deo E/pS krive. Zato je zapremini od 100,00 cm³ banjske vode dodat 1,0 cm³ 319 ppm (0,01 mol/dm³) rastvora sulfida, a

količina sulfida izračunavana primenom jednačina (18) i (19).

b) tiourea

Pri odredjivanju rastvora tiouree primenjene su direktna potenciometrija u seriji standardnih rastvora, potenciometrijske titracije srebro-nitratom kao i jodometrijska titracija kojom se ovo jedinjenje odredjuje po postupku opisanom u Merck-ovom priručniku¹⁴⁷. Kao indikatorske elektrode pri potenciometrijskim merenjima korišćene su nataložena Ag/Ag₂S - F tip i Radiometer-ova polikristalna F1212S Ag₂S disk elektroda.

Potenciometrijska titracija vršena je primenom 0,0623 mol/dm³ AgNO₃ rastvora. Titrovane su zapremine od po 50,00 cm³ rastvora u kome se nalazilo 2,1328 mg tiouree, a čija je pH vrednost podešena natrijum-hidroksidom čime je izvršena njena alkalna hidroliza uz oslobađanje slobodnih S²⁻ jona.

Jodometrijska titracija vrši se tako što se oko 0,5 g tiouree rastvori u vodi i razblaži do 500 cm³. U 10,00 cm³ ovog rastvora doda se 20 cm³ 1 mol/dm³ NaOH, 50 cm³ vode i 25,00 cm³ 0,05 mol/dm³ rastvora joda. Posle 10 min. doda se 15 cm³ HCl (sp.mase 1,124 do 1,126) i posle daljih 2 min., višak dodatog rastvora joda titruje se standardnim 0,0693 mol/dm³ rastvorom Na₂S₂O₃ uz skrob kao indikator.

3.7.3. Odredjivanje sadržaja cijanida u pigmentu senila za oči i rastvoru galvanskog kupatila

a) pigment senila za oči

Odredjivan je sadržaj viška (nevezanih) cijanida u pigmentu senila za oči koji proizvodi jedna naša fabrika. Sastav uzorka je gvozdje(III)-amonijum-heksacijano-ferat(II) sa različitim puniocima koji predstavljaju fabričku tajnu, mada se zna da je u najvećoj meri zastupljen natrijum-oksalat. Pri ovom odredjivanju primenjena je metoda standardnog dodatka, a kao indikatorske elektrode korišćene su nataložena Ag/Ag₂S - F tip i Orion-ova 94-16A Ag₂S polikristalna - disk elektroda. Primena ove metode zahtevala je dnevnu kalibraciju elektroda.

Pripremanje uzoraka pigmenta senila za oči, radjeno je po uputstvu Thieman-a i saradnika¹⁷ koji u ove svrhe, naročito preporučuju spektrofotometrijsku i potenciometrijsku (JSE) metodu.

Za spektrofotometrijsko odredjivanje, ~1,0000 g uzorka preliiven je sa 20,00 cm³ destilovane vode i energično mešan 30 min na magnetnoj mešalici. Procedjeno je oko 10 cm³ bistre tečnosti i alikvot od 5,00 cm³ prenešen u merni balon u kome se nalazilo 15 cm³ 0,25 mol/dm³ NaOH. Ovom rastvoru se sada, brzo i uz mešanje doda 15 cm³ 1 mol/dm³ Na₂HPO₄, 2 cm³ 1% hloramina - T i 5 cm³ sveže pripremljene piridin-barbiturne kiseline. Ovako pripremljeni uzorak razblaži se vodom do 50 cm³, promeša,

a transparentiju pri talasnoj dužini od 578 nm neophodno je pročitati posle 10 ± 1 min. od dodatka poslednjeg reagensa. Količina cijanida određuje se iz kalibracionog dijagrama serije standardnih cijanidnih rastvora sa 0; 0,5; 2,0; 4,0 i 6,0 $\mu\text{g CN}^-$.

Pripremanje uzoraka za potenciometrijsku metodu standardnog dodatka mnogo je jednostavnije. Naime, slobodni cijanid iz tačno izmerenog pigmenta boje za oči (oko 1 g) ekstrahuje se sa 20,00 cm^3 destilovane vode mešanjem u PTFE časi magnetskom mešalicom tokom 30 min. Rastvor se procedi u balon od 50 cm^3 koji je predhodno ispran 0,1 ppm CN^- rastvorom i dobro ocedjen. Filtrat, kome se doda zrno NaOH da bi se podesila pH vrednost i jonska jačina, razblaži se vodom do crte. Pošto se rastvor dobro promeša, preruči se u PTFE času koja je takodje predhodno proprana istim rastvorom cijanida kao i balon i dobro ocedjena. Balon se isplakne sa 5,00 cm^3 destilovane vode koja se takodje preruči u času. Ovoj zapremini od 55 cm^3 doda se 0,50 cm^3 standardnog (u našem slučaju 8,96 ppm) rastvora cijanida. Potencijal se očitava pre i posle dodatka ovog standardnog rastvora. Izračunavanje ppm sadržaja cijanida u ovom pigmentu vršeno je takodje primenom jednačina (18) i (19).

Da bi se proverio ovaj postupak uradjene su probe i sa cijanidom posebno dodatim u talog pigmenta iz koga se predhodnom ekstrakcijom izdvojio slobodni cijanid. Razume se, pri izračunavanju je uzeta u obzir zapremina dodatog čistog

rastvora.

b) rastvor delimično istrošenog galvanskog kupatila za prevlake zlata

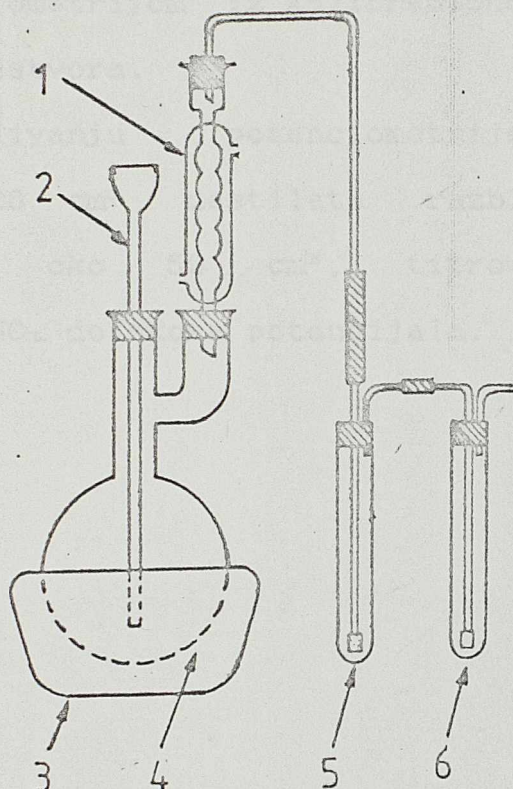
U nerazotrovljenom rastvoru galvanskog kupatila za prevlake zlata jedne naše zlatare, posle izdvajanja ovog metala iz $K_3[Au(CN)_4]$, trebalo je odrediti sadržaj slobodnih i ukupnih cijanida. Slobodni cijanidi određivani su potenciometrijskom titracijom i metodom standardnog dodatka, dok je sadržaj ukupnih cijanida određen direktnom potenciometrijom i potenciometrijskom titracijom. I kod ovog uzorka, kao i kod predhodnog, indikatorske elektrode bile su nataložena Ag/Ag_2S - F elektroda i Orion-ove 94-16A Ag_2S kao i 94-06A AgJ/Ag_2S polikristalne - disk elektrode.

Dobijeni rastvor imao je pH vrednost 11, što je značilo da je to alkalno kupatilo koje se već po mirisu osećalo na amonijak, a što je opet označavalo degradaciju cijanidnog kompleksa zlata. Za određivanje slobodnih cijanida potenciometrijskom titracijom, zapremina od $1,00 \text{ cm}^3$ ovog rastvora razblažena je na oko 50 cm^3 , $0,05 \text{ mol/dm}^3$ NaOH rastvorom, i titrovana $0,0192 \text{ mol/dm}^3$ srebro-nitratom do skoka potencijala.

Metoda standardnog dodatka $0,1 \text{ cm}^3$ (u našem slučaju 896 ppm) rastvora cijanida primenjena je za određivanje slobodnih cijanida u zapremini od 50 cm^3 hiljadu puta razblaženog originalnog rastvora kupatila. Razblaživanje je vršeno istim rastvorom NaOH kao i kod potenciometrijskih

titracija.

Ukupni cijanidi određivani su posle destilacije rastvora originalnog kupatila (slika 15.).



Slika 15. Shema aparature za destilaciju cijanida: 1) hladnjak
2) kapalica; 3) grejač; 4) destilacioni balon; 5) i 6)
apsorber 1 i 2.

Destilisano je $5,00 \text{ cm}^3$ rastvora razblaženih do oko
 50 cm^3 $0,05 \text{ mol/dm}^3$ natrijum-hidroksidom. Pre
pocetka zagrevanja, rastvoru je kap po kap dodato 60 cm^3
 H_2SO_4 1:1, a zatim je ova ukupna zapremina zagrevana
60 min. Destilat je pri niskom vakuumu (nekoliko mehura
 HCN/s), hvatan u dve serijski vezane ispiralice napunjene sa
po 40 cm^3 1 mol/dm^3 rastvora NaOH . Destilacija je
nastavljena jos oko 30 min. po prestanku zagrevanja. Po

završetku destilacije, destilati su kvantitativno prebačeni u balon od 100 cm^3 i razblaženi 0,05 mol/dm^3 NaOH rastvorom do crte. Ukupni sadržaj cijanida odredjen je direktnom potenciometrijom iz kalibracionog dijagrama serije standardnih CN^- rastvora.

Pri odredjivanju potenciometrijskim titracijama, zapremina od 1,00 cm^3 destilata razblažena rastvorom 1 mol/dm^3 NaOH do oko 50 cm^3 , titrovana je rastvorom 0,0192 mol/dm^3 AgNO_3 do skoka potencijala.

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati

- 4.1. Karakteristike i ponašanje nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda
 - 4.1.1. Sastav senzorske faze nataloženih selektivnih elektroda
 - 4.1.2. Poroznost nataloženih selektivnih elektroda
 - 4.1.3. Ponašanje nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda u čistim sistemima
 - 4.1.4. Standardni potencijali i granice detekcije nataloženih selektivnih elektroda
- 4.2. Primena nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda
 - 4.2.1. Odredjivanje sadržaja hlorida
 - 4.2.2. Odredjivanje sadržaja sulfida
 - 4.2.3. Odredjivanje sadržaja cijanida

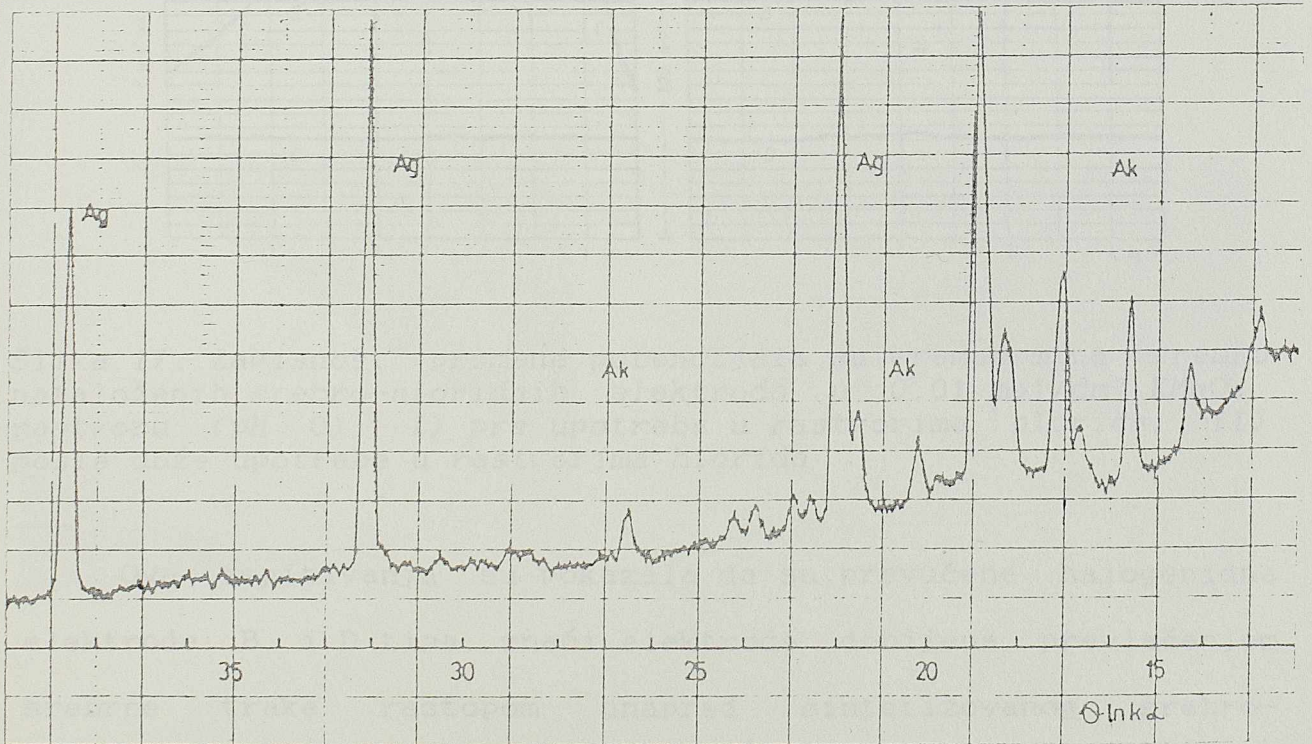
4.1. Karakteristike i ponašanje na srebro nataložених halogenidnih i sulfidnih elektroda

4.1.1. Sastav senzorske faze nataložених selektivnih elektroda

Sastav senzorskog praha, koji se prevodi u rastop da bi se njime prevukla srebrna traka kod dobijanja $\text{Ag}/\text{AgX}-\text{Ag}_2\text{S}$ - D nataložених elektroda ispitivan je analitičkim postupcima. Tako se tretiranjem ovog praha azotnom kiselinom tokom 30 min. potpuno rastvorila srebro-sulfidna komponenta, a preostali talozi imali su boju odgovarajućег srebro-halogenida. U ovim talozima hloridna odn. jodidna komponenta dokazane su odgovarajućим reakcijama (rastvaranjem u amonijaku odn. reakcijom sa tiosulfatom i hlornom vodom.

Sa druge strane, ista ova ispitivanja rastopa senzorske faze $\text{Ag}/\text{AgX}-\text{Ag}_2\text{S}$ - D elektroda, pokazala su da se u slučaju hloridne elektrode, azotnom kiselinom sulfidna a amonijakom hloridna komponenta slabije rastvaraju. Kod jodidne elektrode srebro-sulfid se neuporedivo slabije rastvara azotnom kiselinom, dok se srebro-jodid nije uopšte mogao dokazati postupcima koji su primenjeni u slučaju senzorskog praha.

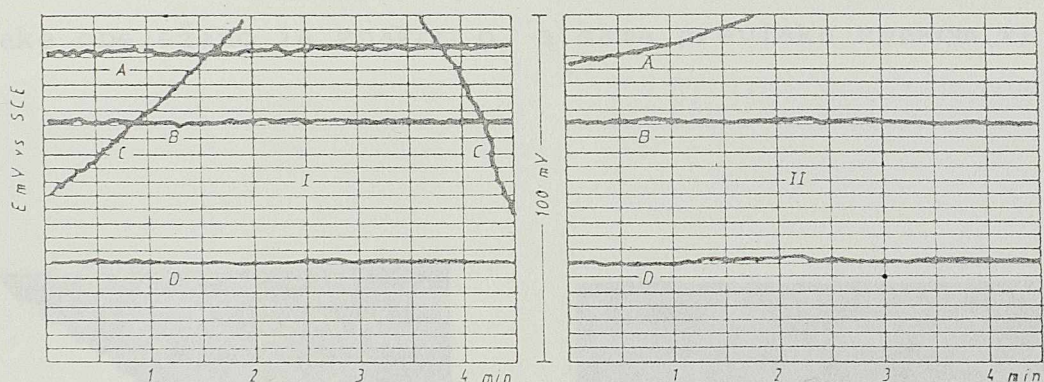
Sastav senzorske faze $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ - F nataložene elektrode ispitan je difrakcijom X - zraka i rezultati su pokazali da je u pitanju čist β Ag_2S . Na slici 16 prikazan je dobijeni difraktogram.



Slika 16. Difraktogram za $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ - F elektrodu
(Ag - elementarno srebro; Ak - akaktit β Ag_2S)

4.1.1. Poroznost nataloženih selektivnih elektroda

Prihvatajući Huber-ovu^{1,2,3} definiciju i Harzdorf-ov⁴ zaključak o poroznosti, na srebro nataložene srebro-halogenidne elektrode ispitivane su praćenjem promene potencijala sa vremenom u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru kalijum-permanganata. Dobijeni rezultati "permanganatnog testa" za sva četiri tipa nataloženih srebro-halogenidnih elektroda pre i posle dužeg bavljenja u rastvoru odgovarajuće jonske vrste, prikazani su na slici 17.



Slika 17. Zavisnost promene potencijala sa vremenom na srebro nataloženih srebro-hloridnih elektroda u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ KMnO_4 rastvoru (pH 0): I) pre upotrebe u rastvorima hlorida; II) posle duže upotrebe u rastvorima hlorida

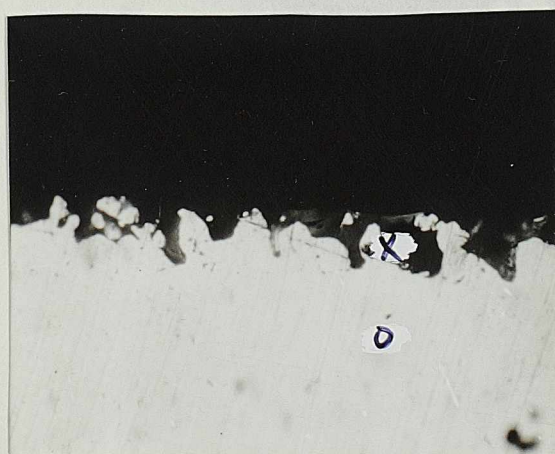
Ova ispitivanja su pokazala da su prevučene halogenidne elektrode B i D tipa, znači elektrode dobijene prevlačenjem srebrne trake rastopom unapred sintetizovanog srebro-halogenida, trajnije i neporozne pošto ni posle dužeg zadržavanja u odgovarajućim rastvorima nisu pokazale promenu potencijala sa vremenom u rastvoru permanganata. Nataložene

halogenidne elektrode A tipa dobijene medjusobnom reakcijom metalnog srebra i rastopa kalijum-halogenida posle upotrebe u odgovarajućim halogenidnim rastvorima, pokazuju pomak potencijala tokom vremena u kalijum-permanganatu. C tip nataložene elektrode (tanki Ag_2S film preko deblje AgX prevlake) trenutno u rastvoru kalijum-permanganata trpi oštećenje, pa elektrode ovog tipa dalje nisu ni ispitivane.

