Optički (bio)kemijski senzori na tekstilu i papiru

Zovko, Lucija

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:801773

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Zovko

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Zovko

OPTIČKI (BIO)KEMIJSKI SENZORI NA TEKSTILU I PAPIRU

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Ivana Murković Steinberg

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Ivana Murković Steinberg

Doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

Dr. sc. Petar Kassal

Zagreb, rujan 2017.

Zahvaljujem se mag. ing. cheming. Mariji Sigurnjak na velikoj pomoći, svom izdvojenom vremenu i strpljenju.

Također, veliko hvala izv. prof. dr. sc. Ivani Murković Steinberg na izabranoj temi i mentorstvu.

SAŽETAK:

Kemijski senzori i biosenzori su uređaji koji imaju široku primjenu u svakodnevnom životu, znanosti i industriji. Kemijski senzor je analitički uređaj koji pretvara određenu kemijsku informaciju u analitički mjerljiv signal. Optički kemijski senzor detektira promjenu optičkih svojstava koja je posljedica njegove interakcije s analitom. Povećan interes za primjenu ovih senzora opravdana je brojnim prednostima: jednostavnost uporabe, ekonomičnost, brzina odziva, osjetljivost i selektivnost. U novije se vrijeme tekstil i papir sve češće koriste kao matrice za primjenu u optičkim kemijskim senzorima zahvaljujući pristupačnosti, ekonomičnosti, netoksičnosti i sposobnosti regeneracije. Celuloza, koja sačinjava tekstil i papir, omogućuje protok tvari kroz matricu kapilarnim silama, stoga ove materijale čini idealnima za senzorsku primjenu. U ovome radu naveden je pregled optičkih kemijskih senzora i biosenzora na tekstilu i papiru za detekciju različitih analita (pH, glukoza, amonijak, vodikov peroksid, cijanidni anion, živin (II) kation i drugi). Optički kemijski senzori na bazi tekstila i papira pokazuju veliki potencijal za primjenu zahvaljujući brojnim prednostima.

KLJUČNE RIJEČI:

kemijski senzori, biosenzori, optički, celuloza, tekstil, papir

ABSTRACT:

Chemical sensors and biosensors are devices with wide application in everyday life, science and industry. Chemical sensor is an analytical instrument that converts specific chemical information in analytically measurable signal. Optical chemical sensor detects changes in optical properties resulting from its interaction with analyte. Increased interest in their application is result of their simplicity, fast response time, sensitivity and selectivity. Lately, textile and paper have been more often used as matrices for application in optical chemical sensors due to their accessibility, non-toxicity and ability to regenerate. Cellulose, the main component of textile and paper, enables flow of the substances through matrix by capillary action making these materials adequate for optical chemical sensing. In this paper, some optical chemical textile-based and paper-based sensors and biosensors are shown according to type of detected analytes (pH, glucose, ammonia, hydrogen peroxide, cyanide anion, mercury (II) cation and other). Textile-based and paper-based optical chemical sensors show great potential in application thanks to numerous advantages.

KEY WORDS:

chemical sensors, biosensors, optic, cellulose, textile-based, paper-based

Sadržaj

1. UVOD 1

2. OPĆI DIO 2

2.1. Kemijski senzori 2

2.2. Biokemijski senzori 3

2.3. Optički kemijski senzori 5

2.3.1. Podjela optičkih kemijskih senzora 5

2.3.2. Izvedba i princip rada optičkog senzora 7

2.4. Ionsko selektivne optode 10

2.5. Indikatori 13

2.6. Metode imobilizacije 14

2.7. Matrice 18

2.7.1. Polimerne matrice i sol-gel matrice 18

2.7.2. Tekstilne i papirne matrice 19

3. PREGLEDNI DIO 21

3.1. Senzori na tekstilu 21

3.1.1. Senzori na tekstilu za detekciju pH 23

3.1.1.1. Konvencionalno bojanje tekstila 24

3.1.1.2. Nosivi pH senzori na tekstilu 29

3.1.1.3. Senzori na tekstilu za detekciju alkalnih otopina 30

3.1.2. Senzori na tekstilu za detekciju alifatskih amina 31

3.1.3. Senzori na tekstilu za detekciju glukoze 32

3.1.4. Senzori na tekstilu za detekciju amonijeva nitrata 33

3.1.5. Senzori na tekstilu za detekciju amonijaka i vodikovog peroksida 34

3.1.6. Senzori na tekstilu za detekciju željeza 36

3.2. Senzori na papiru 36

3.2.1. Senzori na papiru za detekciju žive 40
3.2.2. Senzori na papiru za detekciju hidrogensulfata 40
3.2.3. Senzori na papiru za detekciju amonijaka i ugljikova dioksida 41
3.2.4. Senzori na papiru za detekciju aktivnosti antioksidansa 42
3.2.5. Senzori na papiru za detekciju biotina (cistein i homocistein) 43
3.2.6. Senzori na papiru za detekciju cijanidnog iona 44
4. RASPRAVA 46
5. ZAKLJUČAK 48
6. LITERATURA 49
7. ŽIVOTOPIS 55

1. UVOD

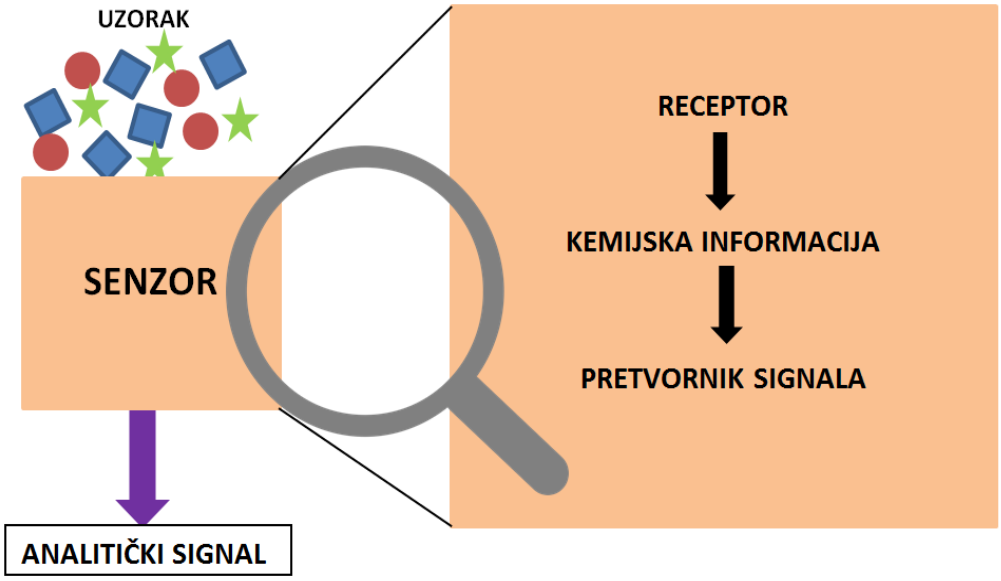
Kemijski senzori su uređaji koji detektiraju prisutnost analita, odnosno kemijskih supstanci. Primjene kemijskih senzora su vrlo široke i uključuju praćenje proizvodnih procesa, procjenu utjecaja tvari na okoliš, koriste se za brojne kemijske analize te za praćenje zdravlja. Optički kemijski senzori pokazuju prednosti u odnosu na elektrokemijske senzore. Pri radu optičkih senzora nije potrebna referentna elektroda, optičke membrane se mogu obnavljati, brzi su, jednostavna je integracija sa tekstilom i papirom, električni signal ne ometa optički signal, malih su dimenzija te su istovremeno precizni, pouzdani i jednostavni za upotrebu. Danas se sve više primjenjuju matrice od tekstila i papira. Takve matrice su pristupačne, pokrivaju velike površine, ekonomične su, jednostavne za korištenje, obnavljaju se, te pokazuju dobru mehaničku stabilnost.

2. OPĆI DIO

2.1. Kemijski senzori

Kemijski senzor je analitički uređaj koji pruža informaciju o kemijskom svojstvu određivanog analita. Izvor kemijske informacije je kemijska reakcija ispitivanog analita ili fizikalno svojstvo sustava. Sastoji se od dvije funkcionalne jedinice: osjetilnog dijela – receptora i mjernog pretvornika.

U prvom dijelu senzora (receptoru) kemijska informacija se pretvara u oblik energije koji se prenosi u sljedeći dio – pretvornički element. Zatim se taj oblik energije koji sadrži kemijsku informaciju o analitu prevodi u koristan analitički signal (Slika 1.). Aktivna površina kemijskog senzora sadrži komponentu detekcije – polimerni sloj. U pretvorničkom elementu se dobije signal na osnovi interakcije između aktivnog polimernog sloja i analita.



Slika 1. Princip rada kemijskog senzora

Osjetilni dio kemijskog senzora se može temeljiti na različitim principima:

- fizikalnim – nema kemijske reakcije. Tipični su primjeri mjerenje apsorbancije, indeksa loma, konduktivnosti, temperature te promjene mase;
- kemijskim – kemijska reakcija u kojoj sudjeluje analit koji povećava analitički signal;
- biokemijskim – izvor analitičkog signala je biokemijski proces. Tipični primjeri su mikrobni potenciometrijski senzori ili imunosenzori.[1]

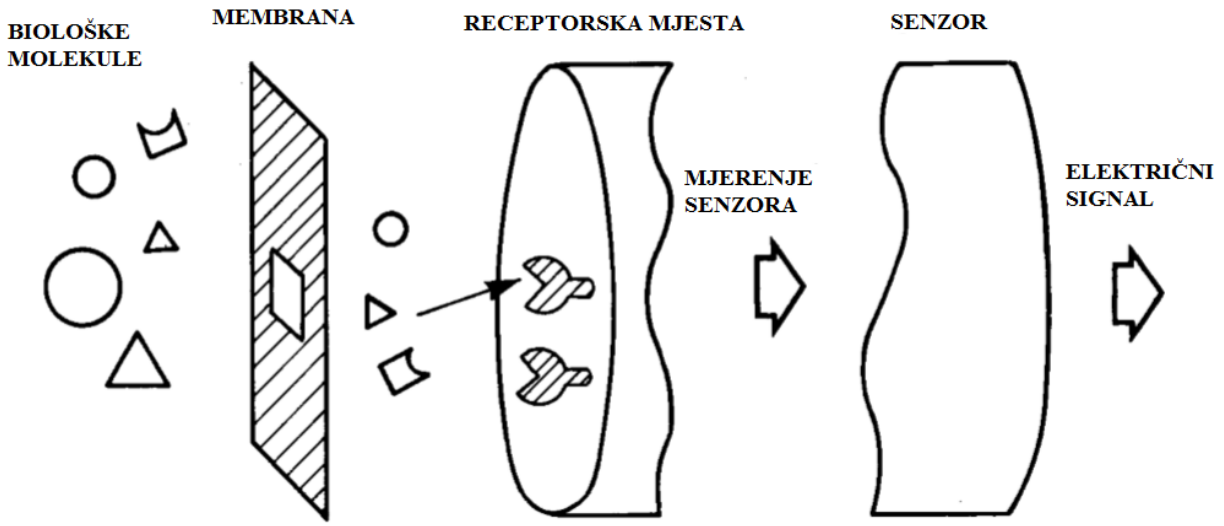
U primjeni se koriste različite vrste kemijskih senzora. Najčešća je podjela prema načelu djelovanja pretvorničkog elementa:

1. ELEKTRIČNI SENZORI – signal potječe od promjene električnog svojstva uzrokovanog prisustvom analita.
2. ELEKTROKEMIJSKI SENZORI – pretvara efekt elektrokemijske interakcije analita i elektrode u koristan i mjerljiv signal.
3. MAGNETSKI SENZORI – njihov rad se osniva na promjeni paramagnetičnog svojstva analiziranog plina.
4. MASENI SENZORI – uređaji koji reagiraju na promjenu mase na specifičnoj modificiranoj površini koja je uzrokovana akumulacijom analita na receptoru.
5. OPTIČKI SENZORI – zasnivaju se na promjeni optičkog svojstva koje nastaje kao rezultat interakcije analita i receptora.
6. TERMOMETRIJSKI SENZORI – temelje se na mjerenju toplinskih efekata specifične kemijske reakcije ili adsorpcije koja uključuje analit.[1]

2.2. Biokemijski senzori

Biokemijski senzori (biosenzori) su podgrupa kemijskih senzora u kojima je receptor biološki aktivan materijal. Izvor analitičkog signala je biokemijski proces. Sistem biološkog prepoznavanja prenosi informaciju iz biokemijske domene, najčešće koncentracije analita, u kemijski ili fizikalni izlazni signal sa definiranom osjetljivošću. Biosenzori se smatraju najboljim

senzorima upravo zbog inherentne selektivnosti biološki aktivnih materijala za određene supstance što znači da su osjetljiviji i selektivniji. U najpoznatije biokemijske senzore spadaju imunosenzori, enzimi, glukometar, HIV test i test za trudnoću, rezonantno zrcalo te tzv. "kemijski kanarinac". Učinkovit način dobivanja biološke selektivnosti je kombinacija kultura stanica, tkiva, organa, a ponekad i cijelih živih organizama s pretvornikom. U fazi prepoznavanja se koristi membrana koja propušta samo određene molekularne strukture. (Slika 2.)[2,3]



Slika 2. Princip rada biokemijskih senzora.

Biosenzori su uređaji čiji su dijelovi upakirani u istu jedinicu, a biološki element prepoznavanja je u izravnom kontaktu sa pretvorničkim elementom. Koriste se u molekulskim analizama (DNA i proteini), provjeri sigurnosti hrane, dijagnostici, medicinskom nadzoru i detekciji biološkog oružja. Prema signalu biosenzori se kategoriziraju kao elektrokemijski, optički, piezoelektrični i termalni. Dijele se i po principu biološkog raspoznavanja na enzimske, imunokemijske, cjelostanične i DNA biosenzore. Podjela se vrši i prema određivanom analitu – senozori za H^+ ione, glukozu, albumine itd.[4]

2.3. Optički kemijski senzori

Optički kemijski senzori su uređaji koji detektiraju promjenu optičkih svojstava što je posljedica njegove interakcije s analitom. Imaju brojne prednosti u usporedbi s elektrokemijskim senzorima jer u selektivniji, osjetljiviji, nema utjecaja elektromagnetskih interferencija, ekonomičniji su te sigurni za rad sa zapaljivim i eksplozivnim tvarima. Optički senzori ne zahtijevaju referentnu ćeliju kao što je to u slučaju kod elektrokemijskih senzora. Osim toga, prenosivi su i moguće je provesti veći broj analiza sa jednim uređajem. Uz navedene prednosti, optički kemijski senzori također pokazuju i slijedeće nedostatke: okolno svijetlo može interferirati pri detekciji signala, dugotrajna stabilnost senzora ograničena je ispiranjem indikatora, moguća niska osjetljivost te otpor prijenosu analita od uzorka do indikatora.[5,6]

2.3.1. Podjela optičkih kemijskih senzora

Optički kemijski senzori se dijele prema načinu detekcije analita (Slika 3.):

1. APSORBANCIJA – mjeri se u bezbojnom mediju, a uzrokovana je unutarnjom apsorpcijom ili reakcijom analita sa specifičnim indikatorom. Apsorpcija svjetlosti temelji se na Lambert–Beerovom zakonu (1) prema kojem se intenzitet elektromagnetskog zračenja I smanjuje prolaskom kroz otopinu koja apsorbira zračenje. Smanjenje intenziteta ovisi o molarnom apsorpcijskom koeficijentu koji je specifičan za svaku tvar (ε), debljini sloja (b) i koncentraciji tvari (c) koja apsorbira zračenje:

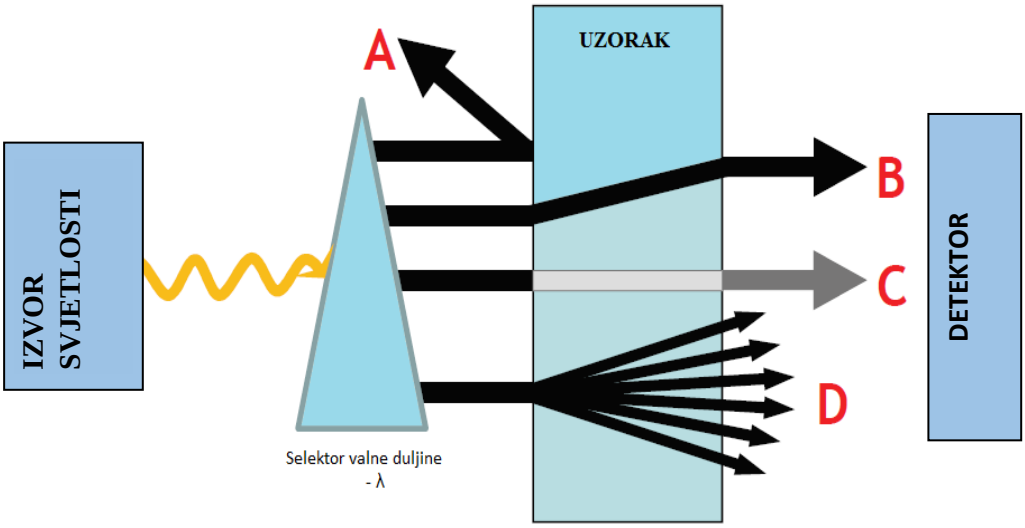
$$\log I_0 / I = A = \varepsilon \cdot c \cdot b \qquad (1)$$

2. EMISIJA – vrlo važna zahvaljujući visokoj osjetljivosti i dobroj selektivnosti senzora. Ovdje se ubrajaju:

a) luminiscencija – prati se promjena intenziteta emitiranog svjetla prouzrokovana kemijskom reakcijom u receptoru.

b) fluorescencija – prati se pozitivan efekt emisije uzrokovan iradijacijom (zračenjem).

