

Razvoj i primjena membrana za ionsko-selektivne elektrode na bazi srebrovih soli obogaćenih nanočesticama metala i metalnih oksida

Vukušić, Tina

Doctoral thesis / Disertacija

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:562575>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Tina Vukušić

**RAZVOJ I PRIMJENA MEMBRANA ZA IONSKO-
SELEKTIVNE ELEKTRODE NA BAZI SREBROVIH
SOLI OBOGAĆENIH NANOČESTICAMA METALA
I METALNIH OKSIDA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2021.



University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Tina Vukušić

**DEVELOPMENT AND APPLICATION OF
MEMBRANES FOR ION-SELECTIVE
ELECTRODES BASED ON SILVER SALTS
ENRICHED WITH NANOPARTICLES OF METAL
AND METAL OXIDES**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2021.



Sveučilište u Zagrebu
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Tina Vukušić

**RAZVOJ I PRIMJENA MEMBRANA ZA IONSKO-
SELEKTIVNE ELEKTRODE NA BAZI SREBROVIH
SOLI OBOGAĆENIH NANOČESTICAMA METALA
I METALNIH OKSIDA**

DOKTORSKI RAD

Mentori: izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović
izv. prof. dr. sc. Ante Prkić

Zagreb, 2021.



University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Tina Vukušić

**DEVELOPMENT AND APPLICATION OF
MEMBRANES FOR ION-SELECTIVE
ELECTRODES BASED ON SILVER SALTS
ENRICHED WITH NANOPARTICLES OF METAL
AND METAL OXIDES**

DOCTORAL THESIS

Supervisors: Associate Professor Ph.D. Stjepan Milardović
Associate Professor Ph.D. Ante Prkić

Zagreb, 2021.

UDK: 543.554 (043.3)

544.6.076.327 (043.3)

620.3 (043.3)

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Znanstvena grana: analitička kemija

Institucija: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Zavod za analitičku kemiju

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Ante Prkić; izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

Broj stranica: 110

Broj slika: 42

Broj tablica: 26

Broj priloga: 0

Broj literaturnih referenci: 107

Datum obrane: 29. siječnja 2021.

Sastav povjerenstva za obranu:

Doc. dr. sc. Jozefina Katić, FKIT

Izv. prof. dr. sc. Šime Ukić, FKIT

Prof. dr. sc. Josipa Giljanović, KTF

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;

Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20;

Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu održanoj dana 19. prosinca 2016. te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu 14. ožujka 2017. godine.

Ovaj doktorski rad izrađen je u sklopu provedbe projekta UIP-2017-05-6282 Razvoj novih membrana za ionsko-selektivne elektrode s dodatkom nanočestica metala i metalnih oksida koji financira Hrvatska zaklada za znanost.

Zahvaljujem se mentorima izv. prof. dr. sc. Anti Prkiću i izv. prof. dr. sc. Stjepanu Milardoviću na savjetima, razumijevanju i stručnom vodstvu tijekom izrade i pisanja ovog rada.

Zahvaljujem se doc. dr. sc. Ivani Mitar na savjetima pri sintezi nanočestica.

Posebno hvala mojoj obitelji na ljubavi i podršci.

Sažetak

U ovoj disertaciji opisana je priprema i primjena dvaju potenciometrijskih senzora. Jedan od potenciometrijskih senzora baziran je na jodidnoj ionsko-selektivnoj elektrodi (ISE) laboratorijske izrade obogaćenoj nanočesticama cinkovog oksida (ZnO) i njegovoj primjeni za mjerenje koncentracije penicilamina (Pen). Drugi potenciometrijski senzor baziran je na kloridnoj ionsko-selektivnoj elektrodi (ISE) laboratorijske izrade obogaćenoj nanočesticama cinkovog oksida (ZnO) i nanočesticama željezovih oksida (Fe_xO_y) i njegovoj primjeni za određivanje klorida.

Pripremljena membrana jodidne ionsko-selektivne elektrode (ISE) izrađena je od $\text{AgI}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 1:1:2$ i obogaćena nanočesticama cinkovog oksida (ZnO) u masenim omjerima 1,0 – 5,0 %. Pripremljene membrane korištene su za određivanje penicilamina u perklornoj kiselini pri $\text{pH} = 1,00$ i $2,00$ i u acetatnom puferu pri $\text{pH} = 4,00$ i $4,75$. Određivanje penicilamina u acetatnom puferu $\text{pH} = 4,00$ pokazalo je bolje rezultate nego u perklornoj kiselini. Na reakciji penicilamina s ionima srebra (Ag^+) i ionima cinka (Zn^{2+}) iz membrane elektrode temelji se određivanje penicilamina. Opisana metoda ima linearni odziv na penicilamin u koncentracijskom području $2,45 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ i granicu dokazivanja od $2,24 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Dobiveni rezultati za penicilamin pokazuju dobro slaganje izmjerenih rezultata s deklariranim vrijednostima sa standardnim odstupanjem od oko 2,70 %.

Pripremljena membrana kloridne ionsko-selektivne elektrode (ISE) izrađena je od $\text{AgCl}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 1:1:2$ i $\text{AgCl}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 2:1:2$ obogaćenih nanočesticama cinkovog oksida (ZnO) u masenim omjerima 0,2 – 1,2 % ili nanočesticama željezovih oksida (Fe_xO_y) u masenim omjerima 0,4 – 1,2 %. Pripremljene membrane korištene su za određivanje klorida u perklornoj kiselini pri $\text{pH} = 0,00 - 2,00$ i u acetatnom puferu pri $\text{pH} = 4,00$ i $4,75$. Membrane M1 i M4 pokazale su najbolje karakteristike i odziv na kloridne ione u kiselom mediju. Membrana M1 pokazala je linearni odziv na kloride u koncentracijskom području $2,00 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ uz granicu dokazivanja od $1,42 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ te promjenu potencijala od 44,39 mV po dekadi promjene koncentracije pri $\text{pH} = 2,00$. Membrana M4 pokazala je linearni odziv na kloride u koncentracijskom području $4,21 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ uz granicu dokazivanja od $1,39 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ te promjenu potencijala od 24,79 mV po dekadi promjene koncentracije pri $\text{pH} = 0,00$.

Opisane su metode jednostavne, relativne brzine, niske cijene, pogodne za izravno mjerenje i bez prethodne obrade farmaceutika.

Ključne riječi: ionsko-selektivne elektrode laboratorijske izrade, kloridi, nanočestice, određivanje, penicilamin, potenciometrija.

Abstract

This dissertation describes the preparation and application of two potentiometric sensors. The first one is based on “home-made” iodide ion-selective electrode (ISE) enriched with zinc oxide (ZnO) nanoparticles for determination of penicillamine (Pen). The other one potentiometric sensor is based on “home-made” chloride ion-selective electrode (ISE) enriched with iron oxides (Fe_xO_y) or zinc oxide (ZnO) nanoparticles for determination of chloride.

Iodide ISE membrane was made of $\text{AgI}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 1:1:2$ and enriched with zinc oxide (ZnO) nanoparticles in ratios 1.0 - 5.0 wt.%. Prepared membranes were used for penicillamine determination in perchloric acid at $\text{pH} = 1.00$ and 2.00 and in acetic buffer at pH values 4.00 and 4.75 . Penicillamine determination showed better results in acetic buffer $\text{pH} = 4.00$ than in perchloric acid. The determination is based on the reaction between penicillamine with silver ions (Ag^+) and zinc ions (Zn^{2+}) from the electrode membrane. Described method has linear response range for penicillamine concentrations $2.45 \cdot 10^{-6} - 1.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ and detection limit of $2.24 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Obtained concentrations of penicillamine are in very good agreement with the declared ones (standard deviation of about 2.70 %).

The prepared chloride ISE membrane was made of $\text{AgCl}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 1:1:2$ and $\text{AgCl}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 2:1:2$ enriched with zinc oxide (ZnO) nanoparticles in ratios 0.2 - 1.2 wt.% or iron oxides (Fe_xO_y) nanoparticles in ratios 0.4 - 1.2 wt.%. Prepared membranes were used for chloride determination in perchloric acid at pH values $0.00 - 2.00$ and acetic buffer at pH values 4.00 and 4.75 . Membranes M1 and M4 have shown best characteristics and response to chloride in acid media. Membrane M1 showed linear response range for chloride between $2.00 \cdot 10^{-6} - 1.00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, with a detection limit of $1.42 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ and potential change of 44.39 mV per decade at $\text{pH} = 2.00$. Membrane M4 showed linear response range for chloride between $4.21 \cdot 10^{-6}$ to $1.00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, limit of detection of $1.39 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ with potential change of 24.79 mV per decade at $\text{pH} = 0.00$.

Described methods are simple, relatively fast, low price, suitable for direct measurement without pretreatment of pharmaceuticals.

Keywords: “home-made” ion-selective electrodes, chlorides, nanoparticles, determination, penicillamine, potentiometric.

Sadržaj

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO | 4 |
| 2.1. Kemijski senzori | 5 |
| 2.1.1. Karakteristike kemijskih senzora | 7 |
| 2.2. Potencimetrija | 9 |
| 2.2.1. Izravna potencimetrijska mjerenja | 11 |
| 2.2.2. Referentne elektrode | 13 |
| 2.2.3. Standardna vodikova elektroda (SVE) | 14 |
| 2.2.4. Kalomelova elektroda | 16 |
| 2.2.5. Srebro/srebrov klorid elektroda | 18 |
| 2.3. Indikatorske elektrode | 20 |
| 2.3.1. Metalne (kovinske) elektrode | 21 |
| 2.3.2. Selektivne membranske elektrode | 24 |
| 2.3.3. Elektrode s kristalnom membranom | 26 |
| 2.3.3.1. Homogene membrane | 28 |
| 2.3.3.2. Heterogene membrane | 29 |
| 2.3.4. Elektrode s nekristalnom membranom | 29 |
| 2.3.4.1. Staklena elektroda | 30 |
| 2.3.4.2. Selektivne elektrode s tekućom membranom | 31 |
| 2.3.5. Složene ionsko-selektivne elektrode | 34 |
| 2.3.5.1. Elektrode za plinove | 34 |
| 2.3.5.2. Enzimske elektrode (biosenzori) | 35 |
| 2.3.6. Elektrode s metalnim kontaktom | 36 |
| 2.4. Nanočestice metala i metalnih oksida | 37 |
| 2.5. Pregled literature o metodama za određivanje tiola | 40 |

| | |
|---|-----|
| 2.6. Pregled literature o metodama za određivanje jodida | 46 |
| 2.7. Pregled literature o metodama za određivanje klorida | 48 |
| 3. METODIKA | 53 |
| 3.1. Priprava otopina..... | 55 |
| 3.2. Priprava nanočestica željezovih oksida | 58 |
| 3.3. Opis aparature za potenciometrijska mjerenja..... | 63 |
| 3.3.1. Taloženje srebrovog sulfida | 65 |
| 3.3.2. Taloženje srebrovog jodida | 65 |
| 3.3.3. Taloženje srebrovog klorida..... | 66 |
| 3.4. Priprema membrana za jodidnu i kloridnu ionsku-selektivnu elektrodu (ISE)..... | 66 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 70 |
| 4.1. Razvoj jodidne ionsko-selektivne elektrode obogaćene nanočesticama cinkovog oksida | 71 |
| 4.1.1. Odziv pripremljene jodidne ionsko-selektivne elektrode na jodidne ione u perklornoj kiselini (pH = 1,00 i pH = 2,00) i acetatnom puferu (pH = 4,00 i pH = 4,75) 71 | |
| 4.1.2. Odziv pripremljene jodidne ionsko-selektivne elektroda na penicilamin u acetatnom puferu (pH = 4,00 i 4,75)..... | 76 |
| 4.2. Razvoj kloridne ionsko-selektivne elektrode obogaćene nanočesticama cinkovog oksida i željezovih oksida..... | 86 |
| 4.2.1. Odziv pripremljene kloridne ionsko-selektivne elektrode na kloridne ione u perklornoj kiselini (pH = 0,00 - 2,00) | 87 |
| 5. ZAKLJUČCI..... | 98 |
| 6. LITERATURA | 101 |

1. UVOD

U ovoj disertaciji opisana je primjena i razvoj membrana za ionsko-selektivne elektrode (ISE) na bazi srebrovih soli obogaćenih nanočesticama metala i metalnih oksida koje služe za potenciometrijsko određivanje penicilamina i klorida.

Tioli se često koriste u farmaceutskim pripravcima a jedan od primjera je upotreba penicilamina (Pen). Penicilamin je aminokiselina korištena za keliranje bakrovih(II) kationa. Koristi se u farmaciji (*Metalcaptase*®) za liječenje Wilsonove bolesti koja je karakterizirana nakupljanjem bakra u tkivu jetre, mozga i očiju. Nakupljanje bakra može uzrokovati i neuropsihičke simptome kao što su tremor i distonija. Penicilamin tvori kompleks s bakrovim(II) kationima jednostavne stehiometrije. Nastali kompleks omogućuje izlučivanje viška bakra u tijelu urinom. Penicilamin se koristi i za liječenje cistinurije koja uzrokuje problem kod rada bubrežnih kanala zbog nastanka cisteinskih kamenaca. Izlučivanje kamenaca olakšava se korištenjem penicilamina koji s cisteinom tvori disulfidnu vezu te nastali kompleks ima veću topljivost od cisteina.¹

Za određivanja tiola mogu se koristiti elektrokemijske, kromatografske i spektrometrijske metode. Njihove su prednosti visoka selektivnost i osjetljivost na tiole, niska granica određivanja i dokazivanja te potrebna mala količina uzorka za ispitivanje. Nedostaci obuhvaćaju duže vrijeme analize, korištenje različitih otapala kod kromatografskih metoda, ulaganje i održavanje skupe instrumentacije.

Predložena je metoda direktnog potenciometrijskog određivanja penicilamina u farmaceutiku bez prethodne predobrade uzorka korištenjem jodidno ionsko-selektivne elektrode laboratorijske izrade i obogaćene nanočesticama cinkovog oksida (ZnO) u perklornoj kiselini (pH = 1,00 i pH = 2,00) i acetatnom puferu (pH = 4,00 i pH = 4,75).

Korištene su komercijalno dostupne nanočestice cinkovog oksida (ZnO) u svrhu povećanja selektivnosti pripremljene membrane i određivanja nižih koncentracija. Određivanje se temelji na reakciji penicilamina sa srebrovim kationima (Ag^+) odnosno cinkovim kationima (Zn^{2+}) iz membrane elektrode.

Pripremljena jodidna ionsko-selektivna elektroda ispitana je i na odziv jodidnih iona u perklornoj kiselini (pH = 1,00 i pH = 2,00) i acetatnom puferu (pH = 4,00 i pH = 4,75). Elektroda linearno prati promjenu koncentracije jodidnih iona. Također, pripremljena bi se membrana mogla ispitati u svrhu određivanja nekih drugih tiola, npr. cisteina, cistina, *N*-acetyl-L-cisteina i glutaciona.

