

# Izrada ion selektivnih elektroda inkjet ispisom

---

**Markanović, Laura**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:033458>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-28**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Laura Markanović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

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

Kandidatkinja Laura Markanović

Predala je izrađen završni rad dana: 21. rujna 2020.

Povjerenstvo u sastavu:

Doc. dr. sc. Petar Kassal, Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Doc. dr. sc. Jozefina Katić, Fakultet kemijskog inženjerstva  
i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

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

Završni ispit održat će se dana: 24. rujna 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Laura Markanović

IZRADA ION SELEKTIVNIH ELEKTRODA INKJET ISPISOM

# ZAVRŠNI RAD

Mentor: Doc.dr.sc. Petar Kassal

Članovi ispitnog povjerenstva: Doc.dr.sc. Petar Kassal

Doc. dr. sc. Jozefina Katić

Izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović

Zagreb, rujan 2020.

*Zahvaljujem se svom mentoru doc.dr.sc. Petru Kassalu na zanimljivoj temi, vodstvu i savjetima  
te strpljenju prilikom pisanja ovog rada.*

*Hvala mami i sestri na podršci i prijateljima na podizanju raspoloženja.*

## SAŽETAK:

Potenciometrijski senzori posljednjih desetljeća su od posebnog interesa u svim poljima. Koriste se u industriji i znanosti kao i u svakodnevnom životu zbog brojnih prednosti od kojih su neke jednostavnost, niski trošak proizvodnje, visoka osjetljivost i selektivnost kao i prenosivost pogodna za *in situ* mjerenja. Klasične ion selektivne elektrode s unutarnjim elektrolitom koje su dio potenciometrijskih sustava, zbog brojnih nedostataka zahtijevaju alternativno rješenje. Pokušaj njihovog poboljšanja dolazi u obliku izrade ion selektivnih elektroda s čvrstim kontaktom odnosno čvrstofaznih elektroda. Eliminacijom vodene komponente dolazi do jednostavnijih mjerenja čiji su rezultati usporedivi s onima klasične ion selektivne elektrode. Iako i one imaju nedostatke kao što je stvaranje vodenog sloja između membrane i čvrstog kontakta njihova upotreba je i dalje vrlo poželjna, a primjene mnogobrojne. Mogućnosti minijaturizacije je velika prednost stoga se koriste i u nosivim sensorima.

Inkjet ispis je beskontaktna i potpuno digitalna tehnologija, s minimalnim viškom materijala. Kao takva je idealna za ispis ion selektivnih elektroda s čvrstim kontaktom. Za uspješan, kvalitetan ispis postoji više opcija materijala za inkjet tintu koja ujedno mora zadovoljiti određene reološke zahtjeve. U ovom radu predstavljen je literaturni pregled ion selektivnih elektroda s čvrstim kontaktom ispisanih inkjet metodom.

Inkjet ispisom razvijeni su dijelovi potenciometrijskih senzora za  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $S^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , pH i temperaturne senzore kao i čvrstofazne Ag/AgCl (pseudo)referentne elektrode. Kao čvrsti kontakt korišteni su materijali poput grafena, PEDOT:PSS-a, zlata, srebra, ugljikovih nanocjevčica.

Istraživanjima se pokazao skoro Nernstov odziv, stabilan potencijal i dobra osjetljivost te velika selektivnost i reproducibilnost, a takve karakteristike daju mogućnost za njihovu masovnu proizvodnju ovom metodom.

**Ključne riječi:** potenciometrijski senzori, ion-selektivne elektrode, čvrstofazne elektrode, inkjet ispis

## **ABSTRACT:**

Potentiometric sensors in recent decades have been of particular interest in all fields. They are used in industry and science as well as in everyday life due to a number of advantages some of which are simplicity, low production cost, high sensitivity and selectivity as well as portability suitable for *in situ* measurement. Classical ion-selective electrodes with an internal electrolyte that are part of potentiometric systems, due to numerous shortcomings, require an alternative solution. An attempt to improve them comes in the form of making ion-selective electrodes with solid contact or solid state electrodes. The elimination of aqueous components leads to simpler measurements whose results are comparable to those of classical ion selective electrodes. Although they also have disadvantages such as the formation of an aqueous layer between the membrane and the solid contact, their use is still very desirable, and the applications are numerous. Miniaturization capabilities are a great advantage and are therefore also used in wearable sensors.

Inkjet printing is a contactless and fully digital technology, with minimal excess material. As such, it is ideal for printing ion selective electrodes with solid contact. For successful, high-quality printing, there are several options for inkjet ink materials that must also meet certain rheological requirements. In this paper, a literature review of ion-selective electrodes with solid contact printed by the inkjet method is presented.

Inkjet printing was used for the development of parts of potentiometric sensors for  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $S^2$ ,  $NO_3^-$ , pH and temperature sensors as well as solid-state Ag/AgCl (pseudo) reference electrodes. Materials such as graphene, PEDOT:PSS, gold, silver, carbon nanotubes were used as solid contact.

Research has shown these electrodes have almost Nernst response, stable potential and good sensitivity as well as high selectivity and reproducibility, and such characteristics allow for their mass production by this method.

**Key words:** potentiometric sensors, ion-selective electrodes, solid phase electrodes, inkjet printing

## SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Kemijski senzori	2
2.2. Elektrokemijski senzori	3
2.2.1. Podjela elektroanalitičkih metoda	4
2.3. Potencimetrija	4
2.4. Metalne elektrode	5
2.4.1. Metalne elektrode prve vrste	5
2.4.2. Metalne elektrode druge vrste	7
2.5. Klasični potenciometrijski sustav	8
2.5.1. Klasične referentne elektrode	12
2.5.1.1. Standardna vodikova elektroda	12
2.5.1.2. Zasićena kalomel elektroda	13
2.5.1.3. Zasićena Ag/AgCl elektroda	15
2.5.2. Klasične ion selektivne elektrode	15
2.5.2.1. Staklena pH elektroda	16
2.5.2.2. Ion selektivne elektrode s kristalnom membranom	17
2.5.2.3. Ion selektivne elektrode s tekućom membranom	18
2.5.3. Čvrstofazni potenciometrijski sustavi	19
2.5.3.1. Čvrstofazne referentne elektrode	20
2.5.4. Ion selektivne elektrode s čvrstim kontaktom	21
2.5.4.1. Presvučena žičana elektroda	21
2.5.4.2. Elektrode od vodljivih polimera	22
2.5.4.3. Elektrode od ugljikovih materijala	22
2.6. Inkjet ispis	23
2.6.1. Kontinuirani i <i>Drop-on-demand</i> inkjet ispis	23



2.6.2.	Zahtjevi inkjet ispisa	25
2.6.3.	Inkjet printani senzori	26
2.7.	Inkjet ispisane ion-selektivne i referentne elektrode	28
2.7.1.	pH senzori	28
2.7.1.1.	pH senzor na bazi nanočestica IrO <sub>x</sub>	28
2.7.1.2.	pH senzor na bazi paladija	30
2.7.1.3.	pH senzor na bazi ugljikovih nanočestica	32
2.7.1.4.	pH integrirani senzor	34
2.7.2.	Kationi i anioni	36
2.7.2.1.	Izrada K <sup>+</sup> ion selektivne elektrode	36
2.7.2.2.	Izrada NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ion selektivne elektrode	43
2.7.2.3.	Izrada S <sup>2-</sup> ion selektivne elektrode	45
2.7.3.	Referentne elektrode	47
3.	ZAKLJUČAK	51
4.	LITERATURA	53

# 1. UVOD

Kemijski senzori su mjerna osjetila koja pretvaraju kvantitativnu ili kvalitativnu kemijsku informaciju iz analita u analitički koristan signal, najčešće električne prirode. Svaki kemijski senzor sastoji se od receptora i pretvornika. Receptor pokazuje afinitet prema analitu, odnosno određenu selektivnost i osjetljivost te transformira kemijsku informaciju u oblik energije mjerljiv pretvornikom. Uloga pretvornika je pojačanje primljenog signala te daljnja transformacija u mjerljivu fizikalnu veličinu. [1]

Potencimetrija je jedna od elektroanalitičkih metoda kojim se mjeri razlika potencijala elektrodnog sustava pri ravnotežnim uvjetima. Sustav za mjerenje sastoji se od referentne elektrode čiji je potencijal stalan i indikatorske elektrode s promijenjivim potencijalom koji ovisi o koncentraciji analita u uzorku. Posljednjih desetljeća potencimetrijski senzori, kao dio elektrokemijskih senzora, u posebnom su interesu istraživanja zbog brojnih prednosti i široke primjene. [2]

Inkjet ispis je u potpunosti digitalna i beskontaktna tehnika nanašanja određene količine tinte na supstrat. Željeni oblik se dobiva uklanjanjem preostalog otapala sušenjem na zraku ili jednim od postupaka pri povišenoj temperaturi. Ispis se provodi na kontinuiran način ili po principu kapljica na zahtjev. Zbog mogućnosti kontrole nad procesom kao i ispisa vrlo tankih slojeva uz minimalan višak materijala ima prednost nad drugim metodama.

Razvoj vodljivih tinti doveo je do primjene inkjet ispisa u proizvodnji planarnih minijaturnih elektroda s čvrstim kontaktom. Istraživanjima ovakve elektrode pokazale su se kao pouzdane, visokoosjetljive i jednostavne za izradu. Time su pogodne za jeftinu masovnu proizvodnju ion selektivnih elektroda s čvrstim kontaktom kao radnih i referentnih elektroda sve do integriranih senzora.

Cilj rada je dati uvid u potencimetriju i potencimetrijske senzore s naglaskom na ion selektivne elektrode. Ovim radom predstavljen je literaturni pregled ion selektivnih elektroda ispisanih inkjet metodom.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Kemijski senzori

Kemijski senzori su uređaji koji pretvaraju kemijsku informaciju u analitički mjerljiv signal kao rezultat kemijske interakcije ili procesa između analita i senzora.

Iako se mogu podijeliti s obzirom na nekoliko kriterija, glavna podjela kemijskih senzora je prema načinu rada pretvornika:

1. *Optički* – kao rezultat interakcije analita i senzora dolazi do transformacije optičke naravi. Mogu se podijeliti u podskupine s obzirom na vrstu optičkih svojstava korištenih u senzoru na: apsorpcijske senzore, refleksijske senzore, luminiscencijske senzore, fluorescencijske senzore, senzore koji mjere indeks loma, senzore koji mjere optotermalni efekt te senzore koji mjere raspršenje svjetlosti
2. *Elektrokemijski* – interakcijom analita i senzora dolazi do transformacije elektrokemijske naravi u analitički koristan signal. U ovu skupinu pripadaju voltometrijski senzori, potenciometrijski senzori, amperometrijski senzori, CHEMFET senzori (eng. *chemically sensitized field effect transistor*) i potenciometrijski plinski senzori s čvrstim elektrolitom
3. *Električni* - dolazi do promjene kemijskih svojstava uslijed interakcije analita i senzora. Ovdje ubrajamo poluvodičke senzore na bazi metalnih oksida, organske poluvodičke senzore, konduktometrijske senzore te senzore električne permitivnosti
4. *Senzori osjetljivi na promjenu mase* – transformiraju promjenu mase, koja je uzrokovana akumulacijom analita na površini senzora, u odzivni signal. Takvi senzori su piezoelektrični senzori i senzori na bazi površinskih akustičnih valova
5. *Magnetski* – izlazni signal je posljedica promjene paramagnetičnih svojstava analiziranog plina
6. *Termometrijski* – mjere se toplinski efekti specifične kemijske reakcije u kojoj sudjeluje analit ili njegove adsorpcije na površinu senzora čija je posljedica signal odziva
7. *Ostali kemijski senzori* – mjere se druga fizikalna svojstva kao što su X-,  $\beta$ - ili  $\gamma$ -zračenja za određivanje kemijskog sastava uzoraka [3]

Upotrebe kemijskih senzora su brojne. Niskom cijenom proizvodnje i mobilnošću zamjenjuju mnoge standardne analitičke metode i uređaje kako u industriji tako i na terenu. Iz tog razloga

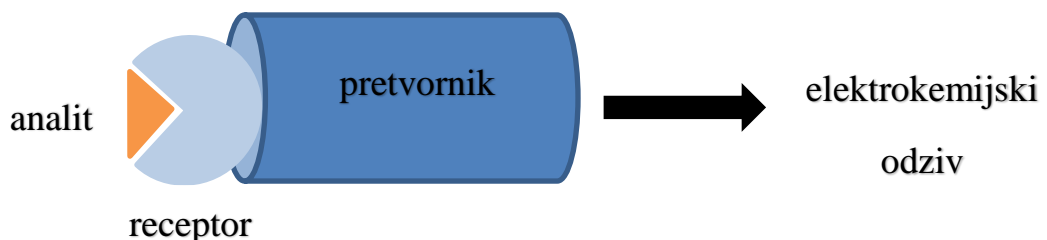
primjenjuju se u analizi okoliša za procjenu kvalitete zraka i vode, u medicini za *in vitro* i *in vivo* analize, pri čemu se koriste mikrosenzori, procjenu kvalitete hrane i kontrolu proizvodnje u industriji hrane i pića. Koriste se i u agrikulturi za kontrolu makronutrijenata te biotehnologiji u procesima fermentacije i proizvodnje lijekova. Korisnu primjenu pronalaze i u obrambene svrhe: *in situ* detekcija eksploziva i biološkog oružja kao što su gljivice, virusi i bakterije. [4]

## 2.2. Elektrokemijski senzori

Zbog mnogih prednosti te rastuće komercijalne upotrebe elektrokemijski senzori područje su kontinuiranog istraživanja i otkrića, ujedno su najveća i najstarija grupa kemijskih senzora.

Elektrokemijski senzori su uređaji koji transformiraju najčešće električni signal, koristeći elektrodu kao mjerni pretvornik, u analitički koristan signal. Elektrokemijski odziv je posljedica mjerenja potencijala, otpora ili električne struje ovisno o korištenoj metodi. [5] Zajednička komponenta svih sustava je radna odnosno indikatorska elektroda na kojoj se odvija spontana ili vanjski inducirana elektrokemijska reakcija. Uvjet za funkcionalni elektroanalitički sustav su najmanje dvije elektrode, dok se najčešće koristi troelektrodni sustav koji uz indikatorsku sadrži i referentnu elektrodu te protuelektrodu. [6]

Princip rada elektrokemijskih senzora temelji se na dva osnovna mehanizma: prepoznavanje (eng. *recognition*) i prevođenje (eng. *transduction*). Receptor, osjetilni dio senzora, ima selektivnu ulogu i pokazuju afinitet prema analitu te ga prepoznaje kroz aktivni sloj materijala radne elektrode. Pretvornik transformira odnosno prevodi dobiveni signal u odgovarajući elektrokemijski odziv.[1], [4] i [6]



Elektrokemijski senzori mogu se koristiti za čvrste, tekuće i plinovite uzorke. Iako su minimalno osjetljivi na promjenu tlaka na njih uvelike utječe temperatura na koju se može utjecati koristeći čvrste elektrolite i materijale otporne na visoke temperature za komponente pri izradi senzora. [5]

### 2.2.1. Podjela elektroanalitičkih metoda

Sve elektroanalitičke metode koriste senzore koji rade na principu prepoznavanja analita i prevođenja kemijske informacije. Djelimo ih na metode kod kojih se elektrokemijski fenomeni odvijaju na međupovršini elektrode i otopine (eng. *interfacial methods*), koje se dalje mogu podijeliti na statičke i dinamičke, i na metode kod kojih se fenomeni odvijaju u cijelom volumenu (eng. *bulk methods*). Kod statičkih metoda električna struja jednaka je nuli ( $i = 0$ ), dok je kod dinamičkih prisutna ( $i \neq 0$ ) te se provode u uvjetima kontroliranog potencijala ili konstante struje. [7]

Najčešće korištene elektroanalitičke metode su:

*Amperometrija* – izravno se mjeri struja kao funkcija vremena pri konstantno primijenjenim potencijalom. Koncentracija analita u korelaciji je sa strujom koja prolazi elektrokemijskom ćelijom između indikatorske i referentne elektrode preko Cottrellove jednadžbe [8]

*Voltometrija* - primjenom potencijala na elektrodu mjeri se struja kroz elektrokemijsku ćeliju. Mogu se provoditi i u uvjetima varirajućeg potencijala ili kontrolirane struje u određenom vremenskom periodu stoga su sve voltometrijske metode u funkciji potencijala, vremena ili struje [8]

*Konduktometrija* – mjeri se električna vodljivost koja ovisi o koncentraciji odnosno broju pokretljivih nosilaca naboja. Ovom metodom nije selektivna jer se može izmjeriti samo ukupna koncentracija iona u otopini stoga ima ograničenu primjenu [6]

*Potenciometrija* – zasniva se na mjerenju razlike potencijala između elektroda, bez protoka struje. Potencijal elektrokemijske ćelije ovisi o koncentraciji analita i računa se po Nernstovoj jednadžbi [1]

### 2.3. Potenciometrija

Potenciometrija je najprimjenjivija elektroanalitička metoda zbog brojnih prednosti kao što su brzi vremenski odziv, mala potrošnja energije, mali trošak, jednostavnost pripreme uzorka, dobra osjetljivost i velika selektivnost. [2] Ovom metodom mjeri se razlika potencijala između elektroda pri ravnotežnim uvjetima. Oni podrazumijevaju mjerenje potencijala ćelije pri struji koja ne teče ili je zanemarivo mala i ne utječe na ravnotežu. [6]

Razlika potencijala posljedica je razdvajanja naboja na granici elektroda-otopina, a mjeri se pomoću voltmetara i potenciometara odnosno pH-metara koji omogućuju minimalan tok struje. Potenciometrija nam omogućava određivanje aktiviteta odnosno koncentracije analita uz uvjet elektrokemijske reverzibilnosti reakcije. Aktivitet se može odrediti direktnom potenciometrijom i potenciometrijskom titracijom. [6]

Pri mjerenjima upotrebljavaju se dvije elektrode: indikatorska i referentna. Potencijal indikatorske elektrode ovisi o koncentraciji odnosno aktivitetu pojedinih molekulskih vrsta u uzorku. Referentna elektroda ima poznati i konstantni potencijal, na koji ne utječe prisustvo analita niti drugih molekulskih vrsta u uzorku. [6]

Do elektrokemijske reakcije dolazi na površini elektrode i pritom dolazi do razdvajanja naboja, a posljedica je razlika potencijala između elektrode i otopine u dodiru. S obzirom na način nastajanja razlike potencijala indikatorske elektrode dijele se na metalne i membranske. [6]

## **2.4. Metalne elektrode**

Kod metalnih elektroda razlika potencijala posljedica je redoks-reakcije na elektrodi. Uzrok razlike potencijala membranskih elektroda su promjene slobodne entalpije. Do spomenute promjene dolazi prijelazom iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili nekim drugim fenomenom, kroz međusloj membrana – otopina analita. [6]

Mogu biti u obliku žice, pločice ili štapića, najčešće utaljene ili zalijepljene u staklo ili plastiku. Kako bi mjerenja bila točna i precizna potrebno ih je prethodno očistiti prije svake upotrebe mehanički zatim kemijski te isprati destiliranom vodom. [9]

Dijele se na elektrode prve, druge i treće vrste te redoks elektrode. U nastavku pozornost se posvećuje metalnim elektrodama prve i druge vrste.

### **2.4.1. Metalne elektrode prve vrste**

Čiste metalne elektrode, u dinamičkoj ravnoteži s vlastitim ionima u otopini, nazivamo elektrodama prve vrste. Takve elektrode su one od zlata, srebra, bakra, cinka, kadmija, indija i žive. [6] Njihov potencijal ovisi samo o aktivitetu iona metala i može se opisati Nernstovom jednadžbom. S obzirom da je aktivitet čistog metala jednak jedan, Nernstova jednadžba glasi:

$$E = E^{\circ}_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (1) [10]$$

gdje je:

$E$  = izmjereni potencijal

$E^{\circ}$  = standardni elektrodni potencijal elektrode

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

$T$  = temperatura u kelvinima

$z$  = naboj iona

$F$  = Faradayeva konstanta,  $96500 \text{ C}$

$a$  = aktivitet iona

U slučaju amalgamskih elektroda, aktivitet metala više nije jednak jedan i njihov potencijal je definiran jednačinom:

$$E = E^{\circ}_{M^{z+}/M(Hg)} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}} \quad (2) [10]$$

Kada se amalgamske elektrode koriste za mjerenje promjene aktiviteta metala u otopini dovoljno je da aktivitet metala u amalgamu pri mjerenju bude konstantan i nije potrebno znati točan aktivitet. [6]

Većina metalnih elektroda prvog reda se ne koristi u potenciometrijskim mjerenjima jer nisu dovoljno selektivne ili njihov potencijal nije reproducibilan. Također određene elektrode kao što su cinkove i kadmijeve mogu se koristiti samo u neutralnim ili alkalnim otopinama jer se otapaju u kiselim, a neki metali se vrlo lako oksidiraju stoga se upotrebljavaju u otopinama s uklonjenim kisikom. [7]

### 2.4.2. Metalne elektrode druge vrste

Metalne elektrode druge vrste su elektrode čiji metalni ioni tvore teško topljivu sol ili topljiv stabilan kompleks s drugom prisutnom molekulskom vrstom čiji aktivitet utječe na potencijal kao i doseg kemijske reakcije. [6]

Primjer je srebrova elektroda uronjena u otopinu zasićenu kloridnim ionima. Tvori se teško topljivi AgCl, a potencijal elektrode ovisi samo o aktivitetu kloridnih iona odnosno aktivitet srebrovih iona izražen je omjerom:

$$a_{Ag^+} = \frac{K_{pt,AgCl}}{a_{Cl^-}} \quad (3) [6] \text{ i } [10]$$

pri čemu je  $K_{pt,AgCl}$  produkt topljivosti. Uvrštavanjem gornje relacije u jednadžbu (1) i zamjenom dobiva se:

$$E = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln K_{pt,AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} = E^{\circ}_{Cl^-/Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (4) [10]$$

Opisana elektroda može se koristiti kao indikatorska elektroda za mjerenje aktiviteta kloridnih iona.