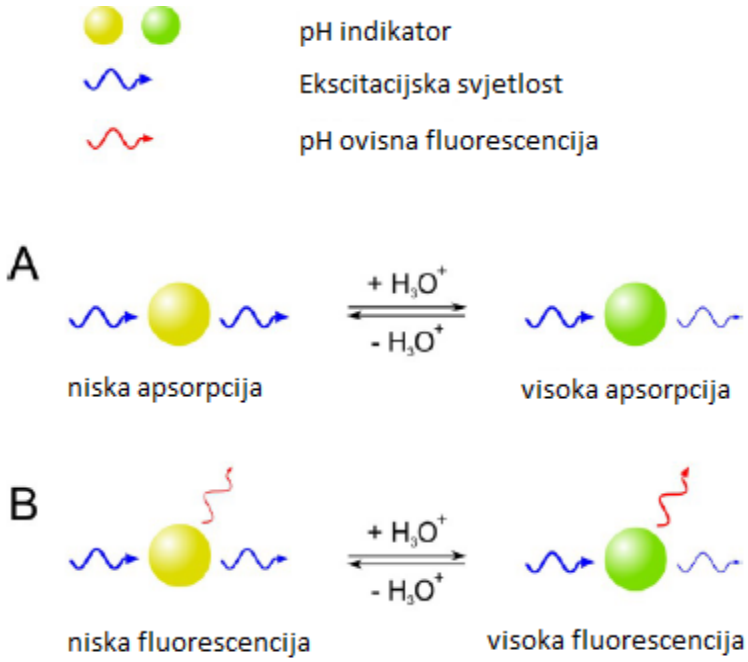
3. REFLEKSIJA – mjeri se u neprozirnom mediju, najčešće koristeći imobilizirani indikator.
4. REFRAKCIJA – mjeri se indeks loma, odnosno rezultat promjene u sastavu otopine. Temelji se na interakciji svjetla i površine.
5. OPTOTERMALNI EFEKT – zasniva se na mjerenju termalnog efekta uzrokovanog apsorpcijom svjetla.
6. RASPRŠENJE SVJETLA - Uzrok raspršenja jesu čestice određene veličine koje su prisutne u uzorku. Ako sustav prima energiju, odnosno ako je energija sustava manja prije raspršenja nego poslije radi se o Stokesovom raspršenju. Ukoliko je sustav raspršenjem izgubio energiju radi se o anti-Stokesovom raspršenju. Kada sustav ne prima i ne otpušta energiju, odnosno kada je energija upadnog i odlaznog zračenja jednaka govori se o Rayleighovom raspršenju.[1]



Slika 3. Shematski prikaz spektrokemijskih mjerenja: A – refleksija svjetla, B – refrakcija svjetla, C – apsorpcija svjetla, D – emisija svjetla[1]

Princip rada jednog optičkog kemijskog senzora dan je na Slici 4. Optički pH senzor sadrži pH indikatorsku boju koja je najčešće slaba organska kiselina ili baza sa izrazitim optičkim svojstvima povezanim sa njihovom protoniranom i deprotoniranom formom. S promjenom koncentracije vodikovih iona (pH) mijenjanju se i apsorpcijska i fluorescencijska svojstva boje. Kada se vodikov ion veže za indikator mijenjaju se apsorpcijska svojstva te se prolaskom zrake

svjetlosti kroz uzorak smanjuje intenzitet zračenja koje se može detektirati. Slično je i sa fluorescentnim indikatorom u kojem se nakon vezanja vodikova iona povećava intenzitet fluorescentnog zračenja koje dolazi na detektor.[7]



Slika 4. Shematski prikaz principa rada pH senzora temeljeni na apsorpcijskom (A) i temeljeni na fluorescencijskom pH osjetljivom mehanizmu (B).[7]

2.3.2. Izvedba i princip rada optičkog senzora

Izvedba senzora ovisi o svakoj komponenti sustava – pretvorniku signala, osjetilnom dijelu, izvoru svjetlosti, sustavu za prikupljanje podataka te softveru korištenom za obradu rezultata analize. Pri kreiranju receptora važno je odabrati prikladne indikatore, polimere i tehnike imobilizacije.[3]

Točan, pouzdan i precizan analitički signal dobije se optičkim senzorom koji ima dobru osjetljivost, točnost, preciznost, nisku granicu detekcije, selektivan je na samo određene vrste,

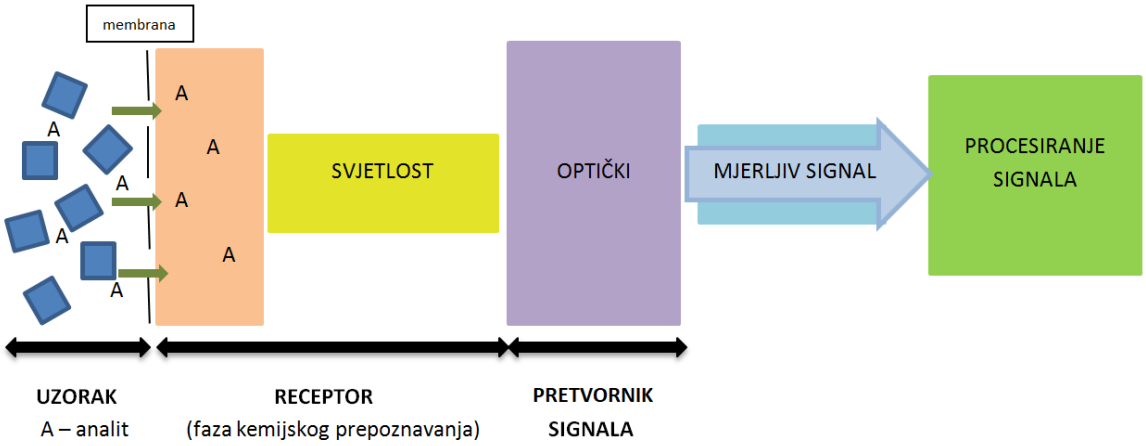
stabilan je tijekom dužeg vremena te ima kratko vrijeme odziva. Po sljedećim se karakteristikama može odrediti kvaliteta izvedbe optičkog kemijskog senzora:

- OSJETLJIVOST – omjer promjene vrijednosti izmjerenog signala senzora po jedinici promjene koncentracije analita.
- TOČNOST – razlika između izmjerene vrijednosti i stvarne vrijednosti mjerene varijable.
- PRECIZNOST – definira se kao bliskost slaganja dobivenih mjerenih vrijednosti iste veličine tijekom višekratnog mjerenja.
- GRANICA DETEKCIJE – najniža moguća koncentracija analita koja se može odrediti.
- SELEKTIVNOST – mogućnost određivanja koncentracije analita u prisustvu interferirajućih kemijskih vrsta u ispitivanom uzorku. Ovo je jedna od najvažnijih karakteristika senzora.
- PONOVLJIVOST – slaganje rezultata uzastopnih mjerenja iste mjerene veličine izvedenih u istim mjernim uvjetima.
- STABILNOST – sposobnost senzora da zadrži funkcionalnost tijekom dužeg perioda vremena.
- MJERNO PODRUČJE – određeno je intervalom između najveće i najmanje izmjerene vrijednosti koncentracije analita u kojem se analit može detektirati sa određenom točnošću i preciznošću.
- VRIJEME ODZIVA - vrijeme koje je potrebno da se postigne 95% vrijednosti izlaznog signala koju će senzor pokazati pri skokomičnoj promjeni koncentracije ispitivane tvari.[7]

Optički sustav detekcije se temelji na:

a) Izravnoj metodi – analit se određuje izravno promjenom unutarnjeg optičkog svojstva
b) Posredovanjem indikatora (proba) – za praćenje koncentracije analita prati se promjena u optičkom odzivu intermedijarnog reagensa (često je to obojena molekula osjetljiva na analit).[8]

Princip rada optičkog kemijskog senzora temelji se na prolasku svjetlosti određene valne duljine kroz mjernu veličinu uslijed čega dolazi do promjena nekih od optičkih karakteristika svjetlosti. Receptor identificira parametar, kao što je koncentracija određene tvari, pH itd. što rezultira promjenom optičkog signala proporcionalan magnitudi parametra. U receptoru se događa raspoznavanje, odnosno interakcija s analitom. Pretvornik prevodi optički signal proizveden u receptoru u mjerni signal pogodan za daljnje procesiranje (Slika 5.).[3]



Slika 5. Shematski prikaz principa rada optičkog kemijskog senzora.[3]

Glavna svrha kemijskog indikatora (imobiliziranog na ili u polimernoj matrici) u optičkom kemijskom senzoru je praćenje i prevođenje koncentracije analita u analitički mjerljiv signal. Koncentracija analita se mjeri indirektno, kroz promjenu optičkih svojstava indikatora. Za odabir i sintezu indikatora za određenu primjenu bavi se organska kemija. Danas postoji velik broj sintetičkih organskih proizvoda koji su dostupni istraživačima za odabir prigodnog indikatora ovisno o spektroskopskim svojstvima i kemijskoj reaktivnosti. Za detekciju promjene koncentracije analita najčešće se koriste kolorimetrijski i luminiscentni indikatori. Primarna važnost kemijskih indikatora je njihova visoka interdisciplinarnost, odlična osjetljivost i mogućnost primjene za različite principe detekcije.[3]

2.4. Ionsko selektivne optode

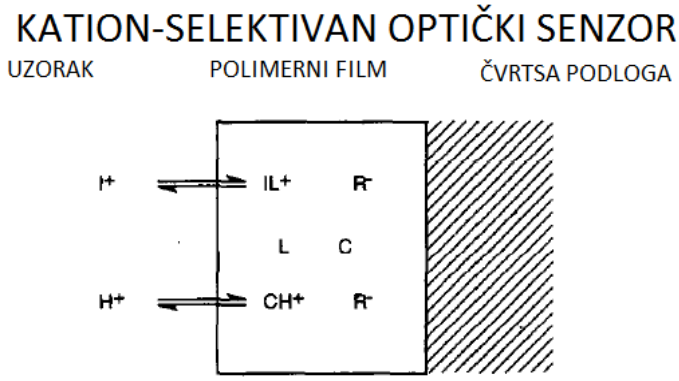
Ionsko selektivne optode (ISO) su senzori koji služe za brzo mjerenje koncentracije važnih analita i danas su jedna od najvažnijih grupa optičkih kemijskih senzora. Primjenjuju se u mnogim istraživačkim i rutinskim analizama. Ključne komponente optoda jesu selektivni nosioci iona, lipofilni kompleksni reagens koji omogućava selektivno prepoznavanje analita u prisutnosti drugih iona koji potencijalno interferiraju određivanje (Slika 6.).[9]

Osjetilni dio optičkog kemijskog senzora u matrici ISO čine slijedeći dijelovi:

1. **Ionofor** – ili nosač iona služi za selektivno prepoznavanje analita te njihovo propuštanje u membranu.
2. **Omekšavalo** – ugrađuje se u matrice te membrani daju optimalna fizikalna svojstva. Zahvaljujući njemu kompleks analit-ionofor je pokretljiv unutar matrice.
3. **Kromoionofor** – zaslužan za optičku promjenu pri reakciji s analitom. Ako je membrana građena od organskih polimernih molekula kromoionofor mora biti lipofilan i optički stabilan. Ukoliko je takva molekula fluorescentna, naziva se fluoroinofor.
4. **Lipofilna sol** – održava elektroneutralnost membrane.[10]

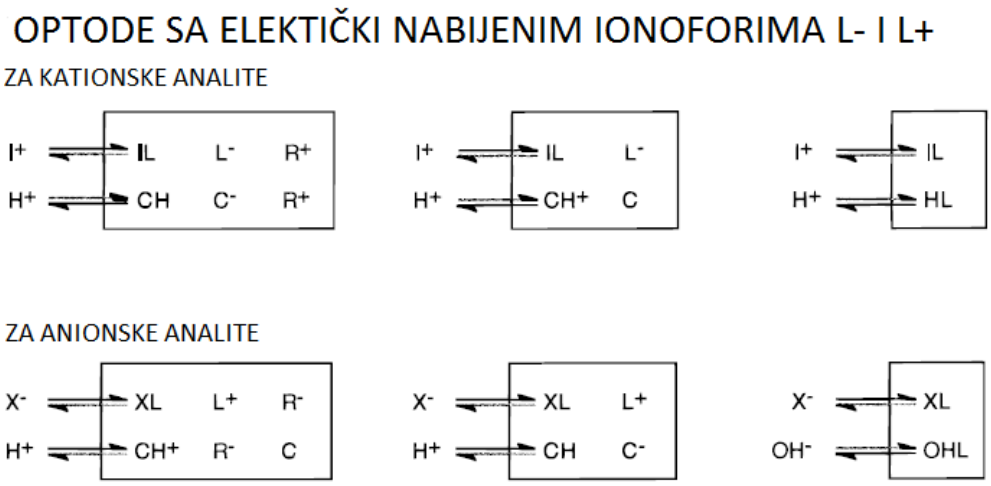
Glavni dio ionsko selektivnih optoda jest osjetljiva polimerna membrana. Najčešće je to tvar visoke viskoznosti koja se ne miješa s vodom te je smještena između dvije vodene faze. Sadrži ionofore i lipofilne soli koje služe kao ionski izmjenjivači. Senzor odgovara na aktivnost određenog iona i obično pokriva veliku granicu osjetljivosti ($1\text{-}1\cdot10^{-6}$ M). Selektivnost je povezana sa ravnotežnom konstantom izmjenjivanja reakcije između određivanih i interferntnih iona između organske i vodene faze. Ovisi o omjeru konstante stvaranja kompleksa određivanih iona sa ionoforom u membrani. U nekompleksirajućoj formi, ionofori su ili električki nabijene ili neutralne čestice. Na Slici 6. prikazan je kation-selektivni senzor. Lipofilni nosač iona L ponajprije kompleksira analit ion I^+ i formira IL^+ vrste. Za ion-selektivne membrane optode potrebna su zarobljena anionska mjesta R^- da zadrže koncentraciju ekstrahiranih kationa približno jednaku kao u sastavu uzorka. Tanki polimerni filmovi najčešće sadrže, osim

selektivnog neutralnog nosača, i sekundarni nosač (kromoionofor). On je obično selektivan na vodikove ione koji nakon protoniranja uzrokuju promjene u optičkom siganalu.[9,11]



Slika 6. Shematski prikaz relevantnih ravnotežnih faza prijenosa za neutralne ionofore. L - lipofilni nosač iona; I^+- analit ion; R^- - zarobljena anionska mjesta; C - kromionofor.[9]

Odziv optičkih senzora se temelji na fenomenu površine (površinske optode) ili na promjenama koncentracije unutar optode u otopini. Kao matrice se mogu koristiti hidrofilne membrane/površine. Prijašnje grupe su se najčešće bazirale na poli(akrilamidu) ili nekom drugom hidrogelu. Koriste se derivati klasičnih indikatora topljivih u vodi. Promjena optičkog signala je inducirana promjenom koncentracije komponente unutar tankog polimernog filma. Na Slici 6. i 7. je prikazano održavanje elektroneutralnosti - na Slici 6. za neutralne ionofore, a na Slici 7. za nabijene ionofore. Reakcija stvaranja kompleksa barem jednog iona bi trebala dovesti do optičkog odgovora, npr. zbog promjene u aposorbanciji, fluoresenciji, fosforescenciji ili indeksu loma. Dostupan je veliki broj neutralnih i električki nabijenih ionofora i pH-selektivnih kromoionofora za kombiniranje u osjetljivim filmovima za rad prema različitim principima detekcije. Optode za kationsku izmjenu su bazirane na dva električki neutralna ionofora, jedan od njih je kromoionofor, a simultana prisutnost lipofilnih anionskih mjesta je potrebna jer daju membrani svojstva za kationsku izmjenu (Slika 6.). S druge strane, kada imamo nabijene ionofore, potrebna su R^+ ionska mjesta sa nabijenim kromoionoforima ali ne sa onima koji su neutralni (Slika 7., prvi red, prva dva ulaza).