Kloridi u pitkoj vodi potječu iz prirodnih izvora (minerala), industrijskih otpadnih voda, kanalizacije, poljoprivrednih površina (ispiranje gnojiva koja sadrže kalijev klorid) te ispiranjem prometnica koje su se tretirale sa soli zbog sprječavanja nastanak leda. Prema

Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za ljudsku potrošnju² kloridi su jedan od indikatorskih (kemijskih) parametara za praćenje vodoopsrbnog sustava s propisanom maksimalnom dopuštenom koncentracijom (MDK) od 250 mg L⁻¹.

Na organoleptička svojstva utječe koncentracija klorida u vodi u rasponu od 200 do 300 mg L⁻¹ ovisno o pridruženom kationu - natriju, kaliju ili kalciju. Voda ima slankast okus pri koncentraciji klorida višoj od 250 mg L⁻¹.³

Kloridi se najčešće određuju titracijskim metodama (argentometrija) po Mohru ili Volhardu ovisno o pH-vrijednosti uzorka. Završna točka titracije očitava se kada se istalože svi kloridni ioni, a detektira se promjenom boje istaloženog taloga srebrvog kromata (metoda po Mohru) ili srebrvog tiocijanata (metoda po Volhardu).

Za potenciometrijsko određivanje klorida, prema literaturi, uglavnom se koriste komercijalne kloridne elektrode ili senzori na bazi ionofora koje imaju kompleksniju pripravu i veću cijenu.

U sklopu istraživanja tijekom izrade doktorskog rada predložen je novi potenciometrijski senzor baziran na kloridnoj ionsko-selektivnoj elektrodi laboratorijske izrade obogaćenoj nanočesticama cinkovog oksida (ZnO) i nanočesticama željezovih oksida (Fe_xO_y) te njegova primjena za određivanje klorida.

Korištene su komercijalno dostupne nanočestice cinkovog oksida (ZnO) i u laboratoriju sintetizirane nanočestice željezovih oksida (Fe_xO_y). Nanočestice su direktno dodane, miješane i homogenizirane s ostalim komponentama membrane u svrhu poboljšanja selektivnosti pripremljenih membrana i linearnog dinamičkog područja.

Potenciometrijsko određivanje i korištenje ionsko-selektivnih elektroda zahtijeva manje kompleksnu i skupu opremu. Ionsko-selektivne elektrode jednostavne su za rukovanje, imaju brz odziv, nisku granicu detekcije, visoku osjetljivost, široko koncentracijsko područje mjerenja, reagiraju na aktivitet određenog iona u otopini (specifične) i ne zahtijevaju predobradu uzorka. Pogodne su za kontinuirano praćenje koncentracije analita.

Nedostatak je selektivnost senzora, tj. mogućnost interferencije drugih kemijskih vrsta.

Predložene potenciometrijske metode imaju mogućnost primjene u analizi farmaceutskih pripravaka, prehrambenoj tehnologiji, analizi površinskih voda, voda iz tehnoloških procesa i voda za piće kao brze, jednostavne i pouzdane metode.

Pogodne su za kontinuirano praćenje koncentracije analita.

2. OPĆI DIO

2.1. Kemijski senzori

Prema IUPAC-u kemijski je senzor naprava koja pretvara kemijsku informaciju (može potjecati iz kemijske reakcije uzorka ili fizikalnog svojstva ispitivanog sustava) o koncentraciji jednog ili više uzoraka u korisni analitički signal. Kemijski senzor sadrži dvije osnovne funkcionalne jedinice: osjetilni dio i pretvornik. Neki senzori mogu sadržavati i razdjeljivač (separator), npr. membranu. Osjetilni (receptorski) dio je osjetljiv i selektivan na određenu kemijsku vrstu i pretvara kemijsku informaciju u oblik energije koju prepoznaje pretvornik senzora. Pretvornik pretvara nastalu energiju u signal pogodan za mjerenje, najčešće u električni signal.⁴

Osjetilni dio senzora može se temeljiti na raznim principima:⁴

- fizikalnim - bez kemijskih reakcija, npr. senzori za mjerenje apsorpcije, indeksa refrakcije, vodljivosti, promjene temperature i promjene mase
- kemijskim - kemijska reakcija analita, nastajanje analitičkog signala
- biokemijskim - biokemijski proces kao izvor analitičkog signala.

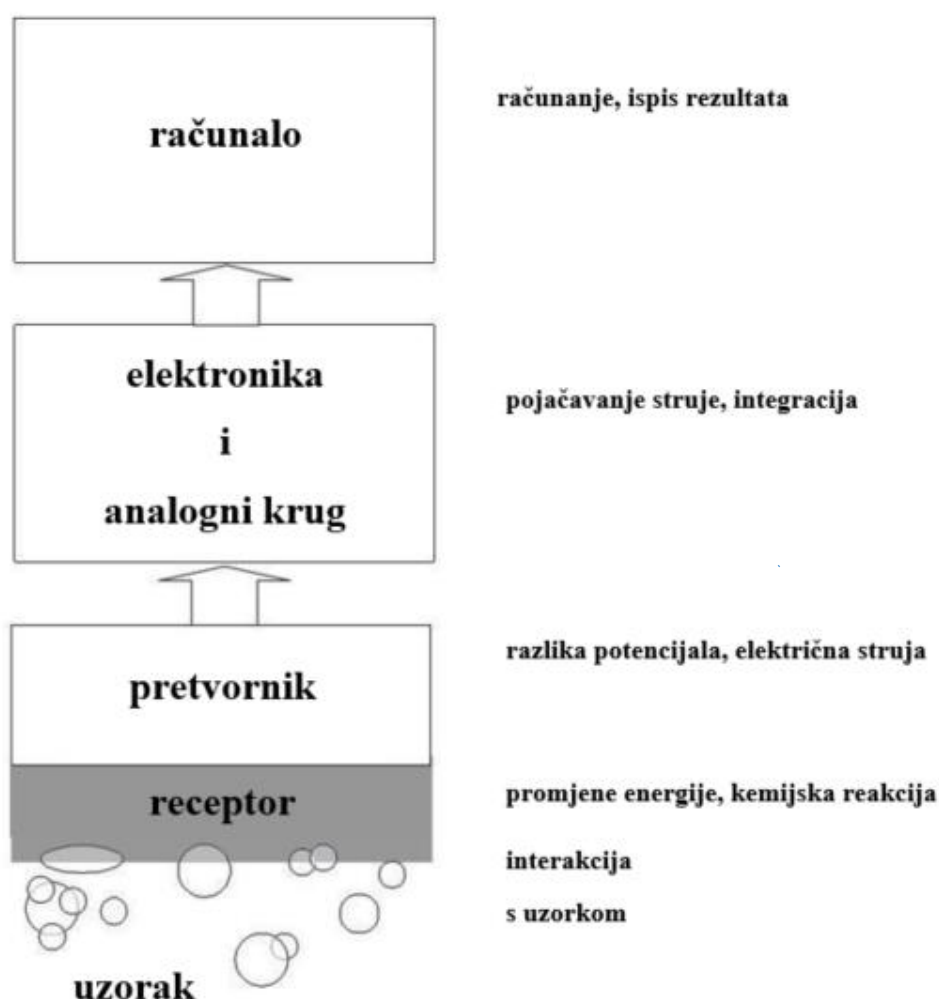
Prema IUPAC-u kemijski senzori mogu se razvrstati prema principu rada pretvornika na:⁴

- optičke senzore koji se prema optičkom svojstvu primijenjenom u kemijskom senzoru dijele na: apsorpciju (mjeri se u transparentnom mediju), reflektanciju (mjeri se u netransparentnom mediju), luminiscenciju (mjerenje intenziteta svjetlosti emitirane kemijskom reakcijom u osjetilnom dijelu senzora), fluorescenciju (određivanje emisije uzrokovane zračenjem), indeks refrakcije (mjeri se kao rezultat promjene sastava otopine), optotermalni efekt (mjerenje toplinskog efekta uslijed apsorpcije svjetla) i raspršenje svjetlosti
- elektrokemijske senzore koji se dijele na: voltometrijske i amperometrijske senzore, potenciometrijske senzore, CHEMFET senzore (eng. *Chemically Sensitized Field Effect Transistor*) i potenciometrijske senzore za plinove
- električne senzore koji se dijele na: poluvodičke senzore bazirane na metalnim oksidima, poluvodičke organske senzore i konduktometrijske senzore
- senzore osjetljive na masu koji pretvaraju akumuliranu masu analita na posebno modificiranoj površini i koji obuhvaćaju: piezoelektrične uređaje (koriste se većinom u plinovitoj fazi, mogu se koristiti i u otopinama, dolazi do adsorpcije mase na kvarcni

oscilator) i senzore bazirane na površinskim akustičnim valovima (detekcijom generiranog akustičnog vala analit se adsorbira na površinu senzora)

- magnetske senzore koji se baziraju na promjeni paramagnetskih svojstava plina koji se analizira
- termometrijske senzore koji se baziraju na mjerenju toplinskog efekta određene kemijske reakcije
- ostale senzore koji se baziraju na rendgenskom, β i γ zračenju.

Na slici 2.1 vidljiva je shema kemijskog senzora⁵



Slika 2.1 Shematski prikaz kemijskog senzora⁵

Osnovne su osobine kemijskih senzora: pretvaranje koncentracije u električni signal, brz odziv, rad kroz duži period, specifičnost, mala veličina i niska cijena.⁵

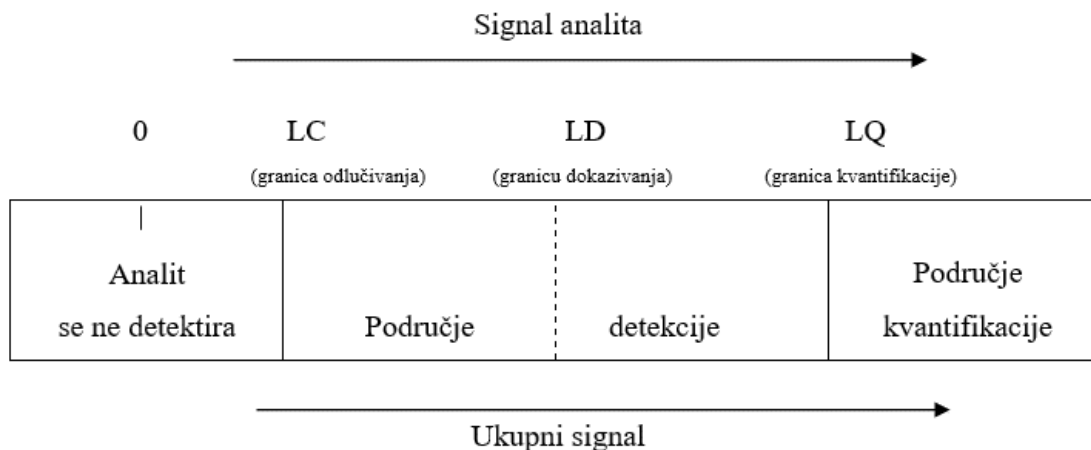
2.1.1. Karakteristike kemijskih senzora

Najvažniji parametri koje bi senzor trebao zadovoljiti su:⁶

- *točnost* - razlika mjerene i prave vrijednosti. Određuje se usporedbom rezultata analize s referentnim uzorkom ili usporedbom rezultata dobivenih korištenjem standardne metode poznate točnosti jer pojam prava vrijednost predstavlja teorijski pojam. Mjerenje je točno ako se ne razlikuje od prave vrijednosti, no ako odstupa od prave vrijednosti, mjerenje je pogrešno, što je uzrokovano sustavnom pogreškom.
- *preciznost* - mjera podudaranja niza mjerenja izvedenih iz istog homogenog uzorka. Uključuje dva pojma: ponovljivost rezultata koji su dobiveni istom metodom, istim uzorkom i u istim uvjetima i obnovljivost kada je riječ o istoj metodi i uzorku, ali su promijenjeni uvjeti izvedbe, npr. analitičar, mjesto. Preciznost se iskazuje kao standardno odstupanje i relativno standardno odstupanje.
- *linearnost* - mogućnost da se metodom unutar radnog područja dobije izravno proporcionalna ovisnost mjernih rezultata (signala) o koncentraciji analita, što se određuje kalibracijskim postupcima
- *selektivnost* - sposobnost određivanja skupine sličnih sastojaka uzorka. Slični sastojci daju zasebne signale, određuje se samo željeni uzorak i potrebno je ukloniti interferencije.
- *granica određivanja* (eng. *Limit of Quantification*, LOQ ili LQ) - najmanja moguća koncentracija analita koja se može odrediti uz dopuštenu pogrešku koristeći određenu analitičku metodu ili tehniku. Kako bi se pogreške svele na minimum, potrebno je definirati granicu dokazivanja (eng. *Limit of Detection*, LOD ili LD) i granicu odlučivanja (eng. *Limit of Choosing/Concluding*, LOC ili LC). Granica odlučivanja određuje se uspoređivanjem eksperimentalnog rezultata s najmanjom značajnom procijenjenom vrijednošću ispitane količine analita.

- *granica dokazivanja* (eng. *Limit of Detection*, LOD ili LD) - najmanja moguća koncentracija analita koja se može detektirati, ali ne i kvantitativno odrediti koristeći određenu analitičku metodu ili tehniku.

Na slici 2.2 vidljive su granica odlučivanja, dokazivanja i detekcije.



Slika 2.2 Shematski prikaz granice detekcije i kvantifikacije⁶

- *radno područje* - interval unutar kojeg analitički postupak ima zadovoljavajuću preciznost, točnost i linearnost. Radno područje kroz koje se ovisnost signala o koncentraciji analita može prikazati pravcem naziva se linearno dinamičko područje (LDP). Širina radnog područja može se koristiti, ali ne nužno, za procjenu kvalitete metode, odnosno što je šire radno područje, metoda je bolja.
- *osjetljivost* (S) - svojstvo metode za razlikovanje malih količina analita. Određuje se iz nagiba baždarnog pravca (krivulje umjeravanja) koja povezuje izlazni signal y s koncentracijom analita x . Osjetljivija je ona metoda koja ima strmiji nagib.

$$S(\text{osjetljivost}) = \text{nagib} = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad (2.1)$$

- *vrijeme odziva*:⁷

1 τ je vrijeme potrebno za postizanje 70,7 % maksimalne vrijednosti koju će pokazati senzor u otopini analita određene koncentracije

5τ je vrijeme potrebno za postizanje 95 % maksimalne vrijednosti koju će pokazati senzor u otopini analita određene koncentracije.

