

Referentna elektroda srebro/srebrov klorid bez unutarnjeg elektrolita temeljena na poli(vinil-butiralu)

Vojvodić, Hrvoje

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:149:246214>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽINJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Hrvoje Vojvodić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidat **Hrvoje Vojvodić**

Predao je izrađen završni rad dana: 4. srpnja 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

doc. dr. sc. Petar Kassal, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije,
dr. sc. Irena Ivanišević, poslijedoktorand Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije,
prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 7. srpnja 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽINJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Hrvoje Vojvodić

REFERENTNA ELEKTRODA SREBRO/SREBROV KLORID BEZ UNUTARNJEG
ELEKTROLITA TEMELJENA NA POLI(VINIL-BUTIRALU)

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Petar Kassal

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Petar Kassal

dr. sc. Irena Ivanišević

izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović

Zagreb, srpanj 2023.

SAŽETAK

U ovom radu formirane su dvije izvedbe čvrstofaznih referentnih elektroda (SSRE, *solid-state reference electrode*). Prva izvedba (RM1) temelji se na nanošenju zaštitne membrane od poli(vinil butirala) (PVB) na kemijski kloriranu srebrnu elektrodu. Za drugu izvedbu (RM2) formulirana je PVB-membrana zasićena srebrom, srebrovim kloridom te natrijevim kloridom. Membrane su prvo nanesene na disk elektrode: RM1 na srebrnu elektrodu te RM2 na elektrodu od staklastog ugljika (GC-elektroda). Po sušenju i kondicioniranju, provedeno je potenciometrijsko testiranje elektroda u nizu standardnih otopina širokog raspona koncentracija, uključujući: KCl, NaCl, CaCl₂ te NaNO₃. Ispitan je utjecaj pH na elektrodni odziv, za što je korišten citratni pufer širokog raspona pH vrijednosti od 2 do 12. Primjenjivost ovako pripremljenih elektroda ispitana je u postupku baždarenja komercijalne natrijeve ionsko-selektivne elektrode. Nakon što je potvrđena zahtijevana naponska stabilnost pripremljenih SSRE, proveden je transfer na *inkjet* ispisane Ag-elektrode na PET podlozi. RM1 i RM2 su nakapane na ispisane elektrode te su elektrokemijski ispitane jednako kao disk elektrode. Cilj je ispisivanje plošnih *all-solid-state* elektroda koje bi doprinijele optimizaciji i minijaturizaciji elektrokemijskih senzornih sustava.

KLJUČNE RIJEČI: čvrstofazna referentna elektroda, poli(vinil-butiral) (PVB), *inkjet* ispis, senzori, potenciometrija.

ABSTRACT

In this work, two versions of solid-state reference electrodes (SSRE) were formed. For the first one, a protective poly(vinyl butyral) membrane (RM1) was drop-cast on a chemically chlorinated disc Ag-electrode. The second realization was made by drop-casting a PVB membrane saturated with silver, silver chloride and sodium chloride (RM2) on a disc glassy carbon electrode (GC-electrode). After drying and conditioning, potentiometric testing of the electrodes was performed in a number of standard solutions having a wide range of concentrations, including: KCl, NaCl, CaCl₂ and NaNO₃. The influence of pH on the electrode response was investigated, for which a citrate buffer with a wide pH range from 2 to 12 was used. After the required voltage stability of the prepared SSREs was confirmed, a transfer to inkjet printed Ag-electrodes on a PET substrate was performed. RM1 and RM2 were drop-cast on the printed electrodes. These were electrochemically tested in the same way as the disk electrodes. This work aimed to make sustainable *all-solid-state* horizontal electrodes that would optimize and miniaturize electronics and sensor units.

KEY WORDS: solid-state reference electrode (SSRE), polyvinyl butyral(PVB), inkjet printing, sensors, potentiometry.



Ovaj rad financirala je Hrvatska zaklada za znanost (Projekt: „Fotonsko sinteriranje inkjet printanih elektrokemijskih senzora i biosenzora na plastičnim podlogama“ UIP-2020-02-9139).

„Looking back, it was crisis after crisis but I met good people.“

-One piece, ep. 911

Zahvalio bih mom mentoru doc.dr.sc. Petru Kassalu i asistentici Sari na udijeljenom povjerenju i strpljenju. Zahvalio bih se mami i tati, braći i sestrama i obitelji na njihovoj revnosnoj podršci. Zahvalio bih se i Croatian Scholarship Foundation, svojim donorima Darku i Marini bez kojih bi moje studiranje bilo uvelike otežano. Htio bih se zahvaliti i susjedu Josipu, gospodinu Matiji i Bošku na životnim mudrostima, koje su mi uvelike olakšale studentski život. Kolegici Anneti na brižnosti, a prijateljici Luciji na humoru, ekipi Doce s kojima idem u nove pobjede, svim kumovima i neopjevanim junacima. Htio bih se pred svima vama nakloniti i zamoliti vas da me i dalje bodrite u mom letu koji traje.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. ELEKTROANALITIČKE TEHNIKE	2
2.2. ELEKTROKEMISKI SENZORI	3
2.3. POTENCIOMETRIJSKI KEMIJSKI SENZORI.....	4
2.4. MINIJATURIZACIJA ELEKTROKEMIJSKIH SENZORA.....	5
2.5. PROIZVODNJA <i>ALL-SOLID-STATE</i> (REFERENTNIH) ELEKTRODA TEHNIKOM INKJET ISPISA	6
3. EKSPERIMENTALNI DIO	7
3.1. KEMIKALIJE.....	7
3.2. APARATURA	1
3.3. PRIPREMA STANDARDNIH OTOPINA ZA POTENCIOMETRIJSKA TESTIRANJA ELEKTRODA	1
3.4. PRIPREMA PUFERSKIH OTOPINA ZA ODREĐIVANJE UTJECAJA pH NA ELEKTRODNI ODZIV	9
3.5. PRIPREMA REFERENTNIH MEMBRANA I MODIFICIRANJE ŠTAPIĆASTIH ELEKTRODA.....	10
3.5.1. ZAŠTITNA REFERENTNA MEMBRANA ZA SREBRNU ELEKTRODU (RM1) 10	
3.5.2. REFERENTNA Ag AgCl MEMBRANA TEMELJENA NA POLI(VINIL BUTIRALU) (RM2)	10
3.6. ISPISIVANJE ELEKTRODA.....	12
3.7. MODIFICIRANJE ISPISANIH ELEKTRODA	12
3.8. OPIS MJERENJA.....	12
4. REZULTATI I RASPRAVA	14
4.1. POTENCIOMETRIJSKO TESTIRANJE ŠTAPIĆASTE Ag AgCl-RM1 ELEKTRODE .14	
4.2. BAŽDARENJE KOMERCIJALNE NATRIJEVE IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE.....	16
4.3. POTENCIOMETRIJSKO TESTIRANJE ŠTAPIĆASTE GC-RM2 ELEKTRODE	17

4.4. BAŽDARENJE KOMERCIJALNE NATRIJEVE IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE	21
4.5. ISPISIVANJE ELEKTRODE.....	22
4.5.1. ISPISANA ELEKTRODA MODIFICIRANA S RM1	22
4.5.2. ISPISANA ELEKTRODA MODIFICIRANA S RM2	24
4.5.3. BAŽDARENJE KOMERCIJALNE NATRIJEVE IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE.....	26
5. ZAKLJUČAK.....	28
6. POPIS SIMBOLA	29
7. IZVORI	30
8. ŽIVOTOPIS	32

1. UVOD

Cilj je ovog rada izrada plošnih *inkjet* ispisanih elektroda koje bi znatno doprinijele minijaturizaciji i optimizaciji senzornih sustava. Ispisana elektronika je jedna od tehnologija čija proizvodnja progresivno raste, a svoju primjenu nalazi u tekstilnoj i polimernoj industriji. Koristi se i u baterijama, sustavima za rasvjetu, tankoslojnim tranzistorima itd.^[1]

Ono što je *conditio sine qua non* je naravno stabilnost potencijala referentne elektrode. Bitan je i izbor povoljne strukture čvrstog elektrolita, a to nisu jedini parametri vrijedni spomena^[2].

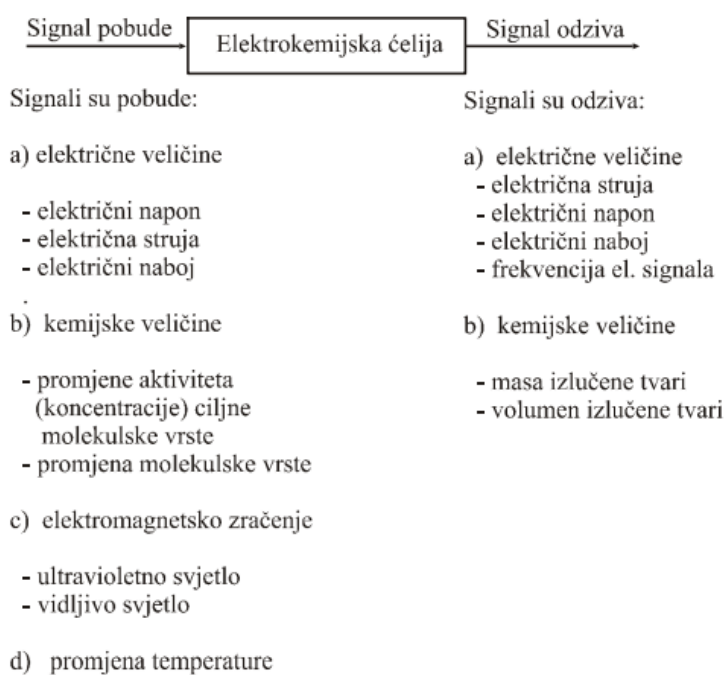
Među najviše korištene referentne elektrode spadaju kalomel ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) i srebrna ($\text{Ag}|\text{AgCl}$), iako imaju jako stabilan potencijal, njihova sposobnost minijaturizacije je minimalna. Naime dvije gore navedene referentne elektrode zahtijevaju posebne uvjete skladištenja jer imaju tekući elektrolit čija se koncentracija mijenja ovisno o temperaturi^[3]. Masovna proizvodnja i održavanje klasičnih referentnih elektroda te zagađenje unutarnjim elektrolitom su stvorile potrebu za izradom novih referentnih elektroda. Zato je razmotrena ideja čvrstog elektrolita. Tanki film $\text{Ag}|\text{AgCl}$ se pokazao kao najbolji izbor za izradu elektrokemijskih senzora^[4].

Izrada elektrokemijskih senzora je slična ostalim aditivnim tehnikama gdje se dielektrični materijali nanose na podlogu. Međutim za razliku od ostalih tehnika (npr. mikrofabrikacija) koje zahtijevaju kontrolirane uvjete i pomagala za ispisivanje, *inkjet* ispisivanje je potpuno digitalno. Dakle, možemo mijenjati dizajn proizvoda uz male troškove^[1].