Općenito ovakva vrsta elektrode koristi se u taložnoj potenciometriji i potenciometrijskim senzorima pri čemu je dovoljno da otopina bude zasićena samo uz površinu indikatorske elektrode što se može postići nanošenjem sloja teško topljive soli. [6]

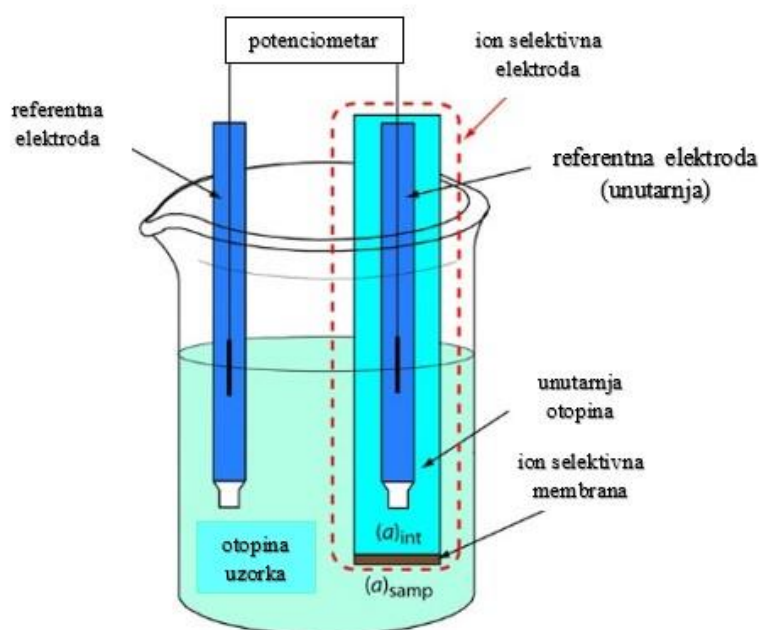
Važna elektroda druge vrste je živina elektroda koja se koristi za mjerenje aktiviteta aniona etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA),  $Y^{4-}$ . Dodatkom male količine živinih iona  $Hg^{2+}$  nastaje vrlo stabilan kompleks odnosno zbog stabilnosti prisutni su samo kompleksni ioni  $HgY^{2-}$  i Nernstova jednadžba može se pisati kao:

$$E = E^{\circ}_{HgY^{2-}/Hg} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Y^{4-}}}{a_{HgY^{2-}}} \quad (5) [6]$$



## 2.5. Klasični potenciometrijski sustav

Konvencionalni potenciometrijski sustavi sastoje se od referentne elektrode te ion selektivne elektrode (ISE) čija selektivna membrana odvaja unutarnju otopinu s konstantnim aktivitetom analita i vanjsku ispitivanu otopinu. Strujni krug je zatvoren preko unutarnje referentne elektrode.



**Slika 1.** Potenciometrijski sustav (ISE s unutarnjom referentnom otopinom)

(preuzeto 06.09.2020 sa:

[https://chem.libretexts.org/Courses/Northeastern\\_University/11%3A\\_Electrochemical\\_Methods/11.2%3A\\_Potentiometric\\_Methods](https://chem.libretexts.org/Courses/Northeastern_University/11%3A_Electrochemical_Methods/11.2%3A_Potentiometric_Methods) )

Već spomenuta razlika potencijala nastala na međupovršini membrana – otopina objašnjava se **modelom potencijala fazne granice** (eng. *phase boundary potential model*). Pretpostavka ovog modela je da je nastali difuzijski potencijal zanemariv.[11] Naime, do razlike potencijala dolazi i na granici dviju otopina; uzorka i unutarnje otopine. Taj potencijal naziva se **difuzijski** i uzrokovan je razlikom u brzini difuzije zajedničkog iona kroz polupropusnu membranu. Dolazi do difuzije iona iz područja veće koncentracije odnosno aktiviteta u područje nižeg aktiviteta sve dok se ne uspostavi dinamička ravnoteža tj **Donnanov potencijal**. Tada je utjecaj difuzijskog potencijala zanemariv. [10]

Mjeri se razlika potencijala između ion selektivne elektrode i referentne elektrode tj potencijal ćelije. Toj razlici potencijala doprinose dvije komponente. Prva je suma lokalnih razlika potencijala, koji se uspostavljaju na svakoj faznoj granici: metal-metal, metal-sol, sol-otopina, otopina-otopina. Druga komponenta je povezana s omskim padom ( $V_{ohm}$ ) i predstavlja razliku potencijala između dva kraja bilo kojeg ionskog ili električnog vodiča sa strujnim otporom  $R$ . S obzirom da se potenciometrijska mjerenja provode pri uvjetima minimalne struje taj doprinos je zanemariv. Dakle ukupna razlika potencijala može se izraziti kao suma razlike potencijala faznih granica:

$$\begin{aligned}
 EMS &= \sum E_{PB} = E_{konst.} + E_{PB (unut.otop./uzorak)} + E_{PB (uzorak/ISE membrana)} \\
 &\approx E'_{konst.} + E_{PB (uzorak/ISE membrana)} \quad (6)
 \end{aligned}$$

Uzimajući u obzir gornju pretpostavku, o analitu ovise samo membranski potencijal  $E_{PB(unutar.otop./uzorak)}$ . Ostali potencijali mogu se održavati konstantnima i prikazani su s  $E_{konst.}$  [11]

Selektivnost je najvažnije svojstvo ion selektivnih membrana. Membrane većinom nisu selektivne samo na željeni analit već na potencijal utječu i smetajuće ionske vrste. Potrebno je odrediti da li su mjerenja moguća bez znatnog utjecaja tih iona na potencijal elektrode što se postiže *Nicolskii-Eisenman-ovom* jednadžbom:

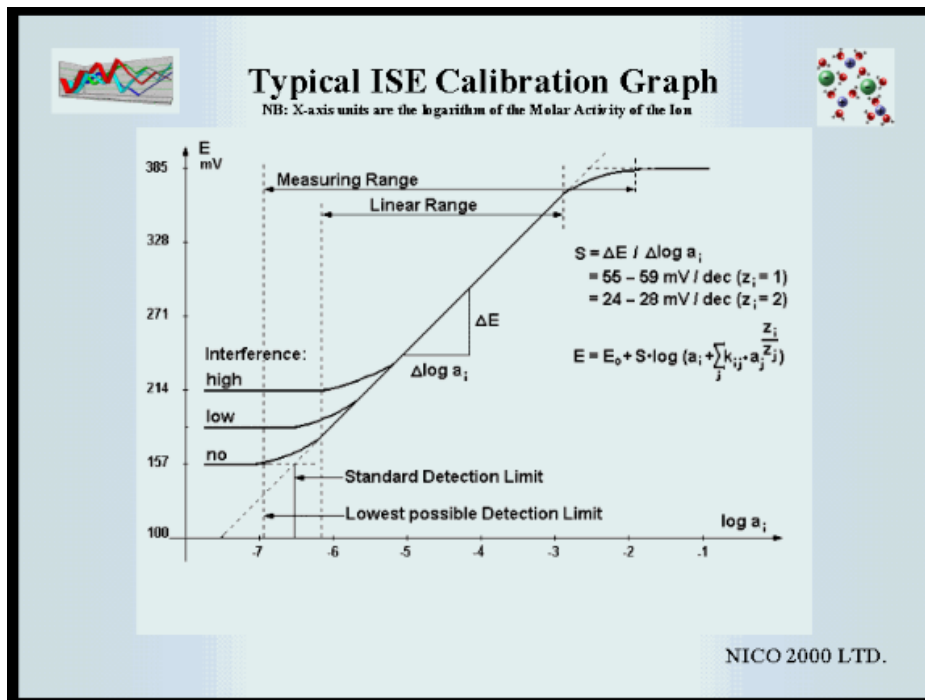
$$E = konst. \pm \frac{2,303 RT}{z_A F} \log(a_A + \sum_{B=1}^N k_{A,B} * a_B^{\frac{z_A}{z_B}}) \quad (7) [6]$$

pri čemu je  $a_A$  aktivitet iona analita,  $z_A$  njegov naboj,  $k_{A,B}$  potenciometrijski koeficijent selektivnosti elektrode za ion B u odnosu prema ionu A,  $a_B$  aktivitet interferirajućeg iona B, a  $z_B$  njegov naboj. [6] Što je koeficijent selektivnosti manji to je selektivnost elektrode bolja. Određuje se vrijednost koeficijenta pri kojem omjer aktiviteta daje istu vrijednost potencijala, metodama odvojenih otopina i mješovitih otopina, koja je preporučena po IUPAC-u.

Kalibracija se provodi uranjanjem elektrode u niz otopina poznate koncentracije te izradom grafa ovisnosti potencijala o logaritmu aktiviteta što rezultira linearnim dijelom na grafu. S obzirom da je u složenim otopinama teško odrediti aktivitet korisnije je izraditi graf logaritma koncentracije. Kod otopina s jakom ionskom jakošću dodaju se ionski puferi u standardne otopine i uzorke kako

bi smanjili utjecaj varijable koeficijenta aktivnosti. Kod otopina slabe ionske jakosti, aktivitet je zanemariv i nije ih potrebno dodavati. Za najveću preciznost mjerenje je najbolje provesti odmah nakon kalibracije [12]

Potencijal elektrode linearno se mijenja s logaritmom aktiviteta iona. Tipično iznosi oko 59 mV za promjenu aktiviteta monovalentnih iona za deset puta, odnosno 29,5 mV za bivalentne te poprima negativnu vrijednost za anione. [12]

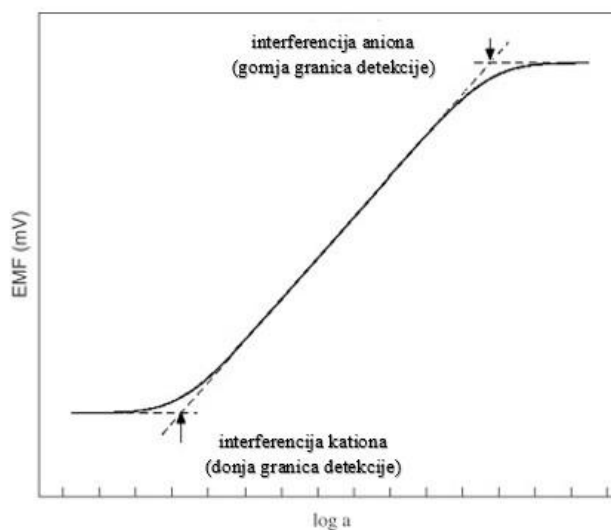


**Slika 2.** Graf kalibracije ISE [12]

Linearno područje elektrode definira se kao dio kalibracijske krivulje čije točke ne odstupaju od linearnog djela grafa više od 2 mV. Za većinu elektroda to je područje od 0,1 M sve do  $10^{-6}$  M pa čak i  $10^{-7}$  M. [12]

Radno područje uključuje linearni dio grafa kao i zakrivljene dijelove grafa. To je područje detekcije, a određeno je gornjom i donjom granicom detekcije. Grafički se određuju u sjecištu tangenti na linearni dio. Odgovara području u kojem elektroda ima Nernstov odziv. [12]

Donja granica detekcije može se procijeniti kao ona koncentracija odnosno aktivitet pri kojoj je mjereni signal dvostruko veći od signala šuma.



**Slika 3.** Određivanje granice detekcije ISE

(preuzeto sa: <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0166526X06470276-gr15.jpg> 07.09.2020.)

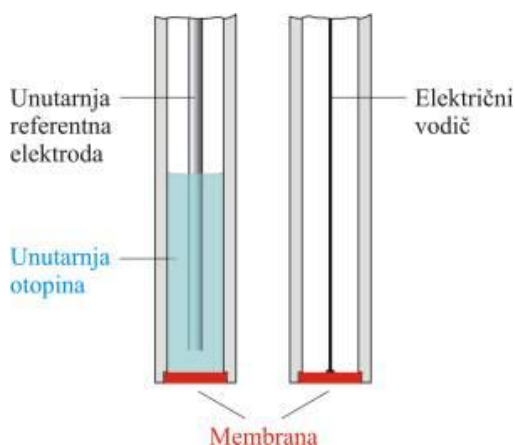
Kao što je prethodno spomenuto, kako bi sve otopine imale jednaku ionsku jakost dodaju se odgovarajući puferi. Preporučuje se njihov dodatak bez obzira na ionsku jakost otopina jer pomažu stabilizaciji potencijala referentne elektrode i time smanjuju pogreške pri mjerenju. Međutim u nekim otopina njihova prisutnost je nepotrebna ili neučinkovita stoga se otopine razrjeđuju do koncentracije kod kojih je aktivitet zanemariv, ali takva mjerenja zahtijevaju znanje i preciznost. [12]

Predloženo je nekoliko načina za postupak mjerenja. Polagano miješanje na magnetskoj mješalici konstantnom brzinom od 50 do 100 okretaja po minuti dok su elektrode uronjene u otopinu, pri čemu se mora obratiti pažnja da ne dolazi do izmjene topline. Promjena brzine miješanja može utjecati na nagib kalibracijskog grafa i očitavanje mjerenja. Neki preferiraju očitavanja tijekom miješanja, drugi sugeriraju isključivanje mješalice i zatim očitavanje, ali takva mjerenja mogu produžiti vrijeme očitavanja jer je potrebno nekoliko minuta da dođe do stabilizacije potencijala. Problem prijenosa topline i kasnog očitavanja može se izbjeći ručnim miješanjem nakon uranjanja elektroda. Time se postiže homogenost, a izbjegavaju se mjehurići zraka. Vrijeme unutra kojeg se očitavanja trebaju provesti također zavisi o vrsti elektrode, no generalno je najbolje unutar 1 do 2 minute. Da bi mjerenja bila što preciznija elektrode se prije i između mjerenja ispiru destiliranom vodom te lagano brišu. [12]

### 2.5.1. Klasične referentne elektrode

Dugotrajna stabilnost elektrokemijske ćelije značajno ovisi o stabilnosti potencijala referentne elektrode koji mora biti stabilan i reproducibilan i na njega ne smije utjecati pH te koncentracija drugih vrsta u uzorku. Treba zadovoljavati određene uvjete: dobro poznata polureakcija, stabilna kemijska reakcija i jednostavna konstrukcija. Također ne smije interferirati sa mjerenjem analita. [13] Reakcija na referentnoj elektrodi mora biti reverzibilna kako bi se potencijal mogao izračunati iz Nernstove jednadžbe.

Tipična referentna elektroda sastoji se od tijela odnosno cjevčice, metala prekrivenog slojem njene teško topljive soli, referentne unutarnje otopine, membrane i nepropusnog čepa koji sprječava isparavanje i curenje otopine. [14] i [15]



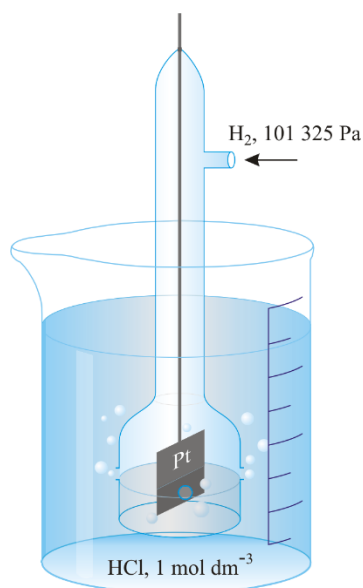
**Slika 4.** Klasična referentna elektroda

(preuzeto sa: [https://www.periodni.com/pictures/ion\\_selektivne\\_elektrode.jpg](https://www.periodni.com/pictures/ion_selektivne_elektrode.jpg) 04.09.2020.)

Najčešće korištene referentne elektrode su standardna ili normalna vodikova elektroda (eng. *SHE* ili *NHE*), zasićena kalomel elektroda (eng. *SCE*) i zasićena Ag/AgCl elektroda.

#### 2.5.1.1. Standardna vodikova elektroda

Standardna vodikova elektroda sastoji se od platinske pločice, presvučene platinom, uronjene u otopinu vodikovih iona aktiviteta jednakog jedan. Presvlačenje platinske elektrode slojem platine provodi se elektrodepozicijom i vrlo je bitan postupak jer djeluje kao katalizator te omogućuje elektrokemijsku reverzibilnost redoks sustava  $2\text{H}^+/\text{H}_2$ . [10]

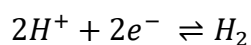


**Slika 5.** Standardna vodikova elektroda

(preuzeto sa: <https://docplayer.rs/docs-images/110/190821730/images/30-0.jpg> 04.09.2020.)

Platina ima ulogu izvora elektrona za izbijanje vodikovih iona ali i adsorbensa za nastale vodikove atome. Oni se adsorbiraju na površini platine u obliku molekula te ponovno ioniziraju formirajući vodikove ione. Ravnoteža disocijacije može se postići samo katalitičkim djelovanjem platine zbog velike energije aktivacije disocijacije molekula vodika. Kako bi se postigla reverzibilnost uvodi se čisti plinoviti vodik u otopinu klorovodične kiseline pri standardnom tlaku od 1 bar. Kada se ne upotrebljava drži se uronjena u destiliranu vodu, u zatvorenoj, čistoj posudi. [6] i [10]

Standardni potencijal vodikove elektrode je dogovorno jednak nula volti ( $E^\circ = 0,00 \text{ V}$ ) pri svim temperaturama pa se potencijal sustava:



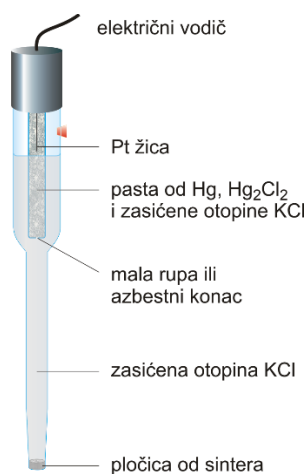
može izraziti kao:

$$E_H = \frac{2,303 RT}{zF} \log \frac{(a_{H^+})^2}{a_{H_2}} \quad (8) [10]$$

### 2.5.1.2. Zasićena kalomel elektroda

Elektroda Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> odnosno kalomel elektroda je jednostavna i pouzdana te se koristi kao referentna elektroda za mjerenja pH. Izvedena je na način da živa prekrivena slojem paste živinog

(I) klorida (kalomel) uranja u elektrolitnu otopinu kalijeva klorida, a strujni krug zatvara spojna žica od platine. Kako bi živin (I) klorid bio potpuno čist kalomel pasti dodaju se do dvije kapi žive i nekoliko kapi otopine kalijeva klorida. [6] i [10]

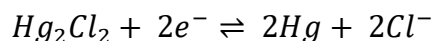


**Slika 6.** Zasićena kalomel elektroda

(preuzeto sa: [https://glossary.periodni.com/images/zasicena\\_kalomel\\_elektroda.jpg](https://glossary.periodni.com/images/zasicena_kalomel_elektroda.jpg) 04.09.2020.)

Kao metalna elektroda druge vrste potencijal joj ovisi samo o aktivitetu kloridnih iona u unutarnjoj otopini s obzirom da je produkt topljivosti vrlo malen. Pri konstantnom aktivitetu kloridnih iona konstantan je i potencijal kalomel elektrode. [16]

U ravnoteži su istovremeno živin (I) klorid sa vlastitim ionima u elektrolitu te živa sa svojim ionima, a sumarno se može prikazati:

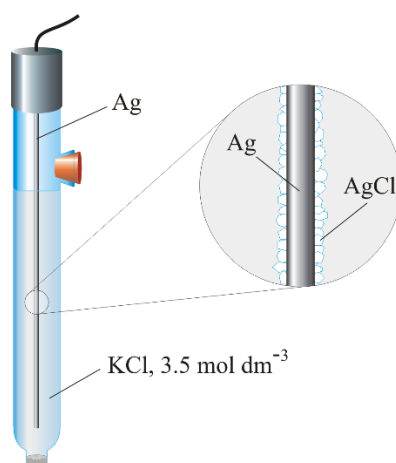


Potencijal elektrode s obzirom na standardnu vodikovu elektrodu iznosi + 0,242 V pri 25°C te je izražen kao:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (9) [10]$$

### 2.5.1.3. Zasićena Ag/AgCl elektroda

Srebro-srebrov klorid elektroda referentna je elektroda koja se često koristi za nevodne otopine. Može se izraditi na dva načina: kao savijena srebrna žica u obliku uzvojnice prekrivena slojem teško topljivog AgCl, uronjena u otopinu kalijeva klorida ili klorovodične kiseline te nanošenjem paste srebrova oksida na platinsku žicu. Grijanjem na 400 °C oksid se razlaže te anodnom obradom prevodi u srebrov (I) klorid. [6] i [10]

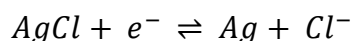


Slika 7. Zasićena Ag/AgCl elektroda

(preuzeto sa: <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?page=8&hr=rendgenska+cijev> 04.09.2020.)