Za ionsko-selektivnu elektrodu vrijeme odziva je vrijeme koje prođe od trenutka kada su ionsko-selektivna elektroda i referentna elektroda u kontaktu s otopinom uzorka do trenutka kada nagib $\Delta E/\Delta t$ poprimi vrijednost od $0,1 \text{ mV min}^{-1}$.^{7,8}

2.2. Potencimetrija

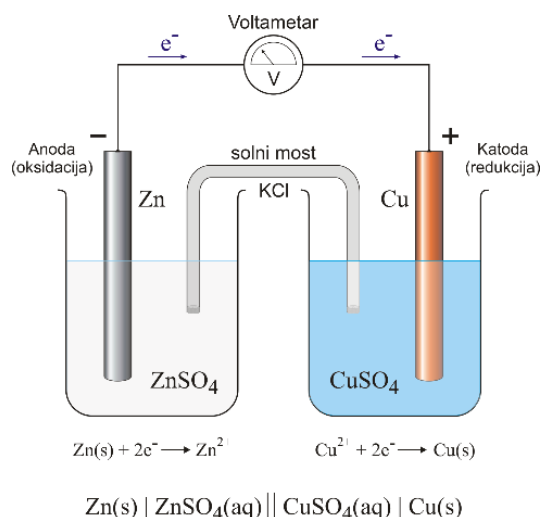
Potencimetrija je analitička metoda koja se temelji na mjerenju razlike potencijala između elektroda elektrokemijskog članka. Potencimetrijska mjerenja provode se korištenjem referentne i indikatorske (radne elektrode) koje su uronjene u elektrolit. Razlika potencijala između elektroda mjeri se pomoću osjetljivih mjernih uređaja - potencijometra i voltmetra. Signal pobude je kemijska reakcija, a signal odziva razlika potencijala između elektroda, tj. električni napon. Kod potencimetrijskih metoda uzrok odzivu je elektrokemijska reakcija izmjene elektrona i iona na graničnoj površini indikatorske elektrode - otopine te izmjene iona na površini indikatorske elektrode.⁹

Referentna elektroda ima točno poznati elektrodni potencijal koji ne ovisi o koncentraciji analita u ispitivanoj otopini i ne mijenja se tijekom mjerenja. Dogovoreno je da u potencimetrijskim mjerenjima referentna elektroda bude anoda. Odabir indikatorske ili radne elektrode uronjene u otopinu analita ovisi o aktivitetu analita.¹⁰

Glavnu ulogu u potencimetrijskom određivanju ima indikatorska elektroda. Elektrodni potencijal indikatorske elektrode uglavnom je direktno proporcionalan logaritmu aktiviteta analita u otopini.⁸

Elektrokemijski članci mogu biti galvanski (volti) ili elektrolitički, a dijele se na reverzibilne (povratne) i ireverzibilne (nepovratne). U galvanskim člancima reakcije na elektrodama teku spontano. Dolazi do prijelaza elektrona s anode na katodu preko vanjskog vodiča. Galvanski su članci baterije za pohranu električne energije. Elektrolitički članak ima vanjski izvor električne energije. Kod reverzibilnih članaka može se obrnuti smjer elektrokemijske reakcije promjenom smjera struje, dok kod ireverzibilnog članka promjena smjera struje uzrokuje različite reakcije na elektrodama.¹⁰

U većini članaka elektrode su uronjene u različite otopine. Kako bi se izbjeglo miješanje otopina, koristi se elektrolitni most.¹⁰ Na slici 2.3 vidljiv je primjer galvanskog članka.



Slika 2.3 Shematski prikaz galvanskog članka¹¹

Pregled potenciometrijskih metoda prikazan je u tablici 2.1.

Tablica 2.1 Pregled potenciometrijskih metoda⁹

| Potenciometrija | Signal pobude | Vrsta indikatorske elektrode | Signal odziva | Uzrok odzivu |
|--|---|------------------------------|--|--|
| redoks-potenciometrija | omjer koncentracija oksidiranog i reduciranog redoks sustava | kovinska elektroda (Pt, Au) | električni napon | elektrokemijska reakcija izmjene elektrona i iona na graničnoj površini indikatorske elektrode - otopine |
| redoks-potenciometrijska titracija | omjer koncentracija oksidiranog i reduciranog redoks sustava | kovinska elektroda (Pt, Au) | promjena električnog napona kao funkcija volumena dodanog titranta | |
| pH, pA, pM potenciometrija | aktivitet (koncentracija) aktivnog iona | membranska elektroda | električni napon | elektrokemijska reakcija izmjene iona na površini indikatorske elektrode |
| pH, pA, pM potenciometrijska titracija | promjena aktiviteta (koncentracije) aktivnog iona zbog dodatka titranta | membranska elektroda | promjena električnog napona kao funkcija volumena dodanog titranta | |

2.2.1. Izravna potenciometrijska mjerenja

Izravna potenciometrijska mjerenja jednostavan su i brz način određivanja koncentracije kationa i aniona u ispitivanoj otopini analita. Mjeri se potencijal indikatorske elektrode koja je uronjena u ispitivanu otopinu i otopinu poznate koncentracije analita. Ako indikatorska elektroda ima specifičan odziv na ispitivani analit, mjerenje se može raditi bez predobrade uzorka.¹⁰

Napon članka računa se prema jednadžbi (2.2):¹⁰

$$E_{\text{članka}} = E_{\text{ind.}} - E_{\text{ref.}} + E_{\text{kon.}} \quad (2.2)$$

u kojoj je:

E_{ind} - elektrodni potencijal indikatorske elektrode

E_{ref} - elektrodni potencijal referentne elektrode

E_{kon} - kontaktni potencijal na granici između dvije tekućine koje stvaraju elektrolitni most

Za kation X^{n+} odziv elektrode odgovara Nernstovoj jednadžbi (2.3):¹⁰

$$E_{\text{ind.}} = L - \frac{0,0592}{z} \log \frac{a(X)_{\text{red.}}}{a(X)_{\text{oks.}}} = L + \frac{0,0592}{z} a(X)_{\text{oks.}} = L - \frac{0,0592}{z} \text{pX} \quad (2.3)$$

u kojoj je:

L - konstanta

$a(X)$ - aktivitet kationa

Kod metalnih indikatorskih elektroda konstanta L je standardni elektrodni potencijal, dok je za membranske elektrode L zbroj nekoliko konstanti. Uvrštavanjem jednadžbe (2.3) u jednadžbu (2.2) i njezinim preuređenjem dobije se jednadžba (2.4):¹⁰

$$\text{pX} = -\log a_x = -\frac{E_{\text{članka}} - (E_{\text{kon.}} - E_{\text{ref.}} + L)}{0,0592} \quad (2.4)$$

U jednadžbi (2.4) konstantni izrazi mogu se spojiti u novu konstantu K pa jednadžba (2.4) poprima oblik (2.5):¹⁰

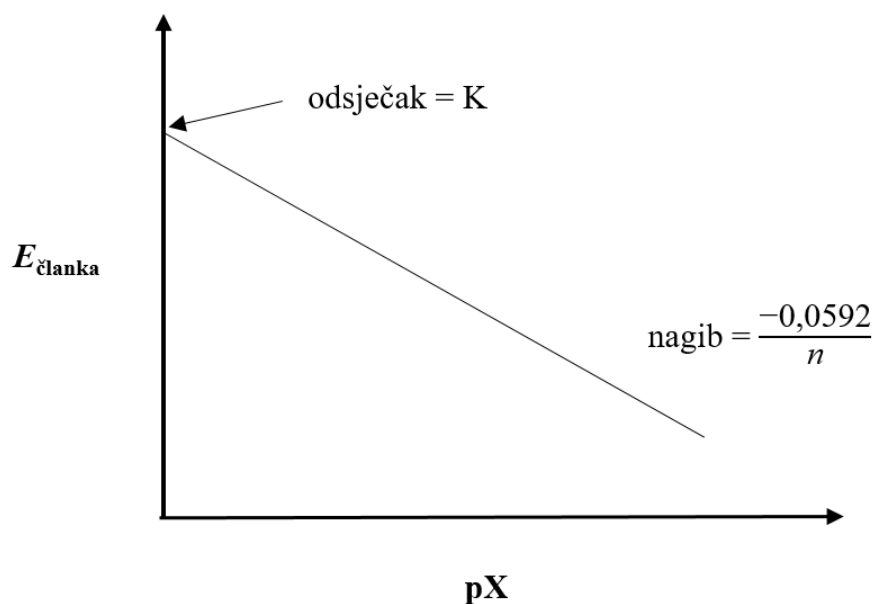
$$pX = -\log a_X = -\frac{E_{\text{članka}} - (E_{\text{kon.}} - K)}{0,0592} \quad (2.5)$$

Za anion A^{n-} mijenja se predznak jednadžbe (2.5):¹⁰

$$pA = \frac{E_{\text{članka}} - K}{0,0592} \quad (2.6)$$

Za kation-selektivnu elektrodu potencijal članka računa se prema jednadžbi (2.7) koja je grafički prikazana na slici 2.4.

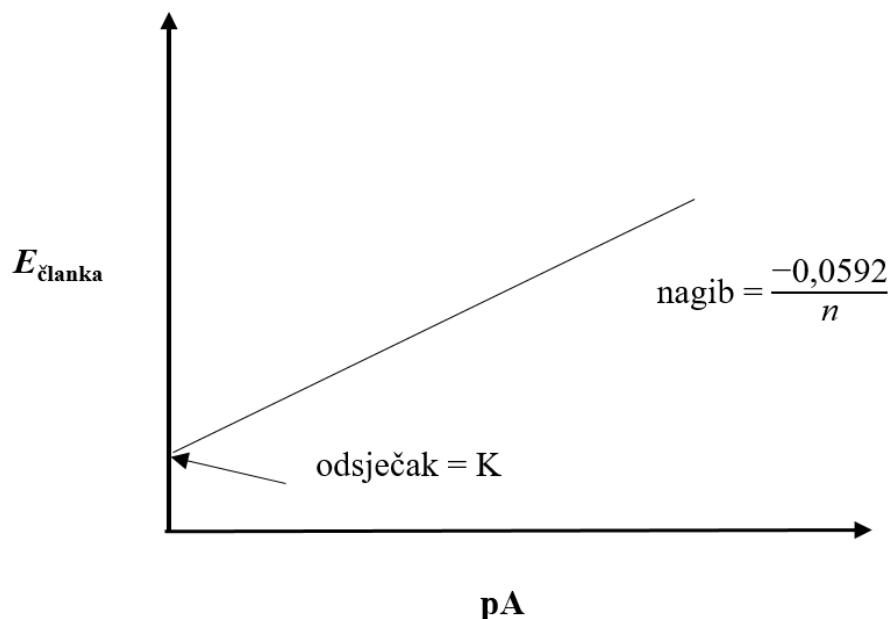
$$E_{\text{članka}} = K - \frac{0,0592}{z} pX \quad (2.7)$$



Slika 2.4 Grafički prikaz ovisnosti $E_{\text{članka}}$ o pX prema jednadžbi (2.7)¹⁰

Za anion-selektivnu elektrodu potencijal članka računa se prema jednadžbi (2.8), koja je grafički prikazana na slici 2.5.

$$E_{\text{članka}} = K + \frac{0,0592}{z} pA \quad (2.8)$$



Slika 2.5 Grafički prikaz ovisnosti $E_{\text{članka}}$ o pA prema jednadžbi (2.8)¹⁰

Kad se voltmetar spoji na članak, tj. kationsko-selektivna elektroda na pozitivni priključak, očitavanje potencijala $E_{\text{članka}}$ na uređaju smanjuje se povećanjem pX (slika 2.4). Kako bi se to izbjeglo, proizvođači uređaja zamjenjuju priključke. Kationsko-selektivne elektrode spajaju se na negativni priključak, a anionsko-selektivne elektrode spajaju se na pozitivni priključak uređaja tako da povećanje pX ili pA daje veća očitavanja napona.¹⁰

2.2.2. Referentne elektrode

Referentna elektroda ima točno poznati elektrodni potencijal (E_{ref}) koji ne ovisi o koncentraciji analita u ispitivanoj otopini, ne mijenja se tijekom mjerenja, a pri prolazu malih struja ostaje konstantan. Dogovoreno je da u potenciometrijskim mjerenjima referentna elektroda bude anoda. Mora biti jednostavne izvedbe.¹⁰

Osnovne su karakteristike referentne elektrode:

- točno poznat elektrodni potencijal
- elektrodni potencijal neovisan o sastavu otopine
- jednostavna izvedba
- konstantan elektrodni potencijal pri prolazu male struje.

Za izradu referentnih elektroda koriste se odgovarajući redoks-sustavi kojima se lako kontrolira aktivitet oksidiranog i reduciranog oblika. Kontrolom aktiviteta postiže se konstantnost potencijala referentne elektrode. Sustav mora imati veliku reverzibilnost kako bi

se redoks-ravnoteža što brže uspostavila. Kod takvih elektroda reducirani oblik je metal, a oksidirani metalni ion u otopini. Za izradu se najčešće rabi jednovalentna živa čije su soli teško topljive zbog čega je lako kontrolirati koncentraciju Hg_2^{2+} iona u otopini i potencijal referentne elektrode koja se bazira na redoks-sustavu $\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$.⁹

Standardna vodikova elektroda najpoznatija je referentna elektroda. Standardna vodikova elektroda zbog svoje se složenosti (potrebna struja plina) i zahtjevnog održavanja zamjenjuje drugim referentnim elektrodama: kalomelovom i srebro/srebrov klorid elektrodom. Koristi se i posebna izvedba srebro/srebrov klorid elektrode koja se zove dvospojna referentna elektroda (eng. *Double Junction Reference Electrode*, DJRE).

2.2.3. Standardna vodikova elektroda (SVE)

Standardna vodikova elektroda referentna je elektroda koja se koristi za usporedbu potencijala ostalih elektroda.

Potencijal standardne vodikove elektrode prema dogovoru je nula volta pri svim temperaturama, tj. standardna promjena slobodne entalpije ($\Delta_r G^\circ$) redoks-sustava $2\text{H}^+/\text{H}_2$ jednaka je nuli.⁹

Standardni elektrodni potencijal razlika je potencijala elektrokemijskog članka u kojem je anoda standardna vodikova elektroda.¹⁰

Standardna vodikova elektroda sastoji se od metalnog vodiča pločice platine (presvučene usitnjenom platinom) koja je uronjena u otopinu vodikovih iona aktiviteta jednakog jedinici. Kroz otopinu se propušta plin vodik na površinu elektrode pod stalnim tlakom od 101325 Pa.^{10,12}

Standardna je vodikova elektroda reverzibilna, temelji se na redoks-reakciji polučlanka (2.9), a potencijal se može prikazati Nernstovom jednadžbom (2.10) i (2.11):¹⁰



$$E = E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2(\text{g})}}{[\text{H}^+]^2} \quad (2.10)$$

$$E = E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{p_{\text{H}_2(\text{g})}}{[\text{H}^+]^2} \quad (2.11)$$

u kojoj je:

E° - standardni potencijal vodikove elektrode ($E^\circ = 0 \text{ V}$)

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

T – temperatura (K)

n - broj elektrona koji sudjeluju u polureakciji

F - Faradayeva konstanta, $96485,33 \text{ C mol}^{-1}$

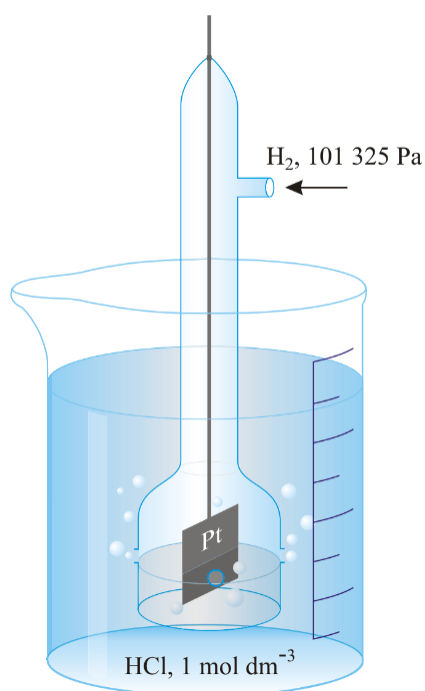
p_{H_2} - parcijalni tlak vodika, jednak je $101\,325 \text{ Pa}$ (1 atm)

$[\text{H}^+]$ - koncentracija vodikovih iona, jednaka je 1 mol L^{-1}

Skraćeno se polučlanak može prikazati izrazom (2.12):¹²



Na slici 2.6 vidljiva je shema standardne vodikove elektrode.



