

# Optički senzori za određivanje arsena

---

**Benić, Darija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:713160>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-04-01**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Darija Benić

**OPTIČKI SENZORI ZA ODREĐIVANJE ARSENA**

Voditelj rada: dr.sc. Lidija Furač, viši predavač

Članovi ispitnog povjerenstva: dr.sc. Lidija Furač, viši predavač,

dr.sc. Dajana Kučić Grgić ,poslijedoktorand

dr.sc. Maja Cindrić, poslijedoktorand

## SAŽETAK

Toksičnost arsena poznata je već desetljećima, a u novije vrijeme je dokazana i njegova kancerogenost. Povećane koncentracije arsena u vodi za piće zahtijevaju njegovu neophodnu kontrolu. U svrhu brze i učinkovite procjene koriste se senzori, uređaji vrlo malih dimenzija, koji daju informacije o prisutnoj specifičnoj tvari, ionu ili kompleksnijim vrstama u stvarnom vremenu. Razvoj optičkih kemijskih senzora u posljednje vrijeme raste zbog njihovih osnovnih karakteristika kao što su mogućnost jednostavne i brze uporabe na terenu, preciznost, pouzdanost te selektivnost.

U ovom radu opisane su neke od metoda određivanja arsena pomoću optičkih kemijski senzora. Također, navedeni su osnovni principi metode, granica detekcije i kvantifikacije senzora te koncentracijski raspon u kojem je moguće odrediti arsen. Uz navedene metode, opisane su i neke metode određivanja arsena pomoću optičkih biosenzora koji danas predstavljaju brzo i pouzdano rješenje za praćenje zagađenja okoliša uzrokovanog različitim toksičnim spojevima i metalima.

Ključne riječi: arsen, optički senzori, određivanje arsena, optički biosenzori

## **SUMMARY**

Toxicity of arsenic has been known for decades, but its carcinogenic behaviour was only recently proven. Increased concentration of arsenic in drinking water requires frequent control. For this purpose we use sensors, very small devices, which give us information about the present substance, ion or more complex compounds in real time. The development of optical chemical sensors is recently growing due to their excellent characteristics such as the possibility of quick, precise and reliable field use.

Some of the most common methods of determination of arsenic via optical chemical sensors are described in this paper. The main principles of method, detection and quantification limit of sensors, as well as the arsenic concentration range are also explained. Besides these methods, it is also explained how to determine arsenic via optical biosensors which today represent a fast and reliable procedure of monitoring environment pollution caused by different toxic compounds and metals.

**Keywords:** arsenic, optical sensors, determination of arsenic, optical biosensors

## Sadržaj

|   |    |
|---|----|
| 1.UVOD.....   | 1  |
| 2.OPĆI DIO .....  | 2  |
| 2.1. ARSEN .....  | 2  |
| 2.1.1. SPOJEVI ARSENA.....  | 3  |
| 2.1.2. ARSEN U OKOLIŠU .....  | 4  |
| 2.1.3. TOKSIČNOST ARSENA .....  | 5  |
| 2.2. KEMIJSKI SENZORI .....   | 6  |
| 2.2.1. PODJELA KEMIJSKIH SENZORA .....  | 7  |
| 2.3. OPTIČKI SENZORI .....  | 10 |
| 2.3.1. OPTIČKA VLAKNA.....  | 12 |
| 2.3.2.NAČELA OPTIČKE DETEKCIJE.....   | 13 |
| 2.3.3. TEHNIKE IMOBILIZACIJE.....   | 14 |
| 2.3.4. IMOBILIZACIJA MATRICE .....  | 15 |
| 3.LITERATURNI PREGLED .....   | 16 |
| 3.1.METODA ZA SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE ARSENA .....   | 16 |
| 3.2. OSJETLJIVI I SELEKTIVNI FLUORESCENTNI SENZOR ZA OTKRIVANJE ARSENA (III) U ORGANSKIM<br>MEDIJIMA .....                          | 20 |
| 3.3.FUNKCIONALIZIRANE NANOČESTICE ZLATA ZA OTKRIVANJE ARSENA U VODI.....  | 23 |
| 3.4.METODA DETEKCIJE ARSENA (III) POMOĆU NANOKOMPOZITNOG .....  | 24 |
| (C-Au-BSA) OPTIČKOG SENZORA .....   | 24 |
| 3.5.UTJECAJ POVIŠENE TEMPERATURE UZORKA VODE NA IZVEDBU POSEBNO RAZVIJENOG<br>KOLORIMTRIJSKOG SENZORA ZA ARSEN.....                 | 27 |
| 3.6..NOVO FLUOROMETRIJSKO BIO-OČITAVANJE KOJE SE BAZIRA NA SISTEMU DETEKCIJE ARSENA<br>ZA PODZEMNE VODE.....                        | 30 |
| 3.7. 3 D LOKALIZIRANI BIOSENZOR REZONANCIJE POVRŠINSKOG PLAZMONA ZA PROUČAVANJE<br>TROVALENTNOG ARSENA VEZANJEM NA AesA ATPaze..... | 33 |
| 4.ZAKLJUČAK.....  | 35 |
| 5.LITERATURA.....   | 37 |

## 1.UVOD

Teški metali su izrazito opasni onečišćivači ukoliko su dostupni i zadržani u biološkim sustavima iznad dopuštenih granica koje su propisane zakonskim regulativama. Kao jedan od najreaktivnijih ubrajamo arsen koji lako reagira s drugim metalnim i nemetalnim elementima. Toksičan je i kancerogen te može izazvati različite bolesti ukoliko se konzumira iznad dopuštene granice koja iznosi 10 ppb u vodi za piće. Koncentracije arsena koje su pronađene u podzemnim vodama u mnogim dijelovima svijeta, uvelike prelaze tu maksimalno dopuštenu koncentraciju (MDK) te više od 150 mil. na svijetu ljudi pije vodu kontaminiranu arsenom.[1]

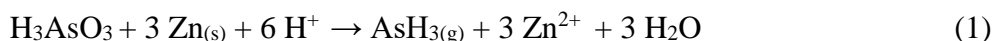
Optički senzori su vrsta kemijskih senzora koji se temelje na promjeni optičkih svojstava indikatora kao rezultat interakcije analita i receptorskog dijela. Oni predstavljaju molekule koje pokazuju mjerljiva optička svojstva te su sposobne na sebe selektivno vezati ione i druge molekule prilikom čega dolazi do promjene u njihovim optičkim svojstvima. Najčešće koriste svojstvo molekula da fluoresciraju određene valne duljine prilikom kompleksiranja s analitom. Posebno zanimljive molekule su one koje na sebe specifično vežu određene metalne ione i time omogućavaju njihovo brzo i jednostavno određivanje.

U ovom radu posebno se ističu optički kemijski senzori kao prikladni uređaji za određivanje arsena. Predstavljen je literaturni pregled istraživanja pojedinih optičkih senzora te optičkih biosenzora temeljenih na određivanju arsena. Ukratko je objašnjeno njihovo djelovanje uz navođenje raspona koncentracije u kojem je uređaj sposoban detektirati arsen te njegova granica detekcije i kvantifikacije.

## 2.OPĆI DIO

### 2.1. ARSEN

Arsen je amfoteran polumetal koji se svrstava među najopasnija zagađivala. [2] Javlja se u tri alotropske modifikacije, u nestabilnoj žutoj kojoj odgovara struktura molekule arsena  $As_4$ , stabilnoj sivoj sa slojevitom strukturom te crni arsen amorfne strukture. Žuta modifikacija arsena nastaje naglim hlađenjem arsenovih para. Takav je arsen mekan kao vosak te ne vodi električnu struju. Pri običnoj temperaturi brzo i lako prelazi u stabilniju sivu modifikaciju pod utjecajem svjetlosti. Sivi arsen je metalnog sjaja i sive boje. Crni arsen nastaje sublimacijom arsena bez prisutnosti zraka ili razgradnjom arsenovodika ili arsina ( $AsH_3$ ). Arsin se dobiva redukcijom topljivih spojeva arsena s nekim jakim redukcijskim sredstvom kao na primjer sa cinkom u kiselom mediju prema sljedećoj reakciji:

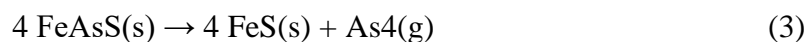


Arsin je vrlo otrovan plin te ga ubrajamo u jednog od najjačih anorganskih otrova. Ima miris po češnjaku, pri sobnoj temperaturi se sporo raspada, dok se zagrijavanjem brzo raspada:

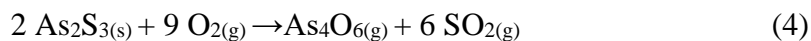


Navedene dvije reakcije se koriste kao osjetljive metode za dokazivanje arsena[3] Zagrijavanjem  $AsH_3$ , arsen se izlučuje u obliku pare pri čemu nastaje zrcalni nanos tzv. arsenko zrcalo. Ta reakcija se koristi za dokazivanje malih količina arsena u slučaju sumnje na trovanje To je reakcija u kojoj arsenovi spojevi reagiraju sa cinkom u prahu i sumpornom kiselinom pri čemu nastaje  $AsH_3$ , a poznatija je pod nazivom Marshova proba.[4]

Arsen je otporan na vodu, obične kiseline i lužine, ali reagira sa vrućim kiselinama i rastaljenim NaOH. Koristi se u legurama, poluvodičima, pesticidima te sredstvima za očuvanje drva i stakla. Kao elementarna tvar, arsen se može dobiti termičkim razlaganjem arsenopirita bez prisutnosti zraka, pri čemu arsen sublimira prema reakciji:



Arsen se iz sulfidnih ruda dobiva i prženjem sulfida pri čemu oni prelaze u oksid, a zatim se oksid reducira ugljikom.

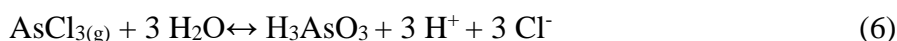


Prženjem je nastali  $As_4O_6$  plinovit, ali on hlađenjem očvrstne te se tako odvaja od  $SO_2$ . Elementarni arsen nema posebne primjene. Dodaje se u maloj količini olovu pri izradbi sačme čime olovo postaje tvrđe, a hlađenjem se stvaraju zrnca pravilnijeg oblika. [3]

### 2.1.1. SPOJEVI ARSENA

Spojevi arsena se upotrebljavaju u industriji kože i krzna, u staklarskoj i farmaceutskoj industriji dok im je najvažnija upotreba u poljoprivredi, gdje služe kao sredstvo za zaštitu bilja u borbi protiv biljnih štetočina. Arsen i njegovi spojevi, u kojima je on trovalentan i peterovalentan, veoma su otrovni. Arsen u spojevima ima oksidacijske brojeve -3, 0, +3 i +5, a najstabilniji spojevi su oksidacijskog broja +3 i +5. [5]

Arsen sa vlažnim zrakom reagira pri sobnoj temperaturi, a zagrijan na zraku gori modrikastim plamenom pri čemu stvara gusti dim  $As_2O_3$  mirisa po češnjaku. Pri sobnoj temperaturi izravno se spaja sa fluorom i klorom, a zagrijan i s bromom, jodom te sumporom. [5] Pri običnoj temperaturi, trifluorid i triklorid su tekućine, tribromid je čvrsta tvar s niskim talištem, dok trijodid čini crvenosmeđe kristale. Arsen-triklorid se dobiva izravnom sintezom arsena i klora, a s vodenom otopinom hidrolizira:



Arsen se ne spaja s dušikom, borom, silicijem i ugljikom. Uz jake oksidacijske kiseline, kao što je koncentrirana dušična, oksidira se u arsenovu kiselinu,  $H_3AsO_4$ :



Razrijeđena dušična kiselina oksidira ga u arsenastu kiselinu,  $H_3AsO_3$ . [5] Spojevi arsena, u kojima je njegov stupanj oksidacije -3, ne mogu djelovati kao oksidacijsko sredstvo jer se ne mogu reducirati na niži stupanj oksidacije. Takvi spojevi mogu djelovati samo kao redukcijsko sredstvo pri čemu se oksidiraju na elementarno stanje ili na neki drugi, viši stupanj oksidacije. [3]

Anorganski spojevi arsena su toksičniji od organskih. Topljiviji su pa se lakše apsorbiraju. Organski spojevi su teže topljivi, duže se apsorbiraju te se uglavnom izlučuju urinom. Najpoznatiji anorganski spojevi arsena su arsenov(III) oksid i arsin. Oba su izrazito toksična.



Arsin,  $\text{AsH}_3$  se za razliku od  $\text{As}_2\text{O}_3$ , lako prepoznaje po karakterističnom mirisu na češnjak. [6]

### 2.1.2. ARSEN U OKOLIŠU

Arsen u prirodi većinom dolazi u obliku sulfida od kojih su najvažniji arsenopirit,  $\text{FeAsS}$ , realgar ili crveni arsenov blistavac,  $\text{As}_4\text{S}_4$  i auripigment ili žuti arsenov blistavac,  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Čisti arsen se vrlo rijetko nalazi u prirodi. Izvori arsena u okolišu mogu biti prirodnog ili antropogenog porijekla, pri čemu oni antropogeni imaju puno veći udio u ukupnom opterećenju okoliša arsenom. Arsen se u tlu nalazi u stabilnom stanju čineći netopljive komplekse sa oksidima željeza, aluminijska i mangana. Međutim, u redukcijskim uvjetima dolazi do otpuštanja arsena i do njegovog izlučivanja u podzemne ili površinske vode. [7]

Anorganski arsen se u vodenim sustavima pojavljuje u dva oksidacijska stanja, kao  $\text{As(V)}$  i  $\text{As(III)}$ . Oba oblika mogu koegzistirati, iako  $\text{As(V)}$  prevladava u oksidacijskim, a  $\text{As(III)}$  u redukcijskim uvjetima.

