

# Površinska svojstva i otapanje fluorita

---

Jurković, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:402022>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Ana Jurković

# **POVRŠINSKA SVOJSTVA I OTAPANJE FLUORITA**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistre kemije

Zagreb, 2023. godina.



Ovaj diplomski rad izrađen je na Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom  
prof. dr. sc. Tajane Begović i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Danijela Namjesnika i  
Tina Klačića, mag. chem.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom  
„Fizikalna kemija procesa na međupovršini mineral/otopina polielektrolita”  
(IP-2020-02-9571)



## Zahvale

*Hvala profesorici Tajani Begović na mentorstvu i ustupljenoj temi. Hvala na povjerenju, pomoći, podršci i ohrabrenju. Hvala što ste me naučili da su pogreške dio učenja i znanosti i da me ne trebaju obeshrabriti. Hvala što ste mi pružili priliku za rad, bez Vas ne bih shvatila koliko zapravo volim kemiju i znanost!*

*Hvala asistentu Tinu Klačiću na neposrednom vodstvu. Hvala na pomoći, savjetima, raspravama i konstruktivnim kritikama. Hvala na izdvojenom vremenu, znanju koje ste nesebično prenosili i povjerenju koje ste mi iskazali!*

*Hvala neposrednom voditelju Danijelu Namjesniku na velikoj pomoći, savjetima i razgovorima. Hvala što ste me slušali i pokazali da za sve postoji rješenje. Teško mi je naći prave riječi i zato jednostavno veliko HVALA na svemu, Vi ćete znati!*

*Hvala asistentici Katarini Jerin na pomoći i razgovorima. Hvala što ste mi pravili društvo i pazili na mene!*

*Hvala dr. sc. Nikoliću, Karli i svima iz 226 na druženju, pomoći i podršci!*

*Hvala svima koji ste mi na bilo koji način pomogli i olakšali moje školovanje!*

*Hvala svim mojim ljudima, mojim prijateljima i kumovima što ste uvijek bili i ostali uz mene!*

*Hvala Stipi, Magdaleni, Petru i Kreši što ste najbolja braća i seka na svijetu! Hvala što me svaki puta kada smo zajedno podsjetite što mi je najvažnije u životu i što s vama nijedan problem pa i diplomski više nije bitan. Najveće hvala tati i mami što ste me školovali i vjerovali u mene čak i kada ja nisam. Ovo je rezultat.*

*„Sve mogu u Onome koji me jača.”*

*Volim vas sve,*

*Ana*



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XIII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Električni međupovršinski sloj .....</b>	<b>3</b>
2.1.1. <i>Opći model električnog međupovršinskog sloja.....</i>	<i>3</i>
2.1.2. <i>Elektroneutralnost površine .....</i>	<i>5</i>
2.1.3. <i>Elektroforetska pokretljivost čestica.....</i>	<i>6</i>
2.1.4. <i>Mjerenje površinskog potencijala monokristalnom elektrodom .....</i>	<i>7</i>
<b>2.2. Fluorit.....</b>	<b>9</b>
2.2.1. <i>Kinetika otapanja fluorita.....</i>	<i>10</i>
2.2.2. <i>Struktura (111) plohe fluorita .....</i>	<i>11</i>
2.2.3. <i>Struktura (100) plohe fluorita .....</i>	<i>12</i>
2.2.4. <i>Struktura (110) plohe fluorita .....</i>	<i>13</i>
<b>2.3. Ion-selektivne elektrode.....</b>	<b>14</b>
2.3.1. <i>Fluoridna ion-selektivna elektroda.....</i>	<i>15</i>
2.3.2. <i>Kalcijeva ion-selektivna elektroda.....</i>	<i>16</i>
<b>2.4. Močivost površina krutina tekućinama .....</b>	<b>17</b>
2.4.1. <i>Kontaktni kut.....</i>	<i>17</i>
2.4.2. <i>Utjecaj hrapavosti površine .....</i>	<i>18</i>
2.4.3. <i>Metoda položene kapi .....</i>	<i>21</i>
<b>2.5. Mikroskopija atomskih sila.....</b>	<b>22</b>
<b>2.6. Metode određivanja veličine čestica .....</b>	<b>24</b>
2.6.1. <i>Statičko raspršenje svjetlosti.....</i>	<i>24</i>
2.6.2. <i>Dinamičko raspršenje svjetlosti .....</i>	<i>25</i>
2.6.3. <i>Rendgenska difrakcija u polikristalnom uzorku.....</i>	<i>26</i>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>29</b>
<b>3.1. Materijali .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2. Priprema i baždarenje ion-selektivnih elektroda.....</b>	<b>30</b>
3.2.1. <i>Priprema i baždarenje fluoridne ion-selektivne elektrode.....</i>	<i>30</i>
3.2.2. <i>Priprema i baždarenje kalcijeve ion-selektivne elektrode .....</i>	<i>30</i>
3.2.3. <i>Standardizacija vodenih otopina <math>\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}</math>.....</i>	<i>31</i>



<b>3.3. Kinetička mjerenja otapanja (100), (110) i (111) plohe fluorita .....</b>	<b>31</b>
3.3.1. Ispitivanje inertnosti materijala pri uvjetima otapanja .....	31
3.3.2. Otapanje fluorita i kinetička mjerenja .....	32
<b>3.4. Mjerenje površinskog potencijala fluorita.....</b>	<b>33</b>
<b>3.5. Mjerenja mikroskopom atomskih sila .....</b>	<b>33</b>
<b>3.6. Mjerenja kontaktnog kuta .....</b>	<b>33</b>
<b>3.7. Mjerenja elektrokinetičkog potencijala nanočestica fluorita.....</b>	<b>34</b>
3.7.1. Ovisnost elektrokinetičkog potencijala o pH .....	34
3.7.2. Utjecaj $F^-$ iona na elektrokinetički potencijal .....	34
3.7.3. Utjecaj $Ca^{2+}$ iona na elektrokinetički potencijal.....	35
3.7.4. Vremenska ovisnost elektrokinetičkog potencijala tijekom otapanja.....	35
<b>3.8. Određivanje veličine nanočestica fluorita.....</b>	<b>35</b>
3.8.1. Određivanje veličine nanočestica fluorita metodom statičkog raspršenja svjetlosti .....	35
3.8.2. Određivanje veličine nanočestica fluorita metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti.....	35
3.8.3. Određivanje veličine kristalita fluorita rendgenskom difrakcijom u polikristalnom uzorku i specifične površine nanočestica fluorita BET metodom .....	36
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>37</b>
<b>4.1. Baždarenje ion-selektivnih elektroda.....</b>	<b>37</b>
4.1.1. Baždarni dijagram fluoridne ion-selektivne elektrode.....	37
4.1.2. Baždarni dijagram kalcijeve ion-selektivne elektrode .....	38
4.1.3. Kompleksometrijska titracija vodenih otopina $CaCl_2 \times 2 H_2O$ .....	38
<b>4.2. Kinetika otapanja (100), (110) i (111) plohe fluorita.....</b>	<b>40</b>
4.2.1. Vremenska ovisnost koncentracije otopljenih $F^-$ iona tijekom otapanja fluorita.....	40
4.2.2. Vremenska ovisnost koncentracije $Ca^{2+}$ iona tijekom otapanja fluorita.....	42
4.2.3. Vremenska ovisnost pH vrijednosti otopine tijekom otapanja fluorita .....	47
<b>4.3. Površinski potencijal fluorita tijekom otapanja.....</b>	<b>47</b>
<b>4.4. Utjecaj otapanja na površinska svojstva (100), (110) i (111) plohe fluorita .....</b>	<b>49</b>
4.4.1. Morfološke promjene na površini (110) plohe monokristala fluorita.....	52
4.4.2. Morfološke promjene na površini (100) plohe monokristala fluorita .....	53
4.4.3. Morfološke promjene na površini (111) plohe monokristala fluorita .....	54
4.4.4. Močivost (100), (110) i (111) plohe fluorita .....	54
<b>4.5. Elektrokinetički potencijal nanočestica fluorita.....</b>	<b>57</b>
4.5.1. Ovisnost elektrokinetičkog potencijala o pH .....	57
4.5.2. Utjecaj $F^-$ iona na elektrokinetički potencijal .....	58
4.5.3. Utjecaj $Ca^{2+}$ iona na elektrokinetički potencijal.....	59
4.5.4. Ovisnost elektrokinetičkog potencijala o vremenu tijekom otapanja.....	60

---

4.6. Veličina nanočestica fluorita .....	61
§ 5. ZAKLJUČAK .....	65
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	67
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	68
§ 8. ŽIVOTOPIS .....	XV





Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### POVRŠINSKA SVOJSTVA I OTAPANJE FLUORITA

Ana Jurković

Kinetika otapanja (100), (110) i (111) plohe fluorita u vodi praćena je potenciometrijski mjerenjem koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  i  $\text{H}^+$  iona u otopini ion-selektivnim elektrodama tijekom 84 dana otapanja. Tenzimetrijom i mikroskopom atomskih sila praćen je utjecaj otapanja na promjenu močivosti površine i topografiju (100), (110) i (111) ploha fluorita mjerenjem kontaktnog kuta i faktora hrapavosti prije i nakon otapanja. Površinski potencijal (100), (110) i (111) plohe monokristala fluorita tijekom 24 sata otapanja mjereno je fluoritnim monokristalnim elektrodama, a elektrokinetički potencijal nanočestica fluorita tijekom 37 dana otapanja određen je mjerenjem elektroforetske pokretljivosti nanočestica fluorita. Istražen je i utjecaj  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$  i  $\text{Ca}^{2+}$  iona na elektrokinetički potencijal nanočestica fluorita. Metodama statičkog i dinamičkog raspršenja svjetlosti određen je hidrodinamički promjer i promjer giracije nanočestica fluorita. Određeni su koeficijenti brzine difuzije iona u otopinu za (100), (110) i (111) plohu te iznose:  $0,005 \text{ s}^{-1}$ ;  $0,045 \text{ s}^{-1}$  i  $0,03 \text{ s}^{-1}$ .

(73 + xv stranica, 41 slika, 8 tablica, 74 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: elektrokinetički potencijal, fluorit, hrapavost, kontaktni kut, monokristalne elektrode, otapanje, površinski potencijal.

Mentor: prof. dr. sc. Tajana Begović

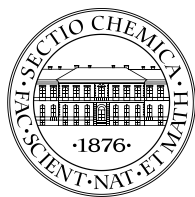
Neposredni voditelj: dr. sc. Danijel Namjesnik i Tin Klačić, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Tajana Begović
  2. prof. dr. sc. Željka Soldin
  3. doc. dr. sc. Adriana Kenđel
- Zamjena: prof. dr. sc. Davor Kovačević

Datum diplomskog ispita: 24. veljače 2023.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### SURFACE PROPERTIES AND DISSOLUTION OF FLUORITE

Ana Jurković

Ion selective electrodes were used to study dissolution kinetics of (100), (110) and (111) fluorite crystallographic planes by measuring  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  and  $\text{H}^+$  ion concentration in the solution. Tensiometry and atomic force microscopy were employed for measuring dissolution impact on contact angle and surface roughness of specified fluorite crystallographic planes. Surface potential change of mentioned fluorite crystallographic planes during 24 hours of dissolution was investigated using a single crystal electrode. The electrokinetic potential of fluorite nanoparticles during dissolution was determined by measuring electrophoretic mobility. The influence of  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$  i  $\text{Ca}^{2+}$  ions on the electrokinetic potential of fluorite nanoparticles was also investigated. The hydrodynamic diameter and diameter of gyration of fluorite nanoparticles were determined using static and dynamic light scattering methods. The ion diffusion rate coefficients in the solution for (100), (110) and (111) planes were obtained:  $0.005 \text{ s}^{-1}$ ,  $0.045 \text{ s}^{-1}$  and  $0.03 \text{ s}^{-1}$  respectively.

(73 + xv pages, 41 figures, 8 tables, 74 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: contact angle, dissolution, elektrokinetic potential, fluorite, roughness, surface potential, single crystal electrode

Mentor: Dr. Tajana Begović, Full Professor

Assistant mentors: Dr. Danijel Namjesnik and Tin Klačić, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Tajana Begović, Full Professor
  2. Dr. Željka Soldin, Full Professor
  3. Dr. Adriana Kendel, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Davor Kovačević, Full Professor

Date of exam: 24. 02. 2023.



## § 1. UVOD

Fluorit,  $\text{CaF}_2$ , je polimorf kalcijeva fluorida i predstavlja najvažniji izvor fluora u svijetu za industrijske svrhe te služi kao baza za proizvodnju mnogih organskih i anorganskih kemikalija, u prvom redu fluorovodične kiseline i aluminijske. Zbog svojih svojstava se koristi za izradu optičkih elemenata u laserskim sustavima, zaštitnih slojeva na drugim materijalima i slično.<sup>1,2</sup> Fluorit se od drugih minerala i popratnih nečistoća odjeljuje postupkom flotacije u kojem se kroz smjesu tvari u vodi propuhuje zrak pri čemu se hidrofobne čvrste tvari vežu na mjehuriće zraka i odlaze na površinu.<sup>3</sup> Za poboljšanje učinkovitosti i iskoristivosti procesa potrebno je poznavati površinska svojstva s ciljem povećanja hidrofobnosti modifikacijom površine, ali i kinetiku otapanja kako bi se na nju moglo utjecati tijekom samog procesa flotacije. Rezultati kinetičkih istraživanja bili bi korisni i u pronalasku optimalnog rješenja za skladištenje „otpadnog” nuklearnog goriva s obzirom da fluorit i  $\text{UO}_2$  imaju kristalnu rešetku tipa fluorita zbog čega je predloženo da se fluorit koristi kao analog  $\text{UO}_2$  za proučavanje kinetike otapanja.<sup>4</sup>

Pri kontaktu fluorita i vodene otopine elektrolita dolazi do neravnomjerne raspodjele naboja u prostoru uz površinu i do električnog nabijanja površine. Dio sustava koji čini nabijena čvrsta površina te ioni i molekule vode iz elektrolitne otopine direktno vezani za površinu naziva se električni međupovršinski sloj (*Electrical Interfacial Layer*, EIL).<sup>5</sup> EIL je opisan s nizom ploha na određenoj udaljenosti od površine, gustoćom naboja i elektrostatskim i elektrokinetičkim potencijalom. Izmjerene vrijednosti potencijala daju važne informacije o ionskim vrstama vezanih na ili uz površinu te pomažu u opisivanju mehanizma i površinskih reakcija.

Otapanje kristala u vodi događa se u dva koraka. U prvom se koraku ioni s površine kristala odvajaju uslijed površinskih reakcija koje uključuju hidrataciju površine i difuziju kemijske vrste koja reagira do površine, zatim adsorpciju i reakciju na površinu i desorpciju produkata reakcije s površine i njihovu hidrataciju. U drugom koraku hidratizirani disocirani ioni difundiraju s područja električnog međupovršinskog sloja u ostatak otopine. Sporiji korak će određivati ukupnu brzinu otapanja kristala, a to je najčešće korak difuzije iona u otopinu.<sup>6</sup>

Prilikom otapanja slabo topljivih kristala čija je površina savršeno ravna dolazi do povećanja hrapavosti površine uslijed promjene topografije kristala. Za različite plohe nekog



monokristala očekuju se različite topografije zbog drugačijeg rasporeda iona u kristalu okomito na površinu. Povećanje hrapavosti i izlaganje drugih kristalografskih ploha imat će utjecaj na druga površinska svojstva kao što je močivost površine krutine, energija površine, površinski potencijal i slično.<sup>7-9</sup>

Cilj ovog diplomskog rada bio je potenciometrijski pratiti i usporediti kinetiku otapanja monokristala fluorita različitih kristalografskih ploha: (100), (110) i (111) te ispitati utjecaj otapanja na močivost i hrapavost površine pojedinih ploha mjerenjem kontaktnog kuta i snimanjem površine prije i nakon otapanja mikroskopom atomskih sila. Kombinacijom navedenih metoda testirana je i Wenzelova i Cassie-Baxter teorija o utjecaju hrapavosti na močivost površine. Veličina nanočestica fluorita određena je korištenjem tri metode: metode statičkog i dinamičkog raspršenja svjetlosti i rendgenskom difrakcijom u polikristalnom uzorku. Mjerenjem elektroforetske pokretljivosti nanočestica fluorita ispitan je i utjecaj potencijal-odredbenih iona fluorita,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$  i  $Ca^{2+}$  na elektrokinetički potencijal te je određena izoelektrična točka nanočestica fluorita. Istraživanje je provedeno u svrhu razumijevanja procesa koji se događaju na međupovršini fluorit/vodena otopina elektrolita i razvijanja teorijskih modela koji opisuju kinetiku otapanja fluorita.

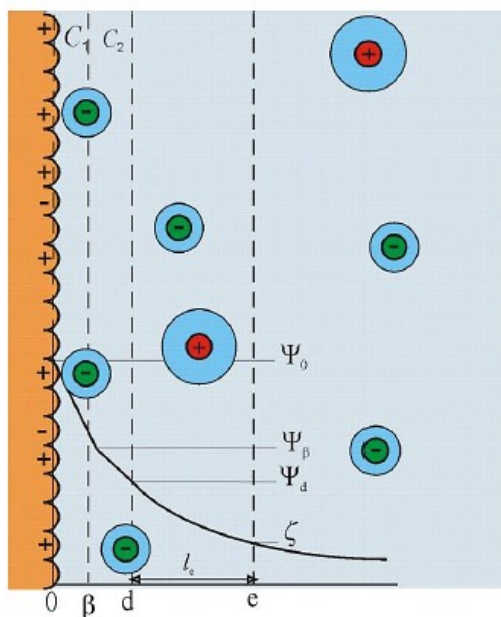
## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Električni međupovršinski sloj

Prilikom kontakta krutine i vodene otopine elektrolita dolazi do električnog nabijanja površine i neravnomjerne raspodjele naboja u prostoru uz površinu.<sup>10</sup> Dio sustava koji čini nabijena čvrsta površina te ioni i molekule vode iz elektrolitne otopine direktno vezani za površinu, elektrostatskim ili vodikovim vezama i van der Waalsovima interakcijama, naziva se električni međupovršinski sloj (*Electrical Interfacial Layer*, EIL).<sup>5</sup> Do nabijanja površine može doći ionizacijom funkcijskih skupina, adsorpcijom stranih iona iz otopine ili neujednačenim otapanjem i adsorpcijom konstitutivnih iona.<sup>11</sup> Kroz povijest su razvijeni različiti modeli koji opisuju raspodjelu iona u međupovršinskom sloju s ciljem razumijevanja procesa na površini metala, metalnih oksida te ionskih krutina. Temeljni model je Gouy-Chapman-Sternov iz kojeg se izvodi opći model električnog međupovršinskog sloja za sustav metalni oksid/elektrolit.<sup>5</sup>

#### 2.1.1. Opći model električnog međupovršinskog sloja

Pri kontaktu inertne površine s vodenom otopinom elektrolita dolazi do raspodjele potencijal-odredbenih iona između međupovršinskog sloja i unutrašnjosti otopine, a električni međupovršinski sloj se opisuje kao niz zamišljenih ploha – 0,  $\beta$ , d, e koje su paralelne s površinom i nalaze se na određenoj udaljenosti od površine, elektrostatskim potencijalom  $\Psi$ , elektrokinetičkim potencijalom  $\zeta$  i površinskom gustoćom naboja  $\sigma$  kao što je prikazano na slici 1.



Slika 1. Opći model električnog međupovršinskog sloja.<sup>10</sup>

0-plohu čine nabijene površinske skupine nastale interakcijom s potencijal-odredbenim ionima. Ovu plohu karakteriziraju površinski potencijal  $\Psi_0$  i površinska gustoća naboja  $\sigma_0$ . Zatim slijedi sloj asociiranih protuiona čija središta leže na  $\beta$ -plohi s potencijalom  $\Psi_\beta$  i gustoćom naboja  $\sigma_\beta$ . Sloj se aproksimira pločastim kondenzatorom konstantnog kapaciteta  $C_1$ . Unutar sloja između 0-plohe i  $\beta$ -plohe (unutrašnji Helmholtzov sloj) potencijal se linearno mijenja prema jednadžbi 2.1.

$$\Psi_0 - \Psi_\beta = \frac{\sigma_0}{C_1} \quad (2.1)$$

Površinski potencijal moguće je izmjeriti ISFET elektrodom (engl. *Ion-Sensitive Field-Effect Transistor*) ili monokristalnim elektrodama koje su detaljnije opisane u poglavlju 1.1.3.<sup>12,13</sup>

Početak difuznog sloja predstavlja d-ploha odgovarajućeg potencijala  $\Psi_d$  i površinske gustoće naboja  $\sigma_d$ . Promjena potencijala unutar sloja omeđenog s  $\beta$ -plohom i d-plohom (vanjski Helmholtzov sloj) također je linearna i definirana kao:

$$\Psi_\beta - \Psi_d = \frac{\sigma_s}{C_2} \quad (2.2)$$

gdje je  $\sigma_s$  ukupna gustoća naboja vezanog uz površinu definirana iz uvjeta elektroneutralnosti međupovršine:

$$\sigma_s = -\sigma_d = \sigma_0 + \sigma_\beta \quad (2.3)$$

U difuznom sloju protuioni su statistički raspoređeni prema Poisson-Boltzmannovoj raspodjeli zbog čega je pad potencijala u ovom području eksponencijalan. Na nekoj nedefiniranoj udaljenosti  $s$  od početka difuznog sloja nalazi se e-ploha opisana elektrokinetičkim  $\zeta$  potencijalom te čini granicu između pokretnog i stacionarnog dijela difuznog sloja. Izvan te granice ioni i molekule se ne gibaju zajedno sa solvatacijskom sferom čestice te njihovo gibanje nije više određeno gibanjem čestice uz koju promatramo njihovu raspodjelu. Elektrokinetički potencijal predstavlja otpor kidanju nabijenih slojeva uz površinu i ima karakterističnu vrijednost za neki sustav, a prema modelu se računa kao:

$$\Psi_s = \zeta = \frac{4RT}{F} \operatorname{arth} \left[ \frac{\exp(-\kappa s) \left( \exp\left(\frac{\Psi_d F}{2RT}\right) - 1 \right)}{1 + \exp\left(\frac{\Psi_d F}{2RT}\right)} \right] \quad (2.4)$$

gdje je  $R$  opća plinska konstanta,  $F$  Faradayeva konstanta,  $T$  termodinamička temperatura, a  $\kappa$  recipročna Debye-Huckelova debljina ionske atmosfere oko čestica:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2 I_c}{\varepsilon RT}} \quad (2.5)$$

gdje je  $I_c$  ionska jakost otopine, a  $\varepsilon$  dielektrična konstanta otapala.

Prilikom interpretacije eksperimentalnih rezultata najčešće se koriste pojednostavljeni oblici modela GM-EIL-a koji se dobivaju opravdanim uvođenjem različitih aproksimacija.

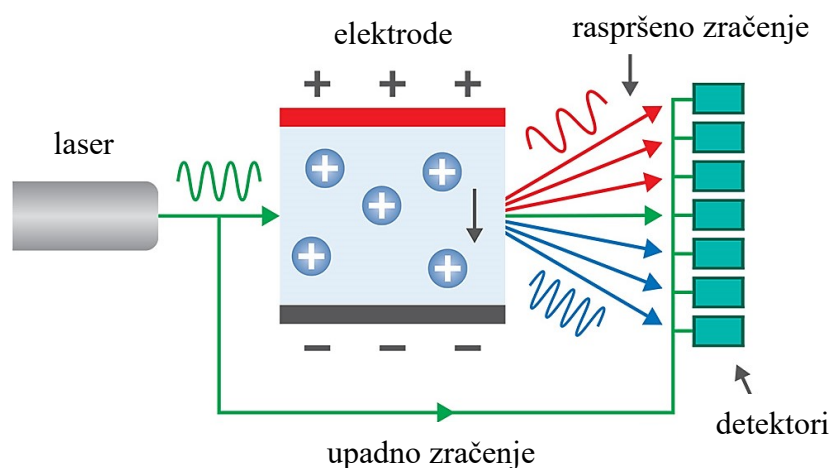
### 2.1.2. Elektroneutralnost površine

Vezanjem potencijal-odredbenih iona i protuiona na površinu metalnih oksida mijenjaju se površinske koncentracije nabijenih površinskih skupina, a samim time i površinska gustoća naboja i površinski potencijal. Stanje elektroneutralnosti površina opisano je trima fizikalnim veličinama<sup>5</sup>: točkom nul-naboja (engl. *point of zero charge*, pzc), točkom površinskog nul-potencijala (engl. *point of zero potential*, pzp) i izoelektričnom točkom (engl. *isoelectric point*, iep). Kako su  $H^+$  i  $OH^-$  potencijal-odredbeni ioni za metalne okside, pzc, pzp i iep ovise o njihovom aktivitetu te su stoga opisane karakterističnom pH vrijednosti.