Potvrdu zaključaka o poroznosti odn. neporoznosti ovih elektroda dala su i ispitivanja metalografskim mikroskopom. Snimci ovih elektroda pre i posle duže upotrebe u rastvorima halogenida prikazani su na slikama 18-20. (srebro - nosač prevlake obeleženo je znakom o, a sama prevlaka znakom x).



a

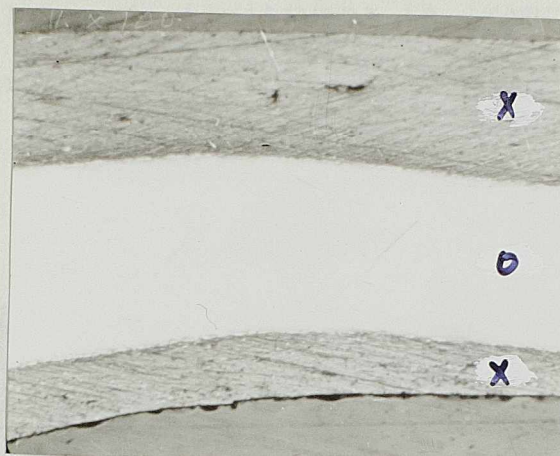


b

Slika 18. Metalografski snimci nataložene elektrode Ag/AgCl - A tipa: a) pre upotrebe (uvećanje 110 puta) i b) posle upotrebe (uvećanje 750 puta) u rastvorima hlorida

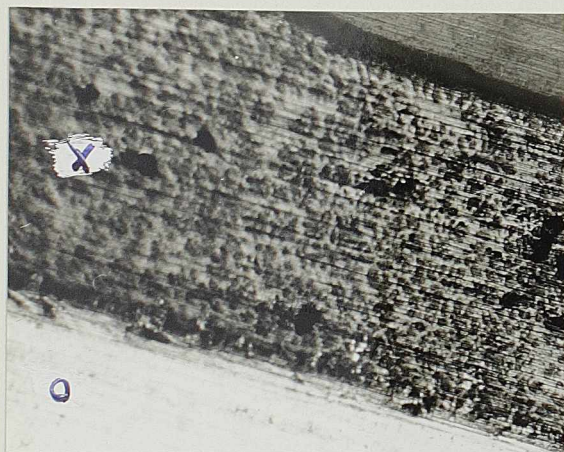


a

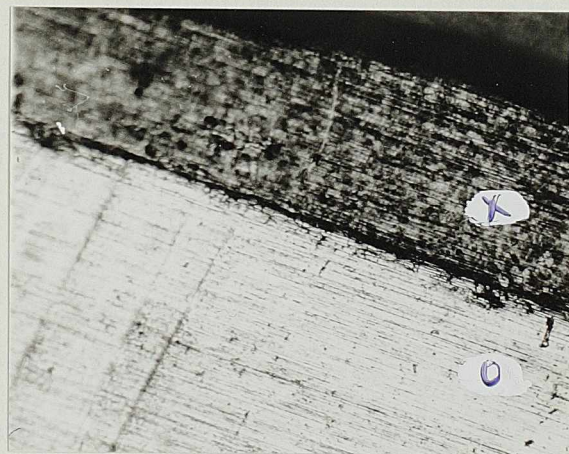


b

Slika 19. Metalografski snimci nataložene elektrode Ag/AgCl - B tipa (uvećanje 110 puta): a) pre upotrebe i b) posle upotrebe u rastvorima hlorida



a

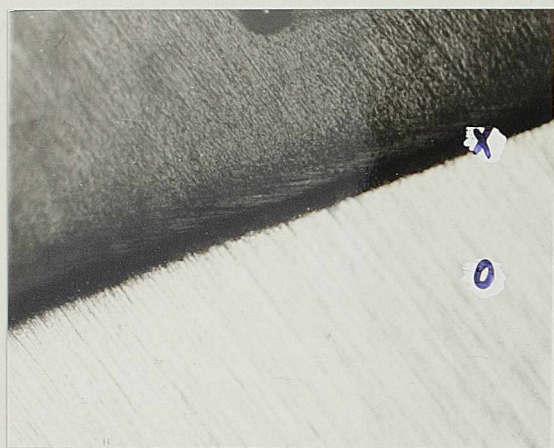


b

Slika 20. Metalografski snimci nataložene elektrode Ag/AgCl-Ag₂S - D tipa (uvećanje 110 puta): a) pre upotrebe i b) posle upotrebe u rastvorima hlorida

I u ovom slučaju vidi se da su neporozne i posle duže upotrebe nepromenjene nataložene elektrode B i D tipa, dok elektroda A tipa posle upotrebe ima nagriženu površinu sa otvorenim porama.

Nataložena srebro-sulfidna elektroda ispitivana je samo posmatranjem pod metalografskim mikroskopom. Dobijeni snimci prikazani su na slici 21. (srebro - nosač prevlake obeleženo je znakom o, a prevlaka znakom x).



a



b

Slika 21. Metalografski snimci nataložene elektrode $Ag/Ag_2S - F$ tipa (uvećanje 220 puta): a) pre upotrebe i b) posle upotrebe u rastvorima sulfida

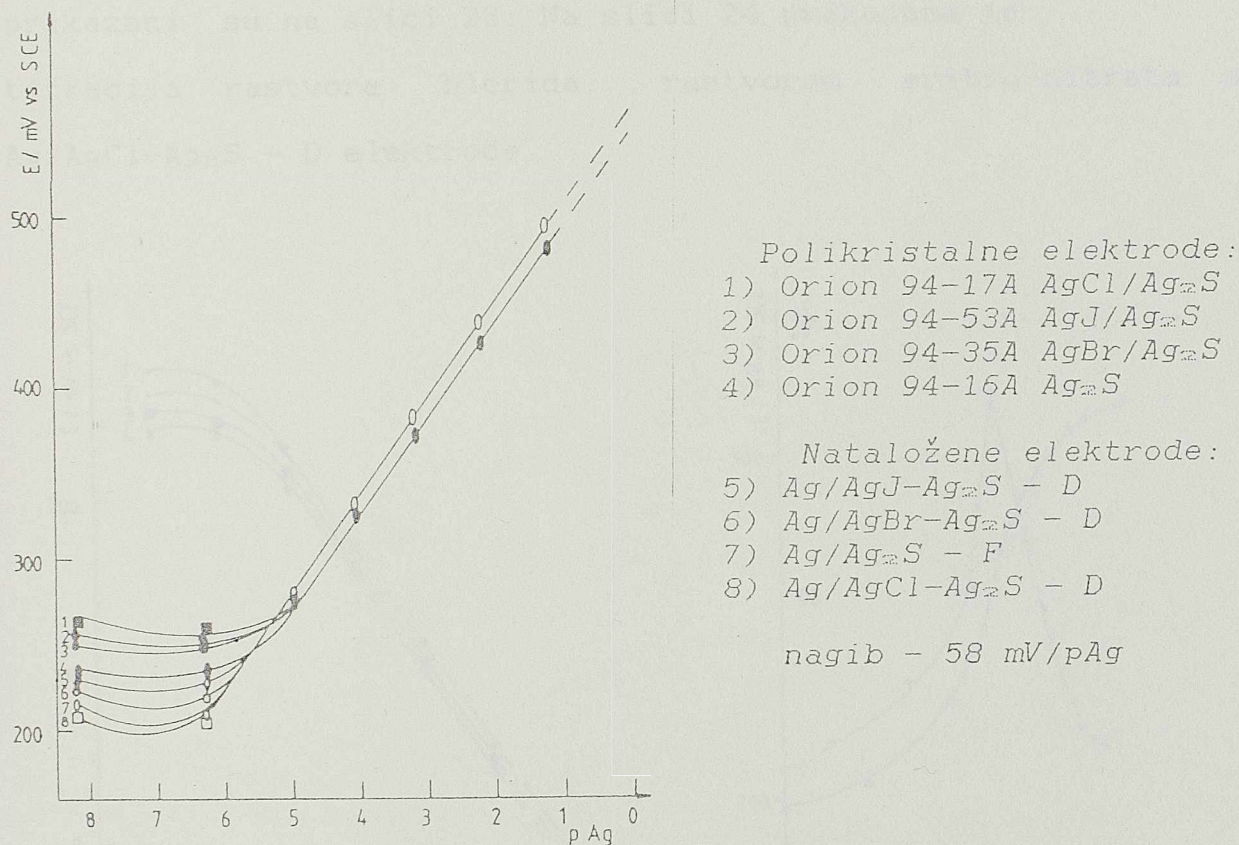
Vidi se, da iako vrlo tanka, srebro-sulfidna prevlaka nataložene elektrode F tipa nije porozna i ostaje nepromenjena i posle upotrebe u odgovarajućim rastvorima.

4.1.2. Ponašanje nataložених halogenidnih i sulfidnih elektroda u čistim sistemima

4.1.2.1. Odziv elektroda u rastvorima srebrovih jona

Kako bi jon-selektivne elektrode trebalo da ispoljavaju biselektivnost, na srebro nataložene sulfidna i halogenidne elektrode, koje su se pokazale neporoznim i dugotrajnim, znači

F odn. D tip. ispitivane su u rastvorima srebra metodom direktne potencijometrije, a njihovo ponašanje poredjeno sa ponašanjem odgovarajućih polikristalnih Orion-ovih elektroda. Kalibracioni dijagrami ovih elektroda prikazani su na slici 22.



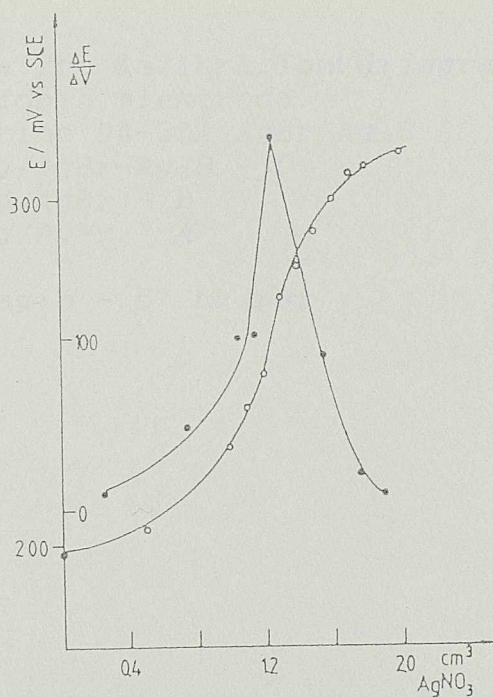
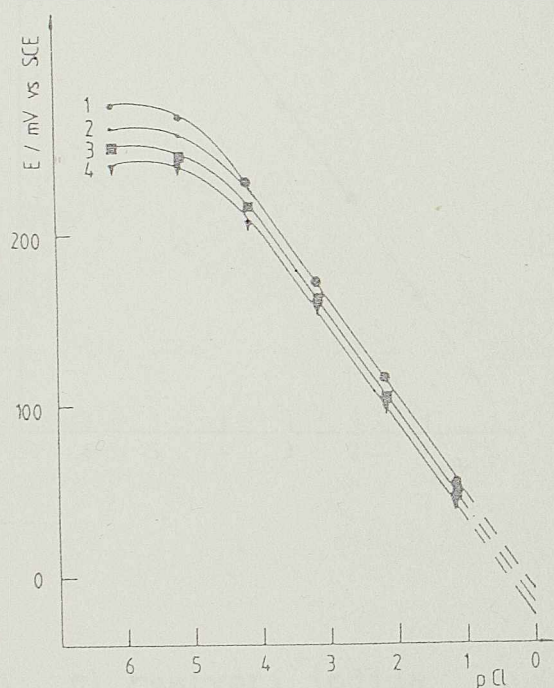
Slika 22. Kalibracioni dijagrami na srebro nataložених i polikristalnih Orion-ovih elektroda

Ovi dijagrami pokazuju da se u odnosu na nagib $E/\log c$ krive ispitivane na srebro nataložene sulfidna i halogenidne elektrode ponašaju analogno odgovarajućim komercijalnim Orion-ovim elektrodama, dok izvesna razlika postoji u odnosu na standardni potencijal i granicu detekcije.

4.1.2.2. Odziv elektrode u rastvorima halogenida

a) rastvori hlorida

Kalibracioni dijagrami A, B i D tipa nataloženih srebro-hloridnih elektroda, kao i Orion-ove polikristalne $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ elektrode u standardnim rastvorima hlorida prikazani su na slici 23. Na slici 24 prikazana je titracija rastvora hlorida, rastvorom srebro-nitrata uz $\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{S}$ - D elektrode.



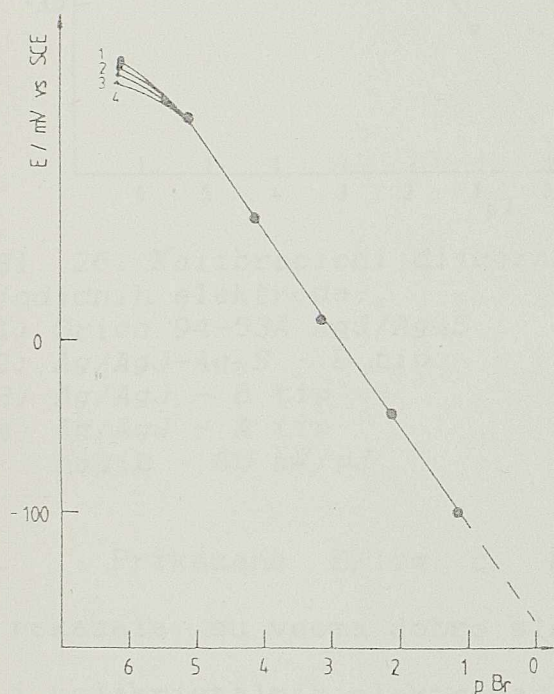
Sl. 23. Kalibracioni dijagrami hloridnih elektroda:

- 1) $\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{S}$ - D tip
 - 2) Ag/AgCl - B tip
 - 3) Orion 94-17A $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$
 - 4) Ag/AgCl - A tip
- nagib - 58 mV/pCl

Sl. 24. Potenciometrijska standardizacija 1.00 cm^3 približno 0.003 molarog rastvora KCl razblaženog do 50 cm^3 , 0.0281 mol/dm^3 rastvorom AgNO_3 uz nataloženu $\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{S}$ - D elektrodu

b) rastvori bromida

Kalibracioni dijagrami svih na srebro nataloženih neporoznih srebro-bromidnih elektroda i Orion-ove polikristalne AgBr/Ag₂S elektrode u standardnim rastvorima KBr prikazani su na slici 25.



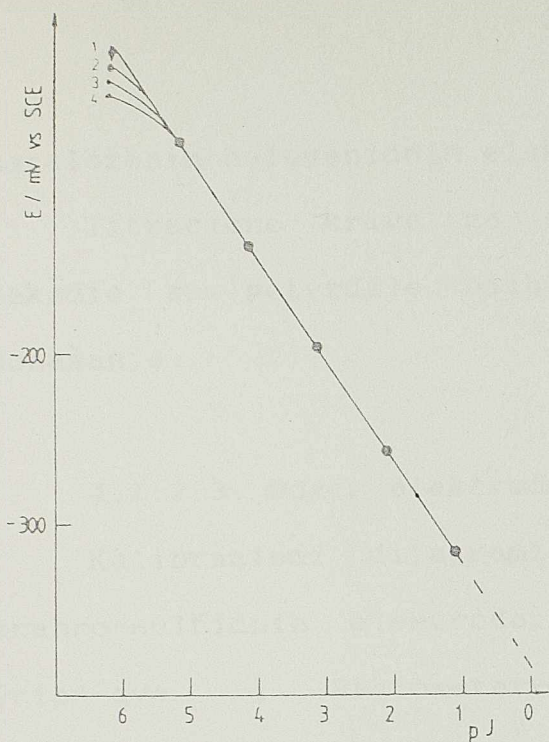
Slika 25. Kalibracioni dijagrami bromidnih elektroda:

- 1) Orion 94-35A AgBr/Ag₂S
- 2) Ag/AgBr-Ag₂S - D
- 3) Ag/AgBr - B
- 4) Ag/AgBr - A

nagib - 57 mV/pBr

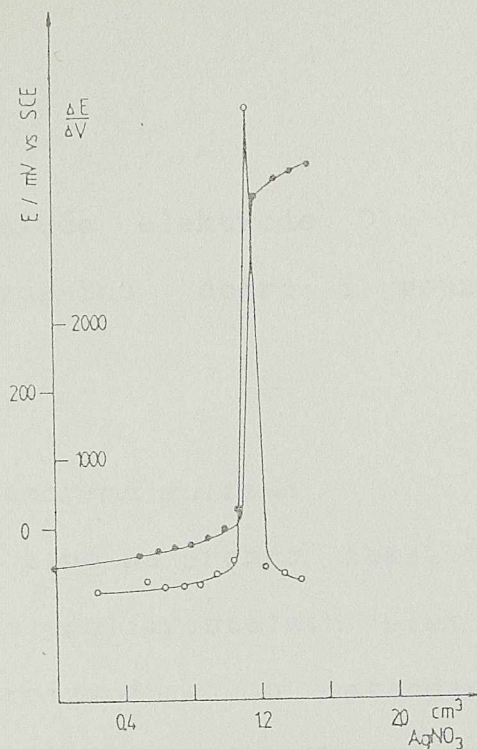
c) rastvori jodida

Kalibracioni dijagrami svih na srebro nataloženih neporoznih srebro-jodidnih elektroda kao i Orion-ove polikristalne AgJ/Ag₂S elektrode u standardnim rastvorima jodida prikazani su na slici 26. Najbolja nataložena jodidna elektroda primenjena je i kod potenciometrijske titracije rastvora jodida, rastvorom srebro-nitrata od uz nataloženu Ag/AgJ-Ag₂S - D elektrodu (slika 27.).



Sl. 26. Kalibracioni dijagrami jodidnih elektroda:

- 1) Orion 94-53A AgJ/Ag₂S
 - 2) Ag/AgJ-Ag₂S - D tip
 - 3) Ag/AgJ - B tip
 - 4) Ag/AgJ - A tip
- nagib - 60 mV/pJ



Sl. 27. Potenciometrijska standardizacija 1.00 cm³ približno 0.003 molarog rastvora KJ razblaženog do 50 cm³, 0.0281 mol/dm³ rastvorom AgNO₃ uz nataloženu Ag/AgJ-Ag₂S - D elektrodu

Prikazane E/log c krive svih ispitivanih elektroda pokazale su veoma dobro slaganje izmedju na srebro nataloženih i polikristalnih elektroda.

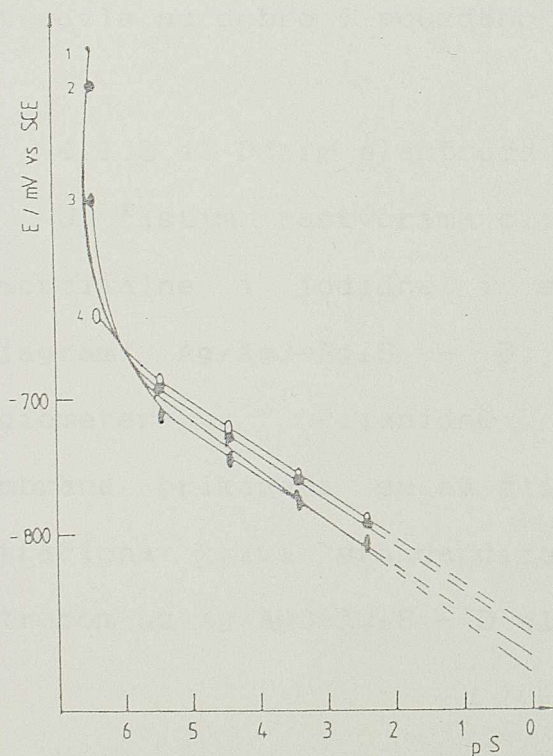
Sa druge strane, u odnosu na stabilnost potencijala, brzinu odziva i reproduktivnost ponašanja, postoje bitne razlike izmedju tipova nataloženih elektroda. Tako, dok je elektroda A - tipa sporog odgovora, kratkog veka trajanja (nekoliko nedelja) i pokazuje čak i dnevni pomak potencijala od nekoliko mV, elektrode B i D tipa daju stabilan i vrlo brz odgovor (nekoliko sekundi u koncentrovanim i 1-2 min. u razblaženim rastvorima) i imaju nepromenjeno ponašanje tokom dužeg korišćenja, pri čemu je ovo izraženije kod elektroda D - tipa. Zato je za dalja istraživanja odabran samo D - tip

nataloženih halogenidnih elektroda.

Titracione krive za odgovarajuće elektrode D - tipa takodje su potvrdile njihovo izuzetno dobro i pouzdano ponašanje.