Također je elektroda druge vrste i njen potencijal ovisi o aktivitetu kloridnih iona. i produktu topljivosti. [16]

Ravnoteža AgCl i vlastitih iona te srebra i Ag<sup>+</sup> iona sumarno se prikazuje:



S obzirom na standardnu vodikovu elektrodu potencijal Ag/AgCl elektrode pri 25°C iznosi +0,197 V te se izražava jednadžbom (4).

### 2.5.2. Klasične ion selektivne elektrode

Ion selektivne elektrode su ujedno i potenciometrijski senzori koji se koriste u kombinaciji sa referentnim elektrodama. Potencijal ion selektivnih elektroda ovisi samo o koncentraciji jedne vrste u otopini bilo ionske ili molekulske. Klasične ion selektivne elektrode sastoje se od unutarnje otopine i ion selektivne membrane u kontaktu pri čemu dolazi do izmjene iona. Posljedica je



razlika u potencijalu na dodirnoj površini, a prisutan je i već ranije spomenuti difuzijski potencijal. [10]

Kada je aktivitet iona analita u unutarnjoj otopini konstantan razlika potencijala na membrani se iskazuje:

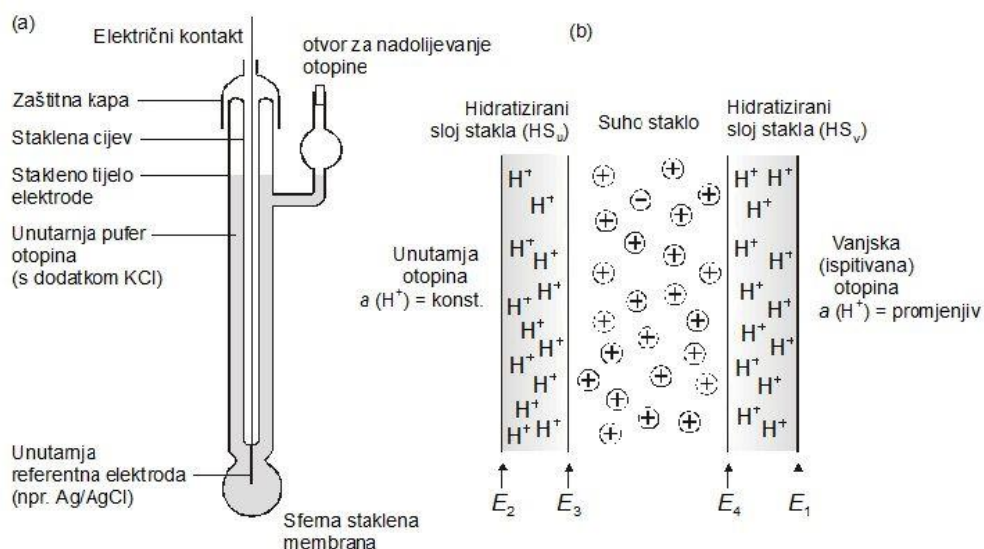
$$E_m = K + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i \quad (10) [10]$$

Za membranske elektrode s potencijalom koji se mijenja po gornjoj relaciji kaže se da imaju *Nernstov odziv*.

### 2.5.2.1. Staklena pH elektroda

Staklena elektroda je najstarija i najviše korištena ion selektivna elektroda. Koristi se uglavnom za mjerenje aktiviteta vodikovih iona, ali i drugih jednovalentnih kationa i za razlika od drugih ion selektivnih elektroda pH elektroda je selektivna isključivo na jednu vrstu iona. [12]

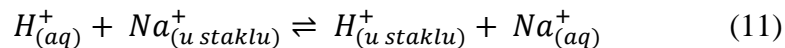
Ključna komponenta je staklena membrana ispuhana na kraju staklene cijevi debljine između 30 i 100  $\mu\text{m}$ . Opor staklene membrane je vrlo velik i ovisno o debljini membrane i vrsti stakla može iznositi od  $10^6$  do  $10^9 \Omega$ . U unutrašnjost membrane, ispunjene puferom otopinom elektrolita, uronjena je unutarnja referentna elektroda spojena s pH metrom preko oklopljene žice. Uobičajeno se koristi Ag/AgCl elektroda čiji je potencijal određen koncentracijom kloridnih iona u unutarnjoj otopini. Stalni pH u unutrašnjosti održava pufer otopina s dodatkom kalijeva klorida. [6] i [10]



**Slika 8.** a) Staklena elektroda b) Presjek staklene membrane [10]

Tipični sastav stakla je mješavina silicijeva dioksida, natrij i kalcij oksida čiji se jednovalentni ioni iz staklene rešetke izmjenjuju s vodikovim iz otopine.[13] Do izmjene iona dolazi na

međupovršini staklene membrane i vanjske otopine pri čemu dolazi do hidratacije vanjske stijenke dok je unutrašnja stijenka membrane trajno hidratizirana:



Ravnoteža je pomaknuta nadesno što znači da su skoro svi natrijevi ioni iz hidratiziranog sloja staklene membrane zamijenjeni vodikovim. [6] i [10]

Na razliku potencijala osim ionske izmjene utječu i fenomeni već spomenutog difuzijskog potencijala kao i adsorpcija dipolnih molekula vode na površinu stakla. [6] Ukupna razlika potencijala zbroj je svih navedenih razlika potencijala. S obzirom da su difuzijski potencijali jednakog iznosa, ali suprotnog smjera oni se poništavaju, a aktivitet vodikovih iona unutarne otopine konstantan, potencijal elektrode ovisi samo o aktivitetu vodikovih iona u vanjskoj otopini te se može iskazati:

$$E = K + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (12)$$

gdje je  $a_{H^+}$  aktivitet vodikovih iona u vanjskoj otopini

Mijenja se linearno s logaritmom aktiviteta vodikovih iona s nagibom od 59 mV. Kalibracijom ćelije se utvrđuje vrijednost konstante K standardnom otopinom pufera poznate pH vrijednosti.[10]

Iako su vrlo jednostavne za korištenje imaju i nedostatke. Zahtijevaju frekventno čišćenje zbog lake adsorpcije bioloških materijala u staklo, a zbog velikog električnog otpora teško ih je minijaturizirati te je potrebno koristiti tanke membrane sklone lomu. [16]

### 2.5.2.2. Ion selektivne elektrode s kristalnom membranom

Aktivna komponenta kristalne membrane je teško topljiva sol metala. Dije se na homogene i heterogene.

Kod homogenih elektroda membrane se izrađuju od smjese najčešće dviju kristalnih tvari, od kojih je samo jedna elektrokemijski aktivna. Njihova selektivnost se zasniva na strukturi kristalne membrane, a potencijal je posljedica izmjene iona u ispitivanoj otopini i čvrstoj fazi membrane. Membrana je također selektivna i na one molekulske vrste koje s ionima sadržanim u membrani tvore teško topljive soli ili topljive stabilne komplekse. Izrađuje se kao pločica monokristala ili polikristalna prešana pločica debljine oko 3 mm cementirana u stakleni ili plastični nosač elektrode. Unutrašnjost je ispunjena elektrolitnom otopinom u koju je uronjena referentna

elektroda. Koriste se kao ion selektivne elektrode za  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$  [6]

Primjer takve membrane je fluoridna membrana. Monokristal lantanij fluorida dopiran je sa europij fluoridom i stopostotno je selektivan na fluoridne ione. Moguća smetnja su jedino  $\text{OH}^-$  ioni koji stvaraju lantanij hidroksid, ali se može spriječiti dodatkom pufera koji održava pH između 4 i 8. [12]

Kod heterogenih elektroda kristalna krutina je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski neaktivnom nosaču, najčešće od silikonske gume ili polimernog materijala na bazi polietilena i dimetilpolisiloksana. Kristalna krutina se miješa sa neaktivnim nosačem i preša u pločice debljine oko 5 mm. Nakon stvrdnjavanja lijepe se na otvor staklenog ili plastičnog nosača ispunjenog elektrolitnom otopinom i referentnom unutarnjom elektrodom. Ovakve elektrode koriste se za određivanje iona:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  i za razliku od homogenih prije upotrebe moraju se kondicionirati u 0,1 M otopini iona za koje su selektivne. [6]

### 2.5.2.3. Ion selektivne elektrode s tekućom membranom

Aktivne tvari u tekućim membranama su ionofori; ion vežujući receptori koji selektivno tvore komplekse s ionima koji mogu proći kroz granicu faza membrana – otopina. Upravo na toj dodirnoj površini dolazi do razlike potencijala. Ionofori su otopljeni u hidrofobnom otapalu i odijeljeni dijafragmom od ispitivane otopine da bi se spriječilo miješanje a istovremeno omogućio prijenos iona. Kao dijafragma upotrebljava se mikroporozna keramička ili staklena pločica čija se hidrofobnost postiže kemijskom obradom, a s unutarnje strane nalazi se elektrolitna otopina u koju je uronjena referentna elektroda. Na izvedbu membrane utječu nečistoće iz ispitivane otopine. Najpoznatija elektroda s tekućom membranom je  $\text{Ca}^{2+}$  ion selektivna elektroda. [6]

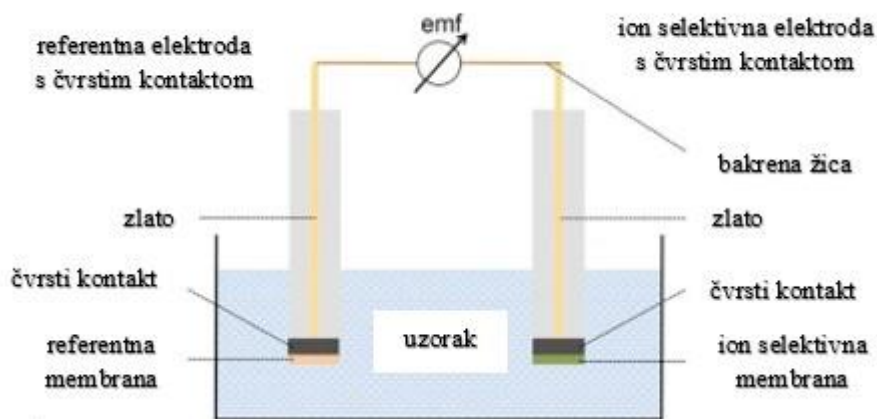
S obzirom na aktivnu komponentu membrane se dijele na:

- a) Membrane s anion-selektivnim ionoforima, osjetljive na promjenu aktiviteta aniona, otopljeni u prikladnom otapalu
- b) Membrane s kation-selektivnim ionoforima, osjetljive na promjenu aktiviteta kationa, otopljeni u prikladnom otapalu
- c) Membrane s neutralnim ionoforima, osjetljive na promjenu aktiviteta aniona i kationa, otopljeni u prikladnom otapalu

- d) Membrane s ionoforima uklopljenim u pore matrice organskoga polimernoga gela, otopljeni u prikladnom otapalu [6] i [17]

### 2.5.3. Čvrstofazni potenciometrijski sustavi

Čvrstofazne potenciometrijske sustave karakterizira nedostatak unutarnje otopine. Ion selektivna membrana u direktnom je kontaktu s vanjskim vodičem. Kao i kod klasičnog sustava strujni krug je zatvoren preko unutarnje referentne elektrode.



**Slika 9.** Potenciometrijski sustav (ISE s čvrstofaznim kontaktom) [19]

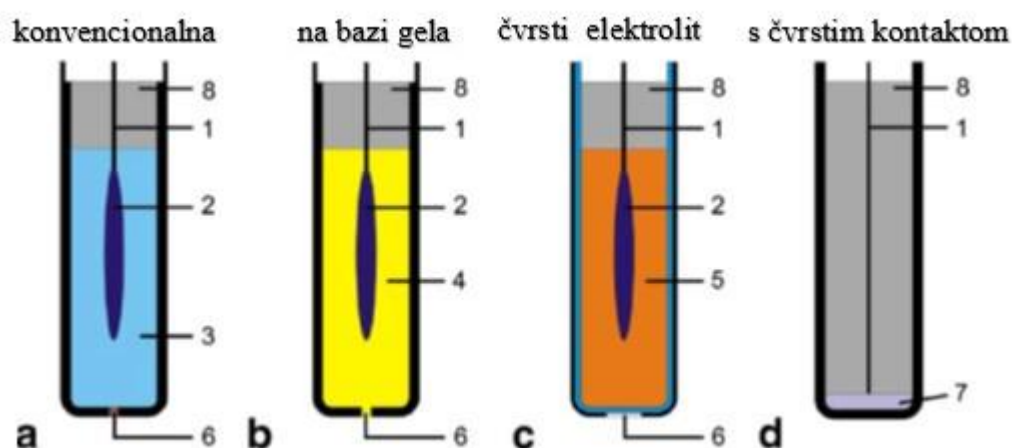
Unutarnja otopina služi kao elektrolitni most između metalnog vodiča i ion selektivne membrane i kao takva pomaže prijenosu iona i elektrona te osigurava pravilan rad membrane. Zbog mnogih nedostatak čvrsti kontakt zamjenjuje unutarnju otopinu time i njene uloge. [18]

Ukupna razlika potencijala također je suma lokalnih faznih potencijala. Razlika je jedino u kontaktnim površinama na kojima dolazi do njih.[11] i [19]

Otkriće mogućnosti formacije tankog vodenog sloja, koji sadrži ione, između membrane i čvrstog kontakta dovodi do tzv. *water layer* testa kojim se promatra izmjena iona i utjecaj na potencijal elektrode. Naime kod direktnog kontakta dolazi do kondenzacije vode s unutarnje strane membrane, a proces ovisi o njenom sastavu. Istraživanjima je pokazano da nizak udio vode doprinosi povoljnoj niskoj donjoj granici detekcije.[20]

### 2.5.3.1. Čvrstofazne referentne elektrode

Postoji nekoliko problema elektrode s unutarnjom otopinom: zahtjevne su za održavanje, osjetljive na visoki tlak i temperaturu, a postoji i mogućnost zagađenja uzorka curenjem unutarnje otopine. Mogu se samo koristiti u vertikalnom položaju i u određenim oblicima stoga su zamijenjene čvrstim kontaktom. Njegova glavna uloga je ukloniti navedene probleme pri čemu i dalje obavlja funkcije unutarnje otopine. [18] Stoga je razvojni cilj zamjena tekuće funkcionalne komponente. Takvi pokušaji su doveli do razvoja referentnih elektroda na bazi gela, elektroda sa čvrstim elektrolitom te potpuno čvrstih (eng. *all-solid state*) elektroda.



**Slika 10.** a) Konvencionalna referentna elektroda b) referentna elektroda na bazi gela c) referentna elektroda s čvrstim elektrolitom d) potpuno čvrsta referentna elektroda. Komponente: 1 – metalna žica, 2 – teško topljiva sol, 3 – vodena otopina s pripadajućim anionom, 4 – hidrogel, 5 – talina metalne soli, 6 – spoj (dijafragma, membrana ili otvor), 7 – čvrsti referentni element, 8 – izolatorski enkapsulacijski materijal [15]

Elektrode na bazi gela pokazuju visoku temperaturnu stabilnost (do 130°C) i dobru tlačnu otpornost. Sadrže elektrolitske soli otopljene u gelu disperzijom neke tvari kao što su glikol ili glicerol, koji imaju ulogu fleksibilizatora, ograničavaju količinu otopljene soli potrebnu za postizanje potencijala usporedivih s konvencionalnim elektrodama. Razlikuju se glavna i sekundarna sredstva za geliranje. Kod glavnih sredstava kao što su poliakrilamid, tetraetilenortosilikat ili kopolimeri akrilne kiseline dolazi do njihovog umrežavanja. Polimerizacija monomera se izvodi u disperznom sredstvu, a duljina lanca i širina mreže mogu se kontrolirati katalizatorima i sredstvima za umrežavanje. Otporniji su na tlak nego sekundarni no kada dođe do pucanja kemijskih veza pod utjecajem tlaka ili temperature proces je ireverzibilan. Sekundarna sredstva za geliranje kao što su polivinilni alkohol, polivinilpirolidon i Xanthan guma dodaju se nakon polimerizacije i povezane su intermolekularnim silama. Manje su otporna na tlak ali se

proces otapanja gela može obrnuti nakon prestanka djelovanja sile. U oba slučaja praznine u mreži su ispunjene tekućinom, time se ioni slobodno kreću kroz čitav gel. Kontakt između unutarnjeg elektrolita i analita je izveden u obliku rupice. [15]

Klasična Ag/AgCl referentna elektroda je unaprjeđena koristeći i čvrsti elektrolit. Elektroda se sastoji od sinterirane Ag/AgCl smjese ugrađene u talinu KCl-a koja se može dobiti zagrijavanjem soli. Smješteni su unutar cilindra od poroznog materijala kao što je aluminijska oksidna keramika. Vanjska površina prekrivena je kemijski otpornim izolacijskim slojem. Na dnu se nalazi otvor u koji je ugrađena dijafragma od keramike sa porama veličine oko 2  $\mu\text{m}$ . Ona pruža potreban elektrolitski kontakt prema ispitivanoj otopini odnosno analitu. Donji dio cilindra je ispunjen dodatnom talinom mješavine soli s višim talištem koja ispunjava ulogu elektrolitskog mosta, a na vrhu je zatvoren vrućom epoksidnom smolom. [15]

#### **2.5.4. Ion selektivne elektrode s čvrstim kontaktom**

Za uspješno mjerenje potrebno je spojiti ionski vodič s elektronskim. Da bi se održao definirani potencijal potrebno je izbjeći ili smanjiti elektrokemijske reakcije s vrstama elektrolitne ispitivane otopine. Prijenos iona i elektrona treba se odvesti u čvrstom kontaktu stoga se koriste elektrode s miješanim ionskim i elektronskim potencijalom. Takve elektrode su presvučena žičana elektroda, elektroda od vodljivog polimera i elektroda od ugljikovih materijala. [15]

##### **2.5.4.1. Presvučena žičana elektroda**

Metal presvučene žičane elektrode (eng. *coated wire electrode*, CWE) žica je od platine, srebra, bakra, aluminijska ili grafitnog štapića. Ona se umaće u otopinu polimera koja služi kao aktivna tvar zatim suši.

S obzirom da je aktivni sloj ionski vodič nije moguć prijenos elektrona iz metala u polimer i obrnuto i ne dolazi do spontane razlike potencijala. Mehanizam kojim se objašnjava uspostava približno stabilnog referentnog potencijala na graničnoj površini metal-membrana naziva se teorija miješanoga potencijala u kojem sudjeluju reducirani oblik jednog redoks-sustava i oksidirani oblik drugog redoks-sustava. [6]

Iako je njihova primjena vrlo jednostavna s mogućnošću minijaturizacije i niskom cijenom, imaju i nedostatke. Zbog neidealnog mehanizma nastanka potencijala dolazi do nasumičnih

promjena u potencijalu. Na njega utječe i formiranje kisikove polućelije te prisutnost tankog vodenog sloja na kontaktnoj površini metala i membrane. [20]

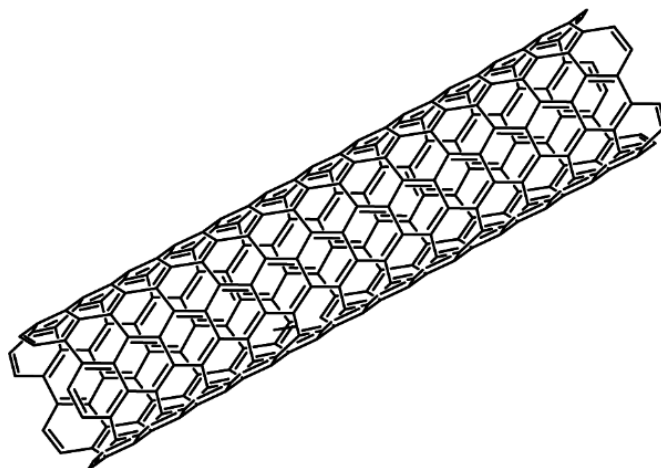
#### **2.5.4.2. Elektrode od vodljivih polimera**

Ovakve elektrode izrađuju se elektrokemijskom depozicijom vodljivog polimera na metalni vodič i presvlačenjem ion selektivnom membranom na bazi ionofora. Na ovaj način selektivnost je određena isključivo membranom, a vodljivi polimer ima ulogu ion-elektron prijenosnika. Time se iskorištava miješana ionska i elektronska vodljivost polimera kao i velika selektivnost membrane. Najčešće se koriste poli(piról) (PPy) , poli(anilin) (PANI), poli(3-oktiltiofen) (POT) i poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT). [21] i [22] Koristi se i metoda gdje se aktivna tvar direktno ugrađuje u matricu vodljivog polimera dopiranjem ili kovalentnim vezanjem ionofora na konjugirani polimerni lanac. Treći način izrade je otapanje i disperzija polimera u organskom otapalu kao što je tetrahidrofuran (THF) te ugradnja u membranu. [22]

Prednost polimernih senzora je i njihova mogućnost minijaturizacije te fleksibilnost, vrlo korisna karakteristika za izradu nosivih senzora. Međutim imaju još uvijek nekoliko nedostataka kao što su osjetljivost na plinove i svjetlo te akumulacija vodenog sloja. [22]

#### **2.5.4.3. Elektrode od ugljikovih materijala**

Materijali od ugljika za izradu čvrstofaznih elektroda koriste se zbog svoje velike provodnosti te visoke kemijske i temperaturne osjetljivosti. [22] Kao nosač aktivne tvari koristi se hidrofobni grafitni prah smješten u teflonskoj cijevi. U njega je utisnut metalni vodič koji služi kao električni kontakt. [6] Efikasnost u prijenosu elektrona i iona rezultat je velike kontaktne površine. Ona se postiže direktnom ugradnjom ion selektivne membrane na sloj ugljika što rezultira miješanom električnom i ionskom vodljivošću. [19] Danas se sve više koriste ugljikove nanocijevi kao i grafen te fuleren.