U prirodnim vodama, arsen može stupati u brojne reakcije među koje ubrajamo oksidacijsko-redukcijske procese, vezanje za različite anorganske i organske ligande, taloženje i biotransformacija. Te reakcije značajno ovise o Eh-pH uvjetima, koncentraciji metalnih sulfida i sulfidnih iona, koncentraciji željeza, temperaturi, salinitetu te mikrobiološkim čimbenicima. Najveći će se dio arsena konačno adsorbirati na čestice sedimenata. [7]

Povišenim koncentracijama arsena u podzemnim vodama mogu doprinijeti industrija i poljoprivreda. Za prisutnost povišenih količina minerala koji sadrže arsen u nekim regijama svijeta, prvenstveno su odgovorni posebni geološki uvjeti. Posebno su pogođena geološki mlađa aluvijalna tla odnosno poplavne ravnice i velike delte rijeka. Taj se arsen upija u podzemnu vodu u obliku arsenita ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) i arsenata ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) od čestica sedimenata. Otopljen u podzemnoj vodi predstavlja opasnost za lokalnu populaciju. [8]

### 2.1.3. TOKSIČNOST ARSENA

Toksičnost arsena ovisi o obliku u kojem se arsen nalazi pri čemu su izrazito toksični arsen (V) koji je topljiv u vodi i arsen (III) koji se teško izolira, ali lako oksidira pomoću  $\text{MnO}_2$ . [6] Iako se arsen javlja u više oksidacijskih stanja te u anorganskom i organskom obliku, njegovi toksični učinak se najčešće javlja kao posljedica izlaganja anorganskim spojevima arsena pri čemu su arseniti toksičniji u odnosu na arsenate. Najtoksičniji anorganski oblik arsena je plinoviti arsin,  $\text{AsH}_3$ . Izloženost organskim spojevima arsena može se javiti kontaktom sa pesticidima i drugim organskim kemikalijama na bazi arsena te konzumacijom zagađene ribe i školjaka. U odnosu na anorganske spojeve, organski spojevi arsena imaju znatno niži toksični učinak. [7] U slučaju trovanja arsenom, ljudski organizam prolazi kroz nekoliko stadija u kojima se prva faza manifestira povećanom koncentracijom arsena u krvi, urinu, kosi i noktima, dok se druga faza manifestira pojavom kožnih lezija. Arsen se u tijelo može unijeti udisanjem ( pojava zapažena u rudnicima u Francuskoj, SAD-u i u Švedskoj) te apsorpcijom kroz kožu i širenjem na ostale unutrašnje organe ( jetra, bubrezi, pluća itd.)

Kronično trovanje arsenom se može javiti kao posljedica nakupljanja arsena u organizmu zbog konzumiranja vode sa povećanom koncentracijom arsena, iako su trovanja zabilježena i pri nižim koncentracijama ( $2\text{g/dm}^3$ ). Među najčešće promjene u organizmu uzrokovane unosom arsena u tijelo ubrajamo:

- *Inaktivaciju enzima:* arsen ima sklonost prema  $-\text{SH}$  skupinama proteina, pri čemu dolazi do inaktivacije enzima
- *Kromosomske promjene:* ukoliko se arsen pojavljuje u vrijeme replikacije DNA, ometa popravke DNA enzima vezanjem za  $-\text{SH}$  skupinu
- *Vežanje na proteine:* dokazano je izolacijom proteina afinitetnom kolonom s p-aminofenilarsin-oksidom
- Ometa vežanje enzima na putu biosinteze hema što je povezano s lučenjem uroporfirina
- *Oštećenje funkcije jetre* što je uočeno mjerenjem jetrenih proba, odnosno aktivnosti alanin transaminaza (ALT) i aspartat transaminaza (AST), glutamat transaminaza (GGT) i aktivnosti alkalne fosfataze koja je u vezi s povećanjem ukupnog arsena u urinu. [6]

## 2.2. KEMIJSKI SENZORI

Kemijski senzor je uređaj koji pretvara kemijsku informaciju u analitički koristan signal. Kemijska informacija može potjecati iz kemijske reakcije analita ili iz fizičkog svojstva ispitivanog uzorka. Idealni kemijski senzor je jeftin, prenosiv, siguran uređaj koji savršeno i trenutačno selektivno reagira na određenu kemijsku tvar (analit) prisutnu u bilo kojem željenom mediju kako bi se dobio mjerljivi signal pri bilo kojoj potrebnoj koncentraciji analita. Međutim, takvi idealni kemijski senzori su daleko od stvarnosti bez obzira na ogromne napretke tijekom proteklih desetljeća. [9]

Kemijski senzori su u stvarnosti složeni uređaji koji su općenito optimizirani za određenu primjenu. Na osjetljivost i selektivnost kemijskog senzora utječu fazni, dimenzionalni i vremenski aspekti željenog određivanja. Dizajn kemijskih senzora zahtijeva procjenu potrebnog stupnja kvantitativne pouzdanosti, preciznost ili točnost. [10]

Kemijski senzor je osnovna komponenta analizatora. Analizator, osim senzora, može sadržavati uređaje koji obavljaju funkcije kao što su uzorkovanje, prijenos uzorka, obrada signala te obrada podataka. Kemijski senzori obično sadrže dvije osnovne komponente koje su povezane u seriju. To su kemijski sustav prepoznavanja (receptor) i fizikalno-kemijski pretvornik. Neki kemijski senzori sadrže i separator, na primjer membranu. Receptor, u većini kemijskih senzora, reagira s molekulama analita. Kao rezultat toga, njegova se fizička svojstva mijenjaju tako da dodatni pretvornik može dobiti električni signal. U receptorskom dijelu senzora kemijska informacija se pretvara u oblik energije koju može izmjeriti pretvornik. Receptorski dio pretvara kemijsku informaciju u oblik energije koji pretvornik može mjeriti, te ga pretvoriti u analitički koristan signal. Pretvornik kao takav ne pokazuje selektivnost. [9,10]

Osnovne funkcije glavnih dijelova senzora:

- **RECEPTOR:** funkcija receptora je ispunjena u mnogo slučajeva tankim slojem koji omogućava interakciju sa analitom, katalizira reakciju selektivno ili sudjeluje u kemijskoj ravnoteži zajedno s analitom. Sloj receptora može selektivno reagirati na određene tvari ili grupu tvari. Među najvažnijim interakcijama za kemijske senzore

ubrajamo adsorpciju, ionsku izmjenu i ekstrakciju tekućina-tekućina. Te pojave odvijaju se između analita i površine receptora.

- **PRETVORNIK:** Danas se signali obrađuju gotovo pomoću električnih instrumenata. Zbog toga, svaki senzor treba uključivati funkciju transdukcije odnosno stvarnu vrijednost koncentracije. Neelektrična količina mora biti pretvorena u električnu količinu, napon, struju ili otpor. Neki od njih razvijaju funkciju samo u kombinaciji s dodatnim slojem receptora. U ostalim tipovima rad receptora je svojstvena funkcija pretvornika. [10]

Receptorski dio kemijskih senzora može se temeljiti na različitim principima:

- **FIZIČKI:** gdje se ne odvija kemijska reakcija. Primjeri fizičkih senzora su oni koji se temelje na mjerenju apsorbancije, indeksa loma, vodljivosti, temperature, promjeni mase.
- **KEMIJSKI:** kemijska reakcija uz sudjelovanje analita izaziva analitički signal
- **BIOKEMIJSKI:** biokemijski proces je izvor analitičkog signala. Tipični primjeri su mikrobnj potencijometrijski senzori ili imuno senzori. Oni se smatraju podskupinom kemijskih senzora, a zovu se biosenzori. [9]

### 2.2.1. PODJELA KEMIJSKIH SENZORA

Kemijski senzori često su klasificirani prema pretvorniku:

1. **OPTIČKI SENZORI:** transformiraju promjene optičkih pojava, koje su rezultat interakcije analita sa dijelom receptora. Ova skupina se može dalje podijeliti prema vrsti optičkih osobina koje su primijenjene u kemijskim sensorima:
  - **Apsorbancija:** mjeri se u transparentnom mediju, uzrokovano je svojstvom apsorbancije samog analita ili reakcijom s nekim prikladnim indikatorom.
  - **Refleksija:** mjeri se u netransparentnom mediju, uglavnom pomoću imobiliziranih indikatora

- Luminiscencija: mjeri se intenzitet emitirane svjetlosti kemijskim reakcijama u sustavu receptora
- Fluorescencija: mjeri se učinak emisije izazvane zračenjem
- Indeks loma: mjeri se rezultat promjene u pripremi otopine
- Optotermalni efekt: djelovanje se temelji na mjerenju toplinskog učinka uzrokovanog apsorpcijom svjetla
- Raspršenje svjetlosti: temelji se na učinku uzorkovanih čestica određenih veličina prisutnih u uzorku

Primjena optičkih senzora moguća je zbog optičkih vlakana u raznim konfiguracijama. Ti se uređaji često nazivaju i optodama. Optička vlakna se danas uobičajeno koriste samo u tehničkim uređajima koji se primjenjuju u velikoj skupini optičkih senzora, a temelje se na raznim principima.

2. ELEKTROKEMIJSKI SENZORI: Pretvaraju učinke elektrokemijskih interakcija analita i elektrode u koristan signal. Efekti mogu biti stimulirani električnim putem ili spontane interakcije bez dodatka struje. Mogu se dalje podijeliti na:

- Voltometrijski senzori: uključuje i amperometrijske uređaje, u kojem se struja mjeri u DC (izmjenična struja) ili AC (istosmjerna struja) načinom. U podskupinu su također uključeni senzori sa i bez (galvanski članak) vanjskog izvora struje
- Potenciometrijski senzori: u kojoj je potencijal indikatorske elektrode (ion selektivna elektroda, metal / metalni oksid elektroda, redoks elektroda) mjeri u odnosu na referentnu elektrodu.
- Kemijski osjetilni tranzistor s učinkom polja (CHEMFECT): učinak interakcije između analita i aktivnog premaza pretvara se u „transportnu struju“
- Potenciometrijski senzori plinovitog elektrolita rade u visokotemperaturnim čvrstim elektrolitima i obično se primjenjuju za mjerenja osjetljivosti na plin.

3. ELEKTRIČNI SENZORI: bazirani su na mjerenjima gdje se ne odvijaju elektrokemijski procesi, ali se signal dobiva promjenom električnih svojstava, uzrokovanom interakcijom s analitom.

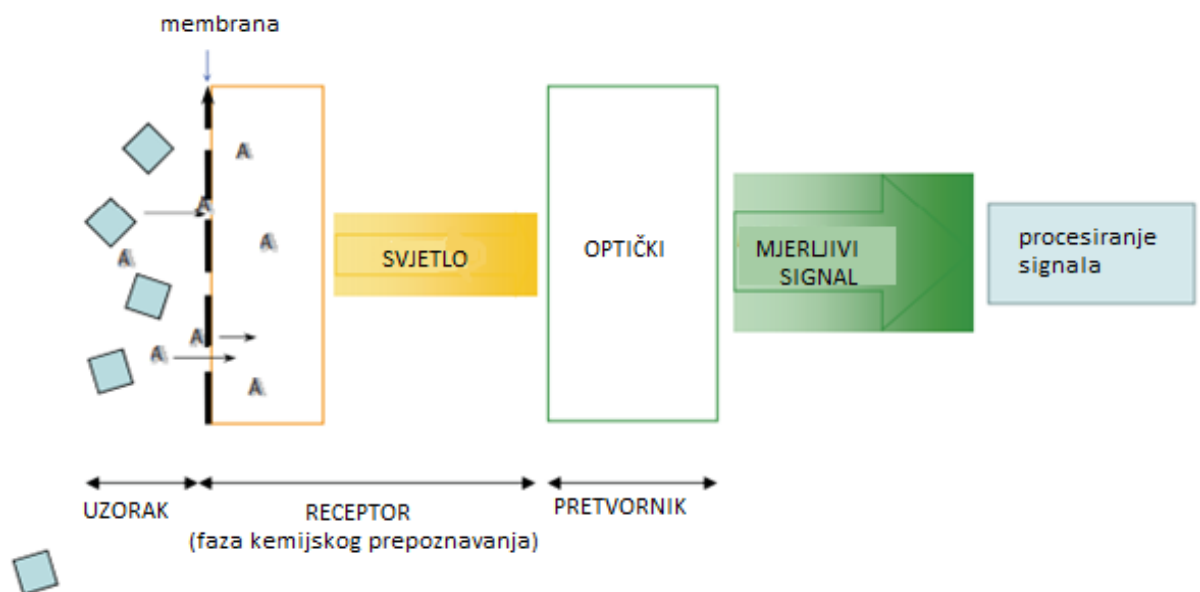
- Poluvodički senzori metalnih oksida
- Organski poluvodički senzori

- Senzori električne vodljivosti
  - Senzori električne permitivnosti
4. MASENI SENZORI: transformiraju promjenu mase na specifično modificiranoj površini u promjenu svojstva materijala, pri čemu je promjena mase uzrokovana nakupljanjem analita.
- Piezoelektrični uređaji: koriste se uglavnom u plinskoj fazi, ali mogu biti korisni i u otopinama. Temelje se na mjerenju promjene frekvencije na ploči od kvarcnog oscilatora, a uzrokovane su adsorpcijom mase analita na oscilator.
  - Uređaj sa površinskim akustičnim valom: ovisi o izmjeni brzine širenja generiranog vala koji utječe na taloženje mase određenog analita.
5. MAGNETSKI SENZORI: temelje se na promjeni paramagnetskih svojstava analiziranog plina.
6. TERMOMETRIJSKI UREĐAJI: temelje se na mjerenju toplinskih učinaka neke specifične kemijske reakcije ili adsorpcije koja uključuje analit. U ovoj skupini učinak topline može se mjeriti na različite načine, primjerice u takozvanim katalitičkim sensorima vrućine reakcija izgaranja ili enzimskim reakcijama gdje se mjeri upotrebom termistora (temperaturno osjetljivi poluvodič na bazi keramike).
7. Druga fizikalna svojstva kao što su na primjer X-, $\beta$ -,  $\gamma$ - zračenje, može biti osnova za kemijski senzor koji se koristi za određivanje nekog kemijskog sastava.[9]

### 2.3. OPTIČKI SENZORI

Optički kemijski senzori su minijaturni uređaji koji mogu dati informacije o prisutnoj specifičnoj tvari, ionu ili čak kompleksnijim vrstama u stvarnom vremenu. Oni koriste optičke transdukcijske tehnike kako bi dobili informacije o analitu. Najčešće tehnike koje se koriste u optičkim kemijskim sensorima su optička apsorpcija i luminisencija, ali su razvijeni i senzori temeljeni na drugim spektroskopijama i optičkim parametrima, kao što su indeks loma i reflektivnost.[11] Kod optičkih kemijskih senzora, elektromagnetsko zračenje se koristi za generiranje analitičkog signala u transdukcijski element. Interakcija ovog zračenja s uzorkom se procjenjuje iz promjene određenog optičkog parametra i odnosi se na koncentraciju analita.