Slika 7. Tipovi optoda bazirane na električki nabijenom nosaču sa neutralnim ili nabijenim kromoionoforima. (L^- i L^+, nabijeni nosači; C i C^- neutralni i nabijeni H^+- kromoionofori; R^- i R^+ - pozitivno i negativno nabijena ionska mjesta.[12]

Drugi tip optoda se bazira na osnovi spojeva koji su ujedno i ionofori i kromoionofori, tj. analit ion i vodikov ion se mogu selektivno kompleksirati od istog nosača tako da jedan od njih inducira promjenu u apsorbanciji (Slika 7., prvi red, desna strana). Kako takvi sustavi sadrže manje komponenti, oni su manje fleksibilni jer se kromoionofor i/ili nosač iona ne mogu odvojeno optimizirati (drugi red, desna strana na Slici 7. pokazuje ekvivalentni sustav koji je osjetljiv na anione). Drugi red na Slici 7., na prva dva ulaza sa lijeve strane pokazuje optode selektivne na anione bazirane na nabijenim nosačima koji sadrže električki neutralan kromoionofor C i anionska mjesta R^- i nabijeni kromoionofor C^- bez dodatnih mjesta.[12]

2.5. Indikatori

Velika skupina optičkih kemijskih senzora zasniva se na određivanju analita uz pomoć indikatora (proba) jer određivani analiti uglavnom nemaju optička svojstva ili takvo svojstvo nije prikladno za njihovu detekciju.[3]

Reagensi imobiliziranog materijala u receptorskom dijelu mogu postojati u različitim oblicima – tanki filmovi, gel stanja, optička vlakna, nanočestice itd. Najčešće su korišteni tanki polimerni filmovi ili membrane. Takvi materijali interakcijom sa analitom mijenjaju optička svojstva. Primjer je mjerenje pH gdje se pH indikator imobilizira na čvrstoj podlozi i zatim se prati promjena u apsorpciji ili fluorescenciji indikatora.[3,13]

Vrste indikatora:

a) **Kolorimetrijski indikatori** — indikatori koji mijenjaju boju uslijed reakcije s analitom. Takva se promjena detektira spektroskopski, ali je vidljiva i golim okom. Postoji veliki broj organskih kromofora: azo-boje, nitrofenoli, ftalati, sulfoftalati, anilin-sulfotalati, trifenimetan boje. Najpopularnija primjena takvih materijala je mjerenje pH. U kolorimetrijske reagense ubrajaju se i redoks indikatori. Primjeri su anilinska kiselina, difenilamin, m-krezol-indofenol, metilen-plavi, itd. Uporabom metalnih indikatora koji formiraju obojeni kompleks sa metalnim ionom moguće je odrediti takve ione. Ionofori su ligandi koji selektivno vežu ione. Kromogeni ionofori su dizajnirani tako da uzrokuju specifičnu promjenu boje interakcijom sa metalnim kationima.[3,14]

b) **Luminiscentni indikatori** – koncentracija analita se određuje promjenom u emisijskim svojstvima luminofora. Luminiscencija je osjetljivija u usporedbi s apsorpcijom, stoga se u literaturi češće govori o luminiscentnim probama i senzorima. Organska bojila se najviše koriste za detekciju fluorescencijom. Njihove prednosti su: velika dostupnost, niska cijena te višestruka uporaba. Ovdje se ubrajaju rodamini, cijanin boje, fluoresceini, itd.[1,3]

2.6. Metode imobilizacije

Metode imobilizacije su tehnike nanošenja osjetilnog filma na supstrat. Na taj se način indikator imobilizira u pogodnu polimernu matricu i utječe na osjetljivost senzora. Primjenjuju se sljedeće metode:

1. **Impregnacija** – indikator je imobiliziran u polimernu matricu fizikalnom adsorpcijom, kemisorpcijom ili elektrostatičkim vezanjem. U zasićenu indikatorsku otopinu se uroni polimerni tanki film te se ostavlja da otapalo ispari. Adsorpcija je nepouzdana jer se indikatorsko bojilo lako ispire.[15]

2. **Kovalento vezanje** – indikator se kovalento veže za polimernu matricu. To se postiže na dva načina:
   a) Odabirom indikatora koji sadrži funkcionalnu skupinu potrebnu za kovalentno vezanje s polimerom
   b) Polimeriziranjem indikatora do određenih monomera kako bi se formirao kopolimer.

3. **Dopiranje** – indikator je zarobljen u matrici za vrijeme polimerizacijskog procesa, gdje je indikator jednostavno dodan početnoj otopini polimera.[3]

Kovalentna imobilizacija omogućava dobru stabilnost (nema ispiranja, kristalizacije, isparavanja komponenata) i ima duži vijek trajanja. Nedostatak kovalentnog vezanja može biti smanjenje osjetljivosti i duže vrijeme odziva. Iako je tehnika impregnacije široko korištena i jeftina, zbog svoje nestabilnosti (ispiranje indikatora), koristi se samo u plinovitim senzorima. Dopiranje je također jedna od najkorištenijih metoda imobilizacije jer nije ograničena na sve indikatore i polimere.[3,16]

Većina analita, osobito metalnih iona i bioloških uzoraka postoje u vodenim sustavima. Shodno tome, važno je da su indikatori topljivi u vodi i potrebno je prevesti hidrofobne luminofore u hidrofilne. Razvoj anorganskih luminofora s ligandima topljivim u vodi predstavlja alternativnu metodu, ali se pojavljuju novi problemi jer probe topljive u vodi imaju brojne nedostatke:

- otežano skladištenje i transport,

- nemogućnost recikliranja jer je otežana separacija od analita u otopini,
- odlaganje zahtijeva potrošnju reagensa i onečišćuje okoliš,
- ne mogu se primjeniti za detekciju pare odnosno plinova.[17]

U nekoliko posljednih desetljeća, nastoje se razviti luminiscentni filmovi koji sadrže različite luminofore te funkcionalne materijale koji bi prevladali nedostatke proba u otopini. Prednosti luminiscentnih filmova:

- jednostavna proizvodnja u bilo kojim oblicima i veličinama (ovisno o podlozi) za različite primjene,
- jednostavno skladištenje i transport zbog dobre kemijske stabilnosti luminofora u čvrstom stanju,
- nema vanjskog dodavanja pa se sprječavaju interferencije,
- luminiscenti filmovi omogućavaju detekciju analita u realnom vremenu,
- mogu se regenerirati ispiranjem u prigodnim otapalima.[17]

Najčešće korištene metode nanošenja filma na supstrat su: metoda kapljice (engl. *drop-casting*), uranjanje (engl. *dip-coating*), nanošenje na rotirajuću podlogu (engl. *spin-coating*), Langmuir-Blodgett tehnika, metoda samoorganizirajućeg monosloja, metoda sloj po sloj i nanošenje osjetilnog filma uz korištenje električnog polja (engl. *electrospinning*) (Slika 8.). Fotostabilnost filmova je ključni parametar za njihovu praktičnu primjenu u integriranim senzorima. Postoje različite metode proizvodnje luminiscentnih filmova uz koje je omogućeno održati osjetljivost, selektivnost, stabilnost i nosivost luminiscentnih platforma:

a) Metode koje se temelje na isparavanju otapala:

Isparavanje otapala postaje sve popularnija tehnika za izradu luminiscentnih tankih filmova zbog jednostavnosti i niske cijene.[18]

1. **Metoda kapljice -** Kap otopine se jednostavno postavi na ravnu podlogu, suši na zraku te otapalo isparava. Najčešća metoda za proizvodnju tankih luminiscentnih filmova za senzore.

2. **Uranjanje -** Supstrat je uronjen u otopinu i zatim se okrene vertikalno i suši. Struktura filmova ovisi o brzini isparavanja i o brzini povlačenja supstrata (tanji filmovi se dobiju sporijim povlačenjem).
3. **Nanošenje na rotirajuću podlogu -** Ovom metodom se proizvode različite vrste tankih filmova. Kap otopine se stavi na ravnu podlogu koja se zatim rotira velikom brzinom. Otopina se raširi preko cijele površine uslijed djelovanja centrifugalne sile. Višeslojni filmovi se dobivaju ponavljajući prethodno navedene korake. Debljina filmova se može kontrolirati mijenjanjem brzine rotiranja. Ova metoda proizvodi tanke i višeslojne filmove visoke ujednačenosti.[17,18]

b) Langmuir-Blodgett (LB) tehnika

Ova tehnika se koristi za proizvodnju filmova s jednim slojem gdje su međupovršinska svojstva definirana na molekularnoj razini. Osnova LB tehnike je stvaranje Langmuirova monosloja na vodi kada se amfifilne molekule orijentiraju prema granici zrak/voda.[17]

c) Metoda samoorganizirajućeg monosloja (SAM)

SAM tehnika se osniva na spontanoj molekularnoj kemisorpciji na čvrstoj podlozi. Molekule se sastoje od terminalne funkcionalne grupe sa velikim afinitetom prema površini, od molekule koji se raspoređuje prema vanjskoj površini filma i od prostora koji povezuje te dvije jedinice. Kemijsko i biološko određivanje se odnosi na vanjsku površinu gdje su raspoređeni hidrofilni dijelovi molekule. Kromofori su najčešće imobilizirani na supstratu i formiraju monosloj kao receptor analita. Vrijeme odziva vrlo je kratko.[19]

d) Metoda sloj po sloj (LBL)

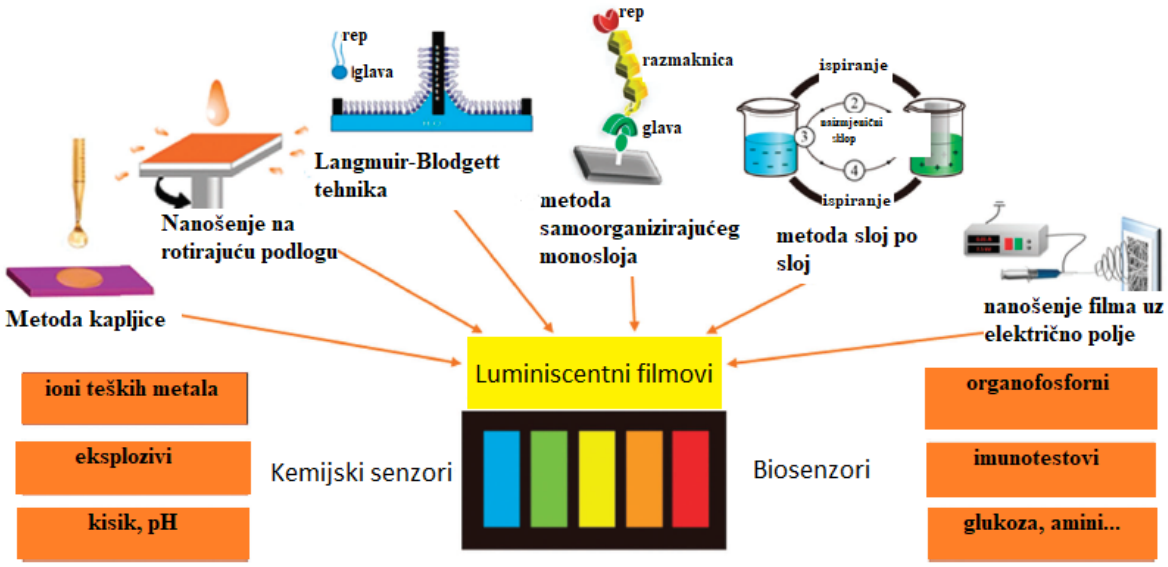
Ova robusna i svestrana tehnika se primjenjuje za pripravljanje tankih filmova koji su sastavljeni od nanočestica. Konvencionalni LBL filmovi se sastavljaju naizmjenično adsorpcijom obrnuto nabijenih naboja molekula i čestica na površini supstrata. Negativno nabijeni supstrati (npr. staklo, kvarc itd.) su na početku uronjeni u otopinu koja sadrži pozitivno nabijene čestice. Zatim se ispiru čistom vodom kako bi se uklonile adsorbirane molekule. Supstrat se potom izloži

otopini s negativno nabijenim česticama i opet ispere. LBL tehnika ima brojne prednosti za razliku od drugih metoda:

a) procedura je jednostavna i jeftina te nema potreba za korištenjem skupih instrumenata,
b) pogodna alternativa za bilo koji tip nabijenih komponenata – polielektroliti, organske boje, anorganski nanomaterijali i biomolekule,
c) LBL filmovi se mogu proizvoditi uporabom različitih matrica,
d) debljina filma može biti kontrolirana na nanometarskoj razini,
e) osim elektrostatskog privlačenja, postoje i vodikove veze, kovalentne te hidrofobne interakcije.[17]

e) Nanošenje osjetilnog filma uz korištenje električnog polja

Dobro je poznato da izvedba senzora ovisi o debljini filma jer neporozna kruta struktura filma uzrokuje sporu difuziju analita. Stoga je potrebna izrada poroznog filma kako bi se poboljšala osjetljivost. Nanošenje osjetilnog filma uz korištenje elektičnog polja je široko korištena i jednostavna metoda imobilizacije u kojoj se stvaraju polimerna vlakna pod utjecajem električnog polja sa promjerima od 2 nm do nekoliko mikrometara koristeći otopine prirodnih ili sintetskih polimera.[17]



Slika 8. Prikaz različitih tehnika imobilizacije.[17]

2.7. Matrice

U većini optičkih senzora reagens je imobiliziran u čvrstoj matrici - najčešće u obliku monolita ili tankog filma. Matrica služi za pohranu reagensa tako da bude dostupan analitu i kako ne bi bio podložan ispiranju. Najčešće korištene matrice za imobilizaciju uključuju sol-gel i polimerne materijale. Danas su sve atraktivnije matrice od tekstila i papira zahvaljujući dostupnosti, jednostavnosti za uporabu te različitim mogućnostima primjene (sport, zdravstvo).[8]

2.7.1. Polimerne matrice i sol-gel matrice

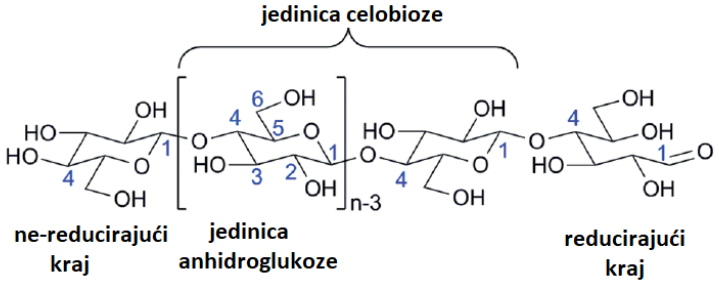
Sol-gel matrice su relativno dobre matrice za imobilizaciju reagensa i boja osjetljivih na analit. Popularni su zbog izrade optičkih nanosenzora zahvaljujući svojstvima malih "kuglica" koje se lako proizvode, poroznost omogućava slobodnu difuziju analita, robusne su i ne zagađuju okoliš. Osnovni proces uključuje hidrolizu i polikondenzaciju prigodne otopine metalnog alkoksida kako bi se proizvela porozna staklena matrica u kojemu je reagens pohranjen u strukturi "kaveza" na nanometarskoj razini.[20]

Polimerne matrice se široko primjenjuju u optičkim senzorima. Iako polimeri nisu fotokemijski stabilni kao sol-gel matrice, neki polimeri su pogodniji od njih zahvaljujući mogućnosti primjene pri visokim temperaturama. Najčešće korišteni polimerni materijali su polistiren (PS), polivinil klorid (PVC), polimetil metakrilat (PMMA) te derivati celuloze (npr. etil celuloza). Izbor polimera ovisi o poroznosti, stabilnosti, raspoloživosti i prikladnosti za imobilizaciju bojila.[7]