**Slika 11.** Shematski prikaz ugljikove nanocjevčice [11]

## **2.6. Inkjet ispis**

Inkjet ispis je tehnika kojom se određena količina tekuće tinte iz mlaznice printera deponira na podlogu, odnosno supstrat, tvoreći željeni oblik. Uklanjanje tekuće komponente nakon ispisa provodi se evaporacijom otapala ili procesom kristalizacije, a često i postupcima sinteriranja i žarenja pri povišenoj temperaturi. Za razliku od drugih vrsta ispisa, inkjet ispis je potpuno digitalna i beskontaktna metoda i kao takva ima brojne prednosti. Minimalni višak materijala rezultat je preciznog rada printera što ujedno znači i niski trošak proizvodnje. Uz jednostavnu upotrebu predmet je zanimanja za primjenu u industriji ali i znanosti. Ispis se provodi na dva načina: kontinuirano i po principu kapljica na zahtjev (eng. *Drop-on-Demand*, DOD). [23]

### **2.6.1. Kontinuirani i *Drop-on-demand* inkjet ispis**

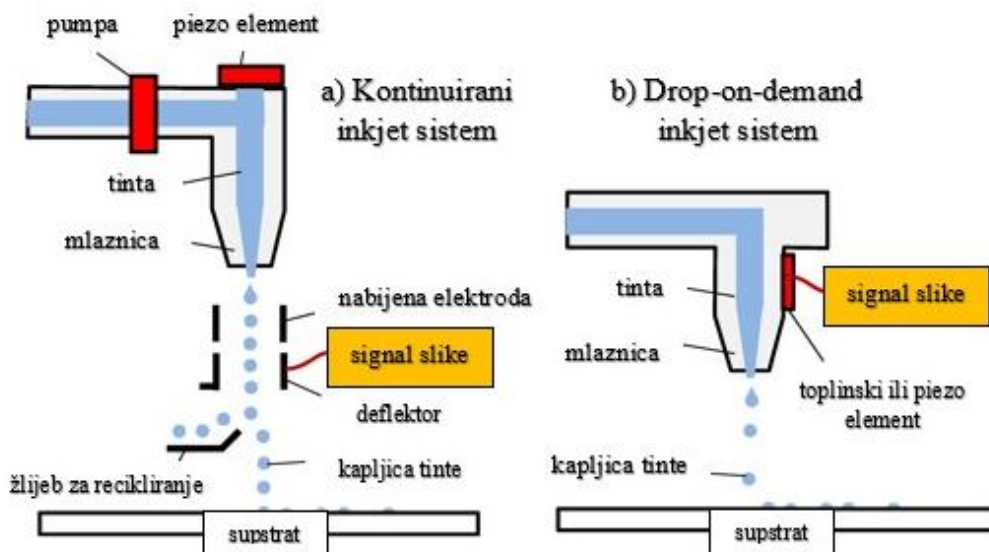
Kontinuirani ispis se odnosi na mlaz tinte koji neprestano teče iz mlaznice printera određenom putanjom. Dolazi do formacije kapljica zbog nestabilnosti mlaza i utjecaja površinske napetosti. Kapljice prolaze kroz električno polje te se električno nabijaju i usmjeravaju na dio podloge dok se one nenabijene vraćaju u uređaj i tako ponovno upotrebljavaju. Putanja mlaza ovisi o količini primijenjenog naboja. Ova tehnika se uglavnom koristi za printanje na tekstilu.[23]

Kod ispisa po principu kapljice na zahtjev kapljice nisu usmjerene iz jedne mlaznice. Takvi printeri se sastoje od tisuće mlaznica, a pozicija na podlozi ovisi o relativnom kretanju supstrata i mlaznica kao i njihovoj vrsti te vremenu izbacivanja tinte.[24] Potreban puls za izbacivanje nastaje



termalnom ili piezoelektričnom tehnologijom.. Kod termalne inkjet tehnologije grijači element unutar mlaznice grije tintu i stvara plinoviti mjehurić koji ju istiskuje ekspanzijom.[23] i [24] S obzirom da dolazi do isparavanja malog volumena tinte ona treba biti relativno hlapljiva zato se uglavnom kao otapalo koristi voda. Njegova prednost je jednostavnost i niska cijena ispisa. Piezoelektrični ispis primjenjuje napon na piezoelektrični kristal koji vibrira. Zbog promjene volumena nastaje tlačni val koji istiskuje tintu. Veličina i brzina kapljica može se regulirati promjenom napona. Češće se koristi jer nije ograničen vrstom otapala. [23]

S obzirom na vrstu kontrole DOD ispis ima dvije tehnike *drop-on-position* (DOP) i *print-on-fly* (POF). Potpuna kontrola nad brojem kapljica i točnim položajem na podlozi karakteristika je DOP tehnike. Ispisuje se kap po kap mlaznicama koje su stacionarne kao i držač podloge. POF tehnikom uzorak se ispisuje kontinuirano dok nije dovršen, nema mogućnosti za kontrolu, a držač je nestacionaran. [23]



**Slika 12.** a) Kontinuirani inkjet ispis b) Inkjet ispis po principu kapljica na zahtjev

(preuzeto sa: [https://www.mdpi.com/micromachines/micromachines-08-00194/article\\_deploy/html/images/micromachines-08-00194-g001-550.jpg](https://www.mdpi.com/micromachines/micromachines-08-00194/article_deploy/html/images/micromachines-08-00194-g001-550.jpg) 10.09.2020.)

### 2.6.2. Zahtjevi inkjet ispisa

Prije ispisa potrebno je definirati određene parametre kao što su viskoznost tinte, površinska napetost i gustoća. Ova svojstva tinte utječu na veličinu i oblik kapljica kao i na samu kvalitetu ispisa. Viskoznost utječe na brzinu ispisa i mora biti dovoljno niska kako bi tinta izlazila bez otpora te da ne bi došlo do začepjenja mlaznice. Obično iznosi između 1 do 30 mPas. Površinska napetost treba biti dovoljno visoka da se sprječi neželjeno kapanje s mlaznice ali dovoljno visoka da se kapljice odvoje od nje. Vrijednost površinske napetosti je u rasponu od 25 do 40 mNm<sup>-1</sup>. Efekt ovih svojstava može se procijeniti bezdimenzijskim veličinama: Reynolds (Re), Weber (We) i Ohnesorge (Oh). [25] i [26] Koncentracija čestica u otapalu treba biti takva da se dobiju tanke homogene linije. Limitirane su veličinom kapljica na koje, osim ranije navedenih svojstava, utječe i promjer mlaznice. Moguća je izrada manjih mlaznica no taj proces je složen i skup, a postoji opasnost i od začepjenja. [27]

Za kvalitetan ispis važan je i odnos supstrata i tinte na što primarno utječe vlaženje tinte. Određeno je kontaktnim kutom između kapljice i supstrata koji se može mjeriti goniometrom. [25] Adhezija ovisi i o morfološkim i kemijskim svojstvima, a poboljšava se kemijskim i fizikalnim tretiranjem površine supstrata. [23]

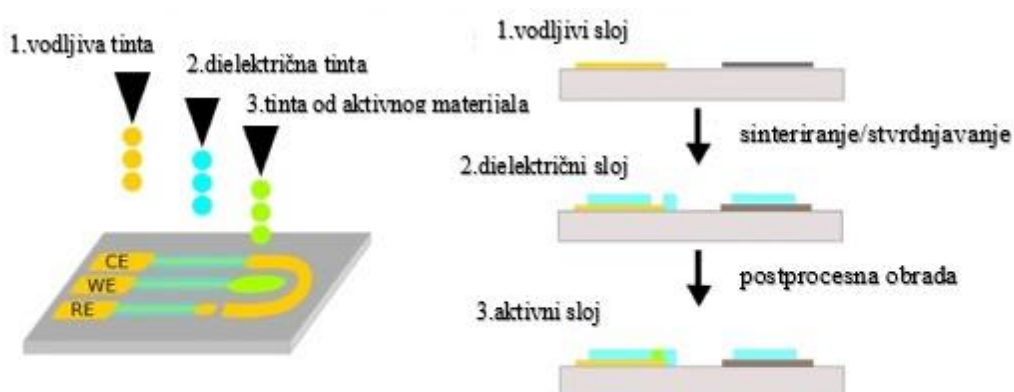
Svojstva tinte bitan su faktor koji utječe na konačan proizvod stoga je odabir odgovarajućih vodljivih materijala ključan za inkjet ispis. Pozornost se mora obratiti i na vrstu otapala koje ne smije biti toksično i ekološki neprihvatljivo. Tinte koje su na vodenoj bazi, imaju niže temperature sinteriranja a ujedno i jeftine su one od vodljivih polimera. [26] Koriste se PEDOT, polianilini, polipiroli, vodljivi kompoziti kao što su polianilini s ugljikovim nanocjevčicama ili grafenom te vodljive ugljikove paste. Nedostaci ovih materijala su kemijska, električna i toplinska nestabilnost stoga se sve više koriste tinte od srebra, zlata, bakra i aluminijske koje odlikuje visoka električna vodljivost i stabilnost. [23] Bez obzira na vrstu tinte, otapalo kao i ostali aditivi moraju biti uklonjeni nakon ispisa hlapljenjem ili složenijim procesima sinteriranja i polimerizacije. [26]

Prilikom stvrdnjavanja koje karakterizira smanjenje volumena zbog hlapljenja otapala može doći do tzv. "Coffee stain" efekta. Na rubovima kapljice prisutna je veća koncentracija otopljenih tvari koja ostavlja kružni otisak. Može se spriječiti npr. printanjem na Teflonu koristeći otapalo sa visokim vrelištem i niskom površinskom napetošću. Inkjet ispisani metali zahtijevaju postprocesnu obradu. Kako bi se osigurala kontinuirana vodljivost potrebno je provesti sinteriranje koje također pomaže mehaničkoj adheziji. To je posebno važno kod nanočestica da bi nastale veze između susjednih čestica i time stvorile visokovodljivi film. Najčešće se provodi sinteriranje zagrijavanjem, ali se koriste i druge metode kao što su mikrovalovi, plazma i laseri. [25]

### 2.6.3. Inkjet printani senzori

Inkjet ispis kao potpuno digitalna tehnika ima prednost nad ostalim. Koristi vrlo malo materijala što omogućuje formaciju slojeva tanjih od 1  $\mu\text{m}$  i to samo gdje su potrebni, a to ujedno znači i uštedu. Ove karakteristike čine inkjet ispis vrlo pogodnim za izradu senzora.

Princip je sličan kao i kod drugih adicijskih tehnika gdje se slojevi vodljivog i dielektričnog materijala slažu na supstrat. Kao vodljivi materijali za izradu elektrokemijskih senzora najčešće se koriste oni na bazi srebra i zlata, ugljikovi nanomaterijali, grafen i vodljivi polimeri. Dielektrični materijali koji služe za zaštitu vodljivog sloja kao i za definiranje aktivnih područja elektrode najčešće su polimeri kao što je poliamična kiselina ili SU-8. Aktivni sloj se može sastojati od vodljivih polimera i enzima. Inkjet ispis se najčešće provodi na fleksibilnim supstratima kao što su PEN, PET, poliimid Kapton® i papir, ali se mogu upotrebljavati i staklo, silicij pa čak i 3D strukture. [26]



**Slika 13.** Izrada elektrokemijskog senzora inkjet ispisom [26]

Potpuno isprintani inkjet senzori nisu uobičajeni zbog poteškoća u ispisu osjetilnog djela senzora zato se uglavnom koristi u kombinaciji s drugim tehnikama. Unatoč tomu izrađeni su senzori za detekciju antioksidansa gdje su i vodljivi i dielektrični i osjetilni dijelovi isprintani inkjet tehnikom [26]

Kod jednostavnih senzora vodljivi materijal je ujedno i osjetilni. Izrađeni su senzor za askorbinsku kiselinu koristeći ugljične nanocjevčice, senzor za detekciju klora u svrhu kontrole vode u bazenima koristeći srebrne elektrode te kisikov senzor od zlatnih mikroelektroda.

Ispisana je i elektroda u četiri sloja od četiri različita materijala na plastičnom supstratu. Tinta od srebrnih nanočestica je korištena kao električni spoj na koji su isprintani vodljivi slojevi elektrode od zlata i ugljika dok je dielektrični sloj od poliamidne tinte. Posebno zanimljiv je sloj od nanočestica polistirena koji se može modificirati za biosenzorsku primjenu. [26]

Nanočestice od organskih spojeva se mogu koristiti kao organski aktivni materijali dispergirani u vodenim otopinama. Primjenjuju se u industriji hrane i lijekova, kozmetike ali se koriste i u katalitičkim procesima. PANI kao vodljivi polimer se ne otapa u vodi i mnogim uobičajenim organskim otapalima. Problem se rješava dodavanjem dodecilbenzensulfonske kiseline (DBSA) koja sprječava agregaciju, a omogućava otapanje u vodi. Izrađen je amperometrijski senzor za amonijak koristeći inkjet printani sloj dodekilbenzen sulfonata (DBSA) dopiranog s PANI nanočesticama na ugljikovu elektrodu. Odziv senzora kao funkcija debljine sloja istražena je printanjem jednog do četiri PANI sloja, a osjetljivost je ispitana koristeći različite koncentracije amonijaka. [27] i [28]

Razvijen je i senzor od niza mikroelektroda (eng. *micro-electrode array (MEA) sensors*) kao jeftina učinkovitija solucija u kontroli vode i otpadnih voda koristeći inkjet ispis. Isprintano je mnoštvo milimetarskih elektroda na fleksibilnom filmu kako bi se istovremeno motrilo više parametara. Četiri različita senzora na istom filmu mjere četiri različita parametra: temperaturu, vodljivost, otopljeni kisik i pH čime je postignuta autokorekcija ciljanih parametara te smanjenje mjernih pogrešaka. Svaki MEA senzor se sastoji od tri sloja: supstrata (od Kapton filma), elektrode i vodootpornog sloja, a svaka elektroda je isprintana od druge vrste tinte. Daljnji provedeni testovi su pokazali visoku preciznost i osjetljivost kao i brzi odziv. Uranjanjem senzora u otpadne vode i blato kroz četiri tjedna testirana su svojstva površine. Rezultat je pokazao netaknutu strukturu i visoku mehaničku stabilnost. [29]

Poli(3,4-etilendioksitiofen) pilistiren sulfonat (PEDOT:PSS) zbog visoke provodljivosti i optičke transparentije često se koristi za izradu elektrokemijskih i optičkih senzora. Također je topljiv u vodi stoga je komercijalno upotrebljiv. Koristeći ovaj vodljivi polimer napravljeni su brojni senzori kao što su amperometrijski enzimski senzori na modificiranom termalnom inkjet printeru i CO<sub>2</sub> senzori od zlatnih elektroda presvučeni PEDOT:PSS aktivnim slojem. [28]

## 2.7. Inkjet ispisane ion-selektivne i referentne elektrode

### 2.7.1. pH senzori

#### 2.7.1.1. pH senzor na bazi nanočestica IrO<sub>x</sub>

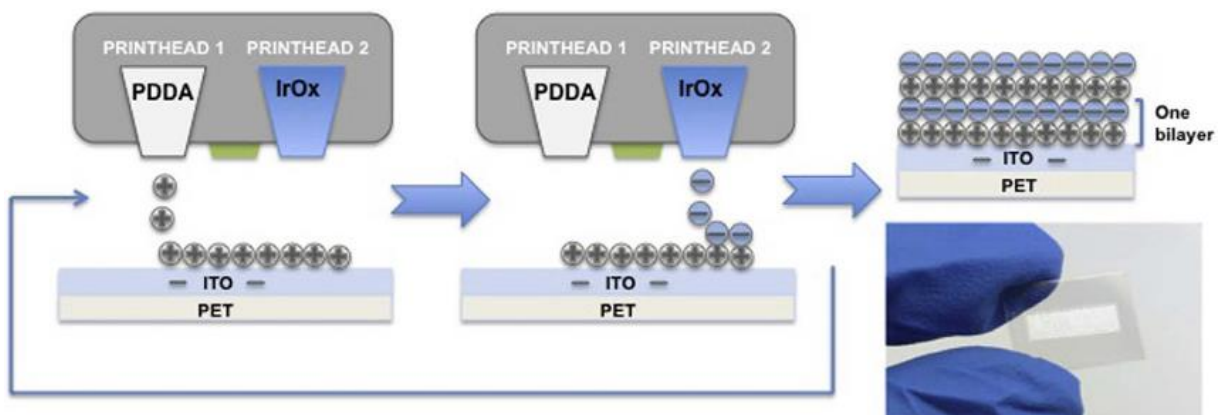
Jović i suradnici predstavili su izradu pouzdanog i osjetljivog pH senzora na bazi nanočestica iridij oksida (IrO<sub>x</sub>) i poli(dialildimetilamonij) polimernih slojeva u radu *Large-Scale Layer-By-Layer Inkjet Printing Of Flexible Iridium-Oxide Based Ph Sensors* 2017. godine sloj po sloj inkjet ispisom (eng. *layer-by-layer inkjet printing*, LbL IJP). Takva vrsta ispisa omogućila je kontrolu nad brojem isprintanih dvosloja odnosno brzu optimizaciju senzora. Mjereni su potencijali za procjenu pH osjetljivosti, vremena odziva i ponovljivosti pH elektroda, koje pokazuju brz, linearni i gotovo Nernstov pH odziv. Mala vrijednost relativne standardne devijacije za pet različitih elektroda ukazuje na veliku reproducibilnost procesa inkjet ispisa stoga su ovakvi potenciometrijski senzori potencijalno pogodni za reproducibilnu masovnu proizvodnju.

PDDA polimerna tinta pripremljena je razrjeđivanjem vodene otopine poli(dialildimetilamonijaklorida) s izopropanolom, u omjeru 3:1, radi snižavanja površinske napetosti sa 72 mN/m na 30 mN/m. Viskoznost tinte izmjerena je viskozimetrom te iznosi 2,4 mPa, a mjerenjem raspodjele čestica ustanovljeno je da su sve veličine ispod 1 nm. Sinteza IrO<sub>x</sub> nanočestica provedena je otapanjem K<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> i tri-natrijcitrate dihidrata u destiliranoj vodi s dodatkom NaOH za stabilizaciju pH na 7,5. Daljnjim postupcima zagrijavanja u uljnoj kupki i dodavanja NaOH nastala koloidna otopina IrO<sub>x</sub> nanočestica se hladila do sobne temperature zatim je dijalizirana u destiliranoj vodi kroz dva dana te naposljetku koncentrirana rotacijskim isparivačem do koncentracije od 31 mM. Tinta iridij oksida pripremljena je miješanjem sintetiziranih IrO<sub>x</sub> nanočestica s izopropanolom u omjeru 1:1 s viskoznošću od 2,8 mPas i površinskom napetosti od 22 mN/m,. Kako ne bi došlo do začepjenja veličina čestica u inkjet tinti trebala bi biti najmanje dva reda veličine manja od promjera mlaznice. Karakterizacija nanočestica IrO<sub>x</sub> je pokazala da je njihova sinteza proizvela usku raspodjelu čestica promjera oko 10 nm. Obje vrste tinte su pokazale homogenost i veliku stabilnost tijekom mjerenja.

pH senzori su izrađeni pomoću X-Serie CeraPrinter s tri paralelne piezoelktrične DOD glave printera od kojih svaka ima 256 mlaznica. LbL ispis je postignut naizmjeničnom depozicijom PDDA i IrO<sub>x</sub> tinte iz jedne QS-256 ispisne glave i jednokratnog spremnika na supstrat od polietilen

tereftalata presvučen indij kositar oksidom (ITO/PET). Prethodno je supstrat očišćen acetonom, uronjen u NaOH i tretiran kisikovom plazmom. Interakcija tinte i supstrata utječe na prijanjanje tinte na supstrat i vlaženje, a ovisi o površinskoj napetosti tinte, površinskoj energiji supstrata i hrapavosti površine. Iz tog razloga provodi se spomenuto tretiranje plazmom jer povećava površinsku energiju supstrata poboljšavajući vlaženje PDDA tinte. Dizajn senzora je kreiran sa softverom CeraSlice. Prethodno su optimizirani parametri uključujući temperaturu supstrata za brzo sušenje tinte, međusobnu udaljenost kapljica i visinu glave printera.

Prvi korak LbL inkjet ispisa je depozicija pozitivno nabijenog PDDA polimera na negativno nabijeni ITO/PET supstrat. Nakon isparavanja otapala iz tinte formiran je film pozitivno nabijenog polimera na supstratu. U drugom koraku deponirane su negativno nabijene IrO<sub>x</sub> nanočestice te nakon sušenja i obnavljanja negativnog naboja postignuta je formacija prvog dvosloja. Proces je ponovljen dok se ne formira željeni broj slojeva, u ovom slučaju njih pet.