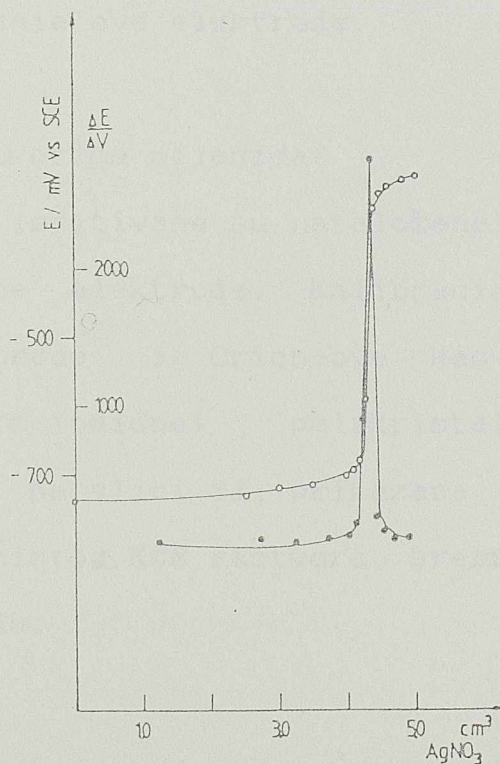
4.1.2.3. Odziv elektrode u rastvorima sulfida

Kalibracioni dijagrami E i F tipa na srebro nataloženih srebro-sulfidnih elektroda, kao i polikristalnih elektroda Orion-ove i Radiometer-ove proizvodnje u standardnim rastvorima sulfida prikazani su na slici 28. Na slici 29 prikazana je potenciometrijska kriva dobijena titracijom rastvora sulfida srebro-nitratom uz Ag/Ag₂S - F elektrodu.



S1. 28. Kalibracioni dijagrami sulfidnih elektroda:

- 1) Ag/Ag₂S - E tip
- 2) Ag/Ag₂S - F tip
- 3) Orion 94-16A Ag₂S
- 4) Radiometer F1212S Ag₂S



S1. 29. Potenciometrijska standardizacija 5.00 cm³ približno 0.02 molarog rastvora Na₂S razblaženog do 50 cm³, 0.0623 mol/dm³ rastvorom AgNO₃ uz nataloženu Ag/Ag₂S - F elektrodu

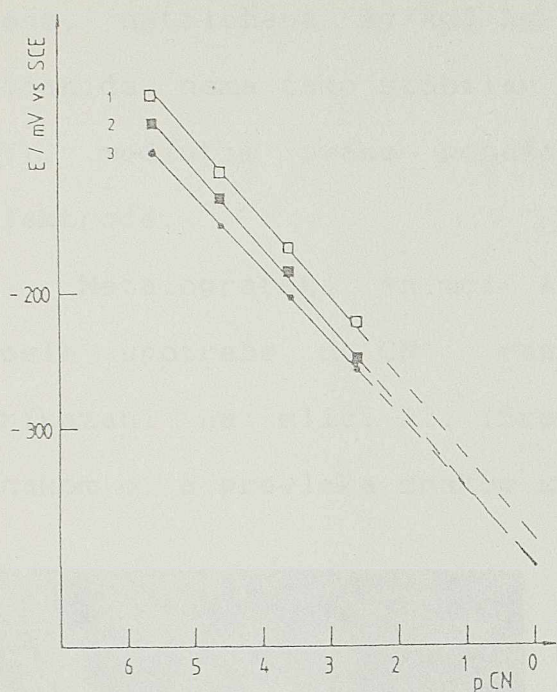
Ovi kalibracioni dijagrami su pokazali da nataložena $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ - E elektroda ima nagib $E/\log c$ krive od 35 mV/pS dok elektroda F - tipa kao i komercijalne ispoljava nagib od 31 mV/pS i ponaša se praktično jednako polikristalnim.

Elektroda E - tipa, pored lošeg Nernst-ovog nagiba pokazuje i izuzetno sporiji i nestabilniji odziv bez obzira na koncentraciju rastvora. Za razliku od ove, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ - F elektroda ima vrlo brz odziv u koncentrovanim rastvorima (nekoliko sec.) i nešto sporiji (oko 1 min.) u razblaženim. Potencijal je stabilan i reproduktivan. Iz ovih razloga ovaj tip elektrode korišćen je za dalja istraživanja.

Potenciometrijske titracije čistih rastvora sulfida potvrdile su dobro i pouzdano ponašanje ove elektrode.

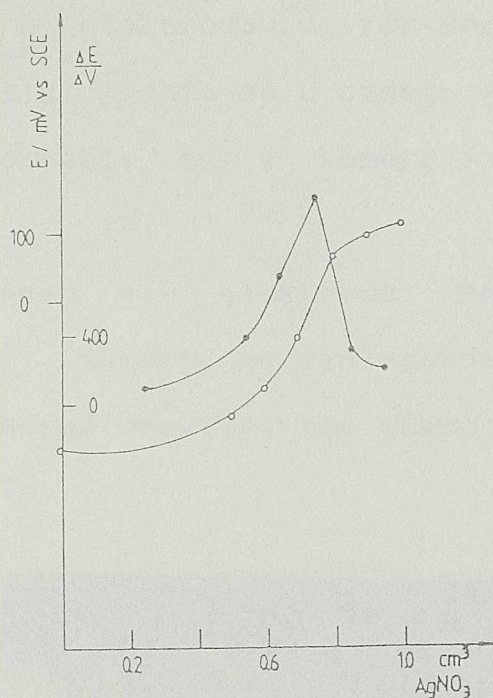
4.1.2.4. Odziv elektroda u rastvorima cijanida

U čistim rastvorima cijanida ispitivane su nataložene i komercijalne i jodidne i sulfidne elektrode. Kalibracioni dijagrami $\text{Ag}/\text{AgJ}-\text{Ag}_2\text{S}$ - D elektrode i Orion-ove kao i Radiometer-ove cijanidne (srebro-jodidne) polikristalne membrane prikazani su na slici 30. Na slici 31. prikazana je titraciona kriva standardizacije čistog KCN rastvora srebro-nitratom uz $\text{Ag}/\text{AgJ}-\text{Ag}_2\text{S}$ - D elektrodu.



Sl. 30. Kalibracioni dijagrami jodidnih elektroda:

- 1) Radiometer F1042CN AgJ
- 2) Orion 94-05A AgJ/Ag₂S
- 3) Ag/AgJ-Ag₂S - D tip



Sl. 31. Potenciometrijska standardizacija 1.00 cm³ približno 0.004 molarnog rastvora KCN razblaženog do 50 cm³, 0.0192 mol/dm³ rastvorom AgNO₃ uz nataloženu Ag/AgJ-Ag₂S - D elektrodu

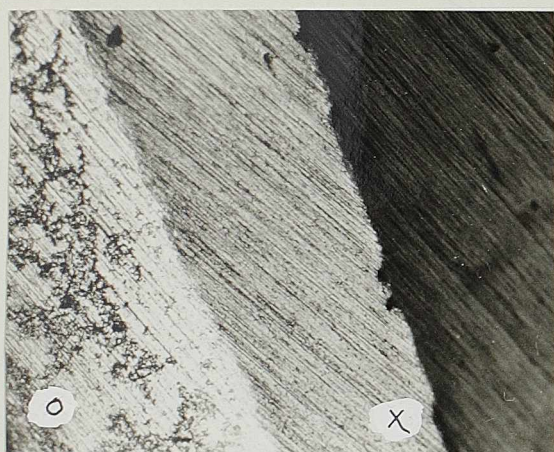
Kao što se vidi sve tri elektrode jedna u odnosu na drugu imaju istu granicu detekcije i izvestan mali pomak potencijala. Iako nataložena elektroda ispoljava nešto drugačiji nagib $E/\log c$ krive (57 mV/pCN, u odnosu na 59 mV/pCN kakav imaju komercijalne) ipak se može smatrati da je ponašanje elektroda bez obzira na tip, u dobroj saglasnosti.

Skok potencijala pri titraciji KCN rastvora takodje pokazuje dobru primenljivost nataložene srebro-jodidne elektrode i pri određivanju cijanida.

Za razliku od ponašanja u rastvorima svojih primarnih

jona, nataložena Ag/AgJ Ag₂S - D elektroda u rastvorima cijanida nema tako stabilan potencijal (menja se u opsegu ± 1 mV), međutim ovako ponašanje pokazale su i komercijalne elektrode.

Metalografski snimci Ag/AgJ-Ag₂S - D elektrode pre i posle upotrebe u CN⁻ rastvorima (deset serija merenja) prikazani na slici 32. (Srebro - nosač prevlake obeleženo je znakom o, a prevlaka znakom x).



a



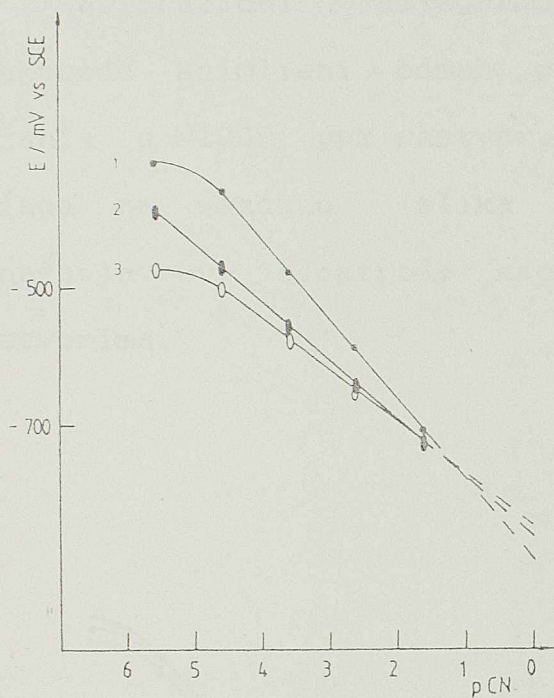
b

Slika 32. Metalografski snimci nataložene Ag/AgJ/Ag₂S - D elektrode (uvecanje 110 puta): a) pre upotrebe i b) posle upotrebe u rastvorima cijanida

Ovi snimci jasno pokazuju izraženu cijanidnu koroziju ispitivane srebro-jodidne elektrode.

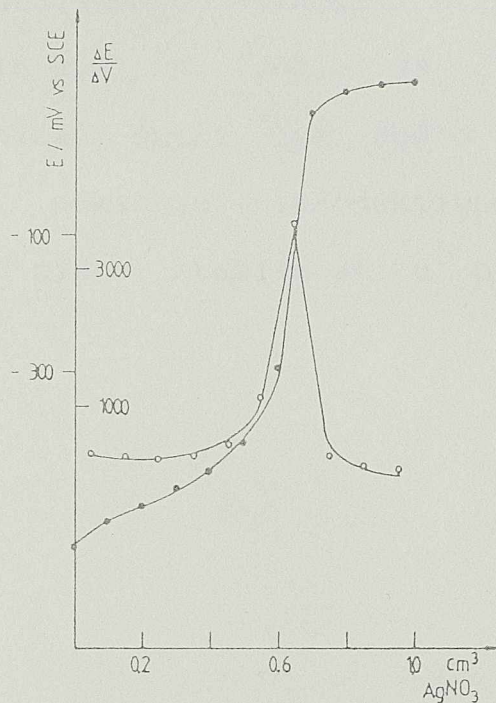
Kalibracioni dijagrami na srebro nataložene sulfidne elektrode i odgovarajućih komercijalnih polikristalnih membrana u seriji standardnih rastvora cijanida prikazani su na slici 33. Titraciona kriva standardizacije rastvora cijanida srebro-nitratom uz Ag/Ag₂S - F elektrodu

prikazana je na slici 34.



Sl. 33. Kalibracioni dijagrami sulfidnih elektroda:

- 1) $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S} - \text{F}$ tip
- 2) Orion 94-16A Ag_2S
- 3) Radiometer F1212S Ag_2S

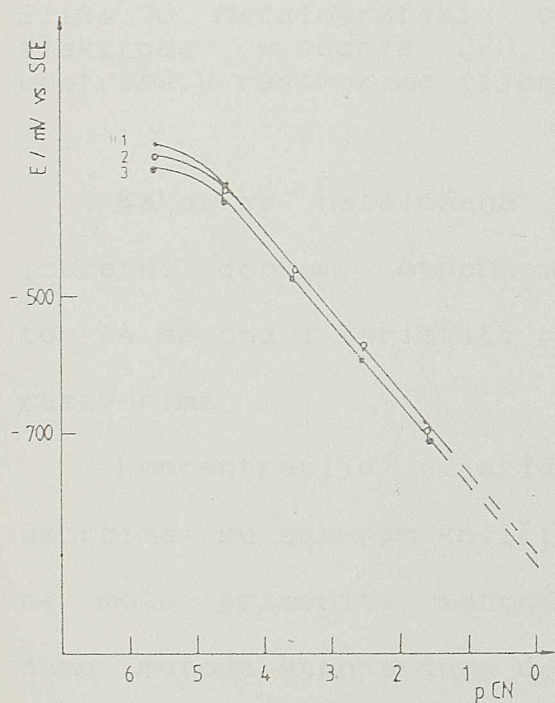


Sl. 34. Potenciometrijska standardizacija 2.00 cm^3 približno 0.004 molarnog rastvora KCN razblaženog do 50 cm^3 , 0.0192 mol/dm^3 rastvorom AgNO_3 uz nataloženu $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S} - \text{F}$ elektrodu

Kalibracioni dijagrami su pokazali da dok Orion-ova elektroda ima nagib od 85 mV/pCN , a Radiometer-ova od 80 mV/pCN jedino nataložena $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S} - \text{F}$ elektroda pokazuje vrednošću od 120 mV/pCN praktično teorijski¹² nagib $E/\log.c$ krive. U odnosu na granicu detekcije nataložena i Radiometer-ova elektroda daju iste vrednosti dok se linearnost kalibracione krive za Orion-ovu elektrodu proteže kroz čitav opseg koncentracija. Sa druge, strane sve tri

elektrode pri ovim ispitivanjima ispoljavale su brz, stabilan i reproduktivan odziv.

Kalibracioni dijagrami nataložene $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S} - \text{F}$ elektrode snimljeni odmah pošto je dobijena, posle 24 časa držanja u 1000 ppm rastvoru cijanida i sutra dan pošto je držana na vazduhu (slika 35.) pokazuju reproduktivnost ponašanja ove elektrode kao i njenu stabilnost u ovim rastvorima.

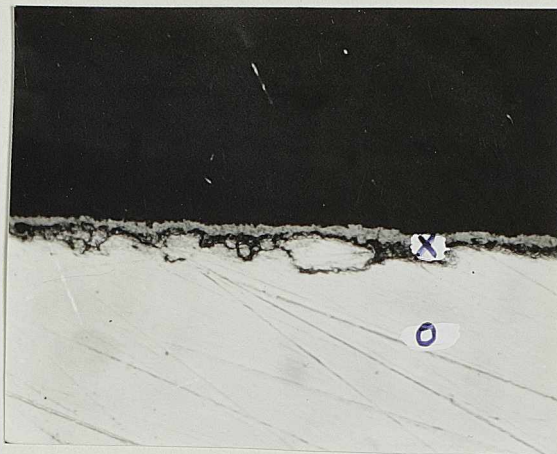


Slika 35. Kalibracioni dijagrami nataložene $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S} - \text{F}$ elektrode:
 1) odmah po dobijanju
 2) posle 24 sata držanja u 1000 ppm rastvoru cijanida
 3) sledećeg dana posle držanja na vazduhu

Metalografski snimci nataložene $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S} - \text{F}$ elektrode (slika 36.) pokazali su da je prevlaka i pored upotrebe čak i u koncentrovanim rastvorima cijanida praktično ne promenjena i potvrdili predhodni zaključak do koga su doveli kalibracioni dijagrami sa slike 35.



a



b

Slika 36. Metalografski snimci nataložene $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S} - \text{F}$ elektrode (uvećanje 220 puta): a) pre upotrebe i b) posle upotrebe u rastvorima cijanida

Kako se nataložena $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S} - \text{F}$ elektroda pokazala izuzetno dobrom, otpornom i pouzdanom pri ovim ispitivanjima to će se ona i koristiti pri određivanjima cijanida u realnim rastvorima.

Koncentracije cijanida koje bi trebalo odrediti u uzorcima su sub-ppm količina, pa se tako kod ovih određivanja ne može primeniti metoda potencimetrijskih titracija, već samo metoda standardnog dodatka. Zato se ponašanje nataložene srebro-sulfidne elektrode proverilo i kod određivanja ovako malih koncentracija cijanida u čistim rastvorima. Radi poredjenja ovo određivanje vršeno je i Orion-ovom polikristalnom 94-16A Ag_2S elektrodom. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli VII.

Tabela VII Povračaj cijanida iz čistih rastvora posle dodatka standardnog 896 ppm rastvora KCN

uzeto CN , μg n	300 5	100 5	50,0 10	30,0 10	10,0 10	5,0 10
	nadjeno CN , %					
Orion 94-16A s	99,7 0,002	107,0 0,004	101,2 0,009	101,0 0,045	110,3 0,099	108,0 0,102
Ag/Ag ₂ S - F s	101,0 0,003	108,0 0,004	106,8 0,010	103,0 0,055	120,0 0,103	108,0 0,107

n = broj odredjivanja

s = standardna devijacija srednje vrednosti

Ovi rezultati pokazuju dobro slaganje izmedju nataložene Ag/Ag₂S i Orion-ove polikristalne Ag₂S elektrode bez obzira na razlike koje se ispoljavaju pri snimanju kalibracionih dijagrama.

4.1.3. Standardni potencijali i granice detekcije nataložених селективних електрода

Ispitivanjem u čistim rastvorima na srebro nataložених sulfidne i halogenidnih elektroda kao i komercijalnih polikristalnih, odredjeni su i njihovi standardni potencijali. Dobijene vrednosti uporedjene su sa izračunatim, kao i sa podacima nadjenim u literaturi^{13,14} za srebro/srebro-halogenidne elektrode dobijene anodnom polarizacijom i prikazane u tabeli VIII.

Tabela VIII Standardni potencijali na srebro nataloženih elektroda

elektrode			E° (mv)					
			Ag^+	Cl^-	Br^-	J^-	S_2^{2-}	CN^-
Ag/AgCl	A-tip	a		221				
	B-tip	a		235				
	D-tip	a	805	235				
	94-17A	a	793	227				
		b	799	223				
c	818	276						
Ag/AgBr	A-tip	a			81			
	B-tip	a			81			
	D-tip	a	805		81			
	94-35A	a	793		81			
		b	799		95			
c	827		126					
Ag/AgJ	A-tip	a			-141			
	B-tip	a			-141			
	D-tip	a	805		-141			-150
	94-53A	a	793		-141			
	94-06A	a						-160
	F1042CN	a						-135
b		799			-150		-165	
c		821			-84			
Ag/Ag ₂ S	E-tip	a				-650		
	F-tip	a	805			-635		-655
	94-16A	a	793			-650		-630
		b	793			-630		-620
	F1212S	b	799			-683		-632

- a) nadjeno
 b) izračunato
 c) Ref. 83.

Pored standardnih potencijala, ovim ispitivanjima određene su i granice detekcije nataloženih i polikristalnih elektroda, odn. one koncentracije posle kojih prestaje linearnost $E/\log c$ krivih. Nadjene vrednosti prikazane su u tabeli IX.

Tabela IX Granica detekcije na srebro nataloženih elektroda u pX jedinicama

elektrode		primarni jon					
		Ag ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	S ²⁻	CN ⁻
Ag/AgCl	A-tip	a		4,10			
	B-tip	a		4,10			
	D-tip	a	5,75	4,25			
	94-17A	a	4,75	4,10			
		b	5-6	4-5			
Ag/AgBr	A-tip	a			5,15		
	B-tip	a			5,15		
	D-tip	a	5,75		5,15		
	94-35A	a	4,75		5,15		
		b	5-6		5-6		
Ag/AgJ	A-tip	a			5,15		
	B-tip	a			5,30		
	D-tip	a	5,75		5,50		5,54
	94-53A	a	4,75		6,00		
	94-06A	a					5,54
	F1042CN	a					5,54
b		5-6			5-6		
Ag/Ag ₂ S	E-tip	a				5,40	
	F-tip	a	5,75			5,40	4,54
	94-16A	a	5,50			5,40	5,54
	F1212S	a	5,50			5,60	4,54
		b	5-6			5-6	

a) nadjeno

b) izračunato

Rezultati prikazani u ovim tabelama pokazuju da između izračunatih teorijskih vrednosti kako standardnih potencijala tako i granica detekcije i eksperimentalno dobijenih postoji prihvatljivo odstupanje.

4.2. Primena nataloženih halogenidnih i sulfidnih

elektroda

Predhodna ispitivanja poroznosti na srebro nataloženih elektroda kao i njihovog ponašanja u čistim rastvorima pokazala su da su najpouzdanije halogenidne elektrode D -tipa i sulfidna elektroda F -tipa pa su ove i primenjene za određivanja odgovarajućih jonskih vrsti u realnim sistemima kako je to opisano u odeljku 3.7.