Ovakve matrice se porozne, selektivne te mehanički i kemijski stabilne. Omogućuju ciljanom analitu, koji reagira sa "zarobljenim" kemijskim reagensom, prolazak u matricu. Ipak, veća je primjena sol-gel matrica zbog optičke prozirnosti te postoji više različitih metoda njihove izrade.[7]

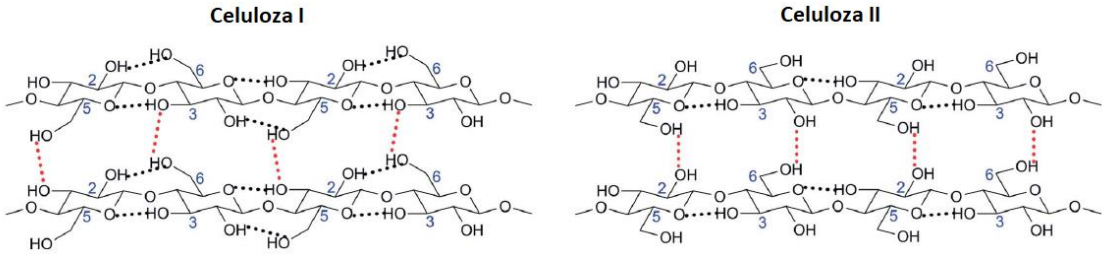
2.7.2. Tekstilne i papirne matrice

Tekstilne i papirne matrice se danas učestalo koriste zbog brojnih prednosti kao što su dostupnost, ekonomičnost, jednostavna proizvodnja, rukovanje i skladištenje. Temeljni spoj takvih materijala jest prirodni polimer celuloza $(C_6H_{10}O_5)_n$ koja nudi dobru podlogu za vezanje indikatora te ima dobra svojstva od kojih su najvažniji poroznost, pristupačnost i kapilarnost. Na molekularnoj razini, celuloza je jednostavna makromolekula sastavljena od linearno poredanih monomera glukoze (oblik β-D-glukopiranoze). Molekule glukoze su međusobno povezane kovalentno (između hidroksilne grupe C4 i C1 atoma) tvoreći dugački lanac β-1,4-glukan (Slika 9.).[21,22]



Slika 9. Molekularna struktura celuloze.[22]

Celuloza sadrži veliki broj slobodnih hidroksilnih grupa (na C2, C3 i C6 atomu) koje zajedno s atomima kisika tvore vodikove veze. Intramolekularne vodikove veze su zaslužne za supramolekularnu strukturu celuloze, čvrstoću vlakna i netopljivost u mnogim otapalima. (Slika 10.)[22]



Slika 10. Supramolekularna razlika između celuloze I i celuloze II ovisno o unutarnjim ili van-molekulskim vodikovim vezama.[22]

Celuloza se dobiva iz drvenih masa i pamučnih lintera. Drvena masa, osim celuloze, sadrži i hemicelulozu, lignin, pektin i neke proteine. Iz biljke pamuka većinom se dobiva čista celuloza (sadrži do 95 % celuloze). Biomolekule se vežu na celulozu i predstavljaju osjetljive, selektivne i ekonomične biosenzore. Postoji nekoliko načina vezanja biomolekula na celulozu:

- fizikalna metoda – biomolekule vezane na čvrstu površinu fizikalnim silama (npr. Van der Waalsovim, elektrostatskim ili hidrofobnim interakcijama i vodikovim vezama),
- biološka ili biokemijska metoda – biomolekule vezane na supstrat zahvaljujući biokemijskom afinitetu između dvije komponente,
- kemijska metoda – kovalentne veze zaslužne za vezanje biomolekula.[22]

3. PREGLEDNI DIO

3.1. Senzori na tekstilu

Tekstili koji mijenjanju boju mogu se koristiti u senzorskom sustavu jer pokazuju lako vidljiv signal i pokazuju dobru fleksibilnost što je jedna od velikih prednosti kada se govori o senzorima (prilagodljivi su pri različitim uvjetima). Također, velike prednosti su i mogućnost višekratne uporabe, mehanička stabilnost, prozračnost te mogućnost pranja. Osim toga, tekstilni materijali pružaju veću površinu za nanošenje uzorka što je praktičnije i omogućava bržu analizu.[23]

Kromni ili tzv. kameleonski materijali reverzibilno mijenjaju boju zbog promjene vanjskog utjecaja i u posljednjem desetljeću se sve više proučavaju. Kromizam se klasificira prema vanjskom poticaju koji uzrokuje promjenu boje. Kromni tekstil ima brojne primjene, a neke od njih uključuju primjenu u zaštitnoj odjeći gdje ukazuju na prisutnost kiselih para, primjenjuje se za praćenje zacjeljenja rane promatranjem boje jer se pH mijenja za vrijeme zacjeljenja rane i za praćenje kiselosti znoja, urina, iscjetka iz nosa itd. Poljoprivrednici koriste pH-osjetljive reagense na agrotekstilu te na taj način provjeravaju pH tla. Do nedavno su se halokromne boje primjenjivale samo na krute materijale kao što je staklo. Suprotno od senzora na tekstilu, takvi senzori su mogli pokriti samo male površine i prema tome su se svrstavali u mikrosenzore. Danas se posebna važnost pridaje senzorima na tekstilu zbog već navedenih prednosti. Interakcijom polarnih molekula i molekulskih boja nastaje promjena boje zbog npr. promjene pH i dolazi do pomaka maksimuma valne duljine upravo zbog okolne matrice.[23,24]

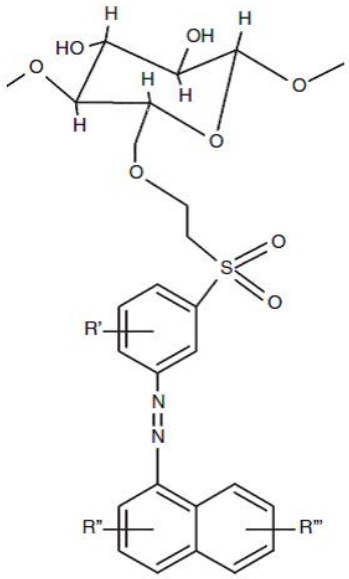
U nastavku je dan pregled najvažnijih radova iz područja senzora na tekstilu. Sva postignuća sumirana su u Tablici 2.

Tablica 2. Pregled radova kemijskih optičkih senzora na tekstilu

	UZORAK		NAČIN MJERENJA	METODA IMOBILIZACIJE		
Referenca	ANALIT	MATRICA	DETEKCIJA	INDIKATOR	METODA	PRIMJENA
Ramon-Marquez *et al.*[25]	serotonin	Netkani nanovlaknasti materijal	Fosforescencija	Serotonin (intrinzično svojstvo)	Kovalenta imobilizacija	Medicina (klinička dijagnoza)
Staneva *et al.*[26]	pH	Viskoza (tekstil)	Fluorescencija	1-[(7-Okso-7*H*-benzo [de]antracen-3-ilkarbamoil)-metil]-pridinium klorid	Kovalentna imobilizacija	Biologija, kemija, medicina, okoliš
Van der Schueren [27]	pH	Celulozna tkanina	Apsorbancija	Metil-crveno	Sol-gel tehnika	Analitička kemija
Staneva *et al.*[28]	Amonijak i alifatski amini	Viskoza (tekstil)	Fluorescencija	1-[(7-Okso-7*H*-benzo [de]antracen-3-ilkarbamoil)-metil]-pridinium klorid	Kovalentna imobilizacija	Zaštita okoliša
Morris *et al.*[29]	pH znoja	Poliester/likra	Transmisija	Bromkrezol ljubičati	Tiskanje (sušeno više od 1 h)	Sport
Schaude i Mohr[30]	pH	Pamučni ručnik	Reflektancija	1. GJM-503 2. RBBR	Kovalentna imobilizacija	Medicina
Van der Schueren [31]	pH	Poliamid 6 Poliamid 6.6	Apsorbancija	Nitrazin žuti	Konvencionolno bojanje	Analitička kemija
Van der Schueren [32]	pH	Najlon 6.6 (nanovlakna)	Apsorbancija	Alizarin	*Electrospinning*	Analitička kemija
Li *et al.*[33]	Glukoza	Pamučna tkanina	Kemiluminiscencija	Luminol	Vosak-printanje	Medicina
Noshirvani i Bahrami[34]	pH	Poliakrilonitril nanovlakna	Apsorbancija	Fenolftalein	*Electrospinning*	Analitička kemija
Rastegarzadeh *et al.*[35]	Fe(III)	Polimer triacetilceluloze	Apsorbancija	Metiltrioktilamonijev klorid, tiocijanatni ion	Membrana triacetilceluloze se natapala u otopini 10 min	Okoliš, farmaceutska industrija
Bagherbaigi *et al.*[36]	Gonadotropin (glikoproteinski hormon)	Pamučna tkanina	Reflektancija	-	Konvencionalna metoda	Medicina
Dashtian i Dorabei[37]	Praseodimij ion	Triacetilcelulozna membrana	Apsorbancija	N, N' -bis(saliciliden)-1,3-etilendiamin	*Dip-coating*	Zaštita okoliša

3.1.1. Senzori na tekstilu za detekciju pH

Senzori za praćenje pH vrijednosti vrlo su česti zbog velikog broja poznatih pH indikatora i širokih mogućnosti primjene. Metoda određivanja pH se primjenjuje u brojnim područjima kao što su medicina (npr. ukoliko se pH krvi smanji ispod 7 nastupa koma i čak smrt), poljoprivreda, kemijske analize, prehrambena industrija i dr. Jednostavna i lagana inkorporacija senzora u odjeću omogućila su veliku primjenu tekstilnih senzora. pH-osjetljive boje su najčešće imobilizirane na fleksibilnim filmovima građenim od celuloze. Iako su celulozni filmovi korišteni umjesto tekstila, rezultati se mogu primijeniti i na celulozna vlakna kao što je pamuk. Prvi pokušaji korištenja pH-osjetljivih boja na filmovima pokazali su značajno ispiranje boja. To je ukazalo na potrebu za imobilizacijom molekule indikatora. Najbolja imobilizacija se ostvaruje kovalentnim vezanjem molekule i celuloznog filma. Trupp *et al.*[38] su sintetizirali pH-osjetljivu vinil sulfonil hidroksiazobenzen boju koja se kovalentno veže s celulozom preko Michaelove adicije (Slika 11.). [23,38]

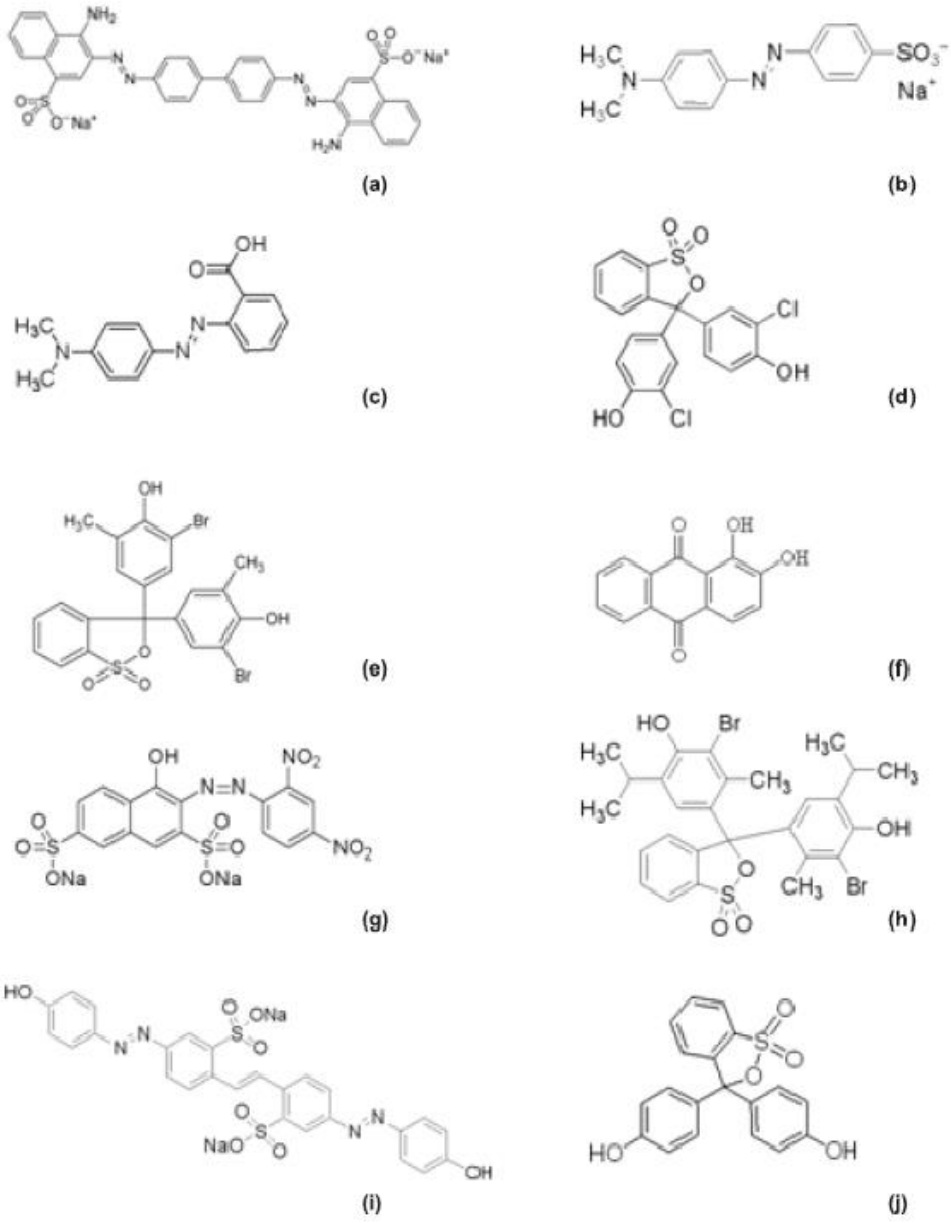


Slika 11. Kemijska struktura konjugata boja-celuloza.[39]

Upravo time, dokazano je da se celulozni filmovi mogu koristiti kao pH senzori jer pokazuju čistu, reverzibilnu promjenu boje varijacijom pH sa okvirnim vremenom odziva od 10 minuta i neznatnim ispiranjem boje. Međutim, imobilizacija u polimerne matrice može značajno utjecati na disocijaciju molekulske boje i može uzrokovati alternacije u halokromskom ponašanju boje uspoređujući ih sa njihovim ponašanjem u otopini.[38]

3.1.1.1. Konvencionalno bojanje tekstila

Jedna od najvećih prednosti tekstilnih tkanina je mogućnost nanošenja uzorka na veliku površinu uz istovremeno ostvarivanje dobrih rezultata analize. Halokromne boje se mogu inkorporirati u tekstilni materijal konvencionalnom bojanjem. Glavna prednost ove tehnike je jednostavnost izvedbe i ekonomičnost. U prošlosti, pH indikatori su se koristili kao konvencionalne boje za prirodna, celulozna tekstilna vlakna. Kao primjer navodi se pH-osjetljiva boja Alizarin koja se koristila za bojanje tekstila te sintetički pH indikator Kongo Crveni. Danas se te boje više ne koriste zbog nepoželjne pH osjetljivosti i, kao što je u slučaju Kongo crveni, kancerogenosti. Celulozne tkanine su dokazano dobri materijali za imobilizaciju pH-osjetljive boje. Azo pH indikator – Briljantno žuto i antrakinon pH indikator – Alizarin su se koristili na pamučnim tkaninama. Promatrale su se vizualne promjene obojenih tkanina od žute do crvene za Briljantno žuto (pH između 4 i 7) te od žute do ljubičaste (pH između 3 i 5). Međutim, uočeni su batokromni pomaci kiselih i alkalnih maksimuma valnih duljina te širenje pH raspona imobiliziranih boja na tkanini u usporedbi s ponašanjem u otopini. U Tablici 1. analizirani su najčešći komercijalni indikatori koji su prikazani na Slici 12.[23,40,41,42]