2. OPĆI DIO

2.1. ELEKTROANALITIČKE TEHNIKE

Sve elektroanalitičke tehnike povezuje zajedničko obilježje. Pri provedbi elektroanalitičkog postupka se na radnoj elektrodi odvija elektrokemijska reakcija, posljedica koje je analogna električna veličina odnosno električni signal (odziv). Mjerenjem signala odziva dobivamo željenu informaciju o promatranom sustavu. Odzivni signal može biti posljedica prisutnosti određene molekulske vrste u otopini ili utjecaj signala pobude kojeg dovodimo na radnu elektrodu. Uz radnu elektrodu koristi se pomoćna elektroda (protuelektroda) kako bi strujni krug ostao zatvoren. Pomoćna elektroda može imati i referentnu ulogu. Danas se najčešće koriste troelektrodni sustavi u kojima struja ne protječe kroz referentnu elektrodu, već kroz treću, pomoćnu elektrodu^[5].



Slika 1. Načelo provedbe elektroanalitičkih metoda i djelovanja elektrokemijskih senzora^[5].

Pod elektroanalitičke tehnike podrazumijevamo i određivanje svojstava analita mjerenjem potencijala i/ili struje u elektrokemijskom članku koji sadrži elektrolit. Najčešće se jedan parametar drži konstantnim dok promatramo kako se drugi mijenja. Tako možemo mjeriti razliku potencijala dok držimo struju konstantnom (kronopotencijometrija), mjerimo promjenu struje s vremenom (kulometrija) te voltometrija (mjerenje jakosti struje promjenom potencijala)^[6].

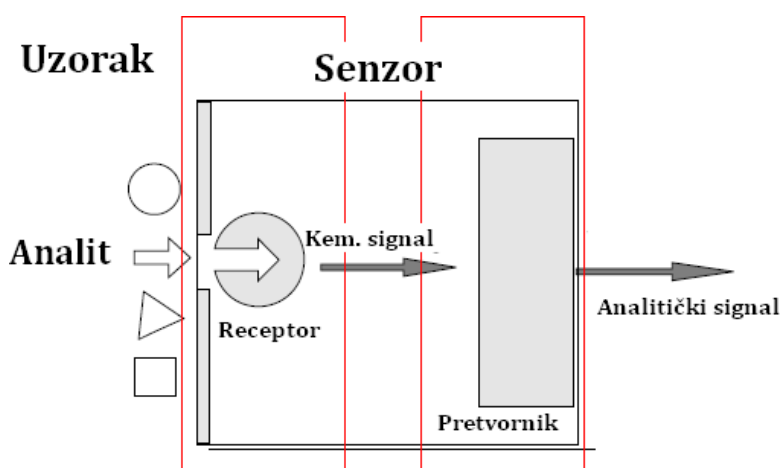
2.2. ELEKTROKEMISKI SENZORI

John Locke je još u 18. stoljeću podijelio svojstva objekata na primarna i sekundarna. Pod primarnim svojstvima je smatrao sve ono što fizički možemo izmjeriti (masa, gustoća, volumen...), dok pod sekundarnim svojstvima je smatrao sve ono što izaziva podražaj kod promatrača (miris, okus, boja...)^[7].

Senzorima možemo nazvati one tvari kojima mjerimo upravo ta primarna svojstva objekata. Senzor se pobuđuje (kemijski aktivitet, energija, napon) te daje izlaznu veličinu (kod elektrokemijskih senzora je izlazna veličina električna) koja je ista ili različita od signala pobude.

Kemijske senzore možemo podijeliti na: optičke (temelji se na interakciji elektromagnetskog zračenja i analita ili se mjeri emitirano zračenje elektrolita), elektrokemijske (temelje se na elektrokemijskoj interakciji), električni uređaji (nema elektrokemijske reakcije već mijenjamo električna svojstva u interakciji sa analitom), masene (mjerimo promjenu mase), magnetske uređaje (mijenjamo paramagnetska svojstva analita), termodinamičke (mjerimo promjenu topline uzrokovanu interakcijom sa analitom) itd.^[8].

Elektrokemijski senzori temelje se na elektrokemijskoj reakciji analita na površini senzora (elektrode). Kada se elektrokemijska reakcija na dodirnoj granici analita i aktivne tvari senzora odvija spontano, tada se radi o potenciometrijskom senzoru. Elektrokemijske senzore karakterizira: visoka osjetljivost, široko dinamičko područje, kompaktnost (mogućnost minijaturizacije). Postoje još mnogi izazovi za elektrokemijske senzore kao što su: trošenje senzorskog materijala u realnim uvjetima, osjetljivost na elektromagnetsko polje, zagađenje površine itd.^[5] Izvedba tipičnog kemijskog senzora shematski je prikazana slikom 2.



Slika 2. Shematski prikaz kemijskog senzora.

2.3. POTENCIOMETRIJSKI KEMIJSKI SENZORI

Potencijometrija je elektrokemijska analitička tehnika koja se temelji na mjerenju razlike potencijala između dvije elektrode pri ravnotežnim uvjetima. To znači da se mjerenje napona ćelije odvija kada je razlika gustoća struje u ćeliji jednaka nuli ili je struja tako malena da ne utječe na pomak ravnoteže. Uvjet potencijometrijskog mjerenja je da je reakcija na elektrodama elektrokemijski reverzibilna. Elektroda koja ima stalni potencijal naziva se *referentna elektroda*, a ona kojoj se potencijal mijenja ovisno o koncentraciji analita je *indikatorska elektroda*. Indikatorska, odnosno ionsko-selektivna elektroda (ISE) predstavlja receptorski dio potencijometrijskog senzora. Klasična izvedba ISE s tekućim kontaktom sadrži: unutarnju referentnu elektrodu uronjenu u unutarnju referentnu otopinu te ionsko-selektivnu membranu koja selektivno reagira s ionima od interesa, tj. analitom. Uređaj s kojim mjerimo razliku potencijala naziva se potencijometar odnosno voltmetar s velikom ulaznom impedancijom. Koncentracija analita se da lako izračunati iz Nernstovog izraza (1) [5]:

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{nF}\right) \cdot \ln[a_{\text{red}}/a_{\text{oks}}] \quad (1)$$

Gdje je:

E – elektrodni potencijal (V)

E^0 – standardni elektrodni potencijal (V)

R – opća plinska konstanta (8,314 J/mol K)

T – temperatura (K)

n - broj izmjenjenih elektrona

F - Faradayeva konstanta (96 500 C/mol)

a_{red} – aktivitet reduciranih iona

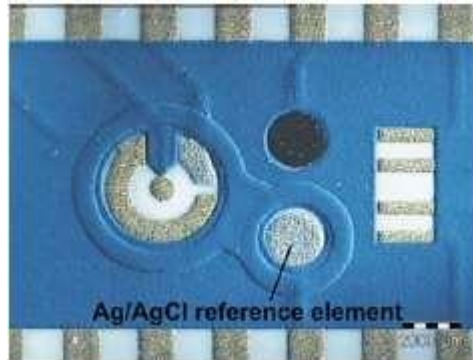
a_{oks} – aktivitet oksidiranih iona

Referentna elektroda služi kao standard prema kojem mjerimo potencijal druge elektrode (radne ili indikatorske) ili prema kojem reguliramo vanjski napon koji dovodimo na radnu elektrodu. Ovisno koristi se dvoelektrodni ili troelektrodni elektrokemijski reaktor, može imati dvojaku ulogu

(referentne i pomoćne elektrode). Kad se kroz referentnu elektrodu propušta struja da ona ima ulogu pomoćne i referentne elektrode. Danas se najviše koriste troelektrodni sustavi u kojima referentna nema ulogu pomoćne elektrode. Referentne elektrode se izrađuju koristeći prikladne redoks sustave u kojima lako reguliraju koncentracije oksidirane i reducirane tvari. Redoks sustav mora imati veliku elektrokemijsku reverzibilnost kako bi se ravnoteža što prije uspostavila^[5]. Danas jedna od konvencionalno korištenih referentnih elektroda je Ag|AgCl elektroda. Sadrži Ag|AgCl polučlanak i unutarnji elektrolit (najčešće zasićena otopina KCl) koji održava potencijal stalnim. Postoji i inačica sa srebrnom žicom na koju je nanesen AgCl koji služi kao izvor Cl⁻ iona – pseudoreferentna elektroda^[9].

2.4. MINIJATURIZACIJA ELEKTROKEMIJSKIH SENZORA

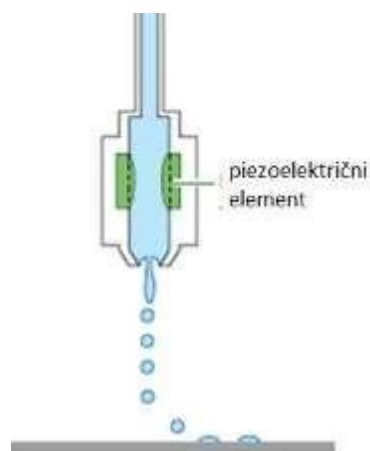
Za minijaturizaciju planarnih elektroda koristi se Ag|AgCl, Cl⁻ sustav (srebro je odličan vodič). Prikaz jednog takvog sustava nalazi se na slici 3. Sustav se sastoji srebrenne elektrode na koju se najčešće kemijskim ili elektrokemijskim putem nanosi sloj AgCl. Srebro je također dobar izbor jer se može nanositi kao film te tako daljnje poboljšava minijaturizaciju senzora. Problem predstavlja održavanje stalne koncentracije klorida u elektrokemijskom senzoru, dugo se koristila koncentrirana otopina KCl, međutim to je nailazilo na niz izazova koju se nisu mogli razriješiti^[10]. Kada je elektroda uronjena u sustav za mjerenje AgCl prisutan na Ag filmu se otapa kod visoke koncentracije klorida. To može uzrokovati nestabilan potencijal i pogrešne rezultate mjerenja. Zbog sprječavanja tog fenomena nanosi se polimerni materijal kako bi se spriječilo otapanje AgCl^[11]. Neka od ponuđenih rješenja su hidrogel^[12] i pasta^[13]. Ipak se prominentnim pokazalo korištenje polimera koji bi sprječavao otjecanje unutarnjeg elektrolita što je značajno produžilo radni vijek elektrode^[14]. Otapanje senzornog elementa zbog njegovog malog volumena dodatni je izazov kod primjene ovakvih elektroda. Jedna od strategija suočavanja s tim problemom jest izrada difuzijskog elementa (membrane) koja bi zaštitila elektrodnu površinu te kontrolirala prijenos iona. Korišteni materijali za takve membrane su: grafen oksid^[11], mješanje KCl sa polimerom tetrabutylamonijtetrabutylborat[TTA-TTB]^[14].



Slika 3. Prikaz Ag|AgCl referentnog elementa^[9].