4.2.1. Odredjivanje sadržaja hlorida

4.2.1.1. Razne vode

Sadržaj hlorida odredjivan je u tri različita uzorka voda i to:

I - neprečišćena savska voda

II - vodovodska voda

III - bunarska voda

Rezultati dobijeni pri direktnim potenciometrijskim odredjivanjima uz nataloženu $\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{S}$ - D elektrodu i Orion-ovu polikristalnu $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ membranu prikazani su u tabeli X.

	n	najniži	najviši	srednji	s
$\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZKE}$	5	15,0	15,5	15,32	0,1810
D-tip					
$\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZKE}$	3	15,3	15,8	15,68	0,1705
94-17A					
Mahr	5	15,9	17,0	16,44	0,3129

n = broj određivanja

s = standardna devijacija srednje vrednosti

Tabela X Sadržaj hlorida u uzorcima ispitivanih voda
odredjen direktnom potenciometrijom

uzorak vode	pCl		sadržaj Cl ⁻ , ppm	
	Ag/AgCl-Ag ₂ S	AgCl/Ag ₂ S	Ag/AgCl-Ag ₂ S	AgCl/Ag ₂ S
	D-tip	94-17A	D-tip	94-17A
I sirova Sava	3,52	3,60	10,7	8,9
II vod. voda	3,29	3,28	17,8	18,3
III bun. voda	3,49	3,48	11,5	11,7

Kako se ovde radi o ppm koncentracijama hlorida može se smatrati da se dobijene vrednosti ipak veoma dobro slažu.

Pored direktne potenciometrije za odredjivanje sadržaja hlorida u ispitivanim uzorcima korišćena je i metoda potenciometrijske titracije uz nataloženu Ag/AgCl-Ag₂S - D i Orion-ovu AgCl/Ag₂S elektrodu kao i Mohr-ova titracija uz hromat. Rezultati ovih odredjivanja prikazani su u tabelama XI - XIII.

Tabela XI Sadržaj hlorida u uzorku I (neprečišćena savska voda) odredjen titracijom 0.0281 mol/dm³ AgNO₃ (pH 3)

indikatorski spreg	n	sadržaj hlorida, ppm			s
		najniži	najviši	srednji	
Ag/AgCl-Ag ₂ S//ZKE D-tip	5	15,0	15,5	15,32	0,1610
AgCl/Ag ₂ S//ZKE 94-17A	5	15,5	15,8	15,68	0,1555
Mohr	5	15,9	17,0	16,44	0,3399

n = broj odredjivanja

s = standardna devijacija srednje vrednosti

4.2.1.2. Crni lug

Tabela XII Sadržaj hlorida u uzorku II (vodovodska voda) odredjen titracijom $0,0281 \text{ mol/dm}^3 \text{ AgNO}_3$ (pH 3)

indikatorski spreg	n	sadržaj hlorida, ppm			s
		najniži	najviši	srednji	
Ag/AgCl-Ag ₂ S//ZKE D-tip	5	17,5	18,0	17,80	0,0984
AgCl/Ag ₂ S//ZKE 94-17A	5	18,0	18,5	18,30	0,1252
Mohr	5	21,5	23,0	22,46	0,1534

n = broj odredjivanja

s = standardna devijacija srednje vrednosti

Tabela XIII Sadržaj hlorida u uzorku III (bunarska voda) odredjen titracijom $0,0281 \text{ mol/dm}^3 \text{ AgNO}_3$ (pH 3)

indikatorski spreg	n	sadržaj hlorida, ppm			s
		najniži	najviši	srednji	
Ag/AgCl-Ag ₂ S//ZKE D-tip	5	11,4	11,6	11,50	0,0894
AgCl/Ag ₂ S//ZKE 94-17A	5	11,6	11,8	11,70	0,0876
Mohr	5	12,2	13,0	12,62	0,4114

n = broj odredjivanja

s = standardna devijacija srednje vrednosti

s = standardna devijacija srednje vrednosti

Analiza dobijenih podataka ukazuje da nema, obzirom na ppm koncentracije, većih odstupanja rezultata kada se primeni potenciometrijska tehnika uz bilo koji indikatorski spreg. Istovremeno, Mohr-ova metoda daje izuzetno veliku pozitivnu grešku, iako je i u ovom slučaju rasipanje rezultata malo.

4.2.1.2. Crni lug

U fabrici za proizvodnju celuloze pokušalo se da se sa promenom nekih uslova u procesu proizvodnje smanji sadržaj hlorida u crnom lugu. Tako su dobijena tri različita uzorka ove guste smeše u kojima je trebalo odrediti sadržaj Cl^- jona.

Sastav ovih uzoraka bio je takav da je jedina mogućnost odredjivanja bila posle njihove oksidacije kako je to opisano u poglavlju 3.7.1. U ovako oksidovanom crnom lugu sadržaj hlorida odredjivan je argentometrijskim titracijama uz na srebro nataloženu $\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{S}$ - D elektrodu. Dobijeni rezultati za sva tri luga prikazani su u tabelama XIV - XVI.

indikatorski sadržaj hlorida, ppm
n = broj odredjivanja
s = standardna devijacija srednje vrednosti
spreg najniži najviši srednji

Tabela XIV Sadržaj hlorida u uzorku I crnog luga odredjen titracijom $0,0281 \text{ mol/dm}^3 \text{ AgNO}_3$

indikatorski	n	sadržaj hlorida, ppm			s
		najniži	najviši	srednji	
Ag/AgCl-Ag ₂ S//ZKE D-tip	5	483,3	492,4	488,0	1,5619

n = broj odredjivanja
s = standardna devijacija srednje vrednosti

Tabela XVII Sadržaj hlorida u uzorku I crnog luga odredjen posle dodatka 1000 ppm rastvora KCl

indikatorski	n	sadržaj hlorida, ppm			s
		najniži	najviši	srednji	
Ag/AgCl-Ag ₂ S//ZKE D-tip	5	475,0	484,8	479,8	1,8032

n = broj odredjivanja
s = standardna devijacija srednje vrednosti

Tabela XV Sadržaj hlorida u uzorku II crnog luga
određen titracijom $0,0281 \text{ mol/dm}^3 \text{ AgNO}_3$

indikatorski spreg	n	sadržaj hlorida, ppm			s
		najniži	najviši	srednji	
Ag/AgCl-Ag ₂ S//ZKE D-tip	5	392,1	399,7	395,9	1,1515

n = broj određivanja

s = standardna devijacija srednje vrednosti

Tabela XVI Sadržaj hlorida u uzorku III crnog luga
određen titracijom $0,0281 \text{ mol/dm}^3 \text{ AgNO}_3$

indikatorski spreg	n	sadržaj hlorida, ppm			s
		najniži	najviši	srednji	
Ag/AgCl-Ag ₂ S//ZKE D-tip	5	506,2	516,3	511,2	1,9837

n = broj određivanja

s = standardna devijacija srednje vrednosti

Kao poredbena, primenjena je metoda standardnog dodatka
uz istu elektrodu. Rezultati su dati u tabelama XVII - XIX.

Tabela XVII Sadržaj hlorida u uzorku I crnog luga
određen posle dodatka 1000 ppm rastvora KCl

indikatorski spreg	n	sadržaj hlorida, ppm			s
		najniži	najviši	srednji	
Ag/AgCl-Ag ₂ S//ZKE D-tip	5	475,0	484,8	479,8	1,8032

n = broj određivanja

s = standardna devijacija srednje vrednosti

4.2.2. Određjivanje sadržaja sulfidaTabela XVIII Sadržaj hlorida u uzorku II crnog luga
određen posle dodatka 1000 ppm rastvora KCl

4.2.2.1. Banjska voda

indikatorski spreg	n	sadržaj hlorida, ppm			s
		najniži	najviši	srednji	
Ag/AgCl-Ag ₂ S//ZKE D-tip	5	389,2	397,1	393,1	1,3873

n = broj određjivanja

s = standardna devijacija srednje vrednosti

Tabela XIX Sadržaj hlorida u uzorku III crnog luga
određen posle dodatka 1000 ppm rastvora KCl

indikatorski spreg	n	sadržaj hlorida, ppm			s
		najniži	najviši	srednji	
Ag/AgCl-Ag ₂ S//ZKE D-tip	5	498,2	508,3	501,6	1,8015

n = broj određjivanja

s = standardna devijacija srednje vrednosti

Poredeći vrednosti za sadržaje hlorida dobijene argentometrijskim titracijama sa onima koji su dobijeni metodom standardnog dodatka može se zaključiti da su rezultati u dobroj saglasnosti.

Pomenute elektrode prikazane su u tabeli XXI.

4.2.2. Odredjivanje sadržaja sulfida

Tabela XXI Sadržaj sulfida u 50 cm³ banjske vode odredjen titracijom 0,0623 mol/cm³ AgNO₃

4.2.2.1. Banjska voda

indikator Predhodna ispitivanja nataložene Ag/Ag₂S - F elektrode pokazala su njeno izuzetno dobro i pouzdano ponašanje u čistim rastvorima, pa je ova elektroda korišćena i pri ispitivanju realnih sistema. Tako je odredjivan sadržaj sulfida u uzorku sumporovite vode banje u okolini Bora. Rezultati direktnih potenciometrijskih merenja nataloženom kao i Orion polikristalnom Ag₂S elektrodom prikazani su u tabeli XX.

Pored ove dve pomenute metode kod ovih odredjivanja korišćena je i metoda standardnog dodatka, a rezultati su

Tabela XX Sadržaj sulfida u banjskoj vodi odredjen prikazani u tabeli direktnom potenciometrijom

Sadržaj sulfida, ppm	Tabela XXII Sadržaj sulfida elektrode u vodi odredjen posle dodatka standardnog rastvora sulfida	
	Ag/Ag ₂ S - F	Ag ₂ S 94-16A
ppm	3,4	3,0

Ag ₂ S//ZKE	7	3,69	3,81	3,75	0,0039
Ag ₂ S//ZKF	7	3,41	3,47	3,436	0,0033

Rezultati dobijeni ovim elektrodama različitog tipa su u dobroj saglasnosti i pokazuju da je sadržaj sulfida u ispitivanoj banjskoj vodi oko 3 ppm.

Vrednosti dobijene argentometrijskom titracijom uz već pomenute elektrode prikazane su u tabeli XXI.

koje daje polikristalna Orion-ova elektroda.

4.2.2.2. Tiourea

Tabela XXI Sadržaj sulfida u 50 cm³ banjske vode određen linearnom titracijom 0,0623 mol/dm³ AgNO₃

indikatorski spreg	n	sadržaj sulfida, ppm			s
		najniži	najviši	srednji	
Ag/Ag ₂ S//ZKE F-tip	7	3,56	4,08	3,80	0,0029
Ag ₂ S//ZKE 94-16A	7	3,66	4,00	3,821	0,0026

n = broj određivanja

s = standardna devijacija srednje vrednosti

Pored ove dve pomenute metode kod ovih određivanja korišćena je i metoda standardnog dodatka, a rezultati su prikazani u tabeli XXII.

Tabela XXII Sadržaj sulfida u banjskoj vodi određen posle dodatka standardnog 319 ppm rastvora sulfida

indikatorski spreg	n	sadržaj sulfida, ppm			s
		najniži	najviši	srednji	
Ag/Ag ₂ S//ZKE F-tip	7	3,69	3,81	3,75	0,0059
Ag ₂ S//ZKE 94-16A	7	3,41	3,47	3,436	0,0033

n = broj određivanja

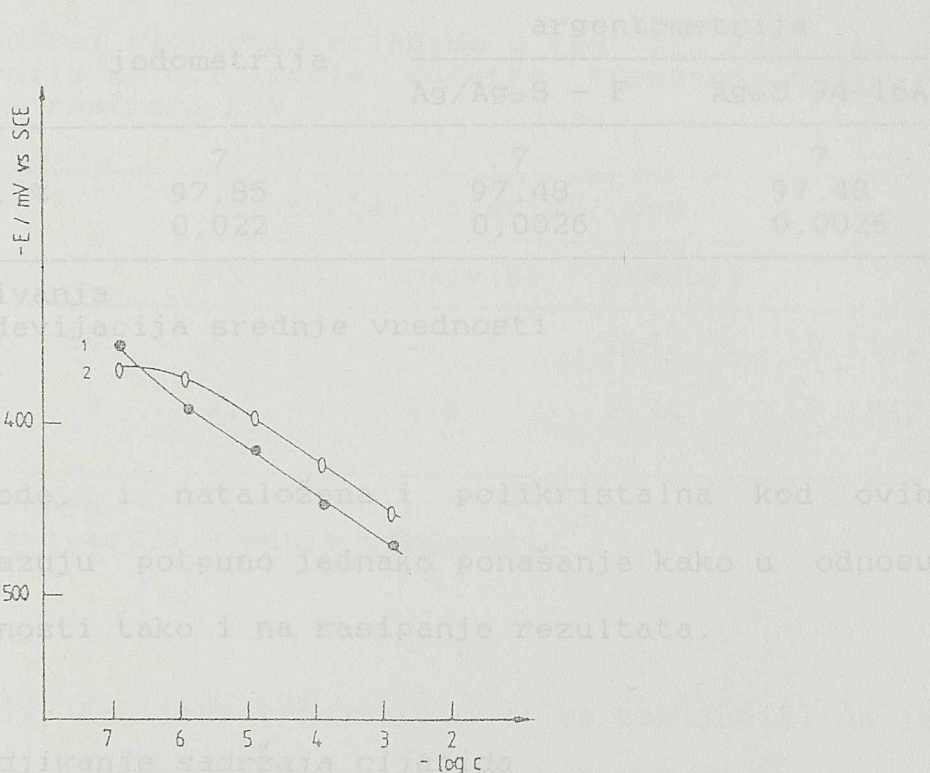
s = standardna devijacija srednje vrednosti

Na osnovu dobijenih rezultata, može se smatrati da se standardnih čistih rastvora sulfida naloženom elektrodom dobro slažu sa onima koje daje polikristalna Orion-ova elektroda.

Kao što se vidi ovoga puta, razlika od srednje vrednosti dobijene naloženom elektrodom dobro slažu sa onima koje daje polikristalna Orion-ova elektroda. Obe elektrode tokom merenja pokazivale su izvestan mali pomeraj potencijala.

4.2.2.2. Tiourea nataložena srebro-sulfidna elektroda

Odredjivanje tiouree je vršeno, posle njene alkalne hidrolize, kako nataloženom $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S} - \text{F}$ elektrodom tako i Radiometer-ovom F1212S Ag_2S polikristalnom membranom. Direktna potenciometrijska merenja u seriji standardnih rastvora tiouree primenom pomenutih elektroda prikazana je na slici 37.



Obe elektrode, i nataložena i polikristalna kod ovih ispitivanja pokazuju potpuno jednako ponašanje kako u odnosu na dobijene vrednosti tako i na rasipanje rezultata.

4.2.3. Odredjivanje sadržaja cijanida

S1. 37. Kalibracioni dijagrami sulfidnih elektroda u rastvorima tiouree: 1) $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S} - \text{F}$ i 2) Radiometer F1212S Ag_2S

Kao što se vidi ovoga puta, za razliku od serije standardnih čistih rastvora sulfida, nataložena elektroda pokazuje višu granicu detekcije u odnosu na Radiometer-ovu polikristalnu membranu (v. odeljak 3.1.2.3.). Obe elektrode tokom merenja pokazivale su izvestan mali pomeraj potencijala.

Radiometer-ova i nataložena srebro-sulfidna elektroda primenjene su i pri argentometrijskim titracijama tiouree. Dobijeni rezultati su u tabeli XXIII.

Tabela XXIII Odredjivanje tiouree argentometrijskom ($0,0623 \text{ mol/dm}^3$) i jodometrijskom titracijom^{1, 2, 3}

	jodometrija	argentometrija	
		Ag/Ag ₂ S - F	Ag ₂ S 94-16A
n	7	7	7
tiouree nadjeno, %	97,85	97,48	97,48
s	0,022	0,0026	0,0026

n = broj odredjivanja

s = standardna devijacija srednje vrednosti

Obe elektrode, i nataložena i polikristalna kod ovih ispitivanja pokazuju potpuno jednako ponašanje kako u odnosu na dobijene vrednosti tako i na rasipanje rezultata.

4.2.3. Odredjivanje sadržaja cijanida

4.2.3.1. Pigment senila za oči

U literaturi^{1, 2, 3} je za odredjivanje cijanida u pigmentu senila za oči preporučena spektrofotometrijska i potenciometrijska (JSE) metoda. Iz tog razloga, kao predhodna tehnika kod odredjivanja sadržaja CN⁻ jona u dobijenom uzorku, primenjena je spektrofotometrija. Medjutim, na ovaj način nisu dobijeni upotrebljivi rezultati. Sa druge strane, male koncentracije kakve su prisutne u ovom uzorku ne mogu se

ni potenciometrijskim titracijama odredjivati. Zato je sadržaj cijanida u ispitivanom uzorku pigmenta boje za oči odredjivan primenom metode standardnog dodatka uz nataloženu Ag/Ag₂S - F i Orion-ovu Ag₂S polikristalnu elektrodu. Rezultati su prikazani u tabeli XXIV.

Tabela XXIV Sadržaj slobodnih cijanida u rastvoru pigmenta senila za oči posle dodatka standardnog 896 ppm rastvora KCN

indikatorski spreg	n	sadržaj cijanida, ppm			s
		najniži	najviši	srednji	
Ag/Ag ₂ S//ZKE F-tip	10	1,9	3,1	2,41	0,1142
Ag ₂ S//ZKE 94-16A	3	2,1	2,5	2,34	0,1212

n = broj odredjivanja

s = standardna devijacija srednje vrednosti

Analizirajući dobijene rezultate može se zaključiti da je kod ovakvih odredjivanja nataložena elektroda jednako primenljiva kao i komercijala.

Pored ovih odredjivanja, da bi se proverila ekstrakcija cijanida kao i sama primenjena metoda standardnog dodatka, filtratu koji je sadržavao originalne cijanide ekstrahovane iz 1 g pigmenta dodato je i 3 µg čistih CN⁻ pa su ovi odredjivani zajedno sa originalno prisutnim. Ovoga puta korišćena je metoda standardnog dodatka samo uz nataloženu Ag/Ag₂S - F elektrodu, a dobijeni rezultati dati su u tabeli XXV pri čemu je pri izračunavanju uzeta u obzir posebno

data količina cijanida. tabella XXVI.

Tabela XXVI Sadržaj slobodnih cijanida u 1 cm³ rastvora
Tabela XXV Sadržaj cijanida u filtratu pigmenta senila za
oči kome je dodato 3 um CN⁻, odredjen posle
dodatka standardnog 896 ppm KCN

indikatorski spreg	n	sadržaj cijanida, ppm			s
		najniži	najviši	srednji	
Ag/Ag ₂ S//ZKE	3	2,0	2,1	2,07	0,0334
Ag F-tip	7	0,799	0,827	0,813	0,0047

n = broj odredjivanja 0,822 0,854 0,836 0,0079
s = standardna devijacija srednje vrednosti

--- broj odredjivanja
s = standardna devijacija srednje vrednosti

Tako, može se zaključiti da dobijeni rezultati potvrđuju
uspešnu ekstrakciju i opravdavaju primenu metode standardnog
dodatka pri odredjivanju ka cijanida primenom jon-selektivne
elektrode. puta razblaženog uzorka originalnog kupetila. I u

ovom slučaju korišćene su iste elektrode, a dobijeni rezultati
prik 4.2.3.2. Rastvor galvanskog kupatila za prevlake zlata

Nataložena Ag/Ag₂S - F elektroda i Orion-ova
polikristalna Ag₂S membrana korišćene su pri odredjivanju
sadržaja slobodnih i ukupnih cijanida u delimično istrošenom
galvanskom kupatilu za prevlake zlata. cijanida, ppm

Sasatav rastvora kupatila bio je takav da se metoda
direktna potenciometrije za odredjivanje slobodnih cijanida
nije mogla primeniti. Zbog toga je sadržaj slobodnih cijanida
odredjivan argentometrijskom titracijom uz primenu kako
nataložene Ag/Ag₂S - F elektrode tako i Orion-ovih
polikristalnih Ag₂S i AgJ/Ag₂S membrana. Dobijeni

rezultati prikazani su u tabeli XXVI.