$pH_{pzc}$  predstavlja pH vrijednost pri kojoj je površinska gustoća naboja na 0-plohi,  $\sigma_0$ , jednaka nuli. Metode koje se koriste za određivanje  $pH_{pzc}$  su masena titracija i potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija pri različitim ionskim jakostima.  $pH_{pzp}$  je ona pH vrijednost pri kojoj je površinski potencijal 0-plohe,  $\Psi_0$ , jednak nuli. A pri  $pH_{iep}$  elektrokinetički potencijal je jednak nuli što znači da su prema jednadžbama 2.3 i 2.4 i  $\Psi_d$  i  $\sigma_s$

također jednaki nuli. Vrijednost izmjerenog  $\zeta$ -potencijala u odnosu na  $\text{pH}_{\text{iep}}$  daje važne informacije o adsorpciji iona i interakcijama između koloidnih čestica stoga je razvijeno nekoliko metoda kojima se može mjeriti: akustoforeza, sedimentacijski potencijal, potencijal strujanja, elektroosmoza ili elektroforeza.<sup>14</sup>

### 2.1.3. Elektroforetska pokretljivost čestica



**Slika 2.** Shematski prikaz mjerenja elektroforetske pokretljivosti čestica.<sup>15</sup>

Opći model međupovršinskog sloja pretpostavlja postojanje e-plohe koja odjeljuje pokretni i stacionarni dio difuznog sloja te je određena elektrokinetičkim ili  $\zeta$ -potencijalom. Jedna od metoda određivanja  $\zeta$ -potencijala je elektroforeza. Shematski prikaz mjerenja elektroforetske pokretljivosti čestica prikazan je na slici 2. Sustav za mjerenje se sastoji od lasera koji obasjava uzorak u kiveti u kojoj su uronjene dvije elektrode. Primjenom električnog polja se čestice, čija je površina električki nabijena, kreću prema suprotno nabijenoj elektrodi. Uslijed gibanja čestica dolazi do Dopplerovog efekta te povećanja ili smanjenja frekvencije laserske zrake koja pada na čestice, a raspršeno zračenje se detektira pod određenim kutom. Iz mjerenog signala dobivaju se informacije o smjeru i brzini kretanja čestica što je određeno predznakom i gustoćom naboja na površini. Instrumentom se mjeri elektroforetska pokretljivost  $\mu_E$  ili mobilnost čestica u električnom polju koja je definirana kao omjer konačne brzine čestica  $v$  i primijenjenog električnog polja  $E$ :

$$\mu_E = \frac{v}{E} \quad (2.6)$$

Iz elektroforetske pokretljivosti se, pomoću matematičkih modela koji su definirani za različite ionske jakosti i radijuse čestica, računa elektrokinetički potencijal. Najpoznatija

aproksimacija složenih jednadžbi Dukhina i Semenikhina za sferne čestice je Ohshimina jednadžba:<sup>16</sup>

$$\mu_E = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} f(\kappa r) \quad (2.7)$$

gdje je  $\varepsilon$  dielektrična konstanta medija,  $\eta$  viskoznost medija, a  $f(\kappa r)$  funkcija omjera radijusa čestice  $r$  i recipročne Debye-Huckelove debljine ionske atmosfere  $\kappa$ :

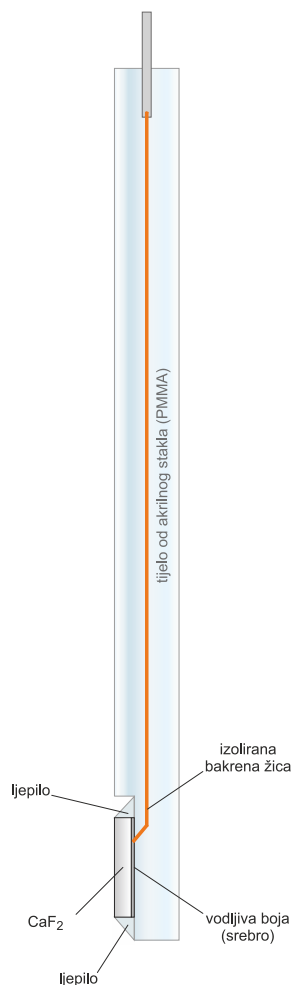
$$f(\kappa r) = 1 + \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{5}{2\kappa r} (1 + 2\exp(-\kappa r)) \right]^{-3} \quad (2.8)$$

Umnožak  $\kappa r$  teži u nulu za čestice čija je debljina ionske atmosfere velika u usporedbi s radijusom, a iznos funkcije se približava 1 te je aproksimacija poznata kao Huckel-Onsager relacija.<sup>16</sup> U slučaju kada je debljina ionske atmosfere puno manja od radijusa čestica, umnožak  $\kappa r$  teži u beskonačnost, a cijela funkcija vrijednosti 3/2. Na taj način dobiva se Helmholtz-Smoluchowski aproksimacija za izračun elektrokinetičkog  $\zeta$ -potencijala:<sup>16</sup>

$$\mu = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta} \quad (2.9)$$

#### 2.1.4. Mjerenje površinskog potencijala monokristalnom elektrodom

Površinski potencijal nastaje uslijed formiranja nabijenih površinskih skupina, površinskih reakcija i distribucije iona između međupovršine i ostatka otopine. Površinski potencijal čestica se ne može direktno mjeriti, ali površinski potencijal pojedinih kristalnih ploha se može mjeriti monokristalnom elektrodom<sup>17</sup> (engl. *Single Crystal Electrode*, SCrE) prikazanoj na slici 3 Ova metoda ja praktična i pouzdana, ali zahtjeva poznavanje izrade samih elektroda jer nisu komercijalno dostupne.



**Slika 3.** Shematski prikaz monokristalne elektrode.<sup>18</sup>

Monokristal na čijoj je površini izložena određena kristalografska ploha se učvršćuje epoksidnim ljepilom na nosač od pleksiglasa. Kontakt monokristala i priključka pH-metra se ostvaruje preko bakrene žice koja je na monokristal povezana vodljivom bojom. Prilikom mjerenja površinskog potencijala kao elektromotivnosti članka kojeg čini S<sub>CrE</sub> i referentna elektroda u nekoj otopini elektrolita, osim potencijala na granici faza elektrolit/monokristal, unutar elektrode postoji razlika potencijala na svakoj granici faza: monokristal/vodljivo ljepilo, vodljivo ljepilo/bakrena žica i bakrena žica/kontakt pH-metra te svi oni doprinose očitanoj elektromotivnosti. S obzirom na to da je njihov doprinos konstantan i ne ovisi o relativnom aktivitetu potencijal-odredbenih iona kao površinski potencijal, apsolutna vrijednost površinskog potencijala iznosi:

$$\Psi_0 = E - E_{pzp} \quad (2.10)$$

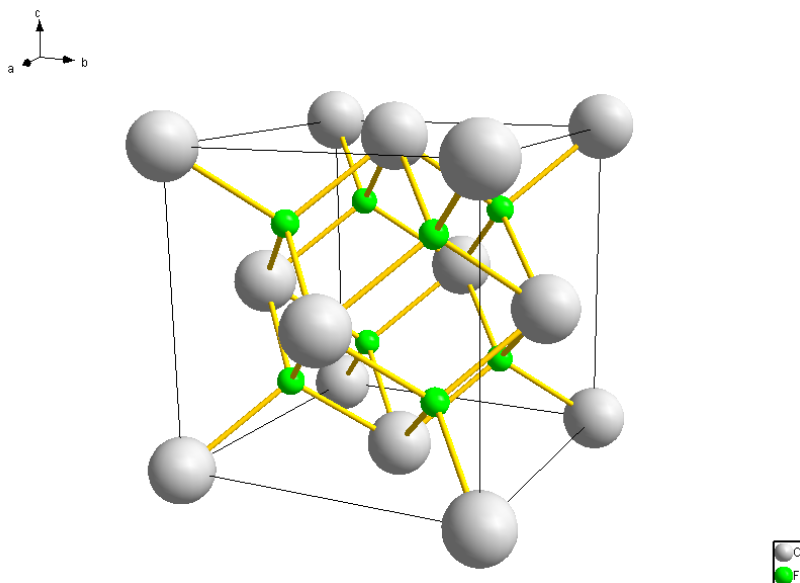
gdje je  $E$  izmjerena elektromotivnosti članka koji čini S<sub>CrE</sub> i referentna elektroda, a  $E_{pzp}$  elektromotivnost tog istog članka pri  $pH_{pzp}$  pri kojem je  $\Psi_0$  jednak nuli.  $E_{pzp}$  se može odrediti eksperimentalno kao točka infleksije krivulje ovisnosti elektromotivnosti članka o negativnom logaritmu relativnog aktiviteta potencijal-odredbenih iona ili se poistovjećuje se  $pH_{pzc}$  ili  $pH_{iep}$  koje su poznate iz literature.<sup>19–21</sup>

Ova metoda omogućuje određivanje površinskih potencijala pojedinih kristalnih ploha koji izravno utječu na stanje ionskih vrsta vezanih na određene kristalne plohe, te je stoga bitan parametar koji utječe na površinsku ravnotežu.<sup>18</sup>

## 2.2. Fluorit

Fluorit je polimorf  $CaF_2$  i predstavlja najvažniji izvor fluora za industrijske svrhe te služi kao baza za proizvodnju mnogih organskih i anorganskih kemikalija, u prvom redu fluorovodične kiseline i aluminijske. Ima nizak refraktivni indeks, otporan je na koroziju, termički je stabilan, nije higroskopan, a na Mohsovoj skali ima vrijednost 4 stoga se, između ostalog, koristi i za izradu optičkih elemenata u laserskim sustavima, zaštitnih slojeva na drugim materijalima i slično.<sup>1,2</sup> Neke od primjena zahtijevaju visoku čistoću i kvalitetu pa se od drugih minerala i popratnih nečistoća odjeljuje procesom flotacije. Flotacija je postupak odjeljivanja hidrofobnih čvrstih tvari, kao što je fluorit, od hidrofilnih propuhivanjem zraka kroz sustav pri čemu se hidrofobne čestice vežu na površinu mjehurića i isplivaju na površinu.<sup>3</sup> Za poboljšanje učinkovitosti i iskoristivosti procesa potrebno je poznavati površinska svojstva fluorita u svrhu povećanja hidrofobnosti modifikacijom površine, ali i kinetiku otapanja kako bi se na nju moglo utjecati tijekom samog procesa flotacije.





**Slika 4.** Jedinična ćelija fluorita. (Prema kristalografskim podacima<sup>22</sup> u programu *Diamond Demonstration Version 3.1f*<sup>23</sup>)

Fluorit ma kristalnu rešetku tipa fluorita gdje četiri iona kalcija zauzimaju Bravaisove položaje dok osam tetraedarskih šupljina popunjavaju fluoridi. Kalcijeve ione u strukturi mogu zamijeniti ioni europija, samarija, iterbija zbog kojih će fluorit, po kojemu je pojava i dobila ime, fluorescirati<sup>24</sup>. Osim fluorita, takav tip kristalne rešetke ima i  $\text{CeO}_2$ , kao i produkti nuklearnih reakcija  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  i  $\text{PuO}_2$ . Kako je fluorit najtopljiviji mineral iz skupine, Godinho *et al.* su nedavno predložili da se koristi kao analog  $\text{UO}_2$  za proučavanje kinetike otapanja te bi rezultati takvih istraživanja bili vrlo korisni u pronalasku optimalnog rješenja za skladištenje „otpadnog” nuklearnog goriva.<sup>4</sup> Naime, s obzirom da oba imaju istu kristalnu strukturu, a otapanje fluorita je dovoljno sporo kako bi se moglo pratiti, moguće je ispitati utjecaj strukture kristala na kinetiku otapanja bez očitih problema koji se susreću s korištenim nuklearnim gorivom kao što je radioaktivnost i redoks osjetljivost. Prema literaturi, fluorit ima tri savršene ravnine kalanja te se svaka druga može objasniti preko tri referentne ravnine: (100), (110) i (111).<sup>25</sup> One su odabrane za kinetička mjerenja u ovom diplomskom radu te je njihova struktura detaljno opisana u sljedećim poglavljima.

### 2.2.1. Kinetika otapanja fluorita

Fluorit je mineral slabo topljiv u vodi ( $K^\circ = 3,08 \times 10^{-11}$  pri  $25^\circ\text{C}$ ),<sup>26</sup> a utjecaj strukture na brzinu otapanja fluorita nije opsežno proučavan te se većina dostupnih literaturnih podataka

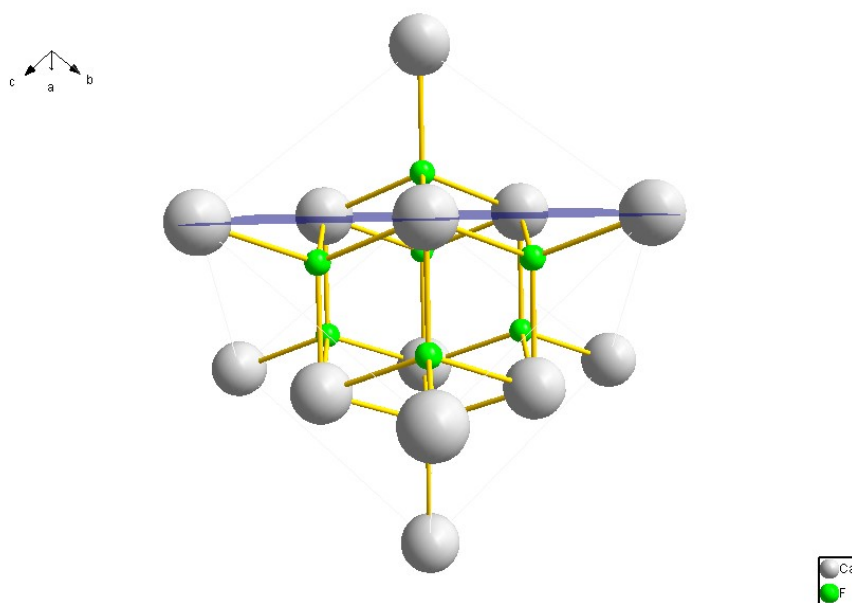
odnosila na (111) plohu jer je ona najzastupljenija što je uvjetovano termodinamičkom stabilnosti.<sup>27-29</sup> Na temelju rezultata svog doktorskog istraživanja Godinho<sup>25</sup> zaključuje kako brzina otapanja direktno ovisi o plohi koja je izložena otopini te se one plohe koje sadrže i  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{F}^-$  u jednoj ravnini otapaju brže. Takva je i (110) ploha fluorita. Suprotno tome, plohe koje imaju naizmjenične slojeve  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{F}^-$  iona, (100) i (111), otapaju se sporije jer uslijed odvajanja iona s površine dolazi do lokalnog zasjenjenja iona suprotnog naboja iz dugog sloja što otežava disocijaciju i daljnju solvataciju.<sup>25</sup> Na kinetiku otapanja utječe pH otopine te je uočeno da povećanje koncentracije  $\text{H}^+$  iona pospješuje otapanje. Veći stupanj zasićenosti otopine smanjuje brzinu otapanja jer se sustav približava ravnoteži, a isti učinak ima i povećanje koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  iona.<sup>18</sup> Klačić *et al.*<sup>29</sup> pokazuju da veća brzina miješanja ubrzava otapanje (111) plohe monokristala, ali i koloidnih čestica fluorita što upućuje na to da je proces otapanja kontroliran difuzijom. Oni prvi predlažu mehanizam otapanja koji uključuje  $\text{H}^+$  ione i objašnjava utjecaj pH na brzinu otapanja. Prema mehanizmu,  $\text{H}^+$  ioni se vežu na  $\text{F}^-$  ion koji se nalazi na površini te tvori HF koji zatim difundira u otopini te tamo disocira na  $\text{H}^+$  i  $\text{F}^-$ . Iz toga proizlazi necijelobrojni red reakcije s obzirom na  $\text{H}^+$  ione te iznosi 1/3 što je u skladu s empirijski dobivenom vrijednosti od 0,38 koju navodi Cama *et al.*<sup>28</sup> što, uz činjenicu da se  $\text{H}^+$  ioni ne pojavljuju u sumarnoj jednadžbi otapanja, upućuje na kompleksni mehanizam otapanja u kojem oksonijevi ioni imaju katalitičku ulogu.

Osim toga, praćen je utjecaj otapanja na morfologiju površine te ja za svaku plohu primijećena određena topografija. Za (111) plohu karakteristične su trokutaste brazde na površini kristala, kao i formiranje stepenica i terasa.<sup>28</sup> (110) ploha se otapa tako da se na površini formiraju nepravilne kvadratne piramide koje se s vremenom izdužuju u jednom smjeru<sup>7</sup>, dok za (100) plohu nisu pronađeni podaci koji objašnjavaju utjecaj otapanja na topografiju.

### 2.2.2. Struktura (111) plohe fluorita

Na slici 5. prikazan je raspored  $\text{Ca}^{2+}$  iona na (111) plohi fluorita te se ispod i iznad nalazi sloj  $\text{F}^-$  iona. Takav slojeviti raspored F-Ca-F-F-Ca-F ponavlja se u prostoru okomito na (111) plohu što omogućava lako klanje kristala između dva F-F sloja što će dati isti raspored iona na površini obje polovice. To znači da će na površini (111) plohe kristala biti prisutni  $\text{F}^-$  ioni pa se Millerovi indeksi mogu dodatno opisati ionskom vrstom na površini, u ovom slučaju ( $111^{\text{F}}$ ). Udaljenost prvog sloja fluoridnih iona od sloja  $\text{Ca}^{2+}$  iona iznosi 0,079 nm, a drugi sloj  $\text{F}^-$  iona od prvog je udaljen za 0,158 nm.<sup>9</sup> Ponavljanje motiva F-Ca-F okomito na površinu

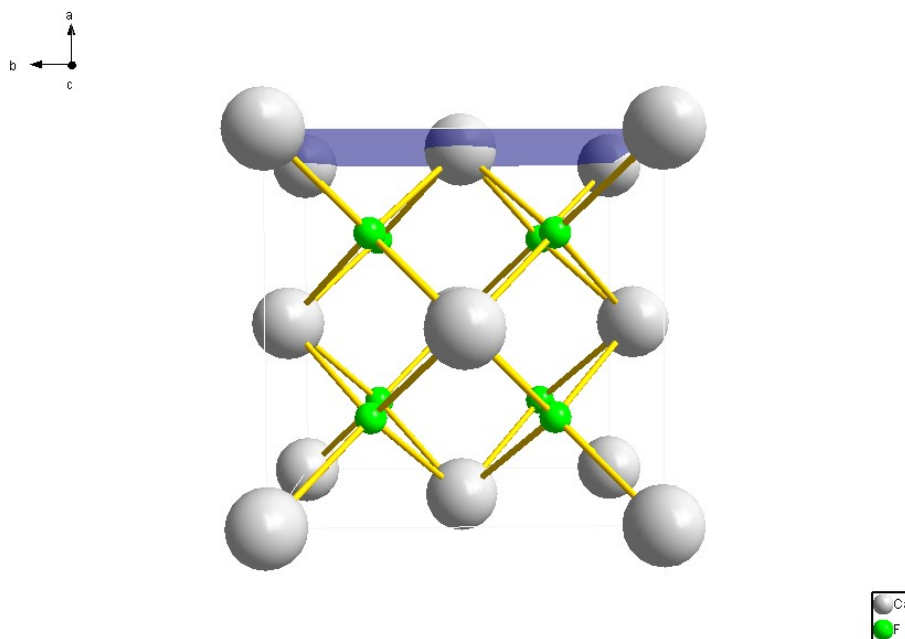
rezultira poništavanjem dipolnog momenta u smjeru okomitom na (111) plohu te najmanjom površinskom energijom od  $0,384 \text{ J m}^{-2}$  što ju, u usporedbi s (110) i (100), čini termodinamički najstabilnijom plohom fluorita, a ujedno objašnjava činjenicu da najveći udio površine nanočestica fluorita, ali i prirodnog minerala fluorita prekriva (111) ploha. Iako je dipolni moment jednak nuli, površina (111) plohe fluorita je i dalje polarna.<sup>8</sup>



**Slika 5.** Struktura fluorita s plavo označenom (111) plohom. (Prema kristalografskim podacima<sup>22</sup> u programu *Diamond Demonstration Version 3.1f*<sup>23</sup>)

### 2.2.3. Struktura (100) plohe fluorita

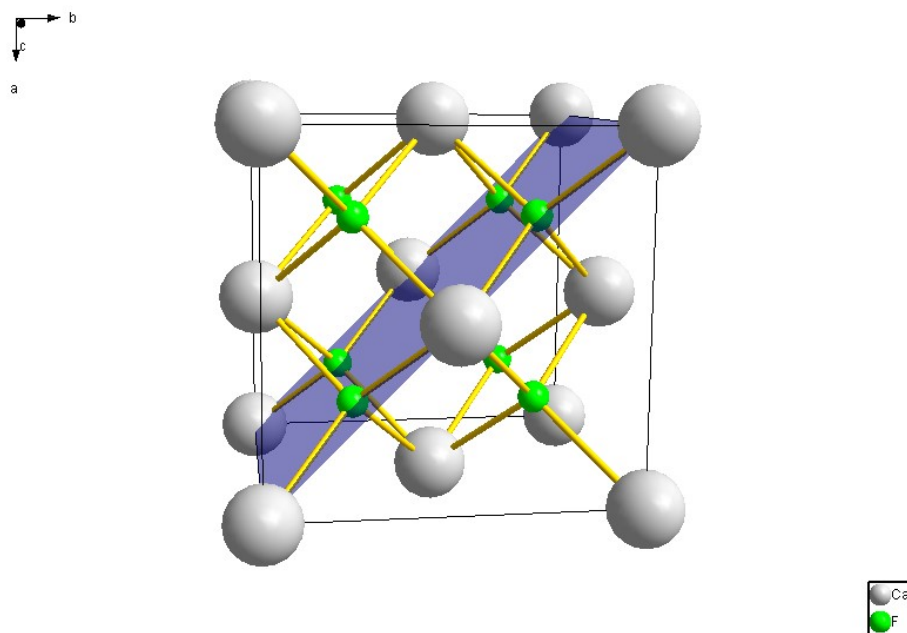
(100) plohu fluorita čine  $\text{Ca}^{2+}$  ioni ispod i iznad čije se ravnine nalazi sloj fluorida te se uzorak F-Ca-F-Ca-F ponavlja okomito na (100) plohu (slika 6). Udaljenost između sloja kalcijevih i sloja fluoridnih iona iznosi  $0,137 \text{ nm}$ . Kalanje duž (100) plohe daje dvije plohe s drugačijom ionskom vrstom na površini što za rezultat daje dvije vrste kristalnih površina s različitom površinskom energijom. Naime, kalamjem nastaje jedan kristal na čijoj se površini nalaze  $\text{Ca}^{2+}$  ioni, dok se na površini drugog kristala nalazi sloj  $\text{F}^-$  iona. Millerovi indeksi koji opisuju dvije polovice s različitim ionskim vrstama na površini su  $(100^{\text{Ca}})$  i  $(100^{\text{F}})$ . Zbog toga će monokristal fluorita u smjeru okomitom na (100) plohu imati dipolni moment koji ovisi o završnom sloju iona na površini. Energija površine  $(100^{\text{Ca}})$  iznosi  $0,7 \text{ J m}^{-2}$ , a  $(100^{\text{F}})$   $0,46 \text{ J m}^{-2}$  zbog čega se očekuje i različita močivost dvaju površina.<sup>9</sup> Gao i Zhang<sup>30,31</sup> u svojim publikacijama navode kontaktne kutove za (100) plohu fluorita određene istom metodom koji se razlikuju preko  $30^\circ$  što se može objasniti različitim ionskim vrstama na površini kristala.



**Slika 6.** Jedinična ćelija fluorita s plavo označenom (100) plohom. (Prema kristalografskim podacima<sup>22</sup> u programu *Diamond Demonstration Version 3.1f*<sup>23</sup>)

#### 2.2.4. Struktura (110) plohe fluorita

(110) plohu fluorita čine  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{F}^-$  ioni u stehiometrijskom omjeru 1:2 (slika 7.). Motiv  $\text{CaF}_2$  ponavlja se okomito na površinu te u tom smjeru kristal nema dipolnog momenta. Kalanjem kristala fluorita duž (110) plohe nastaju dvije površine s identičnim razmještajem ionskih vrsta na površini koju čine  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{F}^-$  ioni u stehiometrijskom omjeru 1:2 pa su pripadajući Millerovi indeksi  $(100^{\text{CaF}_2})$ . Energija površine  $(100^{\text{CaF}_2})$  iznosi  $0,72 \text{ J m}^{-2}$ .<sup>9</sup>



**Slika 7.** Jedinična ćelija fluorita s plavo označenom (110) plovom. (Prema kristalografskim podacima<sup>22</sup> u programu *Diamond Demonstration Version 3.1f*<sup>23</sup>)

### 2.3. Ion-selektivne elektrode

Potencijometrija je elektroanalitička metoda kojom se izmjereni potencijal članka povezuje s koncentracijom analita. Za mjerenje se koriste galvanski članci koji čine referentna (najčešće Ag/AgCl) elektroda čiji je potencijal neovisan o koncentraciji analita i indikatorska, ion-selektivna elektroda (engl. *Ion-Selective Electrode*, ISE) koja promjenom potencijala ukazuje na prisutnost određene ionske vrste. ISE je elektroda čiji potencijal, u idealnom slučaju, ovisi o relativnom aktivitetu točno određene ionske vrste, a selektivnost se postiže posebnim membranama koje su propusne samo za ciljani analit dok je unutrašnjost elektroda ispunjena otopinom analita čija je koncentracija stalna. ISE su zbog svoje jednostavnosti i pouzdanosti učestalo korištene za mjerenje koncentracije konstitutivnih iona nekog kristala tijekom otapanja i praćenje kinetike samog procesa.<sup>32,33</sup>

Kada se ISE, osjetljiva na neki ion, i referentna elektroda spoje na mjerni uređaj (npr. pH-metar) te urone u otopinu ciljanog analita (čija je koncentracija veća od one u unutrašnjosti elektrode) dolazi do migracije iona kroz membranu uslijed koncentracijskog gradijenta i promjene membranskog potencijala. Difuzija iona prestaje kada kemijski potencijali s obje strane membrane poprimaju istu vrijednost te tada izmjereni potencijal odgovara

elektromotivnosti članka – sustav je u ravnoteži. Kada se uzme u obzir da jedino membranski potencijal ovisi o relativnom aktivitetu analita i da su svi ostali potencijali konstantni te da je relativni aktivitet iona u unutrašnjoj otopini konstantan, Nernstova jednadžba koja povezuje izmjerenu elektromotivnost članka  $E$  s relativnim aktivitetom potencijal-odredbenih iona u otopini, izvedena preko reakcijske Gibbsove energije, poprima sljedeći oblik:

$$E = K + \alpha \left[ \frac{\ln(10)RT}{zF} \right] \log(a_i) \quad (2.11)$$

gdje je  $K$  koeficijent galvanskog članka,  $\alpha$  koeficijent koji opisuje odstupanje od Nernstove jednadžbe,  $a_i$  je relativni aktivitet analita, a  $z$  je stehiometrijski broj elektrona u elektrodnoj reakciji. Koeficijent  $K$  je definiran kao:

$$K = E_{RE_2} - E_{RE_1} + E_D - \alpha \left[ \frac{\ln(10)RT}{zF} \right] \log(a_2) \quad (2.12)$$

gdje su  $E_{RE_2}$  i  $E_{RE_1}$  potencijali na granici faza unutrašnja referentna elektroda/unutrašnji elektrolit i vanjska referentna elektroda/otopina analita,  $E_D$  difuzijski potencijal, a  $a_2$  relativni aktivitet iona analita u otopini koja ispunjava unutrašnjost ISE. Doprinos  $K$  je konstantan jer navedeni potencijali ne ovise (znatno) o koncentraciji analita u otopini koja se mjeri.

Aktivitet i koncentracija analita su povezani preko jednadžbe:

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^\circ} \quad (2.13)$$

gdje je  $\gamma$  koeficijent aktiviteta vrste  $i$ ,  $c_i$  koncentracija vrste  $i$   $c^\circ$  standardna koncentracija.  $\gamma$  se računa iz proširenog Debye-Hückelovog zakona koji vrijedi za 1:1 elektrolite pri ionskim jakostima  $< 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  prema jednadžbi<sup>34</sup>:

$$\log \gamma_i = \frac{-A_c z_i^2 \sqrt{I_c/c^\circ}}{1 + \sqrt{I_c/c^\circ}} \quad (2.14)$$

gdje je  $A_c$  koeficijent koji ovisi o permitivnosti medija i temperaturi,  $z_i$  je nabojni broj analita,  $I_c$  je ionska jakost otopine analita. Ukoliko je ionska jakost konstantna onda će i koeficijent aktiviteta biti konstantan.