2.5. PROIZVODNJA ALL-SOLID-STATE (REFERENTNIH) ELEKTRODA TEHNIKOM INKJET ISPISA

Zbog potrebe za jeftinim i prenosivim analitičkim sensorima kojima se smanjuje granica detekcije i poboljšava odziv u elektromagnetskom polju^[7], razvijena je tehnika *inkjet* ispisa. *Inkjet* ispis nam nudi niz mogućnosti budući da možemo napraviti srebrnu tintu te je otisnuti precizno i po volji na različite površine. Primjer proizvodnje u potpunosti *inkjet* ispisane elektrode je sljedeći: srebrna tinta (sadrži nanočestice srebra) je printana na PET podlogu. Zatim je površina elektrode klorirana s natrijevim hipokloritom (NaClO) i zaštićena s PVB membranom koja je zasićena kloridnim ionima. Membrana se pokazala izuzetno učinkovita ne samo u zadržavanju stalne koncentracije Cl⁻ iona, već kao dobar ionski kontakt između otopine i elektrode^[18]. Također korišteni su novi pristupi u izradi membrane. Tako je korištena poliakrilatna tinta s KCl-om i TTA-TTB polimerom koja se stvrdnjava pod UV svjetlom, dobiveni su izuzetno stabilni odzivi u solima (KCl, KNO₃, NaCl)^[17].



Slika 4. Princip inkjet ispisivanja^[17].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE

Korištene kemikalije analitičkog su stupnja čistoće, *pro analisi*. U tablici 1 dat je popis kemikalija korištenih tijekom provedbe eksperimentalnog dijela ovoga rada.

Tablica 1. Popis upotrijebljenih kemikalija.

Kemikalija	Proizvođač	Država proizvodnje
KCl	Kemika	Hrvatska
NaCl	Gram-mol d.o.o.	Hrvatska
CaCl ₂ * 6H ₂ O	Kemika	Hrvatska
NaNO ₃	Gram-mol d.o.o.	Hrvatska
HCl, 30 %	Merck	Njemačka
H ₃ PO ₄ , 85 %	T.T.T. d.o.o.	Hrvatska
limunska kiselina monohidrat, C ₆ H ₈ O ₇ * H ₂ O	Gram-mol d.o.o.	Hrvatska
NaOH	Gram-mol d.o.o.	Hrvatska
H ₃ BO ₃	Acros Organics	Češka
FeCl ₃ * 6H ₂ O	Gram-mol d.o.o.	Hrvatska
poli(vinil butiral) (PVB)	Sigma-Aldrich	SAD
metanol	Carlo Erba	Francuska
etanol, 96 %	Gram-mol d.o.o.	Hrvatska
butanol	VWR Chemicals	SAD
ksilen	VWR Chemicals	SAD
diacetone alkohol	Sigma-Aldrich	SAD
Ag-tinta	ZOAK, FKIT	Hrvatska
JS-B25HV <i>Silver Nanoparticle Ink</i>	Novacentrix	SAD

3.2. APARATURA

Tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada korištena je sljedeća aparatura:

- analitička vaga: KERN, ALJ 120-4, Velika Britanija,
- ultrazvučna kupelj: Bandelin Sonorex, Njemačka
- tintni pisac: Epson Stylus D92, modificirani
- digitalni voltmetar: pH METER MA 5740, Iskra, Slovenija
- neprotočna ćelija za potenciometrijska mjerenja s ispisanom elektrodom
- IPL sustav Xenon X1100
- referentna elektroda Ag|AgCl|3M KCl||0,2M NaNO₃
- štapičasta elektroda od staklastog ugljika (GC-elektroda), $A = 0,283 \text{ cm}^2$
- štapičasta Ag-elektroda, $A = 0,008 \text{ cm}^2$

3.3. PRIPREMA STANDARDNIH OTOPINA ZA POTENCIOMETRIJSKA TESTIRANJA ELEKTRODA

Sve otopine su pripravljene otapanjem navedenih kemikalija u deioniziranoj vodi dobivenoj iz TKA–GenPure Milipore–miliQ uređaja. Sva mjerenja provedena su pri sobnoj temperaturi (20 – 25°C).

Prvo su pripravljene temeljene standardne otopine (T.S.O):

- 1 mol dm^{-3} otopina KCl pripravljena je otapanjem 7,455 g suhog KCl u odmjernoj tikvici od 100 mL
- 1 mol dm^{-3} otopina NaNO₃ pripravljena je otapanjem 8,499 g suhog NaNO₃ u odmjernoj tikvici od 100 mL
- 1 mol dm^{-3} otopina CaCl₂ pripravljena je otapanjem 11,098 g suhog NaNO₃ u odmjernoj tikvici od 100 mL
- 1 mol dm^{-3} otopina NaCl pripravljena je otapanjem 5,844 g suhog NaCl u odmjernoj tikvici od 100 mL.

Razrjeđenjem temeljnih standardnih otopina pripravljen je koncentracijski niz od 10^{-1} do $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ za svaku od navedenih otopina.

3.4. PRIPREMA PUFERSKIH OTOPINA ZA ODREĐIVANJE UTJECAJA pH NA ELEKTRODNI ODZIV

Priredjen je citratni pufer pH vrijednosti 2 – 12 (s pomakom od dvije pH jedinice). Citratni pufer je odabran radi održavanja pH stalnim u otopini te kako ne bi došlo do oštećenja na elektrodi što je slučaj s jakim kiselinama. Pufer je pripremljen miješanjem dviju temeljnih otopina: temeljne otopine A i temeljne otopine B.

Temeljna otopina A pripremljena je u odmjerne tikvici od 1 L miješanjem sljedećih otopina i nadopunom vode do oznake:

- 0,33 mol dm⁻³ limunske kiseline, dobivene otapanjem 6,9346 g u 100 mL vode
- 0,33 mol dm⁻³ fosforne kiseline, dobivene razrjeđenjem 2,20 mL 85 %-tne fosforne kiseline vodom u odmjerne tikvici od 100 mL
- 1 mol dm⁻³ NaOH dobivenog otapanjem 20,0 g u 500 mL vode (uzeto je 343 mL od pripremljenog volumena).

Temeljna otopina B pripremljena je razrjeđenjem 5,30 mL 30 %-tne otopine HCl u 500 mL vode.

Miješanje temeljnih otopina je provedeno na sljedeći način. Odmjereno je 20 mL temeljne otopine A i x mL temeljne otopine B u odmjernu tikvicu od 100 mL, te je sadržaj tikvice po potrebi do oznake nadopunjen vodom (tablica 2.) Tijekom pripreve pufera, primjenom pH- metra praćena je vrijednost pH otopine.

Tablica 2. Potrebni volumeni otopine B za definirane pH vrijednosti koji se miješa s otopinom A u 20 mL te se dopunjuje do 100 mL u tikvici

pH	Otopina B/ mL
2	79,4
4	50,7
6	39,7
8	28,1
10	18,1
12	1,3

3.5. PRIPREMA REFERENTNIH MEMBRANA I MODIFICIRANJE ŠTAPIČASTIH ELEKTRODA

3.5.1. ZAŠTITNA REFERENTNA MEMBRANA ZA SREBRNU ELEKTRODU (RM1)

Pripremljena je temeljna otopina (T.O.) PVB-a u etanolu ($w_{\text{PVB}} = 10\%$). Ta je otopina pomiješana s otapalima u sljedećim volumnim omjerima: 40% T.O., 30% ksilen, 15% diaceton alkohol i 15% butanol. Tako dobiveni membranski koktel automatskom pipetom je direktno nanesen na kloriranu Ag-elektrodu dva puta u volumnim obrocima od 3 μL i osušen preko noći. Elektroda je potom kondicionirana 3 sata u 10^{-1} M otopini KCl ^[16]. Ta je elektroda u nastavku rada označena kao Ag|AgCl-RM1.

Prethodno kemijskom kloriranju, Ag-elektroda je očišćena ispiranjem u destiliranoj vodi i etanolu, te brušenjem o filter papir do pojave karakterističnog srebrnog sjaja. Kemijsko kloriranje Ag-elektrode provedeno je nakapavanjem 10 μL 50 mM otopine FeCl_3 . Time dolazi do kemijske reakcije:



Nakon 60 sekundi površina elektrode temeljito je isprana deioniziranom vodom kako bi se uklonio zaostali željezov(II) klorid.



Slika 5. Prikaz srebrne(Ag) elektrode prije i nakon kloriranja.

3.5.2. REFERENTNA Ag|AgCl MEMBRANA TEMELJENA NA POLI(VINIL BUTIRALU) (RM2)

Za temeljnu otopinu u 20 mL etanola otopljeno je 1582 mg suhog PVB-a (što čini 10% otopinu PVB-a u etanolu). Otopini je dodano 250 mg AgNO_3 i 250 mg NaCl te je otopina homogenizirana 30 minuta u ultrazvučnoj kupelji pri sobnoj temperaturi^[15]. Homogeniziranjem dolazi do formiranja koloidnog AgCl , uz NaCl u suvišku. Kako je za referentnu membranu potreban par Ag|AgCl,

membranski koktel izložen je fotonskoj redukciji primjenom intenzivne pulsirajuće svjetlosti. Time dolazi do parcijalne fotoredukcije te se formira Ag^0 , a u membranskom koktelu zaostaju još AgCl te NaCl . Za fotoredukciju napon bljeskanja je iznosio 2000 V, energija 100 J te je korištena inačica *single shot*. To se očituje promjenom bijele boje paste u žućkastu (tamnija boja indicira veći stupanj fotoredukcije). NaCl u suvišku služi kao izvor kloridnih iona koji su bitni za stabilni elektroodni odziv. Tako dobivena pasta čuva se u mraku kako bi se spriječila daljnja fotoredukcija.

Prethodno nakapavanju referentne membrane, GC-elektroda je očišćena prvo ultrazvučno u etanolu, zatim kemijski u tzv. otopini piranija (3,75 mL konc. H_2SO_4 i 1,25 mL H_2O_2). Nakapavanje i sušenje membrane ove membrane se provodi u mraku.

Membranski koktel je automatskom pipetom direktno nanesen na GC-elektrodu, u četiri obroka po 30 μL . Prethodno testiranju, membrana je kondicionirana tri sata u 3 M KCl . Prvo je testirana referentna membrana pripremljena u etanolu. Tako formirana čvrstofazna referentna elektroda u nastavku teksta označena je GC-RM2-EtOH.

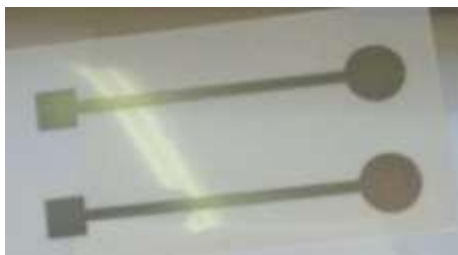
Pripremljen je i membranski koktel u kojem je etanol zamijenjen s metanolom, budući da je etanol slab reducens te je interferirao s radom elektrode. Navedeni je koktel na jednak način nanesen na GC-elektrodu, kondicioniran te testiran. Tako formirana čvrstofazna referentna elektroda u nastavku teksta označena je GC-RM2-MeOH.



