

Određivanje koncentracije heksacianoferata primjenom tankoslojne ionsko-selektivne elektrode

Krivačić, Sara

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:054602>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Sara Krivačić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Sara Krivačić

ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE HEKSACIANOFERATA PRIMJENOM
TANKOSLOJNE IONSKO–SELEKTIVNE ELEKTRODE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

Dr. sc. Petar Kassal

Izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Zagreb, srpanj 2018.

Zahvaljujem se svome mentoru, izv. prof. dr. sc. Stjepanu Milardoviću, na ukazanom povjerenju, vremenu i susretljivosti pri izradi ovoga rada.

Hvala dipl. ing. Ireni Ivanišević na nesebično pruženim savjetima i pomoći.

Najljepše hvala mojim roditeljima na podršci, strpljenju i dobroti koju su mi bezuvjetno pružali tijekom školovanja.

SAŽETAK

Ovaj rad bavi se modificiranjem te ispitivanjem plošnih *all-solid* ionsko-selektivnih elektroda. Elektrode su priređene tehnikom *printanja* na plastificiranoj podlozi pri čemu je kao tinta korišteno nanosrebro. Modifikacije su provedene u 1 mM i 2 mM otopini kalijeva heksacianoferata(II) podešene ionske jakosti pomoću 0,1 M otopine NaNO₃, a uključuju kemijsko i elektrokemijsko oslojavanje metalne elektrode slabotopljivom soli srebrovog heksacianoferata(II). Kemijsko oslojavanje provedeno je namakanjem elektrode 72 sata u neutralnoj, odnosno 2 sata u kiseloj otopini K₄[Fe(CN)₆], dok je elektrokemijska modifikacija provedena cikličkom voltametrijom i potenciostatski. Tako pripremljene Ag|Ag₄[Fe(CN)₆] elektrode ispitivane su potenciometrijski u neprotočnim ćelijama pomoću niza standardnih otopina podešene ionske jakosti. Odziv na ione srebra određivan je pomoću otopina AgNO₃ u 0,1 M NaNO₃, dok je odziv na heksacianoferate(II) mjeren u otopinama K₄[Fe(CN)₆] u 0,1 M NaNO₃. Odzivi dobiveni za Ag⁺-ione su linearni u koncentracijskom rasponu od 10⁻¹ do 10⁻⁷ M, a za heksacianoferat(II) u koncentracijskom rasponu od 10⁻¹ do 10⁻⁴ M.

KLJUČNE RIJEČI: senzori, srebro, plošna Ag|Ag₄[Fe(CN)₆] elektroda, potenciometrija

ABSTRACT

This work deals with modifying planar *all-solid* ion-selective electrodes and then using those in potentiometric measurements. Electrodes were manufactured by ink-jet printing technology on plastic substrate and then modified in 1 mM and 2 mM solutions of potassium hexacyanoferrate(II) prepared in 0,1 M solution of NaNO₃. Modifications include chemical and electrochemical coating of metal electrode with a metal salt. One chemical modification was made by dipping the electrode in pH neutral K₄[Fe(CN)₆] solution for 72 hours, and the other one by dipping the electrode for 2 hours in acid solution of K₄[Fe(CN)₆]. Electrochemical modification of the electrode was done by cyclic voltammetry and at fixed potential. These Ag|Ag₄[Fe(CN)₆] electrodes were then used for potentiometric measurements in standard solutions of AgNO₃ in 0,1 M NaNO₃, for the determination of silver cations. Standard solutions of K₄[Fe(CN)₆] prepared in 0,1 M NaNO₃ were used for measurement of hexacyanoferrates(II) concentrations. The linear response was obtained for silver ions in concentration range of 10⁻¹ – 10⁻⁷ M and of 10⁻¹ – 10⁻⁴ M for hexacyanoferrates(II).

KEY WORDS: sensor, silver, planar Ag|Ag₄[Fe(CN)₆] electrode, potentiometry

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Senzori.....	2
2.2. Elektrokemijske analitičke tehnike.....	3
2.3. Elektrode.....	3
2.3.1. Metalne elektrode prve vrste.....	3
2.3.2. Metalne referentne elektrode druge vrste.....	4
2.3.3. Standardna vodikova elektroda.....	5
2.3.4. Indikatorske elektrode.....	6
2.3.5. Membranske elektrode.....	7
2.3.6. <i>All–solid</i> ionsko–selektivne elektrode i tehnike printanja.....	8
2.4. Potenciometrija.....	10
2.5. Voltametrijske metode.....	11
2.6. Koordinacijski spojevi.....	16
2.7. Srebro.....	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	18
3.1. Kemikalije.....	18
3.2. Aparatura.....	18
3.3. Priprema otopina.....	20
3.4. Priprema površine elektroda.....	20
3.5. Modifikacija površine elektrode.....	21
3.5.1. Kemijska modifikacija površine elektrode.....	21
3.5.2. Elektrokemijska modifikacija površine elektrode cikličkom voltametrijom....	23
3.5.3. Potenciometrijska elektrokemijska modifikacija površine elektrode.....	23
3.6. Opis mjerenja.....	24
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	25
4.1. Kemijska modifikacija površine elektrode.....	25
4.2. Elektrokemijska modifikacija površine elektrode cikličkom voltametrijom.....	30
4.3. Potenciostatska modifikacija površine elektrode.....	34
5. ZAKLJUČAK.....	38
6. POPIS SIMBOLA.....	39
7. LITERATURA.....	41
8. ŽIVOTOPIS.....	43

1. UVOD

Istraživanje i razvoj minijaturiziranih, jednostavnih i ekonomičnih analitičkih sustava posljednjih je godina steklo iznimnu važnost koja leži u kliničkoj i industrijskoj primjeni.^[1, 2] Riječ je o potenciometrijskim sensorima poput *all-solid* ionsko–selektivnih elektroda (engl. *ion-selective electrode*, ISE) čija se proizvodnja temelji na tehnologiji *printanja*. Ovakav način proizvodnje te smanjenje dimenzija istih omogućava očuvanje niskih granica detekcije analita. Ionsko–selektivne elektrode predstavljaju elektrokemijske senzore koji aktivnost iona od interesa pretvaraju u mjerljiv signal: električni potencijal. U potenciometrijskim mjerenjima, ISE se primjenjuju zajedno sa referentnim elektrodama, a kao uređaji za mjerenje koriste se digitalni voltmetri velikog ulaznog otpora.

U okviru ovoga rada obrađena je primjena srebrne elektrode modificirane filmom srebrova heksacianoferata(II) kao senzora za detekciju iona srebra i heksacianoferata(II). Depozicijom heksacianoferata prijelaznih metala na metalnoj elektrodi nastaju filmovi koji imaju sposobnost elektrokatalitičke redukcije vrsta prisutnih u otopini, poput vodikovog peroksida, odnosno dobiva se film koji služi kao katalizator prijenosa elektrona između elektrode i vrste prisutne u otopini. S obzirom da se takav elektrokatalitički proces odvija pri niskim elektrodnim potencijalima, moguće je eliminirati sve interferencije, stoga elektrode modificirane filmom heksacianoferata predstavljaju izvrsne senzore za amperometrijsko i potenciometrijsko određivanje vodikovog peroksida. Nastali vodikov peroksid može biti produkt redoks reakcija nekog enzima iz grupe oksidaza^[3] s različitim supstratima. Moguće su primjene za određivanje koncentracije glukoze, etanola, D–alanina, oksalata, kolesterola, glutamata i mnogih drugih biomolekula.^[4, 5] Printane elektrode mogu se modificirati direktno, kemijskim putem^[6], ili elektrokemijski, potenciostatskom modifikacijom, odnosno cikličkom voltametrijom kao što su to opisali Saby i suradnici.^[7]

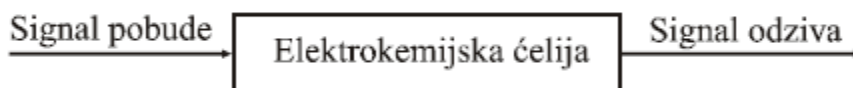
2. OPĆI DIO

2.1. Senzori

Kemijski senzor je uređaj koji mjerljivu veličinu pretvara u analitički signal, odnosno korisnu informaciju.^[8] Mjerljiva veličina može biti koncentracija ili fizikalno svojstvo proučavanog sustava. Svaki se senzor sastoji od dva osnovna funkcionalna dijela: receptora i pretvornika. Receptor je dio senzora koji registrira kemijsku informaciju i pretvara ju u oblik energije koji zatim pretvornik prevodi u kvantitativnu informaciju.

Ovisno o receptoru, kemijski senzori mogu se podijeliti na tri vrste: 1) fizikalni, koji registriraju fizikalnu promjenu u sustavu; 2) kemijski, za koje izvor informacije predstavlja kemijska reakcija; 3) biokemijski ili biosenzori, čiji je signal pobude biokemijski proces. Nadalje, senzori se dijele prema pretvorniku na: 1) optičke, koji promjene u optičkim fenomenima prevode u mjerljiv signal; 2) elektrokemijske, koji daju korisnu informaciju na temelju elektrokemijske interakcije između analita i elektrode; 3) električne, koji se koriste u sustavima gdje se ne odvija elektrokemijska reakcija, već signal proizlazi iz promjene u električnim svojstvima koja se javlja pri interakciji s analitom; 4) masene, koji pretvaraju promjenu mase na posebno oblikovanom osjetilnom materijalu u kvantitativnu informaciju; 5) magnetske, koji se temelje na promjeni paramagnetičnih svojstava analiziranog plina; 6) termometrijske, koji mjere toplinske efekte kao posljedicu kemijske reakcije.^[9]

Elektrokemijski senzori su senzori čija je izlazna veličina električna veličina poput jakosti struje, napona ili frekvencije (Slika 1).



Slika 1. Princip provedbe elektroanalitičkog postupka.

2.2. Elektrokemijske analitičke tehnike

Elektrokemijske analitičke tehnike predstavljaju skupinu metoda koje se primjenjuju u kvantitativnoj kemijskoj analizi pri čemu analitički signal može biti potencijal (E), gustoća struje (j) ili električni naboj (Q). Zajednički naziv za analitičke tehnike koje se temelje na mjerenju navedenih fizikalnih veličina jest *elektrokemija*.^[10]

Elektrokemija se temelji na pet principa: 1) oblik u kojem se analit nalazi na površini elektrode određen je elektrodnim potencijalom; 2) koncentracija analita na površini elektrode ne mora biti jednaka koncentraciji analita u masi otopine; 3) osim u reakciji na površini elektrode, analit može i ne mora sudjelovati u drugim reakcijama u otopini; 4) gustoća struje je mjera brzine reakcije oksidacije ili redukcije analita na površini elektrode; 5) struja i potencijal se ne mogu simultano kontrolirati u elektrokemijskom procesu.

Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskim ćelijama. Najjednostavniji sustav sastoji se od dviju elektroda uronjenih u elektrolit. Elektroda čiji je potencijal proporcionalan koncentraciji analita naziva se radna elektroda. Protuelektroda je elektroda koja zatvara strujni krug i čiji potencijal može i ne mora biti konstantan. Ukoliko potencijal protuelektrode nije konstantan, tada se u sustav dodaje treća elektroda konstantnog potencijala. Time se dobiva troelektrodni sustav koji se sastoji od radne elektrode, protuelektrode i referentne elektrode.

Eksperimentalne elektrokemijske tehnike mogu se podijeliti u tri grupe: 1) tehnike kojima se mjeri potencijal pri zanemarivoj gustoći struje, u tu se svrhu primjenjuje *digitalni voltmetar* za mjerenje potencijala; 2) tehnike mjerenja potencijala pomoću *galvanostata* kojim se kontrolira struja u uvjetima kontrolirane struje te 3) tehnike mjerenja struje uz kontrolirani potencijal primjenom *potenciostata*. Elektrokemijske tehnike temelje se na elektrokemijskoj reakciji na radnoj elektrodi.

2.3. Elektrode

2.3.1 Metalne elektrode prve vrste

Metalne elektrode prve vrste sastoje se od elementarnog metala uronjenog u otopinu svojeg kationa. Uranjanjem metala u otopinu elektrolita, javlja se sljedeća ravnoteža:



Mjereni potencijal određen je aktivitetom metalnih kationa prema Nernstovoj jednadžbi:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \times \ln \left[\frac{a(M^{z+})}{a(M)} \right] \quad (2)$$

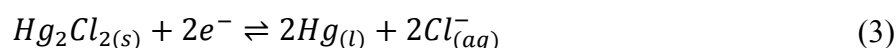
gdje je E^0 / V standardni elektrodni potencijal elektroaktivne vrste, R opća plinska konstanta ($8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T / K termodinamička temperatura, z broj izmjenjenih elektrona, F Faradayeva konstanta ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$), $a(M^{z+})$, $a(M)$ / mol dm^{-3} aktivitet oksidiranog, odnosno reduciranog oblika elektroaktivne vrste.

Metalne se elektrode primjenjuju kao indikatorske ili referentne elektrode. Najčešće se u tu svrhu metalne indikatorske elektrode primjenjuju u obliku žice ili pločice od inertnog materijala poput platine, zlata ili srebra. Svojstvo inertnosti je važno jer indikatorska elektroda ne smije sudjelovati u elektrokemijskoj reakciji već služi jedino kao izvor ili ponor elektrona.^[11]

2.3.2 Metalne referentne elektrode druge vrste

Metalne elektrode druge vrste načinjene su od metala presvučenog slojem slabo topljive soli vlastitog kationa. Njihov odaziv ovisi o koncentraciji iona koji tvore teško topljivu sol, odnosno stabilan kompleks. Na tako izvedenoj elektrodi događaju se dvije ravnoteže: 1) otapanje metala; 2) ravnoteža topljivosti soli metalnog kationa i aniona prisutnog u elektrolitu. Elektrodni potencijal ovih elektroda je stalan i malo se mijenja s promjenom temperature, zbog čega su pogodne za primjenu u svrhu referentnih elektroda. Izvedba i rukovanje metalnih elektroda drugog reda vrlo su jednostavni, pa se često primjenjuju u laboratorijskom radu.