Tabela XXVI Sadržaj slobodnih cijanida u 1 cm³ rastvora kupatila za galvanizaciju određen titracijom 0,0192 mol/dm³ AgNO₃

indikatorski spreg	n	sadržaj cijanida, mg			s
		najniži	najviši	srednji	
Ag/Ag ₂ S//ZKE F-tip	7	0,786	0,840	0,813	0,0059
Ag ₂ S//ZKE 94-16A	7	0,799	0,827	0,813	0,0047
AgJ/Ag ₂ S//ZKE 94-06A	3	0,822	0,854	0,836	0,0074

n = broj odredjivanja

s = standardna devijacija srednje vrednosti

Slobodni cijanidi u ispitivanom rastvoru odredjivani su i metodom standardnog dodatka, ali je mogla da se primeni jedino kod 1000 puta razblaženog uzorka originalnog kupetila. I u ovom slučaju korišćene su iste elektrode, a dobijeni rezultati prikazani su u tabeli XXVII.

Tabela XXVII Sadržaj slobodnih cijanida u 1000 puta razblaženom rastvoru kupatila za galvanizaciju posle dodatka standardnog 896 ppm KCN

indikatorski spreg	n	sadržaj cijanida, ppm			s
		najniži	najviši	srednji	
Ag/Ag ₂ S//ZKE F-tip	7	0,770	0,790	0,777	0,0069
Ag ₂ S//ZKE 94-16A	7	0,750	0,770	0,758	0,0053
AgJ/Ag ₂ S//ZKE 94-06A	3	0,830	0,850	0,837	0,0094

n = broj odredjivanja

s = standardna devijacija srednje vrednosti

U odnosu na rezultate dobijene potenciometrijskom titracijom, upravo prikazane vrednosti koje je dala metoda standardnog dodatka su osetno niže.

Pored slobodnih određivani su i ukupni cijanidi u ovom delimično istrošenom galvanskom kupatilu. Sadržaj ukupnih cijanida određivan je posle destilacije originalnog kupatila kako je to opisano u poglavlju 3.7.3. Kako se sada posle destilacije dobio čist rastvor cijanida bilo je moguće primeniti i metodu direktne potenciometrije. Rezultati su prikazani u tabeli XXVIII.

Tabela XXVIII Sadržaj ukupnih cijanida u rastvoru kupatila za galvanizaciju posle destilacije određen direktnom potenciometrijom

sadržaj CN ⁻ , ppm	elektrode		
	Ag/Ag ₂ S - F	Ag ₂ S 94-16A	AgJ/Ag ₂ S 94-06A
	1300	1380	1600

Ova merenja pokazala su da bi trebalo očekivati priličan sadržaj ukupnih cijanida koji se bez problema mogu odrediti potenciometrijskom titracijom. Rezultati dobijeni ovom metodom dati su u tabeli XXIX.

Tabela XXIX Sadržaj ukupnih cijanida posle destilacije 1 cm³ originalnog rastvora kupatila za galvanizaciju određen titracijom 0.0192 mol/dm³ AgNO₃

indikatorski spreg	n	sadržaj cijanida, mg			s
		najniži	najviši	srednji	
Ag/Ag ₂ S//ZKE F-tip	7	1.245	1.290	1.268	0.0055
Ag ₂ S//ZKE 94-16A	7	1.257	1.279	1.268	0.0040
AgJ/Ag ₂ S//ZKE 94-06A	3	1.268	1.289	1.272	0.0070

Diskusija

n = broj odredjivanja i ponašanje nataloženih
s = standardna devijacija srednje vrednosti

Kao što se iz ove tabele vidi i ovoga puta vrednosti dobijene nataloženom i polikristalnom Ag₂S elektrodom su potpuno jednake i u dobroj su saglasnosti sa rezultatima dobijenim direktnom potencijometrijom. Ovo je šta više još izraženije kod nataložene srebro-sulfidne elektrode.

Diskusija

- 5.1. Karakteristike i ponašanje nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda
 - 5.1.1. Sastav senzorske faze nataloženih selektivnih elektroda
 - 5.1.2. Poroznost nataloženih selektivnih elektroda
 - 5.1.3. Ponašanje nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda u čistim sistemima
 - 5.1.4. Standardni potencijali i granice detekcije nataloženih selektivnih elektroda
- 5.2. Primena nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda
 - 5.2.1. Odredjivanje sadržaja hlorida
 - 5.2.2. Odredjivanje sadržaja sulfida
 - 5.2.3. Odredjivanje sadržaja cijanida

5.1. Karakteristike i ponašanje na srebro nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda

5.1.1. Sastav senzorske faze nataloženih selektivnih elektroda

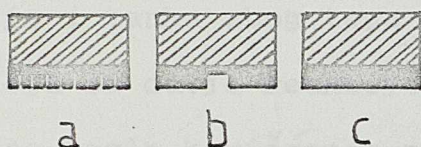
Ideja da se $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ elektroda dobije sulfidizacijom srebrne trake u parama stopljenog sumpora potekla je iz radova Honigschmid-a i Sachtelebena²² i Van de Leest-a²³. Ovi autori su sulfidizacijom u parama stopljenog sumpora u inertnoj atmosferi dobijali sulfide metala i primenjivali ih u različite svrhe. Tako je između ostalog Honigschmid sa saradnikom pomoću ovako dobijenog sulfida određivao atomsku masu sumpora. U našem slučaju, sulfidizacija je izvršena u atmosferi vazduha, znači ne inertnoj. Difrakcijom X - zraka

želelo se da se utvrdi kakav je sastav na ovaj način dobijene senzorske faze. Naša pretpostavka, da će se bez obzira na ne inertnu atmosferu ipak nagraditi kao najteže rastvoran čist srebro-sulfid i to β oblik koji je stabilan pri temperaturama nižim od 178°C , posto je temperatura dobijanja prevlake odn. temperatura topljenja sumpora 113° , potvrđena je ovim ispitivanjima.

Analitičkim odredjivanjem sastava senzorskog praha, koji se stapa da bi se njime prevukla srebrna traka pri dobijanju nataloženih $\text{Ag}/\text{AgX}-\text{Ag}_2\text{S}$ - D elektroda, utvrđeno je da se u ovom slučaju radi o fizičkoj smesi srebro-sulfida i srebro-halogenida. Sa druge strane, ovakva ispitivanja rastopa senzorskog praha, pokazala su da je rastop mnogo manje podložan dekompoziciji pod uticajem agresivnih reagenasa. Dokazivanje komponenti hloridne elektrode, koje su se sada teže rastvarale u odgovarajućim reagensima nego kada je bio prah u pitanju, upućuje na to da se verovatno radi o eutektikumu srebro-sulfida i srebro-hlorida¹⁷⁵. Kod jodidne elektrode prisustvo jona srebra samo u tragovima u rastvoru posle rastvaranja azotnom kiselinom, kao i nemogućnost dokazivanja jodidne komponente postupcima kojima je to bilo moguće u slučaju praha, ukazuje na verovatnoću pretpostavke da se radi o ternernim jedinjenjima sličnim onima koja su poznata iz literature¹⁷⁵.

5.1.2. Poroznost nataloženih selektivnih elektroda

Po Huber-ovoj¹⁹¹ definicija poroznosti, koja se najbolje može ilustrovati slikom 38, poroznost znači prisustvo otvorenih pora ("open holes") na prevlaci.



Slika.38...Shematski prikaz različitih AgCl prevlaka po Huber-u¹⁹¹: a) porozna prevlaka; b) prevlaka sa velikim oštećenjima; c) neporozna prevlaka

Prema tome, elektroda čija je prevlaka porozna morala bi da pokazuje promenu potencijala tokom vremena u nekom redoks sistemu, pa bi po Harzdorf-u²⁴ uticaj jednog ovakvog sistema trebalo da bude koristan kriterijum za ispitivanje neporoznosti odn. poroznosti prevučениh elektroda.

Zato je poroznost na srebro nataloženih srebro-halogenidnih elektroda ispitivana praćenjem promene njihovih potencijala tokom vremena u rastvoru kalijum-permanganata, pre i posle duže upotrebe u rastvorima odgovarajuće jonske vrste. Rezultati su pokazali da poroznost odn. neporoznost prevlake zavisi od njene prirode odn. od načina dobijanja. Naime, elektrode A tipa dobijene hemijskom reakcijom između metelnog srebra (nosача prevlake) i rastopa smeše kalijum-halogenida i kalijum-nitrata nisu porozne pre upotrebe. Medjutim, ispitivanja elektroda u rastvoru permanganata posle njihove

duže primene u rastvorima odgovarajućih halogenida pokazuje pomak potencijala elektrode tokom vremena usled porozne i oštećene prevlake. Ovo su potvrdili i metalografski snimci elektroda pre i posle njihove upotrebe. Pre korišćenja, elektroda ima nagriženu srebrnu podlogu zbog reakcije sa halogenidom iz rastopa, a prevlaka koja je hrapava pošto prati površinu podloge je i tanka zbog toga što nastali halogenid štiti srebrnu podlogu od dalje reakcije. Metalografski snimci elektrode ovog tipa posle korišćenja pokazuju da je prevlaka veoma oštećena. U porama nagrižene površine srebra zadržali su se samo ostaci prevlake. Verovatan razlog ovakvom ponašanju je tanka prevlaka nastala reakcijom srebra i rastopa smeše kalojim-halogenida i kalijum-nitrata, pa je zato dobijeni srebro-halogenid okružen nitratom i neizreagovanim kalijum-halogenidom i koji su rastvorni u vodi. Posledica ovoga je i rastvaranje i skidanje prevlake.

Permanganatni test je međjutim pokazao da su prevučene elektrode B i D tipa, znači elektrode sa debljom i sjajnom prevlakom, dobijene prevlačenjem srebrne trake rastopom unapred sintetizovanog srebro-halogenida, trajnije i neporozne. Naime, ni posle duže primene ovih elektroda u rastvorima odgovarajućih jonskih vrsti one nisu pokazale promenu potencijala sa vremenom u rastvoru permanganata. Metalografski snimci ovih elektroda potvrdili su da prevlake ostaju neporozne i nepromenjene i posle njihove upotrebe.

Sa druge strane, C tip nataloženih elektroda (tanki Ag_2S film preko deblje AgX prevlake) trenutno u rastvoru

kalijum-permanganata trpi oštećenje pošto za razliku od D tipa (Ag traka prevučena rastopom $\text{AgX-Ag}_m\text{S}$) sulfidni film nije dobijen iz rastopa, pa elektrode ovog tipa dalje nisu ni ispitivane.

Nataložena srebro-sulfidna elektroda, dobijena prevlačenjem srebra parama stopljenog sumpora, ispitivana je samo posmatranjem pod metalografskim mikroskopom pošto bi u rastvoru permanganata došlo do razgradnje srebro-sulfida. Dobijeni snimci su pokazali da iako vrlo tanka, srebro-sulfidna prevlaka nataložene elektrode F tipa nije porozna i ostaje nepromenjena i posle upotrebe u odgovarajućim rastvorima.

5.1.3. Ponašanje nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda u čistim sistemima

5.1.3.1. Odziv elektroda u rastvorima srebrovih jona

Kako je elektroaktivna faza svake jon-selektivne elektrode odgovarajuće teško rastvorno jedinjenja to bi i svaka elektroda trebalo da pokazuje zavisnost potencijala od koncentracije kako u rastvorima svoga katjona tako i u rastvorima svoga anjona. Iz tog razloga na srebro nataložene neporozne i dugotrajne sulfidna i halogenidne elektrode F odn. D tipa ispitivane su i u rastvorima srebra. Njihovo ponašanje poredjeno je sa ponašanjem odgovarajućih polikristalnih Orion-ovih elektroda.

Kalibracioni dijagrami ovih elektroda pokazuju da se u

odnosu na nagib $E/\log c$ krive (58 mV/pAg), sve ispitivane na srebro nataložene elektrode ponašaju analogno odgovarajućim komercijalnim Orion-ovim elektrodama. Medjutim, nataložene elektrode pokazuju u odnosu na komercijalne, izvestan pozitivan pomak potencijala čega je posledica i izvesna mala razlika u vrednosti standardnog potencijala, mada su ovi još uvek u vrlo dobroj saglasnosti. Granica detekcije kod nataloženih elektroda takodje se javlja pri nešto nižim pAg vrednostima. Ovakvo ponašanje nataloženih elektroda verovatno je posledica presićenosti senzorske faze srebrom, a što je opet posledica prirode nosača-kontakta, elektroaktivne membrane. Zahvaljujući ovome, jedinični aktivitet srebra u čvrstoj fazi čini ovu elektrodu praktično nezavisnom od koncentracije izluženih jona srebra iz dubine kristala, približavajući njeno ponašanje, ponašanju elektrode od čistog metalnog srebra.

5.1.3.2. Odziv elektroda u rastvorima halogenida

Potencijal neporoznih na srebro nataloženih srebro-halogenidnih elektroda ispitivan je i u rastvorima odgovarajućeg anjona, a njihovo ponašanje je poredjeno sa ponašanjem polikristalnih Orion-ovih elektroda.

Kalibracione $E/\log c$ krive svih ispitivanih elektroda pokazale su da nagib ove kriva, bez obzira na tip elektrode, u rastvorima hlorida iznosi 58 mV/pCl, u rastvorima bromida 57 mV/pBr i u rastvorima jodida 60 mV/pJ što se praktično za ± 1 mV razlikuje od teorijskog nernstovskog nagiba za

jednovalentan jon. Bromidne i jodidne elektrode imaju bez obzira na tip, čak i iste vrednosti standardnog potencijala, dok se kod hloridnih elektroda javlja izvestan paralelni pomak potencijala i medju samim nataloženim elektrodama koji dovodi do razlike u vrednosti E^{\ominus} , mada se ove i u ovom slučaju dobro slažu.

Razlike koje se javljaju u odnosu na reproduktivnost, brzinu i stabilnost odziva mogu se objasniti različitom prirodom elektroaktivne faze koja je posledica načina dobijanja prevlaka. Spor odziv, dnevni pomak potencijala od nekoliko mV i kratak vek trajanja (nekoliko nedelja) koji ispoljava elektroda A - tipa posledica su laganog rastvaranja njene elektroaktivne faze. Naime kao što je to već rečeno, prevlake elektroda ovog tipa dobijene su reakcijom izmedju rastopa smeše kalijum-halogenida i kaliju-nitrata i srebronosaća prevlake. Zato je dobijeni srebro-halogenid okružen viškom neprereagovanog halogenida i nitrata koji su u vodi rastvorni čega je posledica postepena pojava poroznosti i rastvaranja prevlake koja je potvrđena odgovarajućim ispitivanjima. Sa druge strane, stabilan reproduktivan i brz odgovor neporoznih nataloženih elektroda B i D tipa može se objasniti njihovom sjajnom, debljom i kompaktnijom prevlakom. Šta više, ovakvo ponašanje je izraženije kod elektroda D tipa koje su dobijene prevlačenjem srebrne trake rastopom predhodno iz vodenih rastvora sintetizovane smeše srebro-halogenida i srebro-sulfida pri čemu je talog potpuno ispran čime se sprečava prisustvo rastvornog nitrata u prevlaci. Sem toga,

srebro-sulfid u homogenoj smeši sa srebro-halogenidom onemogućava fotolizu halogenida i istovremeno obezbeđuje bolje poluprovodničke osobine ove elektrode za razliku od elektroda B tipa dobijenih prevlačenjem srebrne trake rastopom srebro-halogenida predhodno takodje sintetizovanog u rastopu.

Primena halogenidnih elektroda D - tipa pri titracijama odgovarajućih rastvora potvrdila je njihovo izuzetno dobro i pouzdano ponašanje. Veći skok potencijala koji pokazuje srebro-jodidna elektroda samo je posledica manjeg proizvoda rastvorljivosti srebro-jodida u odnosu na ostale halogenide.

Tako, na osnovu ispitivanja neporoznosti nataloženih elektroda i njihovog ponašanja u čistim sistemima, može se zaključiti da su najpouzdanije i najbolje one elektrode koje su prevučene rastopom smeše srebro-halogenida i srebro-sulfida predhodno dobijene taloženjem iz vodenih rastvora, odn. D - tip elektroda.

5.1.3.3. Odziv elektroda u rastvorima sulfida

Ispitivanja metodom direktne potenciometrije nataloženih srebro-sulfidnih elektroda E i F tipa kao i odgovarajućih polikristalnih disk-membrana Orion-ove i Radiometer-ove proizvodnje u rastvorima sulfida pokazala su da elektroda E - tipa ispoljava nagib $E/\log c$ krive od 35 mV/pS, dok elektroda F - tipa kao i polikristalne elektrode pokazuje nagib od 31 mV/pS. Pored ovakvog nagiba koji se samo za + 2 mV razlikuje od teorijskog, F - tip elektrode ponaša se praktično jednako polikristalnim: u odnosu na Radiometer-ovu ima neznatan pomak

potencijala, ali i nešto višu granicu detekcije, dok u odnosu na Orion-ovu ima jednaku granicu detekcije ali i za desetak mV pomeren potencijal. Elektroda ovog tipa ispoljavala je brz, stabilan i reproduktivan odgovor, a njeno pouzdano ponašanje potvrđeno je i kroz primenu pri potenciometrijskim titracijama.

Za razliku od ove elektrode (F - tip) dobijene sporom sulfidizacijom srebrne trake u parama stopljenog sumpora, elektroda E - tipa (dobijena sulfidizacijom Ag trake u gustim parama stopljenog i upaljenog sumpora) pored lošeg Nernst-ovog nagiba pokazuje i izuzetno spor i nestabilan odgovor bez obzira na koncentraciju rastvora. Razlog ovakovom ponašanju verovatno je suviše brza sulfidizacija koja slično brznoj kristalizaciji iz vodenih rastvora, izaziva umrežavanje nepravilno nastalih mikro-kristala i slabo prijanjanje prevlake za podlogu zbog čega se i dešava da se ova skine.

5.1.3.4. Odziv elektroda u rastvorima cijanida

Uspostavljanje potencijala elektroda u rastvorima cijanida bazira na koroziji elektroaktivne membrane, pa se CN^- joni mogu odredjivati jodidnim (kakve su komercijalne) i sulfidnim elektrodama (v. odeljak. 3.2.2.). Zato su u čistim rastvorima cijanida ispitivane na srebro nataložene i komercijalne polikristalne i jodidne i sulfidne elektrode.

Kalibracioni dijagrami $\text{Ag}/\text{AgJ}/\text{Ag}_2\text{S}$ - D elektrode i Orion-ove kao i Radiometer-ove cijanidne (srebro-jodidne) polikristalne membrane pokazali su da Radiometer-ova i Orion-

ova elektroda imaju nagib od 59 mV/pCN, dok je nagib nataložene srebro-jodidne elektrode 57 mV/pCN. Sve tri elektrode jedna u odnosu na drugu imaju istu granicu detekcije i izvestan mali pomak potencijala, ali se može smatrati da je ponašanje elektroda bez obzira na tip, u dobroj saglasnosti.

Potenciometrijske titracije čistih rastvora cijanida uz nataloženu srebro-jodidnu elektrodu potvrđuju njenu primenljivost pri odredjivanjima ove jonske vrste.

Sva tri tipa jodidnih elektroda (nataložene i polikristalne) pokazivale su nestabilniji potencijal u cijanidnim rastvorima u odnosu na onaj kakav su ispoljavale u rastvorima primarnih, jodidnih jona. Promenljivi potencijal verovatno je posledica izražene korozije membrane. Ova korozija je i razlog zbog koga su, iako nisu korišćene u koncentrovanim rastvorima cijanida, već posle prve serije merenja, površine komercijalnih elektroda morale da se obnove poliranjem. Nataložena elektroda je posle samo nekoliko serija merenja (u zavisnosti od koncentracije rastvora cijanida) takodje morala da se revitalizuje.

Izraženu koroziju potvrdili su i metalografski snimci $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S} - \text{D}$ elektrode posle deset serija merenja u CN^- rastvorima.

Za razliku od jodidnih elektroda koje su se bez obzira na tip praktično jednako ponašale pri ovim ispitivanjima, kalibracioni dijagrami u rastvorima cijanida za sulfidne elektrode daju sasvim drugačiju sliku. Iako u rastvorima sulfida između nataložene i polikristalnih Ag_2S

elektroda nije bilo razlike, u rastvorima cijanida blaže izražena razlika javlja se i medju samim polikristalnim elektrodama. Dok Orion-ova elektroda ima nagib od 85 mV/pCN, a Radiometer-ova od 80 mV/pCN, jedino nataložena Ag/Ag₂S - F elektroda pokazuje vrednošću od 120 mV/pCN praktično teorijski nagib E/log c krive. Granica detekcije nataložene i Radiometer-ove elektrode javlja se pri istoj pCN vrednosti, a linearnost kalibracione krive za Orion-ovu elektrodu proteže se kroz čitav opseg koncentracija.