Optički kemijski senzor se općenito sastoji od faze kemijskog prepoznavanja (osjetilni element ili receptor) povezanog s elementom transdukcije. Receptor identificira parametar npr. koncentraciju danog spoja ili pH te daje optički signal proporcionalan veličini ovog parametra. Pretvornik prevodi optički signal kojeg proizvodi receptor, u mjerljivi signal pogodan za obradu. Selektivnost i osjetljivost, koja je osigurana sa strane prirode, korištena je u takvim sensorima često imobilizirajući biološki aktivne komponente kao što su enzimi i imunoglobulini, unutar receptor dijela samog senzora.



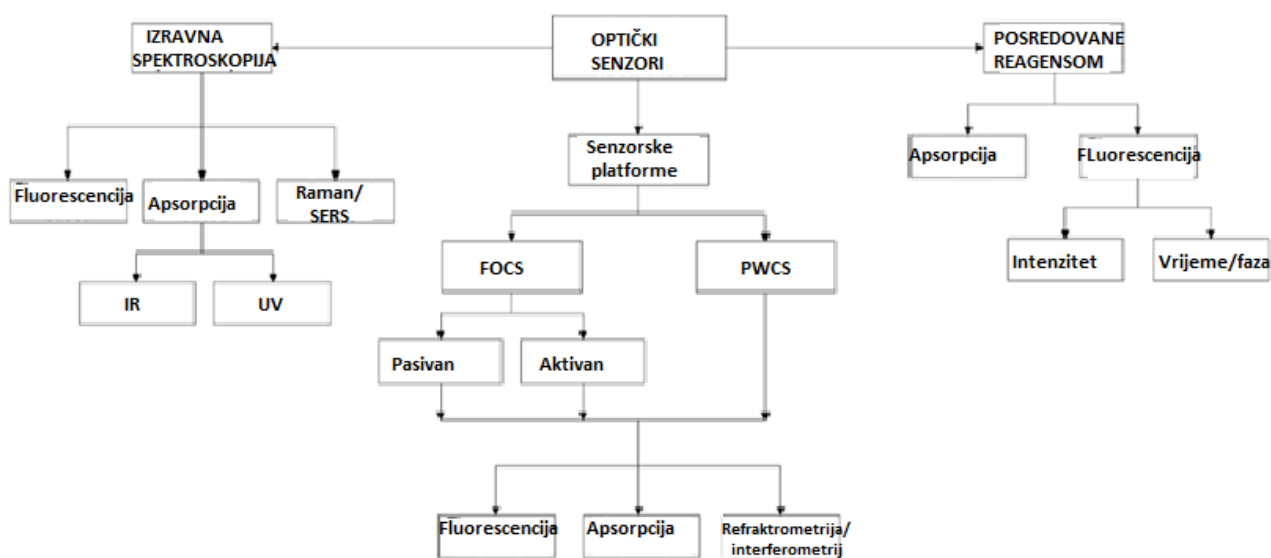
Slika 1.: Shematski prikaz sastava i funkcije optičkog kemijskog senzora [12]

Optički senzori mogu se temeljiti na različitim optičkim principima (apsorbancija , refleksija, luminiscencija, fluorescencija ), pokrivajući različita spektralna područja ( UV,VID, IR) pri čemu omogućavaju mjerenje ne samo intenziteta svjetlosti, nego i drugih srodnih svojstava kao što su životni vijek, indeks refrakcije , raspršenje, difrakcija i polarizacija. U odnosu na konvencionalne senzore bazirane na električnoj energiji, optički kemijski senzori imaju brojne prednosti kao što su selektivnost, imunitet na elektromagnetske smetnje i sigurnost tijekom rada sa zapaljivim i eksplozivnom spojevima. Također su i osjetljivi, jeftini i imaju mnogo mogućnosti. Optode ne zahtijevaju referentnu ćeliju, kao što je slučaj kod potenciometrije. [12]

Optičke senzore općenito možemo podijeliti na izravne senzore i senzore posredovane reagensom.

Kod izravnog optičkog senzora, analit se detektira izravno putem neke intrinzične optičke osobine kao što su apsorpcija ili luminiscencija.

Kod senzora posredovanih s reagensom, promjena optičkog odgovora srednjeg reagensa, obično molekule boje osjetljive na analit, koristi se za praćenje koncentracije analita. Ova tehnika je korisna posebno u slučaju kada analit nema prikladnu intrinzičnu optičku osobinu što je slučaj kod mnogih analita. [11]



Slika 2. Podjela optičkih senzora



### 2.3.1. OPTIČKA VLAKNA

Kod optičkih senzora svjetlosni signal pobude i svjetlo koje je rezultat interakcija s molekulama analita provodi se cilindričnim optičkim vlaknima ili planarnim svjetlovodima. Svjetlosni snop je, pri tome, u kontinuiranoj interakciji s dodirnim površinama dvaju medija različite optičke gustoće, odnosno različitog indeksa loma svjetlosti. Optičkim vlaknima i plošnim svjetlovodima prenosi se svjetlo na velike udaljenosti s minimalnim gubitkom intenziteta snopa. Smjer prenošenja se lako mijenja savijanjem optičkog vlakna pri čemu radijus savijanja mora biti znatno veći od valne duljine prenošenog snopa kako se ne bi ugrozilo načelo potpune unutarnje refleksije. U optičkim sensorima svjetlo se, od izvora pobudnog snopa i natrag do detektora povratnog snopa, optičkim vlaknima može prenijeti na velike udaljenosti, a to omogućuje udaljeno sensoriranje. To se čini kad optička ćelija (kiveta) mora biti udaljena od mjernog uređaja. To je za optičke senzore spektro(foto)metar koji sadrži izvor svjetla, monokromator, detektor i potrebni elektronički sklop. U sensorima s optičkim vlaknima i plošnim valovodima rabe se spektrometrijske tehnike koje su temeljene na apsorpciji, fluorescenciji, kemiluminiscenciji te drugim spektrometrijskim tehnikama.

Možemo ih podijeliti na:

- Unutarnje (intrinzične): interakcija s analitom se odvija unutar puta svjetlosnog snopa
- Vanjske (ekstrinzične) : interakcija se odvija izvan temeljnog optičkog snopa [13]

### 2.3.2. NAČELA OPTIČKE DETEKCIJE

Za primjenu senzora koristan je samo dio raspona spektroskopskih valnih duljina. Najčešći načini interakcije zračenja sa analitičkim uzorkom su:

- Apsorpcija
- Emisija (fluorescencija i fosforescencija)
- Refleksija i refrakcija

Međutim, najčešće primjenjivane metode pri optičkom mjerenju su one koje se temelje na apsorpciji svjetlosti ili svjetlosnoj emisiji. U usporedbi s metodama koje se temelje na apsorpciji, molekularna emisija (fluorescencija, fosforescencija i općenito govoreći, luminiscencija) je osobito važna zbog svoje ekstremne osjetljivosti i dobre specifičnosti. Osjetljivost metoda luminiscencije je oko 1000 puta veća od većine spektrofotometrijskih metoda. Također se mogu postići i niže granice detekcije za željene analite. Mjerenje intenziteta emisije je također popularno zbog potrebne instrumentacije koja je vrlo jednostavna i jeftina. Međutim, mjerenje intenziteta emitiranja svjetla ima i neke nedostatke u usporedbi s mjerenjima životnog vijeka emisija, u kojem se uzorak pobuđuje samo pomoću elektromagnetskog pulsa, a ne putem kontinuiranog osvjetljenja što je slučaj s metodama temeljenim na intenzitetu. Preciznost i točnost luminiscentne metode su pod utjecajem protoka intenziteta svjetla, osjetljivosti detektora, unutrašnjih efekata filtera, koncentracije indikatora, zamućenosti uzorka, tankoći osjetljivog sloja. Međutim, neki od tih problema mogu se umanjiti ili čak prevladati mjerenjem vremena trajanja luminiscencije umjesto intenziteta. Mjerenje životnog vijeka ima i neke nedostatke, a to su složenost instrumenata, visoki troškovi uz ograničeni broj dostupnih bojila indikatora koji pokazuju značajne promjene analita.

Drugi način smanjivanja problema povezanih s intenzitetom, kao i s načelima detekcije vremena trajanja je uporaba ratiometrijskih mjerenja. Ova tehnika koristi dualizirane ili dvostruke ekscitacijske indikatore ili mješavine dvaju luminofora koji pokazuju odvojene spektralne površine s različitim ponašanjem. Na primjer, umjesto apsolutnog intenziteta jednog vrha koristi se odnos dvaju fluorescentnih pikova. Senzori stoga obično sadrže referentnu boju. Prednost ovog pristupa je da faktori poput fluktuacije izvora pobude i

koncentracije senzora ne utječu na odnos između intenziteta fluorescencije indikatora i referentne boje.[12]

### 2.3.3. TEHNIKE IMOBILIZACIJE

Važan utjecaj na senzorske karakteristike ima i metoda za indikatorsku imobilizaciju u prikladnu polimernu matricu. Uobičajeno se primjenjuju sljedeće mogućnosti:

1. IMPREGNACIJA: indikator je imobiliziran u polimernoj matrici kroz fizičku adsorpciju, kemisorpciju ili elektrostatičko vezivanje. Tanki sloj polimera je umočen u zasićenu otopinu indikatora i otapalo se ostavi da isparava.
2. KOVALENTNO VEZANJE: indikator je kovalentno vezan za polimerni matriks. To se može postići:
  - a) odabirom indikatora koji sadrži funkcionalnu skupinu za kovalentno vezanje na polimer, koji je u isto vrijeme neosjetljiv na ciljani analit
  - b) polimerizacijom indikatora na određene monomere kako bi oblikovao kopolimer
3. „DOPING“: indikator je zarobljen u matrici tijekom procesa polimerizacije, gdje se indikator je
4. jednostavno dodaje polaznoj otopini polimera.

Kovalentna imobilizacija omogućava dobru stabilnost senzora (bez ispiranja, kristalizacije i isparavanja komponenti) i dulji vijek trajanja. Nedostatak je taj da kovalentno vezanje često smanjuje osjetljivost analita i produljuje vrijeme odziva senzora. Iako je tehnika impregnacije jeftina te se naširoko koristi, prije svega se upotrebljava za test trake i senzore plina zbog niske stabilnosti. „Doping“ je jedna od najčešće korištenih imobilizacija jer nije ograničena na određene indikatore i polimere. Stabilnost senzora bolja je u usporedbi s impregnacijom i još gore u usporedbi sa kovalentnim vezanjem. Vrijeme odgovora je bolje nego kod kovalentne imobilizacije. [12]

#### 2.3.4. IMOBILIZACIJA MATRICE

U većini optičkih senzora na bazi reagensa, reagens je imobiliziran u čvrstu matricu obično u obliku monolita ili tankog filma. Matriks služi za zadržavanje reagensa takvim kakvim je, da bude na raspolaganju analitu, a da je pritom nepristupačan efektu ispiranja. Dvije najčešće korištene matrice su sol-gel i polimerni materijali.

- SOL-GEL: proces sol-gel daje relativno dobru potpurnu matricu za imobilizaciju reagensa i boja osjetljivih na analit. Osnovni postupak uključuje hidrolizu i polikondenzaciju odgovarajuće otopine metalnog alkoksida da bi se proizvela porozna staklena matrica u kojoj je reagens enkapsuliran u nanometarskoj strukturi sličnoj kavezu i u kojem se molekule analita mogu difundirati. Svestranost procesa olakšava prilagodbu fizikalno-kemijskih svojstava materijala za optimiziranje senzora. Ključni sol-gel procesni parametri kao što su sol pH, tip prekursora i koncentracija, sadržaj vode i temperatura stvrdnjavanja mogu se podesiti tako da se dobiju materijali željene poroznosti i polariteta.

Standardni sol-gel materijali imaju neorganiziranu, amorfnu strukturu u kojoj difuzija analita može biti ograničena slučajnom mikroporoznosti strukture.