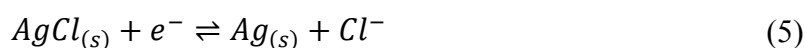
Referentne metalne elektrode druge vrste su živin (I) klorid, odnosno kalomel, $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, i srebro–srebrov klorid, $\text{Ag}|\text{AgCl}$, elektroda.^[12] Kalomel elektroda, koja je prikazana na Slici 2, temelji se na redoks sustavu:



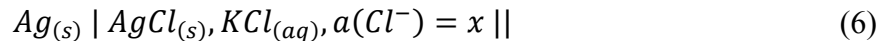
a simbolički se prikazuje kao:



$\text{Ag}|\text{AgCl}$ elektroda (Slika 3) se temelji na redoks sustavu:



a simbolički se prikazuje kao:



Aktivitet srebrovih iona u elektrolitu u koji je uronjena Ag|AgCl elektroda određen je vrijednošću konstante produkta topljivosti srebrova klorida:



$$K_{pt} = a(Ag^+) \cdot a(Cl^-) \quad (8)$$

Potencijal Ag|AgCl elektrode definiran je Nernstovom jednažbom:

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \times \ln(a_{Ag^+}) \quad (9)$$

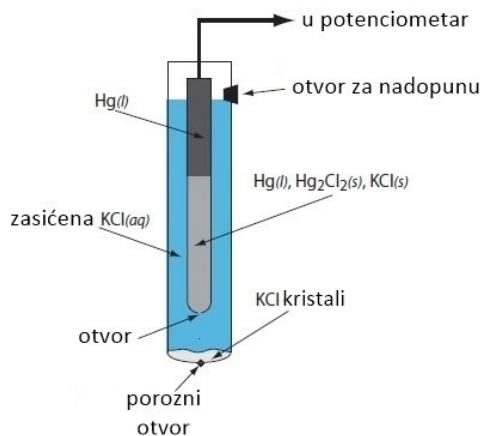
$$a_{Ag^+} = \frac{K_{pt}}{a_{Cl^-}} \quad (10)$$

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \times \ln\left(\frac{K_{pt}}{a_{Cl^-}}\right) \quad (11)$$

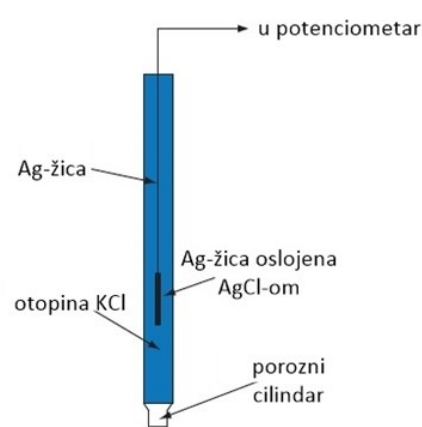
$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \times \ln(K_{pt}) - \frac{RT}{F} \times \ln(a_{Cl^-}) \quad (12)$$

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 - \frac{RT}{F} \times \ln(a_{Cl^-}) \quad (13)$$

Analogan izvod vrijedi i za kalomel elektrodu.



Slika 2. Zasićena kalomel elektroda.



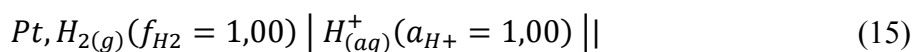
Slika 3. Ag|AgCl referentna elektroda.

2.3.3 Standardna vodikova elektroda

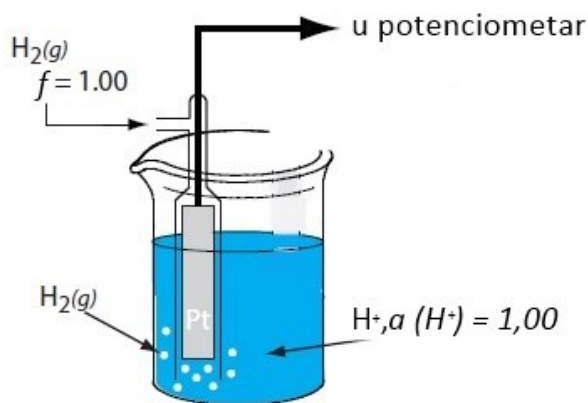
Standardna vodikova elektroda (SVE) međunarodnom je konvencijom izabrana kao referentna elektroda.^[13] Sastoji se od Pt-žice uronjene u otopinu H⁺-iona aktiviteta $a(H^+) = 1$ na koju se cjevčicom se dovodi plinoviti vodik (H₂) fugacitivnosti $f^\circ=1,00$, pri standardnom tlaku (Slika 4). Elektroda se temelji na redoks sustavu:



a simbolički se prikazuje kao:



Standardni potencijal SVE je prema IUPAC–ovoj konvenciji 0 V pri svim temperaturama.



Slika 4. Izvedba standardne vodikove elektrode.

Iako su prema ovom dogovoru određeni svi relativni potencijali ostalih elektroda, SVE zbog svoje složene izvedbe nije prikladna za jednostavno korištenje u laboratoriju. Naime, postupak pripreme SVE uključuje presvlačenje platinske pločice spužvastom platinom, radi povećanja aktivne površine, odnosno bolje adsorpcije vodika na elektrodi. Zatim je potrebno pripremiti zakiseljenu otopinu aktiviteta vodikovih iona 1 ($c(\text{HCl})=1,35 \text{ M}$), te uvoditi plinoviti vodik na Pt–elektrodu pri tlaku od točno 1 bar.^[14] Zbog toga se u praksi više koriste druge elektrode konstantnog i poznatog elektrodnog potencijala.

2.3.4 Indikatorske elektrode

Indikatorske elektrode su elektrode čiji potencijal daje informaciju o koncentraciji analita u otopini. U potenciometrijskim mjerenjima primjenjuju se dvije vrste indikatorskih elektroda: metalne elektrode (redoks elektrode) te ionsko–selektivne elektrode (membranske elektrode). Kod redoks–elektroda razlika potencijala uspostavlja se kao posljedica prijelaza elektrona, to jest, redoks–reakcije na granici faza metalna elektroda – elektrolit. Kod membranskih elektroda razlika potencijala na granici faza membrana – elektrolit uspostavlja se radi razlike kemijskog potencijala i aktiviteta ionske vrste u dvjema fazama koje su u kontaktu, odnosno kao posljedica reakcije ionske izmjene.^[9]

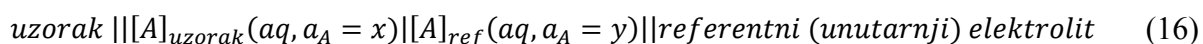
2.3.5 Membranske elektrode

Membrana je tanka pločica čvrstog, polutekućeg ili tekućeg materijala koja razdvaja dvije tekuće faze. Prema veličini pora i njihovom utjecaju na prijelaz iona ili molekula iz jedne faze u drugu, membrane se mogu podijeliti na neselektivne membrane velikih pora, semipermeabilne membrane, ion–selektivne membrane te membrane veće debljine.

Ionsko–selektivne membrane su membrane kod kojih razlika potencijala kroz međusloj na površini membrane nastaje kemijskom interakcijom određene molekulske vrste iz otopine s istom molekulskom vrstom nanesenom na površinu inertne membrane.^[9] Ionsko–selektivna membrana osjetilni je dio ionsko–selektivne elektrode.

ISE je elektrokemijski senzor koji aktivitet iona od interesa pretvara u mjerljiv signal, električni potencijal. U potenciometrijskim mjerenjima, ionsko–selektivna elektroda koristi se zajedno sa referentnom elektrodom te se mjerenja provode pri zanemarivim gustoćama struja (kažemo bestrujno).^[15]

Godine 1901. Fritz Haber otkrio je da na površini staklene membrane, koja se nalazi između dviju tekućina različite kiselosti, dolazi do promjene potencijala. Naime, radi se o membranskom potencijalu, otkriće kojeg je dovelo do razvoja ionsko–selektivnih elektroda. Konvencionalne ionsko–selektivne elektrode sastoje se od referentne metalne elektrode uronjene u referentni elektrolit koji je od analita odvojen membranom. Zajedno sa referentnom elektrodom, ISE čini potenciometrijsku ćeliju koja se shematski opisuje kao:



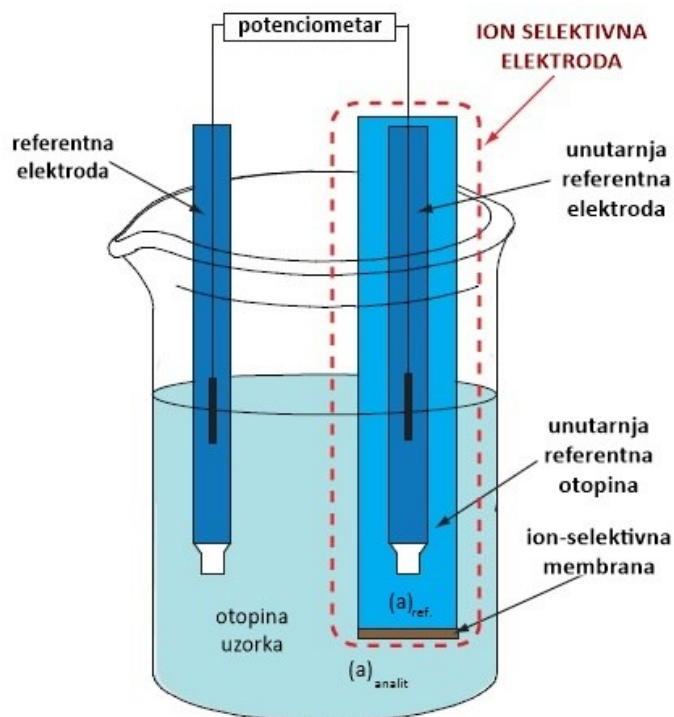
gdje je ionsko–selektivna membrana prikazana jednostrukom vertikalnom linijom koja odvaja dvije otopine: otopinu uzorka nepoznatog aktiviteta i unutarnju otopinu ion–selektivne elektrode poznatog aktiviteta. Potenciometrijsku ćeliju, koja je prikazana Slikom 5, čine dvije referentne elektrode, od kojih je jedna uronjena u analit, a druga u referentni elektrolit. Potencijal ćelije definiran je kao:

$$E_{\text{ćelija}} = E_{\text{ref.}} - E_{\text{analit}} - E_{\text{memb.}} \quad (17)$$

gdje je $E_{\text{memb.}}$ membranski potencijal. Membranski potencijal javlja se kao posljedica razlike koncentracije analita i koncentracije referentnog elektrolita.^[10]

U skupinu takozvanih klasičnih ionsko–selektivnih elektroda sa unutarnjim elektrolitom ubrajaju se staklena elektroda, ionsko–selektivna elektroda sa čvrstom

membranom, ionsko–selektivna elektroda sa heterogenom čvrstom membranom, ionsko–selektivna elektroda sa tekućom membranom te plinske ionsko–selektivne elektrode.



Slika 5. Shematski prikaz potenciometrijske ćelije sa ISE.

Konvencionalne ionsko–selektivne elektrode nisu primjenjive kao prijenosni analitički kemijski senzori koji, uz nisku cijenu, zahtijevaju male volumene analita te jednostavan rad i održavanje. Jedan od razloga neprimjenjivosti je sama izvedba elektrode: unutarnja referentna otopina osjetljiva je na promjene temperature i tlaka te s vremenom može doći do evaporacije iste. Nadalje, osmotski tlak koji se javlja kao posljedica razlike u ionskoj jakosti unutarnje referentne otopine i analita, može uzrokovati difuziju molekula vode kroz membranu u referentni elektrolit, uslijed čega dolazi do promjene koncentracije unutarnjeg elektrolita, a time se mijenja odziv ISE.^[15]

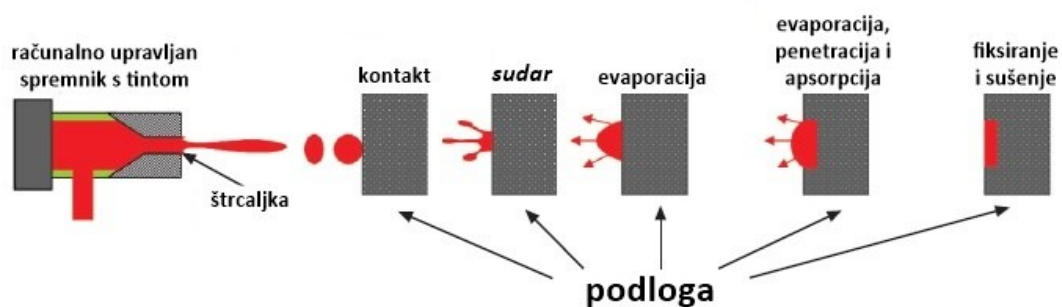
2.3.6 *All–solid* ionsko–selektivne elektrode i tehnike printanja

All–solid ionsko–selektivne elektrode dio su nove generacije ionsko–selektivnih elektroda.^[15] Mogućnost proizvodnje elektroda smanjenih dimenzija, uz niske troškove i jednostavno održavanje daje prednost primjeni plošnih u odnosu na konvencionalno izvedene ISE. Ovakvi potenciometrijski senzori predstavljaju izvrsnu alternativu ostalim vrstama senzora jer zahtijevaju minimalnu potrošnju energije dok granica detekcije minijaturizacijom ostaje očuvana, s obzirom da ona ne ovisi o površini senzora.^[16]

Plošne *all-solid* ionsko–selektivne elektrode jednostavno se proizvode tehnikom ispisa (*printanja*). Prva tehnika *printanja* za dobivanje Ag–elektroda i ionsko–selektivnih membrana, tehnika sitotiska, danas je zamijenjena *ink-jet* tehnikom ispisa.

U tehnici sitotiska primjenjuju se polimerne paste koje sadrže nanočestice metala koji čini elektrodu. Proces sitotiska vrlo je jednostavan iz razloga što se sastoji od nanošenja polimerne paste na nosač i termalne obrade za fiksiranje nanesenog sloja, međutim, ovaj proces zahtjeva veliku potrošnju polimerne paste i može se primjenjivati samo na materijalima koji se ne oštećuju pod pritiskom.

Ink-jet tehnika (tintna tehnika) ekonomična je tehnologija direktnog nanošenja tinte na podlogu.^[17] Primjenjuju se tinte u obliku nanočestica, organometalnih dekompozita temeljenih na organometalnim kompleksima ili solima raznih metala. Radi se o beskontaktnoj digitalnoj tehnologiji ispisa gdje se kapljice tinte izbacuju iz spremnika direktno na supstrat, to jest, podlogu. Princip rada pisača temelji se na takozvanoj *drop-on-demand* (DOD) tehnici pri kojoj se kapljice tinte stvaraju kao posljedica termalnog, piezoelektričnog, elektrostatičkog ili aukustičnog podražaja spremnika sa tintom. Uštrcavanjem tinte na podlogu dolazi do kontakta između tinte i podloge, nakon čega slijede procesi sudara, evaporacije, penetracije i apsorpcije. Dobiveni oblik se fiksira i suši, kao što je prikazano na Slici 6.^[18]



Slika 6. Shematski prikaz *ink-jet*, to jest tintnog procesa ispisa.

