



*The world leader in serving science*

# BRZI, TAČNI I REPRODUKTIVNI REZULTATI U MERENJU SA JSE

Pravilna laboratorijska primena

# Jon-selektivna merenja

- Šta su jon-selektivna merenja?
- Na kojim principima rade (teorija)
- Merne i kalibracione tehnike
- Korisni saveti

# Šta su jon-selektivna merenja?

- **Jon-selektivna elektroda (JSE, Ion-Selective Electrode - ISE)** pretvara aktivnost specifičnih jona prisutnih u rastvoru u električni potencijal, koji se može meriti voltmetrom ili pH-metrom.
- Po Nernstovoj jednačini, napon je teoretski zavisao od log aktivnosti jona.
- Osetljivi deo elektrode obično je napravljen od jedne jon-specifične membrane i jedne referentne elektrode.

# Koji se vrste mogu određivati JSE?

- amonijak -  $\text{NH}_3$
- amonijum-jon -  $\text{NH}_4$
- bromidi -  $\text{Br}^-$
- kadmijm -  $\text{Cd}^{2+}$
- kalcijum -  $\text{Ca}^{2+}$
- ugljen-dioksid -  $\text{CO}_2$
- hloridi -  $\text{Cl}^-$
- hlor -  $\text{Cl}_2$
- bakar -  $\text{Cu}^{2+}$
- cijanidi -  $\text{CN}^-$
- fluoridi -  $\text{F}^-$
- fluoroborati –  $\text{BF}_4^-$
- jodidi -  $\text{I}^-$
- olovo -  $\text{Pb}^{2+}$
- nitrati -  $\text{NO}_3$
- azotovi oksidi -  $\text{NO}_x$
- perhlorati -  $\text{ClO}_4^-$
- kalijum -  $\text{K}^+$
- srebro /sulfid -  $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$
- natrijum -  $\text{Na}^+$
- surfaktanti
- tiocijanati -  $\text{SCN}^-$
- tvrdoća vode –  $\text{X}^{2+}$

# Prednosti JSE

- Nema uticaja boje i mutnoće
- Širok koncentracioni opseg
- Niska nabavna cena i operativni troškovi
- Robustnost
- Brzi rezultati
- Kontinualna merenja u realnom vremenu

# Nedostaci JSE

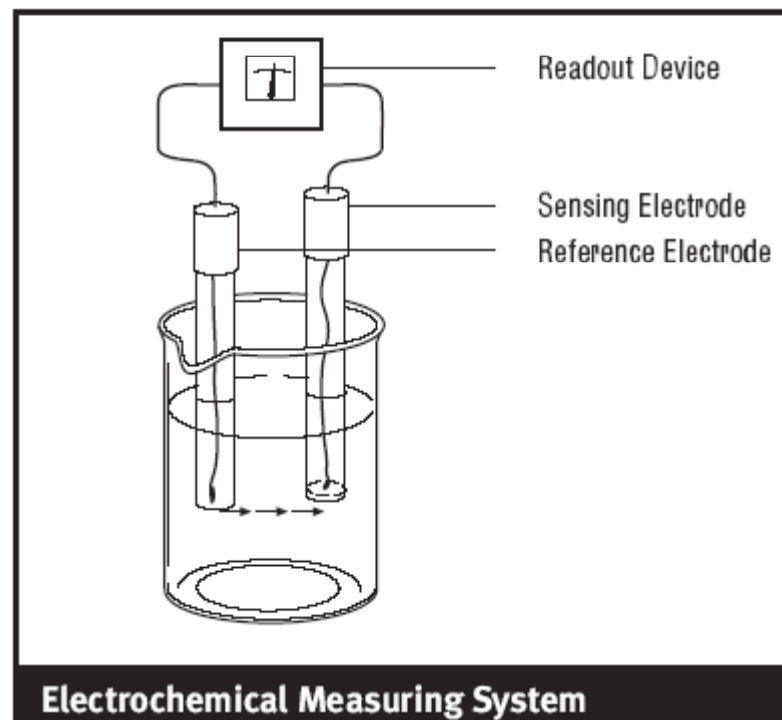
- Smetnje od drugih jona i kompleksiranja
- Neadekvatnost za određivanje metala u tragovima

# Merni sistem

Merni sistem sastoji se od:

- osetljive elektrode
- referentne elektrode
- "metra", tj. mernog uređaja (voltmetra)
- kompenzatora temperature (opcija)

Metar meri razliku potencijala (mV) između unutrašnjosti elektrode i uzorka



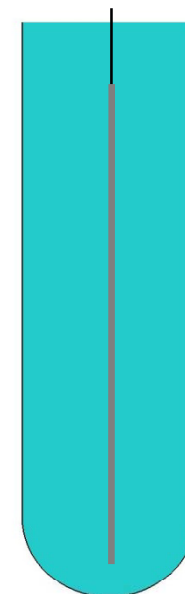
# Referentne elektrode

- Kompletiraju strujno kolo
- Obezbeđuju stabilan referentni potencijal

## Problemi !

- Začepljenje na kontaktu dve tečnosti ("liquid junction") usled prljavih uzoraka
- Drift elektrodnog potencijala prouzrokovan promenom sastava rastvora za punjenje elektrode tokom vremena
- Reakcija ili nekompatibilnost između rastvora za punjenje elektrode i samog uzorka

Postepena ireverzibilna degradacija unutrašnjih referentnih elemenata ("starenje" elektrode)



# Tipovi jon-selektivnih elektroda

- **Elektrode sa čvrstim kontaktom**
  - Pr.:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Ag^+/S^{2-}$ ,  $Cu^{2+}$ ; imaju neorganske mebrane
- **Elektrode sa tečnim kontaktom**
  - Pr.:  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $NO_3^-$
- **Staklene**
  - Pr.: pH, Na
- **Gas-senzibilne**
  - Pr.:  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $NO_x$

# JS elektrode - Elektrode sa čvrstim kontaktom

- Primeri:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Ag^+/S^{2-}$ ,  $Cu^2$
- Kontakt ide preko kabla zalemljenog na kuglicu neke soli
- Membrane su neorganske - kuglice komprimovane soli ili soli
- Kuglice se rastvaraju vremenom i potrebna je zamena (izuzetak je  $F^-$  kristal  $LaF$  koji je nerastvoran)

## JS elektrode - Elektrode sa tečnom membranom kao kontaktom

- Primeri:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{NO}_3^{-}$
- Membrana je jedan jonoizmenjivač ili neutralni nosač ( $\text{K}^{+}$ ) suspendovan u PVC
- Sensitivni jon se razmenjuje ili smešta u specijalan prostor, što prouzrokuje razliku napona na membrani

# JS elektrode - Staklene elektrode

- Primer: pH, Na
- Funkcionišu na isti način kao i pH elektrode
- Staklena membrana dozvoljava transfer jona kroz nju
- Potencijal je razlika između napona stvorenih na stranama membrane jonima od interesa

# JS elektrode - Gas-senzibilne elektrode

- Primeri:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$
- Elektrode odgovaraju gasu rastvorenom u rastvoru.
- Rastvoreni gas difunduje kroz membranu u malu zapreminu rastvora uhvaćenu između sonde membrane i ravne površine pH elektrode.
- Reakcija između gasa i rastvora stvara promenu pH koja se registruje pH elektrodom.
- Ta promena pH je povezana sa koncentracijom jona koji izvorno postoji u uzorku.