Slika 6. Prikaz *GC-RM2-MeOH* elektrode.

3.6. ISPISIVANJE ELEKTRODA

Elektrode su ispisane primjenom *inkjet* tintnog pisača Epson Stylus D92 na polidialildimetilamonijevim kloridom (polyDADMAC) PET podlogu modificiranu slojem za promoviranje adhezije (PTX749, UK). Korištene su Ag-tinta proizvedena na Zavodu za opću i anorgansku kemiju te komercijalna Ag-tinta. Aktivna površina elektrode iznosi 0,283 cm².



Slika 7. Ag elektrode otisnute inkjet pisačem na modificiranu PET podlogu.

3.7. MODIFICIRANJE ISPISANIH ELEKTRODA

Ispisane Ag-elektrode modificirane su s RM1 te RM2 na jednak način kao i štapićaste elektrode. Volumen RM1 prilagođen je radnoj površini ispisane elektrode.



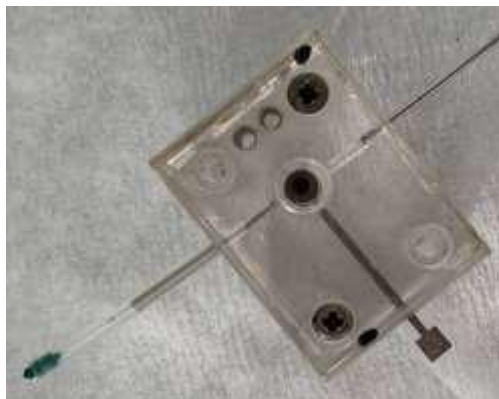
Slika 8. a) Prikaz ispisane Ag-elektrode nakon kemijskog kloriranja; b) prikaz ispisane Ag-elektrode na koju je nanescena RM2.

Ispisana elektroda modificirana s RM1 označena je kao: PE-RM1, dok je kao PE-RM2-MeOH označena ispisana elektroda modificirana s RM2 otopljenom u metanolu.

3.8. OPIS MJERENJA

Pripremljene referentne elektrode s čvrstim kontaktom (SSRE) (štapićaste i ispisane) karakterizirane su primjenom potenciometrijskih mjerenja. Pri tome su testirane elektrode spojene kao radna elektroda, dok je klasična referentna elektroda s tekućim kontaktom spojena kao referentna elektroda. Potenciometrijski odziv mjeren je u standardnim otopinama KCl, NaCl, NaNO₃ te CaCl₂ širokog koncentracijskog raspona, od 10⁻² do 10⁻⁶ M. Potenciometrijska mjerenja nadalje su korištena za ispitivanje stabilnosti elektrodnog odziva kao funkcije pH citratonog pufera.

U konačnici su pripremljene SSRE korištene kao referentne elektrode u postupku baždarenja komercijalne natrijeve ionsko-selektivne elektrode (Na-ISE) u otopinama NaCl te NaNO₃.



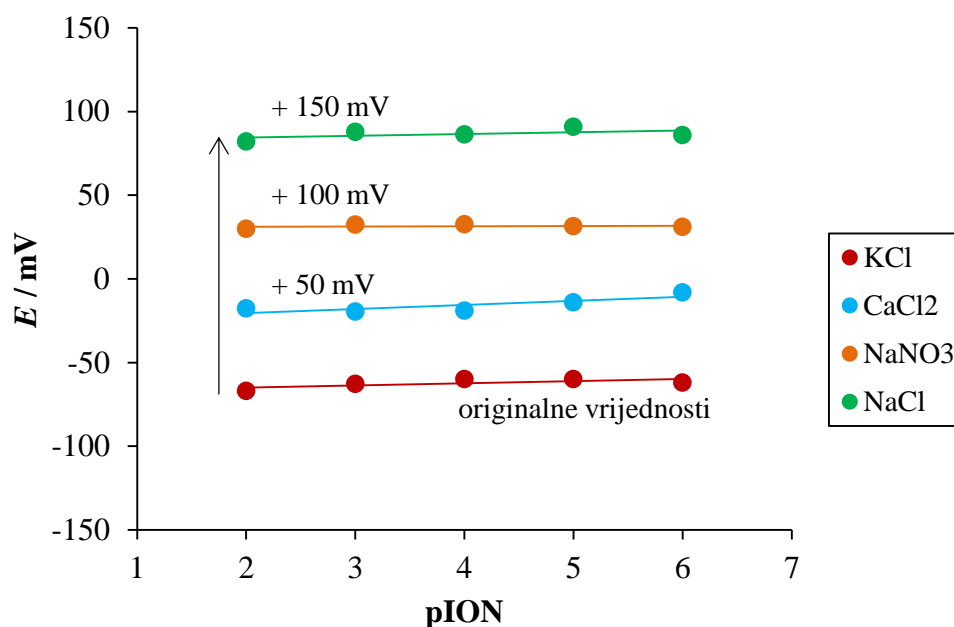
Slika 9. Ćelija za potenciometrijska mjerenja s ispisanim elektrodama.

4. REZULTATI I RASPRAVA

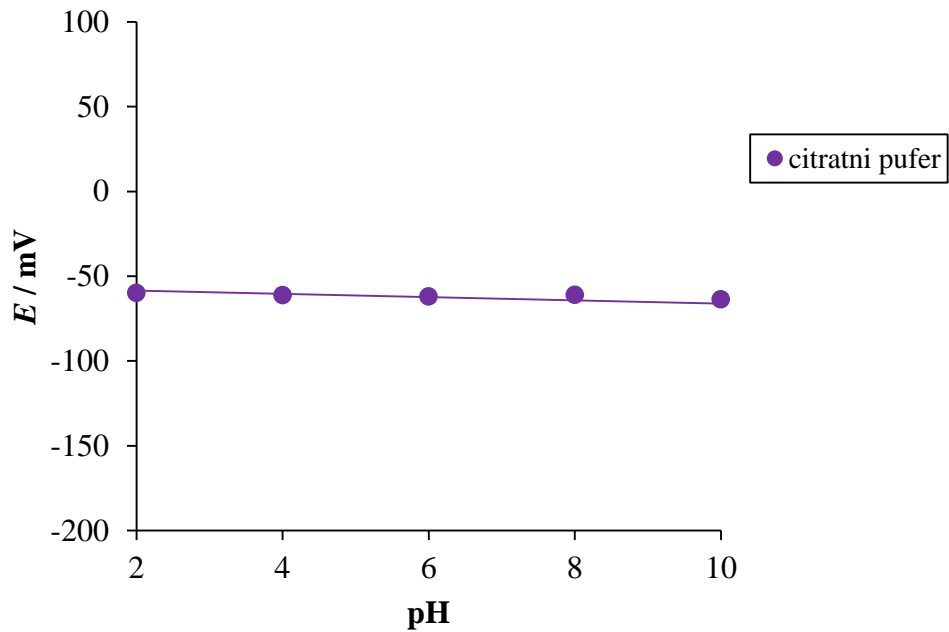
4.1. POTENCIOMETRIJSKO TESTIRANJE ŠTAPIĆASTE Ag|AgCl-RM1

ELEKTRODE

Preliminarna potenciometrijska mjerenja provode se s ciljem testiranja elektrodne stabilnosti u otopinama za primjenu relevantnih ionskih vrsta. Ono što se očekuje jest izostanak elektrodnog odziva, neovisno o vrsti i koncentraciji iona u testiranim otopinama. To se očituje temeljem jednadžbe baždarnog pravca: nagib pravca mora biti približno jednak nuli, a odsječak ponovljiv za elektrodu testiranu u različitim otopinama soli. Na slici 10. su prikazani rezultati baždarenja elektrode u otopinama različitih soli širokog koncentracijskog raspona, a u tablici 3. su navedeni parametri jednadžbi baždarnih pravaca.



Slika 10. Rezultati baždarenja Ag|AgCl-RM1 štapićaste elektrode u nizu standardnih otopina širokog koncentracijskog raspona. Originalno, sve vrijednosti približno leže na pravcu označenom kao „originalne vrijednosti“, međutim su razdvojene radi preglednosti.



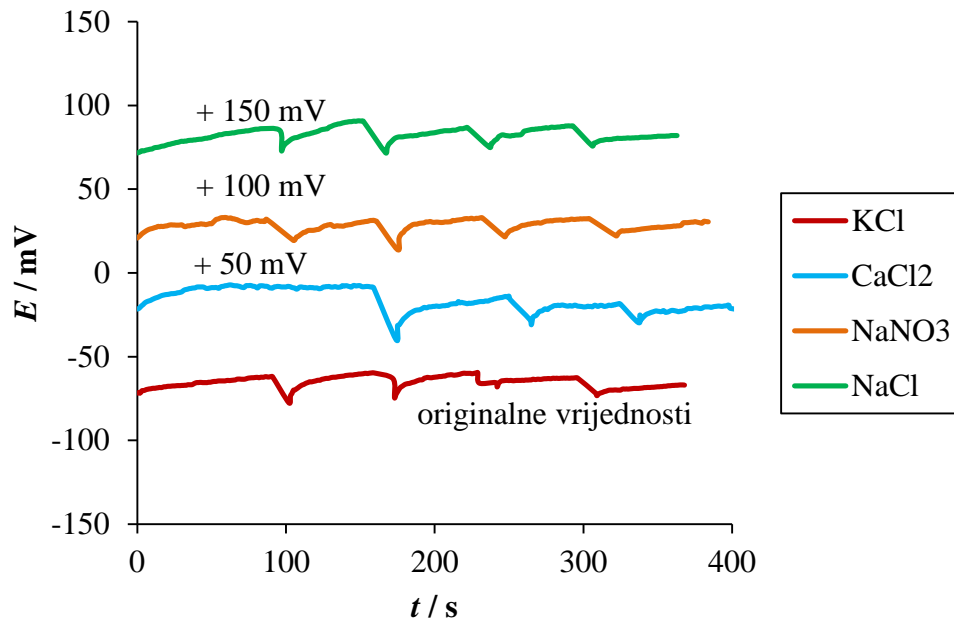
Slika 11. Ispitivanje utjecaja pH na odziv elektrode Ag|AgCl-RM1.

Tablica 3. Parametri baždarnih pravaca određenih testiranjem Ag|AgCl-RM1 štapičaste elektrode.

Otopina	Nagib/ mV/ po jedinici pH	Odsječak/ mV
KCl	1,28	-67,48
CaCl ₂	2,45	-75,44
NaNO ₃	0,13	-69,10
NaCl	1,06	-67,70
Citratni pufer	-0,38	-59,30

Temeljem vrijednosti nagiba baždarnih pravaca vidljiva je elektrodna stabilnost u širokom koncentracijskom području. Rezultati potenciometrijskih testiranja mogu se prikazati i u dinamičkom obliku (ovisnost izmjerene elektromotorne sile o vremenu).