**Slika 14.** Proces ispisa PDDA-IrO<sub>x</sub> dvosloja. Završni izgled pH elektrode s 5 dvosloja [30]

Konstruiran je troelektrodni sustav za cikličku voltametriju koristeći inkjet isprintanu ITO/PET elektrodu s modificiranim 1-5 PDDA-IrO<sub>x</sub> dvoslojima kao radnu elektroda, žicu od platine kao protuelektrodu i Ag/AgCl kao referentnu elektrodu. Površina svih elektroda iznosi ~ 0,54 cm<sup>2</sup>.

pH osjetilni mehanizam temelji se na pH ovisnom redoks procesu koji se odvija na površini IrO<sub>x</sub> nanočestica. Kontinuirano je mjereno potencijal otvorenog kruga s 1 do 5 dvosloja kao funkcija pH odziva za različite otopine pufera u pH rasponu od 3 do 11 te su pokazale brz linearan odziv te stabilnost nakon 2-3 sekunde. Pokazano je da se povišenjem broja dvosloja smanjuje nestabilnost potencijala. Kako bi se u potpunosti procijenila reproducibilnost i osjetljivost mjerena je ovisnost

potencijala o pH za pet različitih elektroda iz iste isprintane serije u odnosu na Ag/AgCl referentnu elektrodu pri dva protokola: iz kiseline u bazu te iz baze u kiselinu, automatskim uranjanjem elektroda u otopinu pufera (pH 3, 5, 7, 9 i 11 i obrnuto). Prosječna osjetljivost za pet elektroda iznosi 58,4 mV/pH sa relativnim standardnim odstupanjem od 0,6% što potvrđuje odličnu reproducibilnost. Nestabilnost potencijala od 0-10 mV ukazuje na dobru kvalitetu filma i redoks stabilnost s brzim odzivom od 2-3 sekunde. Glavni izvor nestabilnosti pH elektroda na bazi iridij oksida je otopljen kisik, no LbL IJP iridij oksid filmovi ne pokazuju nestabilnost u prisutnosti kisika u otopini kao ni zbog miješanja otopine tijekom mjerenja. Povećanje nestabilnosti se uočava kod mjerenja u dužim vremenskim periodima što sugerira korištenje ovakvih senzora kod kratkotrajnih mjerenja ili kao jednokratnih senzora s izvrsnom reproducibilnosti. [30]

#### 2.7.1.2. pH senzor na bazi paladija

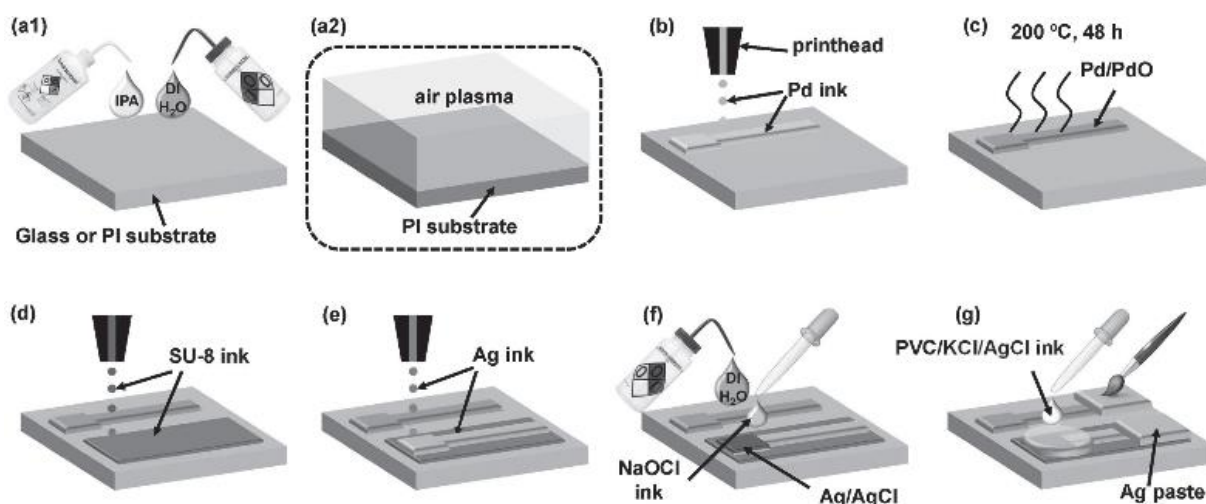
Qin i suradnici u svom radu *Inkjet Printing of a Highly Loaded Palladium Ink for Integrated, Low-Cost pH Sensors* 2016. godine predstavili su proces inkjet ispisa tankog filma paladija kao radne elektrode te čvrste referentne elektrode za integrirani pH senzor.

Inkjet ispis proveden je piezoelektričnim drop-on-demand printerom. Pd tinta je pripravljena razrjeđivanjem prethodno napravljene Pd otopine kako ne bi došlo do poteškoća u printanju i začepljenja. Viskoznost i površinska napetost je prilagođena dodatkom 20%-tnog toluena (PhMe) za formaciju Pd-PhMe tinte te 20%-tnog izobutil benzena za formiranje Pd-IBB tinte. Uspoređena je adhezija isprintanih tinta: prethodno pripravljene otopine Pd, Pd-PhMe i Pd-IBB na staklenom i poliimidnom (PI), prethodno očišćenom (izopropanol, destilirana voda) i osušenom, supstratu. Sve tri su pokazale dobro vlaženje na staklenom supstratu dok su na poliimidnom pokazale izrazito loše zbog niske površinske energije stoga je tretirana zračnom plazmom. Provedena je termoliza i Pd-PhMe i Pd-IBB u dva koraka. Termolizom Pd-PhMe postignut je homogeni Pd film s niskom otpornošću. Kod Pd-IBB došlo je do stvaranja hrapavog sloja što je indikacija viška otapala u tinti. Zbog sporog hlapljenja proces se pokazao neučinkovitim stoga Pd-IBB nije daljnje korišten u ispitivanjima. Na homogenost sloja utječe i neželjeni "coffee-stain" efekt. Problem se rješava povećanjem udjela metala u tintama s visokim vrelištem te povećanjem temperature supstrata. Zbog velikog udjela paladija u tinti ovaj efekt nije bio vidljiv. Da bi se žarenjem isprintanog Pd filma povećala vodljivost, rezultirajući sloj paladijevog oksida (PdO) mora imati nisku koncentraciju odnosno mora biti tanak stoga se predlaže prethodno izvedena termoliza u uvjetima

inertne atmosfere npr. argona. PdO film upotrebljen je kao osjetilni sloj pH senzora dok je vodljivi Pd sloj korišten kao elektronski vodič. Bifunkcionalna elektroda je izrađena površine 10 mm<sup>2</sup> i debljine 100 nm za optimalnu osjetljivost i vrijeme odziva.

Proces integracije započet je inkjet ispisom SU-8 tinte, pripremljene razrjeđivanjem prethodno pripremljenog SU-8 propilen glikol monometil eter acetatom, kraj Pd/PdO elektrode te stvrđnjavanjem. S obzirom da dobro prijanja i na staklo i na PI koristi se kao adheziv naknadno isprintane Ag referentne elektrode i supstrata. Ag sloj isprintan je od tinte sa srebrnim nanočesticama na SU-8 sloj. Za kloriranje Ag sloja upotrebljena je NaOCl tinta prethodno razrjeđena destiliranom vodom. Zbog nemogućnosti inkjet printanja nanešena je kapaljkom te isprana destiliranom vodom nakon 30 sekundi. Rezultat je Ag/AgCl referentna elektroda.

Formulirana je tinta za čvrsti elektrolit otapanjem 2%-tnog PVC-a u KCl-AgCl zasićenom cikloheksanonu. Također zbog nemogućnosti printanja je nanešena kapaljkom na Ag/AgCl elektrodu formirajući debeli elektrolitni sloj. Konačno Ag pasta je ručno nanešena i žarena u svrhu električnog kontakta. Prije upotrebe pH senzor je kondicioniran u 1M KCl.



**Slika 15.** Proces izrade pH integriranog senzora [31]

Uspoređivani su vrijeme odziva, osjetljivost, pomak potencijala i stabilnost radne Pd/PdO elektrode, referentne Ag/AgCl elektrode i komercijalne referentne elektrode na staklenom i PI supstratu. Rezultati pokazuju da vrijeme odziva integriranog senzora u otopinama pufera u rasponu pH od 4 do 10 na staklenom supstratu i PI supstratu iznosi 11 odnosno 6 sekundi što se objašnjava različitom morfologijom supstrata. Mjeren je i potencijal otvorenog kruga u ovisnosti o pH te je pokazano da je osjetljivost senzora skoro jednaka onoj Pd/PdO elektrode s obzirom da je potencijal



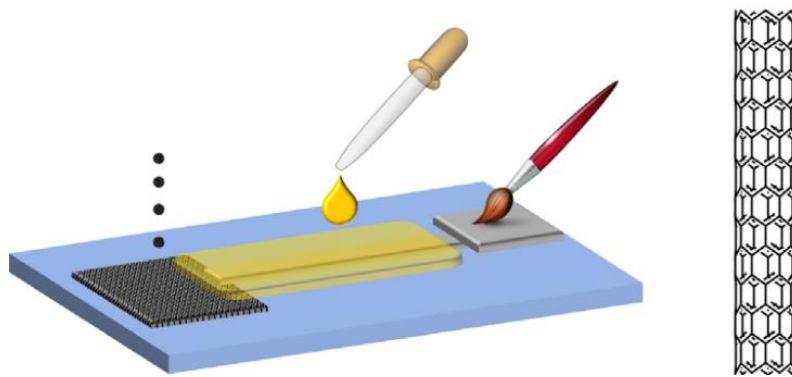
referentne elektrode stalan, te na staklenom supstratu iznosi  $60,6 \pm 0,1$  mV/pH dok na PI supstratu  $57 \pm 0,6$  mV/pH. Naime dulje vrijeme potrebno za raspad Pd tinte na PI supstratu uzrokovalo je tanji sloj time i manju osjetljivost. Pomak potencijala kod radne elektrode na staklenom supstratu iznosio je i 1 mV/h, a kod referentne -0,6 mV/h, s ukupnim pomakom potencijala senzora od 1,6 mV/h. Na PI supstratu zbog bolje adhezije paladija ukupni pomak senzora iznosi 0,6 mV/h. Osjetljivost senzora na staklu je 63,6 mV/pH, a na PI supstratu 60,2 mV/pH, a razlika je objašnjena različitim debljinama slojeva.

Izvedba senzora je testirana i s realnim uzorcima; Pd/PdO i Ag/AgCl elektrode su spojene s multimetrom da bi se izmjerila pH vrijednost osam različitih uzoraka vode. U svim slučajevima razlika između izračunate pH vrijednosti (koristeći mjereni potencijal) pomoću isprintanog integriranog senzora i komercionalnog pH metra su iznosile manje od 2%. Time je potvrđena mogućnost izrade preciznih, jednostavnih i jeftinih pH osjetilnih sustava s inkorporiranim inkjet isprintanim sensorima razvijenim u ovoj studiji.[31]

### 2.7.1.3. pH senzor na bazi ugljikovih nanočestica

U svom radu *Inkjet-Printed Bifunctional Carbon Nanotubes For Ph Sensing* iz 2016. godine Qin i suradnici predstavili su inkjet ispis ugljikovih nanocjevčica kao pH i elektron vodljivi sloj. Isprintane elektrode na staklenom supstratu pokazuju reproducibilnu pH osjetljivost od 48,1 mV/pH s prosječnim vremenom odziva od 7 sekundi i malom histerezom od 4mV. Slični rezultati dobiveni su i na fleksibilnom polimernom supstratu. Izrađen sustav pruža isplativo rješenje za buduća elektrokemijska mjerenja.

Inkjet ispis *single wall* ugljikovih nanočestica (SWCNT) proveden je na drop-on-demand piezoelektričnom printeru. SWCNT tinta je tretirana sa sumpornom ili dušičnom kiselinom uz fluks kako bi se proizvele karboksilne skupine (-COOH). Prije ispisa je filtrirana i tretirana ultrazvučnim valovima. SWCNT tinta površine 10mm x 10mm je inkjet ispisana na supstrate od stakla, polietersulfona (PES) i polimernog tekućeg kristala (LCP) te žarena na vrućoj ploči. Srebrna (Ag) pasta je ručno premazana kao električni kontakt na koji je ručno nanesen sloj polidimetilsiloksana (PDMS) za enkapsulaciju.



**Slika 16.** Proces izrade SWCNT pH elektrode [32]

Istraživana je veza između debljine nanešenog SWCNT sloja i električne otpornosti. Pokazano je da je printanjem 5 slojeva postignuta otpornost od oko  $1\text{M}\Omega$  zbog tankog sloja elektrode i nepovezane SWCNT mreže. Printanjem 20 slojeva mogu se uočiti mnogobrojne nanopraznine koje iako imaju veliku efektivnu površinu smanjuju elektronsku vodljivost. Kod optimalnih 200 slojeva nanopraznine su popunjene, SWCNT mreža spojena te je otpornost iznosila oko  $700\text{ k}\Omega$  (debljine  $700\text{ nm}$ ). Daljnjim povećanjem slojeva nije se znatno promjenila debljina tj smanjila otpornost.

Mjeren je potencijal otvorenog kruga SWCNT elektrode debljine  $700\text{ nm}$  s Ag/AgCl referentnom elektrodom. Rezultati pokazuju da se potencijal smanjio povećanjem pH otopine u pH rasponu od 3 do 11. Ovakvo ponašanje se pridaje dopiranju/dedopiranju SWCNT elektrode sa  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$  ionima blizu njene površine u otopinama. U kiselim otopinama dolazi do dopiranja p-tipa  $\text{H}_3\text{O}^+$  ionima, Fermijev nivo SWCNT-a se snižava i dolazi do povećanja potencijala. U alkalnim otopinama dolazi do dedopiranja  $\text{OH}^-$  ionima, Fermijev nivo se povisuje, a potencijal snižava. Prosječni vremenski odziv je 7 sekundi što potvrđuje mogućnost mjerenja u realnom vremenu, a histereza u sponom pH rasponu je  $4\text{mV}$ .

Kalibracijska krivulja SWCNT elektrode debljine  $700\text{ nm}$  pokazala je odziv od  $48,1\text{ mV/pH}$  što se pripisuje  $-\text{COOH}$  karboksilnim skupinama na SWCNT površini. Kod promjene pH otopine  $-\text{COOH}/-\text{COO}^-$  se protonira/deprotonira pri čemu se smanjuje koncentracija  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$  koji sudjeluju u procesu dopiranja/dedopiranja za 20%. Prema Nernstovoj jednadžbi time osjetljivost iznosi  $47,3\text{ mV/pH}$  što se slaže sa eksperimentalnom vrijednosti. Unatoč tome izvedba elektrode je vrlo reproducibilna. Standardna devijacija iznosi oko  $0,4\text{ mV/pH}$  za 12 mjerenih ciklusa (pH 3-11). Osjetljivost tanjih slojeva pokazala je nižu osjetljivost uzrokovanu većom otpornosti elektroda.

Istražena je i izvedba SWCNT elektrode na različitim supstratima: PES i LCP na staklenom nosaču. Dobivena pH osjetljivost za PES je iznosila  $45,7 \pm 70,5$  mV/pH te  $46,1 \pm 70,8$  mV/pH za LCP time je pokazano da supstrat ima minimalan utjecaj na osjetljivost. [32]

#### 2.7.1.4. pH integrirani senzor

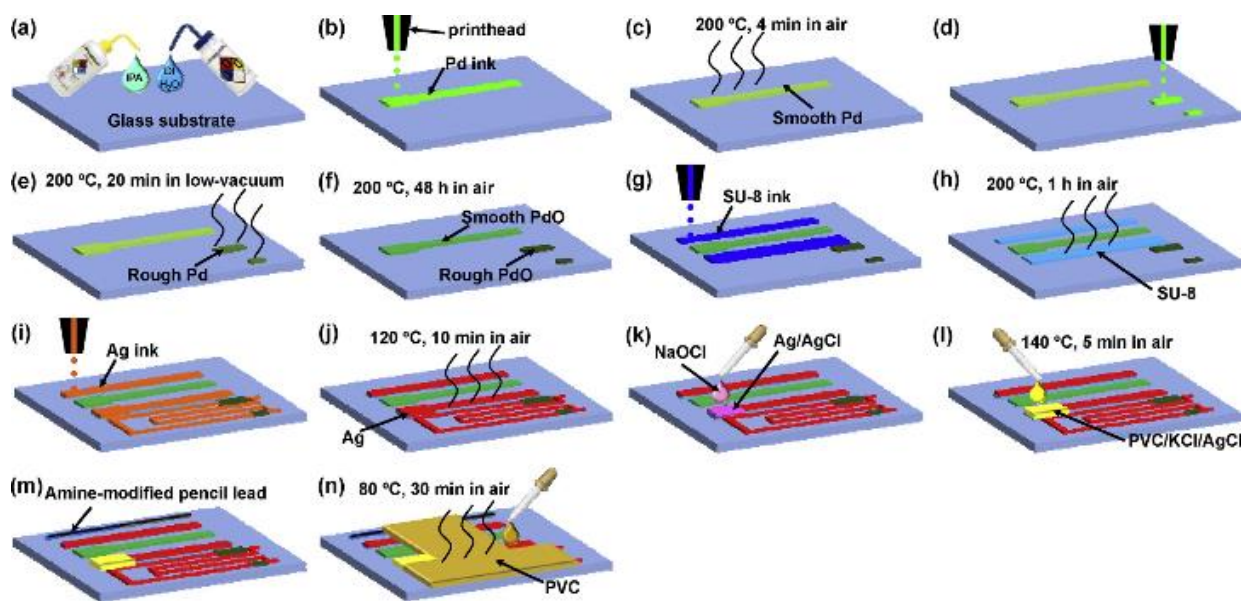
U svom radu *Integrated water quality monitoring system with pH, free chlorine, and temperature sensors* iz 2017. godine Qin i suradnici predstavili su integrirani osjetilni sustav za mjerenje pH, slobodnog klora i temperature na staklenom supstratu. Potenciometrijski pH senzor pokazuje visoku osjetljivost od 60,6 mV/pH i brzi odziv od 15 sekundi. Temperaturni senzor izveden kao Wheatstonov most ima trenutni odziv od 3,35 mV/°C prema promjeni temperature. Senzor za slobodan klor ima stabilnu i reproducibilnu osjetljivost na hipoklorastu kiselinu od 342 nA/ppm, a jednostavan je za korištenje jer mu nije potreban potenciostat niti kalibracija. Ovakav osjetilni sustav omogućava nužnu kontrolu kvalitete vode na vrlo jednostavan način.

Senzori su integrirani na staklenom supstratu prethodno očišćenim izopropanolom i destiliranom vodom. pH senzor i senzor za mjerenje temperature izrađeni su inkjet ispisom dok se senzor za detekciju slobodnog klora temelji na elektrokemijski modificiranom grafitu. Prije upotrebe integrirani senzor je kondicioniran.

Tinta od paladija je pripravljena razrjeđivanjem prethodno pripravljene otopine paladija s 20%-tnim toluenom i ispisana koristeći piezoelektričan Dimatix DMP-2831 materials printer. Zagrijavana je na vrućoj ploči da bi nastao gladak film paladija. Tinta je ponovno printana i zagrijavana u niskovakumskoj komori kako bi se stvorio hrapavi film paladija te su oba filma oksidirana za formaciju paladij oksidnih (PdO) filmova. Gladak film je korišten kao radna elektroda u pH senzoru dok je grubi upotrebljen kao termistor s negativnim temperaturnim koeficijentom otpora u Wheatstonov-om mostu temperaturnog senzora.

SU-8 tinta je razrjeđena propilenglikolmonometileter acetatom, isprintana na stakleni supstrat za poboljšanje adhezije supstrata i naknadno isprintanog Ag filma te zagrijavana. Zatim je tinta od nanočestica srebra isprintana i sinterirana da bi formirala dva termistora s pozitivnim temperaturnim koeficijentom otpora temperaturnog senzora, Ag referentnu elektrodu pH senzora te Ag elektrodu senzora za detekciju slobodnog klora. Ag/AgCl sloj referentne elektrode je dobiven nakapavanjem 0,4%-tne otopine NaOCl na isprintanu Ag elektrodu i zatim ispran destiliranom vodom. Otopina čvrstog elektrolita referentne elektrode je pripravljena otapanjem 2%-tnog PVC-a u KCl-AgCl zasićenom cikloheksanonu. Nakapavanjem je presvučena na Ag/AgCl film i grijana da bi se formirao čvrsti sloj elektrolita.

Osjetilna elektroda senzora za slobodan klor je izrađena elektrokemijskom modifikacijom površine grafita. Napon od 1V je primijenjen između grafita i Ag/AgCl referentne elektrode. Otopina elektrolita sadrži otopinu NaCl u fosfatnom puferu i amonij karbamat za podešavanje pH. Središnji dio modificiranog grafita je postavljen na stakleni supstrat koristeći 2%-tnu PVC otopinu u cikloheksanonu kao adheziv. Otopina PVC-a je također korištena za pokrivanje cijelog temperaturnog senzora i isprintanih električnih spojeva pH elektrode i senzora za slobodan klor kao zaštitan vodootporni sloj. Nakon njegovog sušenja spojene su vodljive bakrene trake za električni kontakt.