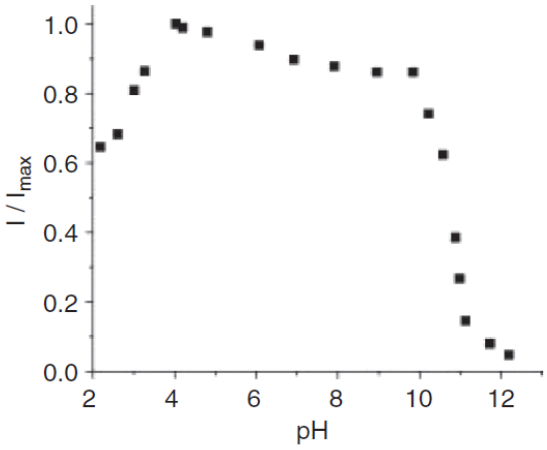


Slika 12. Molekulske strukture pH-indikatorskih boja. (a) Kongo crveno, (b) metiloranž, (c) metil-crveno, (d) klor-fenol crveni, (e) brom-krezol ljubičasti, (f) Alizarin, (i) Briljantno žuto i (j) fenol crveni.[43]

Tablica 1. Analiza pH indikatorskih bojila – povezanost bojila i matrice, halokromni spektar i promjena boje (pH vrijednost 2 i 11) pH-indikatorskih boja na različitim tipovima tekstilnih tkanina (pamuk, najlon 6, najlon 6.6).[43]

pH-indikatorska boja	Tkanina	Obojenost tkanine	Spektralni pomak i promjena boje (pH 2 i 11)
Kongo crveno	Pamuk	Dobra	Batokromni pomak, crna – crvena
	Najlon 6	Dobra	Samo manja promjena
	Najlon 6.6	Dobra	Samo manja promjena
Metil-oranž	Pamuk	Dobra	Batokromni pomak, roza - žuta
	Najlon 6	Dobra	Samo manja promjena
	Najlon 6.6	Dobra	Samo manja promjena
Metil-crveni	Pamuk	Blijedo	Batokromni pomak, roza - žuta
	Najlon 6	Dobra	Samo manja promjena
	Najlon 6.6	Dobra	Samo manja promjena
Klor-fenol crveni	Pamuk	Blijedo	-
	Najlon 6	Dobra	Dodatni pik, žuta - zelena
	Najlon 6.6	Dobra	Dodatni pik, žuta - zelena
Brom-krezol ljubičasti	Pamuk	Blijedo	-
	Najlon 6	Dobra	Dodatni pik, žuta - zelena
	Najlon 6.6	Dobra	Dodatni pik, žuta - zelena
Alizarin	Pamuk	Dobra	Hipsokromni pomak, žuta - ljubičasta
	Najlon 6	Dobra	Žuta – ljubičasta
	Najlon 6.6	Dobra	Žuta – narančasta
Briljantno žuta	Pamuk	Dobra	Hipsokromni pomak, žuta - crvena
	Najlon 6	Dobra	Nema pomaka
	Najlon 6.6	Dobra	Nema pomaka
Fenol crveni	Pamuk	Blijedo	-
	Najlon 6	Dobra	Nema pomaka
	Najlon 6.6	Dobra	Nema pomaka

Pri razvoju pH senzora za specifičnu primjenu važno je odrediti prigodan tekstilni materijal koji se dobro kemijski veže za indikator. Kao mogući tekstilni supstrat za pH-osjetljive boje proučava se viskoza. Staneva i Betcheva[26] su razvili novu halokromsku boju 1-[(7-okso-7H-benzo[de]antracen-3-ilkarbamoil-metil]-piridin klorid koja pokazuje da se položaj fluorescentnog emisijskog maksimuma mijenja nakon imobilizacije u viskozu, ali i dalje pokazuje promjenu boje sa pH (Slika 13.) zahvaljujući nastalim vodikovim vezama između boje i hidroksilne grupe viskoze. Viskozna tkanina se upotrebljava u senzorima za precizno procjenjivanje pH u područjima od 10.5 do 12.5.

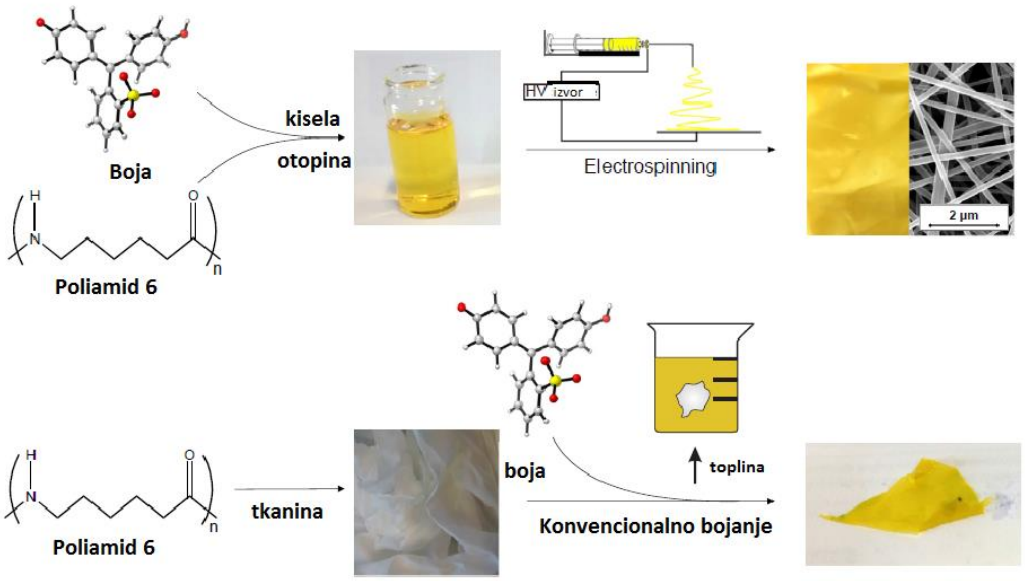


Slika 13. Ovisnost I / I_{maks} na λ_F = 543 nm na različitim pH (λ_{exc} = 413 nm) viskozne tkanine obojene sa 1-[(7-okso-7H-benzo[de]antracen-3-ilkarbamoil-metil]-piridin klorid bojom.[26]

Do promjene boje na tekstilu često dolazi uslijed obrade površina, kao što je premazivanje i printanje. Sol-gel tehnika se koristi za premazivanje sloja na tekstilne površine i predstavlja jednu od najboljih metoda za obradu površina za razvoj kromnih tekstilnih materijala. Zapravo, sol-gel tehnika je proučavana za upotrebu u optičkim pH senzorima baziranim na krutim materijalima. Upotrebom sol-gel tehnike tekstilni materijali mogu poboljšati svojstva npr. teško su zapaljivi, antistatični i antibakterijski. Konvencionalno bojanje se mora prilagoditi ovisno o svakom tipu tkanine, dok se sol-gel tehnika može primijeniti na sve materijale. Van der Schueren *et al.*[23] su dokazali da je sol-gel tehnika prigodna tehnika za razvoj tekstilnih pH senzora. pH indikator metil-crveno nanesen na poliamidne tkanine brzo pokazuje jasno vidljivu promjenu boje sa varijacijom pH, bez ikakvog izbjeljivanja.

Osim konvencionalnog bojanja i metoda obrada površina, indikatori se mogu nanositi na materijale tijekom njihove proizvodnje. Struktura nanovlakana se sve češće koristi za upotrebu u pH senzorima zbog njihovih jedinstvenih karakteristika kao što je mali promjer vlakana (<500 nm), velika specifična površina, visoka poroznost i mala veličina pora. Nanovlakna se najviše proizvode procesom nanošenja osjetilnog filma na nosač uz korištenje električnog polja.[44,45]

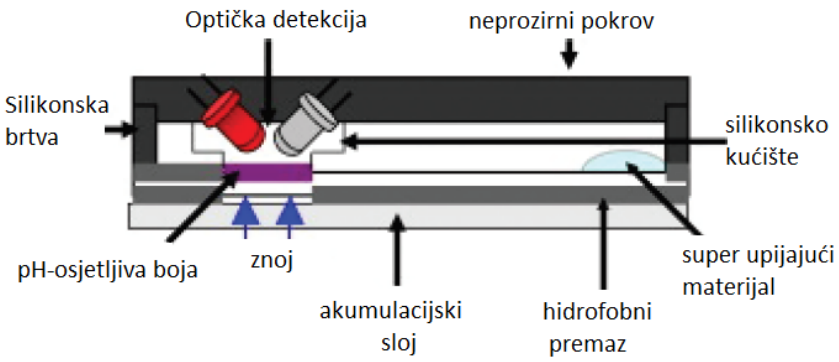
Od konstruiranja nanovlakana (Slika 14., gore), poliamid 6 i molekule boja su otopljene u otopini mravlje/octene kiseline i zatim se provodi metoda imobilizacije. Za vrijeme konvencionalnog bojenja (Slika 14., dolje) molekule bojila difundiraju iz vodenih otopina (pH 5) u tkaninu poliamid 6 na povišenoj temperaturi (100 C°).[46]



Slika 14. Konstruiranje nanovlakana i proces imobilizacije primjenom električnog polja.[46]

3.1.1.2. Nosivi pH senzori na tekstilu

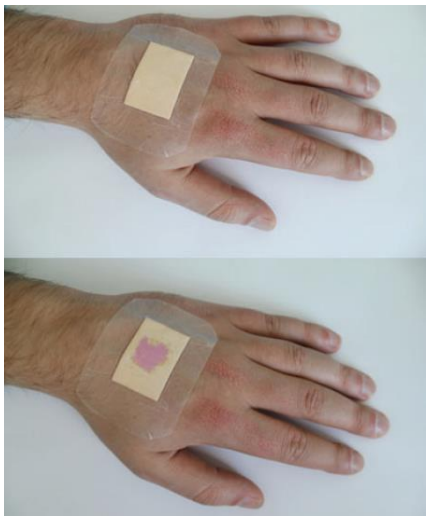
Znoj postaje interesantan za mjerenje koncentracije različitih analita jer omogućuje neinvazivno praćenje parametara koji mogu upućivati na različite bolesti (npr. cistična fibroza) ili za praćenje dehidracije prilikom sportskih aktivnosti. Analizom znoja mogu se pratiti analiti kao što su glukoza, laktat, urea te elektroliti kao što su npr. natrij, kalij, kloridi te kalcij. Primjer takvih senzora je tekstilni zavoj sa integriranim pH senzorom za praćenje pH znoja. Znoj se skuplja preko sustava pasivne pumpe bazirane na kapilarnosti koristeći vlagu, hidrofobnost i dobro upijajući materijal (Slika 15.). Na taj se način formira kanal na bazi tekstila u kojem je imobilizirana pH-osjetljiva boja, brom-krezol ljubičasti. Materijal je izgrađen od poliestera (92%) i likre (8%) u kombinaciji s drugim sintetičkim polimerom kao što su poliester, poliamid ili poliimid.[29]



Slika 15. Ilustracija pH senzora na tekstilu i sustava optičke detekcije na zavoju za praćenje pH znoja.[29]

Idealni nosivi pH senzor za znoj koristi sam tekstil kao senzor tako da se znoj kontinuirano sakuplja te odlazi dalje i tako se osigurava svježi uzorak za analizu. Ovakav koncept je istraživan tako da se direktno imobilizira pH-osjetljivi reagens na tekstilni materijal što će dati vidljivu promjenu boje sa promjenom pH znoja. Pri tome se koristi optički detektor s kojim dobivamo kvantitativnu mjeru tih promjena boje. pH-osjetljivi senzori se koriste i za praćenje inficiranja rane. Znanstvenici na Istraživačkom Institutu Fraunhofer su razvili

kompaktni zavoj za rane koji mijenja boju ukoliko dođe do infekcije. Naime, pH zdrave kože iznosi otprilike 5 i tada je zavoj žute boje, dok inficirana koža ima viši pH i boja se mijenja u ljubičastu (Slika 16.) [29,47]

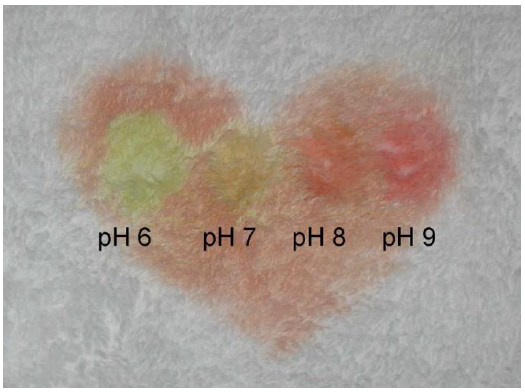


Slika 16. Vizualna promjena na zavoju u slučaju infekcije.[47]

3.1.1.3. Senzori na tekstilu za detekciju alkalnih otopina

Alkalne otopine su otopine koje izazivaju dermatitis i iritaciju kože, a mogu se naći u sredstvima za pranje rublja. Ako se radi o pH-neutralnim sredstvima ili blago kiselim (detergentima, šamponima, gelovima za tuširanje) oni će štitit kožu od bakterija, gljivica i suhoće. Sapuni i jeftina sredstva za čišćenje su najčešće alkalna (pH iznad 8) te vode do iritacije kože i kod djece i kod pacijenata s dermatitisom. Kako bi se to spriječilo koriste se senzori za njihovu detekciju. Ovakvi senzori se primjenjuju u "ručnicima za pranje" uz pomoć kojih se detektiraju alkalne otopine. Takvi ručnici u sebi sadrže indikator – ako se boja promjeni u zelenu radi se o sredstvu za pranje koji ne izaziva nikakve nuspojave (pH oko 6), ali ako se boja promjeni u crvenu tada se radi o sredstvima za pranje koji izazivaju iritaciju kože (pH iznad 9). (Slika 17.) Mogu se koristiti više puta jer pokazuju reverzibilnu reakciju te ne dolazi do izbjeljivanja boje uslijed pranja jer se boja kovalentno imobilizirala na tkaninu. Tekstilni

indikatori se mogu kovalentno vezati na tkaninu jer sadrže hidroksilnu ili amino skupinu, podnose ispiranje pri alkalnim pH više od 50 puta, reagiraju reverzibilno i na njih ne utječu visoke temperature (glačanje).[30,48]



Slika 17. Promjene boje indikatora na ručniku za pranje.[30]

3.1.2. Senzori na tekstilu za detekciju alifatskih amina

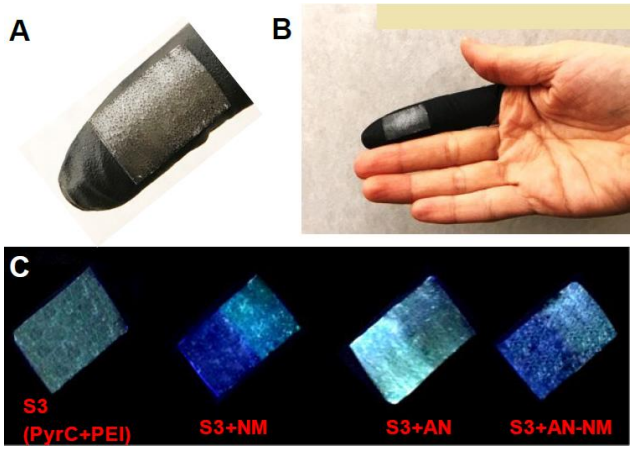
Amini i amonijak se koriste u proizvodnji boja, lijekova, surfaktanata, katalizatora, pesticida, polimera itd. To su toksični spojevi i u plinovitom i u disociranom stanju. Razvijeni su različiti senzori za njihovu detekciju u okolišu, industriji, hrani te u biološkim i kliničkim uzorcima. U ovom slučaju senzora, amonijak ili amini reagiraju sa protoniranom bojom i daju amonijev ion i deprotoniranu boju. Kao indikator u ovakvim senzorima se koristi boja koja je topiva u vodi – benzo[de]antracen-7-on. Kada disocira u vodi pokazuje promjenu boje iz žute u narančastu te također smanjuje emisiju fluorescencije kao funkciju koncentracije amina. U ovim senzorima se kao matrica koristi viskozna tkanina. Ovakvi senzori se primjenjuju za reverzibilno kolorimetrijsko i fluorescentno određivanje amonijaka i alifatskih amina u puferiranim otopinama. Određivane supstance su: amonijak, trimetilamin (TMA), metilamin (MA) i dimetilamin (DMA) jer je pK_a indikatorske boje između pK_a vrijednosti njihovih odgovarajućih kiselina.[49,50]