# Nernstova jednačina

$$E = E_0 + S \log A$$

***E*** = izmereni potencijal

***E*<sub>0</sub>** = standardni elektrodni potencijal kada je aktivnost 0

***S*** = nagib, koji predstavlja promenu potencijala (mV) po dekadi promene aktivnosti koju pokazuje elektroda

***A*** = aktivitet jona

Nagib, 
$$S = \frac{2.303 R T}{n F}$$

***R*** je univerzalna gasna konstanta (8.314 volt x kulon / °K x mol)

***T*** je temperatura u K(elvin)

***F*** je Faradejeva konstanta (96,490 kulon / mol)

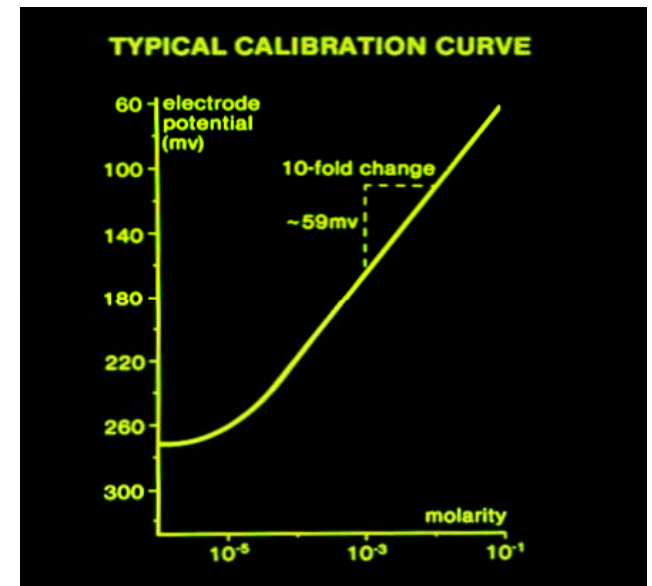
***n*** je naelektrisanje jona

$$S = \frac{2.303RT}{nF}$$

Na 25°C:

$n = \pm 1$  tada je  $S = \pm 59\text{mV/dekadi}$

$n = \pm 2$  tada je  $S = \pm 29\text{mV/dekadi}$



# AKTIVITET I KONCENTRACIJA

$$E = E_0 + S \log A$$

$$A = \lambda C$$

Ako se  $\lambda$  (koeficijent aktivnosti) drži konstantnim, tada je

$$E = E_0 + S \log C$$

# Tehnike merenja

- Mogu se ili moraju koristiti različite tehnike za merenje. One su:

|                       | Within linear range | Outside linear range | Occasional sampling | Small volume | Many samples | Reduce chemical usage | Field measurement | Ionic strength >0.1M |
|-----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|--------------|--------------|-----------------------|-------------------|----------------------|
| Direct measurement    | ✓                   |                      |                     | ✓            | ✓            |                       | ✓                 |                      |
| Low level measurement |                     | ✓                    |                     |              | ✓            |                       | ✓                 |                      |
| Known addition        | ✓                   |                      | ✓                   |              | ✓            | ✓                     |                   | ✓                    |
| Titration             | ✓                   |                      |                     |              |              |                       |                   |                      |
| Analate subtraction   |                     |                      | ✓                   | ✓            | ✓            |                       |                   | ✓                    |

# Tehnike merenja – Direktno merenje

## **Prednosti direktnog merenja:**

- Primenjivo za 90% uzoraka.
- Kalibracija se vrši serijski razblaženim standardima
- Koncentracija se određuje poređenjem sa standardima
- Idealno za uzorke koji imaju sličnu matricu ili čija se matrica može podesiti korišćenjem ISA (Ionic Strength Adjuster, podešavači jonske jačine rastvora)
- Nakon kalibracije, merenja se mogu vršiti u širokom opsegu koncentracija
- Brzina - 2-3 minuta za analizu

## **Neprimenljivost direktnog merenja:**

- Kada je potrebna tačnost veća od 2%
- Kada su matrice uzoraka vrlo različite
- Za merenje vrlo koncentrovanih uzoraka
- Kada se dešava kompleksiranje i kada je nagrađeni kompleks stabilan

# Tehnike merenja – Merenje niskih vrednosti

- Tehnika je slična direktnom merenju
- Preporučuje se kada je očekivana koncentracija u uzorku u oblasti **nelinearnog** odgovora elektrode
- Preporučuje se kalibracija sa najmanje 3 tačke, kako bi se kompenzovala nelinearnost odgovora elektrode
- Kalibracija se vrši u jednoj čaši, kako bi se smanjile mogućnosti za kontaminaciju uzoraka

# Tehnike merenja – Metoda poznatog dodatka

- Nije potrebna kalibracija
  - Elektrode su uronjene u rastvor uzorka
  - Uzorku se dodaje poznati alikvot standarda merene vrste
  - Stvarna koncentracija uzorka se određuje iz promena potencijala pre i posle dodatka
  - Kao i kod direktnog merenja, može se koristiti bilo koja koncentraciona jedinica
- Primenjuje se:
  - Kada uzorci imaju visoku jonsku jačinu ( $>0.1\text{ M}$ )
  - Kada su matrice uzoraka različite ili složene
- Dobre strane:
  - Od esencijalnog značaja kada su joni uzorka parcijalno kompleksni
  - Preciznost se može poboljšati i do  $\pm 0.5\%$