Različito ponašanje nataložene u odnosu na komercijalne polikristalne elektrode verovatno se može objasniti različitom morfologijom senzorske faze usled različitog postupka dobijanja. Razlika pak izmedju samih polikristalnih elektroda Orion-ove i Radiometer-ove proizvodnje verovatno je posledica različite tehnike primenjene pri proizvodnji elektroda.

Sa druge strane, brz, stabilan i reproduktivan odziv kakav su ispoljavale sve tri elektrode pri ovim ispitivanjima označava neuporedivo slabije izražen uticaj cijanida na ove elektrode u odnosu na jodidne. Reproductivnost ponašanja i stabilnost nataložene Ag/Ag₂S - F elektrode u rastvorima cijanida pokazali su i kalibracioni dijagrami snimljeni odmah pošto je dobijena, posle 24 časa držanja u 1000 ppm CN⁻ rastvoru i sutra dan pošto je držana na vazduhu. U odnosu na cijanidnu koroziju, sulfidne elektrode ispoljile su izuzetnu otpornost u poredjenju sa jodidnim. Površina polikristalnih membrana ni posle više desetina odredjivanja nije morala da se polira, dok su metalografski snimci nataložene Ag/Ag₂S - F

elektrode (slika 36.) pokazali da je prevlaka praktično ne promenjena i potvrdili predhodni zaključak do koga su doveli kalibracioni dijagrami. Neuporedivo slabije izražena korozija sulfidnih elektroda u odnosu na jodidne posledica je i mnogo nižeg proizvoda rastvorljivosti srebro-sulfida u poredjenju sa srebro-jodidom.

U uzorcima u kojima bi trebalo odredjivati sadržaje cijanida njihove koncentracije su sub-ppm reda veličine pa se tako kod ovih odredjivanja ne može primeniti metoda potenciometrijskih titracija, pošto bi titracioni rastvor morao da bude veoma razblažen što ima za posledicu i veoma slabo izražen skok potencijala u završnoj tački. Kod ovako niskih koncentracija može se primeniti samo metoda standardnog dodatka. Primena nataložene $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ - F elektrode pri odredjivanjima sub-ppm koncentracija cijanida u čistim rastvorima ovom metodom pokazala je visoku osetljivost i pouzdanost elektrode i njenu primenljivost kod odredjivanja niskih koncentracija što potvrđuje dobro slaganje između uzete i nadjene količine cijanida. Dobijeni rezultati pokazuju i dobro slaganje između nataložene $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ i Orion-ove polikristalne Ag_2S elektrode bez obzira na razlike koje se ispoljavaju pri snimanju kalibracionih dijagrama.

5.1.4. Standardni potencijali i granice detekcije nataloženih elektroda

Ispitivanjima u čistim rastvorima onih jonskih vrsta u

odnosu na koje nataložene srebro-sulfidne i srebro-halogenidne elektrode kao i komercijalne polikristalne disk-membrane pokazuju odgovarajući potencijalski odgovor, određeni su i standardni potencijali ovih elektroda. Dobijeni rezultati pokazali su da se nadjene vrednosti standardnih potencijala nataloženih i polikristalnih elektroda za halogenide razlikuju jedino u slučaju srebra i hlorida pa čak i tada ta razlika nije veća od 5 %, što se može smatrati veoma dobrom saglasnošću. Takođe, određene i izračunate vrednosti E^{\ominus} za bilo koji tip elektroda međusobno se dobro slažu osim kod bromida gde ta razlika iznosi nešto preko 10 %. Najbolje slaganje izračunatih i određenih vrednosti standardnih potencijala bez obzira na ispitivanu jonsku vrstu pokazuju Orion-ove polikristalne elektrode, odstupanja iznose najviše + 5 %.

Sa druge strane, znatnija razlika u nadjenim vrednostima standardnih potencijala postoji između nataloženih elektroda i elektroda dobijenih anodnom polarizacijom srebra u odgovarajućim rastvorima halogenida²³. Ova razlika verovatno je posledica različite morfologije senzorske faze usled različitog postupka dobijanja. Pored toga, postoji i veliko odstupanje između izračunatih E^{\ominus} vrednosti koje naši eksperimenti potvrđuju, a koje su u saglasnosti sa vrednostima iz literature (v. odeljak 3.2.1) i vrednosti nadjenih za elektrode dobijene anodnom polarizacijom. Sa svoje strane, ovo takođe potvrđuje da su elektroaktivne prevlake nataloženih elektroda boljeg kvaliteta.

Standardni potencijali nataloženih i polikristalnih elektroda za sulfide medjusobno se razlikuju za oko 20 - 25 mV dok se od izračunate vrednosti razlikuju za 30 - 50 mV, pri čemu je opet najbolje slaganje u slučaju Orion-ove elektrode. Medjutim, kako ove razlike nisu veće od 10 % i u ovom slučaju može se smatrati da nadjene E° vrednosti potvrđuju izračunate.

U odeljku 3.2.2. izračunate su vrednosti formalnih standardnih potencijala srebro-jodidnih i srebro-sulfidnih elektroda u rastvorima cijanida. Kako u literaturi ne postoje odgovarajući podaci koji bi potvrdili ove vrednosti njih je trebalo da potvrdi eksperiment. Rezultati prikazani u tabeli VII nedvosmisleno pokazuju da je to i učinjeno. Naime vrednosti nadjene bilo kojom sulfidnom elektrodom, od izračunate se razlikuju za manje od 5 %. Medjutim u slučaju srebro-jodidnih elektroda, dok nataložena $Ag/Ag_2S - D$ i Orion-ova AgJ/Ag_2S membrana potvrđuju izračunatu E° vrednost i medjusobno se takodje dobro slažu, primetna razlika i u odnosu na ostale i u odnosu na izračunati standardni potencijal, javlja se kod Radiometer-ove AgJ elektrode. Razlika u nadjenim vrednostima može se objasniti odsustvom Ag_2S iz senzorske faze Radiometer-ove elektrode. Prisutni sulfid naime štiti AgJ od cijanidne korozije jer cijanid da bi reagovao sa srebro-jodidom u dubini membrane treba da prodje kroz zaostali porozni sloj srebro-sulfida. To pak izaziva nove difuzione efekte koji utiču na potencijal elektrode. Tako je ova razlika u nadjenim

vrednostima standardnih potencijala potvrdila Bound-ova¹⁴⁷ razmišljanja o ovom problemu. Razlika između nadjenih i izračunatih vrednosti iz istih se razloga može objasniti većom cijanidnom korozijom AgJ membrane u odnosu na AgJ/Ag₂S kakvu imaju nataložena i Orion-ova elektroda.

Ispitivanjima na srebro nataloženih i polikristalnih elektroda u čistim rastvorima određene su i granice detekcije odn. one koncentracije posle kojih prestaje linearnost $E/\log c$ krivih.

Pokazalo se da se eksperimentalno dobijene vrednosti za granice detekcija nalaze u opsegu računski predviđenih koncentracija. Tako naša ispitivanja nataloženim elektrodama potvrđuju već izrečena stanovišta citirana u literaturi da je granica detekcije selektivnih elektroda sa jedne strane određena proizvodom rastvorljivosti senzorskog jedinjenja, a sa druge, stepenom izluživanja srebra iz tog istog jedinjenja. Otuda, pošto je koncentracija srebra u zasićenom rastvoru srebro-sulfida niža od one u zasićenom rastvoru srebro-hlorida za čitavih 12 potenci, očekivalo bi se da je i granica detekcije sulfidne elektrode pri srazmerno nižim pAg vrednostima. Međutim, ispitivanja i nataloženim elektrodama potvrđuju činjenicu ustanovljenu primenom polikristalnih elektroda, da u ovom slučaju ne postoji razlika u granici detekcije što je direktna posledica izluživanja srebrovih jona iz senzorske faze.

5.2. Primena nataloženih halogenidnih i sulfidnih elektroda

5.2.1. Odredjivanje sadržaja hlorida

5.2.1.1. Razne vode

Na srebro nataložena srebro-hloridna elektroda D - tipa primenjena je za odredjivanje sadržaja hlorida u tri različita uzorka voda i to u:

I - neprečišćenoj savskoj vodi

II - vodovodskoj vodi

III - bunarskoj vodi

Za ista odredjivanja, kao poredbena, korišćena je Orion-ova polikristalna srebro-hloridna elektroda. Rezultati dobijeni pri direktnim potenciometrijskim odredjivanjima uz obe ove elektrode pokazali su da postoji razlika u nadjenim koncentracijama Cl^- jona koja je posledica pozitivnog pomaka potencijala nataložene elektrode u odnosu na polikristalnu pa su zato i vrednosti dobijene Ag/AgCl-Ag₂S - D elektrodom nešto više. I pored toga, kako se ovde radi o ppm koncentracijama hlorida može se smatrati da se dobijene vrednosti ipak veoma dobro slažu. Medjutim, pCl vrednosti bez obzira na uzorak i na tip elektrode nalaze se u poslednjoj dekadi koncentracija pred granicu detekcije odn. pred zakrivljenje E/log c krive pa smatramo da se ovi rezultati ne mogu prihvatiti kao pouzdani već samo kao orijentacioni.

Pored direktne potenciometrije za određivanje sadržaja hlorida u ispitivanim uzorcima korišćena je i metoda potenciometrijske titracije uz nataloženu $\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{S}$ - D i Orion-ovu $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ elektrodu kao i Mohr-ova titracija uz hromat. Dobijene vrednosti za sadržaj hlorida pokazuju da obzirom na ppm koncentracije nema većih odstupanja rezultata kada se primeni potenciometrijska tehnika uz bilo koji indikatorski spreg. Sa druge strane, Mohr-ova metoda daje izuzetno veliku pozitivnu grešku koja se i mogla očekivati s obzirom na vizuelno određivanje završne tačke titracije, a o čemu inače detaljno govore Kolthoff i Sandell^{1,2}. Medjutim, i kod Mohr-ove metode kao i kod potenciometrijskih titracija uz bilo koju od elektroda, rasipanje rezultata je malo.

Kada se medjusobno uporede rezultati potenciometrijskih titracija i direktnih potenciometrijskih merenja svake pojedinačne vode, može se zaključiti da ova druga analitička tehnika mada osetno brža, daje šarolike rezultate - neki put više a drugi put niže od titracione metode. Ove su razlike izraženije što je pCl vrednost u ispitivanom uzorku veća odn. granica detekcije date elektrode bliža. Otuda, za određivanja ppm koncentracija hlorida, direktna potenciometrija sem za orijentacione rezultate nije preporučljiva. Sa druge strane, klasičnu Mohr-ovu metodu pri ispitivanju voda trebalo bi zameniti potenciometrijskim titracijama uz hlorid-selektivnu elektrodu.

5.2.1.2. Crni lug

Crni lug je kao što je već rečeno (v. pog. 3.7.1.) produkt prerade drvene mase pri dobijanju celuloze. To je u stvari gusta crna smeša neceluloznih organskih materija koja se u najvećoj meri sastoji iz lignina (koga treba odvojiti od celuloze) i hemikalija koje se koriste u preradi drveta (Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , NaCl idr). Ova smeša ima otrovan i redukujući karakter pa njeno skladištenje predstavlja veliki problem. Jedno od mogućih rešenja ovog pitanja je i Coppeland postupak "spaljivanja" crnog luga. Ovim postupkom u stvari se lignin oksiduje do CO_2 čime se rešava skladištenje, a i delimično se natrag dobijaju skupe hemikalije upotrebljenje u toku tretiranja drveta. Medjutim, uslov za primenu ovog postupka jeste da sadržaj Cl^- jona koji potiču iz hemikalija nije veći od 0.7 % u odnosu na "suvi" (oksidisani) lug. U protivnom se onemogućuje potpuna oksidacija lignina i stvara se masa koja se lepi za zidove reaktora. Posto se u fabrici za proizvodnju celuloze pokušalo da se promenom nekih uslova u procesu proizvodnje smanji sadržaj hlorida u crnom lugu, dobijena su tri različita uzorka ove guste smeše u kojima je trebalo odrediti sadržaj Cl^- jona. Medjutim, primena bilo direktne potencimetrije bilo potencimetrijskih titracija kod ovakve smeše nije moguća jer je njen sastav takav da se ona lepi za elektrodu i time utiče na potencijalski odziv. Razblaživanjem uzorka ne postiže se bilo kakvo poboljšanje jer štetne materije, lignin i sulfiti i dalje ostaju i ometaju pravilno funkcionisanje elektrode. Sem

toga ni potenciometrijske argentometrijske titracije se ne mogu primeniti zbog toga što su u odnosu na Ag^+ jone i dalje prisutne ometajuće kompleksirajuće jonske vrste. Jedina mogućnost određivanja sadržaja hlorida u ovim uzorcima bila je da se oni predhodno oksidišu kako je to opisano u poglavlju 3.7.1. U ovako oksidovanom crnom lugu sadržaj hlorida određivan je argentometrijskim titracijama uz na srebro nataloženu $\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{S}$ - D elektrodu. Kao poredbena, primenjena je metoda standardnog dodatka uz istu elektrodu.

Dobijeni rezultati su pokazali da su za jedan isti uzorak razlike u dobijenim vrednostima oba određivanja, obzirom na ppm koncentracije veoma male - odstupanje od srednje vrednosti iznosi 1 - 2 mg na količinu substrata od nekoliko stotina mg što imajući na umu prirodu uzorka, predstavlja izuzetno dobre rezultate. Sastav uzoraka takodje je i razlog zbog koga su, bez obzira na metodu, rasipanja vrednosti relativno velika.

5.2.2. Određivanje sadržaja sulfida

5.2.2.1. Banjska voda

Ispitivanja nataložene $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ - F elektrode u čistim rastvorima primarne jonske vrste pokazala su njeno izuzetno dobro i pouzdano ponašanje, pa je ova elektroda korišćena i pri određivanju sadržaja sulfida u uzorku sumporovite vode banje u okolini Bora. Rezultati direktnih potenciometrijskih merenja nataloženom kao i Orion polikristalnom Ag_2S elektrodom u dobroj su saglasnosti i

pokazuju da je sadržaj sulfida u ispitivanoj banjskoj vodi oko 3 ppm. Iako se ova koncentracija sulfida ne nalazi u opsegu koncentracija pred granicu detekcije već jednu dekadu iznad, smatramo da je dovoljno mala da se ne može sa sigurnošću odorediti očitavanjem iz kalibracionog dijagrama.

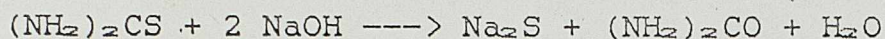
Preciznije rezultate količine sulfida trebalo bi da daju potenciometrijske titracije. Rezultati su pokazali da bez obzira na elektrodu titracije daju nešto viši sadržaj sulfida u odnosu na direktna određivanja. Vrednosti dobijene nataloženom srebro-sulfidnom elektrodom u izvanrednoj su saglasnosti sa onima koje daje polikristalna Orion-ova.

Pored ove dve pomenute metode kod ovih određivanja korišćena je i metoda standardnog dodatka. Sadržaj sulfida određen primenom ove metode dobro se slaže sa rezultatima dobijenim argentometrijskom titracijom. Rezultati koji se dobijaju nataloženom elektrodom u oba slučaju su medjusobno u izuzetnoj saglasnosti, dok je slaganje medju samim elektrodama takodje veoma zadovoljavajuće. Nešto veće rasipanje rezultata pokazuje nataložena elektroda bez obzira na metodu, što je verovatno posledica manje kompaktnosti prevlake ove elektrode u odnosu na polikristalnu disk-membranu.

Imajući na umu dobru saglasnost dobijenih rezultata, a kako je metoda standardnog dodatka ne samo jednostavnija nego i znatno brža, smatramo da joj kod ovakvih određivanja treba dati prednost.

5.2.2.2. Tiourea

Sadržaj sulfida u tiourei određivan je posle njene alkalne hidrolize čiji je verovatni hemizam:



Odredjivanje je vršeno nataloženom Ag/Ag₂S - F elektrodom i Radiometer-ovom Ag₂S polikristalnom membranom. Direktna potenciometrijska merenja u seriji standardnih rastvora tiouree primenom pomenutih elektroda pokazala su da za razliku od serije standardnih čistih rastvora sulfida, nataložena elektroda pokazuje ovoga puta višu granicu detekcije u odnosu na Radiometer-ovu polikristalnu membranu (v. odeljak 4.1.2.3.). Izvestan mali pomeraj potencijala koji su ispoljavale obe elektrode tokom merenja može se objasniti prisustvom drugih jonskih vrsti.

Radiometer-ova i nataložena srebro-sulfidna elektroda primenjene su i pri argentometrijskim titracijama tiouree kako su to opisali Papay i saradnici¹⁴⁸ koji su upotrebili heterogenu elektrodu sopstvene izrade (srebro-sulfid dispergovan u silikonskoj gumi) i dobili zadovoljavajuće rezultate. Ova metoda, jednostavnija i brža, primenjena je da bi se zamenila jodometrijska titracija tiouree uz vizuelnu završnu tačku kako je to opisano u Merck-ovom priručniku¹⁴⁹. Rezultati koje smo mi dobili pokazali su da kao što se i očekivalo, potenciometrijska odredjivanja daju niže vrednosti obzirom na to da se u ovom slučaju ne primenjuje skrob kao indikator čime je izbegnuta "skrobna

greška". Obe elektrode, i nataložena i polikristalna kod ovih ispitivanja pokazuju potpuno jednako ponašanje kako u odnosu na dobijene vrednosti tako i na rasipanje rezultata.

5.2.3. Odredjivanje sadržaja cijanida

5.2.3.1. Pigment senila za oči

Thieman i saradnici¹⁷⁰ za odredjivanje cijanida u pigmentu senila za oči naročito preporučuju spektrofotometrijsku i potenciometrijsku (JSE) metodu. Iz tog razloga, kao predhodna tehnika kod odredjivanja sadržaja CN^- jona u dobijenom uzorku, primenjena je spektrofotometrija. Medjutim, na ovaj način nisu dobijeni upotrebljivi rezultati. Naime za primenu piridin-barbiturne metode spektrofotometrijskog odredjivanja cijanida, potrebno je raspolagati sveže, napravljenim rastvorima barbiturne kiseline u hlorovodoničnoj kiselini, kao i svežim piridinom. Pored toga, činjenica je da je cijanidni kompleks piridin-barbiturata koji je inače ciklama crvene boje, veoma nepostojan pa je merenje transparencije potrebno obaviti u strogo definisanom vremenu. U našem slučaju pokazalo se, da je moguće dobiti pravolinijski Lambert-Beer-ov kalibracioni dijagram čak i za koncentracije cijanida reda veličine nekoliko ppm čija se boja inače, zbog veoma niskih koncentracija, veoma brzo razlaže. Medjutim, koncentracija cijanida u ispitivanom uzorku senila za oči je tako niska da se transparentija veličine blizu 100 % lagano uvećavala već i

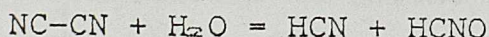
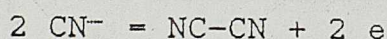
tokom očitavanja odgovarajuće foto-struje, a što je sa svoje strane onemogućavalo merenje. Jedini logičan zaključak bio je da je koncentracija ispitivanog rastvora cijanida toliko niska da izlazi iz okvira baždarnog dijagrama ppm - koncentracija i da spada u oblast sub-ppm kolicina CN^- jona a koje su izvan dometa primenjenog spektrofotometra. Sa druge strane, ovako male koncentracije ne mogu se ni potenciometrijskim titracijama odredjivati. Razlog je u tome što bi za ovakve koncentracije bio potreban veoma razblažen titracioni rastvor, a tada je skok potencijala u završnoj tački izuzetno mali - teško ga je uočiti. Zato je sadržaj cijanida u ispitivanom uzorku pigmenta boje za oči odredjivan primenom metode standardnog dodatka uz nataloženu $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S} - \text{F}$ i Orio-ovu Ag_2S polikristalnu elektrodu. Rezultati su pokazali da je kod ovakvih odredjivanja nataložena elektroda jednako primenljiva kao i komercijala. Naime, imajući na umu da su ovo ppm koncentracije, slaganje između dobijenih vrednosti za obe elektrode je izuzetno dobro. Prilično rasipanje rezultata koje pokazuje standardna devijacija kod obe elektrode nije iznenadjujuće i javlja se baš zbog ovako niskih koncentracija.