- POLIMERI: Polimeri pronalaze veliku upotrebu kao potporni materijali za širok spektar optičkih senzora. Imaju mnoge poželjne značajke i dobro se uspoređuju sa sol-gel matricama za većinu aplikacija. Dok polimeri ne moraju biti fotokemijski stabilni ili ispisivi kao sol-gelovi, neki polimeri su prikladniji od sol-gelova za primjenu pri visokoj temperaturi. Najrašireniji materijali su polistiren (PS), polivinil klorid (PVC), polimetilmetakrilat (PMMA), polidimetilsiloksani (PDMS) i politetrafluoroetileni (PTFE) i celulozni derivati kao što je etil celuloza. [11]

### 3.LITERATURNI PREGLED

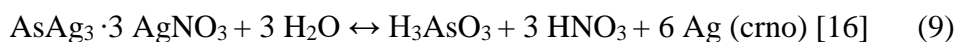
#### 3.1.METODA ZA SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE ARSENA

U svom radu Tahirović, i suradnici . razvili su jednostavnu i jeftinu metodu za određivanje arsena u niskom području ppb. Metoda je zasnovana na redukciji arsenita i arsenata u kiseloj sredini do plinovitog produkta, arsina i njegovoj reakciji sa živinim (II) bromidom. Živa (II) bromid je impregniran na čvrsti nosač, odnosno filter papir, a formiranje i detekcija žuto-smeđeg produkta je izvedena spektrofotometrijski. Za podešavanje kiselosti otopine je korištena amidosulfonska kiselina, dok je redukcija arsena izvršena pomoću natrijevog borhidrida. Validacija metode izvršena je pomoću standardnog referentnog materijala (SRM 2710) te interlaboratorijskom analizom sa ICP-MS. Granica detekcije razvijene metode je  $0,06 \mu\text{g As/dm}^3$  sa granicom kvantifikacije od  $0,2 \mu\text{g As/dm}^3$  .[14]

Za određivanje arsena korištene su različite vrste atomske spektroskopije. To su: plamena (FAAS), elektroplinska (GF AAS) te tehnika hidridnog generiranja u kombinaciji sa atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (HG AAS). Kao nedostatak, prve dvije metode imaju izražen efekt matriksa, iako GF AAS metodu karakterizira visoka osjetljivost sa granicom detekcije u sub- $\mu\text{g/dm}^3$  području koncentracije.[14] Efekt matriksa (u analitičkoj kemiji) predstavlja kombinirani učinak svih komponenti uzoraka koji nisu analit, na mjerenje količine.[15] HG AAS se danas koristi u obliku protočnog hidridnog generiranja kombiniranog sa tehnikom protočnog ubrizgavanja u određivanju arsena. Pomoću tehnike hidridnog generiranja se izbjegava efekt matriksa, te se snižava granica detekcije do  $0,25 \text{ mg/dm}^3$  . Određivanje anorganskog arsena je izvedeno u 6 M HCl , 5 M HCl, 8 M perkloratnoj kiselini.

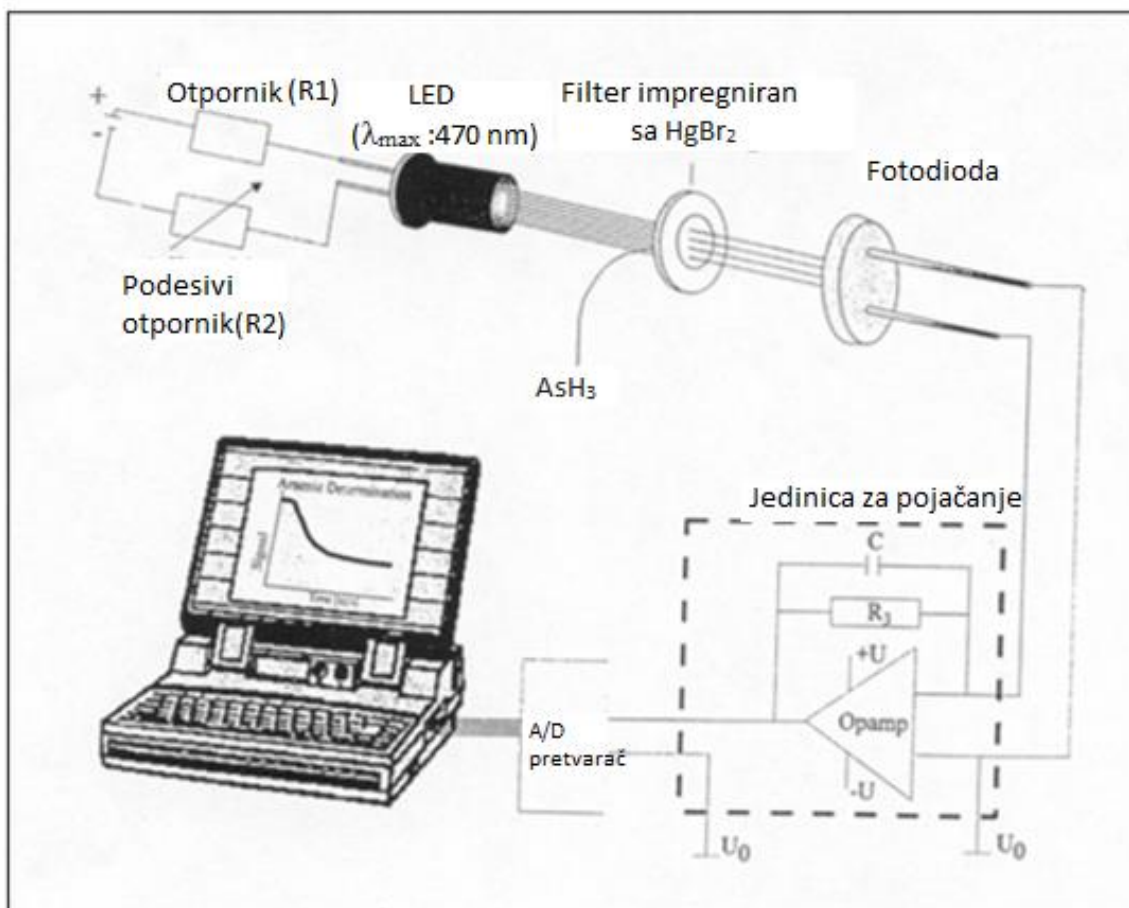
Navedena metoda zasnovana je na spektrofotometrijskom određivanju arsena redukcijom anorganskog arsena u otopini amidosulfonske kiseline s borhidridom i opričkoj detekciji obojenog molekulskog kompleksa koji nastaje kao rezultat reakcije arsina i živa (II) bromida koji je impregniran na filter papiru.

Reakcija predstavlja modifikaciju Gutzeitove reakcije koja se općenito koristi za kvalitativno određivanje arsena.[14] Navedena reakcija se temelji na redoks reakciji arsina i srebrovog nitrata pri čemu nastaje elementarno srebro, a može se prikazati preko dvije sljedeće jednadžbe:



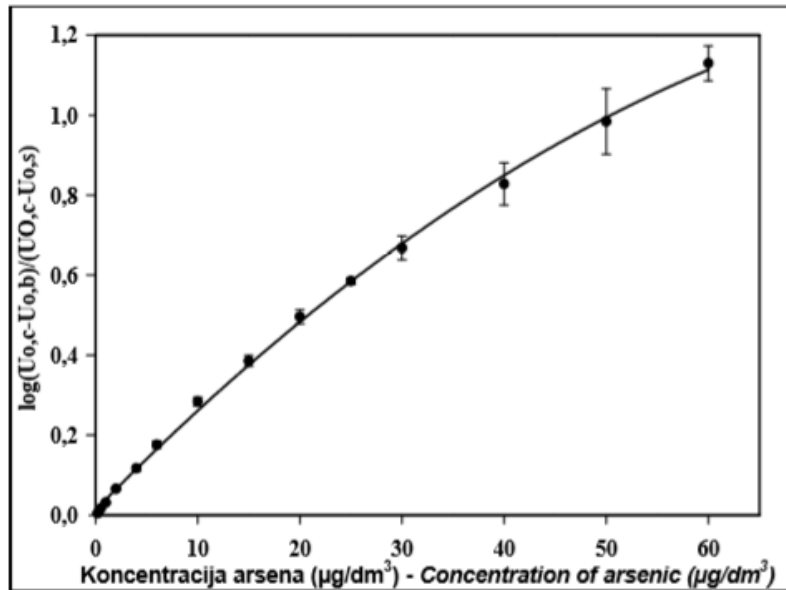
Metoda je primijenjena za određivanje arsena u uzorcima zemljišta nakon mineralizacije uzorka, a dobiveni rezultati su validirani interlaboratorijskom usporedbom rezultata uz primjenu druge analitičke metode (ICP-MS) , te upotrebom referentnog standardnog materijala .

U metodi spektrofotometrijskog određivanja arsena osnovni dio upotrijebljenog uređaja je detektorska ćelija koja sadrži svjetlosno emitirajuću diodu (LED,  $\lambda_{\text{max}}= 470 \text{ nm}$ ), fotodiodu ( $\lambda_{\text{max}}= 550 \text{ nm}$ ), filter papir impregniran živa (II) bromidom, koji su postavljeni linijski. Arsin koji je stvoren tijekom hidridnog generiranja prolazi kroz filter papir pri čemu stvara produkt žuto-smeđe boje. Intenzitet boje na papiru se detektira optički pomoću svjetlosno emitirajuće diode i fotodiode u prijenosnom modu. Fotodioda transformira intenzitet svjetlosti linearno u struju (fotostruja). Budući da je fotostruja u mikro i makro amperima, signal se mora pojačati prije digitalizacije. Nakon toga se signal prenosi kao napon do analogno-digitalnog pretvarača (ADC) pri čemu se dobiveni binarni podaci prenose do računala odgovarajućim softverom. Na slici 3. prikazana je postavka navedenog instrumenta. [14]



Slika 3.: Shema uređaja [14]

Traženi signal za kompletnu reakciju ( $\Delta U_{0,C}$ ) određen je mjerenjem signala sa otopinom standarda arsena u apsolutnoj vrijednosti analita od  $50 \mu\text{g}$ , a odgovarajući kalibracijski dijagram prikazan je na slici 4. Kalibracijski dijagram se može koristiti za kvantifikaciju arsena u cijelom ispitivanom koncentracijskom području sa prihvatljivom preciznošću, ali se najbolji rezultati očekuju u koncentracijskom području između  $0,2$  i  $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  arsena. To se može vidjeti na slici 5.

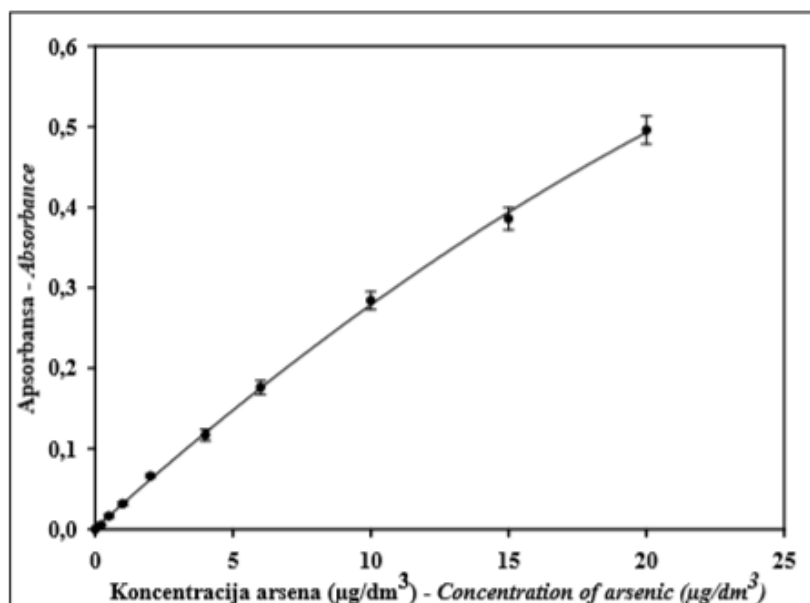


Slika 4. Kalibracijska krivulja predstavljena kao ovisnost apsorbancije o koncentraciji arsena [14]

Kalibracijska krivulja je dana za koncentraciju 0-20 µg/dm³

Granica kvantifikacije LOQ (najniža moguća mjerena koncentracija) je 0,2 µg As/dm³.

Granica detekcije LOD je određena pomoću standardne devijacije granice kvantifikacije i iznosi 0,06 µg As/dm³.



Slika 5. Kalibracijska krivulja za kvantifikaciju arsena do 20 µg/dm³ [14]



Prema statističkim proračunima moguće je reći da je metoda sa opisanim uređajem pogodna za određivanje arsena u tragovima u koncentracijskom području arsena između 0,2 i 20  $\mu\text{g As/dm}^3$ .

Točnost metode provjerena je analizom referentnog materijala i interlaboratorijskom analizom uzoraka ICP-MS metodom. Koncentracija arsena u uzorcima je određena pomoću vanjskih kalibracijskih krivulja. Test iskorištenja i efekt matriksa su ispitani metodom standardnog dodatka. Vrijednosti koncentracije arsena, koji su dobiveni analizom uzoraka ICP-MS metodom, upotrijebljeni su za izračunavanje postotka iskorištenja.

Dobiveni podaci ukazuju na odstupanja rezultata u dozvoljenim granicama za instrumente namijenjene za terenska određivanja. Prema koncentracijama arsena u ispitivanim uzorcima tla može se zaključiti kako se radi o kontaminiranom području s obzirom na visoke vrijednosti koncentracije mjernog sadržaja arsena.

### 3.2. OSJETLJIVI I SELEKTIVNI FLUORESCENTNI SENZOR ZA OTKRIVANJE ARSENA (III) U ORGANSKIM MEDIJIMA

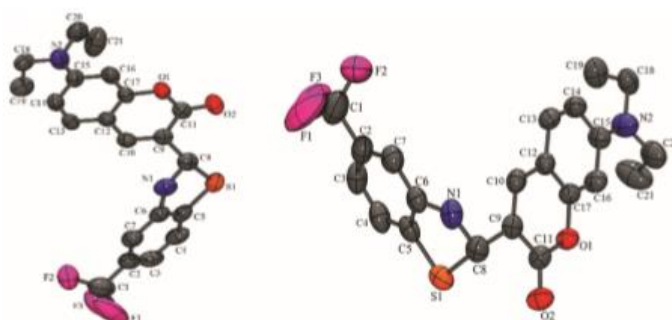
Budući da je kontaminacija arsenom vodeći ekološki problem, potrebno je stalno pratiti razinu tog toksičnog metaloida pouzdanim i jeftinim metodama. S obzirom da je trenutno prihvaćena gornja granica za arsen u vodi koja iznosi 10 ppb, potrebno je razviti vrlo osjetljive i selektivne metode detekcije.[17]

Ezeh, V.C. i Harrop, T.C. u svom radu razvili su metodu za otkrivanje arsena(III) u organskim medijima pomoću osjetljivog i selektivnog fluorescentnog senzora. U navedenoj metodi govori se o sintezi i karakterizaciji fluorescentne kemijske sonde. ArsnoFluor1 predstavlja prvi primjer kemosenzora za detekciju  $\text{As}^{3+}$  u organskim otapalima na 298K. AF1 pokazuje 25-struko povećanje fluorescencije u prisutnosti  $\text{As}^{3+}$  na  $\lambda_{\text{em}} = 496 \text{ nm}$  u THF, koji je selektivan za  $\text{As}^{3+}$  u odnosu na druge biološki relevantne ione poput  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ .

Instrumentalne metode kao što su fluorescencija rendgenskih zraka i atomske apsorpcije imaju izvrsnu osjetljivost. Međutim, za njih je potrebna opsežna priprema uzorka, a instrumenti su skupi za održavanje i rad. Detekcija fluorescencije omogućava brzo i jednostavno praćenje As iona za praćenje stanja okoliša. Senzori fluorescencije su široko primjenjivi za otkrivanje bioloških relevantnih analita kao što u  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  i NO. Međutim, takva metoda ne postoji za  $\text{As}^{3+}$ . Postoje neki biosenzori na bazi bakterija i peptida koji

pokazuju bioluminiscenciju u prisutnosti  $\text{As}(\text{OH})_3$ , ali je teško osmisliti bakterije za otkrivanje na potrebnim ppb. Na temelju toga, dizajnirana je mala molekulska sondica ArsenoFluor1 (AF1).

Kemijska struktura i čistoća AF1 potvrđena je sa  $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$  NMR, ESI-MS, UV-VIS fluorescencijom i kristalografijom X-zraka. Rendgenska struktura AF1 pokazuje specifične osobine koje daju uvid u fotofizičke osobine tog sustava. (slika 6.)

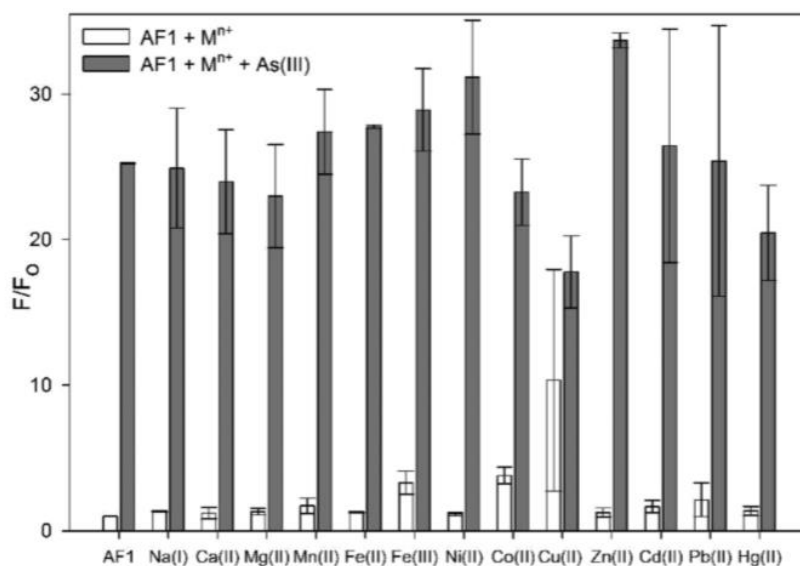
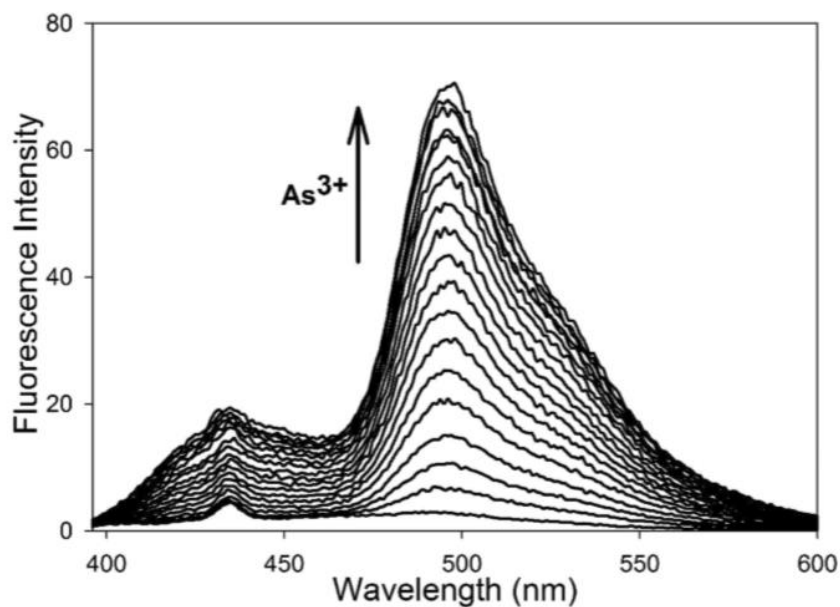


Slika 6. [17]

Optička svojstva AF1 otkrivaju široku apsorpcijsku traku centriranu na 385 nm u THF-u (tetrahydrofuran). Odgovarajuća maksimalna emisija fluorescencije na 496 nm pokazuje izuzetno niski kvantni prinos od 0,004 zbog djelotvornog gašenja pomoću tiazolin N para mehanizmom za prijenos fotoindukcije elektrona. Nekonjugirani AF1 u osnovi je nefluorescentan. Dodavanje  $\text{As}^{3+}$  dovodi do približno 25-strukog intenziteta fluorescencije AF1. Pomaci u maksimumu apsorpcije od 385 do 464 nm ukazuje na formiranje benzotiazola  $\text{C6-CF}_3$ . Stoga, AF1 djeluje kao učinkoviti OFF-ON fluorescentni senzor za  $\text{As}^{3+}$  u organskim medijima na 298K. Ograničenje detekcije određeno je mjerenjem  $[\text{As}^{3+}]$  koja je dala omjer signala. Ograničenje detekcije je procijenjeno na 0,53 nM (0,24 ppb).

AF1 je selektivan za  $\text{As}^{3+}$  nad konkurentskim ionima u THF. Također, AF1 je selektivan za  $\text{As}^{3+}$  preko zajedničkih prijelaznih metalnih iona prvog reda poput  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ .

Na slici 7. prikazani su fluorescentni odgovori 0,45  $\mu\text{M}$  otopine AF1 u prisutnosti deseterostrukog viška raznih metalnih iona.



Slika 7. Fluorescentni odgovori 0,45  $\mu\text{M}$  u THF pri 298K ( $\lambda_{\text{ex}}=385\text{ nm}$ ) [17]

Dizajnirani kemodosimetrijski spoj, AF1 je sintetiziran i potpuno karakteriziran pomoću različitih spektroskopijskih i strukturnih metoda. Ovaj spoj pokazuje prvi selektivni i osjetljivi senzor na fluorescenciju za  $\text{As}^{3+}$  katione u organskom mediju i okolnim uvjetima kako bi se dobio benzotiazolski spoj C6-CF<sub>3</sub>. Ova metoda je povoljna u odnosu na uobičajene As-senzorske strategije kao što je Gutzeitova kolometrijska tehnika, koja je daleko manje osjetljiva (visoki ppb) te zahtjeva uporabu i stvaranje toksičnih kemikalija. [17]

### 3.3.FUNKCIONALIZIRANE NANOČESTICE ZLATA ZA OTKRIVANJE ARSENA U VODI

Različite analitičke tehnike kao što je elektrotermalna atomizacijska atomska apsorpcijska spektroskopija (ETAAS) , hidridna proizvodnja povezana s atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (HG-AAS) , ili povezana s atomskom fluorescentnom spektroskopijom (HG-AFS) , masena spektrometrija s induktivno spregnutim plazmom, ICP-MS, određene elektrokemijske metode i spektrofluorimetrija korištene su za određivanje arsena na niskim razinama. Ipak, cilj je bio razviti jednostavnu i jeftinu metodu za određivanje arsena u uzorcima vode na niskim koncentracija arsena pomoću AuNPs (zlatne nanočestice) i VIS spektroskopije kao tehnike detekcije.

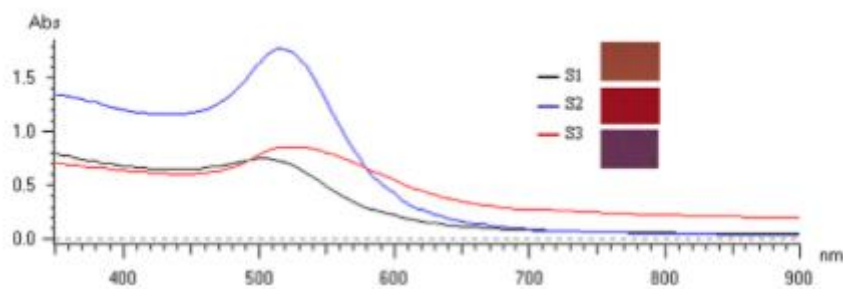
Korištenje nanomaterijala povećalo se u mnogim područjima zbog svojih optičkih, elektronskih, magnetskih i katalitičkih svojstava. Ti materijali uključuju i zlatne nanočestice (AuNPs) koje se koriste kao senzorski materijal zahvaljujući svojoj veličini i obliku koji su povezani sa njihovim optičkim svojstvima. Valna duljina apsorpcije AuNPs ovisi o raznim čimbenicima, veličini, obliku i indeksu loma te stoga promjene tih svojstava mogu dovesti do kolorimetrijskih promjena. Također, zbog svojstava površine AuNP moguće je povezivanje različitih funkcionalnih skupina.

Jedna od primjena AuNPs senzora, koja je temeljena na promjenama boja koje proizvodi AuNPs agregacija, otkrivanje je metalnih iona. Kao glavni čimbenici koji utječu na selektivnost i osjetljivost tih senzora navode se veličina i koncentracija AuNP-a, priroda molekule za prepoznavanje elemenata, pH, ionska jakost, otopina pufera te temperatura.

Promjena boje koju proizvodi agregacija funkcionalnih AuNPs omogućava otkrivanje arsena na niskim razinama. Rominguez-Gonzalez, R., Gonzalez Varela, L. i Bermejo-Barrera, P. su u svom radu razvili jednostavan, jeftin i brz analitički postupak za određivanje arsena uporabom funkcionaliziranih nanočestica zlata (AuNPs) i VIS spektrometrije kao tehnike detekcije.

Proučeno je tri različita postupka sinteze za dobivanje AuNP i dva različita načina funkcionalizacije.[18]

Vidljivi apsorpcijski spektri su dobiveni u području od 400 do 900 nm za čestice iz tri postupka sinteze. Na slici 8. prikazan je apsorpcijski spektar u kojem možemo uočiti maksimalnu valnu duljinu plazmanskog pojasa i boju.



Slika 8. VIS apsorpcijski spektar [18]

Korelacija između smanjenja signala apsorpcije i koncentracije arsena je bila dobra u intervalima od 2-20 mg/dm<sup>3</sup>, a ponovljivost, koja je izražena kao prosjek RSD (%), dobivena je za različite koncentracije arsena te je iznosila 0,6%. Ograničenja detekcije i kvantizacije su iznosila 2,5 i 8,4 mg/dm<sup>3</sup>, a ta ograničenja su dovoljna za otkrivanje vrijednosti smjernica Svjetske zdravstvene organizacije od 10 mg/dm<sup>3</sup>. [18]

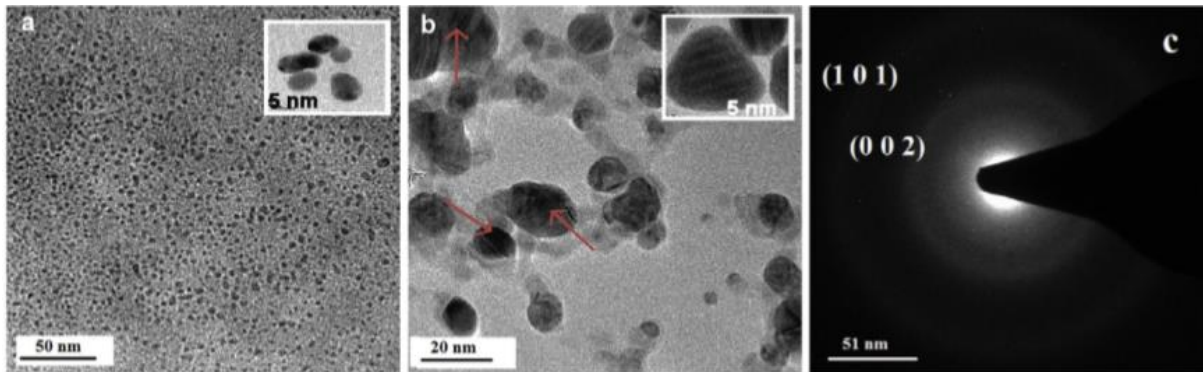
### 3.4.METODA DETEKCIJE ARSENA (III) POMOĆU NANOKOMPOZITNOG (C-Au-BSA) OPTIČKOG SENZORA

Babu, P.J. i Doble M. razvili su metodu detekcije As(III) iz zagađenih izvora, kako niskih tako i visokih koncentracija. Pomoću zlatnih nano čestica (Au NP) obloženih ugljikovim nano točkicama (C-točkicama) u kombinaciji sa goveđim serumskim albuminom (BSA). AuNP se općenito može sintetizirati korištenjem biljnih ekstrakata i drugih bioloških metoda, međutim, ovdje su C-točkice korištene kao sredstvo za redukciju i stabilizaciju za sintezu AuNP. Navedena metoda uključuje dva koraka:

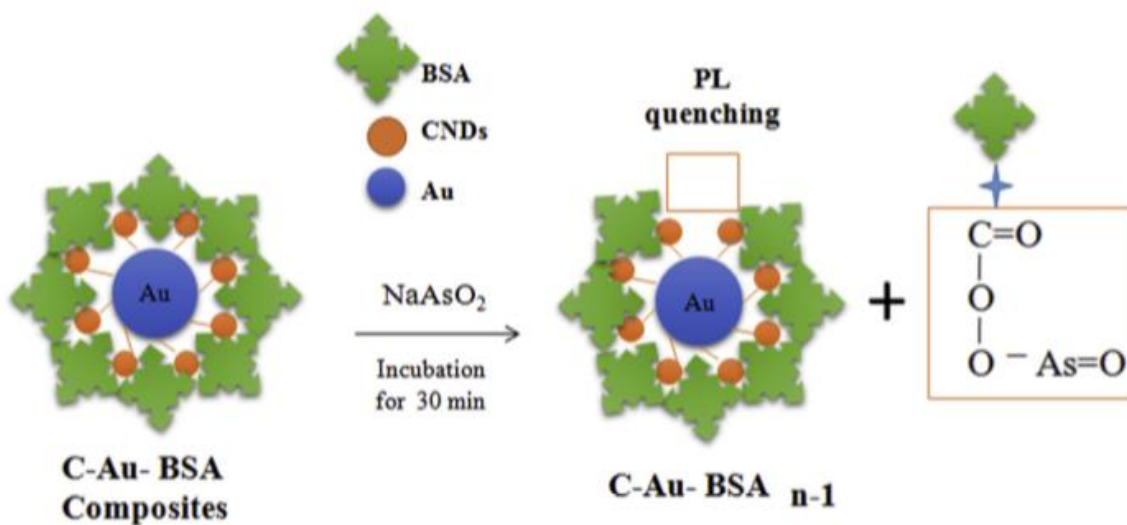
1. sinteza kompozita ugljik-zlato (C-Au)
2. zatvaranje BSA na kompozitu C-Au kako bi nastao kompleks C-Au-BSA

U ovom kompleksu, C-Au i BSA djeluju kao donori energije i akceptori energije. Na slici 7. prikazane su C-točkice i C-Au kompozit. Spektri fotoluminiscencije (PL) navedenog kompleksa (C-Au-BSA) variraju u prisutnosti As(III) te se s toga mogu upotrijebiti za detekciju količine navedenog metala. U ovom optičkom senzoru, BSA djeluje kao senzorski materijal, a predložena metoda se može koristiti za otkrivanje As(III) pri niskim i visokim

koncentracijama. BSA se može pričvrstiti na površinu C-Au kompozita i povećati fotoluminiscentnu učinkovitost. As(III) se može kombinirati sa BSA i ukloniti ga iz C-Au kompozita kako bi se smanjila učinkovitost PL. Slika 8. prikazuje probni mehanizam PL zaustavljanja od As(III). [19]



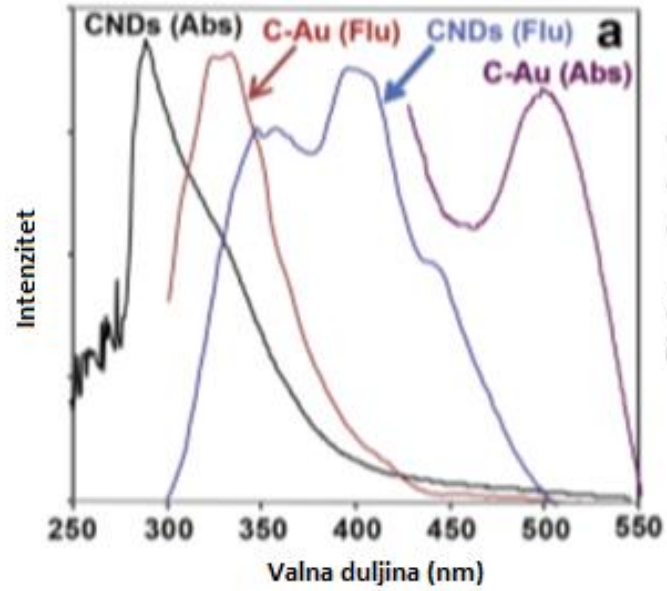
Slika 7. a) C-točke; b) C-Au kompozit (oznake sa strjelicama označavaju adsorpciju C-točkica na AuNP kako bi se formirao C-Au kompozit); c) C-točke [19]



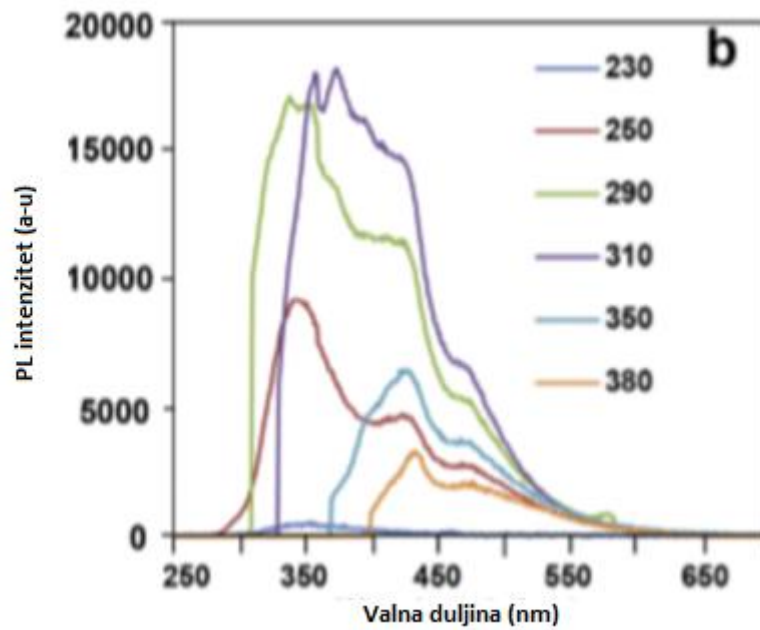
Slika 8. Probni mehanizam PL zaustavljanja od As(III) [19]

Prilikom navedenih mjerenja, uočena je jaka optička apsorpcija u UV području pri 280 nm, što ukazuje na stvaranje C-točaka. Formiranje C-Au kompozita se potvrđuje vizualno jer se boja reakcijske smjese mijenja od žute do rubinsko crvene boje. Također, oštar vrh površinske plazmonske rezonancije (SPR) primijećen je na 530 nm (slika 9.), a potvrđuje nastanak C-Au kompozita. Fotoluminiscencijska (PL) svojstva C-točaka i C-Au kompozita su vidljiva iz fluorescencijske spektroskopije nakon pobude na 280 nm. Također je fotoluminiscencijsko

(PL) svojstvo sintetiziranih C-Au kompozita zapaženo na različitim valnim duljinama u rasponu od 230 nm do 380 nm, s maksimumom na 310 nm. (slika 10.)



Slika 9. Apsorpcijski i PL emisijski spektri C-točaka i C-Au kompozita [19]



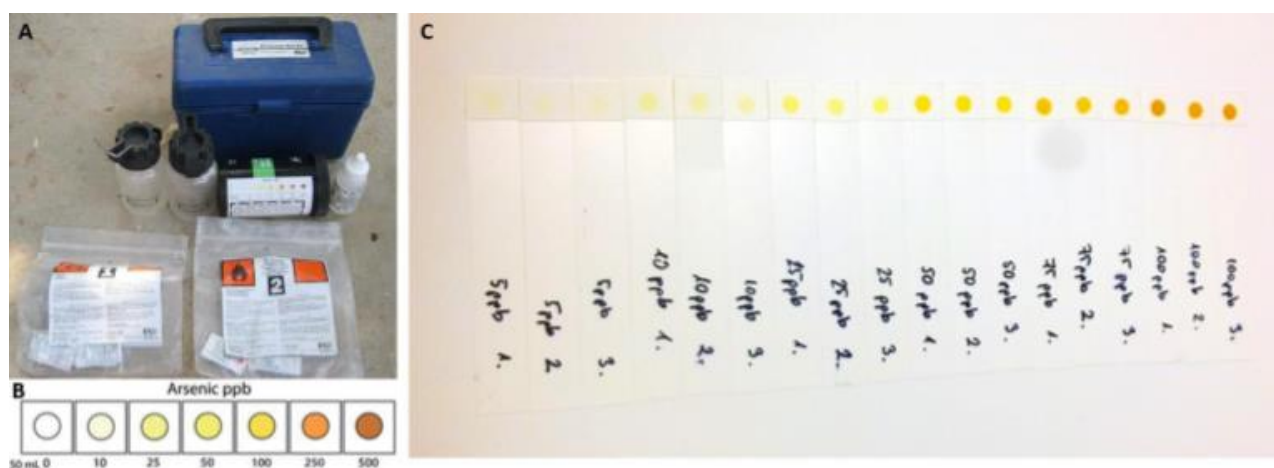
Slika 10. PL C-Au kompozita na različitim valnim duljinama [19]

Na temelju mjerenja, utvrđeno je da koncentracija arsena (III) u vodi iznosi 15 ppm. Vrijedno je napomenutu kako navedena metoda pokazuje izvrsnu osjetljivost pri nižim granicama detekcije, na primjer 0,004 i 0,0006 ppb (za niske i visoke koncentracije) prilikom određivanja As(III). Također, metoda je ekološki prihvatljiva, prijenosna i troškovno isplativa za detekciju niskih i visokih koncentracija As(III) u kontaminiranom tekućem mediju.

Granica detekcije bila je veća (niska koncentracija,  $R2 = 0,96$  s osjetljivošću 0,004 ppb, visoka koncentracija,  $R2 = 0,98$  s osjetljivošću 0,0002) u usporedbi sa drugim tehnikama. Tako se ova metoda može primijeniti za određivanje niskih i visokih koncentracija, kao i sedimentnih razina As(III) [19]

### 3.5.UTJECAJ POVIŠENE TEMPERATURE UZORKA VODE NA IZVEDBU POSEBNO RAZVIJENOG KOLORIMTRIJSKOG SENZORA ZA ARSEN

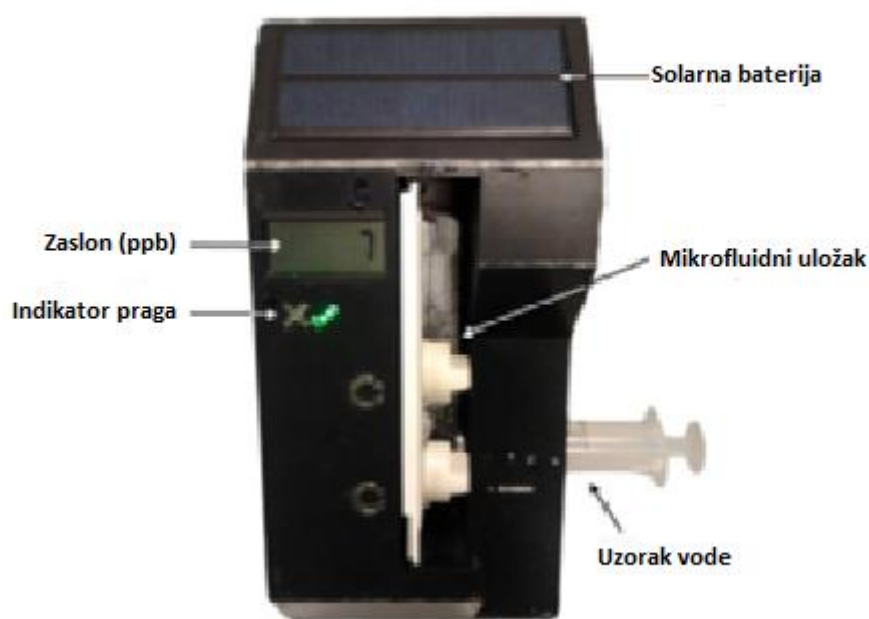
U svom radu, Nagy, P., Bonyar, A. i Harsanyi, G. predstavili su posebno razvijeni kolorimetrijski uređaj za detekciju arsenovog iona u vodi za piće. Kolorimetrijske metode koje koriste razne reagense nude jednostavan ekonomski način za određivanje koncentracije arsena, a neke od njih su već dostupne kao terenski setovi za ispitivanje. (slika 11.) Međutim, rad takvih setova bi i dalje mogao biti kompliciran za obične korisnike koji nisu obrazovani, tako da razvoj jednostavnog uređaja s ugrađenom, automatskom procjenom može biti korisna prednost, posebno za zemlje u razvoju, gdje je zagađenost vodenih sustava arsenom najteža.





Slika 11. (A) arsenov terenski set sa svojim reagensima; (B) referentna serija boja koju daje proizvođač za usporedbu rezultata; (C) fotografija niza eksperimentalnih rezultata kalibracije izvedene u triplikatu korištenjem originalne reakcijske posude i izvornih reagensa[20]

Uređaj koristi standardne reagense, koji se koriste u setovima za ispitivanje arsenskih polja, u svom prilagođenom mikrofluidnom sustavu. Istražuje se učinak povećane temperature uzorka vode na kinetiku i performanse uređaja kako bi se smanjilo vrijeme potrebno za mjerenja. Na slici 12. prikazan je razvijeni kolorimetrijski uređaj za otkrivanje arsena korišten u eksperimentu.