### 2.3.1. Fluoridna ion-selektivna elektroda

Fluoridna ion-selektivna elektroda, F-ISE, pripada skupini elektroda s čvrstom membranom. Osjetljiva površina koja selektivno propušta fluoridne ione načinjena je od monokristala

lantanova(III) fluorida ( $\text{LaF}_3$ ) dopiranog s europijevim(II) ionima. Unutar elektrode nalazi se unutrašnja referentna elektroda, najčešće  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  uronjena u otopinu unutrašnjeg elektrolita koja sadrži fluoridne ione. Princip rada F-ISE nije potpuno istražen, ali jedna od predloženih teorija objašnjava prolazak fluorida kroz kristal „preskakivanjem” fluorida kroz defekte u kristalnoj strukturi nastalih prilikom dopiranja. Jedini poznati interferirajući ion je  $\text{OH}^-$  što čini F-ISE izrazito selektivnom elektrodom. Koeficijent selektivnosti F-ISE za  $\text{OH}^-$ ,  $k_{\text{F,OH}}$ , je 0,1 što znači da će elektroda imati isti signal u otopini koja ima samo  $\text{F}^-$  ione i u otopini koja nema  $\text{F}^-$  ione nego samo deset puta veću koncentraciju  $\text{OH}^-$  iona od  $\text{F}^-$  iona u prethodnoj otopini. Stoga je potrebno regulirati pH otopine u kojoj se vrši mjerenje kako bi izmjerena vrijednost elektromotivnosti odgovarala stvarnoj koncentraciji  $\text{F}^-$  iona. Svojstva F-ISE prikazana su u tablici 1.

**Tablica 1.** Svojstva fluoridne ion-selektivne elektrode<sup>35,36</sup>

Linearno područje odziva ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	$1 \times 10^{-6}$ – zasićena otopina
Temperaturno područje ( $^{\circ}\text{C}$ )	0 – 80
pH područje	5 – 7
Reproducibilnost	$\pm 2\%$
Selektivnost	$k_{\text{F,OH}} = 0,1$

### 2.3.2. Kalcijeva ion-selektivna elektroda

Kalcijeva ion-selektivna elektroda, Ca-ISE, pripada skupini elektroda s polimernom membranom. U polimernoj membrani se nalaze ionofori koji selektivno kompleksiraju kalcijeve ione iz otopine te ih prenose u unutrašnjost. Unutar elektrode nalazi se unutrašnja referentna elektroda, najčešće  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  uronjena u otopinu unutrašnjeg elektrolita. Za Ca-ISE je poznato nekoliko interferirajućih iona, a njihovi koeficijenti selektivnosti i ostala svojstva elektrode prikazani su u tablici 2.

**Tablica 2.** Svojstva kalcijeve ion-selektivne elektrode<sup>35,37</sup>

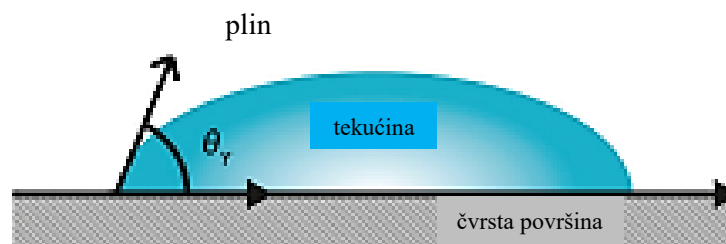
Linearno područje odziva ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	$5 \times 10^{-7} - 1$
Temperaturno područje ( $^{\circ}\text{C}$ )	0 – 40
pH područje	2 – 12
Reproducibilnost	$\pm 4 \%$
Selektivnost	$k_{\text{Ca,H}} = 10^{-2,9}$ $k_{\text{Ca,Na}} = 10^{-3,7}$ $k_{\text{Ca,K}} = 10^{-3,7}$ $k_{\text{Ca,Mg}} = 10^{-4,7}$

## 2.4. Močivost površina krutina tekućinama

### 2.4.1. Kontaktni kut

Površinska napetost je fizikalna veličina koja opisuje svojstvo površina tekućina zbog kojega se ploština slobodne površine tekućine smanjuje.<sup>38</sup> U sustavu krutina/tekućina, smanjenje površine očituje se u zakrivljenosti površine tekuće faze i nastanku zakrivljenih kapljica tekućine na površini čvrstih tvari. Zakrivljenost je posljedica različitih međumolekulskih interakcija koje djeluju na molekule koje se nalaze u sustavu i u blizini granice faza.

Kontaktni kut je mjera privlačnih ili odbojnih interakcija između molekula dviju faza, tekuće i čvrste faze pri dodiru tekućine, plina i čvrste površine. Za neku površinu kontaktni kut ( $\theta$ ) je definiran za sustav krutina-tekućina-plin kao kut koji zatvara tangenta na kap i površina krutine u točki gdje se sve tri faze dodiruju (slika 8).



**Slika 8.** Kontaktni kut ( $\theta_Y$ ) pri dodiru plina, tekućine i ravne čvrste površine.<sup>39</sup>

Thomas Young<sup>40,41</sup> povezuje kontaktni kut  $\theta_Y$  i međufaznu napetost jednadžbom (2.15) gdje je  $\sigma_{xy}$  površinska napetost na granici dviju faza, slovom S označena je čvrsta faza, slovom L tekuća, a slovom G plinska faza. Ovako definirana jednadžba vrijedi samo za idealno glatku površinu kakvom se, u aproksimaciji, može smatrati površina monokristala.



$$\cos \theta_Y = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}} \quad (2.15)$$

Oblik kapljice na čvrstoj fazi ovisi o međudjelovanju između tri faze koje se dodiruju, tekućine i plina, tekućine i čvrste faze i čvrste faze i plina te će tako vrijednost kontaktnog kuta dati informaciju o močivosti, odnosno hidrofilnosti i hidrofobnosti čvrste površine (tablica 3.).

**Tablica 3.** Klasifikacija močivosti površine krutine tekućinom s obzirom na vrijednost kontaktnog kuta<sup>42</sup>

Vrsta površine	$\theta / ^\circ$
Superhidrofilna	$< 10$
Hidrofilna	$10 \leq \theta < 90$
Hidrofobna	$90 \leq \theta \leq 150$
Superhidrofobna	$> 150$

Kao i kod svake druge podjele treba napomenuti da granice ovakve podjele površina s obzirom na močivost nisu strogo definirane.

Postoje tri vrste kontaktnog kuta: statički, dinamički i kontaktni kut korigiran za hrapavost.<sup>43</sup> Statički kontaktni kut se mjeri kada se kapljica tekućine nalazi na površini uzorka čija se močivost ispituje, a granica triju faza se ne pomiče. To je najčešće mjerena vrijednost kada se želi ispitati močivost relativno glatke i homogene površine i definirati površinska Gibbsova energija. Ako se granica triju faza pomiče tijekom mjerenja, izmjerena vrijednost odgovara dinamičkoj vrijednosti kontaktnog kuta. Promjena granica triju faza događa se tijekom povećanja ili smanjenja volumena kapljice na površini te se prema tome definira *advancing* i *receding* kontaktni kut koji bi, u idealnom slučaju, trebali biti jednaki za istu površinu. Kako realne površine nisu idealne, konstruira se histereza koja opisuje *advancing* i *receding* kontaktni kut. Utjecaj hrapavosti površine na močivost detaljnije je obrazložen u sljedećem poglavlju.

#### 2.4.2. Utjecaj hrapavosti površine

Kontaktni kut je karakteristika uzorka (hrapavosti i poroznosti), korištene tekućine i fluida u kojem su mjerenja napravljena, ali ovisi i o vanjskim faktorima poput temperature i relativne

vlažnosti atmosfere. Za realne, hrapave i nehomogene površine, definicija kontaktnog kuta je puno složenija te za takve površine, kakva je površina monokristala nakon otapanja, Youngova jednadžba više ne vrijedi.<sup>44,45</sup> U tom slučaju pravi kontaktni kut je onaj koji zatvara tangenta na kap i onaj dio površine krutine u točki gdje se sve tri faze dodiruju (slika 9.), a ne ukupna površina koja se aproksimira savršeno glatkom kao u Youngovom izvodu.



**Slika 9.** Kontaktni kut ( $\theta_m$ ) pri dodiru plina, tekućine i hrapave, neporozne čvrste površine.<sup>39</sup>

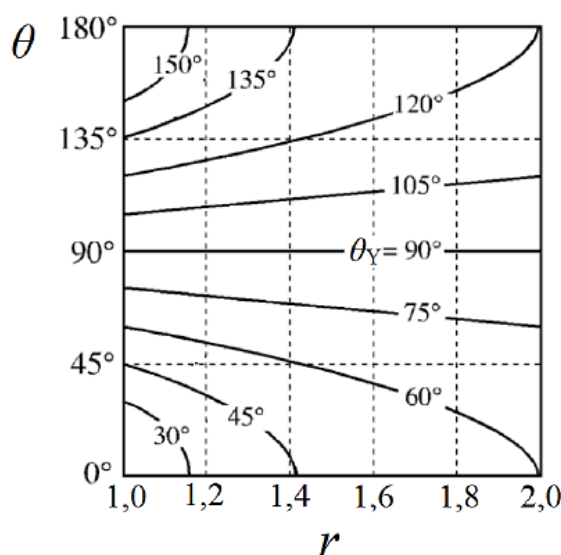
Wenzel u svojem radu daje termodinamičko objašnjenje utjecaja hrapavosti na močivost površine te zaključuje da povećanje hrapavosti, bez obzira je li glatka površina bila hidrofilna ili hidrofobna, pojačava to svojstvo močivosti krutine. Hrapava ploha ima veću ploštinu površine u usporedbi sa savršeno ravnom plohom pa će stoga imati i veći iznos slobodne energije. Močenjem površine krutine tekućinom povećava se površina na granici faza krutina-tekućina, a površina krutina-zrak se smanjuje za istu vrijednost uz istodobno povećanje površine na granici tekućina-zrak. Svaka međupovršina ima karakterističnu vrijednost energije, a tijekom močenja se ti omjeri i iznos mijenjaju što rezultira ukupnim povećanjem ili smanjenjem površinske energije ovisno o vrsti površine. U slučaju hidrofilnih površina iznos površinske energije na površini prekrivenoj vodom je manji od one na neprekrivenoj pa će se kapljica spontano širiti po površini, proces u kojem se energija oslobađa, pri čemu se površina kapljice povećava što podrazumijeva utrošak energije. Za isto povećanje površine kapljice na granici faza tekućina-zrak, veća je prekrivenost hrapave površine nego savršeno ravne pa dolazi do većeg ukupnog smanjenja slobodne energije što je razlog veće hidrofilnosti hrapavije površine, nego ravne. Wenzelova teorija se kvantitativno opisuje empirijskom jednadžbom (2.16).<sup>46</sup> Drugim riječima, hidrofobna površina postat će još hidrofobnija, a hidrofilna još hidrofilnija.

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_y \quad (2.16)$$

gdje je  $\theta_w$  Wenzelov kontaktni kut, a  $r$  faktor hrapavosti.

Pojačavanje svojstva hidrofilnosti/hidrofobnosti bit će proporcionalno faktoru hrapavosti koji se definira kao omjer stvarne ( $S$ ) i geometrijske ( $A$ ) ploštine površine (jednadžba (2.17)), a koji se može odrediti mikroskopskim tehnikama kao što je mikroskopija atomskih sila. Faktor hrapavosti poprima vrijednosti  $\geq 1$ , a njegov utjecaj na kontaktni kut prvotno glatkih površina prikazan je na slici 10.

$$r = \frac{S}{A} \quad (2.17)$$



**Slika 10.** Utjecaj hrapavosti površine, tj. Wenzelovog faktora hrapavosti ( $r$ ) na izmjereni kontaktni kut ( $\theta$ ) prvotno glatkih površina.<sup>45</sup>

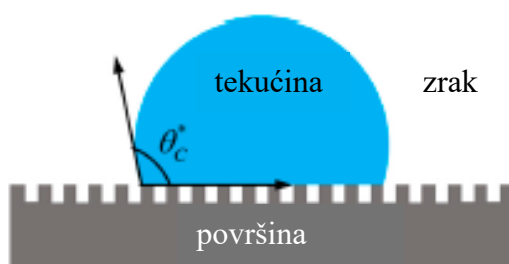
Pri postavljanju svoje teorije Wenzel pretpostavlja da su svi utori na površini ispunjeni tekućinom te da je veličina kapljice nekoliko redova veličine veća od skale hrapavosti. Promjena u svojstvu močivosti uzrokovana promjenom hrapavosti površine nije bila prepoznata sve do njegovog rada jer su sve uočene promjene bile pripisane kontaminaciji površine. Zbog toga Wenzelov rad ima neizmjeni značaj za primjenu u industriji i razvoju novih materijala.

Cassie i Baxter razmatraju slučaj hrapavih, poroznih površina za koje faktor hrapavosti poprima veće vrijednosti pri čemu je umnožak  $r \cos \theta$  veći od 1 i Wenzelova teorija gubi fizikalni smisao. Prema Cassie-Baxter modelu unutar pora na površini se nalazi zrak pa kapljica nije u direktnom kontaktu s površinom kako pretpostavlja Wenzel, nego s hidrofobnim mjehurićima zraka kako je pokazano na slici 11. Zbog toga će povećanje

hrapavosti uzrokovati povećanje hidrofobnosti površine pri čemu je kontaktni kut definiran prema jednadžbi 2.18.<sup>47</sup>

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta_Y - f_2 \quad (2.18)$$

Faktor  $f_1$  je udio ukupne ploštine koju zauzima međupovršina čvrsta tvar/tekućina u ukupnoj geometrijskoj jediničnoj površini, a faktor  $f_2$  je udio ukupne ploštine međupovršine zrak/tekućina u ukupnoj geometrijskoj jediničnoj površini. Ukoliko je udio pora ispunjenih zrakom zanemariv u odnosu na ukupnu površinu, Cassie-Baxter jednadžba (2.18) prelazi u Wenzelovu jednadžbu (2.16).



**Slika 11.** Kontaktni kut ( $\theta_c$ ) pri dodiru plina, tekućine i hrapave, porozne čvrste površine.<sup>47</sup>

#### 2.4.3. Metoda položene kapi

Tenziometar je uređaj koji mjeri kontaktni kut (slika 12.). Ovisno o principu rada, mogu biti optički ili *force* tenziometri. Kod *force* tenziometrije moguće je mjeriti samo dinamičke kontaktne kutove zbog same izvedbe eksperimenta gdje se uzorak preko kuke povezuje na osjetljivu vagu, a testna tekućina se pomiče preko uzorka. Ovisno o korištenoj metodi, optičkim tenziometrom se mogu mjeriti sva tri kuta: statički, dinamički i korigirani za hrapavost. Najčešće korištena metoda za mjerenje statičkog kontaktnog kuta je metoda položene kapi (engl. *sessile drop method*).<sup>48</sup>



Slika 12. Optički tenziometar *Theta Lite* tvrtke Biolin Scientific.<sup>49</sup>

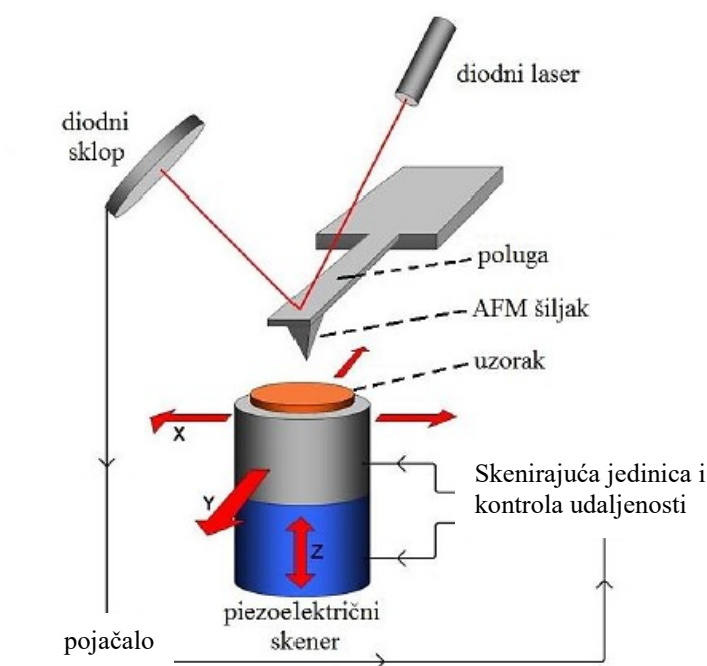
U ovoj metodi kapljica ispitivane tekućine polaže se na površinu uzorka kojemu se želi odrediti kontaktni kut te se kamerom visoke razlučivosti snime fotografije kapljice osvijetljene difuznim svjetlom. Računalo određuje statički kontaktni kut prilagođavanjem neke matematičke funkcije profilu kapljice, zatim određuje tangentu na kapljicu u kontaktnoj točki triju faza te na kraju kontaktni kut. Mjerenja je potrebno izvoditi u staklenoj komori koja štiti uzorak od mogućih onečišćenja, strujanja zraka, a i atmosfera je tada zasićena parama tekućine koja se koristi čime se ostvaruju ravnotežni uvjeti koji osiguravaju reproducibilnost mjerenja. Metoda položene kapi je jednostavna i brza metoda koja omogućuje direktnu vizualizaciju kontaktnog kuta za što je potrebna mala ploština površine uzorka i mali volumen tekućine.

## 2.5. Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila (engl. *Atomic Force Microscopy*, AFM) je metoda koja omogućuje snimanje površine uzorka u visokoj rezoluciji. Ovom metodom je moguće snimati površine na zraku, u inertnoj atmosferi, u vakuumu ili tekućem mediju, a osim informacija o morfologiji površine, moguće je ispitati i mehanička svojstva uzorka kao što je Youngov modul ili čvrstoću, sile koje vladaju između uzorka i proba, električna svojstva kao što je izoelektrična točka te je moguće izvršiti manipulaciju atoma na površini čime se mogu kontrolirano mijenjati površinska svojstva uzorka.<sup>50–53</sup> Ovisno o svojstvima koja se žele ispitati, razlikuju se dva načina rada AFM-a: oslikavajući koji daje informacije o topografiji uzorka i neoslikavajući za ispitivanje mehaničkih, električnih te ostalih svojstava.

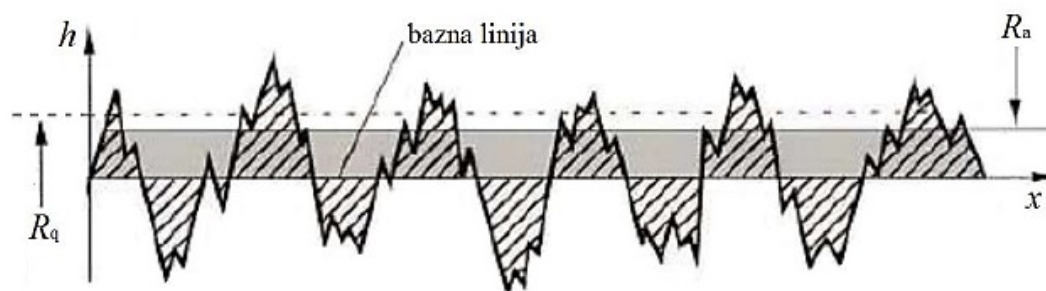
Oslikavajući način rada može biti statički (kontaktni) i dinamički (tapkajući i nekontaktni). U kontaktnom načinu rada AFM-a, šiljak (proba) je u kontinuiranom kontaktu s površinom u režimu odbojnih sila, dok u dinamičkom načinu rada proba oscilira iznad površine ispitivanog uzorka. Ovisno o udaljenosti probe i uzorka razlikuju se tapkajući (područje privlačnih i odbojnih sila) i nekontaktni (područje privlačnih sila) način rada.

AFM skenira površinu u  $xy$  smjeru s probom koja je pričvršćena na nosač mjereći silu međudjelovanja između šiljka i površine uzorka. Nosač se otklanja od površine ovisno o njezinoj topografiji, a otklon se mjeri kao promjena u kutu refleksije laserske zrake od površinu nosača koju mjeri fotodioda. Na temelju dobivene informacije, sustav prilagođava  $z$  položaj šiljka udaljavanjem ili približavanjem površini snimanog uzorka kako bi se zadani parametri snimanja održali konstantnim. Na taj način moguće je dobiti 3D snimku površine uzorka s rezolucijom od 0,1 nm vertikalno i 1 nm horizontalno. Princip rada AFM-a prikazan je na slici 13.



Slika 13. Princip rada mikroskopa atomskih sila (AFM).<sup>54</sup>

Za analizu morfologije nekog uzorka koriste se statistički parametri: prosječna vrijednost hrapavosti (engl. *roughness average*,  $R_a$ ) i RMS hrapavost (korijen srednjeg kvadrata hrapavosti, engl. *root mean square roughness*  $R_q$ ) prikazanih na slici 14. koji se automatski određuju u računalnom programu nakon obrade podataka.



**Slika 14.** Visinski profil površine nekog uzorka  $h(x)$  duž bazne linije s naznačenom vrijednosti prosječne hrapavosti ( $R_a$ ) i RMS hrapavosti ( $R_q$ ).<sup>55</sup>

Prosječna vrijednost hrapavosti i RMS hrapavost definiraju se kao:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |h(x)| dx \quad (2.19)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |h^2(x)| dx} \quad (2.20)$$

pri čemu je  $h(x)$  funkcija koja opisuje visinski profil površine uzorka duž bazne linije  $M$ , a  $L$  je duljina na kojoj se parametri određuju. Iz jednadžbi (2.19) i (2.20) se vidi da je  $R_q$  parametar osjetljiviji na visinske promjene na površini uzorka.

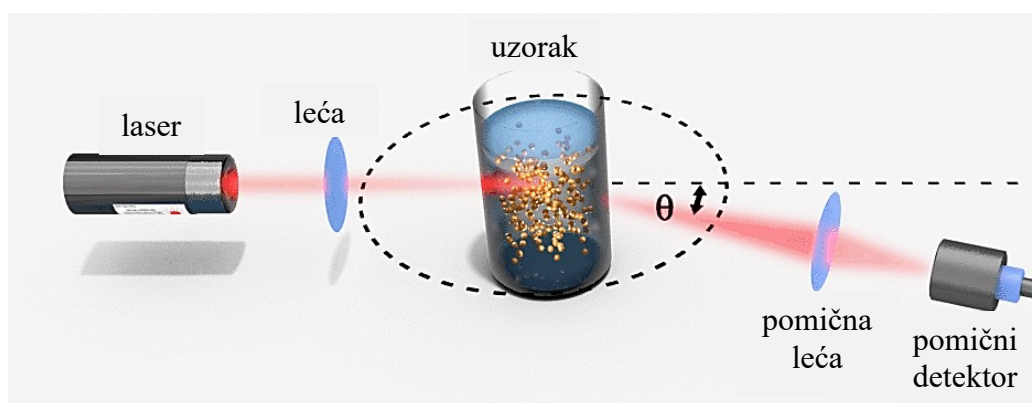
## 2.6. Metode određivanja veličine čestica

### 2.6.1. Statičko raspršenje svjetlosti

Statičko raspršenje svjetlosti (engl. *static light scattering*, SLS) je optička metoda kojom se primarno određuje funkcija raspodjele veličine čestica u otopini ili koloidnom sustavu. Metoda se zasniva na obasjavanju uzorka monokromatskim i kolimiranim snopom zračenja koje uzrokuje neravnomjernu raspodjelu naboja u molekulama – električne dipole koji osciliraju u električnom polju istom frekvencijom kao i sam elektromagnetski val te pri tome emitiraju elektromagnetsko zračenje u svim smjerovima. Intenzitet raspršenog zračenja, između ostalog, ovisi o kutu raspršenja kako je dano Lord Rayleighovom relacijom. Glavni nedostatak Rayleighove teorije je što vrijedi samo za sferične čestice, ne uzima u obzir ni oblik niti veličinu čestice koji također utječe na intenzitet raspršenog zračenja. Stoga je ona primjenjiva samo na čestice koje su 20 ili više puta manje od valne duljine elektromagnetskog

zračenja. Analitička rješenja koja Gustav Mie dobiva rješavanjem Maxwellovih jednadžbi za interakciju elektromagnetskog zračenja i sfernih homogenih čestica se poopćavanjem može primijeniti za čestice različitih oblika i veličina.<sup>56</sup> S obzirom na to da je teorija vrlo kompleksna i računalno zahtjevna, za mjerenja koja zadovoljavaju uvjete da su čestice barem deset puta veće od valne duljine svjetlosti koju emitira laser i da je kut raspršenja manji od 30 °, koristi se Fraunhoferova aproksimacija koja daje bolje rezultate u odnosu na Mieovu teoriju za velike čestice.<sup>57</sup>

SLS metodom se mjeri prosječni intenzitet raspršenog zračenja pod različitim kutovima (slika 15.) te se iz funkcije raspodjele intenziteta raspršenog zračenja o kutu, korištenjem Mieove teorije, dobiva funkcija raspodjele čestica po veličini.



Slika 15. Princip metode statičkog raspršenja svjetlosti (SLS).<sup>58</sup>

### 2.6.2. Dinamičko raspršenje svjetlosti

Metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti (engl. *dynamic light scattering*, DLS) se koristi za određivanje prosječnog hidrodinamičkog promjera nanočestica.<sup>59</sup> Temelji se, kao i SLS, na obasjavanju uzorka monokromatskim i kolimiranim snopom zračenja koje inducira dipole koji raspršuju svjetlost u svim smjerovima. Upadnom zračenju se uslijed konstantnog Brownovog gibanja promatranih čestica mijenja valna duljina i faza, pojava poznata kao Dopplerov efekt. Zbog toga je intenzitet raspršenog zračenja, nakon interferencije, vremenski ovisan te je opisan funkcijom gustoće vjerojatnosti:

$$P(x, t) = (4\pi Dt)^{-\frac{3}{2}} e^{-x^2/Dt} \quad (2.21)$$

gdje je  $D$  difuzijski koeficijent,  $t$  vrijeme, a  $x$  položaj čestice.