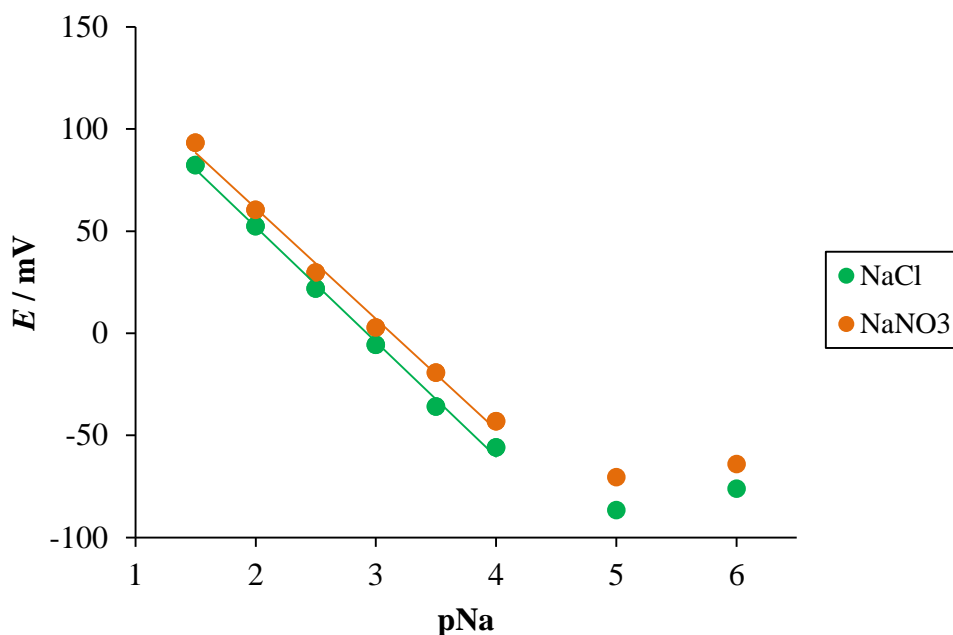
Na slici 12. vidi se kako se uranjanjem štapičaste Ag|AgCl-RM1 elektrode stabilan elektrodni odziv javlja nekoliko sekundi nakon uranjanja. Stabilnost odziva održava se do kraja mjerenja u konkretnoj otopini.



Slika 12. Rezultati dinamičkih mjerenja u širokom koncentracijskom rasponu provedenih s Ag|AgCl-RM1 štapićastom elektrodom.

4.2. BAŽDARENJE KOMERCIJALNE NATRIJEVE IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE

Prethodno testirana referentna Ag|AgCl-RM1 elektroda korištena je prilikom baždarenja natrijeve ionsko-selektivne elektrode (Na-ISE). Baždarenje je provedeno u dvjema otopinama soli, NaCl te NaNO₃ u širokom ($10^{-6} - 10^{-1.5}$ M) koncentracijskom rasponu. Rezultati baždarenja prikazani su na Slici 13, dok su parametri baždarnih pravaca navedeni u tablici 4.



Slika 13. Rezultati baždarenja komercijalne Na-ISE uz štapičastu Ag|AgCl-RM1 kao referentnu elektrodu.

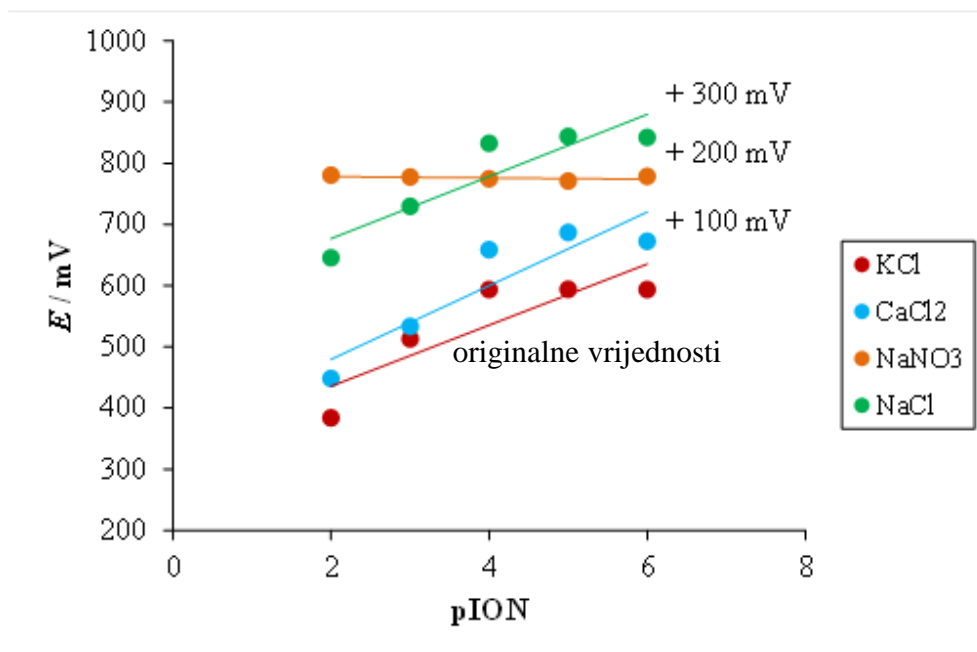
Tablica 4. Parametri baždarnih pravaca određenih testiranjem Ag|AgCl-RM1 štapičaste elektrode.

Otopina	Nagib/ mV po jedinici pNa	Odsječak/ mV	R^2
NaCl	-56,24	164,46	0,9968
NaNO ₃	-54,14	169,48	0,9937

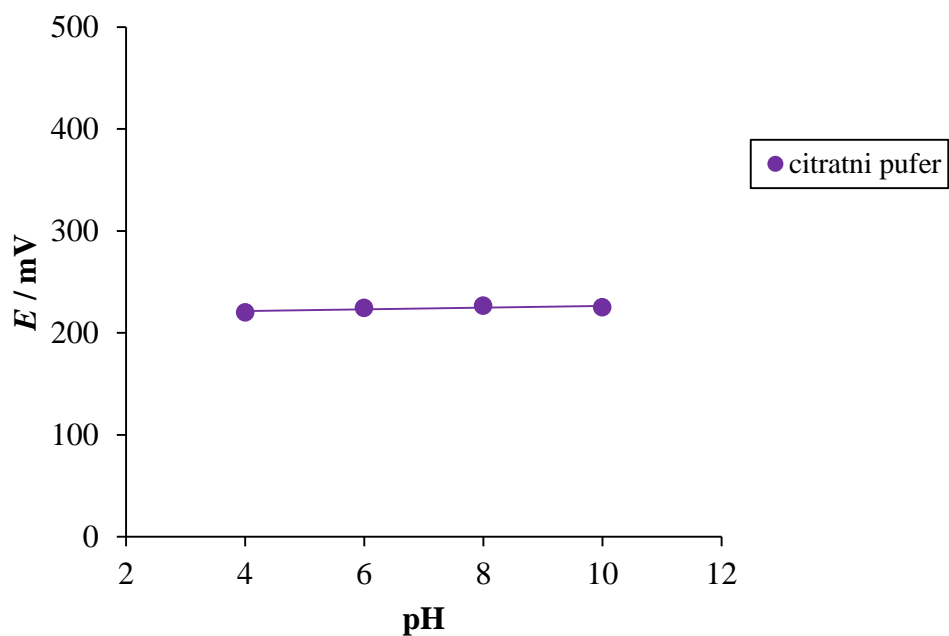
U slučaju oba ispitivana elektrolita ostvareno je linearno područje u rasponu od $10^{-1,5}$ do 10^{-4} M. Nagibi su sub-Nernstovski, ali i dalje zadovoljavajući.

4.3. POTENCIOMETRIJSKO TESTIRANJE ŠTAPIČASTE GC-RM2 ELEKTRODE

Preliminarna potenciometrijska testiranja provedena su nad štapičastom GC-elektrodom modificiranom referentnom membranom pripremljenom u etanolu (GC-RM2-EtOH). Rezultati baždarenja prikazani su na slikama 14. i 15. te u tablici 5.



Slika 14. Rezultati baždarenja GC-RM2-EtOH štapičaste elektrode u nizu standardnih otopina širokog koncentracijskog raspona. Originalno, sve vrijednosti približno leže na pravcu označenom kao „originalne vrijednosti“, međutim su razdvojene radi preglednosti.

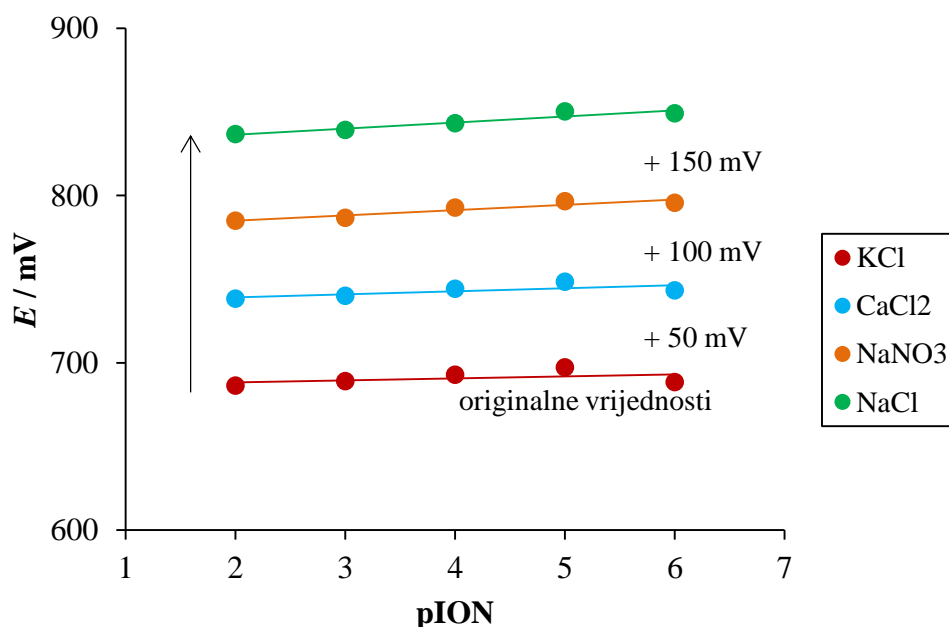


Slika 15. Ispitivanje utjecaja pH na odziv elektrode GC-RM2-EtOH.