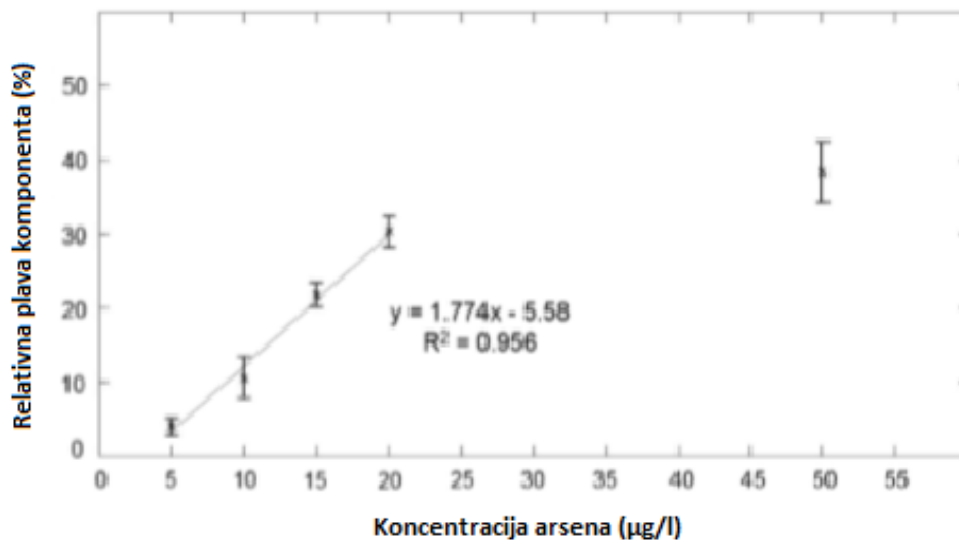
Slika 12. Specijalno razvijeni kolorimetrijski uređaj za otkivanje arsena[20]

Navedeni razvijeni uređaj izračunava koncentraciju arsena u uzorku određivanjem RGB (*engl. red, green, blue*) vrijednosti boje za digitaliziranu sliku test trake, a zatim izračunava relativni udio plave komponente. Crvene, plave i zelene komponente izračunavaju se sažimanjem vrijednosti piksela na lokaliziranom obojenom području.

Kako bi se odredio odnos između relativne plave komponente izračunate RGB vrijednosti i koncentracije arsena u uzorku, provedeno je eksperimentalno mjerenje kalibracije.

Kalibracijsko mjerenje provedeno je u triplicatima pomoću originalne reakcijske posude i izvornih reagensa.

Novi uređeni kolorimetrijski uređaj pokazao je sposobnost mjerenja koncentracije arsena u uzorcima pitke vode. Kako bi se smanjilo vrijeme mjerenja, ispitan je utjecaj povišenih temperatura uzoraka vode te je utvrđeno da vrijeme pojave točke infleksije u kinetičkim krivuljama korelira sa koncentracijom arsena. Međutim, zbog svoje visoke devijacije nije uključeno u evaluacijski proces. Uređaj je pokazao linearan odgovor za koncentracije arsena u rasponu od 5-20  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  (ppb) (slika 13.)



Slika 13.[20]

Na temelju dobivenih rezultata, može se zaključiti da je pomoću navedenog uređaja moguće odrediti približnu koncentraciju arsena u uzorku vode s mogućom vjerojatnošću te je moguće pouzdano razlikovati pitku vodu na temelju smjernice WHO od  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Blagi nedostatak ove metode je taj što traje 60 minuta kako bi se postigli pouzdani rezultati u relevantnom koncentracijskom području pri općenito prisutnim temperaturama okoline pitke vode. [20]

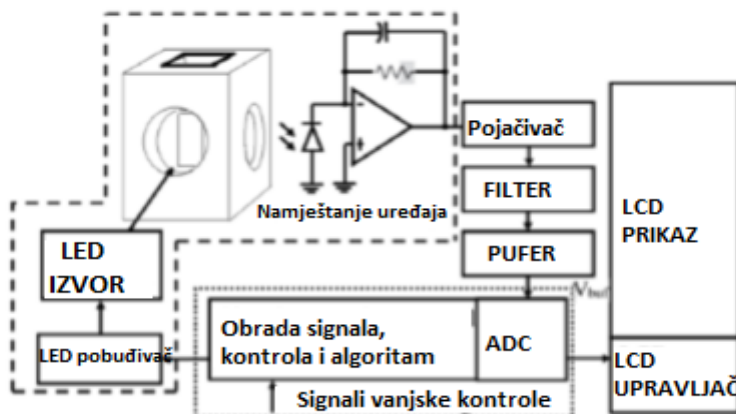
### 3.6..NOVO FLUOROMETRIJSKO BIO-OČITAVANJE KOJE SE BAZIRA NA SISTEMU DETEKCIJE ARSENA ZA PODZEMNE VODE

Koncentracija arsena u podzemnoj vodi varira u različitim bunarima. Testiranje milijuna bušotina zahtijeva jednostavnu, prijenosnu i nisku cijenu terenskog seta za praćenje razine arsena na rutinskoj osnovi. Razvijeno je više terenskih setova za navedenu svrhu kako bi se identificirali nesigurni bunari.

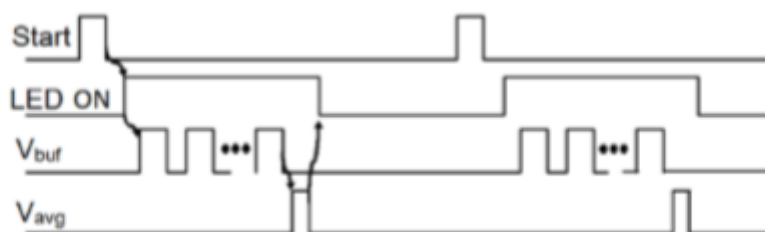
Biosenzor je samostalni integrirani uređaj koji može pružiti specifične kvantitativne ili semikvantitativne analitičke informacije korištenjem biološki prepoznatljivog elementa koji je u izravnom prostornom kontaktu sa pretvornikom. Napredak u genetskom inženjerstvu omogućilo je korištenje živih, netaknutih mikrobnih stanica koje predstavljaju biološko biće u biosenzorima. Takvi spojevi sadrže dva povezana genetska elementa: senzorski element i dopisnički gen.

Za razliku od klasičnih analitičkih kemijskih protokola, biosenzori otkrivaju biološki dostupnu frakciju metala u uzorku. Kada su metalni ioni poput arsena istaloženi, postaju biološki nedostupni. Dakle, svaka varijacija pH od 7,0 u uzorcima uzrokovala je smanjenje razina fluorescencije i stoga je pH 7,0 izabran kao optimalni pH za mjerenja uzorka.

Gudlavalleti, R.H i suradnici predložili su u svom radu svjetlosni uređaj koji obuhvaća pobudni izvor biosenzora, fotodiodu i pripadajući analogni krug. Svjetlosni uređaj s tri ortogonalna otvora upotrijebljen je za zatvaranje svjetleće diode (LED), mjesta sa kivetom, optičkog filtra i foto detektora IC. U sredini uređaja, od vrha nalazi se cijev s pravokutnim poprečnim presjekom od plastike koji sadrži prikladno inkubirani EGFP biosenzor (*engl.Enhanced green fluorescent protein*) za učinkovito spajanje izvora i detekciju svjetla. Kako bi se izbjeglo miješanje stimulirajuće plave svjetlosti s generiranim zelenim svjetlom, postavljen je optički filter između uzorka i IC. Da bi se smanjio gubitak zelenog optičkog signala, IC se nalazi u neposrednoj blizini filtra. Omjer svjetlosnog signala (SNR) povećava se bojanjem dvije strane kivete tako da je maksimalna količina zelene svjetlosti usmjerena da prođe kroz optički filter. Ovdje se signal odnosi na generirani fluorescentni optički signal i šum je svojstven uređaju bez obzira na to je li uzorak smješten unutar ili ne. Na slici 14.(a) prikazan je funkcionalni blok dijagram sustava za detekciju arsena dok slika 11.(b) prikazuje vremenski dijagram sustava tijekom pobude i hvatanja signala.[21]



(a)



(b)

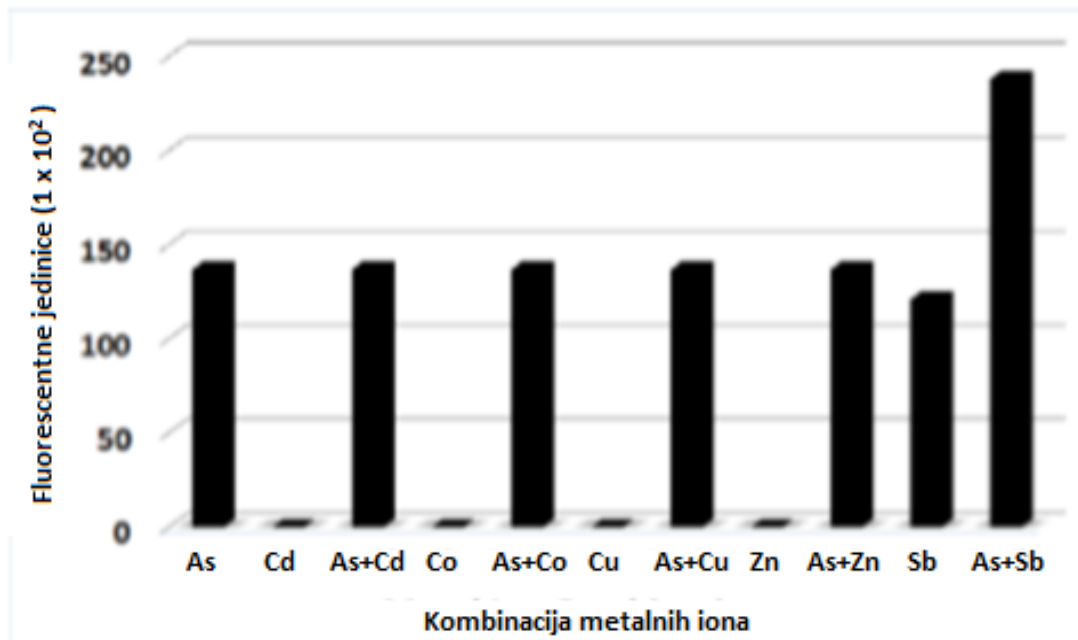
Slika 14. (a) funkcionalni blok dijagram za detekciju arsena,

(b) vremenski dijagram sustava tijekom pobude i snimanja signala[21]

U ovoj metodi, plava svjetlost na 480 nm pobuđuje EGFP da proizvodi zeleni fluorescentni signal proporcionalan koncentraciji arsena. Razvijeni uređaj uključuje kompaktan ugrađeni sustav za mjerenje signala fluorescencije pomoću svjetlosnog senzora, programabilnih kontrolera i zaslona tekućeg kristala kako bi se pokazala odgovarajuća koncentracija arsena u ppb.

U prirodi se ciljani metal obično nalazi u kombinaciji s drugim metalnim ionima, koji mogu uzrokovati nespecifičnu indukciju fluorescencije ili smanjiti indukciju fluorescencije pomoću ciljnog analita. Da bi se ispitala specifičnost biosenzora, 200 ppb Cd, Co, Cu, Zn ili Sb je bilo dodano samo ili u kombinaciji sa As u zasebnim setovima za analizu te su izmjerene razine fluorescencije. Rezultati prikazani na slici 15. pokazuju da sami Cd, Co, Cu ili Zn nisu

izazvali fluorescenciju niti su utjecali na fluorescenciju induciranu arsenom što ukazuje na to da ti ioni ne mogu izazvati fluorescenciju ili utjecati na razinu fluorescencije koju generira As(III). [20]



Slika 15.[21]

Međutim, kada su dodane ekvimolarne koncentracije (200 ppb) As i antimona (Sb), utvrđeno je da su razine fluorescencije gotovo dvostruke, što ukazuje na sinergistički učinak na aktivnost. U svim ispitivanjima maksimalna devijacija dobivena na svakoj razini koncentracije je  $\pm 1$  ppb.

Ekološki prihvatljivi i niski troškovi po testu korisni su za sustav koji je razvijen za otkrivanje niske razine arsena u pitkoj vodi. Genetski poboljšani GFP (engl. *green fluorescent protein*) poznat kao EGFP (engl. *Enhanced green fluorescent protein*) korišten je kao biosenzor, koji se koristi za otkrivanje ne stvara nikakav toksični ostatak / nusprodukt, stoga je ekološki prihvatljiv. Generirajuća fluorescencija linearno je proporcionalna koncentraciji arsena prisutnih u uzorku i nije pod utjecajem drugih iona u vodi. Otkrivena koncentracija As u ppb razini, po prvi je put prikazana numerički. Nakon pravilne inkubacije, vrijeme testiranja za svaki uzorak iznosi oko 15 sekundi. S 9 V baterija, efektivno radno vrijeme sustava je 10 sati i time se može testirati 2500 uzoraka bez zamjene / punjenja baterije.

Eksperimentalni podaci pokazuju da sustav može detektirati u rasponu od 5 do 100 ppb. Donja granica detekcije za ovaj biosenzor bila je 0,1 ppm, a gornja granica detekcije bila je 1,0 ppm i zahtijevala je rast stanica preko noći i inkubaciju od 30 minuta računajući na ukupno vrijeme detekcije od 12,5 sati.[21]

### 3.7. 3 D LOKALIZIRANI BIOSENZOR REZONANCIJE POVRŠINSKOG PLAZMONA ZA PROUČAVANJE TROVALENTNOG ARSENA VEZANJEM NA AesA ATPaze

Rezonancija površinskog plazmona donijela je revolucionalnu promjenu in vitro studija bioloških i biokemijskih procesa zbog svoje sposobnosti mjerenja iznimno malih promjena u indeksu refrakcije površine (RI). Strategije zasnovane na plazmanskim nanočesticama korištene su kako bi se poboljšala osjetljivost za različite primjene, kao što su dijagnoza bolesti, analiza okoliša, sigurnost hrane i otkrivanje kemijskih prijetnji. Plazmonske nanočestice su čestice čija gustoća elektrona može biti povezana s elektromagnetskim zračenjem valnih duljina koje su daleko veće od čestica zbog prirode dielektričnog metalnog sklopa između medija i čestica. Teoretski, SPR (engl *Surface Plasmon Resonance*) se može inducirati samo u slobodnim elektronskim metalima, npr. Au, Ag i Cu, zbog interakcije površinskih elektrona s elektromagnetskim valom. Potkraj devedesetih godina, nekoliko istraživačkih skupina počelo je istraživati sheme za razvoj lokaliziranih biosenzora rezonancije površinskog plazmona (LSPR) pomoću nanočestica plemenitih metala.