Slika 2.6 Shematski prikaz standardne vodikove elektrode¹³

2.2.4. Kalomelova elektroda

Kalomel je uobičajeni naziv za živin(I) klorid (Hg_2Cl_2). Kalomelova referentna elektroda temelji se na redoks-paru $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$. Elektroдна polureakcija u kalomelovoj referentnoj elektrodi prikazana je reakcijom:^{10,12}



Nernstov izraz za navedenu reakciju može se prikazati prema jednadžbi (2.14):¹²

$$E = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - \frac{0,0592}{2} \log [\text{Cl}^-]^2 \quad (2.14)$$

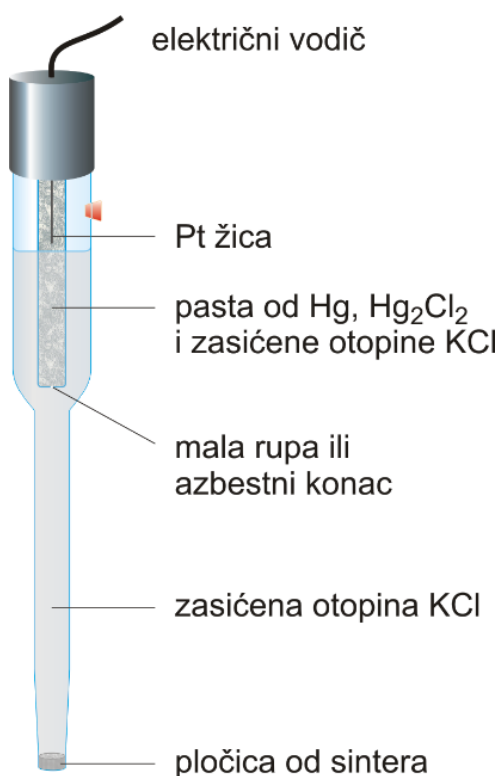
Koncentracija Hg_2^{2+} iona ovisi o koncentraciji kloridnih iona (Cl^-) u otopini jer su vezane konstantom topljivosti živina(I) klorida (Hg_2Cl_2). Potencijal kalomelove elektrode konstantan je kada je koncentracija kloridnih iona stalna.⁹

Skraćeno se polučlanak može prikazati prema izrazu (2.15):¹⁰



u kojem je c koncentracija kalijevog klorida (najčešće $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ili $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ili zasićena otopina kalijevog klorida $4,6 \text{ mol L}^{-1}$).

Na slici 2.7 vidljiva je shema zasićene kalomelove elektrode koja se najčešće koristi zbog jednostavne izvedbe. Sastoji se od platinske žice koja je uronjena u cijev u kojoj se nalazi pasta od žive, živina(I) klorida (Hg_2Cl_2 , kalomel) i otopine kalijevog klorida (KCl). Preko sinter pločice ostvaruje se veza s otopinom analita.¹⁰



Slika 2.7 Shematski prikaz zasićene kalomelove elektrode¹³

Zasićena kalomelova elektroda ima standardni potencijal 0,244 V pri temperaturi od 25 °C. Promjena temperature utječe na promjenu potencijala (tablica 2.2), što je nedostatak ove referentne elektrode.

Tablica 2.2 Utjecaj temperature i koncentracije KCl na elektrodni potencijal kalomelove elektrode¹⁰

| Temperatura °C | Potencijal kalomelove elektrode prema SVE/ V | | |
|-------------------|--|--|-------------------------|
| | 0,1 mol L ⁻¹ otopina KCl | 3,5 mol L ⁻¹ otopina KCl | zasićena otopina KCl |
| 15 | 0,3362 | 0,254 | 0,2511 |
| 20 | 0,3359 | 0,252 | 0,2479 |
| 25 | 0,3356 | 0,250 | 0,2444 |
| 30 | 0,3351 | 0,248 | 0,2411 |

*SVE- Standardna vodikova elektroda

Elektrode koje sadrže nezasićenu otopinu kalijevog klorida imaju potencijal koji je manje ovisan o temperaturi, ali se mijenja uslijed povećanja koncentracije klorida zbog isparavanja. Elektroda se ne može koristiti na temperaturama iznad 80 °C.¹²

2.2.5. Srebro/srebrov klorid elektroda

Srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) referentna elektroda temelji se na redoks-paru AgCl/Ag. Elektrodna polureakcija je prikazana:¹²



Nernstov izraz za navedenu reakciju (2.16) može se prikazati prema jednadžbi (2.17):¹²

$$E = E^\circ_{\text{AgCl/Ag}_{(s)}} - \frac{0,0592}{1} \log [\text{Cl}^-] \quad (2.17)$$

Potencijal srebro/srebrov klorid elektrode ovisi o koncentraciji kloridnih iona.

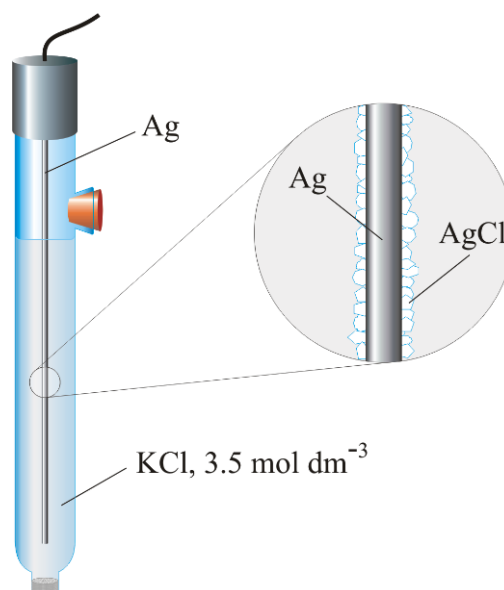
Skraćeno se polučlanak može prikazati prema izrazu (2.18):¹²



gdje je c koncentracija kalijevog klorida.

Srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) elektroda pripravljena sa zasićenom otopinom kalijevog klorida ima potencijal od 0,197 V pri temperaturi od 25 °C, a pripravljena s otopinom kalijevog klorida koncentracije 3,5 mol L⁻¹ ima potencijal od 0,205 V pri temperaturi od 25 °C. Elektroda pripravljena sa zasićenom otopinom kalijevog klorida manje je temperaturno osjetljiva od elektrode pripravljene s nezasićenom otopinom kalijevog klorida.¹²

Na slici 2.8 vidljiva je shema srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) elektrode. Sastoji se od srebrne žice koja je na kraju presvučena tankim filmom srebrovog klorida, uronjena u otopinu kalijevog klorida poznate koncentracije i zasićena sa srebrovim kloridom.¹²



Slika 2.8 Shematski prikaz srebro/srebrov klorid elektrode¹³

U tablici 2.3 prikazan je utjecaj temperature i koncentracije kalijevog klorida (KCl) na elektrodni potencijal srebro/srebrov klorid elektrode.

Tablica 2.3 Utjecaj temperature i koncentracije KCl na elektrodni potencijal srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) elektrode¹⁰

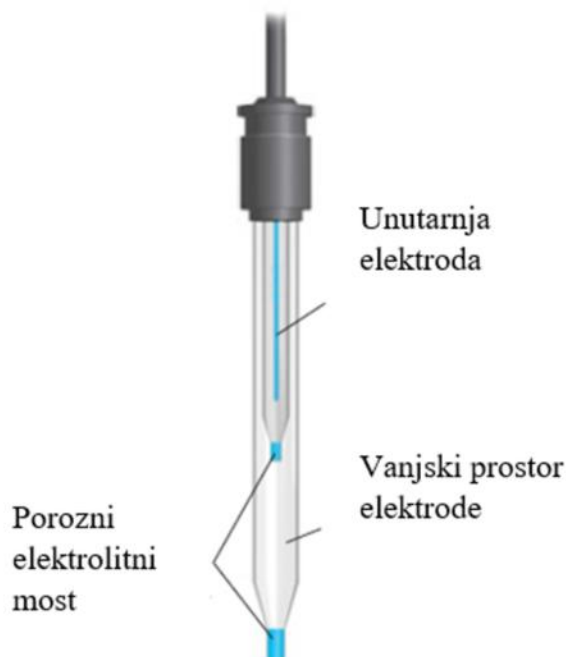
| Temperatura °C | Potencijal (Ag/AgCl) elektrode prema SVE/ V | |
|-------------------|---|----------------------|
| | 3,5 mol L ⁻¹ otopina KCl | zasićena otopina KCl |
| 15 | 0,212 | 0,209 |
| 20 | 0,208 | 0,204 |
| 25 | 0,205 | 0,199 |
| 30 | 0,201 | 0,194 |

*SVE- Standardna vodikova elektroda

Srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) elektroda može se koristiti na višim temperaturama za razliku od zasićene kalomelove elektrode. Ova elektroda ima nedostatak zbog reakcije s otopinom pri čemu nastaju slabo toplivi srebrovi halogenidi koji mogu začepiti solni most, vezu između elektrode i otopine.¹²

Posebna izvedba srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) elektrode koja se koristi zove se dvospojna referentna elektroda (DJRE) i minimalizira kontakt između otopine analita i

kalijevog klorida (KCl) iz elektrode (slika 2.9). Čelija sa srebrnom žicom i zasićena srebrovim kloridom nalazi se u unutrašnjem dijelu elektrode. U vanjskoj cijevi elektrode nalazi se elektrolit (npr. AgNO_3) koji je kompatibilan s otopinom analita s kojom je u kontaktu preko poroznog elektrolitskog mosta.¹⁴



Slika 2.9 Shematski prikaz dvospojne referentne elektrode¹⁴

2.3. Indikatorske elektrode

U potenciometrijskim mjerenjima koriste se razne indikatorske elektrode. Indikatorske elektrode dijele se na kovinske elektrode i membranske (selektivne) elektrode. Indikatorske elektrode trebaju biti selektivne i davati brz odziv.

U kovinskim elektrodama razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina nastaje zbog redoks-reakcije na elektrodi. Kod membranskih elektroda potencijal elektrode nastaje zbog promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona kroz međusloj membrana|otopina.⁹

2.3.1. Metalne (kovinske) elektrode

Metalne (kovinske) elektrode dijelimo na: elektrode prvog reda, elektrode drugog reda, elektrode trećeg reda i inertne redoks-elektrode.^{10,15}

Elektrode prvog reda čisti su metali koji su u neposrednoj ravnoteži s kationom tog metala u otopini. Brzo uspostavljanje ravnoteže između metala i njegovih iona imaju elektrode žive, zlata, bakra, srebra, kadmija i talija. Ravnoteža između metala M i njegovih kationa M^{n+} može se prikazati reakcijom (2.19), a potencijal se računa prema jednadžbi (2.20):^{9,10}



$$E_{\text{ind}} = E^{\circ}_{M^{n+}/M(s)} - \frac{0,0592\text{V}}{n} \log \frac{1}{a_{M^{n+}}} = E^{\circ}_{M^{n+}/M(s)} + \frac{0,0592\text{V}}{n} \log a_{M^{n+}} \quad (2.20)$$

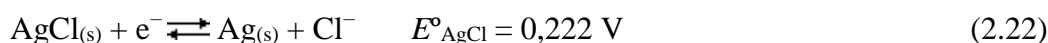
Elektrodni potencijal indikatorske elektrode uglavnom se izražava p-funkcijom kationa, jednadžbu (2.21) možemo napisati:

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ}_{M^{n+}/M(s)} - \frac{0,0592\text{V}}{n} \text{pM} \quad (2.21)$$

Primjer elektrode prvog reda je srebrova elektroda, srebrova žica uronjena u otopinu srebrovih kationa te se može koristiti za praćenje reakcija u kojima dolazi do promjene aktiviteta srebrovih kationa. Općenito se elektrode prvog reda mogu koristiti za praćenje reakcija taloženja te u kompleksometrijskim titracijama.⁸

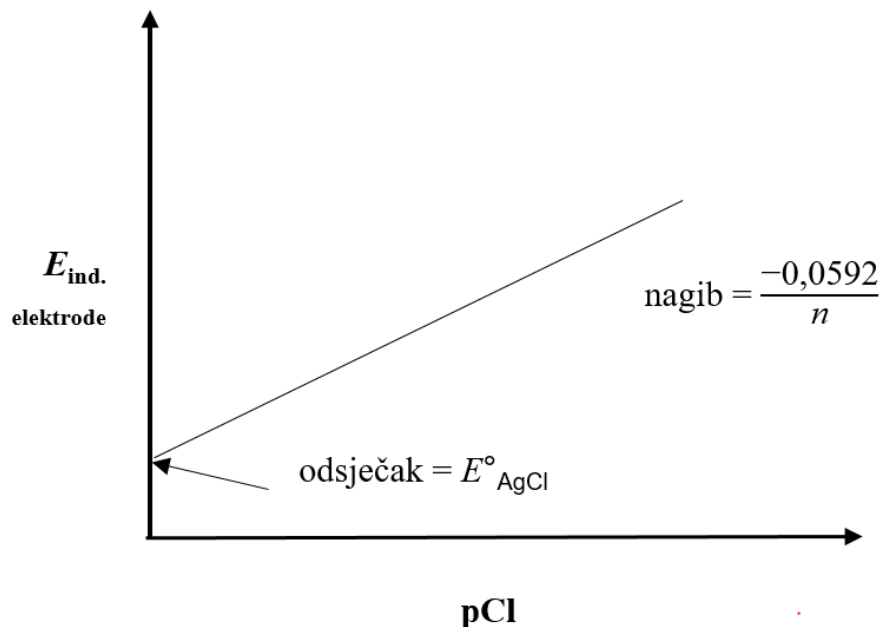
Mnogi metali kao što su nikal, željezo, volfram, kobalt i krom pokazuju nestabilan potencijal. Na površini tih metala ne uspostavlja se brzo ravnoteža između metala i njihovih iona zbog deformacije u kristalnoj strukturi ili postojanja oksidnog sloja na površini metala, pa se ne mogu koristiti kao indikatorske elektrode.¹⁰