Glavne prednosti tintne tehnologije, u odnosu na druge metode nanošenja prevlake na podlogu, su: jednostavnost izvedbe (engl. *one-step processing*), kompaktna oprema, ekonomičnost proizvodnje, te mogućnost primjene raznih supstrata. Osim toga, ova tehnologija omogućava postizanje velikih rezolucija: dimenzije linija i praznog prostora između istih postižu razmake i do 10–20 μm .^[18]

2.4. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda mjerenja potencijala između elektroda uronjenih u elektrokemijsku ćeliju uz ravnotežne uvjete. Ravnotežni uvjeti podrazumijevaju da kroz ćeliju ne teče mjerljiva struja, a struja zanemarivog iznosa koja se javlja posljedica je ionske pokretljivosti.^[12]

Mjerenja se provode pomoću dviju elektroda: referentne elektrode i indikatorske elektrode. Razlika potencijala koja se tijekom mjerenja uspostavlja između tih dviju elektroda mjeri se pomoću potenciometra ili voltmetra s velikom ulaznom impedancijom. Zbog selektivnosti indikatorskih elektroda, priprema uzorka za analizu je minimalna, odnosno odjeljivanje ionske vrste od interesa ili maskiranje interferencija često je nepotrebno. Mjerena veličina, to jest, signal koji daje informaciju o koncentraciji uzorka je napon članka. Napon članka čini razlika potencijala između indikatorske elektrode i referentne elektrode:

$$E = E_{IND.} - E_{REF.} \quad (18)$$

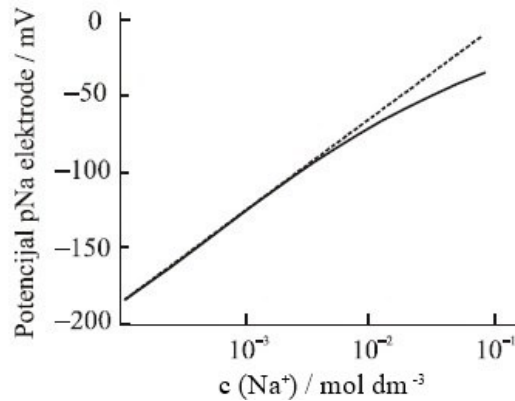
Kako je potencijal referentne elektrode konstantan, napon članka mijenja se promjenom potencijala indikatorske elektrode. Potencijal indikatorske elektrode pri temperaturi od 25 °C dan je izrazom:

$$E = konst. \pm \frac{0,059 V}{z} \log(a_i) \quad (19)$$

gdje se predznak + primjenjuje za kationsku, a predznak – za anionsku reakciju. Iz prethodnog izraza slijedi:

$$\log a_i = \frac{E - konst.}{\frac{0,059 V}{z}} \quad (20)$$

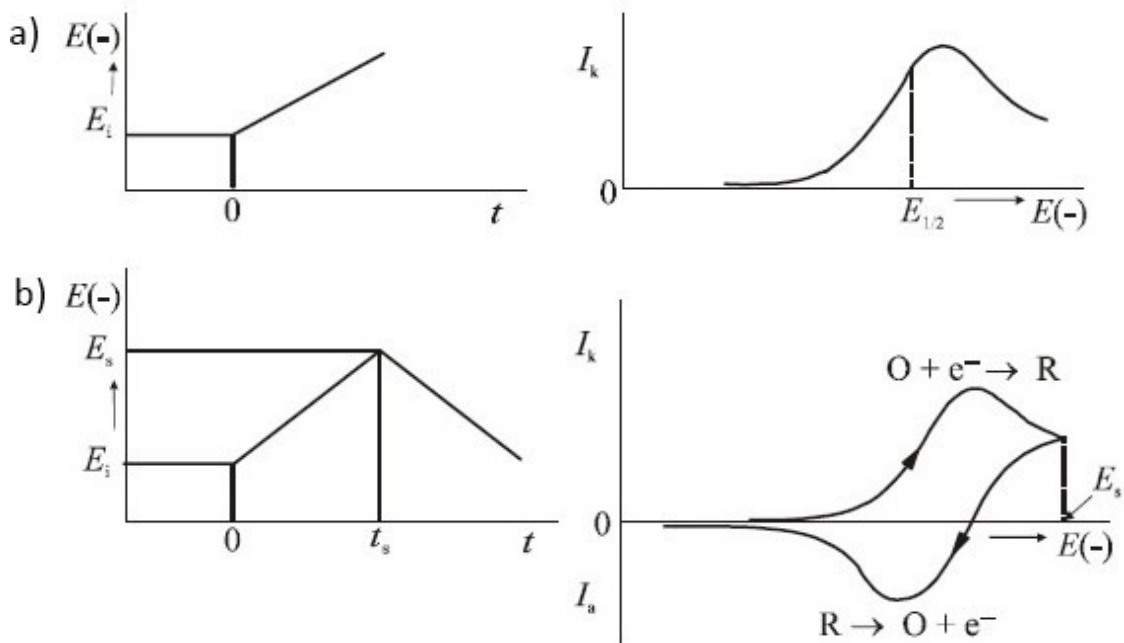
Konstanta u jednadžbi (20) sadrži sljedeće veličine: potencijal referentne elektrode, difuzijski potencijal i konstantu indikatorske elektrode dane Nernstovom jednadžbom. Potencijal referentne elektrode je poznat, a sve ostale veličine iz konstante se određuju eksperimentalnim postupkom baždarenja. Baždarenje potenciometrijskom metodom provodi se mjerenjem napona u nizu standardnih otopina poznatih koncentracija aktivne ionske vrste.



Slika 7. Rezultat potenciometrijskog određivanja koncentracije natrijevih kationa pomoću ionsko–selektivne elektrode.

2.5. Voltametrijske metode

Voltametrijske metode predstavljaju skupinu elektroanalitičkih postupaka pri kojima se elektrokemijski sustav izlaže naponskoj pobudi određenog intenziteta, a kao signal odaziva se mjeri jakost električne struje koja je funkcija napona. U ovu skupinu metoda pripadaju voltometrija sa linearnom promjenom potencijala i ciklička voltometrija (CV). Obje metode provode se na isti način, a razlika je u vrsti pobude koja je kod voltometrije linearna, a kod cikličke voltometrije trokutasta.^[9, 12]



Slika 8. Signal pobude i odaziva voltametrijskih metoda; a) voltometrija sa linearnom promjenom potencijala; b) ciklička voltometrija.

Voltometriju sa linearnom promjenom potencijala i cikličku voltometriju otkrili su 1938. godine Matheson i Nicholis, a teorijski opisali Randles i Ševčík.^[10]

Neka se pretpostavi da se u elektrokemijskom sustavu odvija elektrodna reakcija:



gdje je O oksidirani oblik elektroaktivne vrste, R reducirani oblik elektroaktivne vrste, z broj izmijenjenih elektrona.

Pri potencijalu radne elektrode koji je znatno pozitivniji od standardnog elektrodnog potencijala redoks–sustava elektroaktivne vrste (E^0), kroz ćeliju protječe osnovna struja jakost koje je zanemariva. Koncentracija oksidiranog i reduciranog oblika redoks sustava je jednolika unutar čitavog volumena reakcijske posude.

Negativiranjem potencijala, odnosno približavanjem standardnom elektrodnom potencijalu redoks sustava (E^0), raste brzina elektrodne reakcije redukcije te, kao posljedica toga, počinje teći mjerljiva struja ćelije, struja redukcije. Istovremeno na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Koncentracija oksidiranog oblika redoks sustava (O) na površini elektrode počinje se smanjivati, a koncentracija reduciranog oblika raste. Uz površinu elektrode se stvara koncentracijski gradijent ili profil zbog kojeg dolazi do difuzijskog fluksa elektroaktivne vrste O prema površini elektrode, dok elektroaktivna vrsta R difundira od površine elektrode u otopinu (sa područja veće koncentracije u područje manje koncentracije).

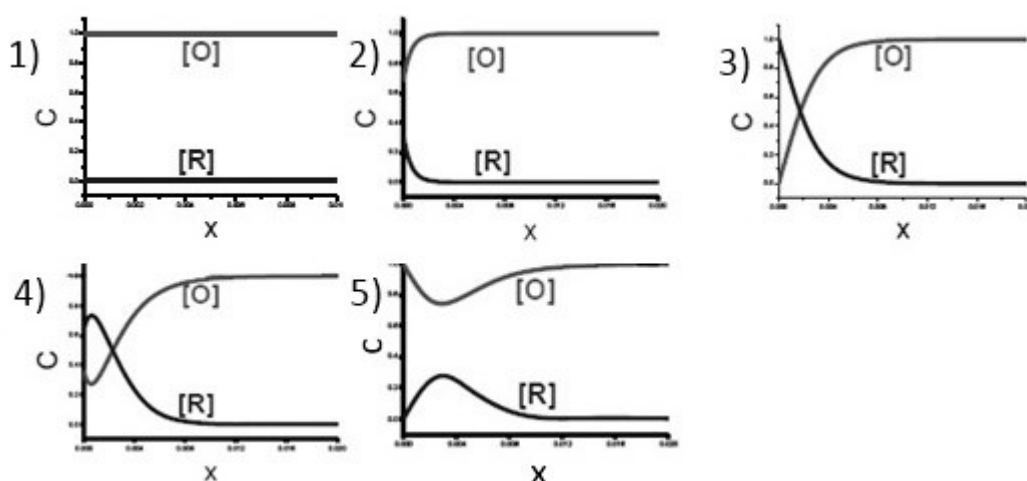
U trenutku kada potencijal elektrode dosegne dovoljno negativnu vrijednost, dolazi do trenutačne reakcije redukcije na površini elektrode. Tada koncentracija oksidiranog oblika redoks–sustava na granici faza elektroda – elektrolit postaje jednaka nuli jer je reakcija redukcije trenutna, a struja redukcije postiže svoj maksimum. Uz maksimum struje, u tom trenutku postiže se i maksimalna brzina difuzije čestica O iz mase otopine prema površini elektrode. Daljnjim negativiranjem potencijala, struja redukcije se počinje smanjivati jer je u sustavu prisutna sve manja količina elektroreduktanta (O) koja difundira na površinu elektrode. U tom trenutku je proces voltometrije sa linearnom pobudom završen, dok proces cikličke voltometrije nastavlja, ali sa promjenom potencijala u suprotnom smjeru.

Promjenom smjera signala pobude, proces redukcije se nastavlja jer je vrijednost potencijala još uvijek puno negativnija od standardnog potencijala elektroaktivne vrste. Daljnjim pozitiviranjem potencijal elektrode približava se standardnom elektrodnom

potencijalu, te pri potencijalu vrlo bliskom standardnom, počinje proces oksidacije reduciranog oblika elektroaktivne vrste opisan reakcijom:



Kao posljedica reakcije oksidacije, odnosno kao odaziv na promjenu smjera voltametrijske pobude, javlja se anodna struja ili struja oksidacije. Mjerena struja ćelije u tom trenutku postaje jednaka razlici katodne i anodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljnjim pozitiviranjem elektrode, struja oksidacije kontinuirano raste, uz nju raste i koncentracija oksidiranog oblika redoks sustava na površini elektrode i difundira u masu otopine, dok reducirani oblik iz mase otopine difundira prema površini elektrode. Struja oksidacije doseže svoj maksimum pri određenom potencijalu, a zatim daljnjim pozitiviranjem potencijala, struja počinje padati jer je dotok reduciranog oblika redoks-sustava iz mase otopine sve manji. Struja ćelije se postupno približava početnoj struji.

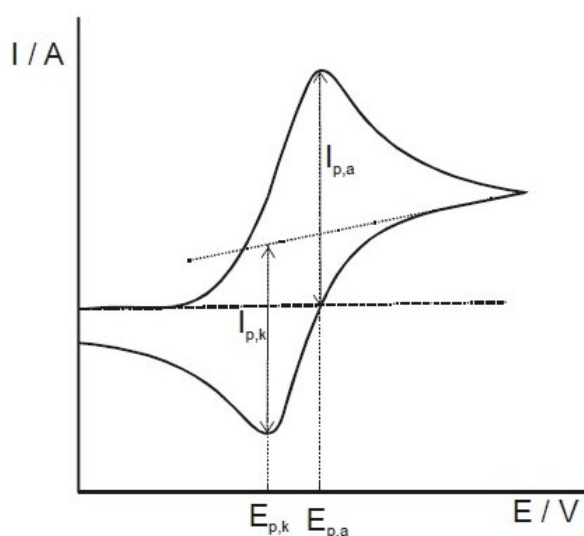


Slika 9. Koncentracijski gradijent u cikličkoj voltametriji.

Na Slici 9. prikazan je koncentracijski gradijent koji se uspostavlja prilikom provođenja cikličke voltametrije u elektrokemijskom sustavu: 1) potencijal otvorenog kruga, koncentracija oksidiranog i reduciranog oblika elektroaktivne vrste je u čitavom volumenu procesne posude jednaka; 2) katodni potencijal linearno raste i javlja se elektrodna reakcija redukcije, smanjuje se koncentracija oksidiranog oblika elektroaktivne vrste na površini elektrode, a raste koncentracija reduciranog oblika na površini elektrode; 3) koncentracijski gradijent elektroaktivne tvari u trenutku kada je odziv katodne struje maksimalan; 4) promijenjen je smjer polarizacije, reducirani oblik elektroaktivne vrste oksidira se na površini elektrode, raste koncentracija elektroreduktanta, a smanjuje se koncentracija elektrooksidanta; 5) koncentracijski gradijent pri potencijalu jednakom početnom.

Signal odziva u cikličkoj voltametriji naziva se ciklički voltamogram. Pri provođenju postupka cikličke voltametrije, na radnoj elektrodi se odvijaju procesi koji se prema brzini izmjene naboja mogu podijeliti u tri skupine: 1) reverzibilni procesi; 2) ireverzibilni procesi te 3) kvazireverzibilni procesi. Svaki proces opisan je karakterističnim izgledom cikličkog voltamograma.

Ukoliko je brzina prijenosa naboja puno veća od brzine difuzije elektroaktivne tvari do površine elektrode, tada je u svakom trenutku u sustavu uspostavljena ravnoteža opisana Nernstovom jednačbom. U takvom slučaju, jakost struje ovisi o brzini prijenosa reaktanta do površine elektrode, a proces je reverzibilan.



Slika 10. Ciklički voltamogram reverzibilne elektrodne reakcije.

Uz pretpostavku reverzibilnosti elektrokemijske reakcije, standardni potencijal određuje se kao prosječna vrijednost potencijala anodnog i katodnog strujnog vrha:

$$E^0/V = \frac{E_{p,a}/V + E_{p,k}/V}{2} \quad (23)$$

gdje je: E^0 standardni elektrodni potencijal elektroaktivne vrste, $E_{p,a}$, odnosno $E_{p,k}$ potencijal anodnog, odnosno katodnog strujnog vrha. Vrijednost potencijala strujnih vrhova ne ovisi o brzini polarizacije elektrode. Pri standardnoj temperaturi također vrijedi:

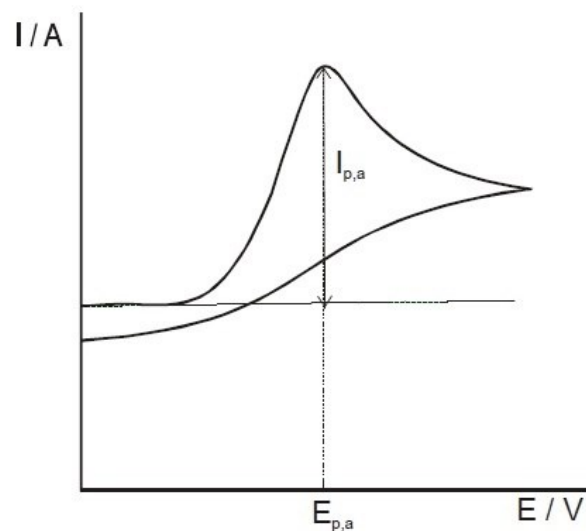
$$E_{p,a} - E_{p,k} = \frac{57 \text{ mV}}{z} \quad (24)$$

Struja strujnog vala izražena je izrazom koji su izveli Randles i Ševčik:

$$I_p/A = 2,69 \times 10^5 \frac{C}{\text{molV}^{1/2}} z^{3/2} AD_0^{1/2} v^{1/2} c_0 \quad (25)$$

gdje je: z broj izmijenjenih elektrona, A površina radne elektrode izražena u cm^2 , D_O difuzijski koeficijent oksidiranog oblika elektroaktivne vrste izražen u $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, $v^{1/2}$ brzina promjene potencijala u V s^{-1} i c_O koncentracija oksidirane vrste dana u mol cm^{-3} . Strujni vrhovi reverzibilnog procesa su istog iznosa, ali suprotnog predznaka. Anodne struje su pozitivnog predznaka dok su katodne struje negativnog predznaka.