3.1.3. Senzori na tekstilu za detekciju glukoze

Određivanje koncentracije glukoze u tjelesnim tekućinama (krv i urin) je jako važna analiza u dijagnozi i liječenju nekih ljudskih bolesti. Stoga se velik broj istraživanja usmjerava na razvijanje senzora za dijagnozu glukoze. Kao rezultat su se dobili novi biosenzori za praćenje koncentracije glukoze. U prošlosti su se takvi biosenzori koristili na principu elektrokemiluminiscencije, ali zbog puno nedostataka takve metode (npr. elektroda se nalazi u izravnom kontaktu sa uzorkom što rezultira prljanjem elektrode što usporava dobivanje signala, smanjuje mogućnost obnove i skraćuje životni vijek detektora) sve više se upotrebljava optička metoda kemiluminiscencije. Ovakvi senzori predstavljaju novu klasu senzora za glukozu koji se temelje na principu kemiluminiscencije. Kratica je CCGTSs (engl. *Chemiluminescence cloth-based glucose test sensors*). Kemiluminiscencija nudi brojne prednosti kao što su jednostavnost, visoka osjetljivost, brzo vrijeme odziva, te mala potrošnja energije itd. 2011. godine Bhandari *et al.*[51] su razvili koncept mikrofluidičkih uređaja baziranih na tkaninama (čip od tkanine) koristeći svilene pređe. Od tada se mikrofluidički analitički uređaji na bazi tkanine (μCADs) sve više razvijaju jer imaju znatan potencijal u razvoju jednostavnih i ekonomičnih dijagnostičkih testova. Li *et al.*[33] su razvili test baziran na tkanini za određivanje koncentracije glukoze na principu kemiluminiscencije (CCGTSs). Takav uređaj je jednostavan, ekonomičan, prenosiv i jednostavan za uporabu. Cijeli proces kemiluminiscencije uključuje dva koraka enzimskih reakcija koji se odvijaju na jednom sloju malog uređaja baziranog na tkanini. Kemiluminiscentna detekcija uključuje enzimsku reakciju oksidacije glukoze u glukonsku kiselinu i vodikov peroksid, zatim vodikov peroksid oksidira luminol i dobiva se plava svjetlost u prisutnosti hrenova peroksidaza (HRP). Ovakvi testovi se primjenjuju za mjerenje koncentracije glukoze u ljudskom urinu i uzorcima seruma.[52,33]

3.1.4. Senzori na tekstilu za detekciju amonijeva nitrata

Kako bi se povećala sigurnost protiv eksploziva potrebno je razviti kompaktan i prenosiv uređaj za njihovu brzu i pouzdanu detekciju. Ovi nosivi optički senzori služe za detekciju eksploziva baziranih na amonijevom nitratu. Tu spadaju ANFO (amonijev nitrat / loživo ulje) koji čini 80 % eksploziva i ANNM (amonijev nitrat / nitrometan). Sheykhi *et al.*[53] su razvili optički senzor za detekciju mješavine eksploziva u parnoj fazi i u otopini na temelju reaktivnih fluorometrijskih senzora koji sadrže fluorometrijske indikatore sastavljene od aromatskih aldehida i polietilenimina. Napredak takvih prenosivih senzora se bazira na tehnici imobilizacije uz primjenu električnog polja na nanovlakanastim prostirkama. Rezultati su pokazali da je, koristeći malu molekulu kao senzor ili indikator, u otopini ili na čvrstoj matrici, moguće zaobići sintezu u više koraka koja je potrebna za razvoj senzora na bazi polimera. Nadalje, moguće je osigurati bolju izvedbu senzora (poboljšano vrijeme odziva i niža cijena). Uz ovaj pristup, uspješno su otkriveni nitroaromatski (TNT) i nitroaminski (RDX) eksplozivi. Promjena u intenzitetu fluorescencije posljedica je nastanka veze između imina i slobodnih amino-grupa. Kako bi se testirala upotrebljivost nosivih uređaja S3 (1-pirenkarboskialdehid (PyrC) i polietilen imin (PEI)) na materijal se imobilizira poliuretan i materijal koji slabo fluorescira se elektrospinira u nanovlaknasti oblik koji se može nanjeti na bilo kakvu površinu (Slika 18., A+B). Izlaganje nosivih senzora eksplozivu i eksplozivnim komponentama (NM, AN, ANNM) postiže se jednostavnim dodirom površine što rezultira jasno vidljivim promjenama u intenzitetu i boji fluorescencije (Slika 18., C).[53]



Slika 18. Nosivi nanovlaknasti senzor. A+B: nanovlaknasti dio nanesen na prst nitrilne rukavice. C: prenosivi senzor pokazuje velike promjene u boji u prisutnosti nitrometana, kao i u prisutnosti amonijevog nitrata i ANNM.[53] (S3 – 1-pirenkarboskialdehid (PyrC) i polietilen imin (PEI))

3.1.5. Senzori na tekstilu za detekciju amonijaka i vodikovog peroksida

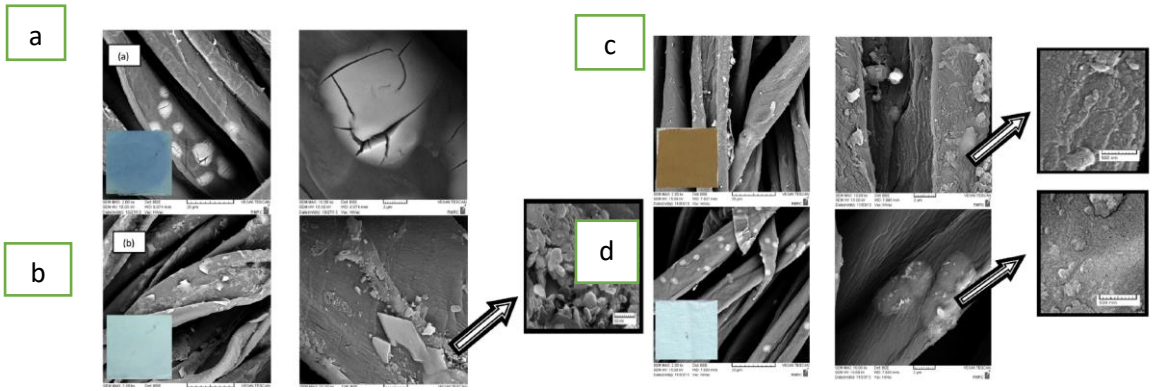
Amonijak ima brojne primjene u kemijskoj industriji za proizvodnju gnojiva i rashladnih sustava. To je toksičan i korozivan spoj te ga je stoga nužno detektirati. Vodikov peroksid ima važnu ulogu u mnogim poljima uključujući industriju, zaštitu okoliša i kliničku kontrolu. No, može biti toksičan ukoliko se proguta, udahne ili nađe u kontaktu sa kožom ili očima.[54]

Sedighi *et al.*[54] su razvili optički senzor na pamuku i imobiliziranim nanočesticama Cu_2O. Prednost je što se u samo jednoj sekundi u kontaktu s plinom mijenja boja tkanine iz zelene u plavu. Reakcija Cu_2O nanočestica na celuloznoj površini s amonijakom prikazana je kemijskom jednadžbom (2):

$$Cu_2O + 4\,NH_3 * H_2O \rightarrow 2[Cu(NH_3)_2]^+ + 2OH^- + 3\,H_2O \qquad (2)$$

$[Cu(NH_3)_2]^+$ kompleks nije stabilan i lako oksidira u $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Slika 19. pokazuje SEM slike pamuk/nano Cu_2O mješavine nakon izlaganja amonijaku. Amonijak otapa Cu_2O

nanočestice stvarajući sloj bakar-amin kompleks na površini tkanine. Mješavina se vraća natrag u svoju primarnu zelenu boju postepeno kako pamučna tkanina reducira Cu^{2+} ione u Cu^{+} i kompleks nestaje nakon izlaganja tkanine zraku. Proces redukcije se može ubrzati izlaganjem tkanine organskoj kiselini (npr. octenoj kiselini). Iz Slike 19. b) se vidi da octena kiselina vraća formirani kompleks u Cu_2O čestice.[54]



Slika 19. a) Pamuk/Cu_2O mješavina izložena amonijaku, b) nakon redukcije sa octenom kiselinom, c) Pamuk/Cu_2O mješavina izložena vodikovom peroksidu, d) nakon redukcije sa octenom kiselinom.[54]

Pamuk/nano Cu_2O mješavina se također proučava za detekciju vodikovog peroksida, H_2O_2. H_2O_2 je jaki oksidans koji reagira sa Cu_2O prema reakciji (3):

$$Cu_2O + H_2O_2 \rightarrow 2\,CuO + H_2O \qquad (3)$$

Kao rezultat, izvorna zelena boja pamuk/nano Cu_2O mješavina se pretvara u smeđu boju. (Slika 19. c)). CuO čestice su odmah oksidirane i zbog velike brzine nastajanja takve čestice su nejednake i u različitim oblicima i veličinama. Smeđe obojena tkanina se ne vraća u prvobitnu zelenu boju u kontaktu sa zrakom, ali ipak octena kiselina mijenja boju tkanine. Reakcija se odvija prema jednadžbi (4):

$$CuO + 2CH_3COOH \rightarrow Cu^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2O \quad (4)$$

Proizvedeni Cu^{2+} ioni na celuloznoj tkanini se reduciraju u Cu^{+} ione i zatim se formira Cu_2O nakon izlaganja zraku (Slika 19. d)).[55]

3.1.6. Senzori na tekstilu za detekciju željeza

Željezov (III) ion je prisutan u neutralnim vodama zbog vremenskih neprilika i ispiranja kamenja i tla. Također je to aktivan element za stvaranje hemoglobina i oksidativnih procesa u živim tkivima. Nedostatak ovog elementa u ljudskom tijelu vodi do nekoliko bolesti, npr. anemije. Stoga su farmaceutski proizvodi koji sadrže željezo vrlo važni. Optičkim kemijski senzorom se određuje i koncentracija Fe(III) iona spektrofotometrijski. Optička membrana se konstruira imobilizacijom metiltrioktilamonijevog klorida na polimeru triacetilceluloze. Vrijeme odziva senzora je 5 min. Optoda se lako regenerira 0.1 $molL^{-1}$ otopinom natrijeva fluorida. Ovakav senzor se primjenjuje u određivanju željeza u tabletama i uzorcima vode. Određivanje željeza se temelji na stvaranju tiocijanat kompleksa na senzorskoj membrani. Tiocijanatni ion se adsorbira na membrani izgrađenoj od triacetilceluloze koja sadrži metiltrioktilamonijev klorid.[56,35]

3.2. Senzori na papiru

Papir je materijal izgrađen od celuloznih vlakana: ekonomičan je i masovno se proizvodi. Celuloza se zbog svoje jednostavnosti, prirodnog izvora (npr. drvo, pamuk, konoplje itd.) i ekonomičnosti široko koristi u mnogim poljima kao što su izvor energije, građevinski materijal, u tekstilnoj industriji. Prvi dijagnostički uređaj baziran na papiru za semikvantitativo određivanje glukoze u urinu je predstavljen 1950. godine. Papir se danas masivno proizvodi i koristi ne samo

za tiskanje, pisanje i omatanje, nego i kao platforma za kemijske analize zbog svoje raspoloživosti, masovne proizvodnje i niske cijene. Senzori bazirani na papiru imaju brojne prednosti za primjenu u dijagnostici, praćenju zagađenja okoliša i sigurnosti hrane. Kemijske analize bazirane na papiru se koriste još od 17. st. izumom lakmus papira. U drugoj polovici 20. stoljeća predstavljeni su dijagnostički uređaji koji se oslanjaju na papir – 1950.-ih predstavljen je uređaj za detekciju glukoze u urinu, a 1980.-ih imunokromatografski test. Uspjeh ovih tehnika se može vidjeti iz komercijalizacije nekoliko sličnih uređaja (npr. test za trudnoću). 2007. godine Whitesides grupa je predstavila filter papir koji se koristi za kolorimetrijsku analizu pH urina i proteina.[57] S ovim su predstavili brojne prednosti papira: niska cijena i sigurna raspoloživost, funkcionalna sposobnost kao analitička platforma kao što je multipleksiranje, kapilarni prijenos uzoraka tekućine i odvajanje krutih onečišćenja. Mikrofluidički analitički uređaji bazirani na papiru (μPADs) se razvijaju kao dijagnostička platforma već jedno desetljeće. Danas se uvelike koriste u medicini (za različite dijagnoze), u analizi okoliša te za praćenje sigurnosti hrane. Celulozni papir je propustan porozni materijal koji se sastoji od čvrste matrice sa prosječnim promjerom vlakna 1 – 100 μm i od pora prosječne veličine 1 – 10 μm. Takva geometrija i hidrofilna priroda celuloze određuju glavna fluidna svojstva papira: kapilarnost i Reynoldsov broj manji od 1. Celulozni papir se većinom sastoji od homopolimera 1-4-β-glukopiranoza povezana acetalnim vezama tvoreći dugačak β-1,4-glukan lanac. Hidroksilna grupa tih lanaca čini papir hidrofilnim sa negativnim nabojem. Kao rezultat, papir može adsorbirati jedino kationske molekule. Imobilizacija biomolekula koje većinom imaju negativan naboj traži obradu površine. Karakteristike i prednosti senzora baziranih na papiru su pristupačnost, osjetljivost, specifičnost, jednostavnost uporabe, brzina, robusnost i nije potrebna dodatna oprema.[21,58,59,60]

Pregled urina je rutinska dijagnoza individulanog zdravstvenog stanja kao što su dijabetes, bolest bubrega i statusa hidratacije. Jednostavnim uranjanjem urin test-štapića može se otkriti neki od takvih poremećaja. Urin test-štapići su vrlo jeftini i brzo daju odgovor (do 120 s nakon interakcije sa uzorkom). Imunokromatografski testovi se danas koriste u testovima za trudnoću i dijagnozu gripe. Oni pružaju da/ne odgovor ovisno o prisustvu određivanog analita i prikazuju pojavu ili nestanak boje na testnoj liniji. Jednostavnost upotrebe je glavni razlog njihovog uspjeha. Kontrolna linija je integrirana u sustav kako bi korisniku osigurala informaciju o valjanosti testa, smanjujući lažne rezultate zbog pogrešaka u procesu. Njihova cijena je nešto

veća za razliku od urin-traka, (Tablica 3.) jer se koriste antitijela i materijali od supstrata kao što su nitroceluloza, celulozna vlakna i staklena vlakna. Takvi testovi su specifični jer koriste antitijela te se koriste za dijagnozu gripe. Testovi su brzi, većina je završena za 15 minuta, te je uređaj moguće koristiti i do dvije godine ako se pravilno čuva.[60]

U nastavku dan je pregled znanstvenih radova iz područja senzora na papiru. Sumarno su prikazani u Tablici 4.