Elektrode drugog reda, osim upotrebe kao indikatorske elektrode za vlastite katione, koriste se za određivanje aniona koji s kationima metala stvaraju slabo topive taloge ili stabilne komplekse. Srebrova elektroda uronjena u otopinu zasićenog srebrovog klorida pokazuje promjenu potencijala u ovisnosti o koncentraciji kloridnih iona u otopini. Reakciju možemo prikazati:^{9,10}



Potencijal se može prikazati Nernstovom jednadžbom (2.23) i grafički prema slici 2.10:

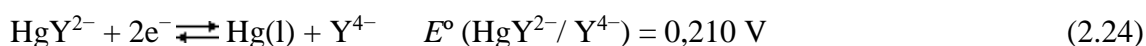
$$E_{\text{ind}} = E^{\circ}_{\text{AgCl/Ag(s)}} - 0,0592 \log [\text{Cl}^-] = 0,222 + 0,0592 \text{pCl} \quad (2.23)$$



Slika 2.10 Grafički prikaz linearne ovisnosti potencijala elektrode drugog reda o koncentraciji kloridnih iona¹⁰

Odsječak je jednak E°_{AgCl} samo onda kada je referentna elektroda standardna vodikova elektroda. Srebrova elektroda uronjena u otopinu zasićenog srebrovog klorida može se koristiti kao indikatorska elektroda drugog reda za određivanje kloridnih iona.¹⁰

Živa je indikatorska elektroda drugog reda za određivanje aniona Y^{4-} etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA). Dodavanjem male količine HgY^{2-} otopini koja sadrži Y^{4-} , polureakcija se može prikazati:¹⁰



Potencijal elektrode može se prikazati prema jednadžbi (2.25):

$$E_{\text{ind}} = 0,210 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Y^{4-}]}{[HgY^{2-}]} \quad (2.25)$$

Konstanta stabilnosti kompleksa HgY^{2-} je visoka ($6,3 \cdot 10^{21}$) zbog čega koncentracija nastalog kompleksa HgY^{2-} ostaje konstantna u širokom području koncentracija Y^{4-} te se Nernstova jednadžba (2.25) može prikazati:¹⁰

$$E_{\text{ind}} = K - \frac{0,0592}{2} \log [Y^{4-}] = K + \frac{0,0592}{2} pY \quad (2.26)$$

u kojoj je:

$$K = 0,210 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[HgY^{2-}]} \quad (2.27)$$

Elektrode trećeg reda metalne su elektrode koje se koriste za određivanje koncentracije drugog kationa, ali ne kationa metala od kojeg je elektroda. Potencijal ovisi o koncentraciji zajedničkog aniona, a koncentracija zajedničkog aniona u ovisnosti je o koncentraciji drugog kationa.¹⁵

Živina elektroda može se koristiti kao elektroda trećeg reda za mjerenje aktiviteta (koncentracije) Ca^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} i Ni^{2+} iona koji s Y^{4-} anionom tvore stabilne komplekse, ali manje stabilnosti od HgY^{2-} kompleksa.⁹

Inertne redoks-elektrode metalne su elektrode na kojima se uspostavlja redoks-potencijal kada se elektroda uroni u otopinu u kojoj se nalazi ionska vrsta, npr. kositar koji može biti u obliku Sn^{4+} i Sn^{2+} iona. Odziv elektrode nastaje zbog redoks-para s kojim je u kontaktu. Primjer takvih elektroda su platina i grafit. Organske tvari kao što su smjesa kinona i hidrokinona mogu tvoriti redoks-potencijal.¹⁵

Pregled metalnih (kovinskih) elektroda prikazan je u tablici 2.4.

Tablica 2.4 Pregled metalnih (kovinskih) elektroda⁹

| Podjela metalnih elektroda | Simbol | Elektrodna reakcija |
|---|---|--|
| elektroda prvog reda: metal - metalni ion | $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ |
| elektroda drugog reda: metal - slabo topljiva sol ili kompleks | $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^-$ $\text{Hg} \mid \text{HgY}^{2-}$ | $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$ $\text{HgY}^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Y}^{4-}$ |
| elektroda trećeg reda: metal - slabo topljiva sol (1) - slabo topljiva sol (2) sa zajedničkim ionom ili metal - stabilni kompleks (1) - stabilni kompleks (2) sa zajedničkim ligandom | $\text{Ag} \mid \text{Ag}_2\text{S} \mid \text{CuS}$ $\text{Hg} \mid \text{HgY}^{2-}, \text{CaY}^{2-}$ | $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$ $\text{S}^{2-} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{CuS}$ $\text{HgY}^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Y}^{4-}$ $\text{Y}^{4-} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-}$ |
| redoks-elektroda: inertni metal – redoks-par | $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ $\text{Pt} \text{H}_2 \mid 2\text{H}^+$ | $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ |

2.3.2. Selektivne membranske elektrode

Potencijal selektivnih membranskih elektroda nastaje zbog promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona kroz međusloj membrana|otopina. Potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne molekulske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. To su ionsko- selektivne elektrode.⁹

Razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina nastaje zbog izmjene iona iz otopine i iona koji se nalaze na površini membrane. Razlika potencijala na membrani može se izraziti Nernstovom jednadžbom:

$$E = K + \frac{RT}{zF} \ln a_A \quad (2.28)$$

u kojoj je a_A aktivitet iona A. Ion A sudjeluje u uspostavljenju termodinamičke ravnoteže reakcije ionske izmjene na površini membrane.⁹ Za selektivne membranske elektrode kojima se potencijal mijenja prema jednadžbi (2.28) kažemo da imaju Nernstov odziv.¹⁵

U realnim uzorcima na potencijal će utjecati i drugi ioni prisutni u uzorku koji mogu reagirati s membranom. Utjecaj drugih iona može se iskazati koeficijentom selektivnosti ($K_{A,B}$), a potencijal elektrokemijske ćelije Nicolsky-Eisenmanovom jednadžbom (2.29):^{5,8,9}

$$E = \text{konst.} \pm \frac{2,303RT}{z_A F} \log(a_A + \sum_{B=1}^S K_{A,B} \cdot a_B^{\frac{z_A}{z_B}}) \quad (2.29)$$

u kojoj je:

a_A - aktivitet iona prema kojem je elektroda selektivna

a_B - aktivitet iona B

$K_{A,B}$ - potenciometrijski koeficijent selektivnosti elektrode za ion B u odnosu na ion A.

Predznak u jednadžbi (2.29) mijenjat će se ovisno o tome radi li se o anionskoj ili kationskoj vrsti.

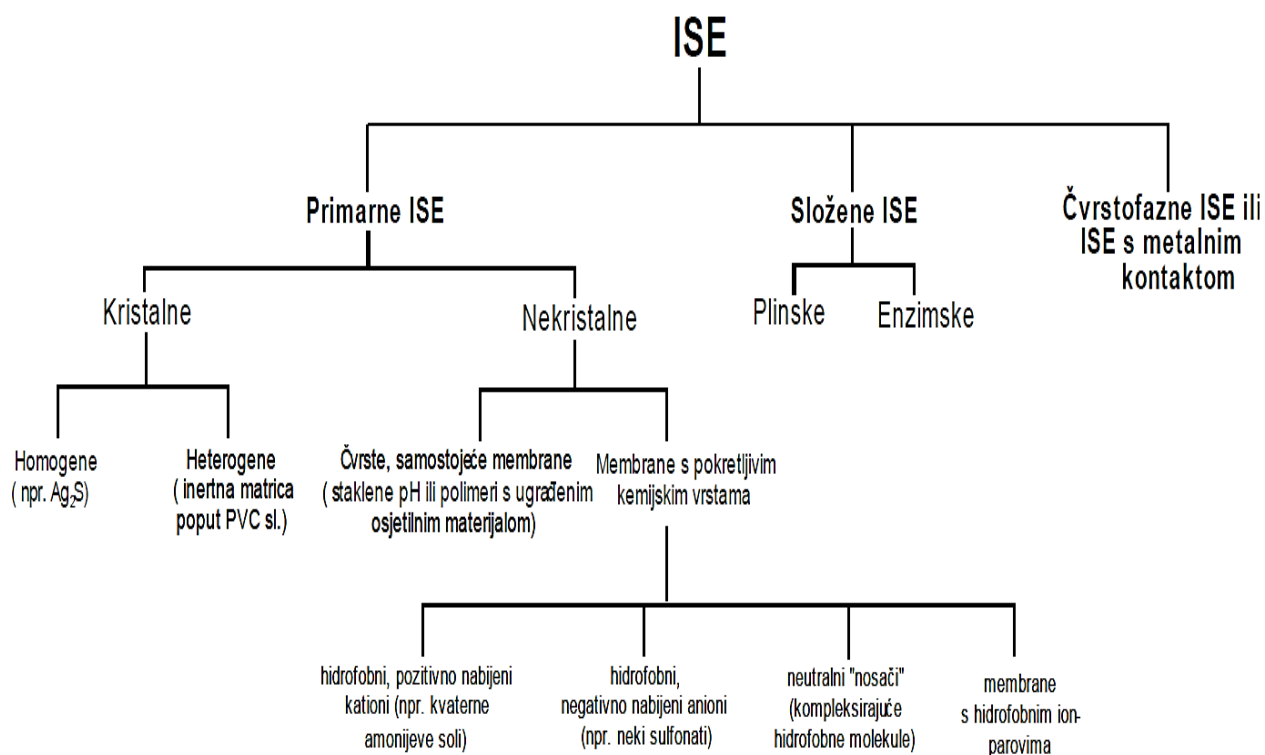
Ionsko-selektivne elektrode reagiraju na aktivitet određenog iona u otopini (specifičnost), imaju brz odziv, visoku osjetljivost, nisku granicu detekcije i široko koncentracijsko područje. Ne zahtijevaju predobradu uzorka, imaju malu veličinu, jednostavne su za uporabu te ekonomične. Navedene karakteristike ionsko-selektivnih elektroda omogućuju njihovu široku primjenu u potenciometrijskim mjerenjima.

Nedostaci ionsko-selektivnih elektroda su interferencije drugih vrsta i nemjerenje ukupne koncentracije analita u uzorku.

S obzirom na sastav selektivne membrane ionsko-selektivne elektrode mogu se podijeliti na:

- elektrode s kristalnom membranom koje mogu biti homogene i heterogene
- elektrode s nekristalnom membranom
- složene ionsko-selektivne elektrode
- elektrode s metalnim kontaktom.

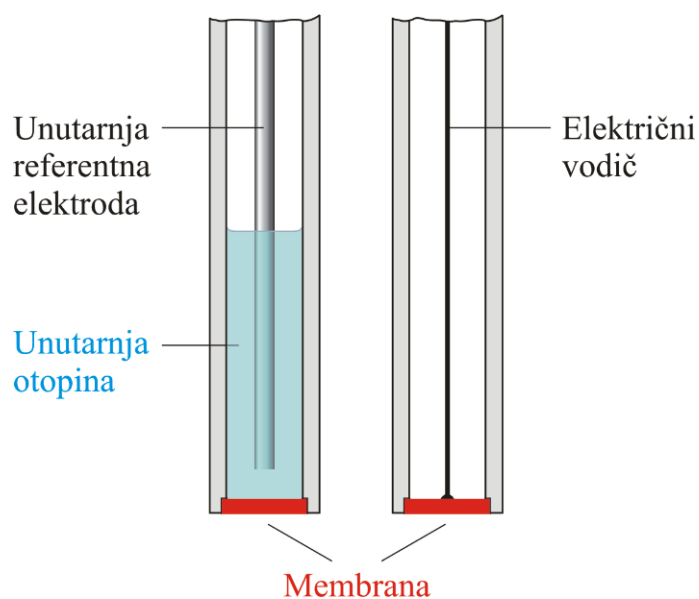
Na slici 2.11 vidljiva je podjela ionsko-selektivnih elektroda.

Slika 2.11 Podjela ionsko-selektivnih elektroda¹⁶

2.3.3. Elektrode s kristalnom membranom

Membrana elektroda s kristalnom membranom sastoji se od slabo topive soli metala kao aktivne komponente, a mogu biti homogene i heterogene. Ove elektrode selektivne su na ione sadržane u membrani. Na slici 2.12 vidljiva je shema elektrode s kristalnom membranom.

Potencijal kristalnih membrana nastaje zbog ravnoteže reakcije izmjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane, selektivne su za ione sadržane u kristalu membrane.^{9,15} Ovisno o primjeni elektrode mogu imati različiti oblik, npr. plosnati za mjerenja na površinama, mikroelektroda za mjerenja u malim volumenima.¹⁵



Slika 2.12 Shematski prikaz elektrode s kristalnom membranom s unutarnjom referentnom elektrodom i direktnim kontaktom¹³

Primjeri kristalnih membrana ionsko-selektivnih elektroda dani su u tablici 2.5.⁵

Tablica 2.5 Primjeri kristalnih membrana ionsko-selektivnih elektroda⁵

| Uzorak | Sastav membrane | Interferencije |
|-----------------------------------|------------------------------|--|
| F ⁻ | LaF ₃ monokristal | OH ⁻ |
| S ²⁻ ; Ag ⁺ | Ag ₂ S | Hg ²⁺ |
| Cl ⁻ | AgCl + Ag ₂ S | Br ⁻ ; I ⁻ ; S ²⁻ ; CN ⁻ ; NH ₃ |
| Br ⁻ | AgBr + Ag ₂ S | I ⁻ ; S ²⁻ ; CN ⁻ ; NH ₃ |
| I ⁻ | AgI + Ag ₂ S | S ²⁻ ; CN ⁻ |
| SCN ⁻ | AgSCN + Ag ₂ S | Br ⁻ ; I ⁻ ; S ²⁻ ; CN ⁻ ; NH ₃ |
| Cd ²⁺ | CdS + Ag ₂ S | Ag ⁺ ; Hg ²⁺ ; Cu ²⁺ |
| Cu ²⁺ | CuS + Ag ₂ S | Ag ⁺ ; Hg ²⁺ |
| Pb ²⁺ | PbS + Ag ₂ S | Ag ⁺ ; Hg ²⁺ ; Cu ²⁺ |

2.3.3.1. Homogene membrane

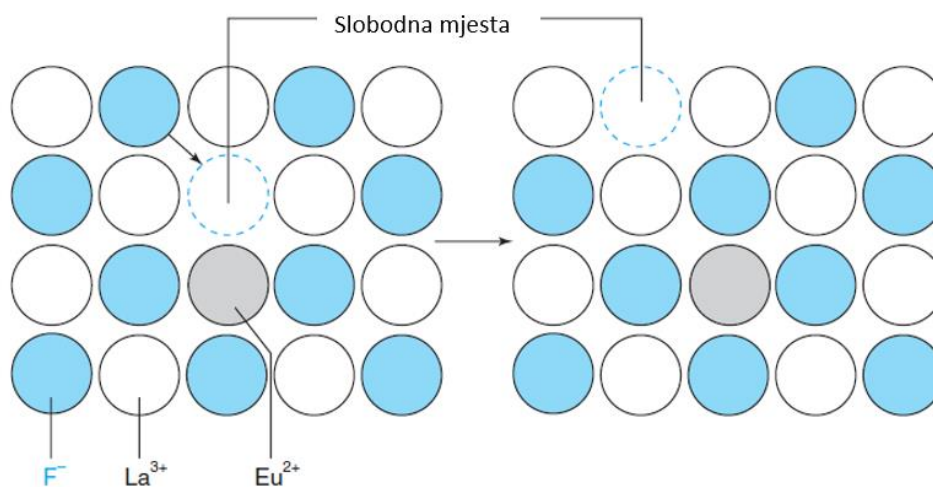
Homogene membrane sadrže kristalnu tvar jednog spoja (npr. Ag_2S), homogene smjese dvaju spojeva (npr. $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$) ili monokristalne pločice LaF_3 .