# Tehnike merenja – Metoda poznatog dodatka

Jednačina metode poznatog dodatka:

$$C_{UZ} = \frac{\rho C_{STD}}{(1+\rho)10^{\Delta E/S} - 1}$$

gde je  $\rho = V_{std} / V_{uzorka}$

$\Delta E$  = promena u mV izazvana dodatkom

$S$  = nagib elektrode

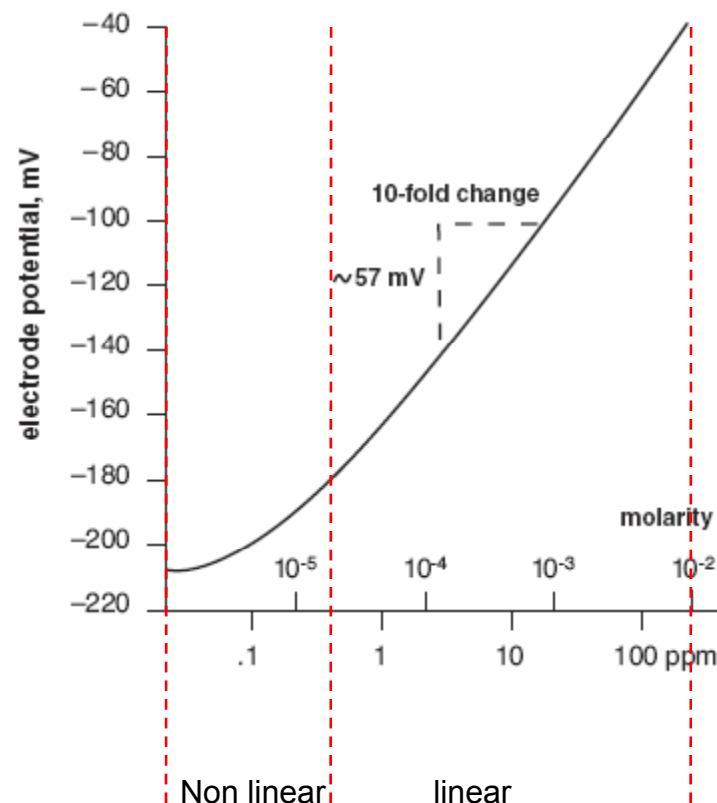
# Tehnike merenja – "Oduzimanje" analita

- Nije potrebna kalibracija
- Elektrode se uranjaju u rastvor nekog reagensa koji sadrži vrstu na koju su elektrode osetljive i koja reaguje sa uzorkom
- Korisno:
  - u slučaju kada je raspoloživa zapremina uzorka mala
  - za uzorke za koje je teško napraviti stabilan standard
  - za viskozne ili vrlo koncentrovane uzorke
- Metoda nije prikladna za vrlo razblažene uzorke
- Neophodno je znati stehiometrijski odnos između standarda i uzorka!

# Korisni saveti – 1. Kalibracija i koncentracija

## Plan u 8 tačaka!

- Standardi moraju da limitiraju koncentraciju merene vrste u uzorku
  - Vrednost u uzorku mora biti između kalibracionih tačaka
- Proverite da li ste u linearnoj ili nelinearnoj oblasti
  - Linearna = najmanje 2 kalibracione tačke
  - Nelinearna = više od 2 kalibracione tačke
- U nelinearnoj oblasti (oblast niskih koncentracija), potrebno je više od 2 standarda da bi se okarakterisala radna kriva
- Budite sigurni da je očekivana koncentracija jona od interesa iznad granice detekcije elektrode i ispod gornje granice mernog opsega elektrode



# Korisni saveti – 1. Kalibracija - sukcesivna razblaženja

## Plan u 8 tačaka!

### Pravite kalibracione standarde SUKCESIVNIM RAZBLAŽENJIMA

Primer:

- Priprema standarda **170 ppm NH<sub>3</sub> (ili 140 ppm N)**
  - Pipetirati 10 mL 0.1 M standarda NH<sub>4</sub>Cl u odmerni sud od 100ml
  - Razblažiti do crte dejonizovanom vodom i dobro promešati
- Priprema standarda 17 ppm NH<sub>3</sub> (ili 14 ppm N)
  - Pipetirati 10 mL prethodnog standarda u odmerni sud od 100ml
  - Razblažiti do crte dejonizovanom vodom i dobro promešati
- Priprema standarda 1.7 ppm NH<sub>3</sub> (ili 1.4 ppm N)
  - Pipetirati 10 mL prethodnog standarda u odmerni sud od 100ml
  - Razblažiti do crte dejonizovanom vodom i dobro promešati