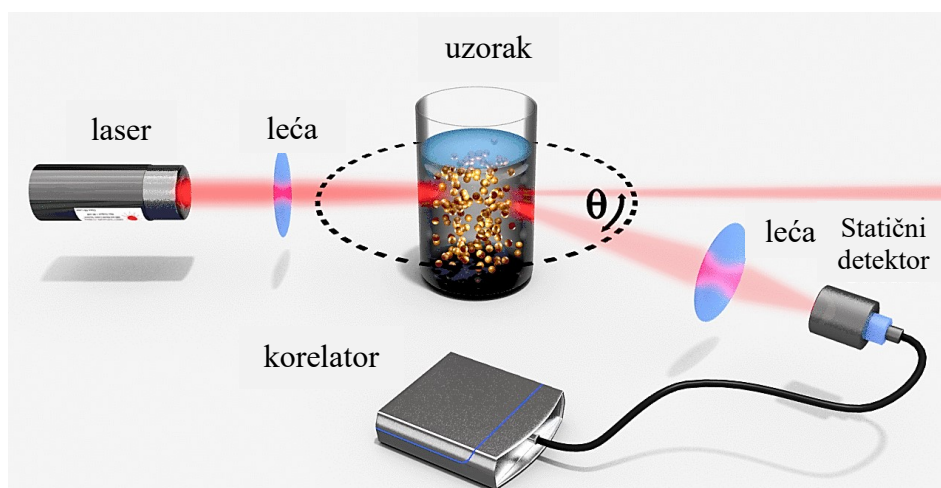


Ta fluktuacija intenziteta raspršenog zračenja se autokorelacijskom funkcijom kvantitativno povezuje s difuzijskim ponašanjem ispitivanih čestica. Jasno je da će veću promjenu uzrokovati manje čestice jer se brže gibaju pa se, uz aproksimaciju sfernog oblika čestica, prosječni hidrodinamički radijus računa iz Stokes-Einsteinove relacije:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H} \quad (2.22)$$

gdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta,  $T$  termodinamička temperatura,  $\eta$  viskoznost medija, a  $r_H$  hidrodinamički radijus

Ipak, za razliku od SLS-a koji mjeri ovisnost intenziteta raspršenog zračenja o kutu, DLS mjeri fluktuaciju intenziteta raspršenog zračenja u jednoj točki (slika 16.)



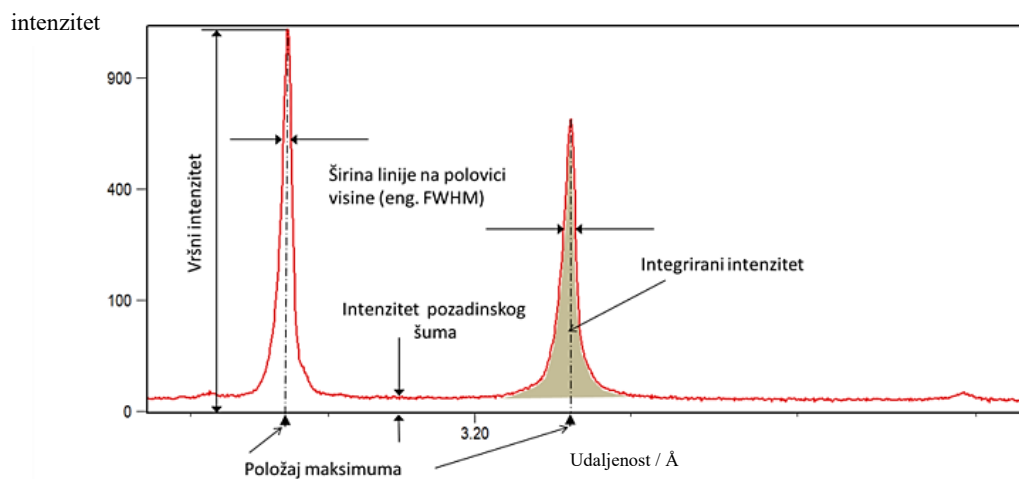
**Slika 16.** Princip metode dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS).<sup>60</sup>

### 2.6.3. Rendgenska difrakcija u polikristalnom uzorku

Rendgenska difrakcija u polikristalnom uzorku (*X-ray powder diffraction*) je metoda koja služi za identifikaciju polikristalnog uzorka, određivanje čistoće uzorka, dobivanje informacija o kristalnoj strukturi prisutnih faza, ali i određivanje prosječne veličine i raspodjelu veličine kristalita. Metoda se temelji se na difrakciji rendgenskog zračenja, čija je valna duljina reda veličine kao i razmaci među atomima u kristalu, o kristalnu rešetku. Raspršeno zračenje zatim interferira, a njegov intenzitet opada s kutom otklona od primarnog snopa. Analizom profila difrakcijskog maksimuma, točnije širine i oblika linije, se Scherrerovom relacijom<sup>61</sup> može izračunati prosječna veličina kristalita u uzorku  $L$ :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.23)$$

gdje je  $K$  bezdimenzijski faktor koji ovisi o obliku kristalita,  $\lambda$  valna duljina rendgenskog zračenja,  $\beta$  je širina linije na polovici visine pika (prikazano na slici 17.), a  $\cos\theta$  Braggov kut.



Slika 17. Difraktogram prahe s karakterističnim parametrima.<sup>62</sup>



## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Korištene su sljedeće kemikalije:

- natrijev klorid, NaCl, *p.a.* (Fluka)
- kalcijev klorid dihidrat,  $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ , *BioUltra* (Sigma-Aldrich)
- dinatrijeva sol etilendiamnintetraoctene kiseline,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ , *p.a.* Fluka
- kalijev nitrat,  $\text{KNO}_3$ , *p.a.* (Lach-Ner)
- kalijev klorid, KCl, *p.a.* (Lach-Ner)
- srebrov klorid, AgCl, (Kemika)
- standardni puferi pH = 4,01; pH = 7; pH = 9,21; pH = 10,01; (Hamilton)
- komprimirani argon, Ar,  $\varphi(\text{Ar}) = 99,95 \%$  (Messer)
- srebrna vodljiva boja, Leitsilber L100 (Kemo)
- natrijev fluorid, NaF, *BioXtra* Sigma Aldrich
- sintetski monokristali fluorita, 10 mm × 10 mm × 0,5 mm (SurfaceNet GmbH)
- klorovodična kiselina, HCl, 0,1 mol dm<sup>-3</sup> (Sigma Aldrich)
- natrijeva lužina, NaOH, 0,1 mol dm<sup>-3</sup> (Sigma Aldrich)
- amonijeva lužina,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25 %, *p.a.* (Gram-Mol)
- nanočestice kalcijeva fluorida,  $\text{CaF}_2$ , (Nanoshel)

Korištene su sljedeće elektrode:

- fluoritne monokristalne elektrode vlastite izrade
- kombinirana elektroda, 6.0234.1003 (Metrohm)
- fluoridna ion-selektivna elektroda, Orion 9409BN (Thermo Scientific)
- kalcijeva ion-selektivna elektroda, 6.0510.100 (Metrohm)

Korišteni su sljedeći instrumenti:

- pH-metri (Metrohm 913)
- Brookhaven ZetaPlus Zeta Potential Analyzer (Brookhaven Instruments Corporation)
- Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical)
- Attension Theta Lite (Biolin Scientific)
- MultiMode 8 (Bruker)

## 3.2. Priprema i baždarenje ion-selektivnih elektroda

### 3.2.1. Priprema i baždarenje fluoridne ion-selektivne elektrode

Osjetljiva površina F-ISE je prije upotrebe oprana zubnom pastom koja u svom sastavu ima fluoridne ione i mekom četkicom za zube. Spremnik elektrode je ispunjen unutrašnjim elektrolitom sastava: 5 % KCl, 17 % KNO<sub>3</sub>, na vrh spatule NaCl i AgCl, a elektroda se kondicionirala u otopini  $c(\text{NaF}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  cijelo vrijeme tijekom trajanja eksperimenta. NaF korišten za pripremu otopina za kalibraciju je posušen 2,5 h na 115 °C. Pripremljene su ishodne otopine standarda ( $c(\text{NaF}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c(\text{NaF}) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) i regulatora ionske jakosti ( $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) otapanjem potrebne mase tvari u deioniziranoj vodi. Razrjeđivanjem otopine  $c(\text{NaF}) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  pripremljena je otopina  $c(\text{NaF}) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ . U reakcijsku ćeliju otpipetirano je 25 mL vodene otopine NaF ( $c = 1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Ionska jakost podešena je na  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  dodatkom 25  $\mu\text{L}$  vodene otopine NaCl ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Reakcijska ćelija je termostatirana na 25 °C, a zatim je u otopinu postavljena F-ISE i staklena elektroda. Staklena elektroda je prethodno kalibrirana uranjanjem u otopine pufera (pH = 4,01; pH = 7; pH = 9,21; pH = 10,01). pH sustava reguliran je na pH = 5 dodatkom HCl ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) uz miješanje otopine. Kada se elektromotivnost ( $E$ ), odzivni signal članka koju čini fluoridna ISE i staklena elektroda stabilizirala, očitana je njezina vrijednost. Postupak mjerenja elektromotivnosti članka ponovljen je za različite koncentracije fluoridnih iona u otopini koje su postignute titracijom s vodenim otopinama NaF ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Ako se pH otopine prilikom titracije značajno promijenio, reguliran je dodatkom otopine HCl ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Kalibracijski pravac konstruiran je kao ovisnost izmjerene elektromotivnosti članka o negativnom logaritmu koncentracije fluoridnih iona u otopini ( $p[\text{F}]$ ).

### 3.2.2. Priprema i baždarenje kalcijeve ion-selektivne elektrode

Za kalibraciju Ca-ISE pripremljene su ishodne otopine kalcijevih iona ( $c(\text{CaCl}_2) \approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c(\text{CaCl}_2) \approx 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) i regulatora ionske jakosti  $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  otapanjem potrebne mase tvari u deioniziranoj vodi. Zatim je kompleksometrijskom titracijom s Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA određena točna koncentracija pripremljenih otopina CaCl<sub>2</sub>. Razrjeđivanjem otopine  $c(\text{CaCl}_2) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  pripremljene su otopine  $c(\text{CaCl}_2) = 1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{CaCl}_2) = 5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c(\text{CaCl}_2) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , a razrjeđivanjem otopine  $c(\text{CaCl}_2) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  pripremljene su otopine  $c(\text{CaCl}_2) = 5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c(\text{CaCl}_2) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ . Ionska jakost standardnih otopina regulirana je na  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  dodatkom 25  $\mu\text{L}$  vodene

otopine NaCl ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), a pH = 5 postignut je dodatkom HCl ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Kalcijeva ISE je prije svakog korištenja kondicionirana 2 h u otopini  $\text{Ca}^{2+}$  iona  $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , a standardne otopine termostatirane na 25 °C. Elektroda se kalibrirala uranjanjem u otopine kalcijevih iona navedenih koncentracija, od najniže do najviše, te pripisivanjem elektromotivnosti svakoj koncentraciji nakon što se odziv elektrode stabilizira. Kalibracijski dijagram prikazuje se kao ovisnost elektromotivnosti o negativnom logaritmu koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  iona u otopini (p[Ca]).

### 3.2.3. Standardizacija vodenih otopina $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$

Pripremljene su standardne vodene otopine  $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  za titraciju  $c(\text{CaCl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}) \approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  za titraciju  $c(\text{CaCl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}) \approx 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Sol se prethodno sušila 3 h na temperaturi 130 °C – 145 °C, a za potpuno otapanje bilo je potrebno dodati nekoliko kapi koncentriranog amonijaka. Za titraciju  $c(\text{CaCl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}) \approx 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  je otpipetirano 25 mL otopine u reakcijsku ćeliju, a pH = 10 je reguliran dodatkom koncentrirane otopine amonijeva hidroksida uz miješanje. Smjesa u koju je uronjena Ca-ISE je termostatirana na 25 °C te je nakon stabilizacije signala očitana elektromotivnost sustava prije dodatka  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ,  $V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}) = 0 \text{ mL}$ . Titracija vodene otopine  $\text{CaCl}_2$  se provodi dodavanjem određenih volumena  $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  uz miješanje te očitavanjem elektromotivnost nakon stabilizacije signala za svaki dodatak. pH vrijednost smjese održavana je stalnom dodatkom koncentriranog  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Za standardizaciju  $c(\text{CaCl}_2) \approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  otpipetirano je 8 mL otopine u reakcijsku ćeliju, prilagođeni su pH i temperatura te je smjesa titrirana s  $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  na isti način kako je opisano. Ovim postupkom dobiveni su podaci za ovisnost elektromotivnosti Ca-ISE o ukupnom dodanom volumenu  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ .

## 3.3. Kinetička mjerenja otapanja (100), (110) i (111) plohe fluorita

### 3.3.1. Ispitivanje inertnosti materijala pri uvjetima otapanja

S obzirom da je prilikom otapanja monokristala potrebno zaštititi sve plohe monokristala osim one čije se otapanje promatra, kao dva potencijalna materijala izabrani su poli(metil metakriolat) (PMMA) i epoksidno ljepilo. Stabilnost PMMA i epoksidnog ljepila pri uvjetima eksperimenta ispitana je slijepom probom. U dvije staklene bočice od 25 mL postavljen je kalup od PMMA prethodno pripremljenom prema površini monokristala i epoksidno ljepilo nanoseno na stjenku bočice. Pripremljena je vodena otopina  $c(\text{NaCl}) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i pH = 5

te je mjerenjem elektrokinetičkog potencijala i DLS mjerenjem ustanovljeno da se na početku ispitivanja u otopini nisu bile prisutne nikakve čestice. Bočice su dobro zatvorene te dodatno osigurane parafilmom. Ostavljene su na sobnoj temperaturi tijekom 2,5 mjeseca te je nakon proteklog vremena ponovo izmjeren pH, elektrokinetički potencijal i veličina prisutnih čestica, ukoliko ih ima, te koncentracija fluorida. Osim toga, napravljena je i mikrobiološka analiza kojoj je ispitana prisutnost bakterija koje bi se potencijalno mogle vezati na površinu monokristala i time utjecati na otapanje i AFM mjerenja, ali i koje za svoj rast i razvoj zahtijevaju kalcijeve ione s obzirom da je poznato da sudjeluju u izgradnji stanice, reguliranju kretanje i procese diferencijacije stanice u prokariotima.<sup>63,64</sup>

Mjerenja su pokazala da se početna pH vrijednost obje otopine smanjila za pola pH jedinice, a da je koncentracija  $F^-$  iona ispod razine kvantifikacije F-ISE. DLS mjerenja i mjerenja elektrokinetičkog potencijala su pokazala da nema čestica u otopini. Mikrobiološkom analizom je ustanovljeno kako se u otopini nalaze bakterije.

Na temelju prikupljenih rezultata i uzimajući u obzir lakoću i mogućnost kontaminacije površine monokristala prilikom pripreme eksperimenta, PMMA je izabran za pripremu kalupa monokristala. Za sprječavanje razvoja bakterija odlučeno je da će se otopine u kojima se prati otapanje monokristala prije svakog mjerenja sat vremena izlagati UV-zračenju s obzirom da je pokazano kako izlaganje bakterija UV-zračenju inhibira njihov rast, sprječava diobu stanica pa čak i uzrokuje smrt stanica.<sup>65,66</sup>

### 3.3.2. Otapanje fluorita i kinetička mjerenja

Konstruirana je aparatura za praćenje otapanja pojedinih ploha monokristala fluorita. Tri monokristala fluorita površine  $1 \text{ cm}^2$  s točno definiranim kristalografskim plohama (100), (110) i (111) postavljena su u kalup od PMMA. Na taj način otopini je izložena samo ploha za koju se prati kinetika otapanja i mjere površinska svojstva. U staklene bočice od 100 mL otpipetirano je 50 mL deionizirane vode, regulirana je ionska jakost na  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  dodatkom 50  $\mu\text{L}$  vodene otopine  $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  te podešen  $\text{pH} = 5$  dodatkom HCl ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Bočice i čepovi su označeni, u njih su postavljeni monokristali ispitivanih ploha te dodatno omotane parafilmom kako bi se spriječilo isparavanje. Bočice su postavljene u vodenu kupelj termostataranu na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Prije svakog mjerenja elektromotivnosti, bočice su sat vremena bile izložene UV zračenju. Fluoridnom, kalcijevom i staklenom ion-selektivnom elektrodom, prethodno baždarenima, mjerena je elektromotivnost u ovisnosti o vremenu koja je preračunata u pF, pCa i pH vrijednosti preko parametara baždarnog pravca.

### 3.4. Mjerenje površinskog potencijala fluorita

Površinski potencijal fluorita izmjeren je pomoću fluoritne monokristalne elektrode novog dizajna izrađene na sljedeći način. Stražnja, nepolirana strana monokristala premazana je srebrnom vodljivom bojom – suspenzija srebrnih čestica u smjesi organskih otapala. Bakrena žica je prislonjena na premazanu plohu te je na sve ponovo nanesen sloj srebrnih čestica. Monokristal je učvršćen epoksidnom smolom na tijelo elektrode od pleksiglasa, a drugi kraj bakrene žice povezan je na kontakt pH-metra. Rubovi monokristala zaštićeni su od otapanja premazivanjem slojem ljepila kao i bakrena žica od kontakta s otopinom u koju će biti uronjena.

Utjecaj otapanja na površinski potencijal na međupovršini fluorit/vodena otopina elektrolita za različite kristalografske plohe je ispitan mjerenjem elektromotivnosti članka sačinjenog od SCrE i referentne Ag | AgCl | KCl (3 mol dm<sup>-3</sup>), koja se nalazi unutar staklene elektrode, kroz 24 h. U reakcijsku ćeliju je otpipetirano 25 mL deionizirane vode te je ionska jakost podešena na 1×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> dodatkom 25 µL vodene otopine NaCl ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), a pH = 5 dodatkom HCl ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Reakcijska ćelija je termostatirana na 25 °C te su u nju postavljene SCrE i kombinirana staklena elektroda. Elektromotivnost članka sastavljenog od SCrE i referentne Ag | AgCl | KCl (3 mol dm<sup>-3</sup>) je mjerena automatski svake četiri sekunde tijekom 24 h otapanja.

### 3.5. Mjerenja mikroskopom atomskih sila

AFM snimanja površine (100), (110) i (111) plohe monokristala fluorita prije i poslije otapanja su provedena sa silicijskom probom (*NCHV-A probes*, Bruker) nominalne konstante opruge od 40 N/m, nominalnom rezonantnom frekvencijom od 320 kHz i vrhom šiljka nominalnog radijusa zakrivljenosti 8 nm. Oslikavanje površine je izvršeno pri sobnoj temperaturi i relativnoj vlažnosti zraka od 25 % do 45 % na sve tri plohe: (100), (110) i (111) u dinamičkom, tapkajućem načinu rada. Provedeno je pet snimanja područja 10 µm × 10 µm na različitim mjestima na površini. Površine monokristala su prije mjerenja isprane deioniziranom vodom te nisu dodatno tretirane.

### 3.6. Mjerenja kontaktnog kuta

Kontakti kut između površine (100), (110) i (111) plohe monokristala fluorita i deionizirane vode izmjeren je metodom položene kapi. Provedeno je pet mjerenja na svakoj plohi prije i nakon otapanja monokristala. Površine monokristala su prije mjerenja isprane deioniziranom



vodom te nisu dodatno tretirane. Za određivanje kontaktnog kuta korištena je svježa deionizirana voda, a volumen kapi iznosio je 5  $\mu\text{L}$ . Svako snimanje trajalo je 10 sekundi, a odvijalo se brzinom od 20 slika u sekundi. Za analizu podataka uzete su slike između treće i šeste sekunde, a kontaktni kut dobiven je kao prosjek lijevog i desnog kontaktnog kuta iz svih pet mjerenja.

### 3.7. Mjerenja elektrokinetičkog potencijala nanočestica fluorita

#### 3.7.1. Ovisnost elektrokinetičkog potencijala o pH

Elektrokinetički potencijal nanočestica fluorita kao funkcija pH dobiven je na temelju izmjerene elektroforetske mobilnosti u suspenzijama različitih pH vrijednosti. Početna suspenzija priređena je disperziranjem 20 mg nanočestica u 50 mL zasićene otopine  $\text{CaF}_2$ . Zasićena otopina prethodno je priređena otapanjem potrebne mase nanočestica fluorita u vodenoj otopini koja je preko noći ostavljena na magnetskoj miješalici, a početni  $\text{pH} = 3,34$  namješten je dodatkom  $\text{HCl}$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Kiselo-baznom titracijom je ispitan utjecaj pH na elektrokinetički potencijal dodavanjem  $\text{NaOH}$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Nakon svakog dodatka, u kivetu je otpipetiran 1,5 mL suspenzije te je izmjerena elektroforetska mobilnost čestica iz koje je, prema jednadžbi Smoluchowskog, izračunat zeta potencijal. Tijekom mjerenja sustav je termostatiran na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  te je propuhivan argonom. pH vrijednost je mjerena kombiniranom elektrodom, prethodno baždarena standardnim puferima ( $\text{pH} = 4,01$ ;  $\text{pH} = 7$ ;  $\text{pH} = 9,21$ ;  $\text{pH} = 10,01$ ).

#### 3.7.2. Utjecaj $\text{F}^-$ iona na elektrokinetički potencijal

Ovisnost elektrokinetičkog potencijala nanočestica fluorita o koncentraciji fluorida dobivena je mjerenjem elektroforetske mobilnosti pri različitim koncentracijama fluorida u suspenziji. Priređena je suspenzija nanočestica fluorita  $\gamma = 0,1 \text{ g/dm}^3$  u vodenoj otopini  $\text{NaF}$  ( $c = 1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ) ionske jakosti  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  ( $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{pH} = 5$  koji je održavan stalnim dodatkom  $\text{HCl}$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Suspenziji su dodavani određeni volumeni vodene otopine  $\text{NaF}$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Nakon svakog dodatka iz sustava je odvojen 1,5 mL suspenzije i izmjerena je elektroforetska mobilnost čestica iz koje je, prema jednadžbi Smoluchowskog, izračunat zeta potencijal. Na taj način ispitan je utjecaj fluoridnih iona u rasponu koncentracija  $1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ –  $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  na zeta potencijal nanočestica fluorita. Tijekom titracije sustav je termostatiran na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , a

koncentracija fluorida određena je potenciometrijski mjerenjem elektromotivnosti članka kojeg čini prethodno baždarena F-ISE i referentna Ag | AgCl | KCl (3 mol dm<sup>-3</sup>).

### 3.7.3. Utjecaj Ca<sup>2+</sup> iona na elektrokinetički potencijal

Priređena je suspenzija nanočestica fluorita  $\gamma = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$  u vodenoj otopini CaCl<sub>2</sub> ( $c = 1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ) ionske jakosti  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  ( $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i pH = 5 koji je održavan stalnim dodatkom NaOH ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Suspenziji su dodavani određeni volumeni vodene otopine CaCl<sub>2</sub> ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Nakon svakog dodatka, iz sustava je odvojen 1,5 mL suspenzije i izmjerena je elektroforetska mobilnost čestica iz koje je, prema jednadžbi Smoluchowskog, izračunat zeta potencijal. Mjerenjem elektrokinetičkog potencijala nakon svakog dodatka, ispitan je utjecaj kalcijevih iona u rasponu koncentracija  $1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} - 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  na zeta potencijal nanočestica fluorita.

### 3.7.4. Vremenska ovisnost elektrokinetičkog potencijala tijekom otapanja

Priređena je suspenzija nanočestica CaF<sub>2</sub> disperziranjem 25 mg nanočestica u 25 mL vodene otopine  $c(\text{NaCl}) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  čiji je pH = 5. Smjesa se miješala na magnetskoj miješalici brzinom od 500 okretaja u minuti na sobnoj temperaturi. Izmjerena je elektroforetska mobilnost čestica za različita vremena tijekom 50 dana otapanja, a iz nje je izračunat zeta potencijal čestica koji predstavlja prosjek pet uzastopnih mjerenja.

## 3.8. Određivanje veličine nanočestica fluorita

### 3.8.1. Određivanje veličine nanočestica fluorita metodom statičkog raspršenja svjetlosti

Za određivanje raspodjele veličine nanočestica fluorita priređeno je 500 mL vodene otopine NaCl ( $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) i pH = 5. U otopinu je dodano 50 mg nanočestica fluorita, suspenzija je promiješana i stavljena na ultrazvuk 30 s. Mjerenje intenziteta raspršenog zračenja odvijalo se u 10 ciklusa.

### 3.8.2. Određivanje veličine nanočestica fluorita metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti

Za određivanje hidrodinamičkog radijusa nanočestica fluorita priređena je suspenzija nanočestica fluorita masene koncentracije  $\gamma = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$  u vodenoj otopini NaCl ( $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) i pH = 5. Alikvot suspenzije volumena 1,5 mL je odvojen u kivetu te je izmjerena veličina nanočestica fluorita. Dobivena vrijednost predstavlja prosjek deset mjerenja.

*3.8.3. Određivanje veličine kristalita fluorita rendgenskom difrakcijom u polikristalnom uzorku i specifične površine nanočestica fluorita BET metodom*

Uzorak nanočestica fluorita poslan je na rendgensku analizu na Zavod za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Mjerenje je provedeno na difraktometru *Philips X'Change*.