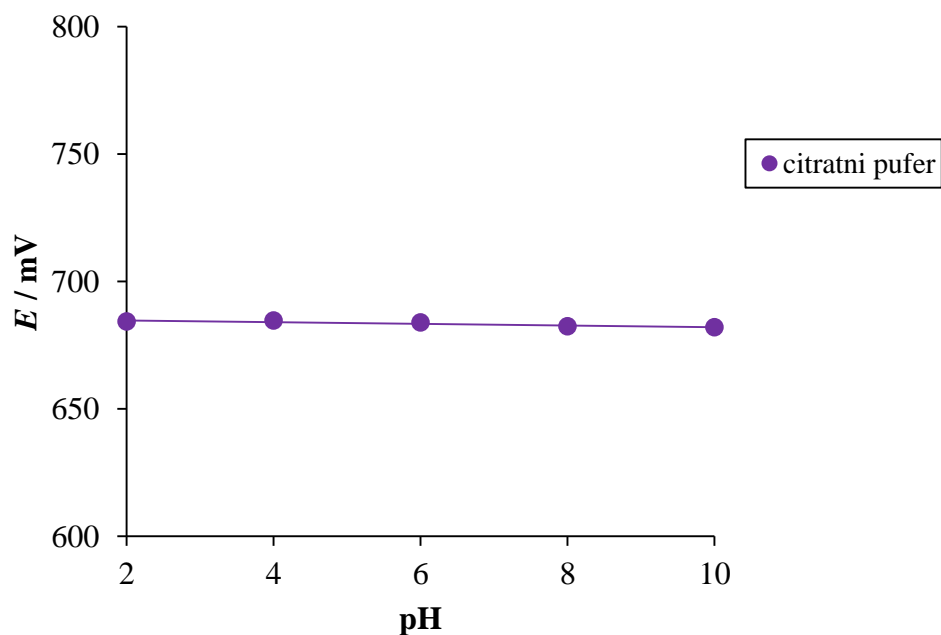
Tablica 5. Parametri baždarnih pravaca određenih testiranjem GC-RM2-EtOH štapićaste elektrode.

Otopina	Nagib / mV po dekadi	Odsječak / mV
KCl	50,00	335,16
CaCl ₂	60,00	258,80
NaNO ₃	-1,07	580,20
NaCl	50,79	275,08
Citratni pufer	0,85	218,05

Za razliku od mjerenja s RM1 (poglavlje 4.1), testiranjem elektrode u otopinama KCl te NaCl ostvareni su gotovo Nernstovski nagibi, dok je u slučaju otopine CaCl₂ (u teoriji) ostvarena previsoka osjetljivost na kloride. S druge strane, nagib baždarnog pravca u nitratnoj otopini je gotovo idealan, međutim odsječak znatno odskače. Ovakvi odzivi ukazuju na prevelik doseg redukcije srebrova klorida koji se nalazi u membranskom koktelu. Ovakvo ponašanje membranskog koktela je pripisano odabiru etanola kao otapalo; zato je etanol zamijenjen metanolom budući da su NaCl i KCl puno topljiviji u metanolu nego etanolu^[19]. Zbog toga je pripremljen novi membranski koktel uz metanol kao otapalo. Koktel je nanesen na membranu te je testiranje ponovljeno. Rezultati su prikazani na slikama 16 i 17 te u tablici 6.



Slika 16. Rezultati baždarenja GC-RM2-MeOH štapićaste elektrode u nizu standardnih otopina širokog koncentracijskog raspona. Originalno, sve vrijednosti približno leže na pravcu označenom kao „originalne vrijednosti“, međutim su razdvojene radi preglednosti.

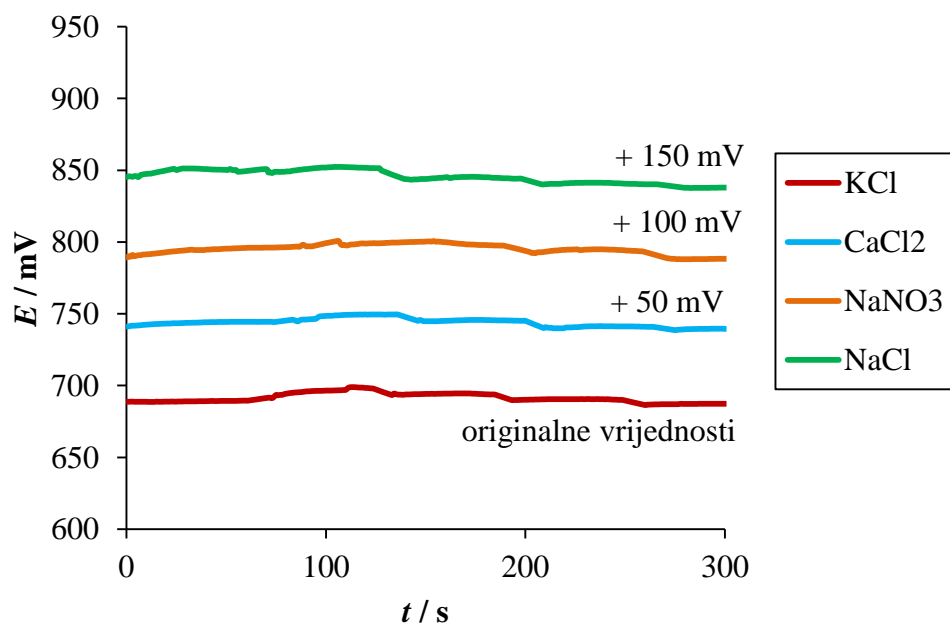


Slika 17. Ispitivanje utjecaja pH na odziv elektrode GC-RM2-MeOH.

Tablica 6. Parametri baždarnih pravaca određenih testiranjem GC-RM2-MeOH štapičaste elektrode.

Otopina	Nagib/mV po jedinici pH	Odsječak/ mV
KCl	1,23	685,74
CaCl ₂	1,84	685,42
NaNO ₃	3,15	678,28
NaCl	3,59	679,28
Citratni pufer	-0,33	685,38

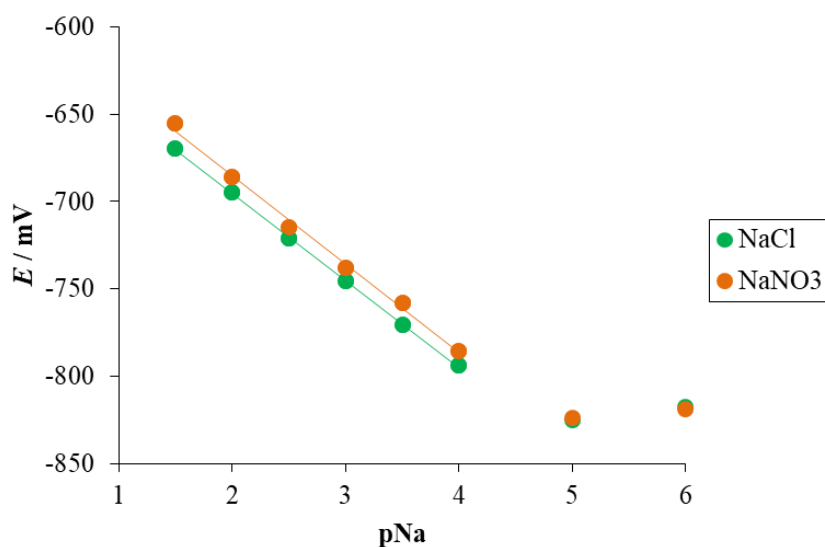
Zamijenivši etanol sa metanolom dobiveni su puno bolji rezultati. Nagib baždarnih pravca je minimalan te su odsječci ponovljivi. Odaziv je brz a mjereni napon je vremenski stabilan, kao što se vidi na slici 18.



Slika 18. Rezultati dinamičkih mjerenja u širokom koncentracijskom rasponu provedenih s GC-RM2-MeOH štapićastom elektrodom.

4.4. BAŽDARENJE KOMERCIJALNE NATRIJEVE IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE

Prethodno baždarena referentna GC-RM2-MeOH elektroda korištena je prilikom baždarenja natrijeve ionsko-selektivne elektrode (Na-ISE). Baždarenje je provedeno u dvjema otopinama soli, NaCl te NaNO₃ u širokom (10^{-6} – $10^{-1,5}$ M) koncentracijskom rasponu. Rezultati baždarenja prikazani su na Slici 19, dok su parametri baždarnih pravaca navedeni u tablici 7.



Slika 19. Rezultati baždarenja komercijalne Na-ISE uz štapićastu GC-RM2-MeOH kao referentnu elektrodu.

Tablica 7. Parametri baždarnih pravaca određenih testiranjem GC-RM2-MeOH štapićaste elektrode.

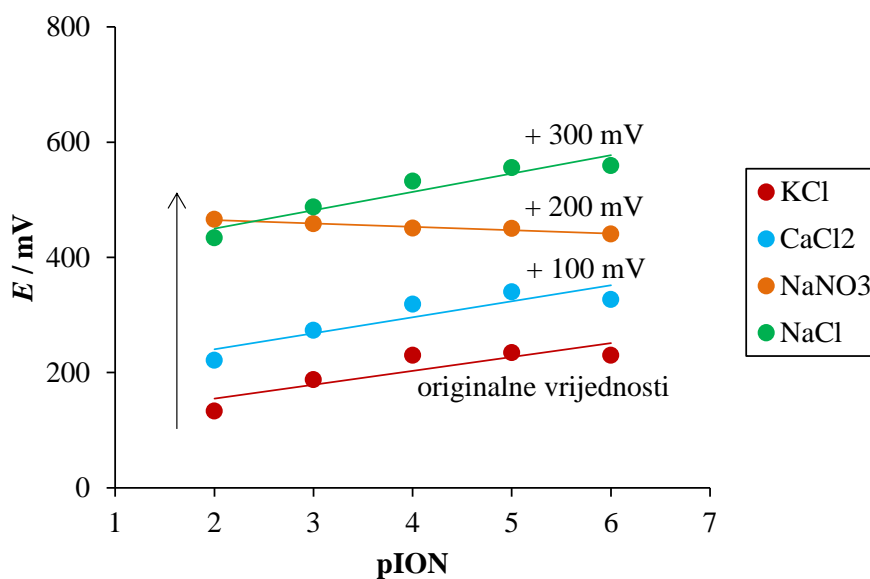
Otopina	Nagib/mV po jedinici pNa	Odsječak/ mV	R ²
NaCl	-49,66	-595,98	0,9997
NaNO ₃	-50,82	-583,1	0,9953

U slučaju oba ispitivana elektrolita ostvareno je linearno područje u rasponu od 10^{-1,5} do 10⁻⁴ M. Nagibi su manji od Nernstovog, što se može pripisati duljem vremenu korištenja ove elektrode, kojim dolazi do curenja klorida iz referentne membrane.