## Korisni saveti – 2. Podešavači jonske jačine rastvora (ISA)

### Plan u 8 tačaka!

Koristite podešavače jonske jačine rastvora! Ionic Strength Adjuster

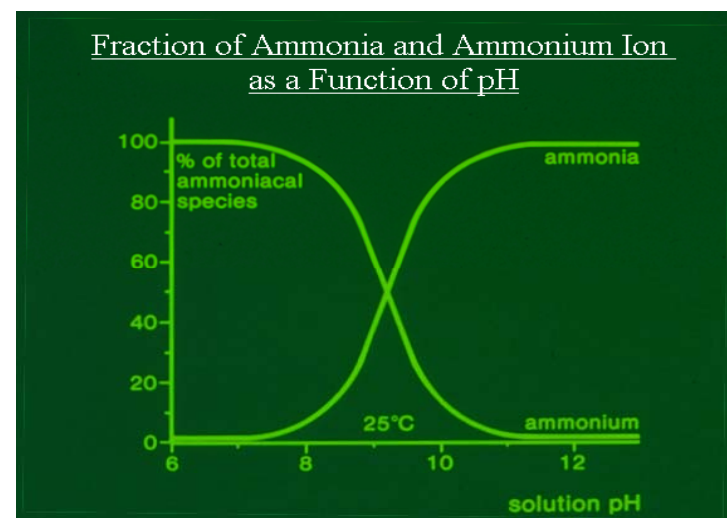
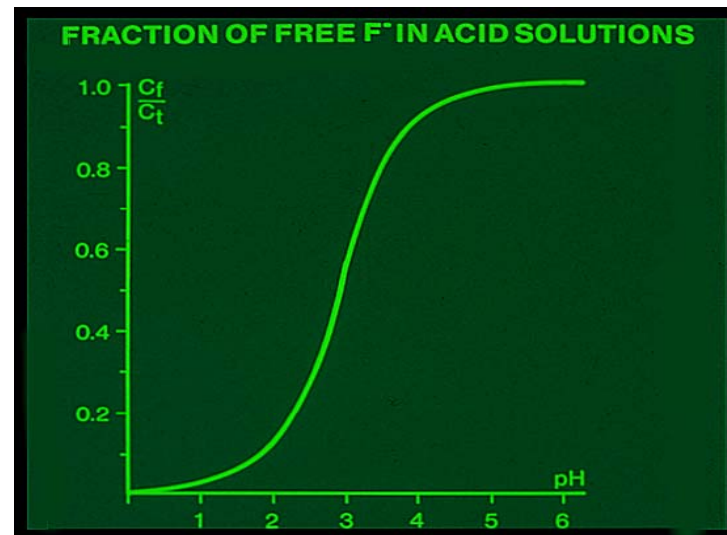
- ISA su rastvori visoke jonske jačine
- ISA minimiziraju razlike u jonskoj jačini i stoga fiksiraju koeficijent aktivnosti
- Moraju se dodati i standardima i uzorcima, dajući svim rastvorima uniformnu jonsku jačinu
- ISA čak i podešavaju pH u nekim merenjima!?
- ISA su neophodni za uspešna direktna merenja i tehnike merenja sa dodacima

## Korisni saveti – 3. Efekat pH

### Plan u 8 tačaka!

pH je često kritičan parametar

- Primeri
- I Idealna pH oblast za niske sadržaje (ispod 10 ppm) fluorida je 4,5-5,5
- II Niski sadržaji natrijuma zahtevaju visoke pH vrednosti
- III pH treba da iznad 11 kada se pomoću amonijačne elektrode meri sadržaj amonijum-jona
- **ČITAJTE UPUTSTVA ZA RUKOVANJE ELEKTRODAMA**