Od pločica monokristala LaF_3 (aktivna tvar membrane) s dodatkom Eu^{2+} iona izrađuje se fluoridna ionsko-selektivna elektroda koja je jako selektivna na fluorid ion F^- (ostali anioni ne utječu na potencijal osim OH^- iona u jako lužnatom mediju).^{12,15}

U kristalnoj strukturi LaF_3 dodatkom EuF_2 za svaki Eu^{2+} ion (ima manji naboj) nastaju slobodna anionska mjesta na koja susjedni F^- ion može prijeći ostavljajući novo prazno mjesto. Na ovaj način F^- ion migrira s jedne na drugu stranu pri čemu nastaje mala električna struja kroz membranu (slika 2.13).¹⁴

Odziv fluoridno ionsko-selektivne elektrode može se prikazati prema jednadžbi (2.30):

$$E_{\text{članka}} = K + \frac{0,0592}{z} \text{pF} = K - 0,0592 \log [\text{F}^-] \quad (2.30)$$



Slika 2.13 Shematski prikaz migracije F^- iona kroz monokristal LaF_3 s dodatkom EuF_2 ¹⁴

Homogene membrane izrađuju se od smjese dviju kristalnih tvari od kojih je samo jedna tvar elektrokemijski aktivna tvar membrane. Površina elektrode selektivna je i na druge ione koji s aktivnim ionima membrane tvore slabo topljive soli ili komplekse. Membrana koja sadrži srebrov sulfid (Ag_2S) selektivna je za ione Ag^+ , Cl^- i Hg_2^{2+} .⁹

Membrane se izrađuju u obliku prešanih pločica monokristala ili polikristala debljine približno 3 mm. Pločica membrane stavlja se u nosač elektrode koji može biti stakleni ili

plastični (npr. PVC, PTFE, PP), a električni kontakt s unutrašnjom stranom membrane ostvaruje se preko elektrolitne otopine.¹⁵ U elektrolitnu otopinu uranja se unutrašnja referentna elektroda. Električni kontakt kod membrana koje sadrže srebrove soli (zbog pokretljivosti srebrovih iona) s unutrašnjom stranom membrane može se ostvariti direktno preko metalnog vodiča.⁹

Svojstva navedenih elektroda ovisit će o površini membrane te će bolja svojstva imati membrane s ispoliranom površinom.¹⁵

Selektivno-ionske membrane s homogenom kristalnom membranom koriste se za određivanje iona: Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cl^- , F^- , I^- , SCN^- . Prije korištenja nije potrebno kondicioniranje elektroda s homogenom membranom uranjanjem u otopinu iona za koje su selektivne.⁹

2.3.3.2. Heterogene membrane

Heterogene membrane sadrže kristalnu tvar (aktivni materijal) koja je dispergirana u čvrstom elektrokemijski neaktivnom nosivom materijalu koji može biti polimerni materijal ili silikonska guma.¹⁵

Kao polimerni materijal najčešće se koristi polietilen, dimetilpolisiloksan i poli(vinil-klorid). Membrane se pripremaju miješanjem aktivnog materijala s nosivim materijalom te se prešanjem dobiju pločice debljine približno 0,5 mm. Kada membrane otvrdnu, lijepe se na otvor plastičnog ili staklenog nosača elektrode.¹⁵

Električni kontakt s unutrašnjom stranom membrane ostvaruje se preko elektrolitne otopine i unutrašnje referentne elektrode. Selektivno-ionske membrane s heterogenom kristalnom membranom koriste se za određivanje iona: Ag^+ , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , S^{2-} i CN^- . Prije korištenja potrebno je kondicioniranje elektroda s heterogenom membranom uranjanjem u otopinu iona ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) za koje su selektivne.^{9,15}

2.3.4. Elektrode s nekristalnom membranom

Elektrode s nekristalnom membranom kao aktivnu komponentu membrane sadrže ionske spojeve ili neutralne molekule u neaktivnom nositelju. Neaktivni nositelj membrane može biti makroporozan (npr. polipropilen karbonat, filter, stakleni frit) ili mikroporozan (npr. staklo ili neaktivni polimerni materijal, npr. poli(vinil-klorid)).¹⁷

Kod elektroda s čvrstom membranom membrana je tanki polimerni film ili staklo. Kemijski sastav polimernog materijala ili stakla određuje selektivnost membrane. Kod

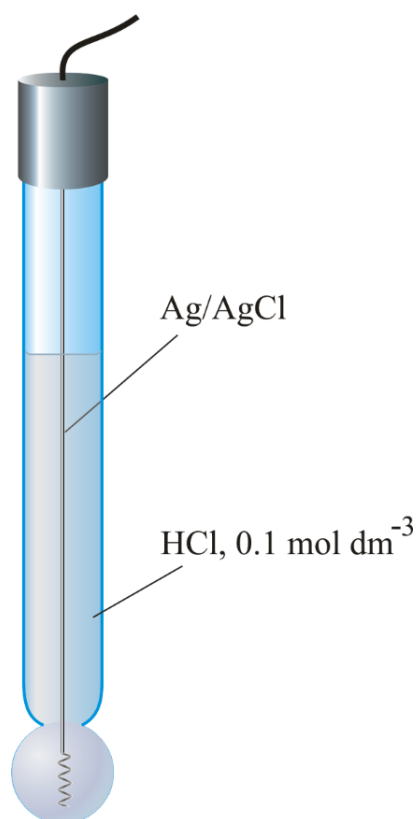
elektroda s tekućom membranom membrana je hidrofobna i može sadržavati pozitivno ili negativno nabijeni mobilni prenositelj, neutralni mobilni prenositelj i hidrofobni ionski par.¹⁷

Najpoznatija ionsko-selektivna elektroda s nekristalnom membranom je staklena elektroda za mjerenje pH, a s tekućom membranom kalcijeva ionsko-selektivna elektroda.

2.3.4.1. Staklena elektroda

Staklena elektroda za mjerenje pH najviše je korištena ionsko-selektivna elektroda s nekristalnom membranom. Sastoji od srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) referentne elektrode u otopini kloridne kiseline (HCl) konstantne pH-vrijednosti. Otopina kloridne kiseline nalazi se unutar tankih staklenih stijenki. Srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) elektroda nije osjetljiva na pH, odziv na pH daje tanka staklena membrana. Staklena elektroda koristi se u paru sa zasićenom kalomelovom elektrodom.¹⁰

Na slici 2.14 vidljiva je shema staklene elektrode za mjerenje pH.



Slika 2.14 Shematski prikaz staklene elektrode za mjerenje pH¹³

Membrane se izrađuju od posebnog stakla. Staklo koje sadrži Na_2O pokazuje dobra svojstva prema vodikovim ionima do vrijednosti $\text{pH} = 9$. Iznad vrijednosti $\text{pH} = 9$ ova staklena membrana pokazuje odziv na natrij i druge jednovalentne katione. Korištenjem stakla koje sadrži Li_2O proširuje se raspon pH iznad 12.^{10,12}

Odziv staklene elektrode nastaje uranjanjem staklene elektrode, tj. staklene membrane u vodu; površina staklene membrane se hidratizira. Dolazi do reakcije izmjene jednovalentnih kationa iz stakla s protonima iz otopine. Divalentni i trovalentni kationi ne izmjenjuju se te se čvrsto drže u silikatnoj strukturi. Vodljivost u hidratiziranoj staklenoj membrani nastaje zbog izmjene natrijevih Na^+ i vodikovih H^+ iona. Proces se može prikazati reakcijom:^{10,12}



Odziv staklene elektrode može se prikazati jednadžbom (2.32):

$$E = K + 0,0592 \log[\text{H}^+] \quad (2.32)$$

Uglavnom se koriste kombinirane staklene elektrode koje uključuju referentnu i indikatorsku elektrodu. Osim za određivanje vodikovih H^+ iona koriste se staklene elektrode od aluminosilikatnog stakla za određivanje drugih jednovalentnih iona, npr. Na^+ , K^+ , Ag^+ , NH_4^+ iona.

2.3.4.2. Selektivne elektrode s tekućom membranom

Potencijal kod elektroda s tekućom membranom uspostavlja se na dodirnoj površini između ispitivane otopine analita i hidrofobne tekuće membrane. Membrana je od ispitivane otopine analita odvojena poroznom staklenom pločicom ili keramičkom pločicom kako ne bi došlo do miješanja otopina. Aktivna su tvar tekuće membrane mobilni prenosiooci koji samo s određenim ionima koji prolaze kroz membranu stvaraju komplekse.¹⁵

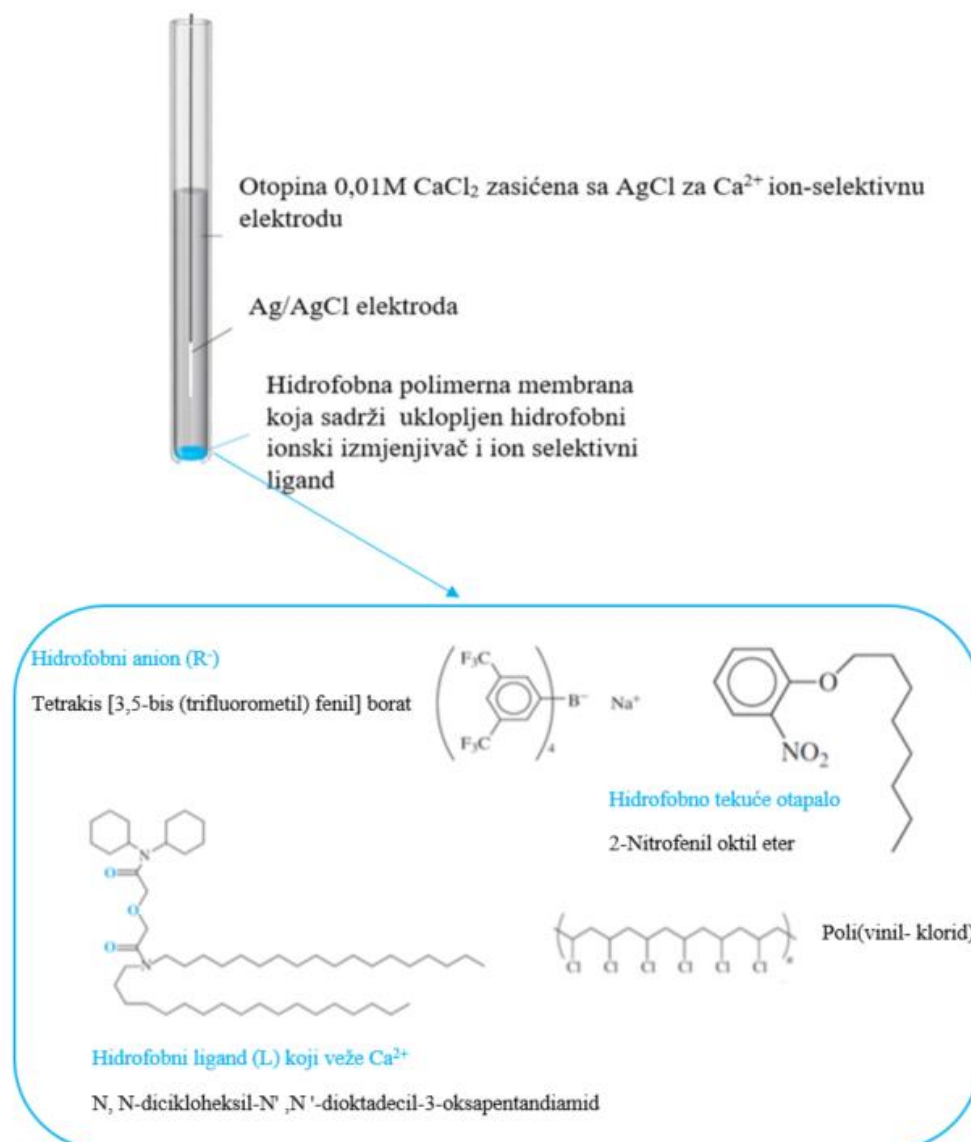
Ovisno o mobilnom prenositelju, tj. aktivnoj tvari tekuće membrane možemo ih podijeliti na:¹⁷

- membrane koje sadrže hidrofobne katione (npr. kvarterna amonijeva sol, 1,10-fenantrolin) otopljene u odgovarajućem organskom otapalu i držane u neaktivnom nosaču (npr. poli(vinil-klorid), poli(propilen-karbonat) filter) daju membrane koje su osjetljive na promjenu aktiviteta aniona

- membrane koje sadrže hidrofobne anione (npr. $(RO)_2POO^-$ ili tetra-p-klorfenilborat) otopljene u odgovarajućem organskom otapalu i držane u neaktivnom nosaču (npr. poli(vinil-klorid), poli(propilen-karbonat) filter) daju membrane koje su osjetljive na promjenu aktiviteta kationa
- membrane koje sadrže nenabijeni mobilni prenositelj (ionofor) na bazi otopina kompleksa koji sadrže katione i anione (npr. antibiotik valinomycin) daju membrane koje su osjetljive i selektivne na promjenu aktiviteta određenih kationa i aniona
- membrane koje sadrže otopljeni hidrofobni ionski par (npr. tetraalkilamonijevu sol, tetrafenilborat) u polimernoj matrici (npr. poli(vinil-klorid)) daju membrane osjetljive na ione prisutne u otopini.

Zbog praktičnosti danas se uglavnom umjesto elektroda s tekućom membranom koriste membrane s polimernom gel matricom. Najkorištenija polimerna gel matrica je poli(vinil-klorid) (PVC) kojeg u membrani ima u masenom omjeru od 30 %. Ostale su komponente membrane: omekšivač (plastifikator), koji poboljšava pokretljivost aktivnih tvari, elastičnost gel-membrane, koja uspostavlja dielektričnost, te aktivne tvari (ionofor) u masenom omjeru od 1 %.⁹

Komercijalno dostupna najpoznatija ionsko-selektivna membrana s tekućom membranom je kalcijeva ionsko-selektivna elektroda. Kod novije izvedbe koristi se membrana od poli(vinil-klorida) u koju je uklopljena aktivna tvar. Na slici 2.15 vidljiva je shema kalcijeve ionsko-selektivne elektrode s membranom od poli(vinil-klorid) gela u koji je uklopljen ionski izmjenjivač i ionsko-selektivni ligand za Ca^{2+} ione.