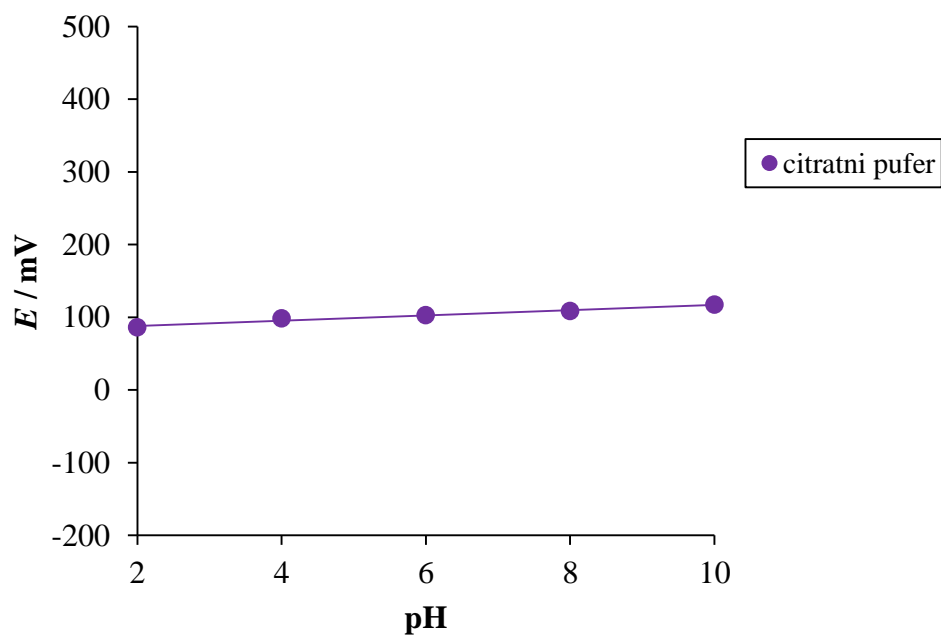
4.5. ISPISANE ELEKTRODE

4.5.1. ISPISANA ELEKTRODA MODIFICIRANA S RM1

Nakon što su određeni optimalni uvjeti za pripremu membrana, proveden je transfer na ispisane Ag-elektrode. Kako je površina ispisanih elektroda jednaka 0,283 cm², jednostavnim postavljanjem omjera površina štapićaste i ispisane elektrode, određen je ekvivalentni volumen membrane potreban za nakapavanje: dva obroka po 12 μL. Nakon nanošenja membranskog koktela (RM1), elektroda je osušena preko noći te je kondicionirana pri jednakim uvjetima kao i Ag|AgCl-RM1 elektroda. Ovako dobivena elektroda označena je kao PE-RM1. Elektroda je potenciometrijski testirana te su rezultati baždarenja prikazani u nastavku.



Slika 20. Rezultati baždarenja PE-RM1 elektrode u nizu standardnih otopina širokog koncentracijskog raspona. Originalno, sve vrijednosti približno leže na pravcu označenom kao „originalne vrijednosti“, međutim su razdvojene radi preglednosti.

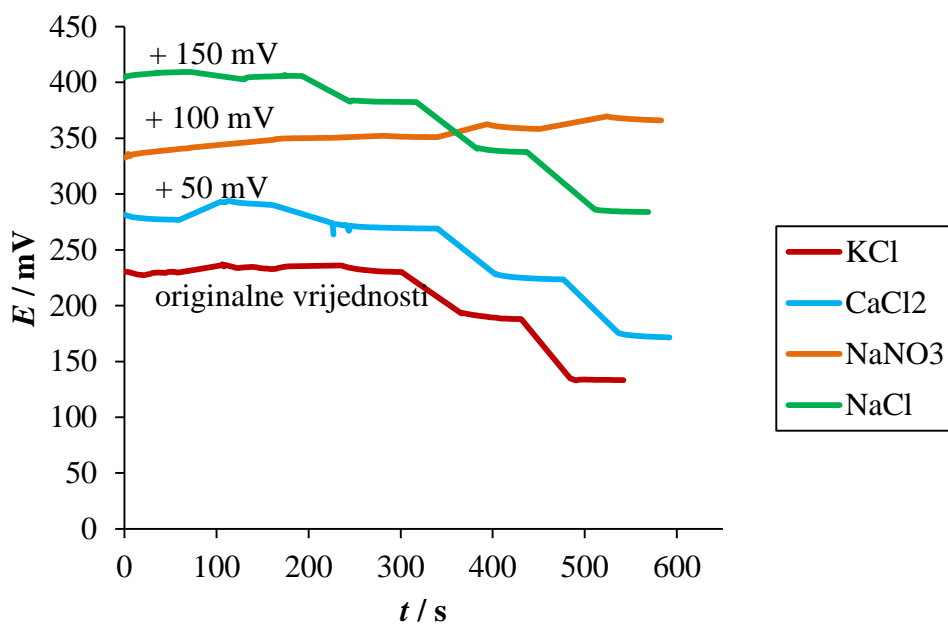


Slika 21. Ispitivanje utjecaja pH na odziv elektrode PE-RM1.

Tablica 8. Parametri baždarnih pravaca određenih testiranjem PE-RM1 štapičaste elektrode.

Otopina	Nagib/ mV po dekadi	Odsječak/ mV
KCl	24,03	107,00
CaCl₂	27,7	85,24
NaNO₃	-5,82	276,36
NaCl	31,86	86,18
Citratni pufer	3,64	80,67

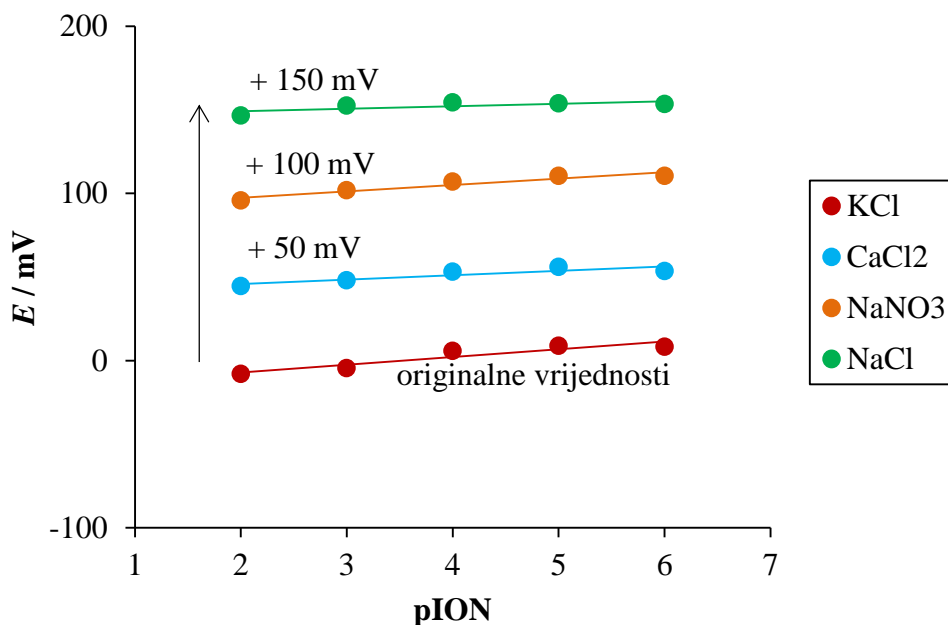
Iako su u slučaju Ag|AgCl-RM1 elektrode ostvareni zadovoljavajući rezultati baždarenja, s ispisanom elektrodom nikako nismo mogli dobiti stabilan elektrodni odziv, neovisno o sastavu elektrolita. Razlog tomu može biti drugačije prijanjanje zaštitne membrane na ispisanu elektrodu, razlijevanje po polimernoj podlozi ispisanu elektrodu (u slučaju štapičaste elektrode membrana se zadržavala na površini srebra). Rezultati dinamičkih mjerenja slikovito prikazuju nestabilnost elektrodnog odziva (Slika 22).



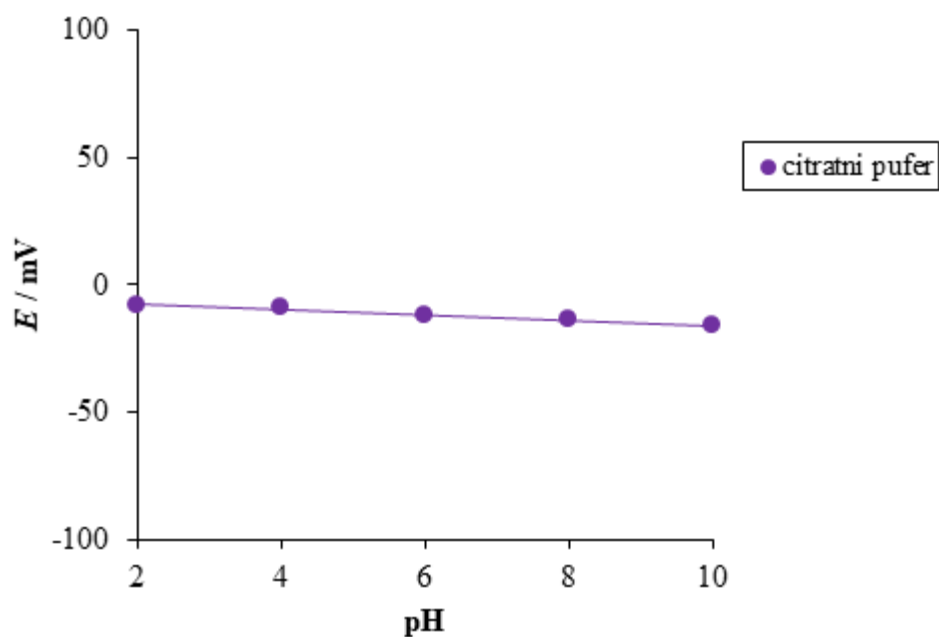
Slika 22. Rezultati dinamičkih mjerenja u širokom koncentracijskom rasponu provedenih s PE-RM1 štapićastom elektrodom.

4.5.2. ISPISANA ELEKTRODA MODIFICIRANA S RM2

Rezultati potenciometrijskih testiranja ispisane elektrode modificirane RM2-MeOH referentnom membranom (PE-RM2-MeOH) prikazani su na slikama 23 i 24 te u tablici 9.



Slika 23. Rezultati baždarenja PE-RM2-MeOH elektrode u nizu standardnih otopina širokog koncentracijskog raspona. Originalno, sve vrijednosti približno leže na pravcu označenom kao „originalne vrijednosti“, međutim su razdvojene radi preglednosti.