**Slika 17.** Proces izrade integriranog pH senzora, senzora za slobodan klor i temperaturnog senzora [33]

Senzori su spojeni na *field-programmable gate array* (FPGA) ploču za analizu vodovodne vode, vode iz jezera i vode iz bazena i prikaz podataka. Očitavanja pH, slobodnog klora i temperature uspoređeni su s referentnim metodama. Za mjerenje pH korišten je komercijalan pH metar sa staklenom elektrodom kao referentni sustav, za detekciju slobodnog klora korišten je kolorimetrijski sustav na bazi dietil-p-fenilen diamina dok je za mjerenje temperature korišten termometar. Rezultati mjerenja izrađenog integriranog senzora su bliski onima referentnih metoda, s razlikom od 7%, 18% i 15% za pH, slobodni klor i temperaturu.

Razvijen sustav je jednostavan za upotrebu, visoko osjetljiv s brzim odzivom i novčano isplativ te može mjeriti uzorke vode s točnošću od >82%. Može se također koristiti za kontrolu drugih

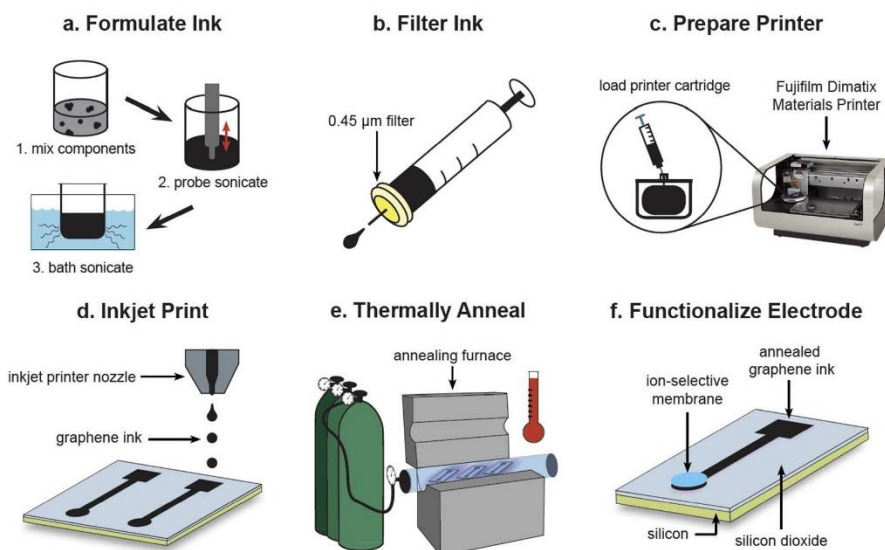
parametara kvalitete vode kao što su vodljivost, koncentracija teških metala, otopljeni kisik i bakterije. [33]

## 2.7.2. Kationi i anioni

### 2.7.2.1. Izrada $K^+$ ion selektivne elektrode

U svom radu *Enabling Inkjet Printed Graphene for Ion Selective Electrodes with Post-Print Thermal Annealing* iz 2017. godine He i suradnici predstavili su izradu ion selektivne elektrode (ISE) za kalij inkjet ispisom. Termalnim žarenjem u dušikovoj atmosferi postiže se visoka vodljivost inkjet elektrode od grafena. Dalje se funkcionalizira presvlačenjem PVC membranom, s valinomicinom kao ionoforom.

Tinta je formulirana od praha grafena dispergirano u otapalu (85% cikloheksanon / 15% terpineol) i stabilizirana s etil celulozom u ultrazvučnoj kupelji kao i sondama. Formulirana tinta viskoznosti 10 cP je inkjet isprintana pomoću *Dimatrix Materials* printera na temelju uzorka dizajniranog u programu AutoCAD. Definirani su uvjeti ispisa: brzina (8 m/s), temperatura mlaznice (60°C) i napon. 3 mL prethodno smješane tinte od grafena je stavljeno u printer i određen nominalan volumen kapljice od 10 pL. Printanje je provedeno na silicijevom supstratu debljine oko 15 cm (s 300 nm silicij oksida) smještenog na ploči printera konstantne temperature od 60°C, a ukupna debljina isprintanog sloja grafena izmjerena je na 3,5 μm. Kako bi se povećala vodljivost i osjetljivost nastale grafenske elektrode provodi se žarenje u peći kroz sat vremena pri različitim temperaturama u dušikovoj atmosferi da ne bi došlo do oksidacije. Na kraju se elektroda presvlači ion selektivnim koktelom otopljenim u tetrahidrofuranu s valinomicinom kao ionoforom kako bi se završio proces izrade kalij ion selektivne elektrode.



**Slika 18.** Proces izrade IPG kalij ISE [34]

Eksperimentalno je pokazano da se s rastućom temperaturom površinska otpornost nežarene IPG elektrode od  $52,8 \pm 7,4 \text{ M}\Omega/\text{sq}$  smanjuje na  $147,7 \pm 14,9 \text{ }\Omega/\text{sq}$  pri  $800^\circ\text{C}$  te se blago poveća na  $172,7 \pm 33,3 \text{ }\Omega/\text{sq}$  pri  $950^\circ\text{C}$ . Pretpostavlja se da je do značajnog smanjenja površinske otpornosti odnosno povećanja električne vodljivosti pri  $800^\circ\text{C}$  došlo zbog daljnje redukcije pahuljica grafen oksida, formacije kristala grafita i dopiranja dušikom što je potvrđeno daljnjim analizama.

Elektrokemijski ionski odziv na kalij IPG ion selektivne elektrode je mjereno u destiliranoj vodi, s različitim koncentracijama KCl otopina u usporedbi s Ag/AgCl referentnom elektrodom. Mjerenja nisu provedena s nežarenom elektrodom zbog nedovoljne električne vodljivosti. Pokazano je da s rastućom temperaturom žarenja IPG ISE senzori postižu nižu granicu detekcije (s  $22 \text{ }\mu\text{M}$  na  $7 \text{ }\mu\text{M}$  pri  $950^\circ\text{C}$ ) te povećanu osjetljivost (s  $48,6 \text{ mV}$  na  $57,6 \text{ mV}$ ). Kronopotenciometrijskim mjerenjem pokazano je da se nestabilnost senzora smanjila na  $8,6 \times 10^{-6} \text{ V/s}$  pri  $800^\circ\text{C}$ . Objašnjenje tomu je glađa površina pri višim temperaturama; smanjuje mogućnost spontanog nastanka vodenog sloja između ion selektivne membrane i IPG elektrode koji uzrokuje nestabilnost potencijala i visoke granice detekcije.

Na temelju prethodnih analiza za daljnju karakterizaciju uzeta je IPG ISE žarena na  $950^\circ\text{C}$ . Ova grafenska kalij ion selektivna elektroda pokazala je predviđen Nernstov odziv na KCl s osjetljivošću od  $57,6 \text{ mV/dec}$  u skladu s teorijom o polimernim membranama dopiranih valinomycinom kao kalij ionoforom. ISE je pokazala linearni odziv na koncentraciju  $\text{K}^+$  iona (na

logaritamskoj skali) u rasponu od 0,01mM do 10 mM. Mala standardna devijacija pokazala je pouzdanu i ponovljivu granicu detekcije od 7  $\mu$ M. Osjetilni odziv je skoro trenutčan i postiže stabilnost unutar 10 sekundi, a vrijeme odziva brže je od klasičnih ion selektivnih elektroda posebno pri nižim koncentracijama. Ponovljivost je testirana podlaganjem senzora uzastopnim promjenama koncentracije kalijevih iona od 1 mM, 10 mM i 100 mM u četiri ciklusa. Poboljšanje osjetljivosti na kalij pridaje se već ranije spomenutom smanjenju nastanka vodenog sloja kao i poroznosti grafena na višim temperaturama žarenja.

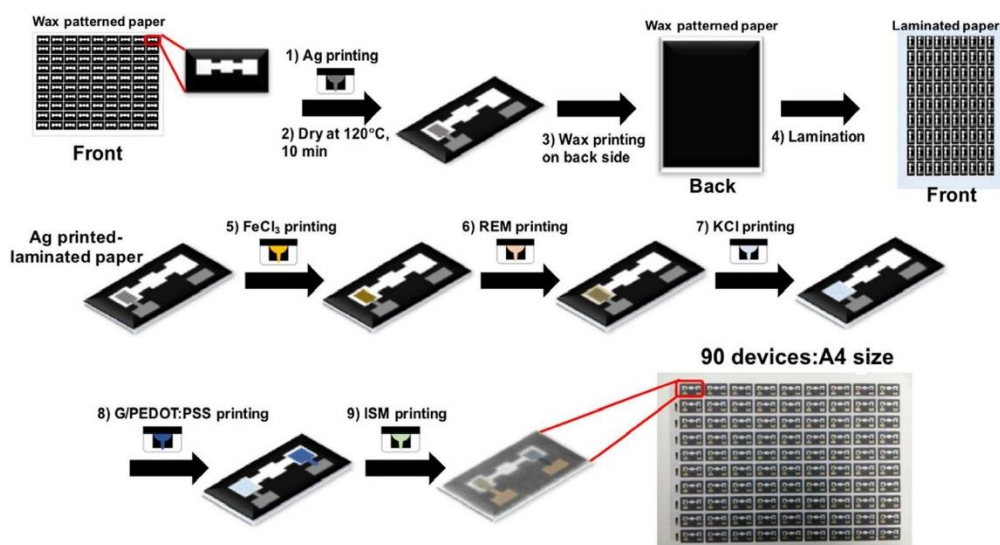
Testirana je i selektivnost elektrode na interferenciju iona koji se tipično nalaze u znoju. Koncentracija tih iona u destiliranoj vodi je povećana na koncentraciju istih u znoju dok je koncentracija kalija varirala u odnosu na fiziološku koncentraciju kalija u znoju raspona od 1 mM do 63 mM. Kalij ISE je pokazala Nernstov odziv sa osjetljivošću od 54,5 mV na povećanje koncentracije  $K^+$  iona za deset. Mala standardna devijacija osjetljivosti između analize otopine KCl-a i otopine KCl-a s dodanim ionima pokazala je da oba eksperimenta imaju visoku razinu ponovljivosti. Selektivnost je uglavnom određena sastavom membrane i na nju ne tječe direktno vrsta korištenog čvrstog kontakta. Dobiveni koeficijenti selektivnosti najčešće intereferirajućih iona ( $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) su usporedivi s onima kod drugih ISE s čvrstim kontaktom na bazi ugljika. Razvijena IPG ion selektivna elektroda ima i sposobnost mjerenja kalija u kompleksnoj sintetičkoj otopini znoja koja sadrži 33 metabolita, minerala i amino kiselina te pokazuje linearnu osjetljivost na kalij.

Na kraju se provela usporedba izvedbe s drugim ISE s čvrstim kontaktom. U usporedbi s elektrodama od fulerena i grafena na staklastom ugljiku izrađena elektroda ima nižu granicu detekcije kao i manju nestabilnost od elektroda s ugljikovim nanocjevčicama i grafena na staklastom ugljiku. Linearni odziv je u skladu s ostalim elektrodama na bazi ugljika.

Ispisana IPG ISE može detektirati fiziološko bitne koncentracije kalija u plazmi i serumu gdje koncentracije iznose između 3,1 i 4,6 mM odnosno 0,3 i 0,4 mM. Potencijano bi se mogle koristiti i za detekciju biljkama potrebnog kalija u tlu, gdje je u kili razrjeđene zemlje s dvije litre vode njegova koncentracija od 1,4 mM do 5,7 mM. Zbog mogućnosti printanja grafena na fleksibilne površine kao i detekcije kalija u znoju moguće ih je koristiti u nosivim sensorima za nadziranje razine kalija u znoju. Za sve navedene moguće primjene potrebno je provesti dodatna istraživanja. [34]

U svom radu *Fully Inkjet-Printed Paper-Based Potentiometric Ion-Sensing Devices* iz 2017. godine Ruecha i suradnici predstavili su izradu u potpunosti inkjet isprintanog jednokratnog i jeftinog čvrstofaznog senzora za potenciometrijsko određivanje  $\text{Na}^+$  ili  $\text{K}^+$  iona na papirnatom supstratu.

Dvoelektrodni sistem za potenciometrijsko mjerenje je izrađen koristeći drop-on-demand piezoelktrični Dimatix™ material printer sa spremnikom od 16 mlaznica od kojih je 7 upotrebjeno za inkjet ispis svih dijelova. Prethodno su definirani parametri ispisa. Tinta od srebrnih (Ag) nanočestica za referentnu elektrodu i spoj ion selektivne elektrode je isprintana na papir i sinterirana. Slijedilo je printanje voska i vruća laminacija dva lista laminacijskog filma s površinom od  $18 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$  izrezanom iz gornjeg lista za daljnje inkjet modificiranje. Zatim je isprintana svježe pripremljena  $10 \text{ mM FeCl}_3$  otopina te tinta referentne membrane (REM) na sloj Ag referentne elektrode kako bi se dobila pseudo srebro/srebrov klorid elektroda. AgCl sloj je nastao oksidacijom  $\text{FeCl}_3$  što se može vizualno potvrditi prelaskom boje iz srebrne u tamnu. Konačno  $3\text{M KCl}$  otopina je isprintana na referentnu elektrodu. Za izradu ion selektivne elektrode G/PEDOT:PSS tinta (prethodno pripremljena otapanjem grafen nanopraha u  $0,8\%$  PEDOT:PSS vodenoj otopini) je isprintana kao čvrsti kontakt na koji je isprintana tinta  $\text{Na}^+$  ili  $\text{K}^+$  ion selektivne membrane. Kao ionofor za  $\text{K}^+$  korišten je valinomicin, za  $\text{Na}^+$  upotrebljen je DD16C5, dok je otapalo za oba membranska koktela cikloheksanon.



**Slika 19.** Proces izrade potenciometrijskog uređaja na papirnatom supstratu [35]



Mjeren je otpor isprintanog čvrstog kontakta G/PEDOT:PSS ion selektivne elektrode i referentne Ag/AgCl elektrode na udaljenosti od 9 mm, deset individualno isprintanih elektroda koristeći digitalni multimetar.

Za sva mjerenja korišten je troelektrodni sustav s isprintanom G/PEDOT:PSS (ili PEDOT:PSS) elektrodom kao radnom, ugljikovom elektrodom na PVC supstratu kao protuelektrodom i konvencionalnom Ag/AgCl elektrodom kao referentnom. Za potenciometrijska mjerenja isprintana Ag elektroda je kao električni kontakt za ion selektivnu i referentnu elektrodu spojena s potenciostatom bakrenom žicom. 20  $\mu\text{L}$  uzorka je stavljeno na rezervoar za uzorke te su mjereni potencijali kroz 180 sekundi. Sva mjerenja sa natrijem i kalijem su izvedena koristeći standardne otopine NaCl i KCl. Za izradu kalibracijske krivulje 3 individualna senzora na bazi papira su korištena za svaku koncentraciju standardne otopine u koncentracijskom rasponu od  $10^{-6}$  do 1 M. Koeficijenti aktivnosti pojedinih iona procijenjeni su Debye-Hückel-ovom aproksimacijom dok su koeficijenti selektivnosti za  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  ione određeni metodom zasebnih otopina koristeći 0,1M otopinu kloridnih soli navedenih kationa.

PEDOT:PSS je korišten kao materijal za ion selektivnu elektrodu zbog kompatibilnosti s inkjet ispisom i dobrom vodljivošću međutim njegova hidrofilnost uzrokuje stvaranje neželjenog vodenog sloja koji smanjuje osjetljivost elektrode stoga se dodaje grafen. On povećava hidrofobnost sloja i time sprječava nastajanje vodenog sloja te doprinosi električnoj vodljivosti. Također se pokazalo mjerenjima da G/PEDOT:PSS elektrode daju bolju osjetljivost i vodljivost te nešto nižu donju granicu detekcije nego PEDOT:PSS elektrode.

Mjerenja su pokazala linearan odziv u rasponu od  $10^{-4}$  M i 1 M sa nagibom od 62,5 mV/dec za natrij te 62,9 mV/dec za kalij. Vrijednosti su bliske teoretskoj od 59,2 mV/dec prema Nernstovoj jednadžbi pri  $25^\circ\text{C}$ , ali pokazuju odziv viši od Nernstovog u svim drugim slučajevima što se objašnjava činjenicom da senzor na bazi papira nije prethodno kondicioniran.

Granica detekcije je procijenjena na 32  $\mu\text{M}$  za natrij te 101  $\mu\text{M}$  za kalij. Individualno inkjet ispisani senzori pokazuju vrlo dobru reproducibilnost sa vrijednostima nagiba i standardnog potencijala od  $62,5 \pm 2,1$  mV/dec i  $55,7 \pm 5,1$  mV za natrijeve senzore te  $62,9 \pm 1,1$  mV/dec i  $433,9 \pm 2,8$  mV za kalijeve senzore.

Selektivnost je procijenjena mjerenjem odziva potencijala zasebnih otopina za potencijalno interferirajuće ione:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  te  $\text{NH}_4^+$ . Senzor pokazuje zanemariv odziv

za sve interferirajuće ione do koncentracije od 10mM dok je primijećeno povećanje pri 100 mM i višim koncentracijama. Rezultati su pokazali da selektivnost senzora na bazi papira nije toliko visoka kao kod konvencionalnih ISE s istim ionoforima. Uzrok nije još uvijek točno poznat ali se pretpostavlja da je razlog celulozni papir koji nije potpuno kemijski inertan supstrat.

Konačno je testirana izvedba senzora s realnim uzorkom mjerenjem koncentracije Na<sup>+</sup> i K<sup>+</sup> iona u ljudskom urinu. Uzorci su razrijeđeni destiliranom vodom u omjeru 1:1 i mjereni individualnim sensorima kako bi se spriječila interferencija iona. Rezultati su uspoređeni s komercijalnim Na<sup>+</sup> i K<sup>+</sup> sensorima te je pokazano da se izmjerene koncentracije značajno ne razlikuju čime je potvrđena mogućnost primjene senzora na bazi papira za točna mjerenja koncentracija iona. [35]

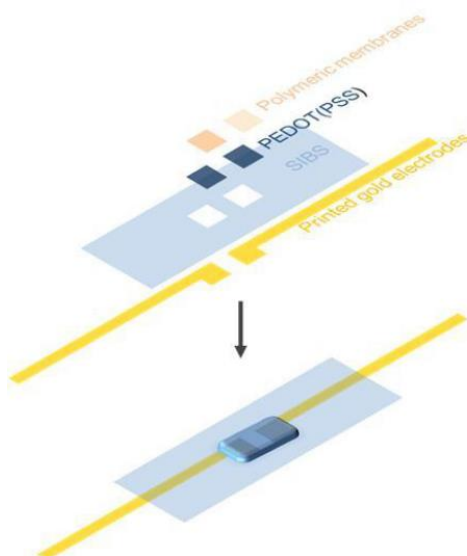
U svom radu *Paper-Based Potentiometric Ion Sensors Constructed On Ink-Jet Printed Gold Electrodes* iz 2015. godine Sjöberg i suradnici predstavili su konstrukciju potenciometrijskog planarnog senzora metodom inkjet ispisa K<sup>+</sup> ion selektivne čvrste elektrode i čvrste referentne elektrode koristeći tintu od zlatnih nanočestica. Pokazano je da se ovakav elektrodni sustav s dobrim elektrokemijskim karakteristikama može izraditi inkjet ispisom s dobrom reproducibilnošću za jednostavno korištenje u kemijskoj analizi uzoraka malih volumena.

Drop-on-demand piezoelektrični Dimatix<sup>TM</sup> Materials Printer je korišten za inkjet ispis tinte s Au nanočesticama na višeslojnom recikliranom papiru. Tinta je pripravljena miješanjem 15%-tne Au otopine i smjese ksilena i butoksietilena u omjeru 4:1 te je isprintana na supstrat zatim sinterirana IR zračenjem za povećanje vodljivosti. Au slojevi korišteni su kao radna i referentna elektroda. Hidrofobni stiren-izobutilen-stiren (SIBS) polimerni sloj je deponiran inkjet ispisom sa 16 mlaznica preko Au slojeva. SIBS tinta pripravljena je miješanjem SIBS kuglica u ksilenu na magnetskoj mješalici. Različite otopine elektrolita i drugih vodenih uzoraka se mogu lokalizirati na područja papirnatog supstrata bez SIBS-a. Na taj način definirana površina zlatnih elektroda je izložena elektrokemijskoj depoziciji polimernog PEDOT:PSS sloja čvrstog kontakta. Izrađeni su senzori sa i bez polimernog sloja, a istražene su tri metode nanašanja PEDOT:PSS-a; elektropolimerizacija 3,4-etilendioksiltiofen (EDOT) monomera u prisutnosti poli(stiren sulfonata) (PSS), *nakapavanje* te ispis disperzijom. Detaljnije su obrađene elektropolimerizacija i ispis kao metode za depoziciju.