Slika 2.15 Shematski prikaz kalcijeve ionsko-selektivne elektrode i sastav pripadajuće membrane¹⁴

Odziv kalcijeve ionsko-selektivne elektrode može se prikazati prema jednadžbi (2.33):

$$E_{\text{članka}} = K - \frac{0,0592}{2} \text{pCa} = K + \frac{0,0592}{2} \log [\text{Ca}^{2+}] \quad (2.33)$$

Široku primjenu ima i kalijeva ionsko-selektivna elektroda s membranom od poli(vinil-klorida) s aktivnom tvari valinomicinom (antibiotik) i otapalom dioktil-adipatom.⁹

2.3.5. Složene ionsko-selektivne elektrode

Složene ionsko-selektivne elektrode mogu se podijeliti na elektrode za plinove i enzimске elektrode (biosenzori).

2.3.5.1. Elektrode za plinove

Koriste se za određivanje koncentracije otopljenog plina (NH_3 ; CO_2 ; SO_2 ; NO_2 ; HCN i H_2S) u otopini. Sastoje se od dviju elektroda, referentne (uglavnom staklena pH-elektroda) i elektrode selektivne za određeni ion uronjene u otopinu elektrolita. Polimerna membrana je hidrofobna i propusna za plin, a onemogućava prolaz vode i otopljenih iona. Između hidrofobne polimerne membrane i površine staklene elektrode nalazi se tanki sloj elektrolita. Prolaskom molekula plina kroz membranu u tanki elektrolitni sloj dolazi do reakcije molekula plina s unutarnjom otopinom pri čemu nastaju ioni čija se koncentracija može mjeriti pomoću odgovarajuće ionsko-selektivne elektrode.^{9,10}

Kod elektrode za određivanje koncentracije CO_2 u otopini, molekule CO_2 difundiraju kroz membranu te reagiraju s unutarnjom otopinom ($0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$) pri čemu nastaje H_3O^+ ion. Promjena koncentracije H_3O^+ iona može se mjeriti staklenom elektrodom za mjerenje pH.^{10,12}



Konstanta ravnoteže reakcije (2.34) može se prikazati jednadžbom (2.35):

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} \quad (2.35)$$

Ako je koncentracija HCO_3^- u unutrašnjoj otopini dovoljno velika, prisutni CO_2 ne utječe na koncentraciju HCO_3^- te ostaje konstantna. Preuređenjem jednadžbe (2.35) koncentracija H_3O^+ iona može se izraziti jednadžbom (2.36). Uvrštavanjem jednadžbe (2.36) u jednadžbu za potencijal (2.37) staklene pH-elektrode dobivamo jednadžbu (2.38) za potencijal elektrode za plinove:

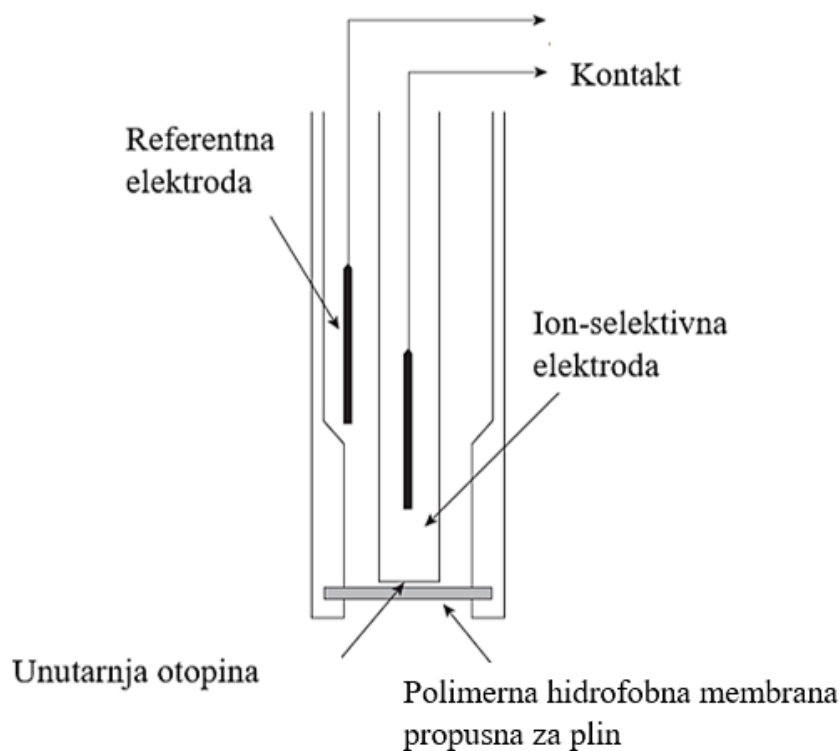
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (2.36)$$

$$E = K + 0,0592 \log[\text{H}^+] \quad (2.37)$$

$$E = K' + 0,0592 \log[\text{CO}_{2(\text{aq})}] \quad (2.38)$$

u kojoj je K' konstanta koja uključuje konstantu staklene pH-elektrode, konstantu navedene reakcije (2.34) i koncentraciju HCO_3^- .¹²

Na slici 2.16 vidljiva je shema elektrode za plinove.



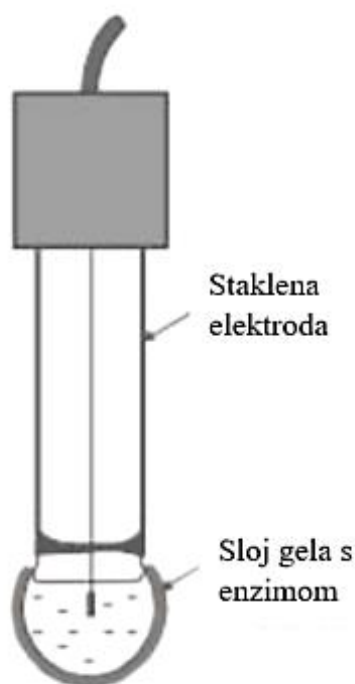
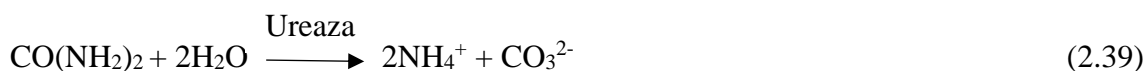
Slika 2.16 Shematski prikaz elektrode za plinove¹²

2.3.5.2. Enzimske elektrode (biosenzori)

Rad enzimskih elektroda temelji se na specifičnom katalitičkom djelovanju enzima za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste. Konstrukcija enzimskih elektroda slična je konstrukciji elektroda za plinove. Prostor između ionsko-selektivne

elektrode i dijafragme ispunjen je materijalom koji sadrži enzim koji je imobiliziran. Djelovanjem enzima na određenu molekulsku vrstu iz analita koja kroz dijafragmu difundira u taj prostor nastaje produkt na koji je osjetljiva selektivna elektroda.^{5,9}

Prva enzimska elektroda bila je elektroda za mjerenje koncentracije uree koja se temelji na reakciji katalitičke hidrolize uree s enzimom ureazom, slika 2.17.⁵



Slika 2.17 Shematski prikaz elektrode za ureazu⁹

2.3.6. Elektrode s metalnim kontaktom

Kod ovih elektroda preko metalnog električnog vodiča u direktnom kontaktu s unutarnjom stranom membrane ostvaruje se električni kontakt. Ne sadrže unutarnji elektrolit kao većina ionsko-selektivnih elektroda. Kod ionsko-selektivnih elektroda s kristalnom (čvrstom) membranom spomenuto je da se kod membrana koje sadrže srebrove soli električni kontakt s unutrašnjom stranom membrane može ostvariti izravno preko metalnog vodiča.⁹

2.4. Nanočestice metala i metalnih oksida

Nanotehnologija se bavi razvojem, proučavanjem i primjenom materijala čije su dimenzije reda veličine nanometra (nm). Prema tehničkoj normi ISO/TS 27687:2008¹⁸ nanomaterijali se dijele na:

- nanočestice, tri dimenzije u rasponu od 1 do 100 nm
- nanovlakna, dvije dimenzije u rasponu od 1 do 100 nm
- nanopločice, jedna dimenzija u rasponu od 1 do 100 nm.

Ono što nanočestice, osim njihovih dimenzija, čini zanimljivom temom istraživanja, njihova su fizikalna (optička aktivnost, mehanička čvrstoća, magnetska i električna svojstva) i kemijska svojstva (reaktivnost, stabilnost, antikorozivnost, antibakterijska svojstva) te primjena u raznim industrijama kao što su farmacija, medicina, građevinarstvo, kemijska industrija, automobilska industrija.

Nanočestice metala i metalnih oksida spadaju u anorganske nanočestice. Metali koji se koriste za sintezu nanočestica su srebro (Ag), aluminij (Al), zlato (Au), kadmij (Cd), kobalt (Co), bakar (Cu), željezo (Fe), olovo (Pb), cink (Zn). Nanočestice metalnih oksida sintetiziraju se zbog modifikacije svojstava njihovih nanočestica zbog povećane reaktivnosti. Najčešće se sintetiziraju nanočestice aluminijeva oksid (Al_2O_3), cinkov oksid (ZnO) željezovi oksidi (FeO i/ili Fe_2O_3), silicijev dioksid (SiO_2) i titanijev dioksid (TiO_2).¹⁹

Sintetiziraju se raznim metodama koje se dijele u dvije skupine:¹⁹

- *Bottom-up* (od dna prema vrhu) metoda konstruktivna je metoda kojom se sinteza nanočestica postiže povezivanjem atoma do nanočestica. Pripadaju joj:
 - sol-gel metoda koja koristi metalne soli kao prekursore koje lako hidroliziraju, dispergiraju u otopini miješanjem te nastaje tekuća i kruta faza koje se odvajaju kako bi se dobile nanočestice
 - kemijska depozicija iz parne faze (eng. *Chemical Vapour Deposition*, CVD) u kojem je upotrijebljen tanki film nastao taloženjem plinovitih reaktanata na podlozi u reakcijskoj komori pri sobnoj temperaturi; nedostatak su ove metode toksični plinoviti nusproizvodi
 - biosinteza koja je ekološki prihvatljiva u sintezi nanočestica jer su biorazgradive i neškodljive; koristi biljne ekstrakte, gljivice i bakterije s prekursorima za sintezu nanočestica

- piroliza koja uključuje spaljivanje prekursora plamenom, plazmom ili laserom; nanočestice se dobivaju selektiranjem nastalih plinova.
- *Top-down* (od vrha prema dnu) metoda destruktivna je metoda redukcije materijala na nanočestice i uključuje:
- mehaničko mljevenje koristi se za sintezu nanočestica reduciranjem dimenzija mljevenjem i naknadnim žarenjem različitih elementa u inertnoj atmosferi. Dolazi do deformacije i frakture čestica te smanjenja dimenzija čestica.
 - nanolitografija je proces „ispisa“ željenog oblika na površinu materijala u nanodimenzijama. Postoje razni procesi litografije, npr. optička, elektronska.
 - laserska ablacija je metoda za sintezu nanočestica iz raznih otapala. Djelovanjem laserske zrake na metal u otopini metal se kondenzira u plazmu iz koje se proizvode nanočestice.
 - termalno raspadanje metoda je sinteze nanočestica dekompozicijom metala pri određenim temperaturama.
 - raspršivanje (eng. *Sputtering*) čestica koje se sudaraju s ionima na površini supstrata pri čemu nastaje tanki sloj nanočestica nakon čega se provodi žarenje. O vremenu i temperaturi žarenja te korištenom supstratu ovisit će i veličina čestica.

Neka fizikalna i kemijska svojstva nanočestica metala i metalnih oksida prikazana su u tablici 2.6.

Tablica 2.6 Svojstva nanočestica metala i metalnih oksida¹⁹

| Nanočestice metala | Svojstva |
|--|---|
| aluminij (Al) | velika reaktivnost, osjetljivost na vlagu, toplinu i sunčevu svjetlost |
| željezo (Fe) | reaktivan, osjetljivost na zrak (oksidacija) i vodu |
| srebro (Au) | stabilan, antibakterijska i dezinfekcijska svojstva, apsorbira svjetlo |
| cink (Zn) | antikorozivna, antibakterijska i antifungalna svojstva, filtrira UV svjetlo |
| Nanočestice metalnih oksida | Svojstva |
| aluminijev oksid (Al ₂ O ₃) | povećana reaktivnost, velika površina, osjetljiv na vlagu i toplinu |
| željezov oksid (Fe ₂ O ₃) | reaktivan |
| cinkov oksid (ZnO) | antikorozivna i antibakterijska svojstva |
| silicijev dioksid (SiO ₂) | može funkcionalizirati mnoge molekule, manje toksičan |

Za karakterizaciju nanočestica metala i metalnih oksida koriste se razne tehnike za određivanje sastava, veličine i oblika nanočestica i morfologiju površine nanočestica.

Neke od tehnika koje se koriste su:¹⁹

- pretražna elektronska mikroskopija (eng. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) i transmisijska elektronska mikroskopija (eng. *Transmission Electron Microscopy*, TEM) za određivanje veličine čestica, mikro ili nano dimenzije, što je najbitnija karakteristika kod klasifikacije čestica
- analiza slika elektronskih mikrografova (eng. *Image Analysis of Electron Micrographs*)
- BET (Brunauer–Emmett–Teller) metoda za analizu specifične površine nanočestica
- rendgenska fotoelektronska spektroskopija (eng. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) za određivanje sastava nanočestica.

Nanočestice metala i metalnih oksida mogu se koristiti u potenciometrijskim sensorima zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava. Koriste se zbog velike površine u odnosu na volumen, dobre vodljivosti i stabilnosti.

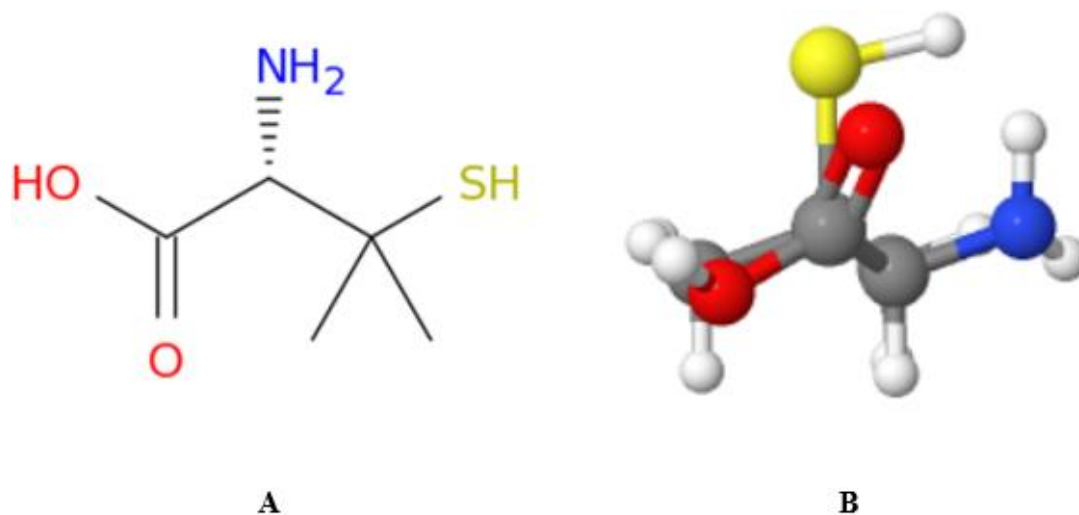
U potenciometrijskim sensorima nanočestice mogu biti:²⁰

- u obliku čvrstog kontakta
- direktno raspršene u ionsko-selektivnoj membrani
- podloga za imobilizaciju ionofora
- receptor u biosenzorima.