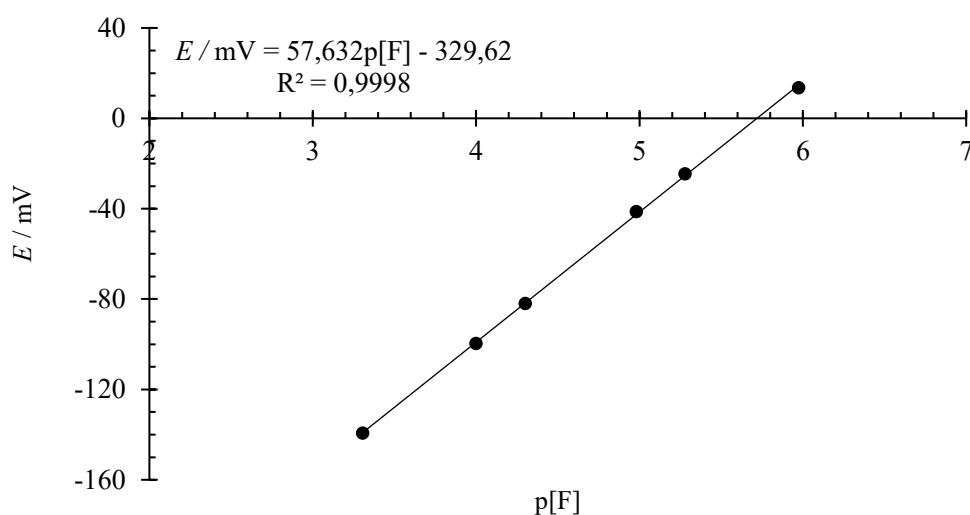
Uzorak nanočestica fluorita poslan je na površinsku analizu na Institut Ruđer Bošković. Mjerenje je provedeno na uređaju *Micrometrics Gemini 2380 Surface Area Analyzer*.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Baždarenje ion-selektivnih elektroda

#### 4.1.1. Baždarni dijagram fluoridne ion-selektivne elektrode

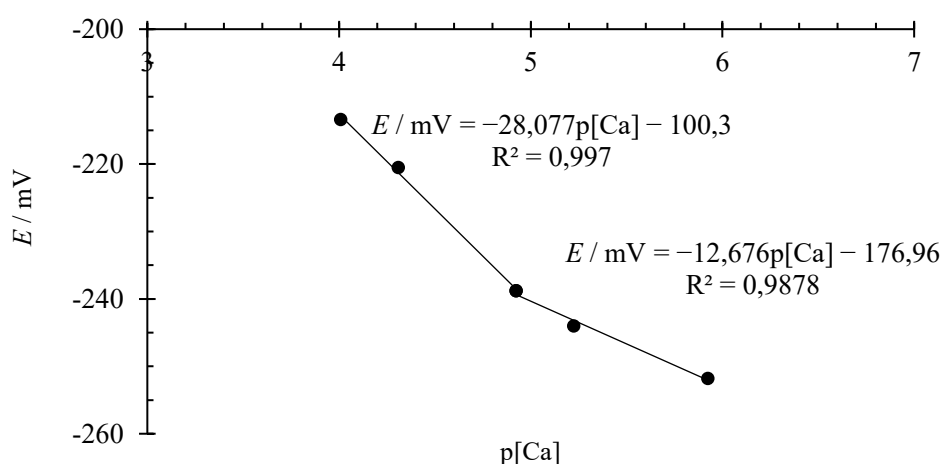
Fluoridna ISE je baždarena titracijom na način da je u početnu vodenu otopinu NaF ( $c = 1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ) dodavana vodena otopina NaF ( $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Dobiven je linearni odziv F-ISE o negativnom logaritmu koncentracije fluorida u koncentracijskom području  $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ –  $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  s nagibom od 57,6 mV koji se poklapa s teorijskim, Nernstovim nagibom koji pri temperaturi od 25 °C iznosi 59,2 mV (slika 18.). Podaci su uspješno opisani uz zadovoljavajući koeficijent korelacije ( $R^2 = 0,9998$ ). Elektroda ima zadovoljavajuću osjetljivost pri niskim koncentracijama fluoridnih iona kao i linearnost u odzivu do  $c(\text{F}^-) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  odnosno do koncentracije koja je jednaka topljivosti fluorida koja je izračunata u računalnom programu *Visual MINTEQ*<sup>67</sup> na temelju konstante ravnoteže otapanja  $\text{CaF}_2$  pri uvjetima eksperimenta te iznosi  $c(\text{F}^-) = 4,35 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  pri 25 °C.<sup>67</sup>



**Slika 18.** Baždarni dijagram F-ISE– ovisnost elektromotivnosti članka sačinjenog od F-ISE i referentne  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$  ( $3 \text{ mol dm}^{-3}$ ) o negativnom logaritmu koncentracije  $\text{F}^-$  pri 25 °C,  $\text{pH} = 5$  i  $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

#### 4.1.2. Baždarni dijagram kalcijeve ion-selektivne elektrode

Kalcijeva ISE je baždarena pomoću standardnih otopina u koncentracijskom području od  $5 \times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> do  $1 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>. Na baždarnom dijagramu prikazanom na slici 19. vidljivo je da elektroda ne daje linearni odziv u cijelom baždarnom području te se pri  $p[\text{Ca}] \approx 5$  i većim osjetljivost elektrode smanjuje. Stoga je ovisnost elektromotivnosti Ca-ISE o negativnom logaritmu  $\text{Ca}^{2+}$  opisano s dva baždarna pravca pri čemu pravac koji opisuje podatke između  $p[\text{Ca}] = 4$  i  $p[\text{Ca}] \approx 5$  ima nagib od  $-28,1$  mV i blizak je Nernstovom nagibu koji iznosi  $-29,6$  mV pri  $25$  °C s visokim koeficijentom korelacije ( $R^2 = 0,997$ ). Područje između  $p[\text{Ca}] \approx 5$  i  $p[\text{Ca}] \approx 6$  opisano je pravcem nagiba  $-12,676$  mV što ukazuje na puno veću nesigurnost u izračunatu koncentraciju kalcijevih iona u tom području ( $R^2 = 0,988$ ).

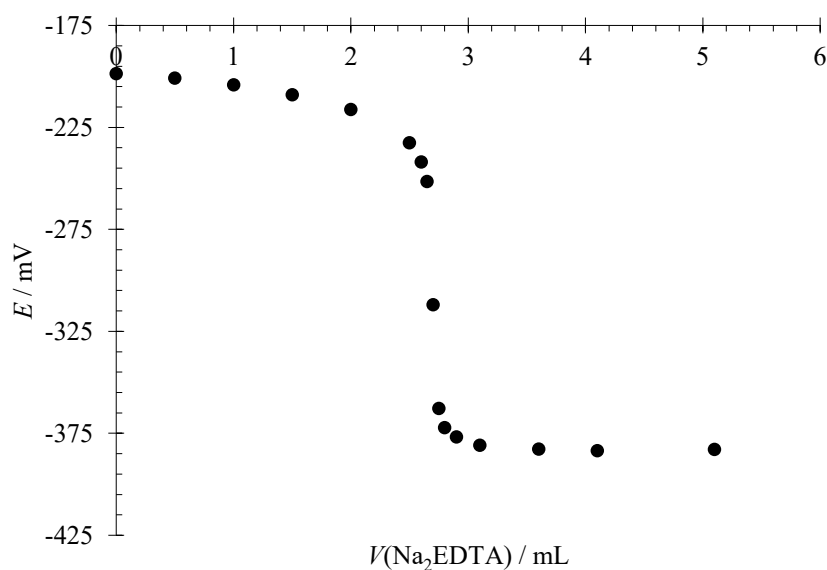


**Slika 19.** Baždarni dijagram Ca-ISE – ovisnost elektromotivnosti članka sačinjenog od Ca-ISE i referentne  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$  ( $3 \text{ mol dm}^{-3}$ ) o negativnom logaritmu koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  pri  $25$  °C,  $\text{pH} = 5$  i  $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

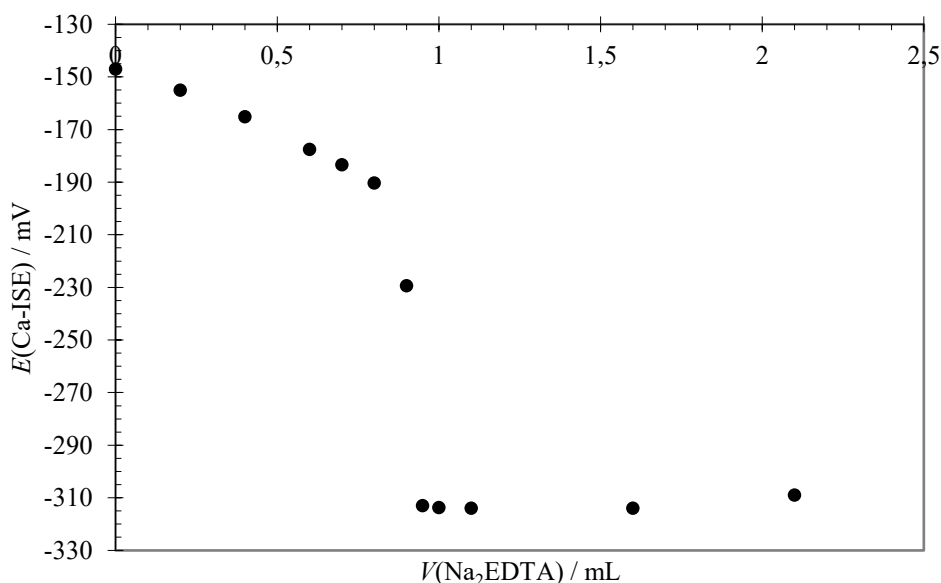
Na temelju prikazanih baždarnih dijagrama može se zaključiti kako je F-ISE pouzdanija elektroda od Ca-ISE, ali su rezultati baždarenja za obje elektrode zadovoljavajući za potenciometrijsko praćenje kinetike otapanja različitih ploha fluorita istražene u ovom diplomskom radu.

#### 4.1.3. Kompleksometrijska titracija vodenih otopina $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$

U svrhu određivanja točne koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  iona, vodene otopine  $\text{CaCl}_2$  standardizirane su kompleksometrijskom titracijom s  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ . Titracijske krivulje vodenih otopina  $\text{CaCl}_2$  približnih koncentracija  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  prikazane su na slikama 20. i 21.



**Slika 20.** Standardizacija vodene otopine  $\text{CaCl}_2$  ( $c \approx 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  ( $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) (Ovisnost elektromotivnosti kalcijeve ISE i referentne  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$  ( $3 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u vodenoj otopini  $\text{CaCl}_2$  ( $c \approx 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) o dodanom volumenu vodene otopine  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  ( $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} \approx 10$ ).



**Slika 21.** Standardizacija vodene otopine  $\text{CaCl}_2$  približne koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  s  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} \approx 10$ . Ovisnost elektromotivnosti kalcijeve ISE i referentne  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$  ( $3 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u vodenoj otopini  $\text{CaCl}_2$  ( $c \approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) o dodanom volumenu otopine  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} \approx 10$ .

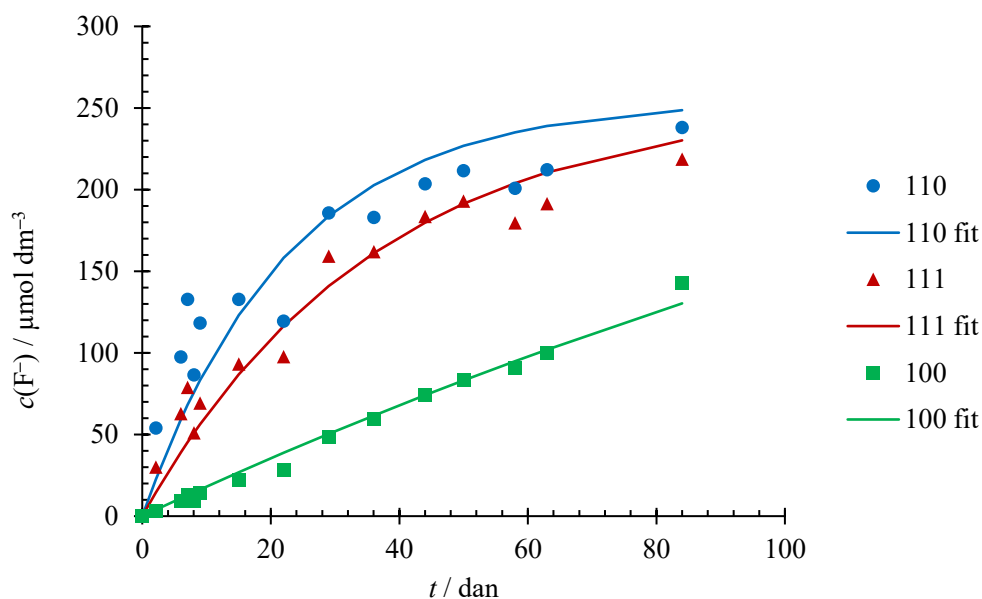
Iz druge derivacije titracijskih krivulja očitano je ukupni dodani volumen vodene otopine Na<sub>2</sub>EDTA u točki ekvivalencije te su izračunate točne koncentracije CaCl<sub>2</sub> u pripremljenim vodenim otopinama te iznose  $c(\text{CaCl}_2) = 0,098 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{CaCl}_2) = 1,19 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Standardizirane otopine CaCl<sub>2</sub> korištene su za baždarenje Ca-ISE.

## 4.2. Kinetika otapanja (100), (110) i (111) plohe fluorita

Kinetika otapanja različitih ploha fluorita praćena je potenciometrijski tijekom 84 dana otapanja, mjerenjem elektromotivnosti članka sačinjenog od F-ISE i referentne Ag | AgCl | KCl (3 mol dm<sup>-3</sup>), Ca-ISE i referentne Ag | AgCl | KCl (3 mol dm<sup>-3</sup>) i staklene i referentne Ag | AgCl | KCl (3 mol dm<sup>-3</sup>) elektrode.

### 4.2.1. Vremenska ovisnost koncentracije otopljenih F<sup>-</sup> iona tijekom otapanja fluorita

Praćena je vremenska ovisnost koncentracije otopljenih fluorida u otopini tijekom 84 dana otapanja monokristala fluorita površine 1 cm<sup>2</sup>. Rezultati su prikazani na slici 22. za sve tri istraživane plohe.



**Slika 22.** Vremenska ovisnost koncentracije F<sup>-</sup> iona tijekom otapanja (100), (110) i (111) ploha fluorita pri početnom pH = 5 i  $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Krivulje dobivene prema Noyes-Whitney-Nernst modelu i jednadžbi (4.2).

Nakon 84 dana otapanja pokus je završen i koncentracije otopljenih fluorida bile su: 140  $\mu\text{mol dm}^{-3}$  za (100), 240  $\mu\text{mol dm}^{-3}$  za (110) te 220  $\mu\text{mol dm}^{-3}$  za (111) plohu. Rezultati pokazuju da se (110) ploha otapa najbrže, a (100) najsporije Na slici 22. je vidljiv eksponencijalni porast koncentracije  $\text{F}^-$  iona za (110) i (111) plohu dok je za (100) porast u cijelom mjerenom intervalu još uvijek linearan. Ravnotežna koncentracija pri uvjetima u kojima se pratila kinetika otapanja iznosi 435  $\mu\text{mol dm}^{-3}$  (izračunato u programu *Visual MINTEQ*<sup>67</sup>), što znači da sustav još nije postigao stanje ravnoteže, a iz čega se može zaključiti da je otapanje fluorita izrazito spor proces.

Otapanje ionske krutine uključuje površinske reakcije u kojima se ioni odvajaju iz kristalne rešetke, zatim hidratiziraju i odlaze u otopinu. Prilikom odlaska u ostatak otopine ioni difundiraju kroz EIL brzinom koja je proporcionalna koncentracijskom gradijentu koji je jednak razlici u koncentraciji između zasićene otopine unutar EIL ( $c_s$ ) i ostatka otopine ( $c_b$ ) kako je opisano Noyes-Whitney-Nernstovim modelom<sup>68,69</sup> prema jednadžbi:

$$\frac{dc}{dt} = kA \frac{D}{d} (c_s - c_b) \quad (4.1)$$

gdje je  $k$  konstanta brzine otapanja,  $A$  površina monokristala,  $D$  difuzijski koeficijent, a  $d$  debljina sloja koncentracijskog gradijenta. U originalnoj publikaciji, Noyes i Whitney za  $c_s$  uzimaju ravnotežnu koncentraciju iona u otopini, a uvrštavanjem koncentracije zasićenosti EIL za  $c_s$  promatra se utjecaj difuzije iona na brzinu otapanja. Uz aproksimaciju konstantnog koeficijenta difuzije  $\text{F}^-$  iona  $D(\text{F}^-)$ , debljine sloja koncentracijskog gradijenta i konstantne ploštine površine monokristala te integriranjem jednadžbe 4.1 dobiven je izraz za vremensku ovisnost koncentracije  $\text{F}^-$  iona tijekom otapanja fluorita:

$$c_t(\text{F}^-) = c_s(\text{F}^-) (1 - e^{-k'(\text{F}^-)t}) \quad (4.2)$$

gdje je  $c_t(\text{F}^-)$  koncentracija  $\text{F}^-$  u otopini u vremenu  $t$ ,  $c_s(\text{F}^-)$  koncentracija zasićenja EIL-a  $\text{F}^-$  ionima, a  $k'(\text{F}^-)$  koeficijent brzine difuzije  $\text{F}^-$  iona iz EIL-a u otopinu koji je jednak:

$$k'(\text{F}^-) = kA \frac{D(\text{F}^-)}{d} \quad (4.3)$$

Nelinearnom regresijom eksperimentalnih rezultata prikazanih na slici 22. dobivene su vrijednosti ugodljivih parametara  $c_s(\text{F}^-)$  i  $k'(\text{F}^-)$  koji najbolje opisuju eksperimentalne podatke te su prikazani u tablici 4.



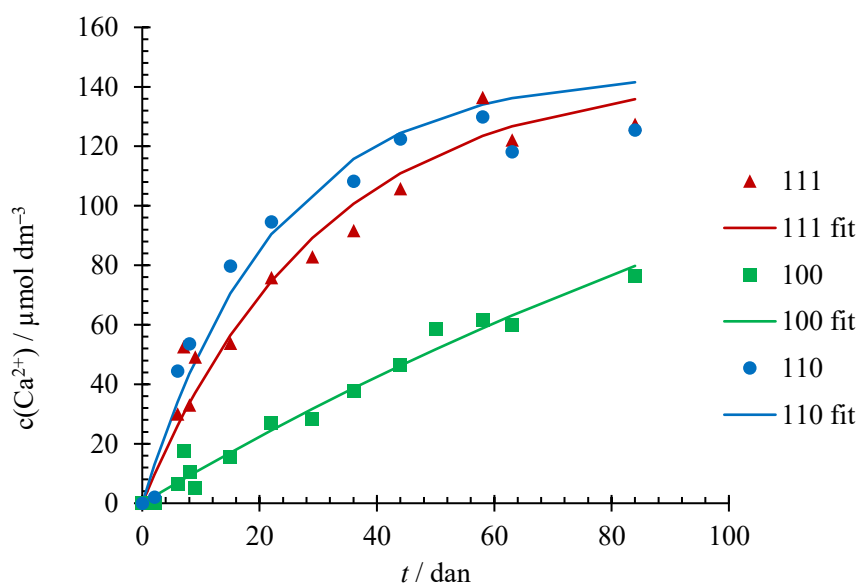
**Tablica 4.** Koeficijent brzine difuzije  $F^-$  iona iz EIL u otopinu ( $k'(F^-)$ ) i ravnotežne koncentracije  $F^-$  iona u EIL-u ( $c_s$ ) za različite plohe fluorita pri  $pH = 5$ ,  $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  dobiveni nelinearnom regresijom prema jednadžbi (4.2)

Ploha	$c_s(F^-) / \mu\text{mol dm}^{-3}$	$k'(F^-) / \text{s}^{-1}$
100	435	0,004
110	255	0,043
111	255	0,027

Podaci pokazuju da koncentracija  $F^-$  iona u zasićenoj otopini unutar EIL za (100) plohu odgovara ravnotežnoj koncentraciji  $F^-$  iona u otopini, dok su vrijednosti za (110) i (111) plohu skoro upola manje. Koeficijent brzine difuzije  $F^-$  iona iz EIL u otopinu najveći je za (110) plohu, dok je za (100) plohu čak deset puta manji. Istovremeno je mjerena i koncentracija kalcijevih iona u otopini tijekom otapanja monokristalnih ploha fluorita.

#### 4.2.2. Vremenska ovisnost koncentracije $Ca^{2+}$ iona tijekom otapanja fluorita

Pračena je vremenska ovisnost koncentracije kalcijevih iona tijekom 84 dana otapanja fluorita koja je prikazana na slici 23. za sve tri plohe.



**Slika 23.** Vremenska ovisnost koncentracije  $Ca^{2+}$  iona tijekom otapanja (100), (110) i (111) plohe fluorita pri početnom  $pH = 5$ ,  $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $\theta = 25^\circ\text{C}$ . Krivulje dobivene prema Noyes-Whitney-Nernst modelu i jednadžbi (4.4).

Nakon 84 dana otapanja koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  iona u otopini bile su:  $80 \mu\text{mol dm}^{-3}$  za (100),  $130 \mu\text{mol dm}^{-3}$  za (110) te  $130 \mu\text{mol dm}^{-3}$  za (111) plohu. Ravnotežna koncentracija pri uvjetima u kojima se pratila kinetika otapanja iznosi  $220 \mu\text{mol dm}^{-3}$  (izračunato u programu *Visual MINTEQ*<sup>67</sup>), što znači da sustav još nije postigao stanje ravnoteže iz čega se može zaključiti, kao i za rezultate mjerenja koncentracije  $\text{F}^-$  iona fluoridnom ISE (slika 22.), da je otapanje fluorita spor proces. Prema rezultatima, porast koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  iona je u prvih šest dana je jako mali te dobiveni podaci imaju veliku pogrešku s obzirom da je to u području u kojem je osjetljivost Ca-ISE puno manje (područje između  $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  –  $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  prema baždarnom dijagramu sa slike 19.). Iz porasta koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  iona u vremenu (slika 23.), može se zaključiti da se u početku najbrže otapa (110) ploha što je uočeno i praćenjem koncentracije  $\text{F}^-$  iona. Kasnije je brzina otapanja veća za (111) plohu.

Otapanje i otpuštanje kalcijevih iona iz kristalne rešetke fluorita se može opisati Noyes-Whitney-Nernstovim modelom<sup>68,69</sup> prema jednadžbi (4.1) kao i u prethodnom poglavlju. Uz pretpostavku konstantnog koeficijenta difuzije za  $\text{Ca}^{2+}$  ione  $D(\text{Ca}^{2+})$ , debljine ionske atmosfere  $d$  i konstantne ploštine površine  $A$  te integriranjem jednadžbe (4.1) dobivena je vremenska ovisnost koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  iona u otopini:

$$c_t(\text{Ca}^{2+}) = c_s(\text{Ca}^{2+})(1 - e^{-k'(\text{Ca}^{2+})t}) \quad (4.4)$$

gdje je  $c_t(\text{Ca}^{2+})$  koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  iona u otopini u vremenu  $t$ ,  $c_s(\text{Ca}^{2+})$  koncentracija zasićene otopine unutar EIL, a  $k'(\text{Ca}^{2+})$  koeficijent brzine difuzije kalcijevih iona iz EIL u otopinu definiran kao:

$$k'(\text{Ca}^{2+}) = kA \frac{D(\text{Ca}^{2+})}{d} \quad (4.5)$$

Nelinearnom regresijom eksperimentalnih rezultata dobivene su vrijednosti ugodljivih parametara  $c_s(\text{Ca}^{2+})$  i  $k'(\text{Ca}^{2+})$  koji najbolje opisuju eksperimentalne podatke te su prikazani u tablici 5.

**Tablica 5.** Koeficijenti brzine otapanja ( $k'(\text{Ca}^{2+})$ ) i ravnotežne koncentracije  $\text{F}^-$  iona u EIL ( $c_s$ ) za različite plohe fluorita pri  $\text{pH} = 5$ ,  $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $\theta = 25^\circ\text{C}$  dobiveni nelinearnom regresijom prema jednadžbi (4.4)

Ploha	$c_{s(\text{Ca}^{2+})} / \mu\text{mol dm}^{-3}$	$k' / \text{s}^{-1}$
100	220	0,005
110	145	0,044
111	145	0,033

Rezultati mjerenja prikazani na slikama 22. i 23. te tablicama 4. i 5. su uspoređeni u tablici 6.

**Tablica 6.** Usporedba rezultata dobivenih mjerenjem koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{F}^-$  iona tijekom otapanja tri različite kristalne plohe fluorita pri  $\text{pH} = 5$ ,  $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $\theta = 25^\circ\text{C}$

Ploha	$c_{(t=85 \text{ d})} / \mu\text{mol dm}^{-3}$ otopina		$c_s / \mu\text{mol dm}^{-3}$ EIL		$k' / \text{s}^{-1}$	
	$\text{F}^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{F}^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{F}^-$	$\text{Ca}^{2+}$
100	140	80	435	220	0,004	0,005
110	240	130	255	145	0,043	0,044
111	220	130	255	145	0,027	0,033
* $\text{CaF}_2(\text{s})$	435	220				

\* koncentracije iona u zasićenoj otopini u ravnoteži s kristalima fluorita izračunati u računalnom programu *Visual MINTEQ*<sup>67</sup>

Nakon 85 dana otapanja monokristala fluorita pri  $\text{pH} = 5$ ,  $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $\theta = 25^\circ\text{C}$  u otopinama nije postignuta ravnotežna koncentracija kalcijevih i fluoridnih iona. Koncentracije iona u međupovršinskom sloju se razlikuju od koncentracija izmjerenih u ostatku otopine nakon 85 dana otapanja. Za (100) plohu koncentracije iona u EIL su veće nego u ostatku otopine, ali i jednake ravnotežnim koncentracijama u zasićenoj otopini fluorita. Za plohe (110) i (111) koncentracije iona u EIL su manje od ravnotežnih koncentracija iona u zasićenoj otopini fluorita.

Rezultati dobiveni za plohu (100), najmanji koeficijenti brzine difuzije  $\text{F}^-$  i  $\text{Ca}^{2+}$  iona iz EIL u otopinu i najveća koncentracija i fluoridnih i kalcijevih iona uz površinu, pokazuju da je otapanje ove plohe difuzijski kontrolirano. Spora difuzija je uvjetovana elektrostatskim interakcijama iona s površinom monokristala. Površina fluorita u ovim je uvjetima ( $\text{pH} = 5$  i

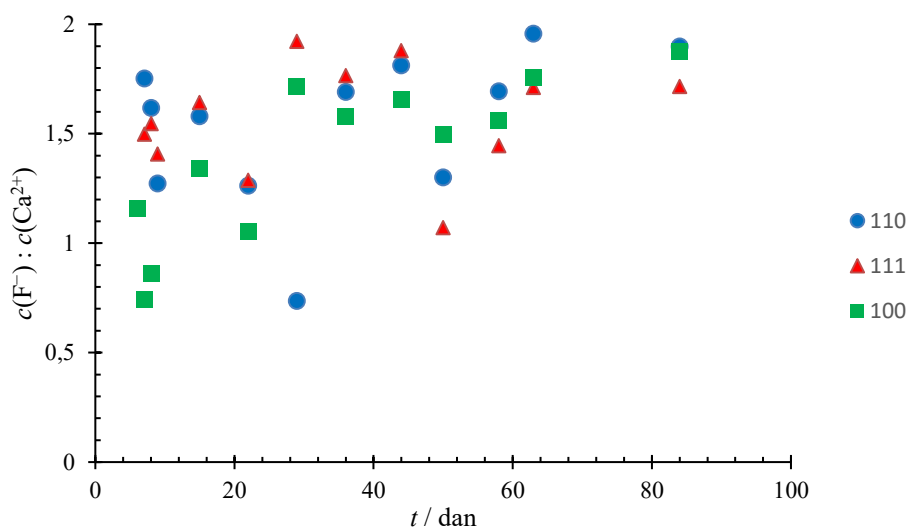
$I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) pozitivno nabijena što (poglavlje 4.3). Ploha (100) ima slojevitú strukturu F-Ca-F (slojevi iona  $F^-$  i iona  $Ca^{2+}$ , slika 6.). Ukoliko se na površini (100) plohe monokristala fluorita nalaze  $F^-$  ioni, kako je pretpostavljeno na temelju rezultata mjerenja kontaktnog kuta (poglavlje 4.4.4.), oni mogu brzo disocirati s površine kristala što bi trebalo biti popraćeno i otpuštanjem  $Ca^{2+}$  iona. Zbog slojevite strukture otpuštanje  $Ca^{2+}$  iona je zasjenjeno<sup>25</sup>te elektrostatske interakcije između disociranog  $F^-$  iona i  $Ca^{2+}$  iona unutar kristala usporavaju  $F^-$  ion na njegovom putu kroz EIL u ostatak otopine. Uzimajući u obzir i da je koncentracija  $F^-$  iona u zasićenoj otopini EIL-a ista kao i ravnotežna koncentracija  $F^-$  iona u otopini i iznosi  $435 \mu\text{mol dm}^{-3}$ , može se zaključiti kako je otapanje (100) difuzijom kontroliran proces.