Elektropolimerizacija PEDOT:PSS sloja na zlatnu elektrodu je izvedena u troelektrodnoj ćeliji galvanostatskom elektrokemijskom polimerizacijom 0,1 M EDOT i 0,1 M NaPSS vodene otopine. Prethodno je miješana preko noći da bi se osiguralo potpuno otapanje EDOT monomera. Aktivna

površina inkjet ispisane radne elektrode na bazi zlatnih nanočestica iznosi  $0,07 \text{ cm}^2$ . Kao protuelektroda uzeta je platinska žica te konvencionalna  $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{M KCl} / 0,1 \text{ M}$  poli(natrij 4-stirensulfonat) (NaPSS) kao referentna elektroda. Primijenjena je konstantna struja od  $0,014 \text{ mA}$  kroz 714 sekundi. Za inkjet ispis PEDOT:PSS sloja na Au elektrodu korišten je isti piezoelektrični printer. Isprintano je šest slojeva iz 3 mlaznice koji su zatim zagrijavani da bi se povećala vodljivost .

Referentna Au elektroda je dalje pripremana presvlačenjem PEDOT:PSS sloja sa poli(vinilklorid) (PVC) membranom koja se sastoji od lipofilne soli i tetrabutilamonij-tetrabutilborata (TBA-TBB) rezultirajući s referentom elektrodom s čvrstim kontaktom. Radna Au elektroda je modificirana presvlačenjem PEDOT:PSS sloja selektivnom membranom (s valinomicinom kao  $\text{K}^+$  ionoforom) za postizanje  $\text{K}^+$  ISE s čvrstim kontaktom.



**Slika 20.** Proces ispisa čvrste Au referentne i čvrste Au radne elektrode [36]

Sva potenciometrijska mjerenja su provedena s izrađenim elektrodnim sustavom na staklu kao supstratu. Au radna elektroda i Au referentna inkjet ispisana elektroda su spojene na potenciometar i pokrivene otopinom uzorka. Za dobivanje kalibracijske krivulje otopine  $\text{K}^+$  iona rastućih koncentracija su nanešene na površinu elektrode.

Optimizirana je količina PVC membrane nanešene na svaku elektrodu da bi se dobio skoro Nernstov odziv potencijala. Volumeni membranskog koktela su varirali između  $5$  i  $25 \mu\text{L}$  po pet alikvota. Količina referentne membrane i  $\text{K}^+$  ion selektivne membrane se nije mijenjala. Zabilježen

je odziv potencijala elektroda u KCl otopinama raspona koncentracija od  $10^{-5}$  do  $10^{-1}$  M. Pokazano je da je osjetljivost na kalij poboljšana s povećanjem količine membrane postižući stabilnu vrijednost nakon 20  $\mu$ L ili smanjenu stoga se uzela optimalna količina od 20  $\mu$ L membrane za daljnja istraživanja. Nagib kalibracijske krivulje nije postigao teoretsku vrijednost od 59,2 mV/dec u cijelom koncentracijskom rasponu od  $10^{-5}$  do  $10^{-1}$  M KCl zbog ograničenja referentne membrane na TBA-TBB bazi i s činjenicom da su ovo prvi eksperimenti ovakve vrste na opisanom elektrodnom sustavu rezultati su vrlo obećavajući.

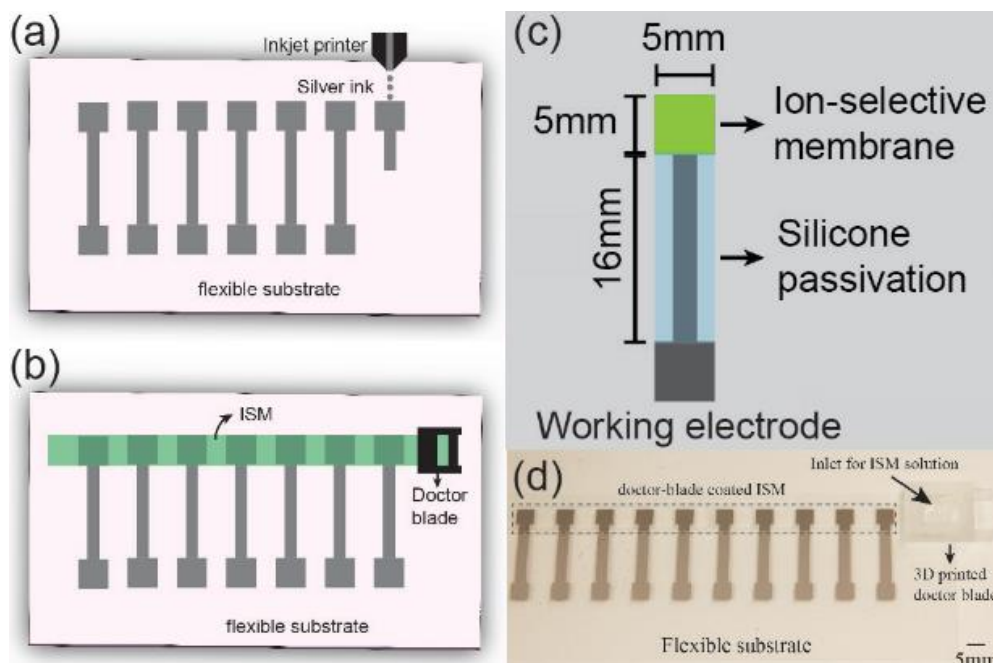
Testirane su tri različite konfiguracije elektrode: elektroda od Au nanočestica bez PEDOT:PSS čvrstog kontakta te elektroda od Au nanočestica s ili elektrpolimeriziranim ili inkjet nanešenim PEDOT:PSS čvrstim kontaktom. PEDOT:PSS je nanešen i na referentnu i na radnu Au elektrodu. Mjerenja su provedena u koncentracijskom rasponu od  $10^{-5}$  M do  $10^{-2}$  M KCl. Nagibi u koncentracijskom rasponu od  $10^{-5}$  M do  $10^{-1}$  M KCl su nešto niži što ukazuje na gornju granicu detekcije senzora. Iz poboljšanog nagiba kalibracijske krivulje je vidljivo da je prisutnost PEDOT:PSS čvrstog kontakta s obje metode poboljšala karakteristike odnosno izvedbu senzora s nešto boljom  $K^+$  osjetljivošću elektropolimeriziranog sloja od 62,3 mV/dec u  $10^{-5}$  M do  $10^{-2}$  M rasponu te 58,2 mV/dec u  $10^{-5}$  M do  $10^{-1}$  M KCl. [36]

### 2.7.2.2. Izrada $NO_3^-$ ion selektivne elektrode

U svom radu *Inkjet-printed Solid-state Potentiometric Nitrate Ion Selective Electrodes for Agricultural Application* iz 2019. godine Jiang i suradnici predstavili su izradu planarne fleksibilne nitrat ion selektivne elektrode u čvrstom stanju inkjet ispisom. Izrađene su tri vrste ion selektivne elektrode s različitim debljinama membrana za potenciometrijsku analizu i kontrolu razine nitrata u tlu. ISE je pokazala  $>50$  mV/dec linearnu osjetljivost u rasponu koncentracije nitrata od 0,0001M do 0,1M te visoku preciznost od  $\sim 95\%$  detekcije nitrata u zemlji. Izvedba elektrode se može podesiti za postizanje brzog kondicioniranja s tanjom membranom ili bolje stabilnosti pomoću deblje membrane.

Srebrna elektroda je direktno isprintana inkjet ispisom koristeći tintu od srebra na fleksibilan supstrat. Svaka elektroda je dugačka 26 mm i sadrži dva kvadratića površine 25 mm<sup>2</sup> na svakom kraju; jedan osjetilni, drugi u svrhu električnog kontakta. Ion selektivna membrana za nitrat ion pripremljena je otapanjem tetraoktilamonij bromida (TOA bromid), dibutil ftalata kao plastifikatora, poli(vinil klorida) kao membranske matrice u tetrahidrofuranu (THF). Korištenjem plastifikatora smanjuje se nastanak nepovoljnog vodenog sloja između Ag elektrode i ion selektivne membrane, čestog kod čvrstih ISE. Otopina je miješana na magnetskoj mješalici kroz jedan dan zatim presvučena preko osjetilnog djela Ag elektrode pomoću 3D isprintanog skalpela.

Silikonsko lijepilo je nanoseno na preostali dio elektrode za pasivaciju dok je drugi kraj ostao izložen kao električni kontakt. Elektrode su sušene tri dana na sobnoj temperaturi da bi postigle debljine membrane od 25, 50 i 140  $\mu\text{m}$ .



**Slika 21.** Izrada nitrat ISE (a i b) Konačni izgled nitrat ISE (c i d) [37]

Mjerenje je započelo kondicioniranjem ISE u 0,1 M  $\text{KNO}_3$  tijekom 24 sata i mjerenje potencijala dodavanjem različitih 0,1M interferirajućih iona redom:  $\text{KCl}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Zatim se proveo test osjetljivosti ISE na četiri različite koncentracije od 0,0001M do 0,1M u petominutnim intervalima nakon kojeg se izvela procjena nestabilnosti potencijala u 0,1M otopini nitrata dodatnih 24 sata. ISE selektivnost se procijenila i izračunala Nicolsky-Eisenman jednadžbom. Korištena je metoda odvojenih otopina gdje je zasebno mjeren potencijal elektroda u otopini  $\text{NO}_3^-$  s interferirajućim ionima  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  te  $\text{SO}_4^{2-}$ . Konačno je istražena detekcija nitrata senzorom u tlu mjerenjem potencijala u dvije mješavine zemlje; s destiliranom vodom i otopinom nitrata u omjeru 3:5. Za potvrdu preciznosti paralelno je korišten komercijalni senzor. U svim provedenim eksperimentima korišteno je 16 ion selektivnim elektroda uz komercijalnu  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  referentnu elektrodu.

S obzirom da su svi izmjereni koeficijenti selektivnosti interferirajućih iona manji od 1, test selektivnosti pokazuje da izrađene ion selektivne elektrode imaju visoku selektivnost na nitratne ione. U usporedbi s drugim ionima kloridni ion ima nešto veći koeficijent selektivnosti, međutim kako je uobičajena koncentracija nitrata u tlu veća od 0,0001 M njegove smetnje ne utječu na

izvedbu nitratne ISE elektrode, posebice kod regulacije zagađenja nitratima s obzirom da se interferencija klorida smanjuje povećanjem koncentracije nitrata.

Procjena sposobnosti senzora da detektira u tlu provela se miješanjem zemlje i destilirane vode. Rezultat je pokazao veliku preciznost (~95%) i nisku detekciju koncentracije nitrata od ~11 ppm. Za dodatnu preciznost test je proveden i u mješavini zemlje i otopine nitrata. Rezultati su uspoređeni s mjerenjima u otopini nitrata bez dodane zemlje gdje su oba mjerenja pokazala slične rezultate u rasponu od 62 to 6200 ppm dok je razlika od 60% uočena kod 6,2 ppm otopine nitrata i zemlje što se može pripisati već postojećim nitratima u zemlji (~11 ppm). Time je potvrđena visoka preciznost senzora s inkjet ispisanom nitrat ISE. [37]

### 2.7.2.3. Izrada $S^{2-}$ ion selektivne elektrode

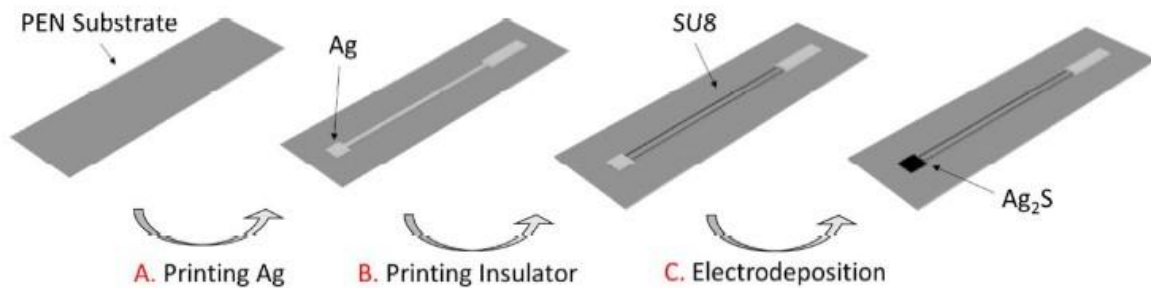
Pol i suradnici predstavili su izradu prve inkjet ispisanog sulfid selektivne elektrode (IPSSSE) u radu *Inkjet-Printed Sulfide-Selective Electrode* iz 2017. godine. Izvedba je testirana potenciometrijskim mjerenjima koja su pokazala Nernstov odziv od  $-29,4 \pm 0,3$  mV/dec u rasponu koncentracije od 0,03 do 50 mM s vremenom odziva od ~3 sekunde. Opisana izrađena elektroda pokazala je dobru reproducibilnost i izdržljivost kroz 15 dana mjerenja bez posebnih uvjeta skladištenja. Ovakav pristup izradi daje novu perspektivu za masovnu proizvodnju čvrstih ion selektivnih elektroda.

Izrada IPSSSE je provedena u dva koraka: printanje srebrne elektrode i izolatora nakon koje je slijedila elektrokemijska depozicija sulfida za izradu Ag/Ag<sub>2</sub>S elektrode kao elektrode druge vrste. Srebrna elektroda je izrađena koristeći drop-on-demand piezoelektrični inkjet printer i jednokratni spremnik s 16 individualnih mlaznica. Korištene su srebrne i SU-8 tinte deponirane na fleksibilan proziran PEN supstrat. Prethodno su definirani parametri ispisa. Aktivna površina radne elektrode smanjena je na površinu od 2 mm<sup>2</sup> depozicijom SU-8 izolatora.

U prvom koraku je ispisan aktivna radna površina elektrode s Ag tintom s određenim razmakom kapljica i temperaturom supstrata za optimalno sušenje. Potpuno isparavanje otapala provedeno je izvan printera na grijanoj ploči. Isprintani uzorak se sinterirao kako bi se snizila otpornost tinte i poboljšala električna vodljivost. Na Ag sloj se zatim isprintao izolacijski sloj s SU-8 tintom. Visoka kemijska i termička otpornost ovog sloja postignuta je pečenjem i UV polimerizacijom.

Drugi korak je elektrokemijska depozicija kronoamperometrijom. Korišten je troelektrodni sustav s Ag/AgCl referentnom elektrodom, Pt protuelektrodom i inkjet ispisanom Ag radnom elektrodom. Elektrolitička otopina upotrebljena za depoziciju sulfida je 0,1M  $S^{2-}$  otopina s dodatkom NaOH za

regulaciju pH. Primijenjen potencijal od 0,7 V pokazao se ključnim za uspješnu elektrodepoziciju. Naime potencijal od 1V je uzrokovao uklanjanje filma nakon ispiranja što se može objasniti smanjenjem adhezije zbog hiperprodukcije mjehurića kisika nastalih oksidacijom vode. Također se pokazalo da je i dulje vrijeme elektrodepozicije uzrokovalo ispiranje filma stoga se uzelo vrijeme od 5 sekundi. Uspješnost procesa se može uočiti i vizualno; promjenom boje elektrode iz sive u crnu.



**Slika 22.** Izrada Ag/Ag<sub>2</sub>S elektrode [38]

Iako su elektrode druge vrste poznate po selektivnosti prema ionima od kojih se elektrode sastoje proveden je test kako bi se osigurala selektivnost S<sup>2-</sup> iona u koktelu interferirajućih iona (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Napravljene su tri kalibracijske S<sup>2-</sup> krivulje sa povišenim koncentracijama zajedničkih iona. Nisu ustanovljene znatne promjene u granici detekcije unatoč neznatnim razlikama u nagibu.

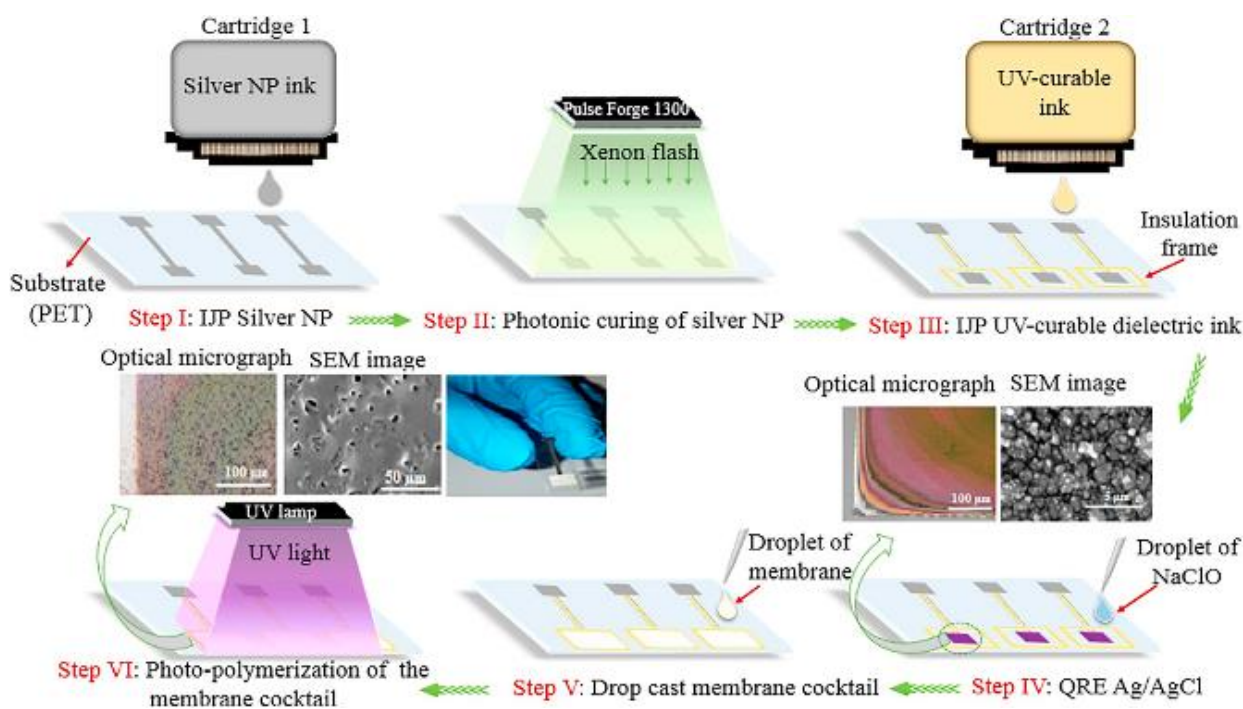
Izvedba IPSSE testirana je na realnim uzorcima kako bi se demonstrirala učinkovitost senzora u različitim područjima. Kao uzorci iz okoliša uzeti su oni iz rijeka i mora dok je iz industrije uzet uzorak otpadne vode. Uzorci su prethodno filtrirani i kondicionirani kako bi se povećao pH te miješani sa standardnom sulfidnom otopinom. Mjerenje je izvedeno IPSSE elektrodom te Ag/AgCl referentnom elektrodom uz usporedno mjerenje s komercijalnim senzorom. Rezultati su pokazali da se detektirane koncentracije sulfida u oba mjerenja znatno ne razlikuju s preciznošću od 95% kod uzorka iz industrije. Uzorci iz okoliša također su mjereni sa i bez povišenja koncentracije sulfida s oba senzora te su izmjerene koncentracije ispod granice detekcije u oba slučaja. Stopa oporavka je 95-96% kod IPSSE te 86-88% kod komercijalnog senzora. Opća izvedba senzora pokazala je veliku uspješnost inkjet ispisa kao metode za izradu sulfid selektivnih elektroda koja se može mjeriti s komercijalnim senzorima. [38]

### 2.7.3. Referentne elektrode

Bananezhad i suradnici svojim radom *Large-scale fabrication of flexible solid-state reference electrodes* iz 2019. godine predstavili su novi pristup za masovnu proizvodnju minijaturiziranih, pouzdanih planarnih čvrstih referentnih elektroda na fleksibilnom supstratu inkjet ispisom. Rezultirajuće inkjet čvrste Ag/AgCl referentne elektrode pokazale su izvrsnu reproducibilnost i neosjetljivost na promjene u sastavu elektrolita i koncentracije ( $10^{-6}$  to  $10^{-1}$ M), pH(3-11), redoks okolini i prisutnost kisika te površinski aktivnih tvari. Metoda daje jednostavnu, jeftinu alternativu za masovnu proizvodnju fleksibilnih potenciometrijskih senzora sa referentnim elektrodama u čvrstom stanju (eng. *solid-state reference electrodes*, SSRE).

Za inkjet ispis SSRE korišten je drop-on-demand piezoelektrični printer s dvije glave printera svaki sa 256 mlaznica te jednim jednokratnim spremnikom sa 16 mlaznica. Prvi korak je ispis srebrnog sloja za električni kontakt i aktivne površine na fleksibilnom PET supstratu. Tinta od srebrnih nanočestica je isprintana i transformirana fotonskim sinteriranjem u vodljivu i dobro prijanjajuću. Izolatorska tinta od poliakrilata je zatim isprintana za izolaciju električnih kontakta i preciznu definiciju aktivne površine Ag elektrode stvarajući "okvir" površine  $\approx 6 \text{ mm}^2$  načinjen od šest isprintanih slojeva debljine  $60 \text{ }\mu\text{m}$  kako bi se poboljšala reproducibilnost elektrode. Kako samo srebro nije pogodan materijal za stabilnu i pouzdanu referentnu elektrodu zbog brzih kemijskih modifikacija površine koje uzrokuju nestabilnost potencijala slijedilo je presvlačenje Ag elektrode AgCl slojem što se uočava i vizualno promjenom boje iz srebrne u tamno ljubičastu. Na Ag/AgCl elektrodu je nakapan membranski koktel koji sadržava poliakrilatnu tintu, KCl i tetradodecilamonij tetrakis(4-klorfenil)borat. Presvučena elektroda je fotopolimerizirana UV lampom kako bi se dobila samostalna fleksibilna SSRE. Prije upotrebe elektroda je kondicionirana u KCl otopini.