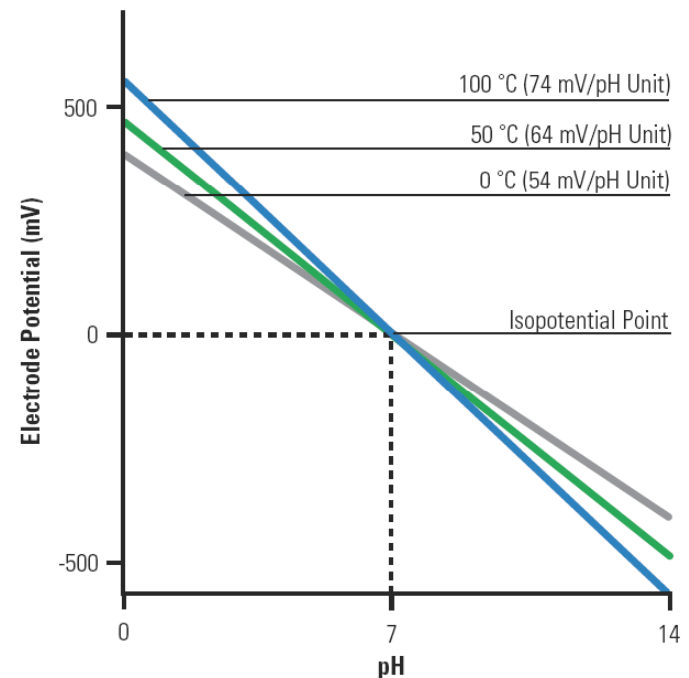


## Korisni saveti – 4. Efekat temperature

### Plan u 8 tačaka!

- Temperatura utiče na nagib elektrode,  $E_0$  i na koeficijent aktiviteta
- Izopotencijalne tačke (0mV) jon-selektivnih elektroda često nisu u mernom opsegu, pa temperaturna kalibracija nije izvodljiva. Zato...  
Kalibrišite i merite na konstantnoj temperaturi (max  $\pm 2^\circ\text{C}$ )

| pH | 0C<br>mV | 25C<br>mV | 100C<br>mV |
|----|----------|-----------|------------|
| 0  | 379,40   | 414,12    | 518,00     |
| 1  | 325,20   | 354,96    | 444,00     |
| 2  | 271,00   | 295,80    | 370,00     |
| 3  | 216,80   | 236,64    | 296,00     |
| 4  | 162,60   | 177,48    | 222,00     |
| 5  | 108,40   | 118,32    | 148,00     |
| 6  | 54,20    | 59,16     | 74,00      |
| 7  | 0        | 0         | 0          |
| 8  | 54,20-   | 59,16-    | 74,00-     |
| 9  | 108,40-  | 118,32-   | 148,00-    |
| 10 | 162,60-  | 177,48-   | 222,00-    |
| 11 | 216,80-  | 236,64-   | 296,00-    |
| 12 | 271,00-  | 295,80-   | 370,00-    |
| 13 | 325,20-  | 354,96-   | 444,00-    |
| 14 | 379,40-  | 414,12-   | 518,00-    |



## Korisni saveti – 5. Smetnje

### Plan u 8 tačaka!

Jon-selektivne elektrode ponekad trpe smetnje od drugih jona prisutnih u uzorku, što dovodi do:

- netačnih rezultata (suviše visokih) - prave smetnje
- oštećenja membrane
- netačnih rezultata (suviše niskih) – kompleksiranje

Čarobno rešenje je:

koristite ISA i čitajte priručnik!!!