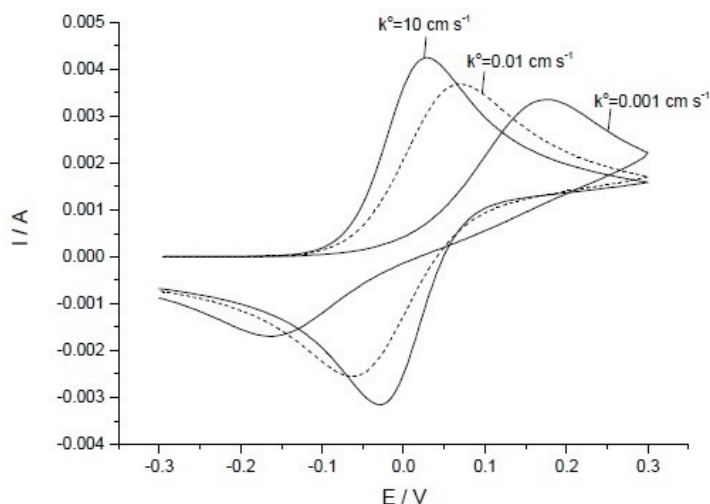
Ireverzibilne procese karakterizira spor prijenos naboja u odnosu na brzinu difuzije elektroaktivne tvari do površine elektrode. Brzina procesa ovisi o brzini prijenosa naboja, a struja je opisana Butler–Volmerovom kinetikom. Voltamogram ireverzibilne reakcije oksidacije, prikazan Slikom 11, u povratnom dijelu ne registrira strujni vrh, što znači da u elektrodnoj reakciji sudjeluje samo reducirani oblik elektroaktivne tvari.



Slika 11. Ciklički voltamogram ireverzibilne reakcije na površini elektrode.

Potencijal strujnog vrha ovisi o brzini polarizacije radne elektrode: povećanjem brzine polarizacije, potencijal anodnog strujnog vrha pomiče se prema pozitivnijim vrijednostima. Procesi koji pri malim brzinama promjene potencijala daju reverzibilne, a pri velikim brzinama promjene potencijala ireverzibilne cikličke voltamograme, nazivaju se kvazireverzibilnim procesima. Strujni odziv u ovakvom slučaju ovisi o kinetici polaznog i povratnog procesa elektrodne reakcije. Visina i oblik strujnog vrha ovise o koeficijentu prijelaza (α), konstanti brzine reakcije prijenosa naboja pri standardnom potencijalu (k^0), brzini promjene potencijala (v) te difuzijskim koeficijentima oksidiranog i reduciranog oblika elektroaktivne vrste (D_O , D_R). Vrijednosti k^0 kreću se u rasponu 10 s cm^{-1} do $10^{-7} \text{ s cm}^{-1}$. Ukoliko je konstanta brzine prijenosa naboja pri standardnom potencijalu velika, koncentracije oksidiranog i reduciranog oblika elektroaktivne vrste na površini elektrode se u

svakom trenutku mogu opisati Nernstovom jednadžbom. Radi se o ravnotežnim koncentracijama, a reakcija je reverzibilna i pod difuzijskom je kontrolom. Ako je k^0 jako mala, brzina izmjene elektrona na površini radne elektrode je jako spora, proces je pod kinetičkom kontrolom, to jest, ireverzibilan je i slijedi Butler – Volmerovu kinetiku.



Slika 12. Ciklički voltamogram kvazireverzibilnog elektrokemijskog procesa.

2.6. Koordinacijski spojevi

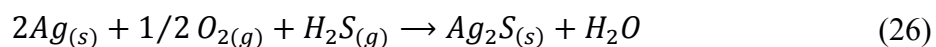
Koordinacijski spojevi ili kompleksi čine zasebnu skupinu spojeva karakteristične građe i svojstava. Sastoje se od centralnog metalnog atoma M na koji je vezano n liganada L, $[ML_n]$.^[19]

Kompleksni spojevi promatraju se kao produkti Lewisove kiselo–bazne reakcije gdje je centralni metalni atom ili ion elektron–akceptor (Lewisova kiselina), a ligandi, odnosno molekule koje ga okružuju elektron–donori (Lewisove baze). Nepodijeljeni elektronski par liganda postaje zajednički pa tako nastaje kovalentna veza koju ovdje zovemo koordinativna. Ovakve kiselo–bazne reakcije karakteristične su za elemente d–bloka periodnog sustava elementa, zbog nepopunjenih d–orbitala.^[20] Broj liganada vezanih na centralni metalni ion naziva se koordinacijski broj. On je određen elektronskom konfiguracijom, veličinom i nabojem kationa, kao i vrstom liganda. U kemiji srebra(I) opisane su kompleksne vrste koordinacijskih brojeva 2, 3, 4, 5 i 6, što odgovara linearnoj, trigonskoj, tetraedarskoj, piramidalnoj i oktaedarskoj geometriji.^[21]

2.7. Srebro

Elementarno srebro je metal visokog sjaja i iznimne rastezljivosti. U prirodi se nalazi u elementarnom stanju te u obliku sulfidne rude *argentita*, Ag_2S . Zbog svojih iznimnih električnih i toplinskih svojstava, nalazi primjenu u elektrotehnici.^[22] Elektronska konfiguracija valentne ljuske, $4d^{10} 5s^1$, ukazuje da srebro ima jedan nespareni elektron za stvaranje metalne veze. Međutim, izrazito visoka temperatura tališta (961 °C) pokazuje da u nastanku metalne veze sudjeluju i d–elektroni.

Metalno srebro je postojano na zraku, ali duljim stajanjem tamni zbog stvaranja crnog sloja srebrova sulfida, prema jednadžbi:



Otapa se u jakim oksidirajućim kiselinama (koncentrirana dušična i sumporna kiselina), te u otopinama cianida uz prisutnost kisika ili vodikova peroksida. Srebro tvori spojeve različitih stupnjeva oksidacije, od kojih su najbrojniji oni oksidacijskog broja +1.

Poznato je da srebro tvori netopljive kompleksne spojeve sa željezovim(II) i željezovim(III) heksacianidima.^[23] Ti su kompleksi stehiometrijski i strukturno analogni željezovim modrilima, poput berlinskog modrila. Zbog svoje stabilnosti, srebrovi su kompleksi naišli na primjenu u tehnologiji senzora koja je trenutno u velikom usponu, stoga ne čudi što često studiranu elektrodu druge vrste čini srebro u ravnoteži sa vlastitim heksacianoferatom. Elektrodu karakterizira dobra selektivnost i osjetljivost na Ag^+ -ione, stabilnost i jednostavnost pripreme što je opisano u literaturi.^[24–26]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

Kemikalije upotrijebljene za pripremu standardnih otopina i pripremu elektroda su analitičkog stupnja čistoće.

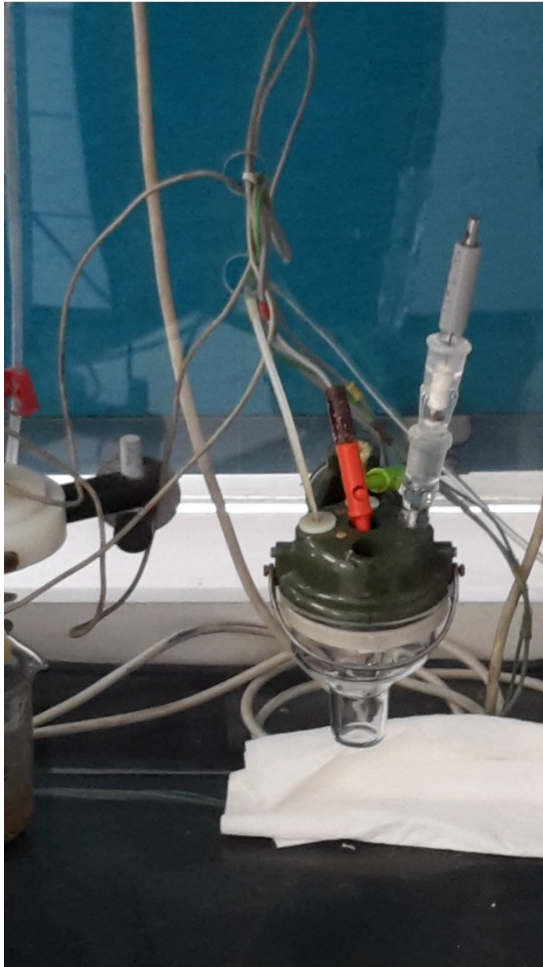
Tablica 1. Popis korištenih kemikalija te odgovarajući proizvođači i države proizvodnje.

Kemikalija	Proizvođač	Država proizvodnje
Ag – tinta	ZOAK, FKIT	Hrvatska
AgNO ₃	<i>Kemika, d.d</i>	Hrvatska
HNO ₃	<i>Kemika, d.d</i>	Hrvatska
K ₃ [Fe(CN) ₆]	<i>V.L.A</i>	Njemačka
K ₄ [Fe(CN) ₆]	<i>Kemika, d.d</i>	Hrvatska
KNO ₃	<i>T.T.T. d.o.o</i>	Hrvatska
NaNO ₃	<i>Kemika, d.d</i>	Hrvatska

3.2. Aparatura

Prilikom provođenja eksperimentalnog dijela rada, korištena je slijedeća aparatura:

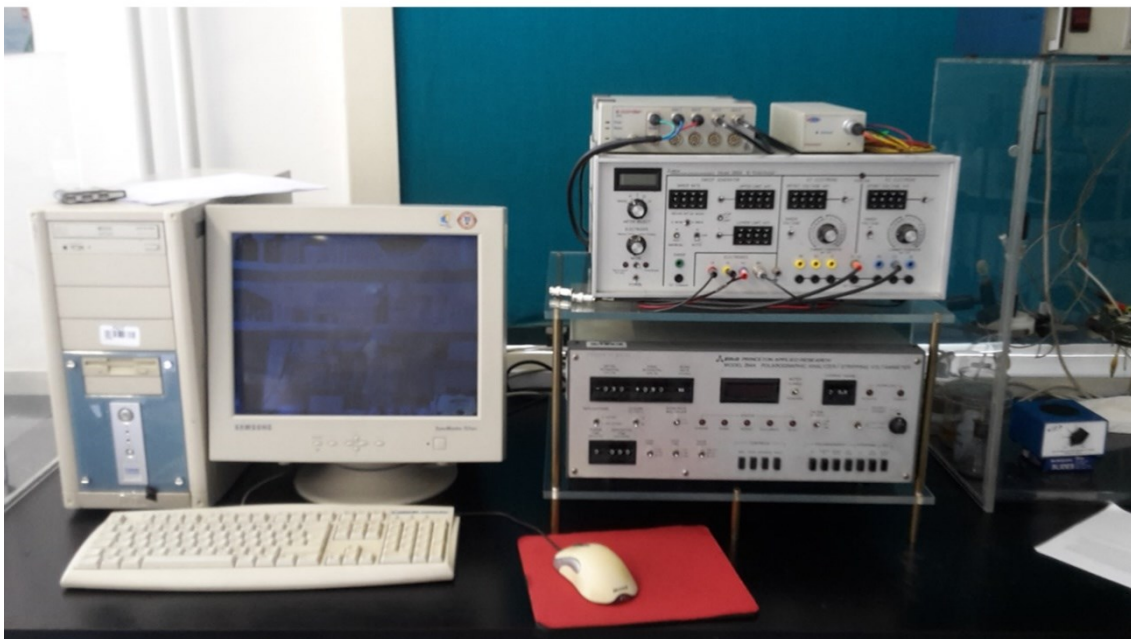
- Digitalna vaga *KERN ALJ 120–4*
- Digitalni voltmetar *Iskra pH meter MA5740*.
- Potenciostat *Princeton Applied Research Model 366A*
- Osobno računalo sa programskim paketom za cikličku voltametriju
- Neprotočna ćelija
- Elektrokemijska ćelija sa troelektrodnim sustavom za cikličku voltametriju i linearnu voltametriju



Slika 13. Troelektrodni elektrokemijski sustav.



Slika 14. Neprotočna ćelija za potenciometrijsko mjerenje.



Slika 15. Računalom upravljani potenciostat.

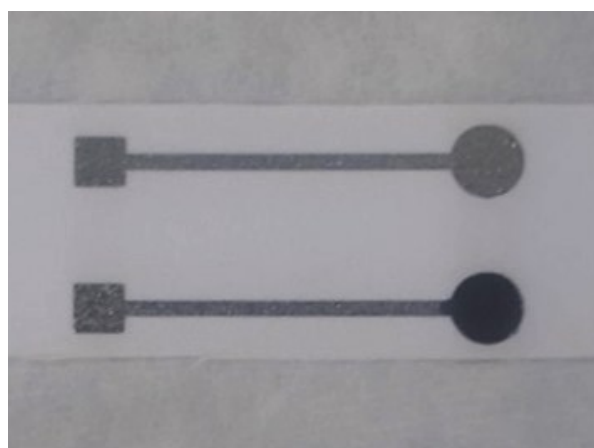
3.3. Priprema otopina

Temeljne standardne otopine (TSO) pripremljene su u odmjernim tikvicama te nadopunjene deioniziranom vodom. Uređaj za deionizaciju je *TKA-GenPure Milipore-miliQ*. Sve pripreme te sva mjerenja provedena su pri sobnoj temperaturi koja je varirala u rasponu između 21 i 25 °C. Otopine su pripremljene kako slijedi:

- 0,1 M otopina NaNO₃ – TSO za podešavanje ionske jakosti pripremljena je otapanjem 8,4990 g suhog NaNO₃ u odmjernoj tikvici od 1 L
- 0,1 M AgNO₃ – TSO podešene ionske jakosti priređena je pomoću 0,42470 g suhog AgNO₃ otopljenog u 0,1 M otopini NaNO₃ u odmjernoj tikvici volumena 25 mL
- standardne otopine (SO) AgNO₃ u koncentracijskom rasponu od 10⁻² do 10⁻⁷ M pripremljene su razrjeđivanjem TSO srebrova nitrata 0,1 M otopinom NaNO₃
- 0,1 M K₄[Fe(CN)₆] – TSO podešene ionske jakosti pripremljena je otapanjem 10,5602 g K₄[Fe(CN)₆]×3H₂O u 0,1 M NaNO₃

3.4. Priprema površine elektroda

Elektrode korištene za sva mjerenja printane su pomoću tintnog pisaača na fleksibilnu podlogu. Radi se o plošnim *all-solid* ionsko–selektivnim elektrodama. Prije daljnje modifikacije, sve su elektrode ispolirane papirom, te im je izmjeren otpor kako bi se ustanovila električna vodljivost. Zatim su elektrode isprane deioniziranom vodom, te je na efektivnu površinu automatskom pipetom nanešeno 3 μL nanosrebra (Slika 16). Elektrode su sinterirane 20 minuta pri temperaturi 105 °C čime je provedena priprema površine za modifikaciju



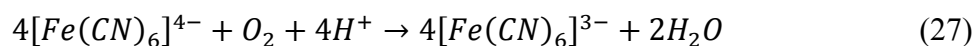
Slika 16. Usporedba elektroda: prije i nakon što je nanosrebro. 3 μL

3.5. Modifikacija površine elektrode

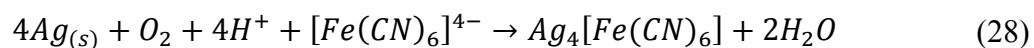
3.5.1. Kemijska modifikacija površine elektrode

Prije pristupanja kemijskoj modifikaciji površine, elektroda je 2 minute kondicionirana u 3 M HNO_3 kako bi se uklonile eventualno adsorbirane nečistoće s površine. Potom je elektroda uklonjena iz kiseline te isprana u nekoliko obroka deioniziranom vodom.