Za plohu (111), dobiveni su za red veličine veći koeficijenti brzine difuzije  $F^-$  i  $Ca^{2+}$  iona i skoro duplo manja koncentracija zasićenosti EIL-a  $F^-$  ionima. (111) ploha također ima slojevitú strukturu (slojevi iona  $F^-$  i iona  $Ca^{2+}$ , slika 5.), a na površini ove plohe se nalaze ioni iste vrste. Temeljem eksperimentalno određene vrijednosti koeficijenta brzine difuzije iona u otopinu se mogu izvesti analogni zaključci o mehanizmu otapanja (111) plohe, uz pretpostavku da se na površini nalaze  $F^-$  ioni. Kako je koncentracija  $F^-$  iona u zasićenoj otopini unutar EIL-a za (111) plohu skoro duplo manja nego li za (100) i iznosi  $255 \mu\text{mol dm}^{-3}$  može se pretpostaviti kako na brzinu otapanja osim difuzije utječu i spore površinske reakcije.

Za (110) plohu koeficijent brzine difuzije  $F^-$  i  $Ca^{2+}$  iona je najveći, a koncentracija i fluoridnih i kalcijevih iona uz površinu duplo manja nego kod (100) plohe. Može se zaključiti kako je za ovu plohu difuzija iona jako brza. (110) ploha fluorita građena je od  $Ca^{2+}$  i  $F^-$  iona u stehiometrijskom omjeru (slika 7.), površina monokristala je manje polarna pa su elektrostatske interakcije manje što povećava brzinu difuzije iona u otopinu. Iako je koeficijent brzine otapanja najveći, niska koncentracija zasićenosti EIL-a  $F^-$  ionima upućuje na spore površinske reakcije.

Iz svega navedenog može se zaključiti kako sve tri plohe imaju različiti mehanizam otapanja zbog različitog rasporeda iona u kristalu okomito na površinu koji utječe na elektrostatske interakcije između iona i površine monokristala.

Iako je za očekivati da će omjer množinskih koncentracija fluoridnih i kalcijevih iona u otopini tijekom otapanja prema ukupnoj jednadžbi kemijske reakcije biti 2, za sve tri plohe dobiven je nestehiometrijski omjer  $F^-$  i  $Ca^{2+}$  iona koji je prikazan na slici 24. Nestehiometrijski omjer koncentracija tijekom otapanja već se navodi u literaturi.<sup>29,70</sup>

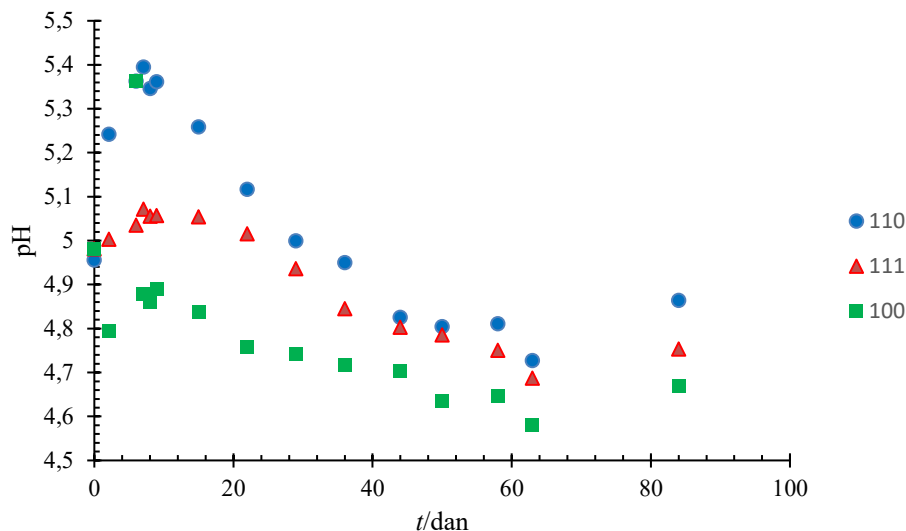


**Slika 24.** Omjeri koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{F}^-$  iona u otopini tijekom 84 dana otapanja (100), (110) i (111) plohe fluorita pri početnom  $\text{pH} = 5$ ,  $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

Uočava se vremenska ovisnost omjera koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{F}^-$  iona u otopini tijekom otapanja koja je povezana s raspodjelom iona između EIL-a i ostatka otopine. Smanjenje omjera  $c(\text{F}^-):c(\text{Ca}^{2+})$  moguće je zbog adsorpcije  $\text{F}^-$  iona u međupovršinski sloj, ali s obzirom da je ispitivanjem utjecaja  $\text{F}^-$  iona na elektrokinetički potencijal nanočestica fluorita u poglavlju 4.5.2 uočeno da  $\text{F}^-$  ioni ne utječu na elektrokinetički potencijal nanočestica fluorita iz čega Miller *et al.*<sup>71</sup> zaključuju kako se  $\text{F}^-$  ioni ne nalaze uz površinu monokristala, to je malo vjerojatno. Isto tako je moguće da se  $\text{F}^-$  ioni nalaze u obliku HF, ali prema rezultatima u računalnom programu *Visual MINTEQ*<sup>67</sup> pri uvjetima eksperimenta, ne nastaje značajna količina HF-a (< 1,4 %) koja bi se odrazila na koncentraciju  $\text{F}^-$  iona u otopini. Mjerenja elektrokinetičkog potencijala tijekom otapanja nanočestica fluorita pokazuje globalni trend porasta, a zatim pada, ali uvijek pozitivnu vrijednost, što između ostalog može upućivati na veće otpuštanje  $\text{Ca}^{2+}$  iona s površine koji se nadomještaju  $\text{H}^+$  ionima. Nadomješteni pozitivni naboj onda usporava otpuštanje  $\text{F}^-$  iona što se može povezati i s nestehiometrijskim omjerom tijekom otapanja. Ipak, sa slike 24. je vidljivo kako s vremenom taj omjer teži 2, a u obzir je potrebno uzeti i grešku mjerenja koja može utjecati na objašnjavanje mehanizma otapanja stoga se u ovom diplomskom radu mogući mehanizmi otapanja neće razmatrati.

#### 4.2.3. Vremenska ovisnost pH vrijednosti otopine tijekom otapanja fluorita

Tijekom otapanja fluorita praćena je i promjena pH sustava mjerenjem elektromotivnosti članka staklene ion-selektivne elektrode. Rezultati su prikazani na slici 25.



**Slika 25.** Vremenska ovisnost pH tijekom otapanja (100), (110) i (111) plohe fluorita pri početnom pH = 5,  $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

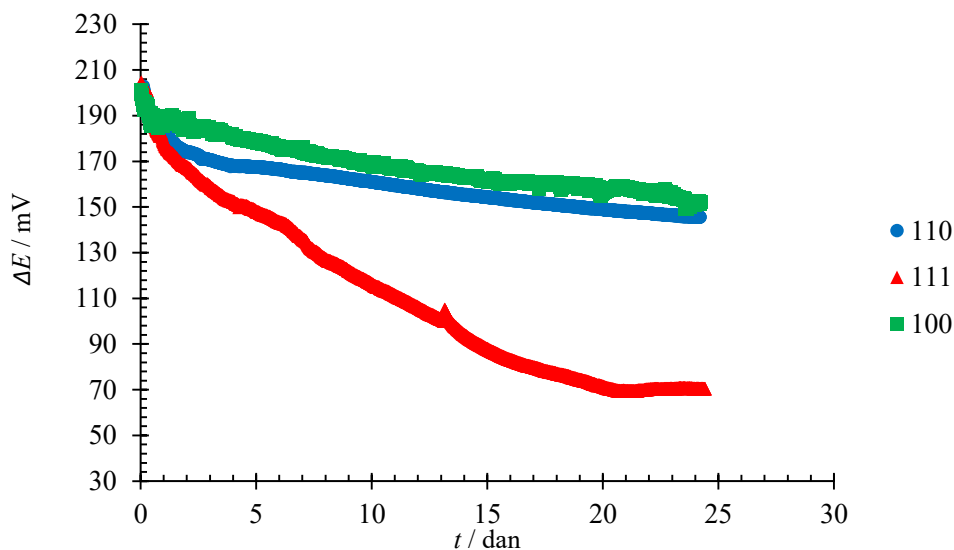
U prvih sedam dana otapanja je vidljiv porast pH za sve tri plohe, a nakon toga uočava se trend sniženja pH za sve tri plohe. Porast koncentracije  $\text{H}^+$  iona bio je vidljiv i prilikom ispitivanja inertnosti kalupa od PMMA za 0,4 pH jedinice pa se ne može sa sigurnošću pripisati otapanju, a i ukupna promjena pH od početka do kraja otapanja je oko pola pH jedinice, kao i pri ispitivanju inertnosti kalupa od PMMA pri uvjetima otapanja.

#### 4.3. Površinski potencijal fluorita tijekom otapanja

Praćen je površinski potencijal (100), (110) i (111) plohe fluorita tijekom 24 sata otapanja kao elektromotivnost članka koji čini  $\text{CaF}_2\text{-SCrE}$  i referentna  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$  ( $3 \text{ mol dm}^{-3}$ ) elektroda. Podaci su automatski spremeni svake četiri sekunde tijekom otapanja, a na slici 26. prikazane su promjene elektromotivnosti za sve tri plohe. Vrijednosti su pomaknute za određenu vrijednost  $E_T$  u zajedničku početnu točku zbog lakše usporedbe pa je na grafu prikazana  $\Delta E$  definirana kao:

$$\Delta E = E_{\text{exp}} - E_T \quad (4.6)$$

gdje je  $E_{\text{exp}}$  izmjerena elektromotivnost članka koji čini  $\text{CaF}_2\text{-SCrE}$  i referentna  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$  ( $3 \text{ mol dm}^{-3}$ ) elektroda.



**Slika 26.** Vremenska ovisnost površinskog potencijala fluorita izmjerena člankom koji čini fluoritna SCrE i referentna Ag | AgCl | KCl ( $3 \text{ mol dm}^{-3}$ ) tijekom 24 sata otapanja (100), (110) i (111) plohe fluorita pri  $\text{pH} = 5$ ,  $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

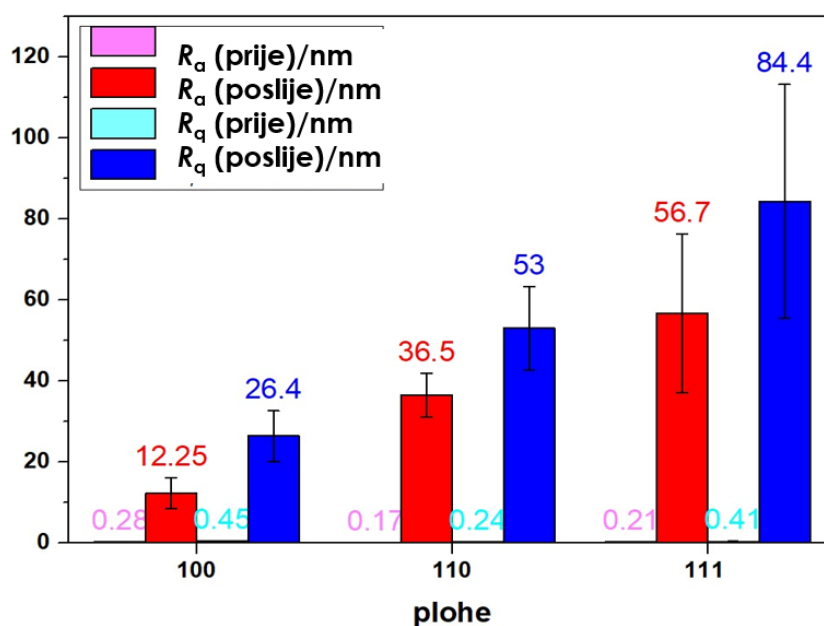
Najveću promjenu u površinskom potencijalu pokazuje (111) ploha, a najmanju (100) ploha. Prema literaturi<sup>9</sup>, redoslijed ploha od termodinamički najstabilnije prema najmanje stabilnoj je obrnut: (111) > (110) > (100).

Promjena površinskog potencijala za sve tri plohe je direktna posljedica otapanja fluorita, odnosno otpuštanja  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{F}^-$  iona u otopinu i preraspodjele iona u otopini i formiranja EIL-a. Najveća promjena događa se na početku otapanja dok je koncentracija konstitutivnih iona u otopini još uvijek mala pa je koncentracijski gradijent velik zbog čega je, prema Noyes-Whitney-Nernst modelu<sup>68,69</sup> i jednadžbi (4.1) brzina otapanja veća. Kako se površinski potencijal smanjuje, postaje manje pozitivan, to može ukazivati na veće otpuštanje  $\text{Ca}^{2+}$  iona što je u skladu s kinetičkim i elektrokinetičkim mjerenjima i nestehiometrijskim omjerom kalcijevih i fluoridnih iona u otopini izmjerenim ISE tijekom otapanja prikazanim u poglavljima 4.2 i 4.5

Kod plohe (100) može se zapaziti da je koncentracija iona u zasićenoj otopini u EIL-u jednaka ravnotežnoj koncentraciji iona u zasićenoj otopini fluorita, a ta je ploha termodinamički najmanje stabilna, površinski potencijal i brzina difuzije iona iz EIL-a u otopinu su najmanji.

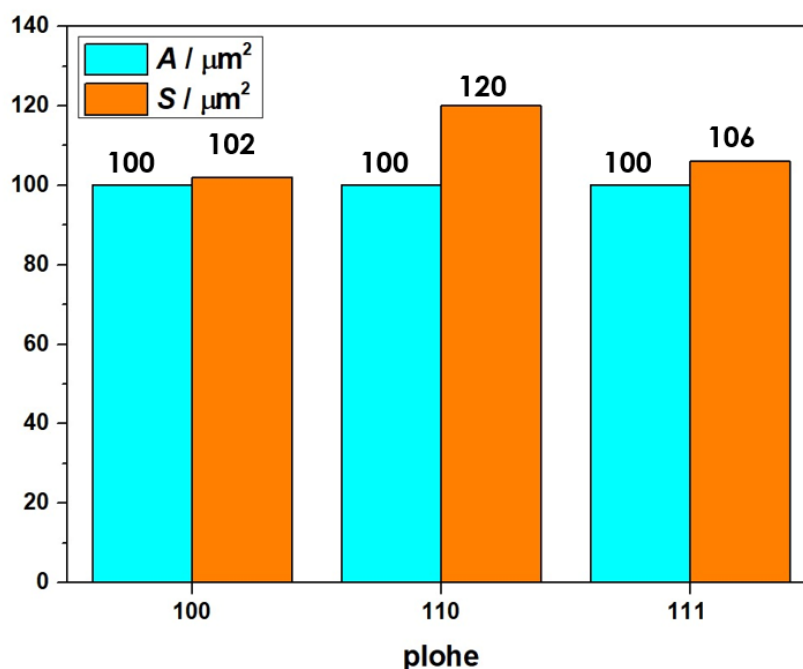
#### 4.4. Utjecaj otapanja na površinska svojstva (100), (110) i (111) plohe fluorita

Površina različitih ploha monokristala fluorita prije i nakon otapanja snimljena je tapkajućim načinom rada AFM-a. Napravljeno je pet snimki na različitim područjima od  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ . Na slici 27. prikazane su promjene prosječne vrijednosti izmjerenih parametara hrapavosti  $R_a$  i  $R_q$  koji su opisani jednadžbama 2.19 i 2.20, a na slici 28. ploštine snimanog područja prije  $A$  i nakon otapanja  $S$ . Prema jednadžbi 2.17 izračunat je i faktor hrapavosti  $r$  za svaku plohu (tablica 7.)



**Slika 27.** Prosječne vrijednosti hrapavosti ( $R_a$ ), RMS hrapavosti (korijen srednjeg kvadrata hrapavosti,  $R_q$ ) različitih ploha monokristala fluorita prije i poslije otapanja.





**Slika 28.** Ploštine snimanog područja različitih ploha monokristala fluorita prije ( $A$ ) i nakon otapanja ( $S$ ) iz kojih je izračunat faktor hrapavosti  $r$  prikazan u tablici 7.

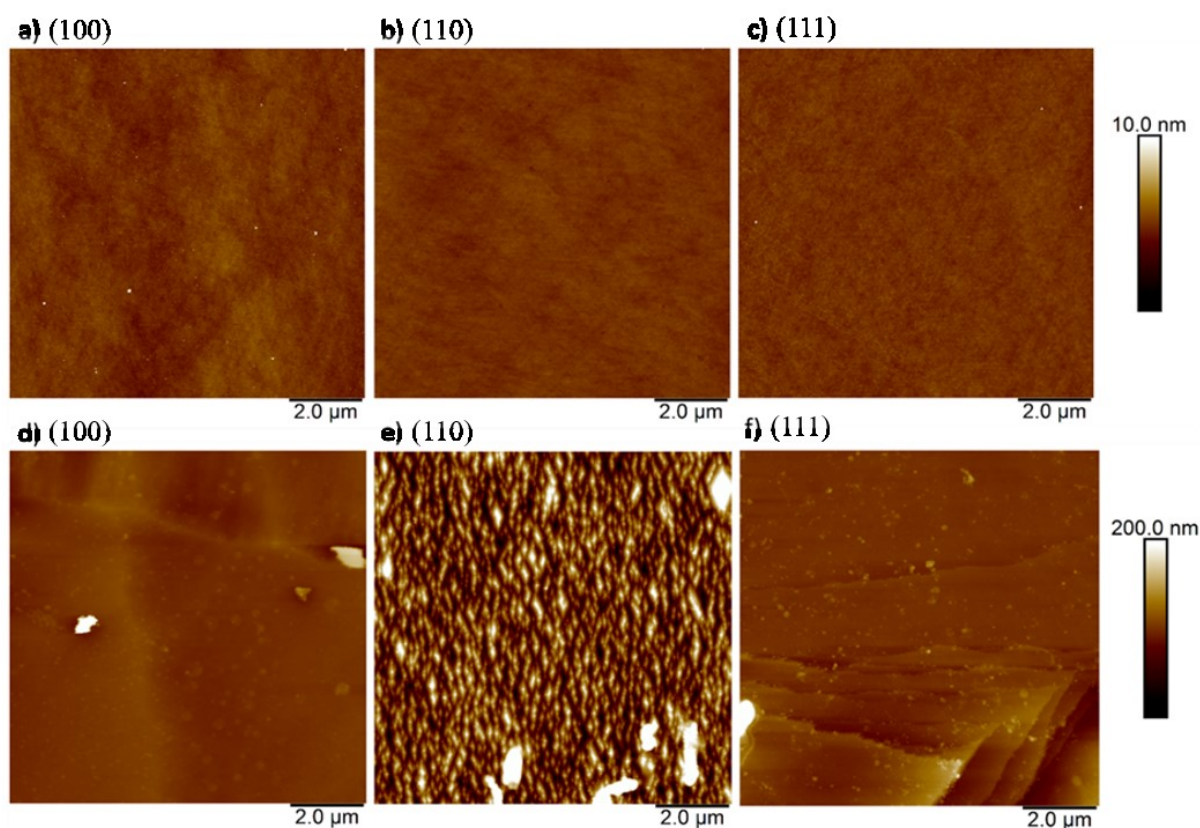
**Tablica 7.** Faktor hrapavosti  $r$  za različite plohe monokristala fluorita izračunati prema podacima sa slike 28. i jednadžbi 2.17

Ploha	$r$
100	1,02
110	1,2
111	1,1

Na temelju rezultata prikazanih na slikama 27. i 28. može se zaključiti kako otapanje fluorita uzrokuje značajno povećanje hrapavosti površine i povećanje ploštine površine svih ispitanih ploha. Do istog zaključka došao je i Godinho *et al*<sup>7</sup>. Povećanje hrapavosti rezultat je morfoloških promjena tijekom otapanja na površini monokristala fluorita koje se mogu opaziti na slici 29. Najizraženiju promjenu u hrapavosti ima (111) ploha, dok je povećanje površine najveće za (110) plohu. Kinetičkim mjerenjima (poglavlje 4.2) dobiveno je da su koeficijenti brzine difuzije fluoridnih i kalcijevih iona iz EIL-a u otopinu desetak puta veće za (110) nego za (100) plohu. Korelacija hrapavosti i brzine otapanja pojedinih ploha spominje

se u radu Godinho *et al.* gdje se jasno vidi veza inverzna ovisnost brzine otapanja fluorita o povećanju hrapavosti površine.<sup>7</sup>

Na slici 29. se također može vidjeti kako su površine (100), (110) i (111) ploha fluorita prije otapanja gotovo savršeno ravne, bez terasa ili stepenica na površini. To opravdava i aproksimaciju da je izmjereni kontaktni kut (poglavlje 4.4.4) prije otapanja Youngov kontaktni kut. Ipak, na površini se nalazi i mali udio defekata i ogrebotina na kojima započinje proces otapanja.



**Slika 29.** AFM prikaz  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  površina (100), (110) i (111) plohe monokristala fluorita prije (gore) i poslije (dolje) otapanja.

Istovremeno su površine monokristala snimljene i optičkim mikroskopom što je opisano u poglavlju koje slijedi.

#### 4.4.1. Morfološke promjene na površini (110) plohe monokristala fluorita

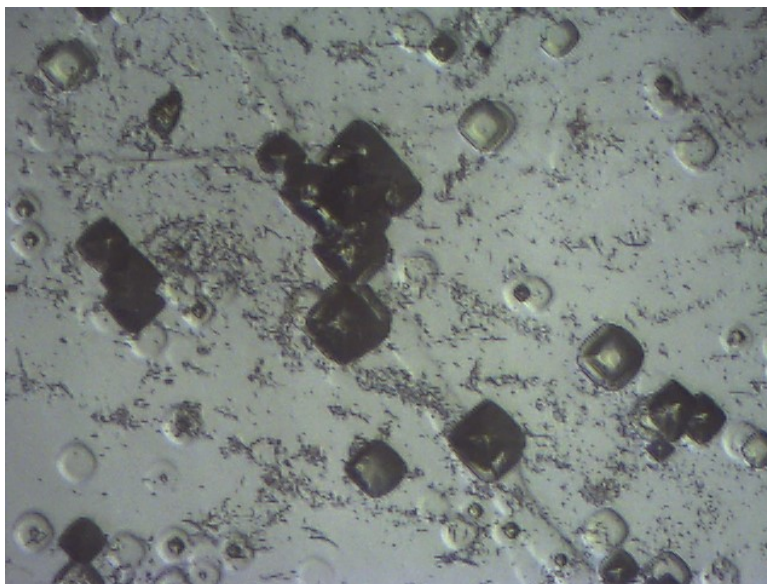


**Slika 30.** Površina (110) plohe monokristala fluorita nakon otapanja na području  $500 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$  dobivena optičkim mikroskopom.

Na slici 30. prikazana je snimka površine (110) plohe monokristala fluorita dobivena optičkim mikroskopom nakon otapanja na području  $500 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ . Na snimci optičkog mikroskopa (slika 30.) ne mogu se uočiti nepravilne četverostrane piramide na površini monokristala, dok se jasno vide na AFM-snimkama (slika 29.). Ove strukture na površini nastale tijekom otapanja mogu objasniti najveće izmjereno povećanje ploštine površine kod (110) plohe u usporedbi s (100) i (111) plohama kod kojih takva topografija nije zapažena. Ipak, vidljiva je hrapava tekstura površine.

Iste strukture su već navedene u literaturi te je primijećeno da se daljnjim otapanjem piramide izdužuju u jednom smjeru i formiraju simetrične grebene. Kako bi povezao promjene u topografiji sa stabilnošću površine, Godinho *et al.* uspoređuje eksperimentalno izmjerene kutove koje plohe kvadratne piramide zatvaraju sa referentnom ravninom s teorijskim kutovima koje zatvaraju stabilne plohe koje su najbliže istraživanoj te zaključuje kako se radi o (100) i (111) plohi.<sup>7</sup> To znači kako se tijekom otapanja na površini (110) plohe monokristala fluorita izlažu druge, stabilnije plohe uz istodobno povećanje ploštine površine<sup>7</sup>. Iako tijekom procesa otapanja ploština površine raste, što bi prema klasičnoj teoriji otapanja značilo povećanje brzine otapanja, istovremeno se na površini povećava udio stabilnijih ploha koje usporavaju proces otapanja. To saznanje ide u prilog pretpostavci da postoji snažna korelacija između porasta hrapavosti i smanjenja brzine otapanja.

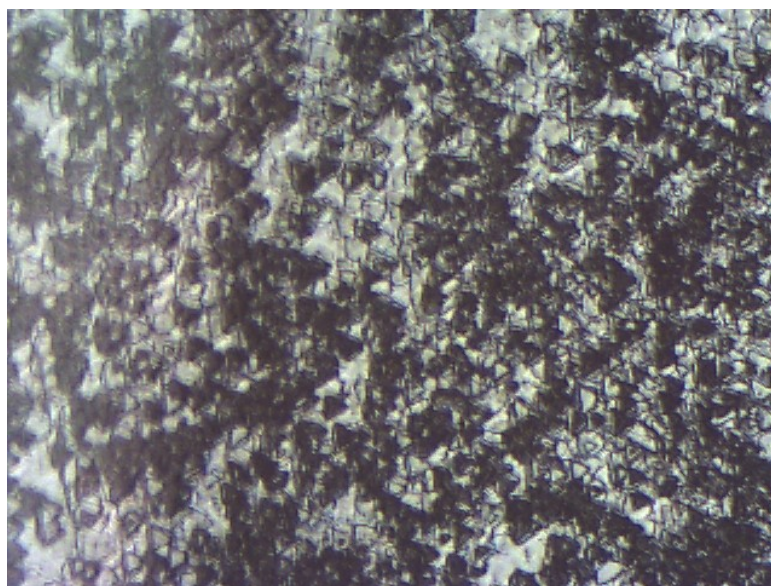
#### 4.4.2. Morfološke promjene na površini (100) plohe monokristala fluorita



**Slika 31.** Površina (100) plohe monokristala fluorita nakon otapanja na području  $500 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$  dobivena optičkim mikroskopom.

Na slici 31. prikazana je snimka površine (110) plohe monokristala fluorita dobivena optičkim mikroskopom nakon otapanja na području  $500 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ . Na snimci optičkog mikroskopa (slika 31.) se vrlo lako mogu uočiti četverostrane piramide na površini monokristala u različitim fazama nastanka. Tijekom vremena piramide se združuju pri čemu opet formiraju piramidu većih dimenzija. S obzirom na ograničenja instrumenta, AFM-om nije bilo moguće detaljnije snimiti ta područja. Na slici 29. d) prikazana je AFM snimka površine (100) plohe fluorita na kojoj nema izraženijih morfoloških promjena osim formiranja mnogobrojnih kristalića fluorita koji služe kao centri nukleacije za nastanak već opisanih piramida. Mogući uzrok su brze reakcije izdvajanja iona iz kristalne rešetke i njegove hidratacije, ali izrazito spora difuzija (najmanji koeficijent brzine difuzije iona iz EIL-a u otopinu, tablica 6.) iona otpuštenih iz kristala fluorita zbog čega dolazi do lokalnog prezasićenja otopine uz površinu te rekristalizacije. Do istog je zaključka za (110) plohu došao i Godinho.<sup>72</sup> Ukoliko je to slučaj, onda je moguće objašnjenje najsporijeg porasta koncentracije  $\text{F}^-$  i  $\text{Ca}^{2+}$  iona u otopini tijekom otapanja (100) plohe.