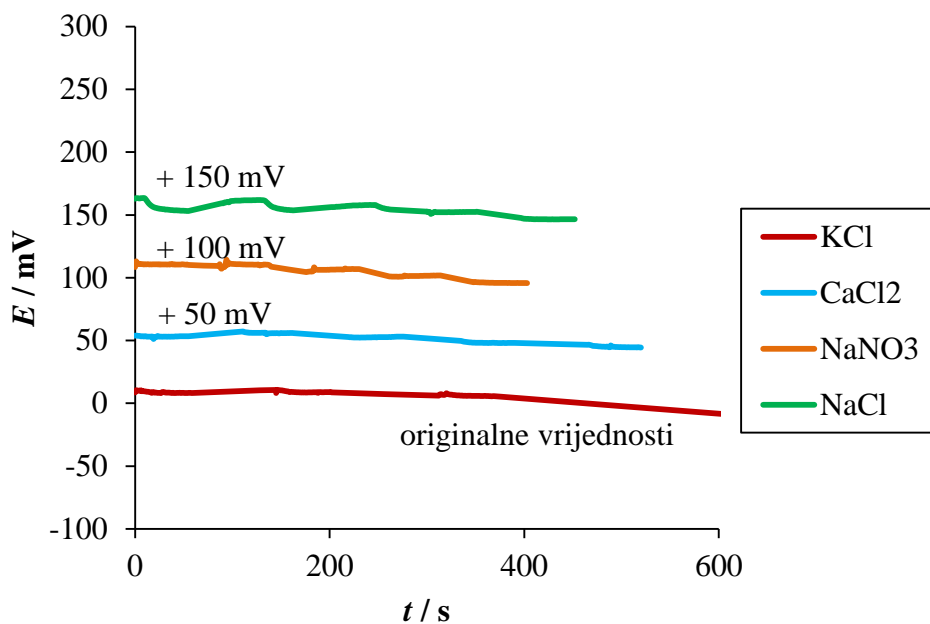


Slika 24. Ispitivanje utjecaja pH na odziv elektrode PE-RM2-MeOH.

Tablica 9. Parametri baždarnih pravaca određenih testiranjem PE-RM2-MeOH ispisane elektrode.

Otopina	Nagib/ mV po dekadi	Odsječak/ mV
KCl	4,61	-16,36
CaCl₂	2,6	-9,38
NaNO₃	3,82	-10,20
NaCl	1,5	-3,82
Citratni pufer	-1,02	-5,73

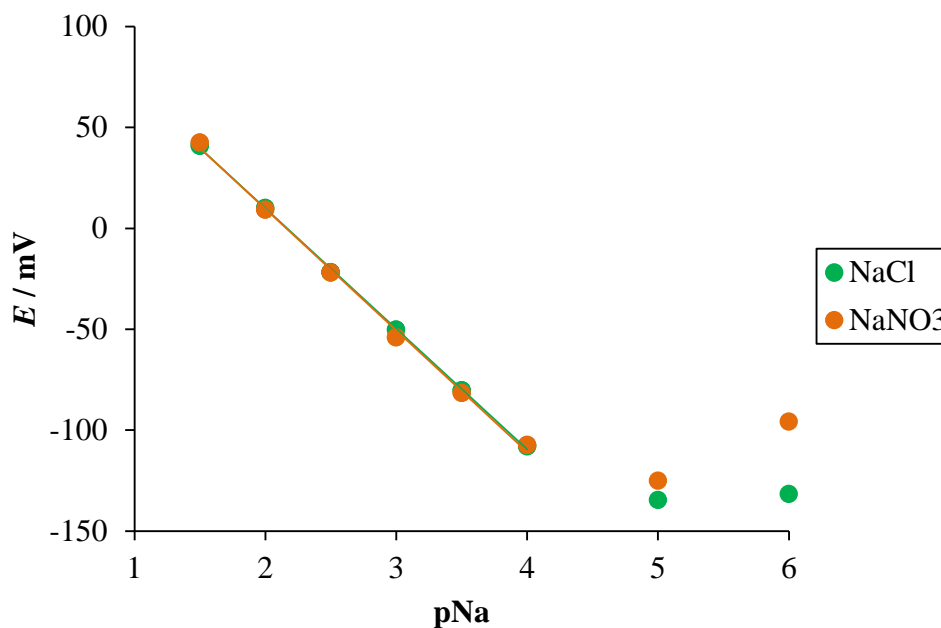
U slučaju ove elektrode ostvareni su zadovoljavajući parametri baždarnih pravaca. Naponski odziv je vremenski stabilan neovisno o koncentraciji i sastavu standardne otopine, što se vidi iz rezultata dinamičkih mjerenja.



Slika 25. Rezultati dinamičkih mjerenja u širokom koncentracijskom rasponu provedenih s PE-RM2-MeOH ispisanom elektrodom.

4.5.3. BAŽDARENJE KOMERCIJALNE NATRIJEVE IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE

Kako je dobiven zadovoljavajući odziv s ispisanom elektrodom modificiranom RM2-MeOH, ova je elektroda korištena za baždarenje komercijalne natrijeve ionsko-selektivne elektrode. Rezultati baždarenja prikazani su na slici 26. te u tablici 10.



Slika 26. Rezultati baždarenja komercijalne Na-ISE uz štapičastu PE-RM2-MeOH kao referentnu elektrodu.

Tablica 10. Parametri baždarnih pravaca određenih testiranjem GC-RM2-MeOH ispisane elektrode.

Otopina	Nagib/ mV po jedinici pNa	Odsječak/mV	R^2
NaCl	-59,65	129,12	0,9995
NaNO ₃	-60,24	130,16	0,9979

Ova se elektroda pokazala izvrsnom prilikom baždarenja natrijeve ionsko-selektivne elektrode. Ostvareni su Nernstovski nagibi u koncentracijskom rasponu od 10^{-4} do $10^{-1,5}$ M za obje natrijeve soli. Vrijednosti odsječaka također su ponovljive, što ukazuje da je odziv testirane elektrode (u ovom slučaju Na-ISE) funkcija isključivo natrijevih iona.

5. ZAKLJUČAK

Provedena su mjerenja na tri elektrode: GC, srebrnoj (Ag) elektrodi i Ag-printanoj elektrodi. Na elektrode su nanošene dvije membrane: RM1 i RM2. Dinamička i statička mjerenja potencijala pokazala su da je GC-elektroda na koju je nanescna RM2 membrana pripremljena u metanolu (RM2-MeOH) najstabilnija. Dinamička su se mjerenja pokazala stabilna i kod Ag-printane elektrode na koju je također nanescna RM2-MeOH membrana. Statička mjerenja kod prije navedene elektrode su zadovoljavajuća međutim i dalje se GC-elektroda pokazuje kao najbolji izbor.

RM1 membrana se kod srebrne i Ag-ispisane elektrode pokazala kao lošiji izbor. Kod obje elektrode su dinamička mjerenja nestabilna, dok su statička mjerenja bolja kod štapičaste srebrne elektrode. Sve elektrode su se pokazale stabilnim u širokom rasponu pH vrijednosti. Sve elektrode i membrane su se pokazale jako stabilne u nitratima, međutim kako vrijednost odsječka za ta mjerenja znatno odskakuje, nije ih preporučljivo koristiti u svrhu referentnih elektroda.

Summa summarum ink-jet ispisane elektrode modificirane referentnom membranom temeljenom na membranskom paru Ag|AgCl dispergiranim u poli(vinil butiralnoj) matrici su se pokazale kao potencijalna zamjena za klasične referentne elektrode, pokazavši Nernstovski odziv uz Na⁺ ion selektivnu elektrodu. Dorade su potrebne na membranama i samom izboru polimernog materijala na kojem se ispisuju. RM2 se pokazala kao bolji izbor membrane te gotovo u svim otopinama je dala stabilni odziv.

6. POPIS SIMBOLA

A – elektrodna površina, cm^2

a_{red} – aktivitet reduciranih iona

a_{oks} – aktivitet oksidiranih iona

E – elektrodni potencijal, V

E^0 – standardni električni potencijal, V

F – Faradeyeva konstanta, 96 500 C/mol

n – broj izmjenjenih elektrona

R – opća plinska konstanta, 8,314 J/mol K

T – temperatura, K

7.IZVORI

- [1]- N. C. Raut and K. Al-Shamery, Inkjet printing metals on flexible materials for plastic and paper electronics, *J. Mater. Chem. C*, 2018,6, 1618-1641
- [2]- Christina Cie, Inkjet Textile Printing, 2015, str. 1-13
- [3]- R.S. Greeley, *J. Phys. Chem.* 1960, 64, 5, str. 652–657
- [4]- <https://www.healthline.com/health/mercury-poisoning#symptoms> (pristup 12. lipnja 2022.)
- [5]- Ivan Piljac – Senzori fizikalnih velicina i elektroanaliticke metode, str. 89-90, 95-96, 211-213
- [6]- Nurgul K. Bakirhan, Sibel A. Ozkan, *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, 2018, str. 520-529
- [7]- J.Locke *An essay concerning human understanding*, Book II, str 88-89
- [8]- A. Hulanicki, S. Glab and F. Ingman, Chemical sensors: definitions and classification, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 63, No. 9, pp. 1247-1250, 1991.
- [9]- Jinbo Hu, Andreas Stein, Philippe Bühlmann, Rational design of all-solid-state ion- selective electrodes and reference electrodes, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 76, 2016, str.102-114
- [10]- Guth, U., Gerlach, F., Decker, M. et al. Solid-state reference electrodes for potentiometric sensors. *J. Solid State Electrochem* 13, 2009, str. 27–39
- [11]- Kim, T.Y.; Hong, S.A.; Yang, S. A Solid-State Thin-Film Ag/AgCl Reference Electrode Coated with Graphene Oxide and Its Use in a pH Sensor. *Sensors* 2015, 15, 6469-6482.
- [12]- I-Yu Huang, Ruey-Shing Huang, Lieh-Hsi Lo, Improvement of integrated Ag/AgCl thin-film electrodes by KCl-gel coating for ISFET applications, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol.94, Issue 1, 2003, str. 53-64
- [13]- Tymecki L, Zwierkowska E, Koncki R (2004) *Anal Chim Acta* 526:3
- [14]- B. J. Birch, N. J. Thomas, J. K. Atkinson, A. W. J. Cranny and P. R. Siuda, *Eur. Pat. Appl.*, EP 682 247, 1995
- [15]- Tomàs Guinovart, Gastón A. Crespo, F. Xavier Rius, Francisco J. Andrade, A reference electrode based on polyvinyl butyral (PVB) polymer for decentralized chemical measurements, *Analytica Chimica Acta*, Vol.821, 2014, str. 72-80,
- [16]- Ana Moya, Roberto Pol, Alfonso Martínez-Cuadrado, Rosa Villa, Gemma Gabriel, and

Mireia Baeza Stable Full-Inkjet-Printed Solid-State Ag/AgCl Reference Electrode, 2019, Anal. Chem. 2019, 91, 24, 15539–15546

[17]- Asma Bananezhad, Milica Jović, Luis Francisco Villalobos, Kumar Varoon Agrawal, Mohammad Reza Ganjali, Hubert H. Girault, Large-scale fabrication of flexible solid-state reference electrodes, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 847, 2019, 113241

[18]-Brian Derby, Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution, Annu. Rev. Mater. Res. 2010. 40:395–

414[19]- Simão P. Pinho, Eugénia A. Macedo, Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in Water, Methanol, Ethanol, and Their Mixed Solvents, Journal of Chemical and Engineering Data, 2005

8. ŽIVOTOPIS

Hrvoje Vojvodić [REDACTED] je pohađao osnovnu školu Ivane Brlić Mažuranić. Nakon završene osnovne škole pohađao je Pazinski kolegij- klasičnu gimnaziju. Studira na Fakultetu Kemijskog inženjerstva i tehnologija od 2018.