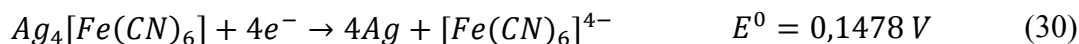
Za kemijsku modifikaciju elektrode, otapanjem 0,00422 g $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times 3\text{H}_2\text{O}$ u 0,1 M NaNO_3 pripremljena je odgovarajuća 1 mM otopina. Otopina NaNO_3 prethodno je propuhivana strujom argona u intervalu od 10 minuta. Argon je teži od kisika, a uz to je inertan plin pa njegovim propuhivanjem kroz otopinu pada parcijalni tlak kisika iznad otopine i na taj se način istjeruje otopljeni kisik. Kisik je istjeran iz otopine jer lako oksidira kalijev heksacianoferrat(II) u kalijev heksacianoferrat(III):



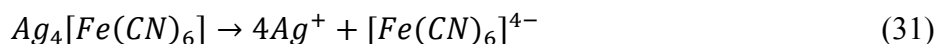
Radi se o redoks reakciji koju pokreće razlika između elektrodnog potencijala oksidansa (kisika) i reducensa (kompleksiranog željeza). U tako pripremljenoj otopini, Ag – elektroda kondicionirana je 72 sata. Iako je kisik prethodno uklonjen iz otopine za kondicioniranje, njegova je prisutnost neophodna za nastanak sloja srebrova heksacianoferata(II) na površini elektrode. Naime, uranjanjem srebrove elektrode u 1 mM otopinu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ u 0,1 M NaNO_3 dolazi do reakcije:



Prisutnost kisika je nužna da bi došlo do oksidacije srebra. Elementarno srebrno je teško oksidirati, što proizlazi iz njegovog standardnog redukcijskog potencijala ($E_{Ag^+/Ag} = 0,7996$ V). Međutim, uz prisutnost kisika ($E_{O_2/H_2O} = 1,23$ V), dakle jačeg oksidansa i heksacianoferatnih(II) aniona, lako dolazi do njegove oksidacije.



Konstanta produkta topljivosti (K_{sp}) formiranog površinskog sloja iznosi $1,6 \times 10^{-41}$ M⁵. Jednostavnim matematičkim proračunom, izvedenim iz izraza za K_{sp} , dolazi se do granične teoretske koncentracije srebrovih iona koju je moguće detektirati kemijski modificiranom Ag–elektrodom:



$$K_{sp} = 1,6 \times 10^{-41} M^5 = c^4(Ag^+) \times c([Fe(CN)_6]^{4-}) \quad (32)$$

$$1,6 \times 10^{-41} M^5 = (4x)^4 \times x = 256x^5 \quad (33)$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{1,6 \times 10^{-41} M^5}{256}} = 2,286 \times 10^{-9} M \quad (34)$$

Druga kemijska modifikacija elektrode provedena je u zakiseljenoj 2 mM otopini $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ u 0,1 M $NaNO_3$, u koju je elektroda bila uronjena dva sata. Otopina početnog pH 6,00 zakiseljena je 3 M HNO_3 do pH 3,20. Mjerenje pH provedeno je pomoću pH metra.

U kiseljoj otopini se očekuje brži nastanak sloja srebrova heksacianoferata(II). Naime, potencijal oksidansa, kisika, u otopini prije zakiseljavanja jednak je:

$$E = E_{O_2/OH^-}^0 - 0,0591 \times pH = 1,229 \text{ V} - 0,0591 \times 6,00 \text{ V} = 0,8744 \text{ V} \quad (35)$$

te nakon zakiseljavanja:

$$E = E_{O_2/OH^-}^0 - 0,0591 \times pH = 1,229 \text{ V} - 0,0591 \times 3,20 \text{ V} = 1,0399 \text{ V} \quad (36)$$

Zakiseljavanjem otopine postiže se veća razlika potencijala između kisika i srebra:

$$\Delta E = E_{O_2/OH^-} - E_{Ag/Ag^+} \quad (37)$$

$pH = 6,00$

$$\Delta E = 0,8744V - 0,7996V = 0,0748V \quad (38)$$

$pH = 3,20$

$$\Delta E = 1,0399V - 0,7996V = 0,2403V \quad (39)$$

Veća razlika potencijala dviju elektroaktivnih vrsta podrazumijeva veću pokretačku silu, s obzirom da vrijedi:

$$\Delta G = -zF\Delta E \quad (40)$$

gdje je ΔG promjena Gibbsove energije. Što je promjena Gibbsove energije negativnija vrijednost, to je reakcija nastanka produkta, u ovom slučaju reakcija kemijskog oslojavanja Ag–elektrode slojem $Ag_4[Fe(CN)_6]$, brža. Negativna vrijednost Gibbsove energije podrazumijeva spontanost navedenog procesa.

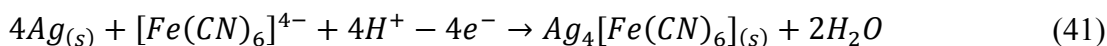
3.5.2 Elektrokemijska modifikacija površine elektrode cikličkom voltametrijom

Ciklička voltametrija provedena je pomoću potenciostata i programa za cikličku voltametriju u elektrokemijskoj ćeliji koja sadrži elektrolit, 1 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ u 0,1 M $NaNO_3$, te troelektrodni sustav koji čine:

1. radna elektroda: Ag–elektroda
2. protuelektroda: Pt–elektroda
3. referentna elektroda: $Ag|AgCl|3M KCl || 2M NaNO_3$

Modifikacija je provedena pri slijedećim uvjetima: $E_{poc} = -0,1 V$, $E_{kon} = 0,25 V$, $v = 50 mV s^{-1}$, broj ciklusa: 10.

Ag–elektroda je oslojena kako slijedi:



3.5.3 Potenciostatska elektrokemijska modifikacija površine elektrode

Potenciostatska modifikacija provedena je pomoću istog potenciostata i troelektrodnog sustava kao ciklička voltametrija. Sadržaj ćelije također nije promijenjen. Potenciostatska modifikacija vođena je pri uvjetima: $E = 0,15 V$, $t = 2 min$.

3.6. Opis mjerenja

Odziv modificiranih elektroda ispitan je metodom potenciometrije. Mjerenja su provedena u neprotočnoj ćeliji pomoću elektroda:

1. radna elektroda: modificirana srebrova *printed all-solid* ISE
2. referentna elektroda: zasićena kalomel elektroda (ZKE)

Ispitivan je odziv radne elektrode modificirane kemijskom reakcijom kondicioniranjem 72 sata u 1 mM otopini $K_4[Fe(CN)_6]$ u 0,1 M $NaNO_3$ na Ag^+ -ione pomoću standardnih otopina $AgNO_3$ podešene ionske jakosti 0,1 M otopinom $NaNO_3$. Mjerenja su provedena u rasponu koncentracija od 10^{-7} do 10^{-1} M. Zatim je taj odziv uspoređen sa odzivom iste elektrode koja nije oslojena.

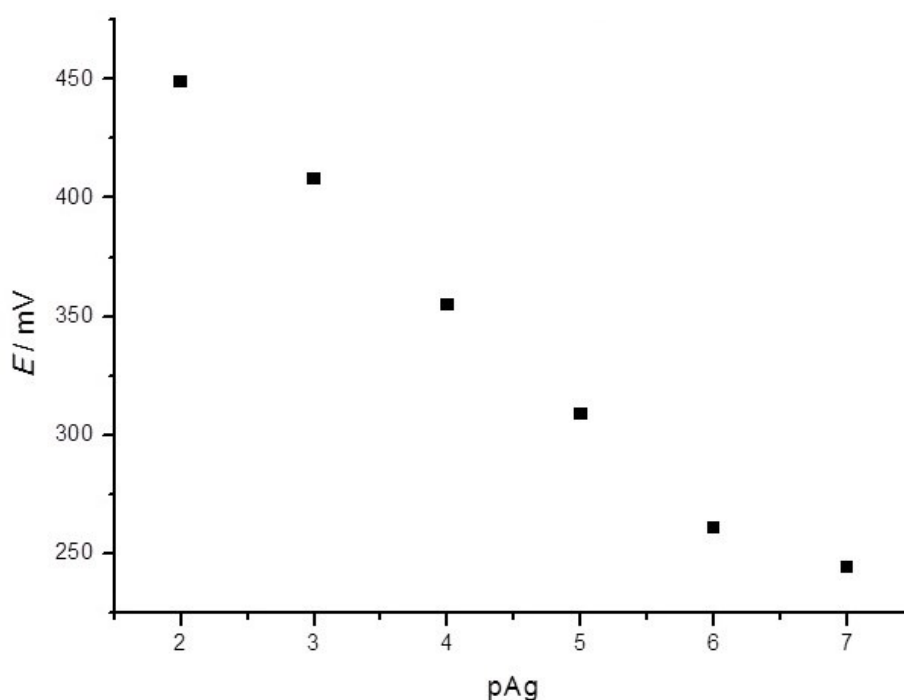
Praćena je promjena potencijala $Ag|Ag_4[Fe(CN)_6]$ elektrode dobivene kemijskom modifikacijom u zakiseljenoj 2 mM otopini $K_4[Fe(CN)_6]$ pomoću standardnih otopina kalijeva heksacianoferata(II) sa podešenom ionskom jakošću pomoću 0,1 M $NaNO_3$ u koncentracijskom rasponu 10^{-6} do 10^{-1} M.

Potenciometrijski odziv Ag -elektrode modificirane cikličkom voltametrijom je mjereno u standardnim otopinama $K_4[Fe(CN)_6]$ koncentracija od 10^{-6} do 10^{-1} M. Isto je mjerenje provedeno pomoću jednako modificirane disk elektrode promjera 1 mm radi usporedbe rezultata. Na isti je način ispitan odziv srebrove elektrode modificirane potenciostatikom elektrokemijskim postupkom.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Kemijska modifikacija površine elektrode

Mjerenjem potencijala u ovisnosti o koncentraciji srebrovih iona određen je odziv kemijski modificirane srebrove elektrode na ione Ag^+ . Rezultati mjerenja dani su na Slici 17., a statistička obrada rezultata prikazana je na Slici 18.



Slika 17. Odziv Ag–elektrode kemijski modificirane kondicioniranjem 72 sata u otopini 1 mM $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ u 0,1 M NaNO_3 koja je prethodno podvrgnuta struji argona.

Očekivana promjena potencijala sa jediničnom promjenom negativnog logaritma koncentracije standardne otopine srebrovih iona (pAg) iznosi 59 mV jer vrijedi:

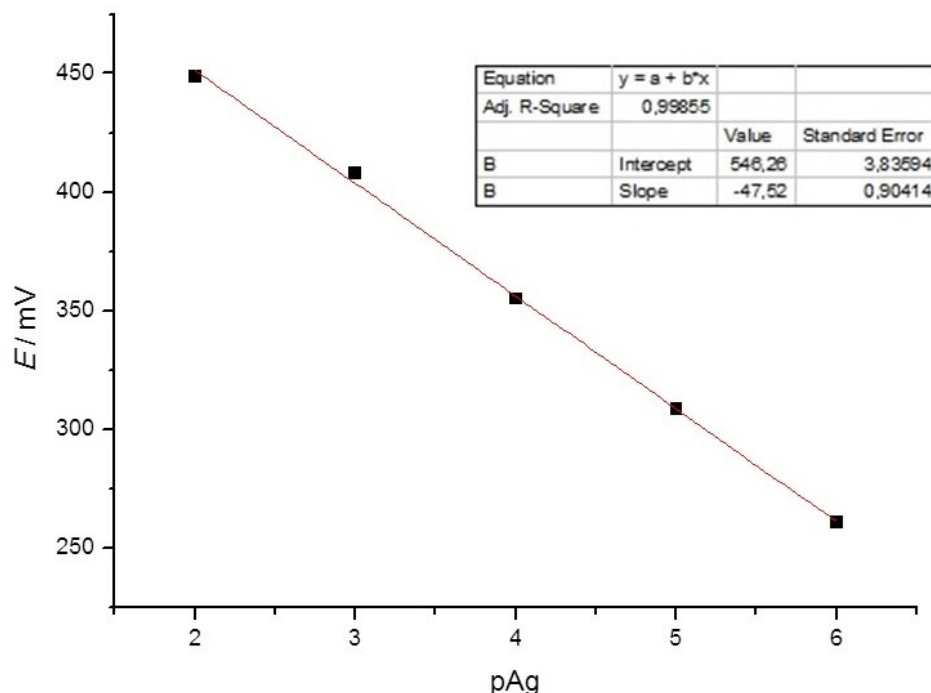
$$E = E^0 + \frac{59 \text{ mV}}{z} \cdot \log c(\text{Ag}^+) \quad (42)$$

$$E = E^0 - \frac{59 \text{ mV}}{1} \cdot \text{pAg} \quad (43)$$

$$\Delta E = E_1 - E_2 \quad (44)$$

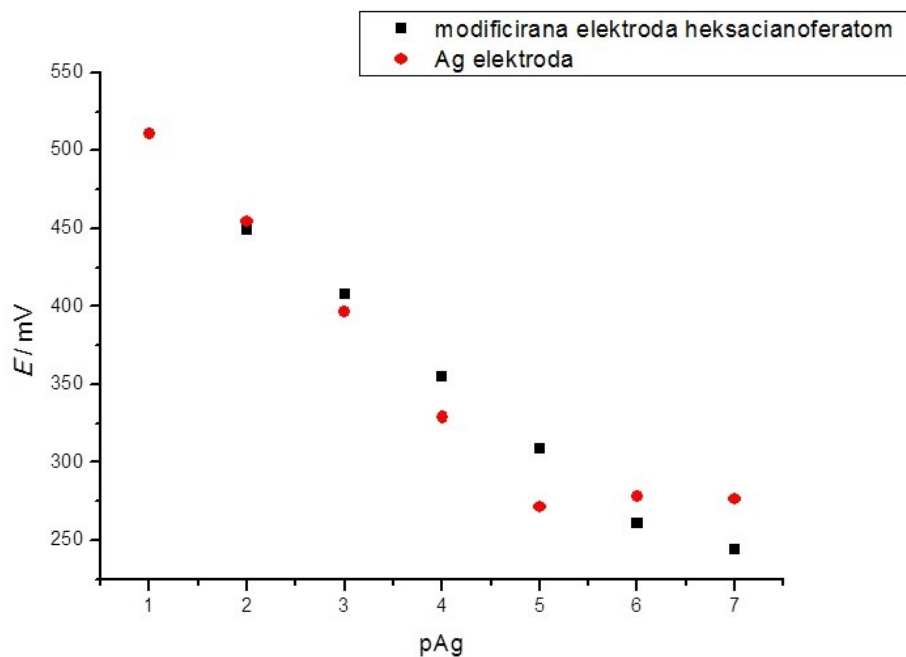
$$\Delta E = -59 \text{ mV} \cdot (\text{pAg}_1 - \text{pAg}_2) \quad (45)$$

Takva je promjena potencijala (ΔE) određena samo između odziva na SO srebrovih iona koncentracija 10^{-2} M i 10^{-3} M. Smanjenjem koncentracije standardne otopine Ag^+ -iona, razlika potencijala definirana sa ΔE raste, da bi ispod $c(\text{Ag}^+) = 10^{-5}$ M počela padati. Mjerenjem je ustanovljeno da srebrova elektroda dobivena kemijskom modifikacijom u 1 mM otopini kalijeva heksacianoferata(II) pokazuje linearan odziv na srebrove ione unutar testiranog raspona koncentracija.