#### 4.4.3. Morfološke promjene na površini (111) plohe monokristala fluorita



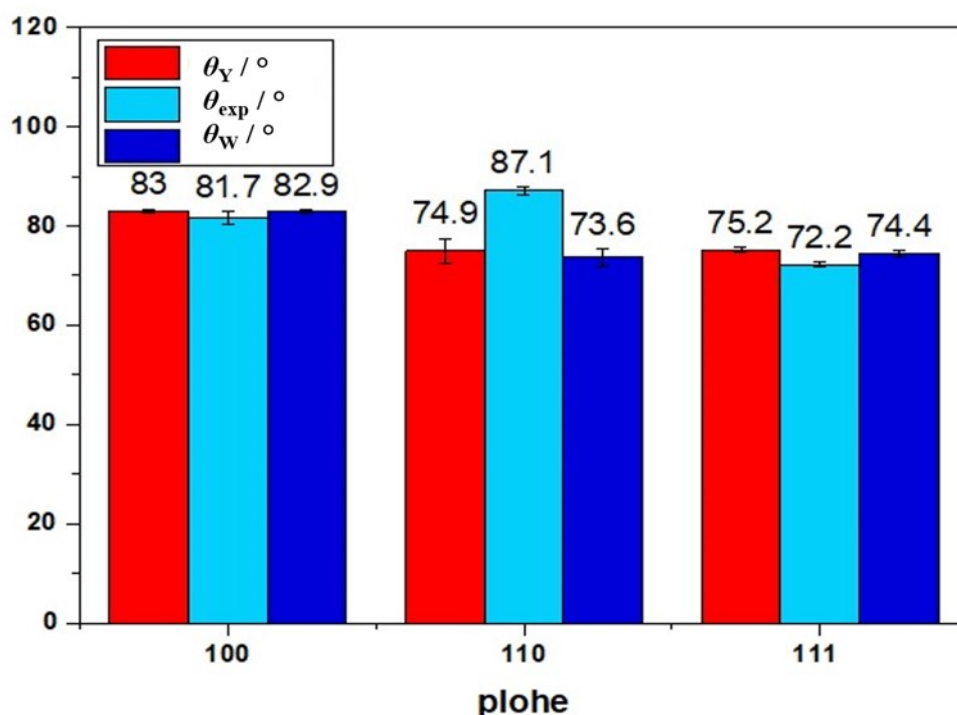
**Slika 32.** Površina (111) plohe monokristala fluorita nakon otapanja na području  $500 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$  dobivena optičkim mikroskopom.

Na slici 32. prikazana je snimka površine (111) plohe monokristala fluorita dobivena optičkim mikroskopom nakon otapanja na području  $500 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ . Za (111) plohu je izmjerena najizraženija promjena u hrapavosti površine nakon otapanja. Ona je rezultat formiranja terasa i stepenica koje su vidljive na AFM snimci na slici 29. f), ali i trokutastih brazdi koje su karakteristične za ovu plohu (slika 32.). Jednakostranične trokutaste brazde s trigonalno piramidalnom morfologijom na površini (111) plohe fluorita se već navode u literaturi.<sup>28</sup> Najveće povećanje parametara hrapavosti ne prati i najveće povećanje ploštine površine jer se za izračun parametara hrapavosti prema jednadžbama (2.19) i (2.20) uvrštava visinski profil uzorka koji je vrlo visok zbog spomenutih trokutastih brazdi koje su apsolutne dubine 300 nm. S obzirom da najveći dio snimane površine zauzimaju ravne terase i okomite stepenice ploština površine se neće značajnije povećati.

#### 4.4.4. Močivost (100), (110) i (111) plohe fluorita

Utjecaj otapanja na močivost površine (100), (110) i (111) plohe fluorita ispitana je mjerenjem kontaktnog kuta prije ( $\theta_Y$ ) i nakon ( $\theta_{\text{exp}}$ ) otapanja metodom položene kapi. Kontaktni kut za svaku plohu dobiven je kao prosjek lijevog i desnog kontaktnog kuta iz svih pet mjerenja. Izračunat je i Wenzelov kontaktni kut ( $\theta_W$ ) prema jednadžbi (2.16) iz faktora

hrapavosti prikazanih u tablici 7. određenih iz AFM mjerenja. Izmjerene i izračunate vrijednosti kontaktnih kutova prikazani su na slici 33.



**Slika 33.** Izmjereni statički kontaktni kut između deionizirane vode ( $V = 5\mu\text{l}$ ) i različitih ploha fluorita prije ( $\theta_Y$ ) i nakon otapanja ( $\theta_{exp}$ ) te izračunati ( $\theta_W$ ) Wenzelov kontaktni kut za različite plohe fluorita (pri sobnoj temperaturi i relativnoj vlažnosti zraka 25 % – 45 %).

Iz rezultata je vidljivo da sve tri plohe prije, ali i nakon otapanja pripadaju skupini hidrofilnih površina prema klasifikaciji iz tablice 3. Plohe (110) i (111) imaju sličan kontaktni kut, oko 75 °C, dok je kut nešto veći za (100) plohu i iznosi oko 83°.

Fluorit pokazuje anizotropnu močivost, a razlika u izmjerenim kontaktnim kutovima za (100), (110) i (111) plohu prije otapanja pripisuje se drugačijoj interakciji različitih ploha s vodom zbog drugačije strukture površine.<sup>8,9,31</sup> Interakcija između površine fluorita i molekula vode događa se između  $\text{Ca}^{2+}$  iona i kisikovog atoma iz molekule vode kao i kroz uspostavljanja vodikove veze između  $\text{F}^-$  iona i atoma vodika u molekuli vode. Zhang *et al.*<sup>31</sup> su utvrdili da (111) ploha kristala fluorita nije potpuno hidrofilna iako se na površini nalaze fluoridni ioni (slika 5.) koji imaju visoku energiju hidratacije. Hidrofobnost površine se objašnjava malom udaljenošću Ca-Ca slojeva uz površinu koja je nedovoljna da bi se u šupljinu smjestio jedan sloj molekula vode, a isto tako završni sloj fluorida na površini (111) plohe može oslabiti interakciju  $\text{Ca-OH}_2$  zbog steričkog zasjenjenja i odbojnih elektrostatskih

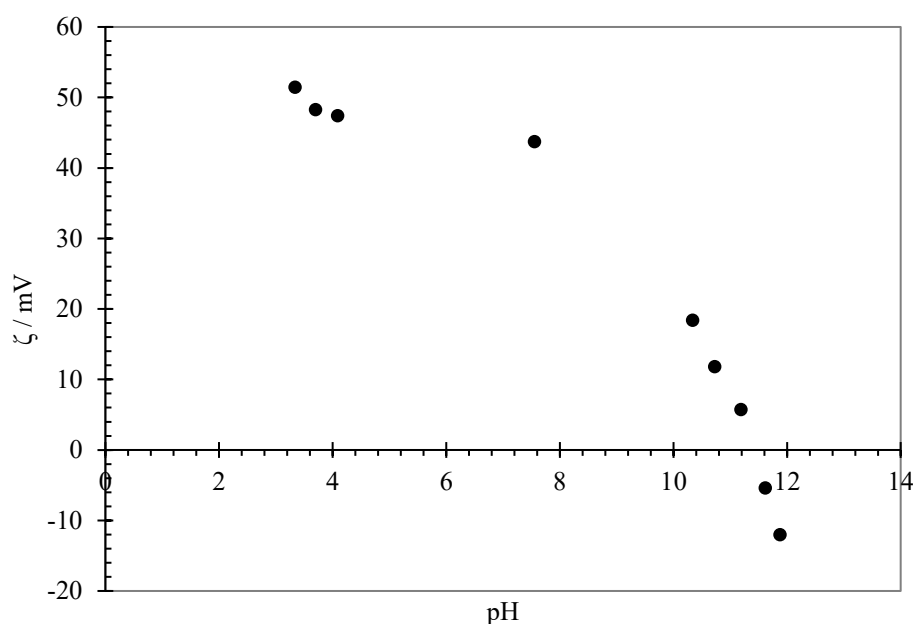
interakcija F-OH<sub>2</sub> pa je vodom prekriveno samo 50 % površine. Ca<sup>2+</sup> ioni su zbog jače interakcije s vodom odgovorni za hidrofilnost površine te je njihov manjak na površini (111) plohe fluorita uzrok njezine hidrofobnosti. S druge strane, (100<sup>Ca</sup>) ploha je podložna snažnoj hidrataciji zbog prisutnih Ca<sup>2+</sup> iona i dovoljnog razmaka između dva sloja Ca<sup>2+</sup> iona u koji se molekule vode mogu smjestiti. Na (110) plohi prisutni su i Ca<sup>2+</sup> i F<sup>-</sup> ioni (slika 7.), a površina je hidrofilna zbog istih razloga kao i (100<sup>Ca</sup>) ploha. Do izmjerenog velikog kontaktnog kuta za (100) plohu fluorita moglo je doći jer se radi o (100<sup>F</sup>) plohi gdje sloj fluoridnih iona na površini otežava adsorpciju molekula vode. Zato mjerenjima nije dobivena veća močivost (100) plohe od (111) plohe fluorita iako ima veću gustoću pokidanih veza na površini nastalih uslijed kalanja koje koreliraju s izraženijom močivosti površine.<sup>73</sup>

Smanjenje kontaktnog kuta nakon otapanja ukazuje na blago povećanu hidrofilnost površine za (100) i (111) plohu, a smanjenu za (110) plohu. Povećanje hidrofilnosti je u skladu s Wenzelovom teorijom koja daje termodinamičko objašnjenje pojačavanju svojstva močivosti površine povećanjem hrapavosti.<sup>46</sup> Zbog navedenog, uočeno smanjenje hidrofilnosti (110) plohe nakon otapanja nije očekivano, iako je kod te plohe najizraženija promjena u hrapavosti nakon otapanja, faktor hrapavosti iznosi  $r = 1,2$ . Ali, ako se promotri topografija (110) plohe nakon otapanja (slika 29. e)) i uzme u obzir Cassie-Baxter teorija, može se zaključiti kako je površina (110) plohe porozna pa se unutar pora nalazi zrak koji je hidrofoban i uzrokuje povećanje kontaktnog kuta koje je proporcionalno udjelu površine pora koje su ispunjene zrakom. Izračunati Wenzelovi kontaktni kutovi nakon otapanja se vrlo malo razlikuju od onih prije otapanja (slika 33.), s tim da je razlika najmanja za (100) plohu, a sa slike 10. je vidljivo kako će utjecaj povećanja hrapavosti za kutove koji su bliski 90° biti minimalan, a potpuno iščezava za  $\theta_Y = 90^\circ$ . Takva očekivana mala razlika u kontaktnim kutovima ne može se izmjeriti i pripisati promjeni u hrapavosti površine s obzirom da je standardna pogreška pet uzastopnih mjerenja u većini slučajeva veća (slika 33.). Uz sve navedeno potrebno je uzeti u obzir i da je Wenzel svoju teoriju testirao na tekstilu i ne razmatra utjecaj kemijske strukture površine na močivost, iako je potvrđeno da se prilikom otapanja jedne plohe monokristala fluorita površini izlažu druge, stabilnije plohe.<sup>7</sup>

## 4.5. Elektrokinetički potencijal nanočestica fluorita

### 4.5.1. Ovisnost elektrokinetičkog potencijala o pH

Ispitan je utjecaj pH na elektrokinetički potencijal nanočestica fluorita za suspenziju masene koncentracije  $\gamma = 0,4 \text{ g dm}^{-3}$  pri temperaturi od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  dok je sustav propuhivan argonom. Rezultati su prikazani na slici 34.



**Slika 34.** Ovisnost elektrokinetičkog potencijala nanočestica fluorita ( $\gamma = 0,4 \text{ g dm}^{-3}$ ) o pH u vodenoj otopini NaCl ( $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) zasićenoj s  $\text{CaF}_2$  pri temperaturi od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Elektrokinetički potencijal čestica fluorita ovisi o pH otopine iz čega se može zaključiti da su  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  ioni potencijal odredbeni ioni nanočestica fluorita. Zeta potencijal fluorita pozitivan je u pH području 3,3 – 11,4. Ovi rezultati pokazuju da je u ovom pH području površina fluorita pozitivno nabijena te zbog odbojnih elektrostatskih interakcija tvori stabilnu suspenziju. Pri pH = 11,4 koji predstavlja izoelektričnu točku  $\text{CaF}_2$  elektrokinetički potencijal fluorita jednak je nuli, površina je električki nenabijena te prevladaju Van der Waalsove privlačne interakcije zbog kojih dolazi do agregacije nanočestica. Pri pH >  $\text{pH}_{\text{iep}}$  površina fluorita je negativno nabijena zbog adsorpcije  $\text{OH}^-$  iona.

Na površini fluorita može doći do reakcije sa karbonatnim ionima i nastanka kalcijeva karbonata na površini.<sup>71</sup> Pozitivan  $\zeta$ -potencijal do pH = 6 je očekivan jer nema karbonizacije površine uslijed otapanja  $\text{CO}_2$  iz zraka. Povišenjem pH se povećava topljivost  $\text{CO}_2$  iz zraka pri čemu nastaje karbonatni ion koji reagira s  $\text{CaF}_2$  i nastaje  $\text{CaCO}_3$  na površini fluorita.

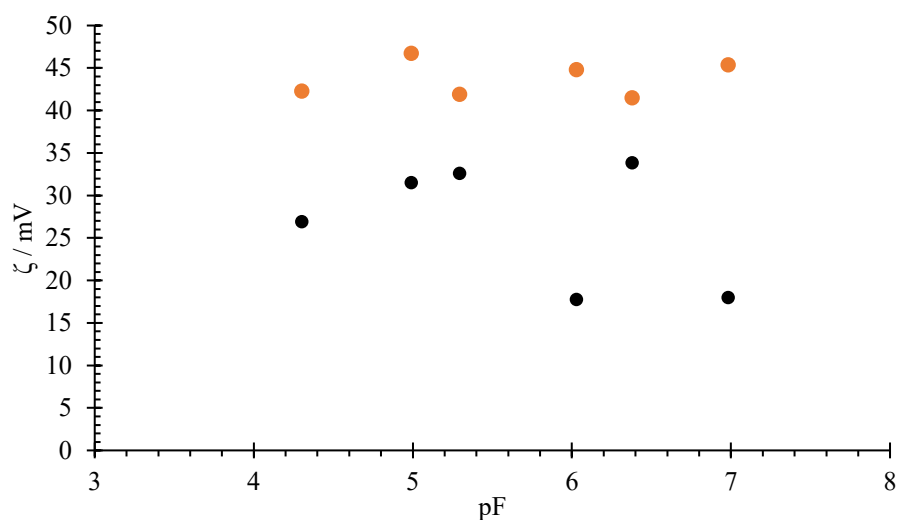


$\text{CaCO}_3$  ima pozitivnu, ali nisku vrijednost elektrokinetičkog potencijala (10 – 25 mV), a daljnjom karbonizacijom dolazi do promjene predznaka izmjenjenog potencijala.<sup>71</sup>

Prema literaturnim podacima izoelektrična točka fluorita  $\text{pH}_{\text{iep}} = 9,8$ .<sup>71</sup> Mogući uzrok razlike u izmjerenoj vrijednosti i podatku iz literature je pogreška u mjerenju elektrokinetičkog potencijala i mjerenja pH-vrijednosti u lužnatom području.

#### 4.5.2. Utjecaj $\text{F}^-$ iona na elektrokinetički potencijal

Ispitan je utjecaj  $\text{F}^-$  iona na elektrokinetički potencijal nanočestica fluorita u vodenoj otopini NaCl ( $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) za suspenziju masene koncentracije  $0,1 \text{ g dm}^{-3}$  pri temperaturi od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  te dvije pH vrijednosti:  $\text{pH} = 4,6$  i  $\text{pH} \approx 8$ . Rezultati su prikazani na slici 35.



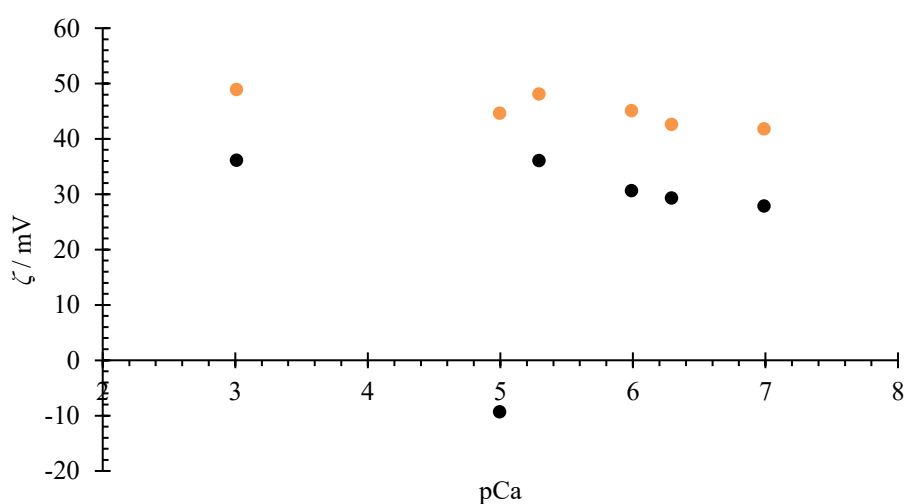
**Slika 35.** Ovisnost elektrokinetičkog potencijala nanočestica fluorita ( $\gamma = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ ) u vodenoj otopini NaCl ( $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) o negativnom logaritmu koncentracije fluorida pri  $\text{pH} = 4,6$  (●) i  $\text{pH} \approx 8$  (●) pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Sa slike 35. je vidljivo kako je pri  $\text{pH} \approx 8$  elektrokinetički potencijal manje pozitivan u usporedbi s  $\text{pH} = 4,6$  što je i očekivano s obzirom da se uz površinu adsorbiraju negativno nabijeni hidroksidni ioni (slika 34.). Osim toga vidljivo je kako povećanje koncentracije  $\text{F}^-$  pri obje pH vrijednosti ne utječe na zeta potencijal u ispitanom koncentracijskom području  $1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ –  $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . Prema rezultatima objavljenim u radu J. D. Millera *et al.*<sup>71</sup>, elektrokinetički potencijal fluorita ne ovisi o koncentraciji fluoridnih iona te ostaje pozitivan sve do  $c(\text{F}^-) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , odnosno  $\text{p}[\text{F}] < 1$ . Neovisnost  $\zeta$  potencijala nanočestica fluorita o koncentraciji  $\text{F}^-$  iona je neobična, jer se pretpostavljalo da su ovi ioni potencijal-

odredbeni ioni fluorita, ali je u skladu s literaturom te je predviđena teorijom hidratacije iona u kristalnoj rešetci. Prema teoriji, ukupna promjena slobodne energije za hidrataciju i migraciju fluoridnih iona s površine kristala u otopinu na (111) plohi fluorita je  $2113 \text{ kJ mol}^{-1}$ , dok je za  $\text{Ca}^{2+}$   $4602 \text{ kJ mol}^{-1}$  pa će se  $\text{F}^-$  ioni bolje hidratizirati nego li  $\text{Ca}^{2+}$  koji se nalaze ispod sloja  $\text{F}^-$ .<sup>71</sup> S obzirom da su fluoridi poznati i kao *water structure-making* ioni, što znači da uređuju strukturu vode pojačavanjem vodikovih veza, neovisnost zeta potencijala o koncentraciji fluorida nije začuđujuća jer rezultati pokazuju da se akumuliraju samo u difuznom sloju EIL-a.

#### 4.5.3. Utjecaj $\text{Ca}^{2+}$ iona na elektrokinetički potencijal

Ispitan je utjecaj  $\text{Ca}^{2+}$  iona na elektrokinetički potencijal nanočestica fluorita u vodenoj otopini NaCl ( $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) za suspenziju masene koncentracije  $0,4 \text{ g dm}^{-3}$  pri temperaturi od  $25 \text{ °C}$  te dvije pH vrijednosti:  $\text{pH} = 4,7$  i  $\text{pH} \approx 8$ . Rezultati su prikazani na slici 36.



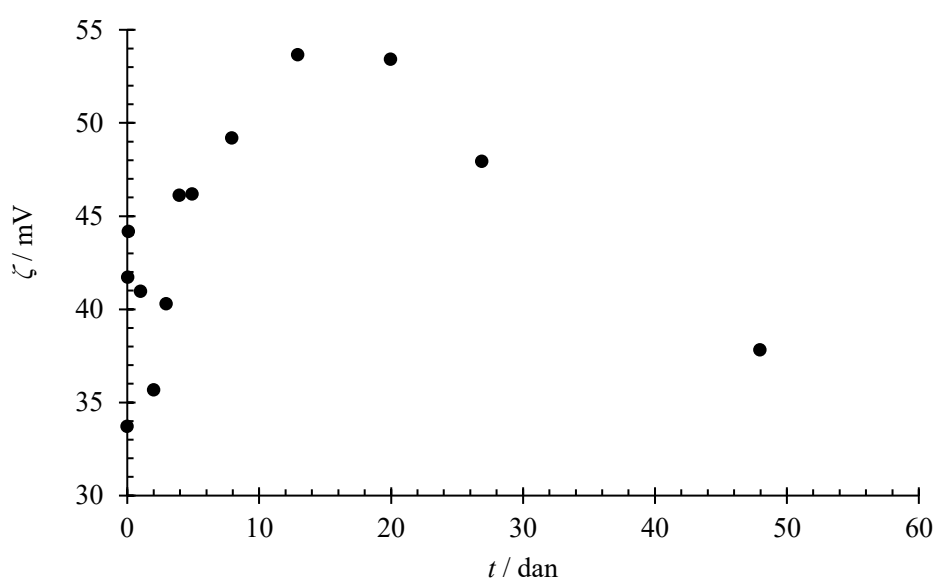
**Slika 36.** Ovisnost elektrokinetičkog potencijala nanočestica fluorita ( $\gamma = 0,4 \text{ g dm}^{-3}$ ) u vodenoj otopini NaCl ( $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) o negativnom logaritmu koncentracije kalcijevih iona pri  $\text{pH} = 4,7$  (●) i  $\text{pH} \approx 8$  (●)  $\theta = 25 \text{ °C}$ .

Sa slike 36. je vidljivo kako je pri  $\text{pH} \approx 8$  elektrokinetički potencijal manje pozitivan u usporedbi s  $\text{pH} = 4,6$  što je i očekivano s obzirom da se uz površinu adsorbiraju negativno nabijeni hidroksidni ioni (slika 34.). Osim toga vidljivo je kako povećanje koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  pri obje pH vrijednosti utječe na blago povećanje zeta potencijala u ispitanom koncentracijskom području  $1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} - 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Prema rezultatima objavljenim u radu J. D. Millera *et al.*<sup>71</sup> elektrokinetički potencijal fluorita znatno ovisi o koncentraciji kalcijevih iona, a s obzirom da je pokazano da su  $\text{Ca}^{2+}$  potencijal-odredbeni ioni,

dobiveni rezultati su neočekivani. Osjetljivost fluorita na koncentraciju  $\text{Ca}^{2+}$  iona ukazuje na to da se ti ioni mogu nalaziti na površini kristala vezani u kristalnu rešetku ili u prostoru između unutarnje i vanjske Helmholtzove ravnine.

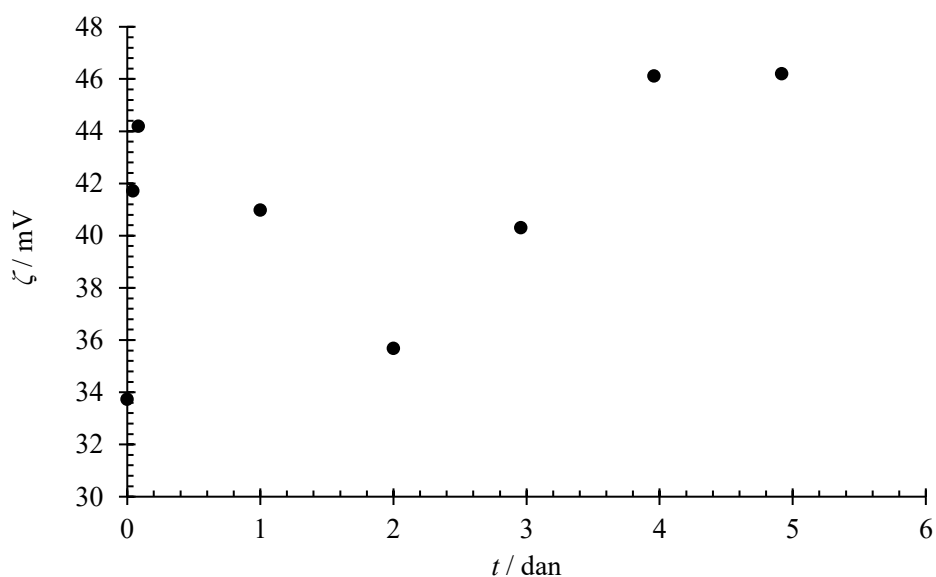
#### 4.5.4. Ovisnost elektrokinetičkog potencijala o vremenu tijekom otapanja

Praćena je ovisnost elektrokinetičkog potencijala nanočestica fluorita tijekom 48 dana otapanja u vodenoj otopini NaCl ( $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) za suspenziju masene koncentracije  $0,1 \text{ g dm}^{-3}$  pri sobnoj temperaturi i  $\text{pH} = 5$  uz miješanje suspenzije brzinom približno 500 okretaja u minuti. Rezultati su prikazani na slici 37.



**Slika 37.** Vremenska ovisnost elektrokinetičkog potencijala nanočestica fluorita ( $\gamma = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ ) u vodenoj otopini NaCl ( $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri sobnoj temperaturi i  $\text{pH} = 5$  tijekom 48 dana otapanja.

Na slici 37. se uočava pozitivan zeta potencijal na početku otapanja te izražene promjene elektrokinetičkog potencijala u prvih nekoliko dana otapanja pa je na slici 38. prikazana vremenska ovisnost elektrokinetičkog potencijala tijekom prvih šest dana otapanja. Ukupan porast elektrokinetičkog  $\zeta$ -potencijala kroz prvih 12 dana otapanja može biti i rezultat zamjena  $\text{Ca}^{2+}$  iona s površine kristala s  $\text{H}^+$  ionima iz otopine. Kako se  $\text{Ca}^{2+}$  ioni zadržavaju u području EIL dolazi do povećanja  $\zeta$ -potencijala u odnosu na početku otapanja. Dinamične promjene vrijednosti  $\zeta$ -potencijala na početku otapanja vjerojatno su rezultat naglog otapanja na defektima i granicama kristalita zbog stabilizacije površine.