Kada je elektromagnetski val usmjeren na metalnu nanočesticu, na površini se javlja inducirana oscilacija slobodnih elektrona, što rezultira karakterističnim ekstinkcijskim spektrom koji ovisi o vrsti metala, veličini i obliku nanočestica, udaljenosti međučestica i najvažnije, RI okolnog medija. Kompozicijske i konformacijske promjene unutar okolnog dielektričnog medija u blizini nanočestice može se stoga otkriti kao pomak u ekstinkcijskom spektru. LSPR spektroskopija djeluje na način koji je analogan SPR da potiče ekstinkcijski spektar, međutim, elektromagnetsko polje LSPR propada u mnogo manjoj duljini nego u SPR, što daje značajan porast osjetljivosti LSPR senzora. U bakterijama, geni za otpor arsenu, obično se nalaze u arsenskim (ars) operonima. Jedan takav operon, ars operon plazmida R773, rezultira otpornosti na trovalentne i peterovalentne soli metaloida arsena i antimona u stanicama *E.coli*. Operon ima pet gena.

Liu, C. i suradnici C. navode 3D hidrogel-nanočestični kompozitni integrirani površinski rezonantni (SPR) senzor. Novi sastavljeni supstrat razvijen je postupkom radikalne kopolimerizacije da bi se dobio vrlo osjetljivi tankoslojni film na bazi hidrogela koji posjeduje specifična vezna mjesta za ciljane analite. Prvotno su nanočestice zlata, modificirane amino skupinom, bile kovalentno vezane za monomer akrilne kiseline. Nakon toga, monomeri akrilne kiseline (AAc) povezani s N-izopropil-akrilamidom (NIPAAm) i AuNP-om slučajno su kopolimerizirani metodom "presađivanja" u prisutnosti inicijatora i umreživača na površinu senzora. Upotrijebljene su tehnike karakterizacije površina za procjenu debljine i sastava hidrogel-nanočestičnog filma. Osjetilna platforma korištena je za proučavanje kinetike vezanja i konformacijske promjene ArsA ATPaze kao posljedice vezanja trovalentnog arsena u različitim uvjetima. ArsA, katalitička podjedinica ArsAB arsenita (As (III)) koja translocira ATPazu, jedan je od pet proteina koji je kodiran arseninskim (ars) operonom plazmida R773 u stanicama *Escherichia coli*, koji daje otpornost na trovalentne i pentavalentne soli od metaloidnog arsena. SPR mjerenja pokazuju da senzori obloženi 3D hidrogel-nanočesticama pokazuju veću osjetljivost od onih dvodimenzionalnih senzora uklopljenih u AuNP. Vezivanje As (III) u ArsA uvelike je olakšano prisutnošću magnezijevog iona i ATP.

U navedenoj metodi, povećanje osjetljivosti od 7 puta je postignuto za mjerenje promjena u rasponu indeksa loma pomoću LSPR spektroskopije. 3D hidrogel matrica djeluje kao molekularna spužva kako bi se povećala sposobnost apsorpcije analita. Ona također omogućuje specifičnost, prilagodljivu veličinu porozne strukture i udaljenost između zrnaca. Također je pokazana sposobnost ArsA ATPaze za specifičnim vezanjem ArsD metallochaperona bez prisutnosti As(III) i MgATP, što dokazuje postojanje strukture ArsA-ArsD kompleksa. Primijenjen je i 3D LSPR senzor za proučavanje kinetike vezanja sustava za detoksikaciju arsena pronađenih u *E.coli*. Rezultati ukazuju da prijenos As (III) iz ArsD u ArsA ovisi o vezanju i hidrolizi MgATP. Sveukupno, ova metoda predstavlja novu kombinaciju visoko apsorptivnog polimera sa AuNPSom za poboljšanu LSPR spektroskopiju. LSPR senzor dobiva podatke o kinetici u realnom vremenu za daljnje razumijevanje biokemijskog procesa. Fleksibilnost ove osjetilne platforme za smještaj različitih liganada pruža praktičnu strategiju za otkrivanje i kinetičko proučavanje drugih biomolekula.[22]

## 4.ZAKLJUČAK

Kontaminacija arsena u pitkoj vodi glavni je i ozbiljan globalni problem. Čak i u nižim koncentracijama, pokazalo se da je arsen osjetljiv na mozak, trajnu i kognitivnu disfunkciju. Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) predložila je da maksimalna granica onečišćenja arsenom u vodi za piće bude 10 ppb. Na temelju toga, znanstvenici žele razviti jednostavan, pouzdan i osjetljivi senzor koji može biti koristan u redovitom praćenju te otkrivanju arsena u pitkoj vodi, prehrambenim proizvodima i okolišu.

U ovom radu predstavljeni su neki od razvijenih metoda određivanja arsena pomoću optičkih senzora te optičkih biosenzora.

Kao jedna od razvijenih jednostavnih metoda detekcije arsena u niskom području ppb predstavljena je metoda za spektrofotometrijsko određivanje arsena temeljena na optičkoj detekciji obojenog molekuskog kompleksa. Navedena metoda omogućava određivanje arsena u tragovima u koncentracijskom području između 0,2 i 20  $\mu\text{g As/dm}^3$  uz granicu detekcije koja iznosi 0,06  $\mu\text{g As/dm}^3$ .

Kao učinkoviti senzor za određivanje arsena u organskim medijima, dizajnirana je mala molekulska sondica koja djeluje kao osjetljivi selektivni fluorescentni senzor. Ograničenje detekcije navedene metode procijenjeno je na 0,24 ppb.

Jednostavan, jeftin i brz analitički postupak određivanja arsena u uzorcima vode na niskim razinama omogućeno je i metodom pomoću zlatnih nanočestica (AuNPs) i VIS spektroskopije. Zlatne čestice se koriste kao senzorski materijali uz mogućnost vezivanja različitih funkcionalnih skupina. Navedena metoda navodi granicu detekcije od 20,5  $\text{mg/dm}^3$  te granicu kvantifikacije od 8,4  $\text{mg/dm}^3$ .

Detekciju arsena iz zagađenih izvora niskih i visokih koncentracija omogućuju i zlatne nanočestice obložene ugljikovim nano točkicama u kombinaciji sa goveđim serumskim albuminom (BSA). Navedena metoda pokazuje i izvrsnu osjetljivost na nižim granicama detekcije, ekološki je prihvatljiva te je troškovno isplativa za detekciju niskih i visokih koncentracija As(III) u kontaminiranom mediju.

Novi posebno razvijeni kolorimetrijski uređaj pokazao je sposobnost određivanja koncentracije arsena u uzorcima pitke vode, a linearni odgovor za koncentracije arsena dobiven je u rasponu od 5-20  $\mu\text{g/dm}^3$  (ppb) što ukazuje na mogućnost navedenog uređaja za



određivanje približne koncentracije arsena. Kao nedostatak, metoda navodi dugotrajan rad za postizanjem pouzdanih rezultata u relevantnom koncentracijskom području.

Za razliku od klasičnih analitičkih kemijskih metoda, biosenzori otkrivaju biološki dostupnu frakciju metala u uzorku. Kao pogodan biosenzor korišten je genetski poboljšan GEP (*engl. green fluorescent protein*) poznat kao (*engl. Enhanced green fluorescent protein*). Navedeni biosenzor ne stvara nikakav toksičan nusprodukt zbog čega je ekološki prihvatljiv te je omogućava detekciju u rasponu od 5 do 100 ppb.

Proučavanje trovalentnog arsena vezanjem na AeaA ATPaze omogućeno je pomoću 3D lokaliziranih biosenzora rezonancije površinskog plazmona. Rezonancija površinskog plazmona donijela je revolucionarnu promjenu in vitro studija bioloških i biokemijskih procesa zbog svoje sposobnosti mjerenja iznimno malih promjena u indeksu refrakcije površine, a strategije zasnovane na plazmanskim nanočesticama su korištene kako bi se poboljšala osjetljivost za različite primjene kao što su dijagnoza bolesti, analiza okoliša, sigurnost hrane te otkrivanje kemijskih prijetnji.

## POPIS SIMBOLA I OZNAKA

### Skraćenice

|        |   |
|--------|---|
| MDK    | maksimalno dopuštena koncentracija                                  |
| ALT    | alanin transaminaza   |
| AST    | aspartat transaminaza   |
| GGT    | gutamat transaminaza  |
| DC     | izmjenična struja   |
| AC     | istosmjerna struja  |
| PS     | polistiren  |
| PVC    | polivinil klorid  |
| PMMA   | polimetilmetakrilat   |
| PDMS   | polidimetilsiloksani  |
| PTFE   | politetrafluoroetileni  |
| ICP-MS | (engl. <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i> )        |
| FAAS   | (engl. <i>Flame atomic absorbtion spectroscopy</i> )                |
| HG AAS | (engl. <i>Hydride generation atomic absorption spectrometric</i> )  |
| GF AAS | (engl. <i>Graphite furnace atomic absorption</i> )                  |
| ET AAS | (engl. <i>Electrothermal atomic absorption spectrometry</i> )       |
| HG-AFS | (engl. <i>Hydride generation atomic fluorescence spectroscopy</i> ) |
| ADC    | analogno-digitalni pretvarač  |
| LOQ    | najniža moguća mjerena koncentracija                                |
| LOD    | granica detekcije   |
| AF1    | ArsenoFluor1  |
| THF    | tetrahidrofuran   |

|        |  |
|--------|--|
| NMR    | (engl. <i>Nuclear magnetic resonance</i> )         |
| RGB    | (engl. <i>red, green, blue</i> )                   |
| AuNPs  | zlatne nanočestice                                 |
| BSA    | goveđi serumski albumin                            |
| SPR    | plazmonska rezonancija                             |
| PL     | (engl. <i>Photoluminescence</i> )                  |
| WHO    | svjetska zdravstvena organizacija                  |
| EGFP   | (engl. <i>Enhanced green fluorescent protein</i> ) |
| LED    | svjetleća dioda                                    |
| IC     | foto detektor                                      |
| GFP    | (engl. <i>green fluorescent protein</i> )          |
| RI     | indeks refrakcije                                  |
| NIPAAm | N-izopropil-akrilamid                              |
| AAc    | monomeri akrilne kiseline                          |

## ŽIVOTOPIS

Darija Benić [REDACTED] Pohađala je Osnovnu školu Ivane Brlić-Mažuranić u Andrijaševcima, a srednjoškolsko obrazovanje završila je 2015. godine u Gimnaziji Matije Antuna Reljkovića u Vinkovcima. 2015. godine upisala je sveučilišni preddiplomski studij Primijenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odradila je u Veterinarskom zavodu u Vinkovcima u laboratoriju za analitičku kemiju i rezidue.

## 5.LITERATURA

- [1] Dostupno na <http://www.who.int/> (pristup 7.9.2018.)
- [2] Vasiljević, R., Arsen u podzemnoj vodi iz prirodnih izvora, Hrvatske vode **18** (2010) 74, 297-304
- [3] Filipović I., Lipanović S., Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1991.
- [4] P. W. Atkins' i suradnici, Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry, Fifth Edition, W.H. Freeman and Company, New York, 2010.
- [5] Arsen, As. Dostupno na <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/as/> (pristup 30.7.2018.)
- [6] Habuda-Stanić, M., Kuleš, M.: Arsen u vodi za piće, Kem. Ind., **51** (2002)7-8.
- [7] Orešćanin, V., Arsen u vodama-porijeklo, toksični učinak i metode uklanjanja, Hrvatske vode, **21** (2013)83, 7-16.
- [8] Flanagan, S.V. et al. ,Bull. World Health Org. **90** (2012), 839–846
- [9] Hulanicki A.,Glab S., Ingman F.,Chemical sensors definitions and classification.Pure and appl. Chemistry, Vol **63**, No 9 (1991), 1247-1250.
- [10] Dostupno na: [http://nano-bio.ehu.es/files/chemical\\_sensors1.doc\\_definitivo.pdf](http://nano-bio.ehu.es/files/chemical_sensors1.doc_definitivo.pdf) (preuzeto 25.8.2018)
- [11] McDonagh, C., Burke, C., MacCraith, B., Optical Chemical Sensors, **108** (2008), 400–422
- [12] Lobnik, A., Turel, M., Korent Urek, Š., University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Institute for Environmental Protection and Sensors, Slovenia.
- [13] Piljac, I., Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Sveučilište u Zagrebu, 2010.urednik itd.
- [14] Tahirović, A., Čopra-Janićjević, A., Kalcher, K., Development of a method for the spectrophotometric determination of arsenic, Works of the Faculty of Florestry, University of Sarajevo, **2** (2010), 21-35
- [15] Dostupno na: <http://www.goldbook.iupac.org/html/M/M03759.html> (pristup 9.9.2018.)
- [16] Bamford, F., Their isolation and identification, Churchill, London, 1951, 74-84.
- [17] Ezeh, V.C., Harrop, T.C., A Sensitive and Selective Fluorescence Sensor for the Detection of Arsenic(III) in Organic Medi, Department od Chemistry,The University of Georgia.

[18] Domínguez-González, R., González Varela, L., & Bermejo-Barrera, P., Functionalized gold nanoparticles for the detection of arsenic in water. *Talanta*, **118** (2014), 262–269.

[19] Babu, P. J., & Doble, M., Albumin capped carbon-gold (C-Au) nanocomposite as an optical sensor for the detection of Arsenic(III). *Optical Materials*, **84** (2018), 339–344.

[20] Nagy, P., Bonyár, A., Sántha, H., & Harsányi, G., The Effect of Elevated Water Sample Temperature on the Performance Of A Custom-developed Colorimetric Arsenic Sensor. *Procedia Engineering*, **168** (2016), 1479–1482.

[21] Gudlavalleti, R. H., Bose, S. C., Verma, S. K., Khatri, P., Scaria, J., Dhewa, S., & Chaubey, V. K., A Novel Fluorometric Bio-Sensing-Based Arsenic Detection System for Groundwater. *IEEE Sensors Journal*, **17** (2017), 5391–5398.

[22] Liu, C., Balsamo, V., Sun, D., Naja, M., Wang, X., Rosen, B., & Li, C.-Z., A 3D localized surface plasmon resonance biosensor for the study of trivalent arsenic binding to the ArsA ATPase. *Biosensors and Bioelectronics*, **38**(1) (2012), 19–26.