## Korisni saveti – 5. Smetnje - Rešenja

### Plan u 8 tačaka!

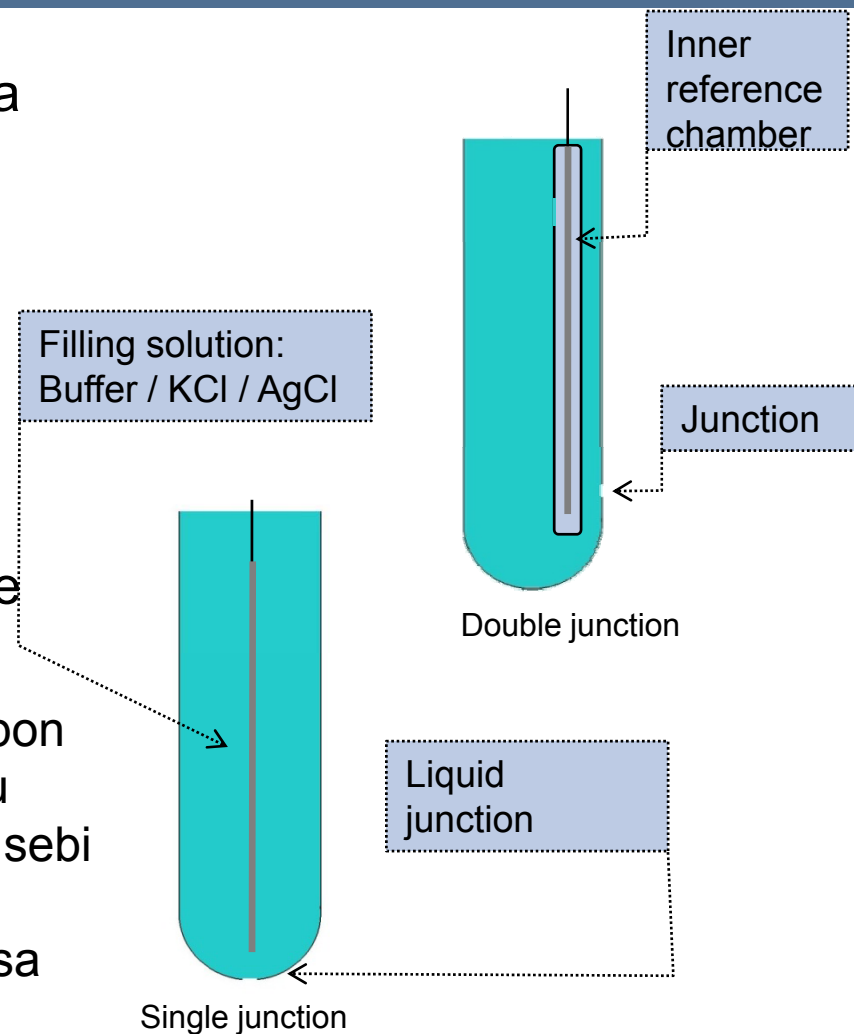
- Interferirajući joni ponekad se mogu eliminisati:
  - podešavanjem pH
  - precipitacijom sa Nitrate/NISS (Nitrate Interference Suppressor Solution)
  - oksidacijom sa CISA (Complexation Ionic Strenght Adjuster)
- Rešenja za kompleksiranje:
  - kompleks TISAB sadrži CDTA koji kompleksira trovalentne metale
  - održavajte nivo kompleksa i koristite tehnike dodataka

## Korisni saveti – 6. Referentne elektrode

### Plan u 8 tačaka!

Nije svaka referentna elektroda idealna za svaku aplikaciju - izaberite pravu!

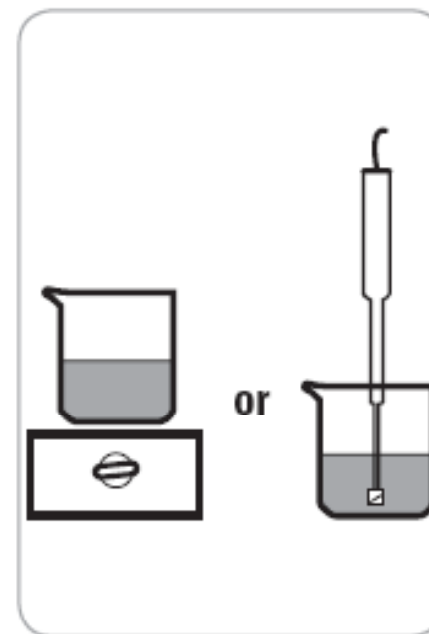
- Single Junction  
ili
- Double Junction
- Rastvor za punjenje ref. elektrode
- Zahtevi:
  1. Da stabilizuje referentni napon
  2. Da ima visoku jonsku jačinu
  3. Da nema ometajuće jone u sebi
  4. Da ne reaguje sa uzorkom
  5. Da ne sadrži jone od interesa



## Korisni saveti – 7. Mešanje

### Plan u 8 tačaka!

- JSE su osetljive na protok, pa je mešanje neophodno
- Mešajte i standarde i uzorke, istom brzinom
- Čuvajte se mešalica koje se zagrevaju tokom rada
  - Koristite neki izolator koji sprečava zagrevanje
- Pazite na električne smetnje koje mešalice mogu da stvaraju elektrodama



## Korisni saveti – 8. Održavanje

### Plan u 8 tačaka!

- Ispravno čuvanje JSE kada nisu u funkciji
- Čistite šta se može očistiti
- Dopunjavajte referentnu elektrodu

**ČITAJTE PRIRUČNIK!!!!!!!!!!!!!!**