**Slika 38.** Vremenska ovisnost elektrokinetičkog potencijala nanočestica fluorita ( $\gamma = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ ) u vodenoj otopini NaCl ( $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri sobnoj temperaturi i pH = 5 tijekom prvih 6 dana otapanja.

Elektrokinetički  $\zeta$ -potencijal tijekom prva dva sata otapanja raste, zatim kroz dva dana padne do približno početne vrijednosti. Ove promjene ukazuju na to da na početku otapanja dolazi do naglog otpuštanja fluoridnih iona u otopinu koje ostavljaju šupljine na površini nanočestice fluorita, koje su Jordan and Ramensee<sup>27</sup> potvrdili snimkama AFM-a, ili do adsorpcije  $\text{Na}^+$  ili  $\text{H}^+$  iona iz otopine u područje EIL-a. Prema predloženom mehanizmu,<sup>29</sup> fluoridi na površini reagiraju s  $\text{H}^+$  ionima iz otopine pri čemu nastaje HF koji difundira u otopinu i brzo disocira. Otpuštanje fluoridnih iona u otopinu već je razmotreno preko teorije hidratacije iona u poglavlju 2.4.2. Hidrataciju fluoridnih iona zatim prati otpuštanje protuiona  $\text{Ca}^{2+}$  zbog čega površina postaje manje pozitivna što se odražava i na smanjenje elektrokinetičkog potencijala. Općenito se porast zeta potencijala može povezati ili s otpuštanjem  $\text{F}^-$  ili  $\text{Cl}^-$  iona iz međupovršinskog sloja u otopinu ili adsorpcijom  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ili  $\text{H}^+$  iona u međupovršinski sloj. Zbog toga je važno promatrati i povezati promjene površinskog i elektrokinetičkog potencijala s koncentracijama prisutnih iona u otopini.

#### 4.6. Veličina nanočestica fluorita

Veličina nanočestica fluorita korištenih za elektrokinetička mjerenja u ovom diplomskom radu određena je metodom statičkog,  $d_g$  (promjer giracije), i dinamičkog raspršenja svjetlosti  $d_H$  (hidrodinamički promjer) te rendgenskom difrakcijom u polikristalnom uzorku. BET-

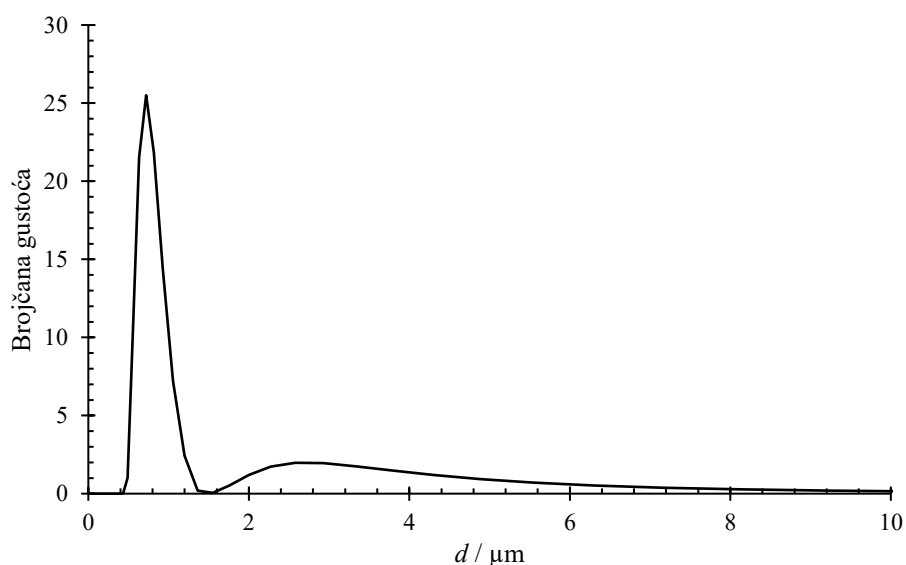
analizom određena je i specifična površina čestica,  $s$ . Rezultati su prikazani u tablici 8. zajedno s prosječnom veličinom čestica koju navodi proizvođač,  $d$ .

**Tablica 8.** Fizikalne veličine koje opisuju veličinu nanočestica fluorita: prosječna veličina čestica  $d$ , hidrodinamički promjer  $d_H$ , promjer giracije  $d_g$ , veličina kristalita  $L$  i specifična površina nanočestica fluorita,  $s$ .

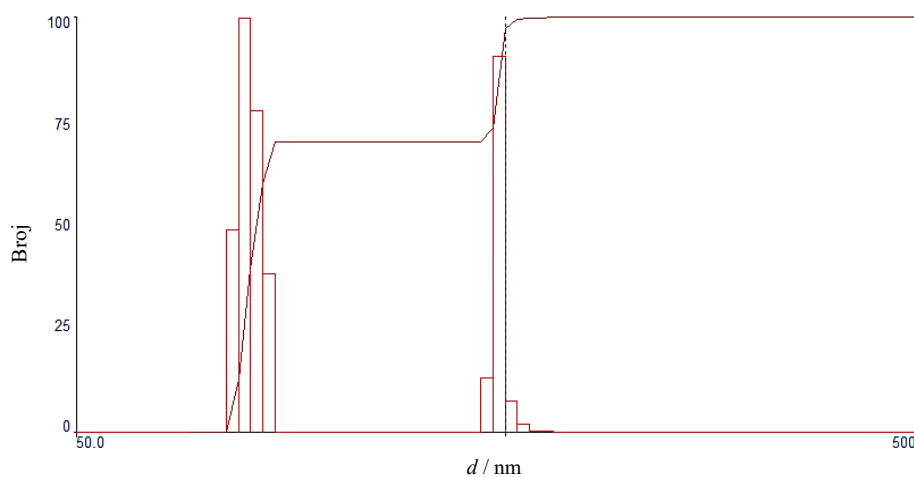
Metoda	Fizikalna veličina	iznos / nm
Deklaracija proizvođača	Veličina nanočestica, $d$	80 – 100
DLS	Hidrodinamički promjer, $d_H$	131
SLS	Promjer giracije, $d_g$	720
PXRD	Veličina kristalita, $L$	18,89
BET	Specifična površina, $s$	15,1 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

Veličine nanočestica fluorita navedene u tablici 8. međusobno se značajno razlikuju što je rezultat korištenja različitih eksperimentalnih metoda kojima se određuju različite fizikalne veličine.. Najveća vrijednost za veličinu čestica dobivena je metodom statičkog raspršenja svjetlosti, a nešto manju vrijednost daje metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti. Vrijednosti promjera giracije i hidrodinamičkog promjera navedenih u tablici odgovaraju položajima pikova na grafu koji pokazuje raspodjelu čestica po veličinama (slika 39. i slika 40.). Rezultati pokazuju da se u suspenziji osim nanočestica nalaze i agregati. Oba mjerenja su provedena pri istim uvjetima:  $\text{pH} = 5$ ,  $c(\text{NaCl}) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $\gamma = 0,4 \text{ g dm}^{-3}$ , ali su čestice prije mjerenja SLS metodom disperzirane ultrazvukom, a sondom prije mjerenja DLS metodom. Ultrazvučnom sondom na čestice u suspenziji djelovalo se ultrazvukom jače snage, te je moguće da je došlo do učinkovitijeg razbijanja agregata. DLS metoda kao rezultat mjerenja daje vrijednost hidrodinamičkog promjera. Hidrodinamički promjer predstavlja promjer ekvivalentne čvrste sfere koja difundira jednakom brzinom kao ispitivana molekula, a izračunava se iz izmjerenog difuzijskog koeficijenta putem Stokes-Einstenove jednadžbe (jednadžba 2.22). Dobivena vrijednost hidrodinamičkog radijusa odgovara promjeru čestice i njezine solvacijske sfere. SLS mjerenjima se određuje radijus giracije koji predstavlja srednji kvadrat udaljenosti dijelova monomera (atoma, čestica) od centra mase makromolekule ili čestice. Omjer radijusa giracije  $R_g$  i hidrodinamičkog radijusa  $r_H$  za čvrstu sferu iznosi 0,77 što znači da su manje vrijednosti za veličinu čestica trebale biti dobivene

SLS metodom što nije slučaj, iako za čestice koje jako odstupaju od sfernih, omjer može biti veći od 1.<sup>74</sup> Moguće je da je do velikog odstupanja došlo jer se ultrazvukom u ultrazvučnoj kadi nisu mogli razbiti nastali agregati, iako čestice pri pH = 5 trebaju biti pozitivno nabijene zbog čega ne bi trebalo doći do nastanka većih agregata.



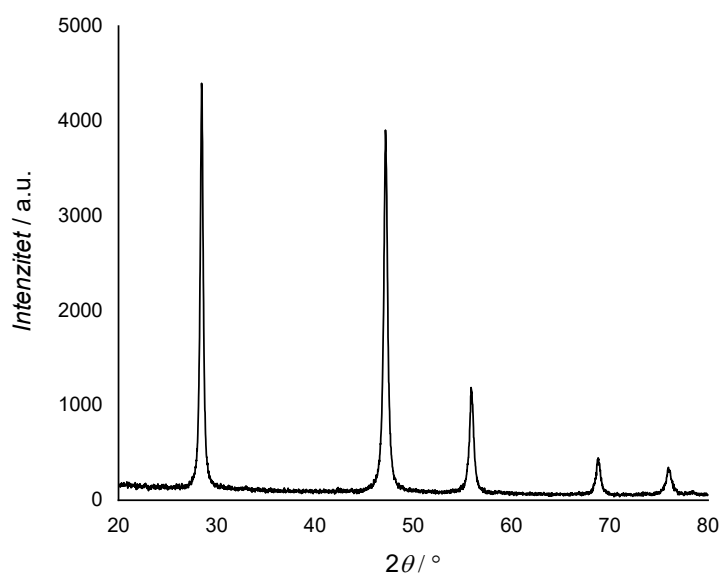
**Slika 39.** Funkcija raspodjele čestica po veličini dobivena SLS metodom ( $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , pH = 5).



**Slika 40.** Funkcija raspodjele čestica po veličini dobivena DLS metodom ( $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , pH = 5).

PXRD metodom i upotrebom Scherrerove jednadžbe (2.23) određena je veličina kristalita fluorita iz difraktograma praha (slika 41.) koja iznosi oko 19 nm. To znači da su čestice korištene za elektrokinetička mjerenja u ovom diplomskom radu, čija je prosječna veličina

između 80 i 100 nm, izgrađene od pojedinačnih nano kristalića (kristalita) veličine oko 19 nm. Specifična površina korištenih nanočestica određena je BET analizom i iznosi  $15,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .



**Slika 41.** Difraktogram praha uzorka nanočestica fluorita.

## § 5. ZAKLJUČAK

S ciljem određivanja površinskog potencijala monokristala fluorita tijekom otapanja različitih kristalografskih ploha: (100), (110) i (111) konstruirane su fluoritne monokristalne elektrode novog dizajna. Uočeno je da se tijekom 24 sata otapanja površinski potencijal sve tri plohe fluorita smanjuje. Navedeno može ukazivati na veće otpuštanje  $\text{Ca}^{2+}$  iona u otopinu ili adsorpciju kloridnih iona u EIL. Najveća promjena površinskog potencijala izmjerena je za (111) plohu, a najmanja za (100) plohu. Prema literaturi, redoslijed ploha o termodinamički najstabilnije prema najmanje stabilnoj je: (111) > (110) > (100). Uočene promjene potvrđuju da kinetička i termodinamička stabilnost nisu nužno jednake.

Praćena je i kinetika otapanja (100), (110) i (111) plohe fluorita mjerenjem koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  i  $\text{H}^+$  iona u otopini ion-selektivnim elektrodama. Eksperimentalni podaci pokazuju kako se (110) i (111) plohe fluorita brže otapaju, a (100) sporije. Ravnotežne koncentracije kalcijevih i fluoridnih iona nisu postignute nakon 84 dana otapanja. Nelinearnom regresijom su određene ravnotežne koncentracije kalcijevih i fluoridnih iona u otopini koje najbolje opisuju eksperimentalne podatke i koeficijenti brzine otapanja koji su vezani uz difuziju iona u otopinu. Ravnotežne koncentracije iona u međupovršinskom sloju dobivene nelinearnom regresijom su za (100) plohu jednake ravnotežnim koncentracijama iona u otopini dok su za (110) i (111) plohu skoro i u pola manje od očekivanih ravnotežnih koncentracija fluoridnih i kalcijevih iona u otopini koje iznose  $435 \mu\text{mol dm}^{-3}$  i  $220 \mu\text{mol dm}^{-3}$ . Koeficijenti brzine otpuštanja iona u otopinu su najveći za (110) plohu, a čak dvadeset puta manji za (100) plohu. Vrijednosti koeficijenta brzine otpuštanja iona u otopinu su podjednake

Utjecaj otapanja na površinska svojstva pojedinih ploha fluorita praćen je mjerenjem kontaktnog kuta i faktora hrapavosti prije i nakon otapanja. Na površini (110) plohe nastaju pore ispunjene zrakom koje utječu na smanjenje hidrofilnosti te plohe što je objašnjeno Cassie-Baxter teorijom. Uočeno je kako otapanje uzrokuje najveće povećanje hrapavosti na (111) plohi što je rezultat nastanka dubokih trokutastih brazdi na površini uz formiranje stepenica i terasa. Otapanje uzrokuje najmanje povećanje hrapavosti na površini (100) plohe na kojoj se uočavaju sitni kristali rekristaliziranog fluorita koji služe kao centri nukleacije za nastanak kvadratnih piramida koje se uočavaju na snimkama optičkog mikroskopa. Najveće povećanje površine je uočeno kod (110) plohe što je rezultat formiranja nepravilnih



kvadratnih piramida koje se tijekom vremena izdužuju u jednom smjeru. Mjerenja statičkog kontaktnog kuta su pokazala da fluorit ima anizotropnu močivost što se objašnjava različitim ionskim vrstama koje se nalaze na površini i koje na različite načine interagiraju s molekulama vode. Sve ploha fluorita su hidrofilne prije otapanja, a povećanje hrapavosti površine (100) i (111) plohe fluorita uzrokuje i povećanje hidrofilnosti nakon otapanja kako je predviđeno Wenzelovom teorijom.<sup>46</sup>

Ispitan je utjecaj  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$  i  $Ca^{2+}$  iona na elektrokinetički potencijal nanočestica fluorita te je utvrđeno kako su  $H^+$  i  $OH^-$  potencijal-odredbeni ioni fluorita te je određena izoelektrična točka nanočestica fluorita,  $pH_{iep} = 11,4$ . Mjerenja su pokazala da elektrokinetički potencijal nanočestica fluorita ne ovisi o  $Ca^{2+}$  ionima, iako literaturni podaci navode kako su i oni potencijal-odredbeni ioni za fluorit. Ustanovljeno je i da  $F^-$  ioni nisu potencijal-odredbeni za fluorit. Rezultati ukazuju na to da se  $F^-$  ioni ne adsorbiraju direktno na površinu, nego se nalaze u difuznom sloju električnog međupovršinskog sloja. Činjenica je da  $F^-$  ioni imaju veliku energiju hidratacije te uz to uređuju strukturu molekula vode na površinu fluorita pojačavanjem vodikovih veza između molekula vode, ali i privlačenjem okolnih molekula vode u svoju solvacijsku sferu. Zbog toga je energijski nepovoljno da veliki, hidratizirani  $F^-$  ion prodire kroz hidratizirani sloj na površini fluorita i da se veže na površinske skupine fluorita.

Na temelju rezultata dobivenih mjerenjem i podataka koji se navode u literaturi predloženo je da je otapanje (100) plohe najvećim dijelom difuzijom kontrolirani proces, a (110) plohe proces kontroliran površinskim reakcijama. Rezultati pokazuju da brzina otapanja (111) plohe ovisi i o površinskim reakcijama i o difuziji.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

AFM	engl. Atomic Force Microscopy
DLS	engl. <i>Dynamic Light Scattering</i>
EIL	engl. <i>Electrical Interfacial Layer</i>
iep	engl. <i>isoelectric point</i>
ISE	engl. <i>Ion-Selective Electrode</i>
PXRD	engl. <i>X-ray powder diffraction</i>
pzc	engl. <i>point of zero charge</i>
pzp	engl. <i>point of zero potential</i>
RMS	engl. <i>Root Mean Square</i>
SCrE	engl. <i>Single Crystal Electrode</i>
SLS	engl. <i>Static Light Scattering</i>

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. <https://geology.com/minerals/fluorite.shtml> (datum pristupa: 22.1.2023.).
2. Y. Foucaud, S. Lebègue, L.O. Filippov, I. V. Filippova, M. Badawi, *J. Phys. Chem. B* **122** (2018) 12403–12410.
3. <http://struna.ihjj.hr/naziv/flotacija/3797/#naziv> (datum pristupa: 22.1.2023.).
4. J.R.A. Godinho, S. Piazzolo, M.C. Stennett, N.C. Hyatt, *J. Nucl. Mater.* **419** (2011) 46–51.
5. D. Kovačević, T. Preočanin, S. Žalac, A. Čop, *Croat. Chem. Acta* **80** (2007) 287.
6. S. V Dorozhkin, *World J. Methodol.* **2** (2012) 1.
7. J.R.A. Godinho, S. Piazzolo, T. Balic-Zunic, *Geochim. Cosmochim. Acta* **126** (2014) 398–410.
8. P.W. Tasker, *J. Phys. C Solid State Phys.* **12** (1979) 4977–4984.
9. M. Jan Janicki, J. Drzymala, P.B. Kowalczyk, *Physicochem. Probl. Miner. Process* **52** (2016) 451–458.
10. N. Kallay, T. Preočanin, D. Kovačević, J. Lützenkirchen, E. Chibowski, *Croat. Chem. Acta* **83** (2010) 357–370.
11. T. Begović, N. Kallay, T. Klačić, (2021).
12. R.E.G. van Hal, J.C.T. Eijkel, P. Bergveld, *Adv. Colloid Interface Sci.* **69** (1996) 31–62.
13. N. Kallay, Z. Dojnović, A. Čop, *J. Colloid Interface Sci.* **286** (2005) 610–614.
14. R.J. Hunter, R.H. Ottewill, R.L. Rowell, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press, London; New York, 1981.
15. <https://www.wyatt.com/library/theory/electrophoretic-light-scattering-theory.html> (datum pristupa: 22.1.2023.).
16. A.V. Delgado, F. González-Caballero, R.J. Hunter, L.K. Koopal, J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.* **309** (2007) 194–224.
17. N. Kallay, T. Preočanin, *J. Colloid Interface Sci.* **318** (2008) 290–295.
18. D. Namjesnik, *Električna Karakterizacija Međupovršina Kristalnih Ploha Metalnih Oksida i Otopina Elektrolita*, Sveučilište u Zagrebu, 2019.
19. N. Kallay, T. Preočanin, T. Ivšić, *J. Colloid Interface Sci.* **309** (2007) 21–27.
20. P. Zarzycki, T. Preočanin, *J. Colloid Interface Sci.* **370** (2012) 139–143.
21. T. Preočanin, N. Kallay, *Adsorption* **19** (2013) 259–267.

22. S. Speziale, T.S. Duffy, *Phys. Chem. Miner.* **29** (2002) 465–472.
23. <https://www.crystalimpact.com/diamond/download.htm> (datum pristupa: 22.10.2022.).
24. <https://www.fluomin.org/uk/fiche.php?id=29> (datum pristupa: 22.1.2023.).
25. J.R.A. Godinho, S. Piazzolo, L.Z. Evins, *Geochim. Cosmochim. Acta* **86** (2012) 392–403.
26. A. Garand, A. Mucci, *Mar. Chem.* **91** (2004) 27–35.
27. G. Jordan, W. Rammensee, *Surf. Sci.* **371** (1997) 371–380.
28. J. Cama, L. Zhang, J.M. Soler, G. De Giudici, R.S. Arvidson, A. Lüttge, *Geochim. Cosmochim. Acta* **74** (2010) 4298–4311.
29. T. Klačić, M. Tomić, D. Namjesnik, B. Pielić, T. Begović, *Environ. Chem.* **16** (2019) 529.
30. Z.Y. Gao, W. Sun, Y.H. Hu, X.W. Liu, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China English Ed.* **22** (2012) 1203–1208.
31. X. Zhang, X. Wang, J.D. Miller, *Surf. Innov.* **3** (2015) 39–48.
32. X. Ji, D. Chen, T. Wei, X. Lu, Y. Wang, J. Shi, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 7017–7024.
33. D. Kralj, L. Brečević, A.E. Nielsen, *J. Cryst. Growth* **143** (1994) 269–276.
34. P. Atkins, J. De Paula, J. Keller, *Physical Chemistry*, 11.ed, Oxford University Press., London, 2017.
35. Ion-Selective Electrodes (ISE) – Manual, Metrohm, 2021
36. B.R. Eggins, *Chemical Sensors and Biosensors*, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 2002.
37. [http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma-Aldrich/Bulletin/1/ca\\_calcium.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma-Aldrich/Bulletin/1/ca_calcium.pdf) (datum pristupa: 22.1.2023.), (n.d.).
38. <https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49856> (datum pristupa: 22.1.2023.).
39. <https://www.biolinscientific.com/blog/wenzel-equation-how-roughness-is-related-to-wettability> (datum pristupa: 22.1.2023.).
40. T. Young, *Philos. Trans. R. Soc. London* **95** (1805) 65–87.
41. D.J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, [https://www.academia.edu/42800679/Introduction\\_to\\_Colloid\\_and\\_Surface\\_Chemistry](https://www.academia.edu/42800679/Introduction_to_Colloid_and_Surface_Chemistry), Burlington, 1992.
42. S.K. Kulkarni, *Nanotechnology - Principles and Practices*, 3.ed, Capital Publishing Company, New Delhi, 2015.
43. <https://www.biolinscientific.com/measurements/contact-angle#what-is-contact-angle> (datum pristupa: 22.1.2023.).

44. J.W. Goodwin, *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers—An Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 2004.
45. J.C. Berg, *An Introduction to Interfaces & Colloids The Bridge to Nanoscience*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapur, 2010.
46. R.N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* **28** (1936) 988–994.
47. S. Han, R. Yang, C. Li, L. Yang, *Appl. Sci.* **9** (2019) 566.
48. <https://www.biolinscientific.com/measurements/contact-angle> (datum pristupa: 22.1.2023.).
49. <https://www.biolinscientific.com/attension/optical-tensiometers/theta-lite> (datum pristupa: 22.1.2023.).
50. J.J. Roa, G. Oncinis, J. Diaz, F. Sanz, M. Segarra, *Recent Pat. Nanotechnol.* **5** (2011) 27–36.
51. S. Assemi, J. Nalaskowski, J.D. Miller, W.P. Johnson, *Langmuir* **22** (2006) 1403–1405.
52. K. Cho, J.D. Joannopoulos, *Appl. Surf. Sci.* **104–105** (1996) 286–290.
53. N. Chan, C. Lin, T. Jacobs, R.W. Carpick, P. Egberts, *Beilstein J. Nanotechnol.* **11** (2020) 729–739.
54. <https://pharm.virginia.edu/facilities/atomic-force-microscope-afm/> (datum pristupa: 22.1.2023.).
55. R.R.L. De Oliveira, D.A.C. Albuquerque, T.G.S. Cruz, F.M. Yamaji, F.L. Leite, *Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications*, InTech., Peking, 2012.
56. M.I. Mishchenko, L.D. Travis, *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **89** (2008).
57. <https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/lesson13.html> (datum pristupa: 22.1.2023.).
58. <https://lsinstruments.ch/en/theory/static-light-scattering-sls/introduction> (datum pristupa: 22.1.2023.).
59. S. Bhattacharjee, *J. Control. Release* **235** (2016) 337–351.
60. <https://lsinstruments.ch/en/theory/dynamic-light-scattering-dls/introduction> (datum pristupa: 22.1.2023.).
61. S. Fatimah, R. Ragadhita, D. Fitria, A. Husaeni, A. Bayu, D. Nandiyanto, *ASEAN J. Sci. Eng.* **2** (2022) 65–76.
62. B. Prugovečki, E. Meštrović, (2011).

63. V. Norris, S. Grant, P. Freestone, J. Canvin, F.N. Sheikh, I. Toth, M. Trinei, K. Modha, R.I. Norman, *J. Bacteriol.* **178** (1996) 3677–3682.
64. R.J. Smith, *Adv. Microb. Physiol.* **37** (1995) 83–133.
65. O. Kim, S.W. Kim, J.S. Kim, W.B. Lim, S.M. Jeon, O.S. Kim, J.T. Koh, C.S. Kim, H.R. Choi, *Photomed. Laser Surg.* **31** (2013) 554–562.
66. S. Krishna, S. Maslov, K. Sneppen, *PLoS Comput. Biol.* **3** (2007) 0451–0462.
67. <https://vminteq.com> (datum pristupa: 22.10.2022).
68. A.A. Noyes, R.W. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **19** (1897) 930–934.
69. W. Nernst, *Zeitschrift Für Phys. Chemie* **47** (1904) 52–55.
70. R. Zhang, S. Hu, X. Zhang, *Aquat. Geochemistry* **12** (2006) 123–159.
71. J.D. Miller, K. Fa, J.V. Calara, V.K. Paruchuri, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **238** (2004) 91–97.
72. J.R.A. Godinho, C. V Putnis, S. Piazzolo, *Cryst. Growth Des.* **29** (2014) 69–77.
73. Z. Gao, R. Fan, J. Ralston, W. Sun, Y. Hu, *Miner. Eng.* **130** (2019) 15–23.
74. B.M. Tande, N.J. Wagner, M.E. Mackay, *Macromolecules* **34** (2001) 8580–8585.

## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Ana Jurković  
Datum rođenja: 31. svibnja 1998.  
Mjesto rođenja: Vinkovci

### Obrazovanje

2005.–2013. Osnovna škola Stjepana Cvrkovića Stari Mikanovci, Stari Mikanovci  
2013.–2017. Gimnazija Matije Antuna Reljkovića, Vinkovci  
2017.–2020. Preddiplomski studij kemije, Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek  
2020.–2023. Diplomski studij kemije, istraživački smjer, odabrane grane: anorganska i fizikalna kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2019. Smotra Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
2020. MasKEMbal

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

T. Begović, T. Klačić, A. Jurković, L. Šego, M. Tomić, (poster)  
*The influence of surface charging on dissolution and crystal growth of fluorite, 1<sup>st</sup> Central and Eastern European Conference on Physical Chemistry & Materials Science (CEEC-PCMS1), Split, Hrvatska, srpanj 2022.*