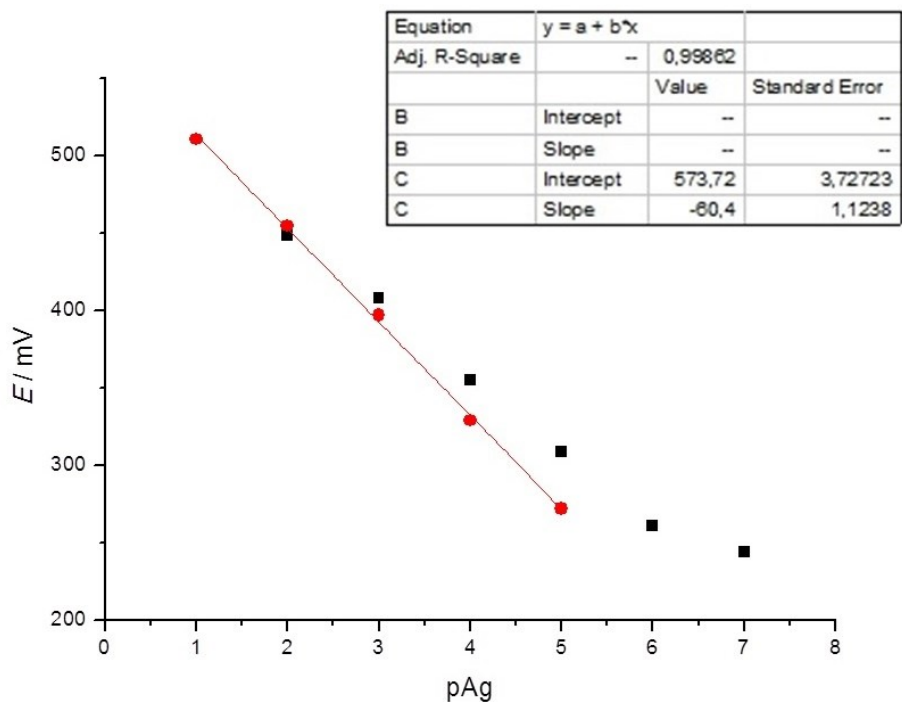


Slika 18. Statistička obrada rezultata dobivenih mjerenjem Ag-elektrodom kemijski modificiranom kondicioniranjem 72 sata u otopini 1 mM $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ u 0,1 M NaNO_3 koja je prethodno podvrgnuta struji argona.

Slijedeće je potenciometrijsko mjerenje provedeno *printanom* elektrodom na koju je automatskom pipetom nanosrebro, dakle elektroda nije dodatno oslojena. Cilj ovog mjerenja bio je usporediti odziv dviju elektroda. Naime, navedena elektroda predstavlja elektrodu prve vrste, dok kemijski modificirana elektroda predstavlja elektrodu druge vrste. Na Slici 19. dana je usporedba rezultata potenciometrijskih mjerenja u SO srebrova nitrata. Obje elektrode pokazuju linearnu promjenu potencijala sa deseterostrukom promjenom koncentracije, međutim linearno područje elektrode druge vrste nalazi se pri nižim koncentracijama u odnosu na linearno područje elektrode prve vrste. Evidentno je da elektroda $\text{Ag}|\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ pokazuje osjetljivost na niže koncentracije Ag^+ -iona od $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ -elektrode.

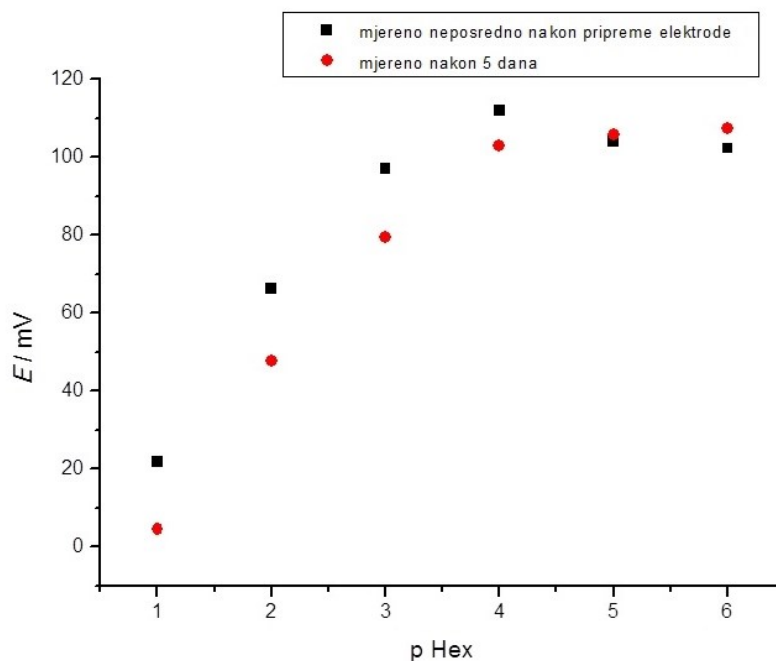


Slika 19. Usporedba odziva Ag–elektrode i Ag–elektrode modificirane heksacianoferratom na SO Ag⁺-iona podešene ionske jakosti.

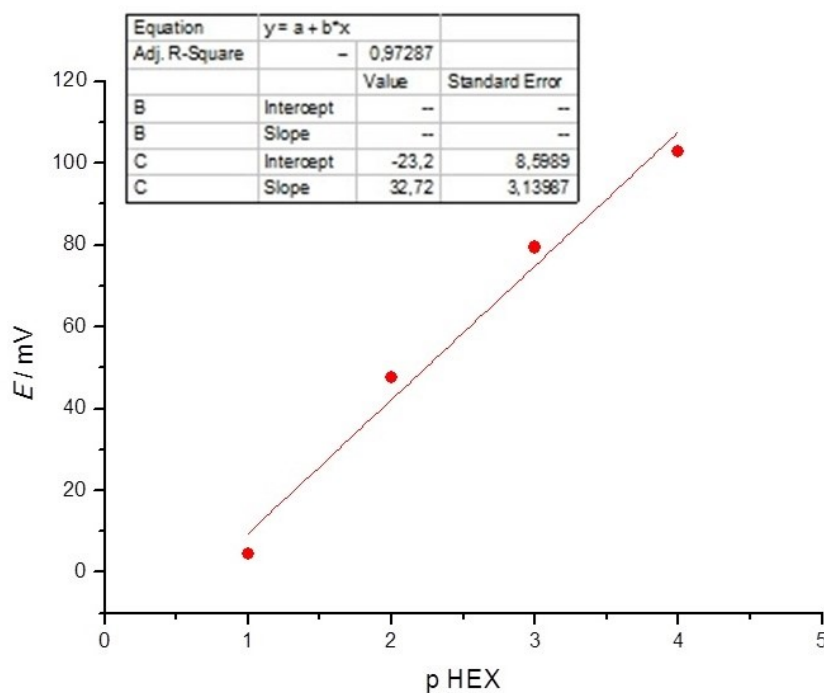


Slika 20. Statistička obrada rezultata mjerenja prikazanih na gornjoj slici.

Slijede mjerenja provedena Ag–elektrodom oslojenom srebrovim heksacianofatom(II) u zakiseljenoj otopini. Potenciometrijskom je metodom praćen odaziv navedene elektrode na promjenu koncentracije standardne otopine kalijeva heksacianoferata(II). Rezultati mjerenja prikazani su na Slici 21.



Slika 21. Mjerenje odziva kemijski modificirane elektrode u zakiseljenoj 2 mM otopini kalijeva heksacianoferata(II).



Slika 22. Statistička obrada rezultata sa prethodne slike.

Očekivana promjena potencijala elektrode (ΔE) sa deseterostrukom promjenom koncentracije standardne otopine $K_4[Fe(CN)_6]$ iznosi:

$$E = E^0 + \frac{59 \text{ mV}}{z} \cdot c([Fe(CN)_6]^{4-}) \quad (46)$$

$$E = E^0 - \frac{59 \text{ mV}}{4} \cdot p[Fe(CN)_6]^{4-} \quad (47)$$

$$\Delta E = E_1 - E_2 \quad (48)$$

$$\Delta E = -14,75 \text{ mV} \cdot (p[Fe(CN)_6]_1^{4-} - p[Fe(CN)_6]_2^{4-}) \quad (49)$$

Računom predviđena promjena potencijala radne elektrode sa promjenom koncentracije SO ($\Delta E \approx 15 \text{ mV}$) nije izmjerena, već se smanjenjem koncentracije standardne otopine navedene razlike potencijala pomiču prema nižim vrijednostima.

Razlog pomicanja odziva radne elektrode prema nižim vrijednostima može biti u stajanju SO pomoću kojih je mjeren odziv na heksacianoferate(II). Naime, prozirni se heksacianoferat(II) u prisutnosti kisika vrlo lako oksidira u žuto–narančasti heksacianoferat(III):



stoga se očekuje drugačija razlika izmjerenih potencijala (ΔE):

$$E = E^0 + \frac{59 \text{ mV}}{z} \cdot c([Fe(CN)_6]^{3-}) \quad (51)$$

$$E = E^0 - \frac{59 \text{ mV}}{3} \cdot c[Fe(CN)_6]^{3-} \quad (52)$$

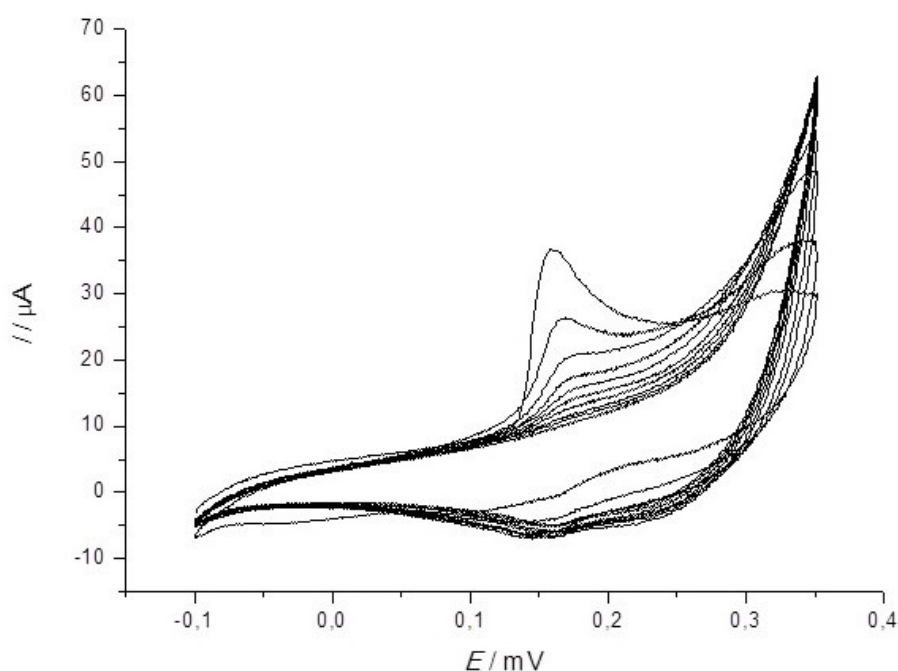
$$\Delta E = E_1 - E_2 \quad (53)$$

$$\Delta E = -19,67 \text{ mV} \cdot (p[Fe(CN)_6]_1^{3-} - p[Fe(CN)_6]_2^{3-}) \quad (54)$$

4.2. Elektrokemijska modifikacija površine elektrode cikličkom voltametrijom

Naponska pobuda na kojoj se temelji postupak cikličke voltametrije uzrokuje elektrodnu reakciju kojom se formira nova faza na površini elektrode. Nastanak nove faze sastoji se od formiranja adatoms i njihovog grupiranja na površini elektrode te stvaranja i rasta nukleusa.^[8] U ovom se konkretnom primjeru radi o reakciji formiranja netopljive soli $Ag_4[Fe(CN)_6]$ na elektrodi – anodi.

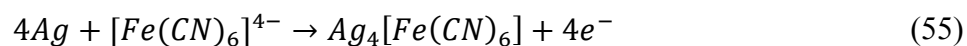
Na slici 23 prikazana je elektrokemijska modifikacija Ag–disk elektrode promjera 1 mm.



Slika 23. Prikaz oslojavanja Ag–disk elektrode promjera 1 mm u 1 mM otopini $K_4Fe(CN)_6$.

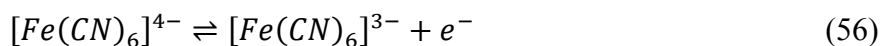
Oslojavanje je provedeno u 10 ciklusa, brzinom promjene potencijala 50 mV/s.

Proces oslojavanja elektrode započinje linearnom promjenom potencijala u pozitivnom smjeru od $E_{poč}$ do E_{kon} . Ciklički voltamogram prikazuje anodni strujni vrh pri potencijalu $E \approx 0,17$ V, koji odgovara reakciji oksidacije srebra na površini elektrode:



Kationi srebra, produkti oksidacije, sa željezovim heksacianoferrat(II) iz otopine formiraju talog $Ag_4[Fe(CN)_6]$.