Tablica 3. Značajke senzora baziranih na papiru[60]

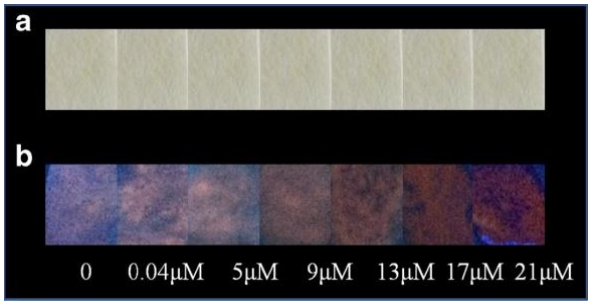
Kriterij		**Test-štapići**	**Imunokromatorafski testovi**
Pristupačnost		< 1 $ po štapiću	2 – 12 $ po traci
Osjetljivost	Raspon koji je moguće prepoznati	Male molekule: mM - M Protein: mg/ml	nM – mM 0.1 – 10 milijuna spora po mikrobu
	Potrebna razlučivost	Semi-kvantitativna informacija koja se razlikuje kolorimetrijom	Da/ne odgovor baziran na vidljivoj test liniji
Specifičnost		Velika količina redoks aktivnih spojeva inhibiraju niz testova	Ovisi o primarnom antitijelu (uglavnom > 90 %)
Jednostavni za korištenje	Uzorak	Urin	Urin, krv, brisevi (nosni, genitalni, vaginalni), stolica
	Interpretacija rezultata	Usporedba sa referetnim vodičem s bojama	Vidljivost testne linije
	Provjera valjanosti testa	Moguća sveobuhvatna provjera više parametara	Kontrolna linija
Brzina		< 2 min	Tipično 5 – 15 min
Robustnost		2 godine pod suhim, tamnim uvjetima na sobnoj temperaturi	> 1 godina pod suhim, tamnim uvjetima na sobnoj temperaturi
Potrebna oprema		Nije obavezna (izbor: korištenje digitalnog čitača za poboljšanu analitičku izvedbu)	
Nosivost		Prenosivi, korištenje on-situ	

Tablica 4. Pregled radova kemijskih optičkih senzora na papiru

	UZORAK		NAČIN MJERENJA	METODA IMOBILIZACIJE		
referenca	ANALIT	MATRICA	DETEKCIJA	INDIKATOR	METODA	PRIMJENA
Amelin i Kolodkin[61]	Nitrati, nitriti, aromatski amini	Celulozni papir	Apsorbancija	1-naftilamin	Kovalentna imobilizacija	
Choleva *et al.*[62]	Aktivnost antioksidansa	Papir	Reflektancija	Zlatne nanočestice	Vosak-printanje	Prehrambena industrija
Rull-Barrull *et al.*[63]	Hidrogensulfat ion	Celulozni papir	Apsorbancija (ili reflektancija)	Rodamin	Kovalentna imobilizacija	Znanost o okolišu
Jang *et al.*[64]	Biotin (cistein i homocistein)	Papir	Fluorescencija	-	-	Medicina
Chen *et al.*[65]	Amonijak i ugljikov dioksid	Papir	Reflektancija	Metil crveno Fenolftalen	Bojanje hidrofobnim reagensom	Medicina,okoliš
Xu *et al.*[66]	živa	Papir	Apsorbancija	Hibridna proba	Adsorpcijski proces	Znanost o okolišu
Reddy *et al.*[67]	Cijanidni ion	Papir	Reflektancija	Antrakinon	Papir se umočio u otopinu i potom osušio	Zdravlje, zaštita okoliša

3.2.1. Senzori na papiru za detekciju žive

Živin (II) ion je jedan od najopasnijih i najraširenijih onečišćivača u okolišu. Hg(II) lako prolazi kroz kožu, respiratorna i gastrointestinalna tkiva i akumuliraju ljudskim tijelom uzrokujući propadanje bubrega, poremećaje u kretanju i kognitivnim sposobnostima te uzrokuju i oštećenje DNA. Za kontrolu onečišćenja okoliša živom koriste se testovi bazirani na filter papiru. Takvi testovi su netoksični i jednostavni za uporabu te pružaju brzu i ekonomičnu identifikaciju Hg(II). Fluorescentni papir se priprema imobilizacijom hibridne probe na obični filter papir kako bi određivanje žive bilo brzo i on-situ. Imobilizacija se provodila na jednostavan način – adsorpcijskim procesom. Papiri su pokazali svjetlo ljubičastu fluorescenciju ispod UV lampe. Izrazita razlika u bojama od svjetlo ljubičaste do crvene se promatrala ispod UV lampe pri različitim koncentracijama žive (slika 20).[66]

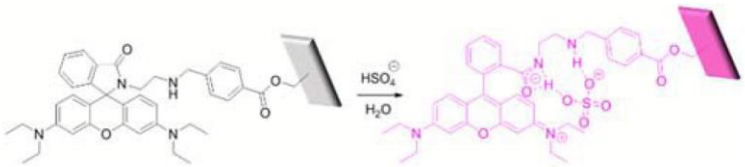


Slika 20. Vizualna detekcija Hg(II) pri različitim koncentracijama na filter papiru na a) dnevnoj svjetlosti i b) ispod UV lampe (365 nm)[66]

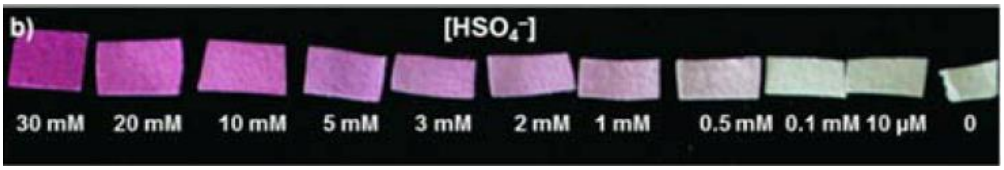
3.2.2. Senzori na papiru za detekciju hidrogensulfata

Određivanje koncentracije hidrogensulfatnog aniona je od primarne važnosti u znanosti u okolišu jer onečišćuju zemlju i okoliš. Za kolorimetrijsko i optičko određivanje hidrogensulfatnog aniona u vodi primjenjuje se prenosivi i visoko selektivni senzorski uređaj baziran na papiru. Receptor se sastoji od rodamina koji je kovalentno vezan za hidrofilnu

površinu celuloznog papira. U pristunosti HSO_4^- mijenja se boja u ružičastu i formiraju se vodikove veze (Slika 21.). Koncentracija aniona može se odrediti vizualno golim okom (Slika 22.) ili UV-VIS spektrometrijom. Ovi senzori omogućuju on-situ određivanje HSO_4^- u vodenim otopinama u kojoj je promjena boje vidljiva golim okom, imaju nisku granicu detekcije, selektivni su samo na HSO_4^- anion, prenosivi su i mogu se regenerirati.[63]



Slika 21. Prikaz osnovne strategije.[63]

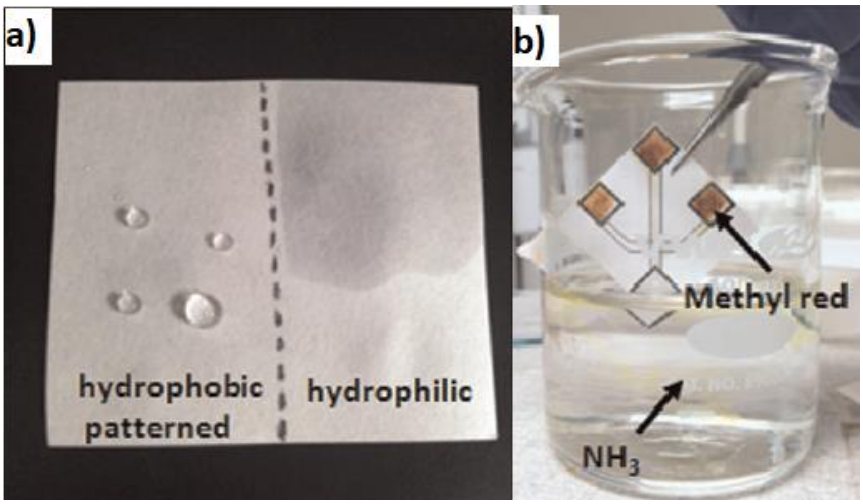


Slika 22. Promjena boje papirnatih traka ovisno o koncentraciji HSO_4^- aniona.[63]

3.2.3. Senzori na papiru za detekciju amonijaka i ugljikova dioksida

Amonijak i ugljikov dioksid su važni okolišni i zdravstveni biomarkeri. Zbog niske cijene i ekološki prihvatljivih materijala primjenjuje se metoda nanošenja hidrofobnog silikonskog raspršivanja na papir. Nije potrebna skupa oprema za izradu takvih uređaja baziranih na papiru. Postoji nekoliko prednosti korištenja metode hidrofobnog raspršivanja: fleksibilnost u dizajnu, dobra hidrofobnost i ekonomičnost. Tako obrađeni papir se uranja u vodu te voda struji samo po hidrofilnim područjima. Kada se boja (metil crveno) i obrađeni papir urone u analit (NH_3), analit se može adsorbirati i transportirati kroz specificiran kanal u osjetljivo područje, uzrokujući promjenu boje što je prikazano na Slici 23. Za taj proces nisu potrebne dodatne pumpe. Za

kvantitativnu analizu, točna informacija se dobije iz papirnate platforme tako da se fotografira kolorimetrijska platforma i analizira se promjena boje.[65]



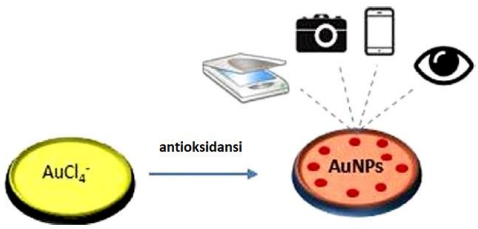
Slika 23. a) Test hidrofobnosti na papiru koji je tretiran hidrofobnim raspršivanjem; b) uzorak uređaja uronjen u otopinu amonijaka.[65]

3.2.4. Senzori na papiru za detekciju aktivnosti antioksidansa

Proizvodi za dijetu su bogati antioksidansima i stoga se sve više traže jednostavni i ekonomični testovi za identifikaciju antioksidansa u takvim prehrambenim proizvodima. Upravo uređaji koji su bazirani na papiru sadrže dobru platformu za takve ekonomične testove s minimalnim vanjskim izvorima. Jedan od takvih senzora jest i senzorski zavoj koji omogućava određivanje aktivnosti antioksidansa kroz zlatne čestice koje se nalaze na papiru. Posljedica kromatskih tranzicija, koje su inducirane na papirnatoj površini, se koriste kao optički "potpis" antioksidansa u otopini. Kada se nalazi u prostoru bez vlage i niske temperature, senzor dugo može biti aktivan i stabilan. Informacija se dobije od sintetičke kolorimetrijske boje (Slika 24.) i fluorescentnih i kemiluminiscentnih proba koji omogućuju spektroskopijski dokaz kapaciteta antioksidansa u uzorku. I galna i askorbinska kiselina imaju nisku granicu detekcije (galna 7.8 $\mu molL^{-1}$, a askorbinska 0.13 $\mu molL^{-1}$).[62]

Slika 24. Rezultat kolorimetrijskog senzora baziranog na papiru.[62]

Rad senzora za određivanje aktivnosti antioksidansa se osniva na sposobnosti antioksidansa da reduciraju ione zlata u zlatne nanočestice koji potiču kromatske tranzicije čiji intenzitet ovisi o strukturi i koncentraciji antioksidansa (Slika 25.) Ovakav senzor sa zlatnim nanočesticama je prenosiv i može se primijeniti bez skupih instrumenata i detektora (promjena se vidi golim okom ili kamerama), jednostavan je, brz, ekonomičan i robustan.[62]

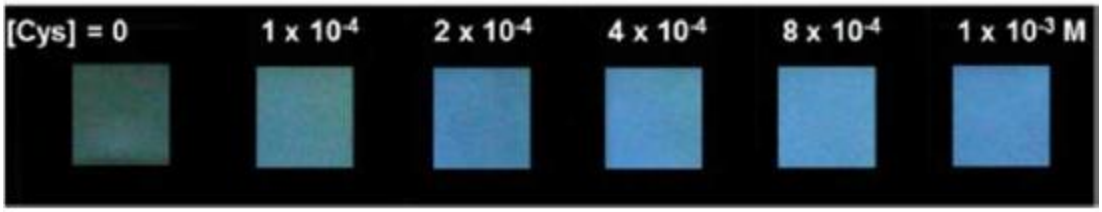


Slika 25. Određivanje aktivnosti antioksidansa vrši se senzorom baziranom na papiru i imobiliziranim zlatnim nanočesticama.[62]

3.2.5. Senzori na papiru za detekciju biotina (cistein i homocistein)

Cistein i homocistein su važne biomolekule koje imaju važnu ulogu u temeljnim fiziološkim procesima. Razine cisteina i homocisteina u plazmi mogu reflektirati različite ljudske bolesti uključujući AIDS, Parkinsovu i Alzheimerovu bolest. Najviše se koristi metoda fluorescencije jer se primjena vidi golim okom. Za određivanje biotina – cisteina i homocisteina

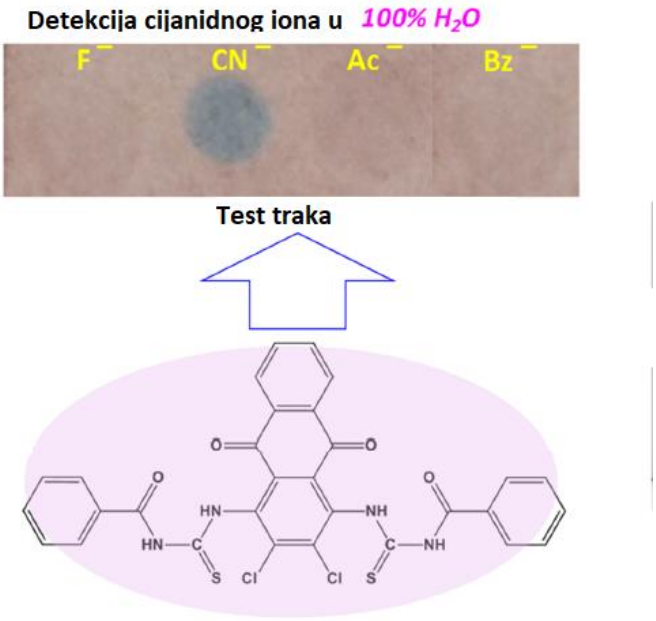
koriste se papirnate trake. Na Slici 26. je vidljiva je promjena emisije fluorescencije (zelena u plavu) zbog alternacije u strukturi polimera koja je posljedica reakcije između aldehidne skupine polimera i aminotiola u spojevima biotola. Senzor pokazuje dobra svojstva jer su selektivni, osjetljivi, jednostavni za upotrebu i imaju kratko vrijeme odziva od 5 min. Korištenjem ovog senzora primjećuju se dobre osobine papira kao matrice, a to je mogućnost recikliranja matrice, jednostavna upotreba te lagana inkorporacija u uređaj. Bijela celulozna tkanina pruža jaki kontrast boja nakon ispitivanja i stoga je promjena vidljivija.[64]



Slika 26. Promjena u intenzitetu fluorescencije na papiru s obzirom na koncentraciju cisteina (snimljeno na 430 nm)[64]

3.2.6. Senzori na papiru za detekciju cijanidnog iona

Cijanidni ioni su jedni od najtoksičnijih materijala za ljude (izaziva smrt) i okoliš. Najbolji pristup za detekciju CN^- je kolorimetrijska metoda jer se lako opaža promjena boje (golim okom na dnevnom svijetlu) te nije potrebna upotreba velikih i skupih analitičkih instrumenata. Za njegovu detekciju u vodenim otopinama koriste se kolorimetrijske test trake bazirane na papiru i antrakinonu. Ovi senzori pružaju brzu informaciju o analitu, jednostavni su za korištenje i ekonomični su. U prisutnosti cijanidnog iona dolazi do promjene boje iz blijedo ružičaste u blijedo plavu.[67]



Slika 27. Detekcija cijanidnog iona uz pomoć test traka baziranih na papiru.[67]

4. RASPRAVA

Danas postoje brojni senzori bazirani na tekstilu i papiru za detekciju različitih analita kao što su pH, amonijak, vodikov peroksid, glukoza, željezov (III) ion, amonijev nitrat, serotonin, gonadotropin, praseodimiji ion, živin (II) kation, nitrati, nitriti, biotini i mnogi drugi.

pH je najčešće određivani analit i stoga postoji puno vrsta senzora za njegovu detekciju. Razlog tomu je njegova važnost u biološkim sustavima te široki spektar primjena, osobito u medicini i poljoprivredi. Poznat je veliki broj dostupnih pH indikatorskih boja koje se lako imobiliziraju u tekstil ili na papir. pH senzori pokazuju slijedeće karakteristike: promjena boje je lako vidljiva, točni su, selektivni, malih su dimenzija, nosivi i jednostavni za upotrebu. U radu su analizirani pH senzori za detekciju u znoju i za detekciju u detergentima. Znoj zamjenjuje krv što je izuzetno važno u medicini i u njemu se mogu odrediti i drugi analiti osim pH. Važno je odrediti i pH detergenata jer izazivaju bolesti poput dermatitisa i iritacije kože. Morris *et al.*[29] su razvili nosivi senzor za praćenje pH znoja u kojemu se znoj skuplja preko pasivne pumpe te dovodi do tekstila na kojem je izravno imobilizirana pH osjetljiva boja brom-krezol ljubičasto. Eksperimentalni rezultati su dokazali visoku selektivnosti, lako vidljivu promjenu boje i kratko vrijeme odziva.

Jedan od najvažnijih analita jest glukoza. Danas je razvijen veliki broj senzora za detekciju glukoze zbog primjene u medicini. Dijabetes je učestala bolest, stoga postoji potreba za senzorom za detekciju glukoze koji omogućava jednostavnu upotrebu. Danas je to i ostvareno jer postoje senzorski uređaji za detekciju glukoze. Li *et al.*[33] su razvili optički senzor za glukozu (CCGTSs). Granica detekcije mu je vrlo niska i iznosi 0,0948 mM, a vrijeme odziva je manje od 5.5 min.