Pored ovih odredjivanja, da bi se proverila ekstrakcija cijanida kao i sama primenjena metoda standardnog dodatka, filtratu koji je sadržavao originalne cijanide ekstrahovane iz pigmenta dodato je i 3 μg CN^- pa su ovi odredjivani zajedno sa originalno prisutnim. Ovoga puta korišćena je metoda standardnog dodatka samo uz nataloženu $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S} - \text{F}$ elektrodu. S obzirom na male koncentracije cijanida razlika od

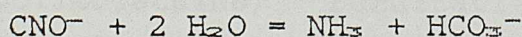
svega 0.3 ppm CN^- koja se javlja u poredjenju sa rezultatima dobijenim pri predhodnim odredjivanjima ne može se smatrati značajnom. Tako, može se zaključiti da dobijeni rezultati potvrđuju uspešnu ekstrakciju i opravdavaju primenu metode standardnog dodatka pri odredjivanju cijanida primenom jon-selektivne elektrode.

5.2.3.2. Rastvor galvanskog kupatila za prevlake zlata

Nataložena $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ - F elektroda i Orion-ova polikristalna Ag_2S membrana korišćene su pri odredjivanju sadržaja slobodnih i ukupnih cijanida u delimično istrošenom galvanskom kupatilu za prevlake zlata. Ovo je alkalno kupatilo pošto je pH rastvora kao takvog bilo 11,1. Već po mirisu se osećao amonijak, a koji se javlja kao posledica anodne oksidacije CN^- jona¹⁹³ preko dicitijana do CNO^- i NH_3 :



Cijanatni joni daju pak hidrolizom karbonate i amonijak¹⁹³:



Prisustvo svih ovih jonskih vrsti verovatno je bio razlog zašto se niti srebro-sulfidne niti "cijanidne" odn srebro-jodidne, nataložene ili komercijalne elektrode, nisu mogle da primene pri direktnim potenciometrijskim odredjivanjima

sadržaja slobodnih cijanida u rastvoru ovog galvanskog kupatila. Naime, svaka od ovih elektroda pokazivala je izuzetno lošije ponašanje od onog u čistim rastvorima cijanida kao i konstantni pomak potencijala. Takodje je bilo neophodno obnoviti i očistiti površinu kako nataložene tako i polikristalnih elektroda. Zbog toga je sadržaj slobodnih cijanida određivan argentometrijskom titracijom uz primenu kako nataložene $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S} - \text{F}$ elektrode tako i Orion-ovih polikristalnih Ag_2S i $\text{AgJ}/\text{Ag}_2\text{S}$ membrana. Ovu metodu bilo je moguće koristiti stoga što je ovoga puta praćen potencijalski odziv elektrode u odnosu na jone srebra, a ne na jone cijanida. Dobijeni rezultati primenom bilo koje elektrode u dobroj su međusobnoj saglasnosti.

Slobodni cijanidi u ispitivanom rastvoru određivani su i metodom standardnog dodatka. Ova metoda, zbog upravo pomenutih teškoća prouzrokovanih sastavom kupatila, mogla je da se primeni jedino kod 1000 puta razblaženog uzorka originalnog kupatila. I u ovom slučaju korišćene su iste elektrode. U odnosu na rezultate dobijene potenciometrijskom titracijom, vrednosti dobijene metodom standardnog dodatka su osetno niže. Takodje, iako postoji slaganje u slučaju sulfidnih elektroda (nataložene i polikristalne) rezultati se izraženo više međusobno razlikuju, a i standardna devijacija srednje vrednosti primento je veća u slučaju primene "cijanidne" (AgJ kao senzorska faza). Medjutim ovakvo ponašanje se moglo i očekivati s obzirom da se sada potencijalski odziv elektroda beleži u odnosu na cijanidne jone.

Pored slobodnih odredjivan je i sadržaj ukupnih cijanida u ovom delimično istrošenom galvanskom kupatilu i to posle destilacije originalnog kupatila kako je to opisano u poglavlju 3.7.3. Kako se sada posle destilacije dobio čist rastvor cijanida bilo je moguće primeniti i metodu direktne potenciometrije. Ova merenja pokazala su da bi trebalo očekivati priličan sadržaj ukupnih cijanida koji se bez problema mogu odrediti potenciometrijskom titracijom. Vrednosti dobijene titracijom uz nataloženu i polikristalnu Ag_2S elektrodu su potpuno jednake i u dobroj su saglasnosti sa rezultatima dobijenim direktnom potencijometrijom. Šta više, ovo je još izraženije kod nataložene srebro-sulfidne elektrode. Zato smatramo da se ukupni cijanidi posle destilacije, odn. ovako velike koncentracije cijanida u realnim uzorcima mogu odrediti kako argentometrijskim titracijama tako i očitavanjem koncentracija iz kalibracionih $E/\log c$ krivih.

Polikristalna "cijanidna" odn. srebro-jodidna elektroda u bilo kome od upravo diskutovanih odredjivanja pokazivala je primetno različite vrednosti kao i veće rasipanje rezultata. Ovako ponašanje moglo se i očekivati i predstavlja još jednu potvrdu o izraženijem interferirajućem odn. korozivnom uticaju cijanida na srebro-jodid u poredjenju sa srebro-sulfidom. Najzad, ovakvo ponašanje komercijalno deklarisanе "cijanid senzitivne" elektrode (AgJ kao senzorska faza) u poredjenju sa ponašanjem Ag_2S membrane u istim rastvorima cijanida, ukazuje na sve prednosti primene (veća postojanost, širi opseg

koncentracija ispitivanih rastvora cijanida, veća pouzdanost pri merenjima potencijala, bolja reproduktivnost dobijenih rezultata) ove druge.

ZAKLJUČAK

Predmet teorijskog proučavanja i eksperimentalnog istraživanja ove disertacije, bio je razrada novih postupaka dobijanja prevučениh žičastih jon-selektivnih elektroda (Coated Wire Ion-Selective Electrodes), proučavanje njihovih osobina u čistim rastvorima i ispitivanje mogućnosti njihove primene u realnim biološkim, farmaceutskim, ekološkim i drugim sistemima. Cilj ove disertacije bilo je ispitivanje karakteristika i mogućnosti primene, homogenih na srebro nataloženih anjon-selektivnih elektroda (Deposited On Wire Anion-Selective Electrodes) koje bi se dobile u svakoj laboratoriji jednostavno izvodljivim, termičkim postupkom.

Razvijajući teorijske postavke eksperimentalnih istraživanja zaključilo se na bazi naših već ranije publikovanih saopštenja, da se izraz M.Sato-a namenjen izračunavanju vrednosti potencijala teško rastvornih sulfida,

uz izmene koje smo tom prilikom objavili, može uspješno da primeni i u ovom slučaju. Tako, vodeći računa o aktivitetima iste jonske vrste u čvrstoj fazi senzorske membrane kao i u tečnoj fazi rastvora u kome se selektivna elektroda nalazi, izračunati su standardni potencijali ne samo halogenidnih i sulfidne na srebro nataložene elektrode u rastvorima odgovarajućih vrsti, već i standardni potencijali relevantnih elektroda u rastvorima cijanida. U ovom poslednjem slučaju, od posebne važnosti bila je po prvi put sa naše strane primenjena, u literaturi inače poznata ideja o izluživanju jona srebra iz defektne kristalne rešetke senzorske faze, za izračunavanje ovog potencijala što se kroz saopštenja iz ove disertacije prvi put prezentira javnosti.

Ideja da se na srebro nataložene halogenidne elektrode (sem za fluorid) dobiju prevlačenjem srebrne trake rastopom, iz vodenih rastvora unapred sintetizovanih halogenida srebra, obećavala je primenljivost ovakvog postupka i u najskromnijim laboratorijskim uslovima.

Najzad, ideja da se na srebro nataložena sulfidna elektroda dobije sulfidizacijom srebrne trake u parama upravo stopljenog sumpora, davala je nadu ne samo u odnosu na jednostavnost postupka i brzinu njegovog izvodjenja već i u odnosu na čistoću nagradjenog srebro-sulfida. Obzirom na nameru da se ova elektroda primeni i za praćenje potencijalskog odgovora i u rastvorima cijanida, njena otpornost prema cijanidnoj koroziji obzirom na čistoću sulfidne prevlake bila je veoma verovatna.

Izvršena eksperimentalna istraživanja potvrdila su predviđanja o najjednostavnijem, do sada nepoznatom, načinu dobijanja na srebro nataloženi anjonskih selektivnih elektroda.

Srebro-halogenidne elektrode dobijene su postupkom prevlačenja srebrne trake rastopom odgovarajućeg senzorskog jedinjenja. Takvo jedinjenje sintetizovano je predhodnim taloženjem iz vodenih rastvora homogene smese halogenida i sulfida srebra, isprano, osušeno, usitnjeno do najfinije granulacije i u porcelanskom čačetu, zagrevanjem na Bunsen-ovom plamenu, dovedeno do temperature nešto iznad tačke topljenja. Potenciometrijskim i metalografskim ispitivanjem dobijenih prevlaka, ustanovljeno je potpuno odsušstvo poroznosti, dakle njihova izvanredna monolitnost. Osobine iz rastopa dobijenih srebro-halogenidnih elektroda, slične su polikristalnim disk-membranama komercijalnih elektroda.

Izrada nataložene srebro-sulfidne elektrode izlaganjem srebrne trake parama upravo stopljenog sublimisanog sumpora, postupak je koji traje svega nekoliko minuta. Prednost ovakvog načina izrade nataložene srebro-sulfidne elektrode jeste i izvanredno jednostavan i brz postupak njenog eventualnog obnavljanja. Monolitnost sulfidne prevlake utvrđjena je ne samo metalografskim snimanjem već i njenom visokom otpornošću prema koroziji u koncentrovanim rastvorima cijanida koja mnogostruko prevazilazi otpornost komercijalno deklariranih "cijanid-senzitivnih" elektroda (srebro-jodid kao senzorska faza).

Ispitivanje ponašanja u čistim sistemima na srebro nataloženih halogenidnih i sulfidne elektroda, potvrdila su teorijske postulate kako u odnosu na eksperimentalno dobijene E° vrednosti u rastvorima srebra i bilo koje od ovih anjonskih vrsti, tako i u odnosu na granicu detekcije. Nernst-ovski nagib eksperimentalnih $E/\log c$ krivih nataloženih srebro-halogenidnih i srebro-sulfidne elektrode, u poredjenju sa nagibom koga ispoljavaju odgovarajuće komercijalne polikristalne elektrode, pokazuje odstupanja ne veća od ± 2 mV.

Izuzetno značajna, naročito sa teorijskog stanovišta, jeste i činjenica da je jedino nataložena srebro/srebro-sulfidna elektroda pokazala nagib od 120 mV po dekadi koncentracije cijanida, odstupajući na taj način za svega 2 mV od teorijske vrednosti (118 mV/pCN) u rastvorima cijanida. Nagib komercijalnih polikristalnih srebro-sulfidnih disk-membrana (Orion-ove i Radiometer-ove proizvodnje) odstupa inače od teorijske vrednosti za više desetina mV. Od jednakog teorijskog i eksperimentalnog značaja jeste i činjenica, da je ova elektroda u rastvorima cijanida ispoljila vrednost, ekstrapolacijom odredjenog standardnog potencijala, koji se za samo oko 10 % razlikuje od teorijske vrednosti izračunate po prvi put sa naše strane.

Primena na srebro nataloženih elektroda u realnim sistemima dokazala je njihovu upotrebljivost u raznim substratima.

Srebro/srebro-hloridna elektroda primenjena je za

odredjivanje sadržaja hlorida mutne neprečišćene rečne vode, zatim prečišćene vodovodske i najzad brdske bunarske vode. Ova elektroda takodje je upotrebljena i za odredjivanje sadržaja hlorida u "crnom lugu" postupka dobijanja poluceluloze. Opisana ispitivanja pokazala su da je u nastojanjima za očuvanje životne sredine, što se tiče analitičkog aspekta, zaista potrebno zameniti klasičnu vizuelnu metodu odredjivanja završne tačke titracije, uvodjenjem potenciometrijske tehnike, naročito kada je u pitanju odredjivanje mutnih i obojenih rastvora.

Srebro/srebro-sulfidna elektroda upotrebljena je pri odredjivanju farmaceutskog preparata tiouree pri čemu je, posle odgovarajuće alkalne hidrolize, u mnogome uprošćen inače dugotrajni standardni postupak jodometrijske analize ove supstance. Ista elektroda uspešno je primenjena i za odredjivanje nivoa sulfida banjskih sumporovitih voda.

Najzad nataložena srebro/srebro-sulfidna elektroda, pouzdano i reproduktivno primenjena je i za odredjivanje sadržaja cijanida u kozmetičkim preparatima i galvanskim kupatilima. U prvom slučaju, i pored u literaturi preporučenog spektrofotometrijskog odredjivanja, budući da se radi o utvrđivanju μg količina ekstrahovanih cijanida, potenciometrijska metoda standardnog dodatka bila je jedina upotrebljiva tehnika za njihovo odredjivanje. U drugom pak slučaju, brzinom izvodjenja i reproduktivnoscu dobijenih rezultata, potenciometrijska tehnika uz primenu sulfidne jon-selektivne elektrode, ispoljila je svu prednost nad

spektrofotometrijskom metodom ispitivanja inače veoma mutnih rastvora galvanskih kupatila.

Iz upravo izloženog, sledi krajnji zaključak da su na srebro nataložene halogenidne (sem za fluoride) i sulfidna jon-selektivna elektroda po svojim karakteristikama kao i mogućnosti primene, potpuno konkurentne skupim komercijalnim polikristalnim elektrodama. Izuzetno jednostavan način izrade i revitalizacije, moguć i u najskromnijoj laboratoriji, daje im prednost nad kupovnim elektrodama.

SUMMARY

The scope of the theoretical studies and experimental investigations of this thesis, was development and investigation of a new family of coated wire ion-selective electrodes. The examination of their properties were undertaken in pure solutions and possibilities of their application in real biological, pharmaceutical, ecological and other systems were examined. The idea was to obtain and apply homogeneous deposited on silver anion-selective electrodes, which could be produced in any laboratory by thermal procedure, instead of just mentioned heterogeneous coated wire cation-selective electrodes.

On the base of literature data it was concluded that the electrode sensitive to halides (except fluoride) could be obtained by thermal decomposition of silver oxide and corresponding potassium halogenate past on silver wire as the

carrier of the sensing phase, or by anodic oxidation of silver in the solution of the corresponding halide,

while the electrode sensitive to sulphide could be prepared by sulphidisation of silver wire in the sodium-sulphide solution, or in the atmosphere of hydrogen sulphide.

Literature data also pointed out that the electrodes sensitive to cyanides are either silver iodide (which are for this purpose declared by manufacturerers) or silver sulphide electrodes (which were applied for cyanide determinations only by some authors in their fundamental research). It was obvious from the literature that in both cases the potential response of the both electrodes is based on cyanide corrosion of the sensing phase. This corrosion is more pronounced on silver iodide electrode, due to the higher solubility constant, comparing to the silver sulphide one. Finally, when speaking about "cyanide-selective" electrodes, there are no data of standard potential values for any of the mentioned electrodes in cyanide solutions.

Developing the theoretical assumptions of the experimental research, it was concluded on the base of our previous publications, that Sato's equation, obtained for the potentials of slight soluble sulphides, could be applied, with some modifications, which we had published, in the case of the deposited-on-wire electrodes too. Thus, taking into account the activities of the same ionic species present in the solid phase of the electrode membrane and in the liquid phase of the applied solution, the values of the standard

potentials were calculated not only for deposited on silver silver halide and silver sulphide electrodes, but also for the relevant electrodes in cyanide solutions. In the case of "cyanide" potentials the idea of leaching of the silver ions from the defect crystal lattice of the corresponding slight soluble compound, known from literature, was of the great importance. Hence, the E° value for the cyanide response of the silver sulphide electrode is for the first time reported.

The idea for preparation on silver deposited halide (except fluoride) electrodes by coating the silver wire with the melt of silver halide, obtained from aqueous solutions, promised the applicability of this procedure even in unequipped laboratories.

Finally, the idea to obtain on silver deposited sulphide electrode by sulphidisation of silver wire in vapour of molten sulphur, was the promising one not only relating to simplicity and velocity of the procedure, but also relating to purity of the silver sulphide obtained. As the intention was to apply this electrode for monitoring of the potential response in cyanide solutions, its resistance against cyanide corrosion was very probable.

All the experiments done proved the expectations about easiest procedure for obtaining on silver deposited anion-selective electrodes.

Silver halide electrodes were produced after few changes and improvements of the procedure, by coating the silver strip

with the melt of the corresponding sensor compound. This compound was prepared by previous precipitation from aqueous solutions of the homogeneous mixture of silver halide and silver sulphide. After precipitation, the mixture would be washed, dried, powdered and heated in the porcelain crucible on Bunsen flame to the temperature just above the melting point. After a silver strip had been coated with the melt, potentiometric and metallographic examinations showed unporosity and compactibility of the coating obtained. These electrodes have very similar characteristics with the polycrystalline disk membranes of the commercial electrodes which are obtained by pressing corresponding precipitate (prepared from aqueous solutions) under high pressure.

Deposited silver sulphide electrode was obtained by exposing the silver strip to the vapour of the just melted sublimated sulphur. This procedure lasts only 1 to 2 minutes and its advantage is not only in extremely simple and fast process of obtaining but also in revitalising the electrode. The compactibility and unporosity of the sulphide coating was proved both by metallographic examinations and by high stability against corrosion in concentrated cyanide solutions. It appeared to be much above the stability of the commercially declared "cyanide-sensitive" electrodes (silver-iodide as the sensing phase).

The examination of the deposited silver/silver sulphide and silver/silver halide/silver sulphide electrodes in pure solutions confirmed the theoretical assumptions relating not

only experimental values for standard potentials in both silver and corresponding anion solutions but also relating the detection limits. The slopes of the $E/\log.c$ curves for the deposited as well as for corresponding commercial polycrystalline electrodes deviated from nernstian one for not more than + 2 mV.

The fact that only deposited silver/silver sulphide electrode exhibited the slope of 120 mV per concentration decade in cyanide solutions deviating on that way from the theoretical value only for 2 mV (118 mV/pCN), was of the great importance. The slope for silver sulphide polycrystalline disk-membranes both the Radiometer and Orion production, deviate from the theoretical value for few tens of mV. The standard potential value in cyanide solutions for the silver/silver sulphide electrode found by extrapolation, differs from the theoretical one, estimated here for the first time, only for about 10 %.

The application of the deposited on silver electrodes in real systems proved that they are usable in different cases.

The silver/silver halide electrode was applied for the determination of chloride level in unrefined river, potable and well water. This electrode was also used for chloride determinations in waste "black liquor" which is obtained in semichemical pulp production. The physical and chemical properties of this solution enabled any other procedure but ion-selective electrodes. These examinations confirmed the need for replacing classical visual determination of the

titrimetric end point, with potentiometric techniques.

The silver/silver sulphide electrode was used for determination of thiourea, after its alkaline hydrolysis, instead of much complicated standard iodometric method. The same electrode was successfully applied for sulphide level determination in spa water too.

The deposited silver/silver sulphide electrode was reliably applied for the determinations of cyanide levels in cosmetics and in gold-plating bath solution. In the first case, although the spectrophotometric technique was recommended in literature, as μg quantities of extracted cyanides were in question, only potentiometric standard addition method was applicable. The advantage of the potentiometric technique (ISE) was confirmed in the second case too.

Finally, it may be concluded that the deposited on silver silver halide (except fluoride) and silver sulphide electrodes appear to be as usable as any of the commercial polycrystalline one. However, the former electrodes owing to its easier method of preparation and regeneration, appear to be of priority.