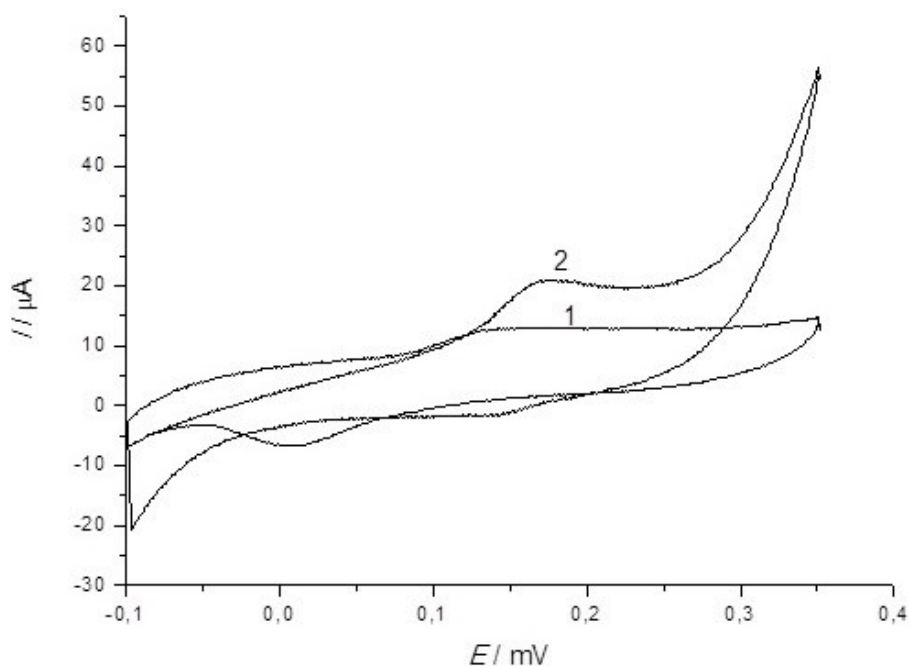
Strujni vrh pri naponu $E \approx 0,35$ V odgovara reakciji oksidacije heksacianoferata(II) u heksacianoferat(III).



Promjenom smjera naponske pobude, na cikličkom voltamogramu javlja se jedva primjetni katodni strujni vrh. Katodni strujni vrh odgovara reakciji redukcije srebrovih iona. Napretkom procesa, anodni strujni vrh se smanjuje i iščezava. Razlog tome je činjenica da površina elektrode postaje sve više prekrivena srebrovim heksacianoferatom(II) u kojem se srebro nalazi u oksidiranom obliku. Film što je prekrio elektrodu, sprječava oksidaciju elementarnog srebra s površine elektrode, a time i reakciju sa heksacianoferatom(II). Stoga smanjenje anodnog vrha upućuje na sve veću prekrivenost elektrode, odnosno na sve manju površinu podložnu oksidaciji.

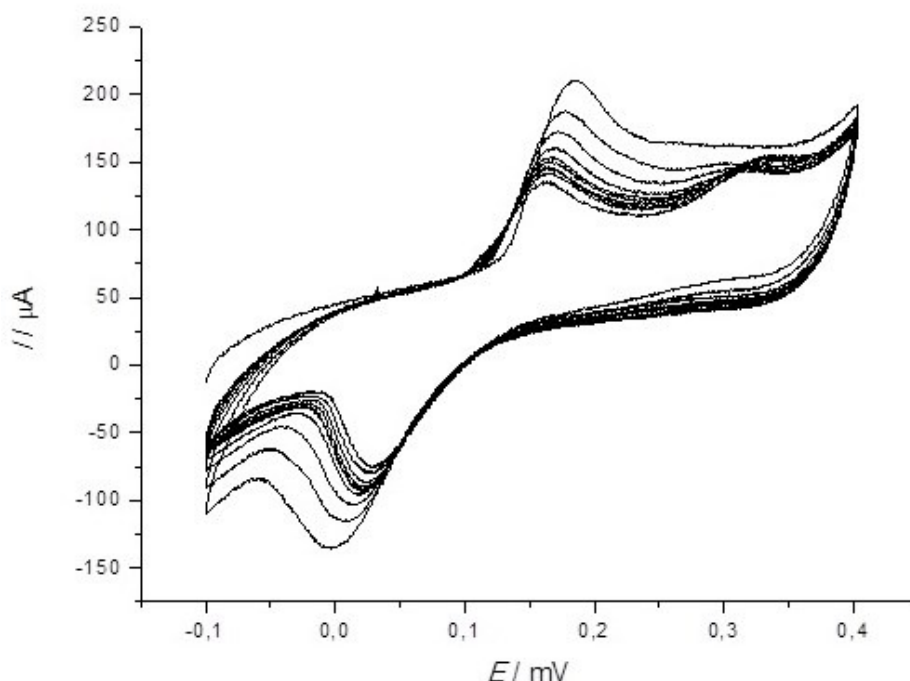
Anodni strujni vrh javlja se pri potencijalu približno jednakom 170 mV, dok je potencijal katodnog strujnog vrha oko 150 mV. Reakcija koja se zbiva na površini elektrode nije reverzibilna.

Snimanjem cikličkog voltamograma disk-elektrode u 0,1 M otopini NaNO₃, prije i nakon oslojavanja prikazan je na Slici 24.



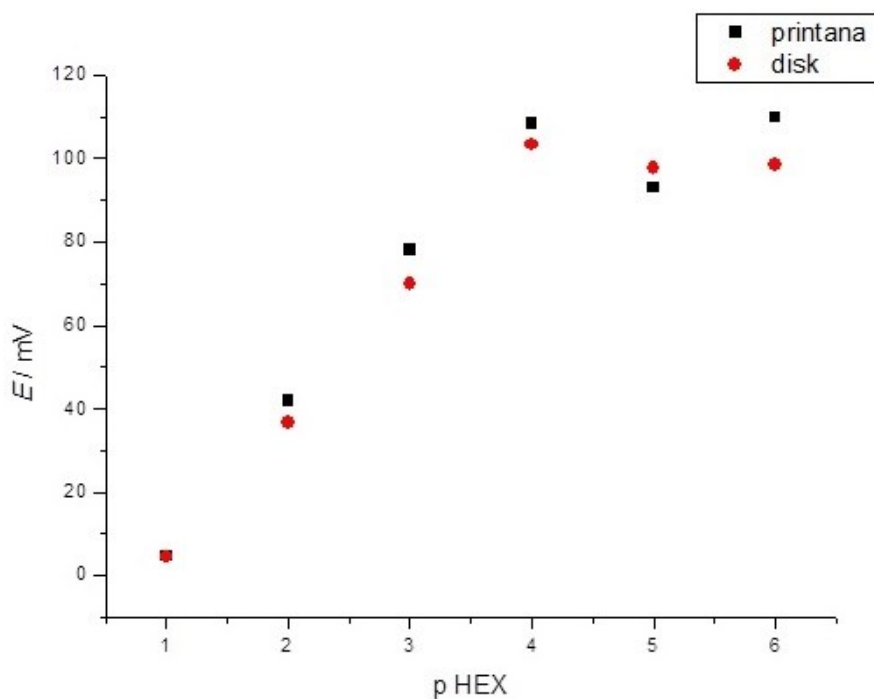
Slika 24. Usporedba cikličkih voltamograma disk elektrode prije i nakon formiranja Ag₄[Fe(CN)₆] sloja. Snimljeno u 0,1 M otopini natrijeva nitrata. Val 1 odgovara odzivu Ag-disk elektrode u otopini natrijeva nitrata dok val 2 odgovara odzivu modificirane Ag disk-elektrode.

Postupak oslojavanja pri istim je uvjetima proveden nad *printanom* elektrodom. Rezultat elektrokemijskog oslojavanja cikličkom voltametrijom vidi se na cikličkom voltamogramu prikazanom na Slici 25. gdje se ponovno, povećanjem broja ciklusa naponske pobude od $E_{\text{poč}}$ do E_{kon} , javlja trend smanjivanja anodnog strujnog vrha. Međutim, anodni strujni vrh ne iščezava, a katodni strujni vrh puno je izraženiji u usporedbi sa onim na Slici 23. Pojava izraženih strujnih vrhova, opisanih u literaturi od autora Rubyja^[1], te Brissa i Smitha^[2], tumači se kao dokaz procesa nukleacije. Procesom nukleacije povećava se hrapavost površine elektrode, odnosno raste površina na kojoj dolazi do izmjene naboja. Kako je jakost struje mjera intenziteta elektrokemijske reakcije koja se sada odvija na većoj površini, tako je pojava izraženih strujnih vrhova očekivani rezultat procesa oslojavanja.

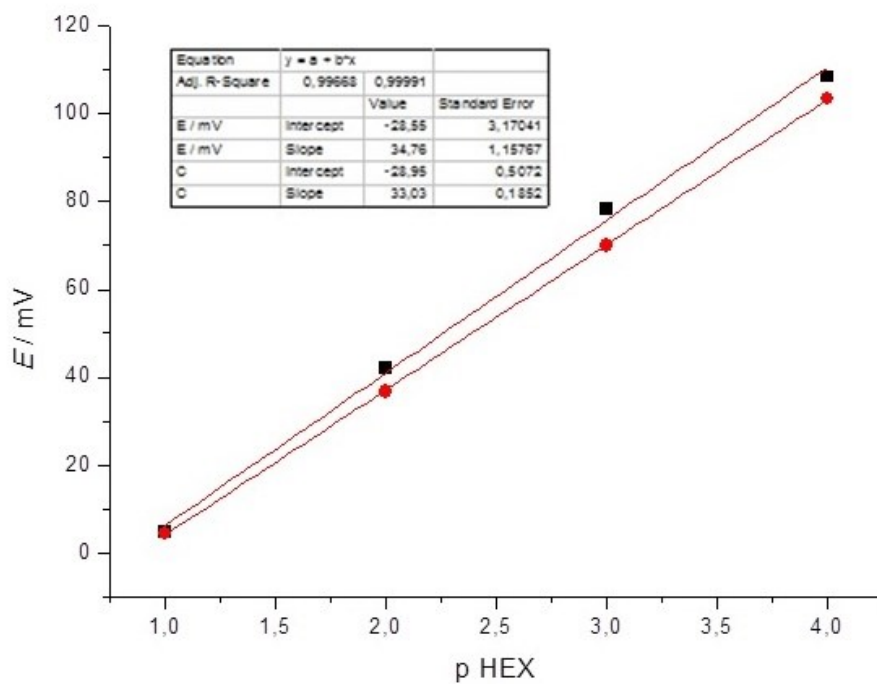


Slika 25. Prikaz formiranja $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sloja na površini printane elektrode. Broj slojeva je 10. Svi ostali eksperimentalni uvjeti isti su kao na Slici 23.

Neposredno nakon pripreme elektroda provedeno je baždarenje pomoću SO kalijeva heksacianoferata(II), koncentracijskog raspona kao i u prethodnim mjerenjima, od 10^{-6} M do 10^{-1} M. Rezultati mjerenja prikazani su na Slici 26. Statistička obrada rezultata mjerenja prikazana je na Slici 27.



Slika 26. Usporedba rezultata baždarenja printane, odnosno disk elektrode modificirane cikličkom voltametrijom pri eksperimentalnim uvjetima navedenim uz Sliku 23.



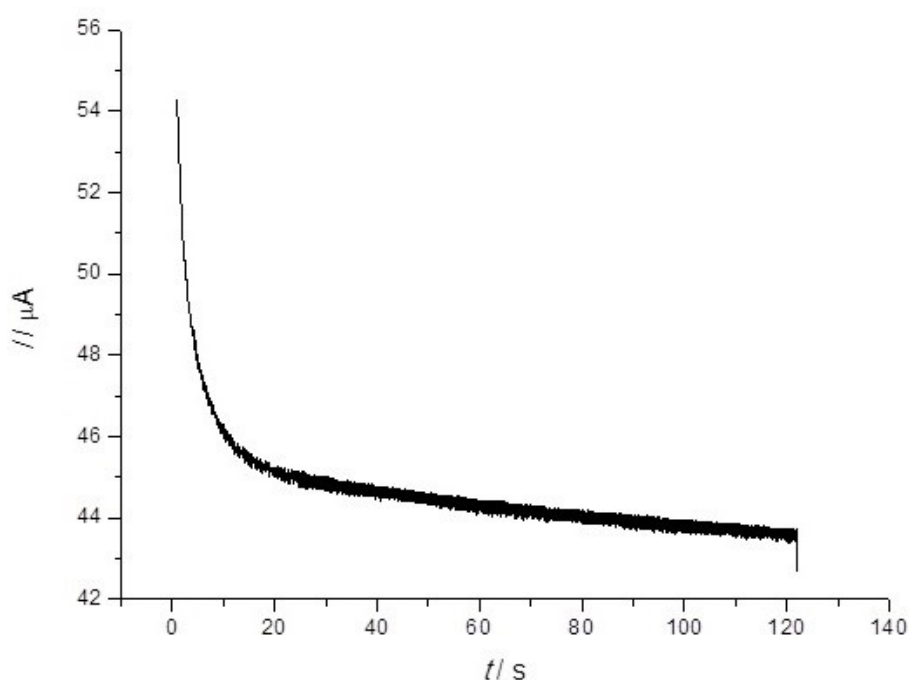
Slika 27. Statistička obrada rezultata baždarenja Ag–elektrode (printane i disk) pomoću $\text{SO K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Trend promjene potencijala (ΔE) jednak je onome uočenom pri baždarenju elektrode koja je kemijski modificirana dvosatnim kondicioniranjem u zakiseljenoj 2 mM otopini kalijeva heksacianoferrata(II). Razlika potencijala ΔE povećava se porastom koncentracije standardne otopine. Očekivani linearni odziv izmjeren je u koncentracijskom rasponu od 10^{-4} do 10^{-1} M.

4.3. Potenciostatska elektrokemijska modifikacija površine elektrode

Potenciostatskom metodom radna elektroda se izlaže naponu stalnog iznosa koji je pozitivniji od njenog standardnog elektrodnog potencijala. Time dolazi do elektrokemijske reakcije oksidacije.

Prije pristupanja elektrokemijskoj modifikaciji površine printane elektrode, obavljena je modifikacija Ag–disk elektrode promjera 1 mm.