Željezo je najrasprostranjeniji element u Zemljinoj kori. Njegova detekcija je važna u ekologiji, medicini i farmaceutici. Nedostatak željeza vodi do različitih bolesti od kojih je najčešća anemija i stoga se proizvodi veliki broj farmaceutskih proizvoda bogatih željezom. Senzori za detekciju željeza na tekstilu su jednostavni, ekonomični, brzi. Rastegarzadeh *et al.*[35] su razvili ionsko selektivnu optodu za detekciju željeza. Granica detekcije je izuzetno niska (6.02×10^{-7} mol L^{-1}), ima dobru točnost i selektivnost (većina kationa i aniona nije interferirala

određivanje Fe(III)). Još jedna od prednosti ovog senzora jest mogućnost obnovljivosti senzora u vrlo kratkom vremenu. Nekoliko senzora za detekciju željeza se bazira na principu detekcije pomoću fluorescencije, ali to zahtijeva skuplju opremu i zato se nastoje razvijati senzori koji se baziraju na principu apsorbancije.

Optički (bio)kemijski senzori bazirani na papiru se koriste za određivanje analita kao što su nitrati, nitriti, amini, HSO_4^- anioni, biotini, Hg^{2+} kationi , CN^- anioni i ostali. Hg^{2+} kation i većina spojeva žive su jedni od najvećih onečišćivača okoliša i izrazito su otrovni. Živa lako ulazi čak i u neoštećenu kožu i napada bubrege, izaziva poremećaje u kretanju i kognitivnom sustavu te izaziva oštećenja DNA. Stoga ju je vrlo važno detektirati. Razvijeni su senzori za detekciju Hg^{2+} koji su nisu toksični, odnosno ne pružaju opasnost u radu, ekonomični su, jednostavni za upotrebu i koriste se *on-situ*. Promjena boje je vidljiva golim okom što olakšava detekciju. Ima nisku granicu detekcije i može se primijetiti pod UV lampom (365 nm) čak i ako njena koncentracija iznosi 0.04 μM.[66]

CN^- je najotrovniji anion i smrtonosan je za čovjeka. Napada živčani, vidni, srčani, krvožilni, endokrini i metabolički sustav. Unatoč tome, njegovi spojevi se i dalje široko koriste u mnogim poljima. Kolorimetrijski senzor za detekciju cijanidnih aniona baziran na papiru pruža signal vidljiv golim okom, za njegovu upotrebu nisu potrebni veliki i skupi uređaji, moguće je *on-situ* ispitivanje. Osim toga, prenosiv je, ekonomičan, selektivan, brz i ne treba veliku količinu reagensa i potrošnju uzorka.[67]

5. ZAKLJUČAK

Optički kemijski senzori su uređaji koji detektiraju promjenu optičkih svojstava na osnovi njegove interakcije s analitom. Do nedavno su se većinom primjenjivali elektrokemijski senzori, ali zbog brojnih nedostataka postupno se zamjenjuju optičkim senzorima jer im ne treba dodatna skupa oprema i referentna elektroda, manjih su dimenzija, brži su, ekonomičniji, nosivi i jednostavni za upotrebu.

Iz pregleda literature može se vidjeti da je upotreba optičkih kemijskih senzora i biosenzora široka. U ovome radu analizirani su optički kemijski senzori bazirani na matricama od tekstila i papira. U prethodnim poglavljima spomenute su prednosti ovakvih matrica i uzroci njihove učestale primjene, a to su stabilnost, višekratnost upotrebe, ekonomičnost, pristupačnost, dobra osjetljivost, selektivnost i specifičnost, mogućnost regeneracije i poroznost, stoga se primjenjuju u gotovo svim granama znanosti i industrije, medicini, zaštiti okoliša, biotehnologiji i sl. Ove matrice omogućuju razvoj nosivih senzora uz koje su analize jednostavnije i primjenjuju se za analizu uzoraka koji se teže analiziraju klasičnim analitičkim metodama. Danas se znanost bavi razvojem senzora primjenom novih materijala, inovativnih metoda imobilizacije kemijski aktivnih komponenti te novih metoda detekcije s ciljem osiguravanja dostupnosti i jednostavnosti za uporabu široj masi ljudi.

6. LITERATURA

1. Hulanicki, A., Grab, S., Ingman, F., CHEMICAL SENSORS - DEFINITION AND CLASSIFICATION Pure&App/. Chern., 63, 1247-1250. **1991.**
2. Thevenot, D., Toth, K., Durst, R., Wilson G., Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. Biosensors and Bioelectronics, Elsevier, 16, 121 - 131. **2001.**
3. Lobnik A., Turel, M., Urek Š.K., Optical Chemical Sensors: Design and Applications, Advances in Chemical Sensors, Prof. Wen Wang (Ed.), InTech. **2012.**
4. Nagl, S., Wolfbeis, O.S., Classification of Chemical Sensors and Biosensors Based on Fluorescence and Phosphorescence; Institute of Analytical Chemistry, Chemo- and Biosensors, University of Regensburg, Springer Ser Fluoresc, 5, 325-346. **2008.**
5. Lukowiak, A., Strek, W., Sensing abilities of materials prepared by sol–gel technology; J. Sol-Gel Sci Technol, 50, 201–215. **2009.**
6. Seitz, W. R., Chemical Sensors Based on Fiber Optics; ANALYTICAL CHEMISTRY, 56, 1. **1984.**
7. Wencel, D., Abel, T., McDonagh, C., Optical Chemical pH Sensors, Analytical Chemistry, 86, 15–29. **2014.**
8. McDonagh, C., Burke, C., MacCraith, B.D., Optical chemical sensors, 108, 400-422. **2008.**
9. Bakkerr, E., Selectivity comparison of neutral carrier-based ion-selective optical and potentiometric sensing schemes, Anal. Chim. Acta, 350, 329-340. **1997.**
10. Rivera, L., Puyol, M., Villuendas, F., Alonso, J., Miniaturized setup for fluorescence sensing with optodes: Characterization of a new hemicyanine ion selective-based membrane, Sensors and Actuators B, 134, 863-868. **2008.**
11. Bühlmann, P., Pretsch, E., Bakker, E., Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors, Chem. Rev. 98, 1593-1687. **1998.**
12. Bakker, E., Bühlmann P., Pretsch, E., Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics, Chem. Rev. 97, 3083-3132. **1997..**
13. Gründler, P., Chemical Sensors, An Introduction for Scientists and Engineers, Springer Verlag, Berlin Heidelberg. **2007.**

14. Murković Steinberg, I., Lobnik, A., Wolfbeis, O.S., Characterisation of an optical sensor membrane based on the metal ion indicator Pyrocatechol Violet; Sensors and Actuators B 90, 230–235. **2003.**
15. Wolfbeis, O.S., Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors; CRC Press, Boca Raton. **1991.**
16. Lobnik, A., Oehme, I., Murkovic, I., Wolfbeis, O.S., pH optical sensors based on solgels: Chemical doping versus covalent immobilization. Anal ChimActa, 367, 159-165. **1998.**
17. Guan, W., Zhou, W., Chao, L., Luminescent films for chemo- and biosensing; State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing. **2015.**
18. Cavallini, M., Phys. Chem. Chem. Phys, 14, 11867. **2012.**
19. Bonifazi, D., Enger, O., Diderich, F., Supramolecular [60]fullerene chemistry on surface, Chem. Soc. Rev, 36, 390. **2007.**
20. Wright, J. D., Sommerdijk, N. A., Sol-gel Materials: Chemistry and Application; CRC Press: Boca Raton. **2000.**
21. Ahmed, S., Minh-Phuong, N.B., Abbas, A., Paper-based chemical and biological sensors: Engineering aspects, Biosensors and Bioelectronics, 77, 249-263. **2016.**
22. Credou, J., Berthelot, T., J. Mater. Chem. B, 2, 4767. **2014.**
23. Van der Schueren, L., De Clerck, D., Coloration and application of pH-sensitive dyes on textile materials, Society of Dyers and Colourists, Color. Technol., 128, 82-90, **2012.**
24. Bamfield, P., Chromic Phenomena, Technological Applications of Color Chemistry (Cambridge: Royal Society of Chemistry). **2001.**
25. Ramon-Marquez *et al.*, A novel optical biosensor for direct and selective determination of serotonin in serum by Solid Surface, Room Temperature Phosphorescence, Biosensors and Bioelectronics. **2016.**
26. Staneva, D., Betcheva, R., Dyes Pigm., 74,148. **2007.**
27. Van der Schueren, L., *et al.*, Novel cellulose and polyamide halochromic textile sensors based on the encapsulation of Methyl Red into a sol–gel matrix, Sensors and Actuators B, 162, 27-34. **2012.**

28. Staneva, D., Betcheva, R., Chovelon, J.M., Optical Sensor for Aliphatic Amines Based on the Simultaneous Colorimetric and Fluorescence Responses of Smart Textile, Wiley Periodicals, Inc. J. Appl. Polym. Sci., 106, 1950-1956. **2007.**
29. Morris, D., Coyle, S., Wu, Y.Z., Lau, K.T., Wallace G., Diamond D., Sens. Actuators B, 139, 231. **2009.**
30. Schaude, M., G.J., Indicator washcloth for detecting alkaline washing solutions to prevent dermatitis patients and babies from skin irritation, Fash Text 4:7. **2017.**
31. Van der Schueren, L., *et al.*, Polycaprolactone and polycaprolactone/chitosan nanofibres functionalised with the pH-sensitive dye Nitrazine Yellow, Carbohydrate Polymers, 91, 284–293. **2013.**
32. Van der Schueren, L., Clerck, K. D., Halochromic textile materials as innovative pH-sensors, Advances in Science and Technology, 80, 47-52. **2013.**
33. Li, H., Liu, C., Wang, D., Zhang, C., Chemiluminescence cloth-based glucose test sensors (CCGTSs): a new class of chemiluminescence glucose sensors, Biosensors and Bioelectronics. **2016.**
34. Noshirvani, A., Bahrami, S.H., HALOCHROMIC CHEMOSENSOR FROM POLY(ACRYLONITRILE)/PHENOLPHTHALEIN NANOFIBERS AS PH SENSOR, IEEE Sensors Journal. **2015.**
35. Rastegarzadeh, S., Pourreza, N., Janati, Z., DESIGN OF A SENSITIVE MEMBRANE OPTODE FOR IRON DETERMINATION, Instrumentation Science and Technology, 41:3, 293-300. **2012.**
36. Bagherbaigi, S., Corcoles, E., Wicaksono, D., Cotton fabric as an immobilization matrix for low-cost and quick colorimetric enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA); Anal. Methods, 2014, 6, 7175. **2014..**
37. Dashtian, K., Zare-Dorabei, R., Preparation and characterization of a novel optical chemical sensor for determination of trace amounts of Praseodymium ion by UV/Vis spectrophotometry, Sensors and Actuators B: Chemical. **2016.**
38. Trupp, S., Alberti, M., Carofiglio, T., Lubian, E., Lehmann, H., Heuermann, R., Yacoub-George, E., Bock, K., Mohr, G.J., Sens. Actuators B. 150, 206. 2010.

39. Weigl, B.H., Holobar, A., Rodriguez, N.V., Wolfbeis, O.S., Anal. Chim. Acta. 282, 335. **1993.**
40. Canamares, M. V., Garcia-Ramos, J.V., Domingo C., Sanchez-Cortes,S., J. Raman Spectrosc., 35, 921. **2004.**
41. Mall, D., Srivastava, V.C., Agarwal N.K., Mishra, I.M., Chemosphere, 61, 492. **2005.**
42. Van der Schueren, L., De Clerck, K., Int. J. Cloth. Sci. Technol., 23, 269. **2011.**
43. Van der Schueren, L., De Clerck, K., The Use of pH-indicator Dyes for pH-sensitive Textile Materials, Textile Research Journal, 80, 590-603. **2009.**
44. Greiner, A., Wendorff, J., Angew. Chem. Int. Ed., 46, 5670. **2007.**
45. Li D., Xia. J., Adv. Mater., 16, 1151. **2004.**
46. De Meyer, T., Steyaert, I., Hemelsoet, K., Hoogenboom, R., Van Speybroeck, V., De Clerck, K., Halochromic properties of sulfonphthaleine dyes in a textile environment: The influence of substituents, Dyes and Pigments, 124, 249-257. **2016.**
47. Institution, Fraunhofer. R. http://www.fraunhofer.de/en/press/research-news/2010/11/dressingindicates-infections.jsp; 2012.
48. Lobnik, A., Wearable optical chemical sensors, in: Intelligent textiles and clothing for ballistic and NBC protection, Part of the series NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics 29–52. **2012.**
49. Staneva, D., Betcheva, R., Chovelon, J.M., Optical Sensor for Aliphatic Amines Based on the Simultaneous Colorimetric and Fluorescence Responses of Smart Textile, Journal of Applied Polymer Science, 106, 1950-1956. **2007.**
50. Wolfbeis, O. S., Molecular Luminescence Spectroscopy: Methods and Application, Part 2; Schulman, S., Ed.; Wiley: New York. **1987.**
51. Bhandari P., N. T., Dendukuri D., Lab Chip 11, 2493-2499. **2011.**
52. Moon, B. U., de Vries, M.G., Westerink, B.H.C., Verpoorte, E., Sci. China Chem. 55, 515-523. **2012.**
53. Sheykhi, S., Mosca, L., Anzenbacher Jr., P., Toward wearable sensors: optical sensor for detection of ammonium nitrate-based explosives, ANFO and ANNM, Chem. Commun. **2017.**

54. Sedighi, A., Montazer, M., Samadi, N., Synthesis of nano Cu2O on cotton: Morphological, physical, biologicaland optical sensing characterizations., Carbohydrate Polymers, 110, 489-498. **2014.**
55. Lewis, M., Advanced chemistry through diagrams. United Kingdom: Oxford University Press. **2001.**
56. Ruengsitagoon, W., Reverse flow injection spectrophotometric determination of iron(III) using chlortetracycline reagent. Talanta, 74, 1236–1241. **2008.**
57. Martinez, A. W., Phillips, S.T., Butte, M.J., Whitesides, G.M., Angew. Chem. Int. Ed., 46, 1318-1320. **2007.**
58. Klemm D., H. B., Fink H.-P., Bohn A., Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. Angew. Chemie Int. Ed., 44, 3358–3393. **2005.**
59. Parolo, C., Merkoci, A., Paper-Based Nanobiosensors for Diagnostics. Chem. Soc. Rev., 42, 450–457. **2013.**
60. Yamada, K., Shibata, H., Suzuki, K., Citterio, D., Toward practical application of paper-based microfluidics for medical diagnostics: state-of-the-art and challenges., Lab Chip,17, 1206-1249. **2017**.
61. Amelin, V. G., Kolodkin, I. S., Cellulose Paper with Chemically Immobilized 1-Naphthylamine for the Rapid Determination of Nitrites, Nitrates, and Aromatic Amines, 56., No. 2, 206–212. **2000.**
62. Choleva, T. G., Kappi, F.A., Giokas, D.L., Vlessidis, A.G., Paper-based assay of antioxidant activity using analyte-mediated on-paper nucleation of gold nanoparticles as colorimetric probes., Anal. Chim. Acta. **2014.**
63. Rull-Barrull, J., d'Halluin, M., Le Grognec, E., Felpina, F.X., Chemically-Modified Cellulose Paper as Smart Sensor Device for Colorimetric and Optical Detection of Hydrogen Sulfate in Water., Chem. Commun. **2015.**
64. Jang, G., Kim, J., Kim, D., Lee, T.S., Synthesis of triphenylamine-containing conjugated polyelectrolyte and fabrication of fluorescence colorchangeable, paper-based sensor strips for biothiol detection., Polym. Chem. **2012.**
65. Chen, Y., Zilberman, Y., Mostafalu, P., Sonkusale, S.R., Paper based platform for colorimetric sensing of dissolved NH_3 and CO_2., Biosensors and Bioelectronics. **2014.**

66. Xu, H., Zhang, K., Liu, Q., Liu, Y., Xie, M., Visual and fluorescent detection of mercury ions by using a dually emissive ratiometric nanohybrid containing carbon dots and CdTe quantum dots., Microchim Acta. **2017.**
67. Reddy, P. M., Hsieh, S.R., Chang, C.J., Kang, J.Y., Detection of cyanide ions in aqueous solutions using cost effective colorimetric sensor., Journal of Hazardous Materials. **2017.**

7. ŽIVOTOPIS

[redacted] pohađala Osnovnu školu Vladimira Nazora. 2010. godine sam upisala Gimnaziju Matije Antuna Reljkovića te sam 2014. godine upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Primijenjena kemija. Stručnu praksu sam odradila na Veterinarskom zavodu u Vinkovcima.