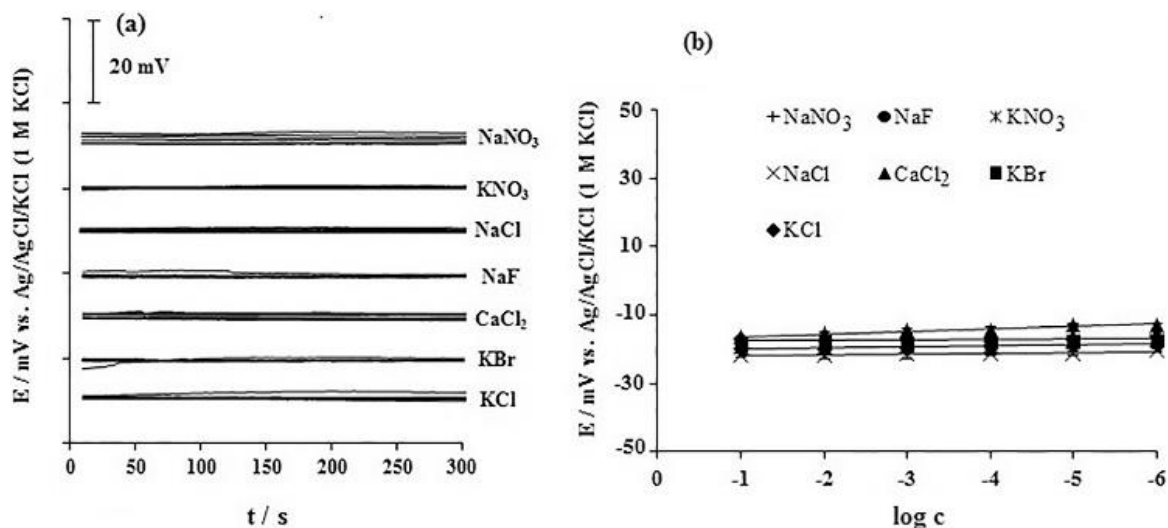




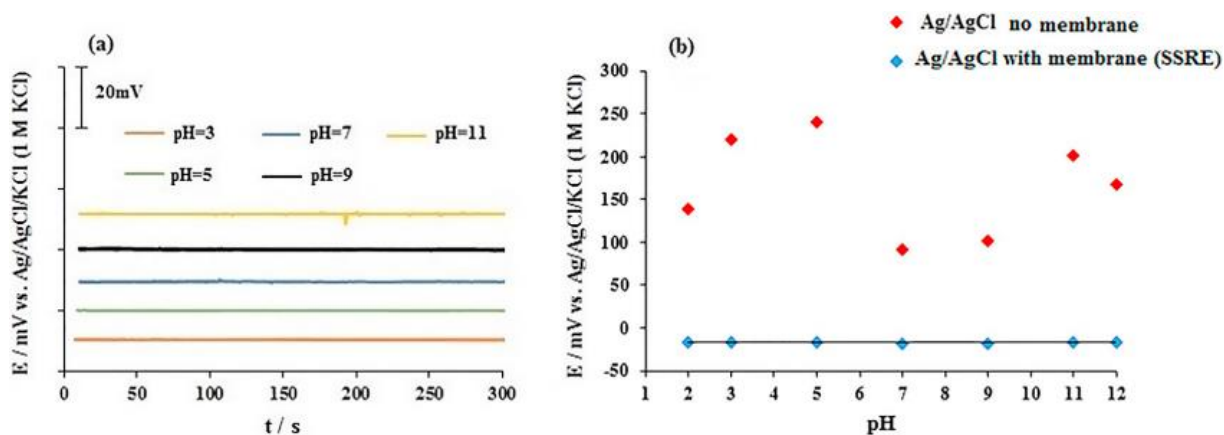
**Slika 23.** Proces izrade čvrste Ag/AgCl referentne elektrode [39]

Mjeren je utjecaj različitih elektrolita ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KBr}$  i  $\text{KCl}$ ) u širokom rasponu koncentracije ( $10^{-6}$  do  $10^{-1}$  M) odzivom potencijala u ovisnosti o vremenu. Grafički prikaz, s namjernim pomakom od 10 mV, pokazuje da bi se sve linije preklapale što pokazuje da na odziv SSRE ne utječe sastav elektrolita. Također za svaku otopinu su ispitivane tri različite elektrode te im je mjeren odziv potencijala prikazan o ovisnosti o logaritmu koncentracije. Promjena potencijala je neznatna za različite elektrolite i indicira visoku reproducibilnost procesa proizvodnje s obzirom da su elektrode iz iste serije dale gotovo identične rezultate. (Slika 24.)

Potencijal SSRE je izmjeren u različitim otopinama pufera u pH rasponu od 3 do 11. Promjenom od 0,023 mV/pH pokazano je da je elektroda neosjetljiva na promjenu pH što je bitna karakteristika referentnih elektroda. Istražena je i stabilnost membrane u jakim kiselim i alkalnim otopinama. U tu svrhu su korišteni HCl (pH 2) i NaOH (pH 12) za mjerenje potencijala otvorenog kruga kroz 5 minuta. Rezultati su pokazali stabilnost, a promjene u potencijalu se objašnjavaju protoniranjem i deprotoniranjem polimera membrane. Nadalje uspoređen je E vs. pH odziv Ag/AgCl elektrode bez i one sa membranom (SSRE). Iz dobivenih podataka jasno se vidi prednost ugrađivanja membrane u strukturu elektrode (Slika 25.)



**Slika 24.** a) Potenciometrijski odziv ( $E$  vs.  $t$ ) referentne elektrode u koncentracijskom rasponu od  $10^{-6}$  do  $10^{-1}$  M za različite elektrolite. Postavljen je pomak od 10 mV da ne dolazi do preklapanja linija b) Ovisnost potencijala o logaritmu koncentracije [39]

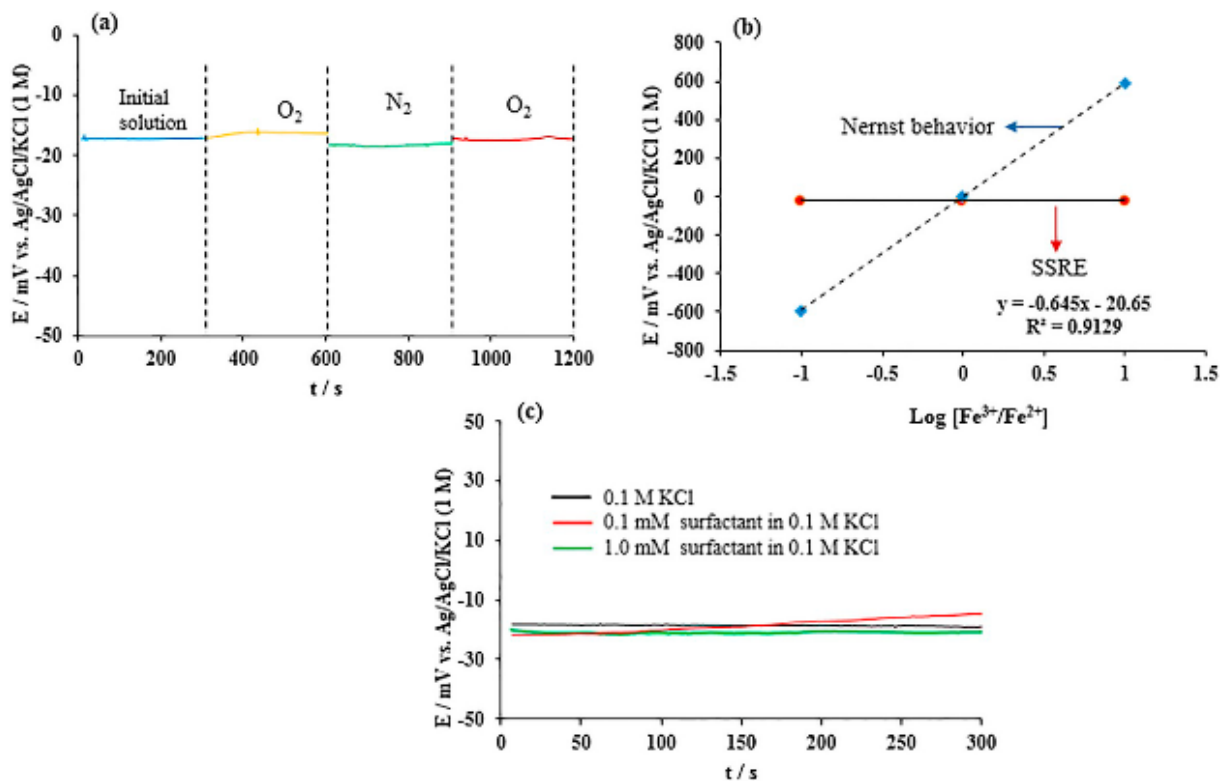


**Slika 25.** a) pH odziv referentne elektrode u različitim otopinama pufera. Postavljen je pomak od 10 mV da ne dolazi do preklapanja linija b) usporedba pH odziva Ag/AgCl elektrode sa membranom (plavo) i bez (crveno) [39]

Za procjenu dugoročne stabilnosti SSRE mjereno je potencijal kroz 8 sati u različitim otopinama elektrolita, pokazujući nestabilnost od  $\ll 2$  mV/h. Nestabilnost potencijala u 0,1 M KCl otopini mjerena kroz 48 sati izmjerena je na samo 0,21 mV/h.

Istražen je i utjecaj prisutnosti otopljenog kisika. Promjene potencijala mjerene u 0,1 M KCl otopini nakon pojave mjehurića kisika i dušika kroz 30 minuta u svakom stadiju su neznatne. (Slika 26. a))

Ispitivanja redoks osjetljivosti su izvedena u otopinama koje sadrže  $K_4[Fe(CN)_6]$  i  $K_3[Fe(CN)_6]$  u različitim molarnim omjerima s ukupnom koncentracijom od 0,1 mM te je pokazano da ispisana elektroda nije osjetljiva. (Slika 26. b)) Efekt površinski aktivnih tvari na potencijal elektrode je također testiran. U tu svrhu korištena je model otopina poli(etilen glikol)-b-poli(propilen glikol)-b-poli(etilen glikol)-a (PEG-PPG-PEG) (0,1 i 1,0 mM u 0,1 M KCl). Rezultati su pokazali da nema utjecaja površinski aktivnih tvari na izvedbu SSRE. (Slika 26. c))



**Slika 26.** a) Utjecaj prisutnosti kisika b) Redoks utjecaj c) Utjecaj površinski aktivnih tvari na izvedbu referentne elektrode [39]

### 3. ZAKLJUČAK

Cilj rada je dati literaturni pregled ion selektivnih elektroda s čvrstim kontaktom ispisanih inkjet tehnikom. Povezivanjem preglednih radova s teorijom može se zaključiti:

- inkjet ispis kao potpuno digitalna metoda omogućava izvrsnu kontrolu nad procesom i time je najpogodnija za izradu ion selektivnih elektroda s čvrstim kontaktom. S obzirom da ispis ne ovisi o vrelištu otapala u tinti stoga ne ovise o vrsti korištenog otapala, većinom se koriste piezoelektrični drop-on-demand printeri
- potenciometrijski senzori zbog svoje jednostavne upotrebe, niske cijene, dobre osjetljivosti i visoke selektivnosti su često istraživani i traženi u svim poljima znanosti ali i industrije
- inkjet ispisom razvijeni su potenciometrijski senzori za  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $S^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO^-$  te pH i temperaturni senzor kao i Ag/AgCl (pseudo)referentne elektrode
- vodljivi polimeri kao i određeni metali su idealni materijali za inkjet tintu no zbog visoke površinske napetosti i viskoznosti može doći do začepjenja stoga se njihove otopine razrjeđuju
- tinta za inkjet ispis mora imati odgovarajuće vrijednosti viskoznosti u rasponu od 1 do 30 mPas i površinske napetosti između 25 do 40 mNm<sup>-1</sup>. To se postiže dodatkom izopropanola, toluena ili izobutil benzena
- najčešće korištene podloge za inkjet ispis potenciometrijskih senzora su PET, PEN, PI i papir kao fleksibilni supstrati ali i staklo i silicij kao kruti
- kao čvrsti kontakt koristi se grafen, PEDOT:PSS, zlato, srebro, ugljikove nanocjevčice
- postprocesna obrada u obliku sinteriranja i žarenja omogućuje smanjene otpornosti i povećanje električne vodljivosti slojeva elektroda od vodljivih polimera i ugljikovih materijala
- za uspješan ispis jedne od bitnih karakteristika su površinska energija te adhezija tinte i supstrata. Pokazano je da se prethodnim čišćenjem i tretiranjem kisikovom plazmom povećava površinska energija time i vlaženje tinte. SU-8 se često koristi u izradi elektroda za poboljšanje adhezije supstrata i vodljivih slojeva
- mjerenjem potencijala uočeno je da povećanjem broja slojeva dolazi do smanjenja nestabilnost ali i osjetljivosti elektroda
- uočava se da dodatkom grafena u polimernu smjesu tinte dolazi do smanjenja vodenog sloja koji se stvara između ion selektivne membrane i čvrstog kontakta od vodljivog

polimera a uzrokuje smanjenje osjetljivosti. Grafen smanjuje hidrofobnost sloja i doprinosi električnoj vodljivosti

- "*coffee stain*" efekt do kojeg dolazi zbog povećane koncentracije čestica na rubovima, može se izbjeći koristeći tinte s povećanim udjelom metala s višim vrelištem u kombinaciji s povišenom temperaturom supstrata
- inkjet printanje se rijetko koristi za ispis svih komponenti elektroda posebice aktivnog sloja stoga se upotrebljava u kombinaciji s drugim tehnikama kao što su elektrodpozicija i nakapavanje. Ova metoda se također koristi za presvlačenje elektrode membranskim koktelom u svrhu formiranja ion selektivne membrane
- ion selektivne membrane pokazuju veliku osjetljivost i selektivnost s minimalnim interferencijama

## 4. LITERATURA

- [1] Rahman, M., Kumar, P., Park, D.-S., & Shim, Y.-B. Electrochemical Sensors Based on Organic Conjugated Polymers. *Sensors*, 8(1), (2008) 118–141.
- [2] Isildak, Ö., & Özbek, O., Application of Potentiometric Sensors in Real Samples. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, (2020) 1–14.
- [3] Hulanicki, A., Geab, S., Ingman, F., Chemical sensors definition and classification, *Pure&App/. Chern.*, 63 (1991) 1247-1250.
- [4] Florinel-Gabriel Bănică, *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*, First Edition., John Wiley & Sons, (2012) 1-20
- [5] Stetter, J. R., Penrose, W. R., & Yao, S., Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(2), (2003)
- [6] Piljac, I., *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Zagreb, Media Print. (2010).
- [7] Hanlan, J., Skoog, D. A., & West, D. M., *Principles of Instrumental Analysis*. (1973) 653
- [8] Simões, F. R., & Xavier, M. G., *Electrochemical Sensors. Nanoscience and Its Applications*, (2017) 155–178.
- [9] Martinez S., Metikoš-Huković M., *Praktikum iz elektrokemije*, Interna skripta, FKIT, Zagreb (2004)
- [10] Metikoš-Huković M., *Elektrokemija*, Interni udžbenik, FKIT, Zagreb (2000)
- [11] Philippe Bühlmann and Li D. Chen, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials. Ion-Selective Electrodes With Ionophore-Doped Sensing Membranes*, John Wiley & Sons, (2012)
- [12] Chris C Rundle, *A Beginners Guide to Ion-Selective Electrode Measurements*, (2000)
- [13] Allen, J. R., pH Electrodes, Ion-Selective Electrodes, and Oxygen Sensors: Electrochemical Sensors Used in the Medical Field. *Laboratory Medicine*, 34(7), (2003) 544–547
- [14] Smith, T. J., & Stevenson, K. J., Reference Electrodes. *Handbook of Electrochemistry*, (2007) 73–110.
- [15] Guth, U., Gerlach, F., Decker, M., Oelßner, W., & Vonau, W., Solid-state reference electrodes for potentiometric sensors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13(1), (2008) 27–39.

- [16] Janata, J., Principles of Chemical Sensors (2009)
- [17] Zdrachek, E., & Bakker, E., Potentiometric Sensing. Analytical Chemistry (2018)
- [18] Inzelt, G., Lewenstam, A., & Scholz, F. (Eds.). (2013). Handbook of Reference Electrodes.
- [19] Hu, J., Stein, A., & Bühlmann, P., Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 76, (2016)102–114.
- [20] Michalska, A., All-Solid-State Ion Selective and All-Solid-State Reference Electrodes. Electroanalysis, 24(6), (2012) 1253–1265.
- [21] Bobacka, J., Ivaska, A., & Lewenstam, A., Potentiometric Ion Sensors Based on Conducting Polymers. Electroanalysis, 15(5-6), (2003) 366–374.
- [22] Lyu, Y., Gan, S., Bao, Y., Zhong, L., Xu, J., Wang, W., Liu Z., Ma Y., Yang G., Niu, L., Solid-Contact Ion-Selective Electrodes: Response Mechanisms, Transducer Materials and Wearable Sensors. Membranes, 10(6), (2020) 128
- [23] Raut, N. C., & Al-Shamery, K., Inkjet printing metals on flexible materials for plastic and paper electronics. Journal of Materials Chemistry C, 6(7), (2018) 1618–1641.
- [24] Editor(s): Stephen D. Hoath, Fundamentals of Inkjet Printing: The Science of Inkjet and Droplets (2015)
- [25] Cummins, G., & Desmulliez, M. P. Y., Inkjet printing of conductive materials: a review. Circuit World, 38(4), (2012) 193–213.
- [26] Moya, A., Gabriel, G., Villa, R., & Javier del Campo, F., Inkjet-printed electrochemical sensors. Current Opinion in Electrochemistry, 3(1), (2017) 29–39.
- [27] Singh, M., Haverinen, H. M., Dhagat, P., & Jabbour, G. E., Inkjet Printing-Process and Its Applications. Advanced Materials, 22(6), (2010) 673–685.
- [28] Komuro, N., Takaki, S., Suzuki, K., & Citterio, D., Inkjet printed (bio)chemical sensing devices. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 405(17), (2013) 5785–5805.
- [29] Xu, Z., Dong, Q., Otieno, B., Liu, Y., Williams, I., Cai, D., Li, Lei, Y., Y., Li, B., Real-time in situ sensing of multiple water quality related parameters using micro-electrode array (MEA) fabricated by inkjet-printing technology (IPT). Sensors and Actuators B: Chemical, 237, (2016) 1108–1119.

- [30] Jović, M., Hidalgo-Acosta, J. C., Lesch, A., Costa Bassetto, V., Smirnov, E., Cortés-Salazar, F., & Girault, H. H., Large-scale layer-by-layer inkjet printing of flexible iridium-oxide based pH sensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 819, (2018) 384–390.
- [31] Qin, Y., Alam, A. U., Howlader, M. M. R., Hu, N.-X., & Deen, M. J., Inkjet Printing of a Highly Loaded Palladium Ink for Integrated, Low-Cost pH Sensors. *Advanced Functional Materials*, 26(27), (2016) 4923–4933.
- [32] Qin, Y., Kwon, H.-J., Subrahmanyam, A., Howlader, M. M. R., Selvaganapathy, P. R., Adronov, A., & Deen, M. J., Inkjet-printed bifunctional carbon nanotubes for pH sensing. *Materials Letters*, 176, (2016) 68–70.
- [33] Qin, Y., Alam, A. U., Pan, S., Howlader, M. M. R., Ghosh, R., Hu, N.-X., ... Deen, M. J., Integrated water quality monitoring system with pH, free chlorine, and temperature sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, (2018) 781–790.
- [34] He, Q., Das, S. R., Garland, N. T., Jing, D., Hondred, J. A., Cargill, A. A., ... Claussen, J. C., Enabling Inkjet Printed Graphene for Ion Selective Electrodes with Postprint Thermal Annealing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(14), (2017) 12719–12727.
- [35] Ruecha, N., Chailapakul, O., Suzuki, K., & Citterio, D., Fully Inkjet-Printed Paper-Based Potentiometric Ion-Sensing Devices. *Analytical Chemistry*, 89(19), (2017) 10608–10616.
- [36] Sjöberg, P., Määttänen, A., Vanamo, U., Novell, M., Ihalainen, P., Andrade, F. J., ... Peltonen, J., Paper-based potentiometric ion sensors constructed on ink-jet printed gold electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 224, (2016) 325–332.
- [37] Jiang, H., Yu, W., Waimin, J. F., Glassmaker, N., Raghunathan, N., Jiang, X., ... Rahimi, R., Inkjet-printed Solid-state Potentiometric Nitrate Ion Selective Electrodes for Agricultural Application (2019)
- [38] Pol, R., Moya, A., Gabriel, G., Gabriel, D., Céspedes, F., & Baeza, M. Inkjet-Printed Sulfide-Selective Electrode. *Analytical Chemistry*, 89(22), (2017) 12231–12236.
- [39] Bananezhad, A., Jović, M., Villalobos, L. F., Agrawal, K. V., Ganjali, M. R., & Girault, H. H., Large-scale fabrication of flexible solid-state reference electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 847, (2019) 113241.