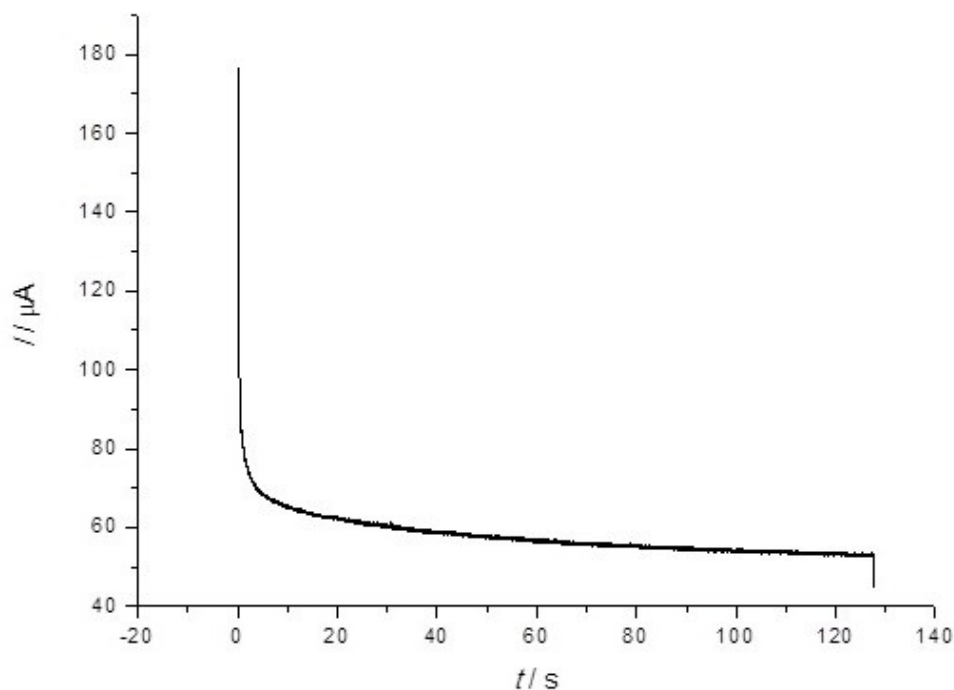


Slika 28. Rezultat potenciostatskog oslojavanja Ag–disk elektrode slojem $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ u 1 mM otopini $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ u 0,1 M NaNO_3 pri $E = 0,15$ V i $t = 2$ min

Potenciostatski signal uzrokuje reakciju oksidacije kojom elektroni odlaze u otopinu čime se kao odziv na naponsku pobudu javlja anodna struja. Kao što se vidi na Slici 28., anodna struja naglo pada. Uzrok je tome reakcija oksidacije kojom se troši površinski sloj srebra i kojom se formira nova faza koja prekriva površinu elektrode, a u kojoj se srebro

nalazi u oksidiranom obliku tvoreći sa heksacianoferrat(II) sivi film. Nastali sloj sprečava daljnju oksidaciju srebra sa površine elektrode smanjujući anodnu struju.

Identičan postupak oslojavanja ponovljen je sa *printanom* elektrodom kao radnom elektrodom. Rezultat je prikazan na Slici 29.



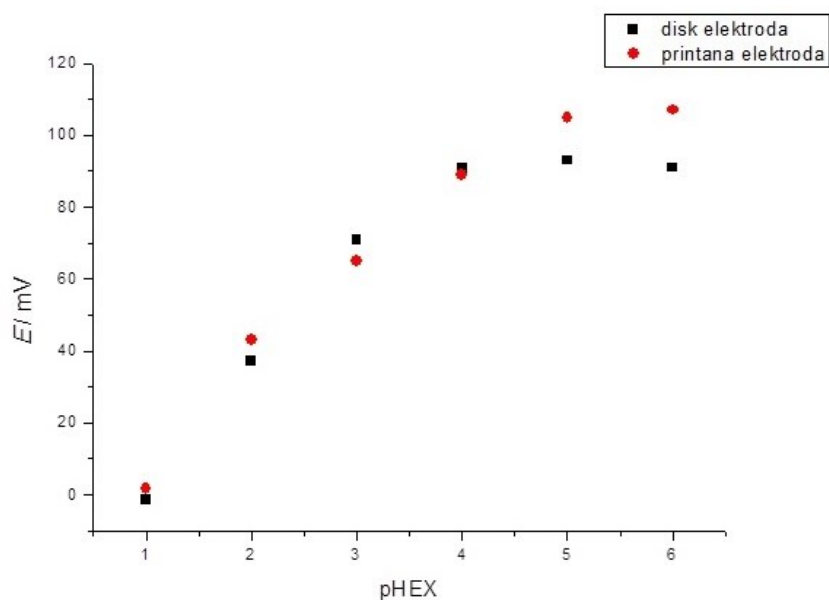
Slika 29. Potenciostatska priprema *printane* Ag–elektrode pri uvjetima navedenim na *Slici 28*

Na Slici 29. vidi se još izraženiji pad jakosti anodne struje nego na prethodnoj slici. Razlog tome je činjenica da *printanu* elektrodu čini puno tanji sloj srebra nego disk elektrodu, koji se stoga pri istim uvjetima intenzivnije „troši“ u odnosu na disk elektrodu. Osim toga, ista naponska pobuda uzrokuje veći strujni odziv *printane* elektrode i izraženiji pad anodne struje upravo zbog veće površine *printane* elektrode u odnosu na disk–elektrodu.

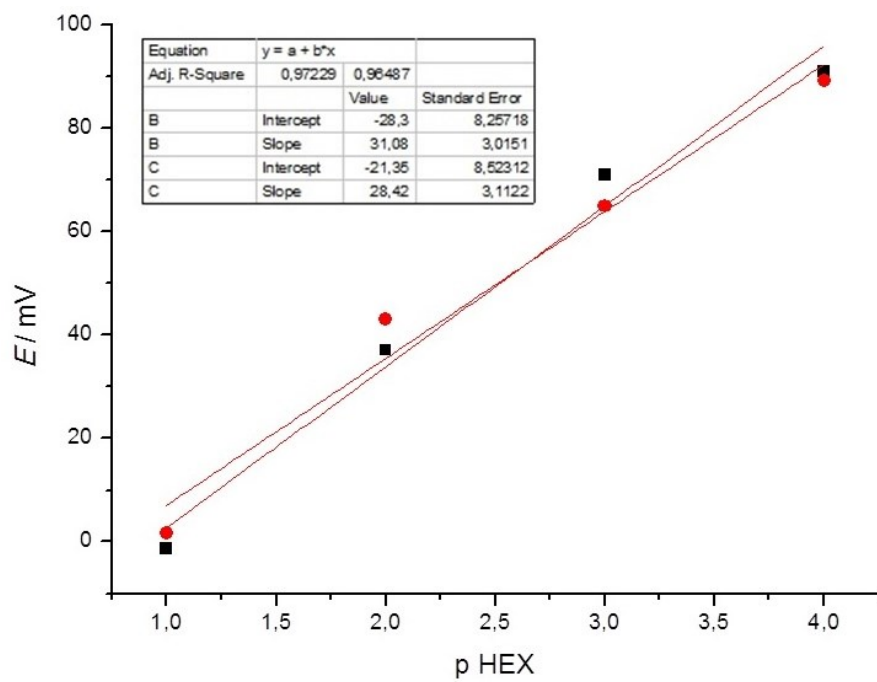


Slika 30. Usporedba elektroda: elektrode su *printane* na plastičnoj podlozi *ink-jet* tehnikom; elektroda P oslojena je elektrokemijskim potenciostatskim postupkom te je vidljiv sloj $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Neposredno nakon modifikacije, provedena su baždarenja elektroda pomoću standardnih otopina $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ podešene ionske jakosti. Potencijali izmjereni modificiranom Ag–disk elektrodom pokazuju slične vrijednosti onima izmjerenim *printanom* elektrodom u koncentracijskom rasponu heksacianoferata(II) od 10^{-1} do 10^{-4} M.



Slika 31. Mjerenja odziva potenciostatski modificirane $\text{Ag}|\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ disk elektrode i printane elektrode na koncentraciju heksacianoferata(II).



Slika 32. Obrada rezultata mjerenja prikazanih na Slici 31.

5. ZAKLJUČAK

U ovome su radu provedena mjerenja potencijala pomoću četiri radne elektrode u standardnim otopinama AgNO_3 te $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ podešene ionske jakosti 0,1 M otopinom natrijeva nitrata. Elektrode su napravljene tehnikom printanja pomoću *ink-jet* pisača pri čemu je kao tinta korišteno nanosrebro. Provedene modifikacije uključuju kemijsku modifikaciju u slabo-kiselj do neutralnoj otopini namakanjem Ag–elektrode u 1 mM otopini $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ kroz 72 sata, zatim kemijsku modifikaciju namakanjem Ag–elektrode u zakiseljenoj 2 mM otopini $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ u vremenu od dva sata. Elektrokemijske modifikacije provedene su u 1 mM otopini $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ procesom cikličke voltametrije te potenciostatskom pobudom.

- Ag–elektroda dobivena tehnikom ispisa (elektroda prvog reda) pokazuje linearan odziv na ione srebra u koncentracijskom rasponu od 10^{-1} do 10^{-5} M.
- Ag/ $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ elektroda (elektroda drugog reda) pokazuje linearan odziv na ione srebra u koncentracijskom rasponu od 10^{-2} do 10^{-6} M. Elektroda drugog reda primjenjiva je za određivanje niskih koncentracija analita.
- Elektrode pokazuju linearan odziv na ione heksacianoferata(II) u koncentracijskom rasponu standardnih otopina od 10^{-1} do 10^{-4} M. Stajanjem standardnih otopina došlo je do oksidacije istih, zbog čega su izmjereni potencijali niži od očekivanih

6. POPIS SIMBOLA

a – aktivitet, mol dm⁻³

A – površina, m²

c – množinska koncentracija otopine, mol dm⁻³

c_O – koncentracija oksidiranog oblika elektroaktivne vrste, mol dm⁻³

c_R – koncentracija reduciranog oblika elektroaktivne vrste, mol dm⁻³

D – difuzijski koeficijent, m² s⁻¹

D_O – difuzijski koeficijent oksidiranog oblika elektroaktivne vrste, m² s⁻¹

D_R – difuzijski koeficijent reduciranog oblika elektroaktivne vrste, m² s⁻¹

E – potencijal, V

$E_{\text{ind.}}$ – potencijal indikatorske elektrode, V

$E_{\text{memb.}}$ – membranski potencijal, V

$E_{\text{p,a}}$ – potencijal anodnog strujnog vrha, V

$E_{\text{p,k}}$ – potencijal katodnog strujnog vrha, V

$E_{\text{ref.}}$ – potencijal referentne elektrode, V

E^0 – standardni elektrodni potencijal, V

ΔE – razlika potencijala, V

f – fugacitivnost, Pa

F – Faradayeva konstanta, 96 485,34 C mol⁻¹

I – struja, A

j – gustoća struje, A m⁻²

k^0 – konstanta brzine reakcije prijenosa naboja pri standardnom potencijalu, cm s⁻¹

K_{pt} – konstanta produkta topljivosti

m – masa, g

M – molarna masa, g mol^{-1}

n – množina tvari, mol

O – oksidirani oblik elektroaktivne vrste

p – tlak, Pa

p° – standardni tlak, 101 325 Pa

Q – električni naboj, C mol^{-1}

R – opća plinska konstanta, $8,314 \text{ J mol}^{-1}$

R – reducirani oblik elektroaktivne vrste

t – vrijeme, s

T – temperatura, K

v – brzina promjene potencijala, V s^{-1}

z – broj izmjenjenih elektrona

α – koeficijent prijelaza

γ – koeficijent aktiviteta

ρ – gustoća, g cm^{-3}

7. LITERATURA

- [1] G., Mattana, D., Briand, *Recent advances in printed sensors on foil*, Mater. Today, **19** (2016) 88–99.
- [2] F., Tan, *New Developments in Screen Printing For Advances in Electroanalysis*, Lancashire, UK (2013)
- [3] L., de Mattos, I., Gorton, L., Laurell, T., Malinauskas, A., Karyakin, A., A., *Development of Biosensors based on Hexacyanoferrates*, Talanta, **52** (2000) 791–799.
- [4] X., Zhang, H., Ju, J., Wang, *Electrochemical Sensors, Biosensors and Their Biomedical Applications*, 1st ed., 2008, Elsevier, USA, 411–431.
- [5] M., Noroozifar, M., Khorasani–Motlagh, A., Taheri: *Preparation of silver hexacyanoferrate nanoparticles and its application for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid*, Talanta, **80** (2010) 1657–1664.
- [6] A., Eftekhari, *Silver Hexacyanoferrate(II) Film Direct Modified Elektrode as Amperometric Sensor for the Determination of Silver*, Anal. Lett. (2007) 541–551.
- [7] C., Saby, B., Ortiz, G., Y., Champagne, D., Belanger, *Electrochemical Modification of Glassy Carbon Elektrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4–Nitrophenyl and 4–Carboxyphenyl Groups*, Langmuir, **13** (1997) 6805–6813.
- [8] A., Hulanicki, S., Glab, F., Ingman, *Chemical Sensors, Definitions and Classification*, Pure & Appl. Chem., **63**, 9 (1991) 1247–1250.
- [9] I., Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Media Print, Tiskara Hrastić, Zagreb, 2010.
- [10] D., Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, McGraw Hill, USA, 2000.
- [11] D., C., Harris: *Quantitative Chemical Analysis*, 7th ed., Michelson Laboratory, China Lake, California, W. H. Freeman and Company, New York, 2007.
- [12] I., Piljac: *Elektroanalitičke metode, teorijske osnove*, Media Print, Tiskara Hrastić, Zagreb, 2010
- [13] M., Metikoš–Huković, *Elektrokemija, interni udžbenik*, FKIT, Zagreb 2000.
- [14] K. Košutić, *Fizikalna kemija II – interna skripta*, Zavod za Fizikalnu kemiju, FKIT, Zagreb, 2011.
- [15] J., Hu, A., Stein, P., Buhlmann: *Rational design of all–solid–state ion–selective electrodes and reference electrodes*, TRAC, **76** (2016) 102–114.

- [16] S., T. Mensah, Y., Gonzalez, P., Calvo–Marzal, K., Y., Chumbimuni–Torres: *Nanomolar Detection Limits of Cd^{2+} , Ag^+ , and K^+ Using Paper–Strip Ion–Selective Elektrodes*, *Anal. Chem.*, **86** (2014) 7269–7273.
- [17] P., Cavert, *Inkjet printing for materials and devices*, *Chem. Mater.* 2001, 13, 3299–3305
- [18] A. Kamyshny, J. Steinke, S. Magdassi, *Metal–based inkjet inks for printed electronics*, *TOAPJ*, **4** (2011) 19–36.
- [19] M., Sikirica, B., Korpar–Čolig, *Praktikum iz opće kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2001, 248–255.
- [20] P., Atkins, L., Jones, *Chemical Principles, The Quest for Insight*, 5th ed., W. H. Freeman and Company, New York, 2010, 680–686.
- [21] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., 1999, 1084–1094.
- [22] I., Filipović, S., Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, II. dio: *Kemijski elementi, njihove elementarne tvari i spojevi*, IX. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995. Str. 1079–1085.
- [23] S., B., Moon, A., Xidis, V., D., Neff: *Kinetics of Electrolysis of Transition–Metal Hexacyanide Films and Reduction of Silver Ferricyanide*, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 1634–1638.
- [24] F., Kanwal, S., Ishaq, T., Jamil, *Synthesis and Characterization of Silver hexacyanoferrate(II) / Polyaniline Composites*, *J. Chem. Soc. Pak.*, **31** (2009) 907–910.
- [25] J., Chen, K., Huang, S., Liu, *Insoluble metal hexacyanoferrates as supercapacitor elektrodes*, *J. Chen et al. / Electrochemistry Communications* **10** (2008) 1851–1855.
- [26] A., Eftekhari: *CHEMICAL AND BIO–SENSORS: Silver Hexacyanoferrate(II) Film Direct Modified Elektrode as Amperometric Sensor for the Determination of Silver*, *Anal. Lett.*, **34**(4), (2001) 541–551