LITERATURA

1. W.E.Morf, "The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport", Part A, Akademiai Kiado, Budapest, 1981, str. 2
2. M.Cremer, Z.Biolog., 47 (1906) 562
3. F.Haber i Z.Klemensiewicz, Phys.Chem., 67 (1930) 385
4. G.Trumpler, Z.Phys. Chem., 99 (1921) 9
5. I.M.Kolthoff i H.L.Sanders, J.Am.Chem.Soc., 59 (1937) 416
6. M.Mirnik i B.Tezak, Akriv.Kem., 23 (1951) 1
7. E.Pungor i E.Hollos-Rokosinyi, Acta Chim.Hung., 27 (1961) 63
8. M.S.Frant i J.W.Ross, Jr., Science, 154 (1966) 1553
9. H.J.C.Tendeloo i A.Krips, Rec.Trav.Chim., 76 (1957) 703
10. E.Pungor, J.Havas i K.Toth, Acta.Chim.Hung., 41 (1964) 239
11. R.Geyer i W.Syring, Z.Chem., 6 (1966) 92
12. R.W.Cattrall i H.Freiser, Anal.Chem., 43 (1971) 1905
13. H.Freiser u "Ion-selective electrodes in analytical chemistry 2", Ed. H.Freiser, Plenum Press, New York, 1980, str. 85
14. V.M.Jovanović, M.Radovanović i M.S.Jovanović, "Ion-selective electrodes 4", Ed. E.pungor, Akademiai Kiado, Budapest, 1985, str. 489
15. P.L.Bailey, "Analysis with ion-selective electrodes", Heyden, London, 1978, str. 11

16. S.E.Manahan, Anal.Chem., 42 (1970) 128
17. V.M.Jovanovic i M.S.Jovanovic, J.serb.Chem.Soc., 51 (1986)
225
18. J.Mertens i D.L.Massart, Bull.Soc.Chim.Belg., 82 (1973)
179
19. K.M.Stelting i S.E.Manahan, Anal.Chem.,46 (1974) 2118
20. S.J.Moody i J.D.R.Thomas, "Selective ion-sensitive
electrodes", Merrow, Watford, 1971, str. 70
21. B.P.Nicol'sky, Acta Physiochim., (SSSR), 7 (1937) 597
22. G.Eisenman, "Glass electrodes for hydrogen and other
cations" M.Dekker, New York, 1967
23. M.Sato, Electrochim.Acta, 11 (1966) 361
24. S.Wagner, Z.Electrochem., 63 (1959) 1027
25. V.M.Jovanovic i M.S.Jovanovic, Ion-Selective Electrode
Rev.,8 (1986) 115
26. M.Koebel, Anal.Chem., 46 (1974) 1559
27. R.P.Buck i V.R.Shepard, Anal.Chem., 46 (1974) 2097
28. E.Pungor i K.Toth, Analyst, 95 (1970) 625
29. B.Pizzini i G.Bianchi, La Chimica et l'Industria, 54
(1972) 223
30. E.Pungor i K.Toth, Pure Appl.Chem., 34 (1973) 105
31. S.J.Moody i J.D.R.Thomas, "Selective ion-sensitive
electrodes", Merrow, Watford, 1971, str. 82
32. A.Sher, R.Solomon, K.Lee i M.W.Muller, Phys.Rev., 144
(1966) 593

33. J.W.Ross u "Ion-selective electrodes" Ed. R.A.Durst, Special Publication 314, Nacional Bureau of Standards, Washington, D.C., 1969, str. 57
34. E.Pungor, Anal.Chem., 39 (1967) 28A
35. M.J.D.Brand i G.A.Rechnitz, Anal. Chem., 42 (1970) 478
36. P.L.Bailey, "Analysis with ion-selective electrodes", Heyden, London, 1978, str. 5
37. M.Mascini i A.Liberti, Anal.Chim.Acta, 51 (1970) 231
38. S.J.Moody i J.D.R.Thomas, "Selective ion-sensitive electrodes", Merrow, Watford, 1971, str. 72
39. K.Toth, I.Gavaller i E.Pungor, Anal.Chim.Acta, 57 (1971) 131
40. K.Toth i E.Pungor, Anal.Chim.Acta, 64 (1973) 417
41. P.L.Bailey, "Analysis with ion-selective electrodes", Heyden, London, 1978, str. 101
42. J.Koryta, "Ion-selective electrodes", Cambridge University Press, Cambridge, 1975, str. 68
43. G.A.Rechnitz i M.R.Kresz, Anal.Chem., 38 (1966) 1786
44. G.A.Rechnitz, M.R.Kresz i S.B.Zamochnik, Anal.Chem., 38 (1966) 973
45. B.Fleet, T.H.Ryan i M.J.Brand, Anal.Chem., 46 (1974) 12
46. IUPAC Information Bulletin, 1 (1978) 69
47. J.Koryta, "Ion-selective electrodes", Cambridge University Press, Cambridge, 1975, str. 70
48. S.S.Potterton i W.D.Shultts, Analyt. Lett., 1 (1967) 11
49. Orion Research Incorporated, Newsletter, 3 (1971) 1

50. P.L.Bailey, "Analysis with ion-selective electrodes", Heyden, London, 1978, str. 100
51. K.Srinivasan i G.A.Rechnitz, Anal.Chem., 40 (1968) 509
52. S.J.Moody i J.D.R.Thomas, "Selective ion-sensitive electrodes", Merrow, Watford, 1971, str. 75
53. J.Koryta, "Ion-selective electrodes", Cambridge University Press, Cambridge, 1975, str. 72
54. G.J.Moody i J.D.R.Thomas, Talanta, 19 (1972) 623
55. W.E.Morf, "The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport", Part B, Akademiai Kiado, Budapest, 1981, str. 171
56. W.E.Morf, G.Kahr i W.Simon, Anal.Chem., 46 (1974) 1539
57. R.P.Buck, Anal.Chem., 48 (1976) 23R
58. R.P.Buck, Anal.Chem., 40 (1968) 1432
59. J.Vesely, O.J.Jensen i B.Nicolaisen, Anal. Chim.Acta, 62 (1972) 1
60. S.J.Moody i J.D.R.Thomas, "Selective ion-sensitive electrodes", Merrow, Watford, 1971, str. 76
61. H.Hirata i K.Data, Talanta, 7 (1983) 870
62. H.Hirata i K.Data, Anal.Chem., 43 (1971) 279
63. J.E.W.Davis, G.J.Moody i J.D.R.Thomas, Analyst, 97 (1972) 87
64. G.A.Rechnitz i G.C.Kugler, Anal.Chem., 39 (1967) 1682
65. E.Lindner, K.Toth i E.Pungor, u "Ion-selective electrodes 1 " Ed. E.Pungor, Akademiai Kiado, Budapest, 1973, str. 205
66. A.Marton i E.Pungor, Anal.Chim.Acta, 54 (1971) 209

67. P.L.Bailey, "Analysis with ion-selective electrodes", Heyden, London, 1978, str. 102
68. K.Cammann, "Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden", Springer Verlag, Berlin, 1977, str. 73
69. R.P.Buck, Anal.Chim.Acta, 73 (1974) 321
70. P.L.Bailey, "Analysis with ion-selective electrodes", Heyden, London, 1978, str. 35
71. P.Szepesvary i L.Naszodi, u "Ion-selective electrodes 1", Ed. E.pungor, Akademiai Kiado, Budapest, 1973
72. R.P.Buck, u "Ion-selective electrodes in analytical chemistry 1", Ed. H.Freiser, Plenum Press, New York, 1981, str. 111
73. R.A.Durst, u "Ion-selective electrodes in analytical chemistry 1", Ed. H.Freiser, Plenum Press, New York, 1981 str. 331
74. G.J.Janz, u "Reference electrodes - theory and practice" Ed. D.J.Ives and G.J.Janz, Academic Press, New York, 1961, str. 218
75. G.J.Moody, R.B.Oke i J.D.R.Thomas, Analyst, 94 (1969) 803
76. R.P.Buck, u "Ion-selective electrodes in analytical chemistry 1", Ed. H.Freiser, Plenum Press, New York, 1981, str. 72
77. D.J.G.Ives i G.J.Janz, "Reference electrodes - theory and practice", Academic Press, New York, 1961, Ch. 4 i 7
78. A.S.Brown i D.A.J.MacInnes, J.Am.Chem.Soc., 57 (1935) 1356
79. T.Shedlovsky i D.A.J.MacInnes, J.Am.Chem.Soc., 58 (1936) 1970

80. W.J.Hornibrook, G.J.Janz i A.R.Gordon, J.Am.Chem.Soc., 64
(1942) 513
81. D.W.Kennard, Proc.Physiol.Soc., 39P (1953) 20
82. C.Harzdorf, Z.Anal.Chem., 270 (1974) 23
83. E.Bishop i R.G.Dhanenshwar, Analyst, 88 (1963) 424
84. C.Harzdorf, Anal.Chim.Acta, 136 (1982) 61
85. A.S.Keston, J.Am.Chem.Soc., 57 (1935) 1671
86. B.B.Owen i L.Foering, J.Am.Chem.Soc., 58 (1936) 1575
87. E.W.Kanning i A.W. Campbell, J.Am.Chem.Soc., 64 (1942)
517
88. R.G.Bates, J.Am.Chem.Soc., 60 (1938) 2983
89. A.V.Vishnyakov, A.F.Zhukov, T.A.Lyubchak, I.Yu. Ursov i
A.V.Grodievskii, Zh.Anal.Khim., 32 (1977) 840
90. B.D.Vucurović i M.B.Rajković, Glasnik hem.drustva
Beograd, 49 (1984) 647
91. Nj.Radić, K.J.Mulligan i A.B.Mark, Anal.Chem., 56 (1984)
298
92. O.Honigschmid i R.Sachteleben, Z.Anorg.Allg.Chem., 195
(1931) 207
93. R.E.Van de Leest, Analyst, 102 (1977) 509
94. A.A.Noyes i E.S.Freed, J.Am.Chem.Soc., 42 (1920) 476
95. R.J.Goates, A.G.Cole, E.L.Gray i N.D.Faux, J.Am.Chem.
Soc., 73 (1951) 707
96. W.L.Freyberger i P.L.Bruyn, J.Phys.Chem., 61 (1957) 586
97. A.M.Knevel i P.F.Kehr, Anal.Chem., 44 (1972) 1863
98. G.Milazzo, "Ion-selective electrodes 1", Akademiai Kiado,
Budapest, 1973, str. 115

99. E.W.Baumann, J.Inorg.Nucl.Chem., 34 (1972) 687
100. R.P.Agerwal i E.C.Morena, Talanta, 18 (1971) 873
101. G.Hefter, J.Electroanal.Chim., 39 (1972) 345
102. L.F.Hermann i G.A.Rechnitz, Anal.Chem., 44 (1972) 1655
103. R.I.Thompson i G.A.Rechnitz, Anal.Chem., 44 (1972) 300
104. H.Freiser, u "Ion-selective electrodes in analytical chemistry 2", Ed. H.Freiser, Plenum Press, New York, 1980, str. 104
105. T.Fujinaga, S.Okazaki i H.Freiser, Anal.Chem., 46 (1974) 1842
106. J.H.Woodson i J.A.Liebhavsky, Anal.Chem., 41 (1969) 1849
107. E.Koros i N.Burger, u "Ion-selective electrodes 1", Ed. E.Pungor, Akademiai Kiado, Budapest, 1973, str.191
108. Z.Noszticzius, M.Wittmann i P.Stirling, u "Ion-selective electrodes 4", Ed. E.Pungor, Akademia i Kiado, Budapest, 1985, str. 401
109. E.Pungor i K.Toth, u "Ion-selective electrodes in analytical chemistry 1", Ed. H.Freiser, Plenum Press, New York, 1981, str. 184
110. K.Toth, I.Gavaller i E.Pungor, Anal.Chim.Acta, 57 (1971) 131
111. E.Lindner, K.Toth i E.pungor, Anal.Chem., 48 (1976) 1071
112. P.Van den Winkel, J.Mertens i A.Massatr, Anal.Chem., 46 (1974) 1765
113. D.L.Eichler, "The gradient titration" u Advances in Automated Analysis, Technicon International Congress 1969, Vol. II, Mediac Inc., New York, str. 51

114. B.Fleet i A.Y.W.Ho, anal.Chem., 46 (1974) 9
115. E.Pungor i K.Toth, u "Ion-selective electrodes in analytical chemistry 2", Ed. H.Freiser, Plenum Press, New York, 1981, str. 193
116. G.Nagy, Zs.Feher i E.Pungor, Anal.Chim.Acta, 52 (1970) 47
117. E.Pungor, Zs.Feher i G.Nagy, Hung.Sci.Instr., 18 (1970) 37
118. Zs.Feher i E.Pungor, Anal.Chim.Acta, 71 (1974) 425
119. E.Pungor, Zs.Feher i G.Nagy, Pure Appl.Chem., 44 (1975) 595
120. E.Pungor, K.Toth i G.Nagy, Hung.Sci.Instr., 35 (1975) 1
121. K.Toth, G.Nagy, Zs.Feher i E.Pungor, Z.Anal.Chem., 282 (1976) 379
122. G.Nagy, Zs.Feher, K.Toth i E.Pungor, Anal.Chim.Acta, 98 (1978) 193
123. G.Nagy, K.Toth i E.Pungor, Anal.Chem., 41 (1975) 1460
124. G.Nagy, Zs.Feher, K.Toth i E.Pungor, Anal.Chim.Acta, 91 (1977) 87
125. G.Horvai, K.Toth i E.pungor, Anal.Chim.Acta, 82 (1976) 45
126. J.Havas, E.Papp i E.Pungor, Acta Chim.Hung., 58 (1968) 9
127. J.C.Van Loon, Analyst, 93 (1968) 788
128. P.L.Bailey, "Analysis with ion-selective electrodes", Heyden, London, 1978, str. 108
129. V.M.Jovanović, Magistarski rad, TMF Beograd, 1985
130. S.J.Haynes i A.H.Clark, Econ.Geol., 67 (1972) 378
131. A.Lerman i A.Shatkay, Earth & Planetary Science Letters, 5 (1968) 63

132. N.Ogata, Japan Analyst, 21 (1972) 780
133. H.Dahms, R.Rock i D.Selingson, Clin.Chem., 14 (1969) 859
134. V.H.Holsinger, L.P.Posati i M.J.Pallansch, J.Dairy Sci.,
50 (1967) 1189
135. P.J.Muldoon i B.J.Liska, J.Diary Sci., 54 (1971) 117
136. E.Papp i E.Pungor, Kiserl.Orvostud., 21 (1969) 333
137. W.Potman i E.A.Dahmen, Mikrochim.Acta, (1972) 303
138. D.Weiss, Chem.Listy, 65 (1971) 305
139. D.L.Turner, J.Food Sci., 37 (1972) 791
140. R.A.Carter, Proc.Ass.Clin.Biochem., 5 (1968) 67
141. J.Kalman, K.Toth i D.Kuttal, Acta Pharm.Hung., 42 (1972)
152
142. J.Havas, M.Huber, J.Szabo i E.Pungor, Hung.Sci.Instr., 9
(1967) 1923
143. B.Paletta, Microchim.Acta, (1969) 1210
144. D.Weiss, Z.Anal.Chem., 262 (1972) 28
145. T.Braun, C.Ruiz de Pardo i E.C.Salazar, Radiochem.
Radioanal.Lett., 3 (1970) 419
146. W.L.Hoover, J.L.Melton i P.A.Howard, J. Ass. Offic. Anal.
Chem., 54 (1971) 760
147. R.Bork i H.J.Puff, Z.Anal.Chem., 240 (1968) 381
148. J.Slanina, E.Buysman, J.Agterdenbos i B.F.Griepink,
Microchim.Acta, (1971) 657
149. A.Mirna, Z.Anal.Chem., 254 (1971) 114
150. Orion Research Inc., Application Bulletin No. 12 (1969)
151. E.Baumann, Anal.Chem., 46 (1974) 1345
152. V.M.Jovanović i M.S.Jovanović, Analyst, 113 (1988) 71

153. K.M.Papay, K.Toth i E.Pungor, Anal.Chim.Acta, 56 (1971)
291
154. R.N.Heistand i C.T.Blake, Microchim. Acta, (1972) 212
155. M.Budimir, M.Sak Bosnar i M.S.Jovanović, Anal.Chim.Acta,
196 (1987) 293
156. C.Collombel, J.P.Durand, J.Bureau i J.Cotte, J. Eur.
Toxicol, 3 (1970) 291
157. V.M.Jovanović i M.S.Jovanović, Anal.Chim.Acta, 196 (1987)
221
158. F.J.Conrad, Talanta, 18 (1971) 952
159. M.S.Frant, J.W.Ross Jr. i J.H.Reisman, Anal.Chem., 44
(1972) 2227
160. H.Clysters, F.Adams i F.Verbeek, Anal.Chim.Acta, 83
(1976) 27
161. J.Siemroth, J.Hennig i R.Claus, u "Ion-selective
electrodes 2", Ed. E.Pungor, Akademiai Kiado, Budapest,
1976, str. 185
162. J.A.Plambeck, u "Encyclopedia of electrochemistry of the
elements", Ed. A.J.Bard, Vol. X, Marcel Dekker Inc., New
York, 1976, Ch. 1
163. G.W.Johnson, J.Appl.Phys., 22 (1951) 797
164. K.H.Stern, J.Phys.Chem., 62 (1958) 385
165. C.J.Braunstein, M.Blander, R.M.Lindgren, J.Am.Chem.Soc.,
84 (1962) 1529
166. Gmelins Hbuch. d. anorg. Chem., Verlag Chemie, Weinheim,
60 Teil B2 (1972) 170

167. D.J.G.Ives i G.J.Janz, "Reference electrodes - theory and practice", Academic Press, New York, 1961, Ch. 4 i 7
168. K.H.Lieser, Z.Phys.Chem.(Frank), 9 (1956) 302
169. B.C.Deaton, J.Appl.Phys, 36 (1965) 1500
170. J.Koryta, "Ion-selective electrodes", Cambridge University Press, Cambridge, 1975, str. 89
171. M.N.Hall i A.A.Pilla, J.Electrochem.Soc, 118 (1972) 72
172. J.Vesely, J.Electroanal.Chem., 41 (1973) 134
173. D.Weiss, Chem.Listy, 65 (1973) 1091
174. Z.E.Topol, B.D.Owens, J.Phys.Chem., 76 (1968) 2106
175. Gmelins Hbuch. d. anorg. Chem., Verlag Chemie, Weinheim, 61 Teil B3 (1972) 142
176. J.H.Kennedy i F.Chen, J.Electrochem.Soc., 116 (1969) 207
177. R.A.Durst, u "Ion-selective electrodes in analytical chemistry 1", Ed. H.Freiser, Plenum Press, New York, 1981 str. 381
178. J.Koryta, "Ion-selective electrodes", Cambridge University Press, Cambridge, 1975, str. 94
179. M.H.Hebb, J.Chem.Phys., 20(1952) 185
180. D.Midgley i K.Torrence, "Potentiometric water analysis", J.Wiley & Sons, New York, 1979, 306
181. G.Gran, Analyst, 77 (1952) 661
182. J.L.Penland i G.Fischer, Metalloberflacher, 26 (1972) 391
183. Standard methodes for examination of water and wastewater, APHA, Washington, 14th Ed., 1976, str.372
184. V.M.Jovanović, M.V.Djikanović i M.S.Jovanović, Zbornik radova Tehničkog fakulteta Bor, 20 1984 15

185. Handbook of Chemistry and Physics, Ed. R.C.Weast, CRC Press, Cleveland, 1976
186. M.Mascini, Anal.Chem., 45 (1973), 614
187. G.P.Bound, B.Fleet, H.von Strop i D.H.Evans, Anal. Chem., 45 (1973) 788
188. R.A.Durst i B.T.Duhart, Anal.Chem., 42 (1970) 1002
189. E.Merck, "Prufung der Chemischen Reagenzien auf Reinheit", 5 Auflage, Merck, Darmstadt, 1939, str.565
190. H.W.Thieman, H.W.Ziegler i W.H.Oakes, Drug Cosmet.Ind., 125-(1979) 78
191. K.Huber, Z.Elektrochem., 59 (1955) 693
192. I.M.Kolthoff i E.B.Sandell: "Anorganska kvantitativna analiza", Skolska knjiga, Zagreb, 1951, str.427 i 516
193. S.Djordjević: "Metalne prevlake", Tehnička knjiga, Beograd, 1970, str.204