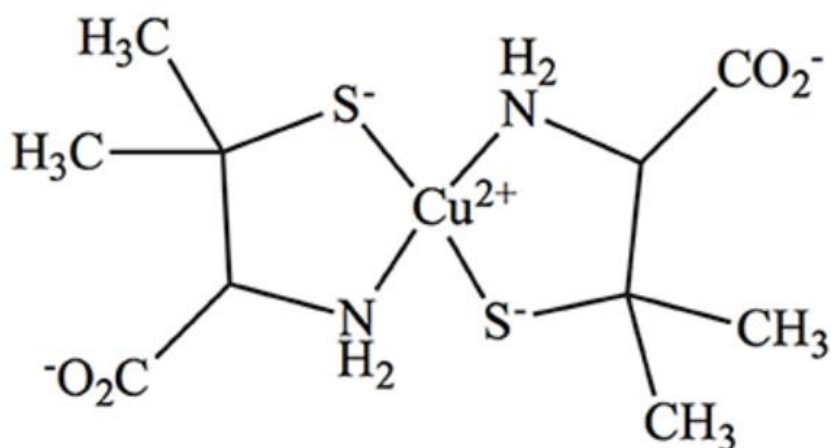
U ovom doktorskom radu korištene su nanočestice metalnih oksida, komercijalno dostupne nanočestice cinkovog oksida (ZnO) te nanočestice željezovih oksida (Fe_xO_y) sintetizirane u laboratoriju. Nanočestice su direktno dodane, miješane i homogenizirane s ostalim komponentama membrane.

2.5. Pregled literature o metodama za određivanje tiola

Penicilamin, prema IUPAC-u 2-amino-3-metil-3-fulfanilbutanoinska kiselina, aminokiselina je korištena za keliranje bakrovih(II) kationa. Koristi se u farmaciji (*Metalcaptase*®) za liječenje Wilsonove bolesti. Wilsonova bolest karakterizirana je nakupljanjem bakra u tkivu jetre, mozga i očiju. Uzrokuje i neuropsihičke simptome kao što su tremor i distonija. Penicilamin tvori kompleks s bakrovim(II) kationima jednostavne stehiometrije. Nastali kompleks omogućuje izlučivanje viška bakra u tijelu urinom. Penicilamin se koristi i za liječenje cistinurije koja uzrokuje problem kod rada bubrežnih kanala zbog nastanka cisteinskih kamenaca. Izlučivanje kamenaca olakšava se korištenjem penicilamina koji s cisteinom tvori disulfidnu vezu te nastali kompleks ima veću topljivost od cisteina.¹ Na slikama 2.18 i 2.19 vidljive su strukture D-penicilamina i penicilaminskog kompleksa s bakrom (Pen-Cu).



Slika 2.18 Prikaz 2D strukture penicilamina (A) i prikaz 3D strukture penicilamina (B)²¹



Slika 2.19 Struktura penicilaminskog kompleksa s bakrom²²

Pregledom nedavne literature pronađen je ograničen broj radova koji opisuju direktno potenciometrijsko određivanje tiola.^{1,23-27,29,30}

U radu¹ direktno potenciometrijsko određivanje penicilamina opisano je određivanje penicilamina u relnom uzorku (farmaceutik) u acetatnom puferu pri pH=4 bez predobrade uzorka korištenjem komercijalno dostupne bakrove ionsko-selektivne elektrode. Određivanje se temelji na reakciji između penicilamina i Cu^{2+} iona iz membrane elektrode. Opisana metoda ima linearni odziv na penicilamin u koncentracijskom području $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ i granicu

dokazivanja od $1,1 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹. Izmjerene koncentracije penicilamina u farmaceutiku su u dobrom slaganju s deklariranim vrijednostima uz standardno odstupanje od 4,00 do 4,50 %. Predložena metoda je jednostavna, brza i pogodna za izravno potenciometrijsko određivanje, ne zahtijeva predobradu uzorka i skupu opremu.

Rad²³ opisuje kinetičko potenciometrijsko određivanje tiola (L-cistein, N-acetil-L-cistein, L-glutation, penicilamin, koenzim A₁). Kao senzor za određivanje navedenih tiola koristi se jodidna-ionsko-selektivna elektroda. Reakcija kojom nastaje signal je stvaranje slabo topive soli sa srebrovim kationima iz membrane korištene elektrode. Opisana metoda ima linearni odziv u koncentracijskom području $1,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹. Metoda je jednostavna, ima nisku cijenu i dobru točnost.

U radu²⁴ je opisano kinetičko potenciometrijsko određivanje penicilamina i N-acetil-L-cisteina u farmaceutiku. Određivanje tiola temelji se na reakciji tiola s jodatom u prisutnosti male količine dodanog jodida korištenjem jodidne ionsko-selektivne elektrode. Navedena metoda ima linearni odziv za spomenute tirole u koncentracijskom području $1,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ te granicu dokazivanja za penicilamin od $9,0 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹, odnosno granicu dokazivanja od $1,0 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ za N-acetil-L-cistein.

Metoda u radu²⁵ opisuje korištenje kemijski tretirane srebrove elektrode za određivanje N-acetil-L-cisteina u protočno-injekcijskoj potenciometriji u kiselom mediju (0,1 mol L⁻¹ perklornoj kiselini). Korištena elektroda imala je konstantni linearni odziv na N-acetil-L-cistein u koncentracijskom području $4 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹. Izmjerene koncentracije N-acetil-L-cisteina u farmaceutiku u dobrom su slaganju s deklariranim vrijednostima uz standardno odstupanje od 0,3 do 2,2 %. Navedena metoda je jednostavna, omogućava korištenje manjeg volumena analita i reagensa te analizu oko 25 uzoraka po satu što utječe na cijenu navedene metode.

Prikazana metoda u radu²⁶ je protočna-injekcijska potenciometrija koja se može koristiti za određivanje koenzima A u koncentracijskom području $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ u perklornokiselom mediju pri pH = 1. Određivanje se temelji na reakciji tiola s Ag⁺ ionima iz membrane korištene jodidne ionsko-selektivne elektrode laboratorijske izrade. Navedena metoda je jednostavna, brza, omogućava korištenje manjeg volumena analita i reagensa te analizu velikog broja uzoraka u jedinici vremena što utječe na cijenu navedene metode.

Rad²⁷ daje prikaz direktnog potenciometrijskog određivanja N-acetil-L-cisteina u realnom uzorku koristeći jodidnu ionsko-selektivnu elektrodu laboratorijske izrade izrađene od AgI:Ag₂S:PTFE = 1:1:2, u acetatnom puferu pri pH=5 bez predobrade farmaceutika. Određivanje se temelji na reakciji između N-acetil-L-cisteina i Ag⁺ iona iz membrane

elektrode. Opisana metoda ima linearni odziv na N-acetil-L-cistein u koncentracijskom području $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ i granicu dokazivanja od $7,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Izmjerene koncentracije N-acetil-L-cisteina u farmaceutiku u dobrom su slaganju s deklariranim vrijednostima uz standardno odstupanje od 0,13 do 3,41 %. Predložena metoda je jednostavna, brza, pogodna za izravno potenciometrijsko određivanje, ne zahtijeva predobradu uzorka i skupu opremu.

Kod određivanja cisteina u radu²⁹ kemijski tretirana srebrova (Ag/Ag₂S) ionsko-selektivna elektroda korištena je u protočno-injekcijskoj potenciometriji za određivanje cisteina u kiselom mediju (0,1 mol L⁻¹ perklorna kiselina). Korištena elektroda imala je konstantni linearni odziv u koncentracijskom području od $5,0 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Navedena metoda je jednostavna, omogućava korištenje manjeg volumena analita i reagensa te analizu oko 30 uzoraka po satu što utječe na cijenu navedene metode.

U radu³⁰ opisana je protočna-injekcijska potenciometrija za određivanje vitamina C i glutationa s kemijski tretiranom cjevastom srebrovom elektrodom laboratorijske izrade. Nakon optimizacije parametara (protok, dužina elektrode, volumen analita) postignut je linearni odziv na glutation u koncentracijskom području $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Navedena metoda je jednostavna, omogućava korištenje manjeg volumena analita i reagensa, analizu oko 30 uzoraka po satu što utječe na cijenu navedene metode.

Ostale predložene metode temelje se na voltametrij³¹⁻⁴⁰, spektrofotometriji⁴¹⁻⁴⁶ i kromatografskim tehnikama⁴⁷⁻⁴⁹. U tablicama 2.7 i 2.8 dan je pregled predloženih metoda.

Tablica 2.7 Pregled predloženih voltametrijskih metoda za određivanje tiola, penicilamina

| Literatura | Granica dokazivanja /mol L ⁻¹ | Linearno dinamičko područje /mol L ⁻¹ | Elektroanalitička tehnika |
|------------|--|--|--|
| (31) | $8 \cdot 10^{-7}$ | $4,0 \cdot 10^{-6} - 1,30 \cdot 10^{-4}$ | voltometrija |
| (32) | $7 \cdot 10^{-8}$ | $0,4 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-4}$ | voltometrija |
| (33) | $5,8 \cdot 10^{-5}$ | $1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-3}$ | ciklička voltometrija |
| (34) | $1 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ | voltometrija |
| (35) | $3,5 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-5} - 4,8 \cdot 10^{-4}$ | voltometrija |
| (36) | $1,5 \cdot 10^{-8}$ | $3 \cdot 10^{-8} - 2,5 \cdot 10^{-4}$ | ciklička voltometrija, linearna voltometrija |
| (37) | $2 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-4}$ | linearna voltometrija |
| (38) | $1 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-7} - 2,5 \cdot 10^{-4}$ | voltometrija s pravokutnim izmjeničnim signalom pobude |
| (39) | $1 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-4}$ | voltometrija s pravokutnim izmjeničnim signalom pobude |
| (40) | $1 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-6} - 9 \cdot 10^{-4}$ | diferencijalna pulsna voltometrija |

Tablica 2.8 Pregled predloženih spektrofotometrijskih i kromatografskih metoda za određivanje tiola, penicilamina

| Literatura | Granica dokazivanja /mol L ⁻¹ | Linearno dinamičko područje /mol L ⁻¹ | Metoda |
|------------|--|--|---------------------------------|
| (41) | $5 \cdot 10^{-6}$ | $6,5 \cdot 10^{-6} - 1,3 \cdot 10^{-4}$ | spektrofotometrija |
| (42) | $8,9 \cdot 10^{-7}$ | $3,0 \cdot 10^{-6} - 2,0 \cdot 10^{-4}$ | spektrofotometrija |
| (43) | $5,8 \cdot 10^{-6}$ | $1,0 \cdot 10^{-5} - 6,0 \cdot 10^{-5}$ | spektrofotometrija |
| (44) | $4,7 \cdot 10^{-7}$ | $6 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-5}$ | fluorescencijska spektroskopija |
| (45) | $3,6 \cdot 10^{-6}$ | $4 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$ | fluorescencijska spektroskopija |
| (46) | $4,9 \cdot 10^{-5}$ | $0 - 3,2 \cdot 10^{-5}$ | fluorescencijska spektroskopija |
| (47) | $1 \cdot 10^{-8}$ | $3 \cdot 10^{-8} - 3,3 \cdot 10^{-6}$ | kromatografija (HPLC) |
| (48) | $7,9 \cdot 10^{-6}$ | $5,4 \cdot 10^{-5} - 6,4 \cdot 10^{-4}$ | kromatografija (HPLC) |
| (49) | $5 \cdot 10^{-9}$ | $5 \cdot 10^{-8} - 7,5 \cdot 10^{-6}$ | kromatografija (HPLC) |

Iako neke od navedenih metoda imaju i do 100 puta nižu granicu dokazivanja, odnosno određivanja od potenciometrijskih metoda, kao npr. kromatografske metode koje imaju mogućnost određivanja analita u nanomolarnoj koncentraciji, potenciometrijske metode bit će u prednosti zbog jednostavnijeg rukovanja i prihvatljive cijene (ukupno ulaganje je oko trideset tisuća kuna, što je znatno manje ulaganje nego za spektrofotometrijske, voltametrijske te kromatografske tehnike). Većina potenciometrijskih metoda može se koristiti za određivanje analita koji se kreću u koncentracijskom rasponu $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹.

U ovom radu cilj je bio razvoj novog potenciometrijskog senzora⁵⁰, metode^{26,28,30} korisne za široku primjenu i svakodnevnu upotrebu bez prethodne obrade farmaceutika s niskom cijenom i razumnom brzinom. Napravljen je iskorak s dodavanjem komercijalno dostupnih nanočestica cinkovog oksida (ZnO) u svrhu povećanja selektivnosti pripremljene membrane i određivanja nižih koncentracija. Određivanje se temelji na reakciji penicilamina sa srebrovim ionima (Ag⁺) i cinkovim ionima (Zn²⁺) iz pripremljene membrane.

Zbog važnosti penicilamina i njegove primjene u medicini u ovom radu predložena je metoda direktnog potenciometrijskog određivanja penicilamina u farmaceutiku, bez prethodne

predobrade uzorka korištenjem jodidne ionsko-selektivne elektrode. Izvedena je elektroda obogaćena nanočesticama cinkovog oksida (ZnO).

2.6. Pregled literature o metodama za određivanje jodida

Od halogenih elementa jod je najmanje rasprostranjen u prirodi. Javlja se u spojevima s pozitivnim stupnjem oksidacije u obliku jodata (IO_3^-) u naslagama soli (čilska salitra). S negativnim stupnjem oksidacije jod se prirodno pojavljuje u morskoj vodi u obliku jodida (I^-). Elementarni jod može se dobiti oksidacijom jodida ili redukcijom jodata. Jod je slabo topljiv u vodi, topljivost se povećava u prisustvu jodid iona (I^-) zbog stvaranja trijodid iona (I_3^-), što se može primijetiti promjenom boje iz smeđe u tamnocrvenu.⁵¹

Jod je važan element za sintezu hormona štitnjače T4 (tetrajodtironin) i T3 (trijodtironin) koji djeluju na stanice gotovo svih tkiva. Procijenjena potrebna dnevna količina joda u prehrani kod odraslih ljudi je od 80 do 150 μg po danu. Nedostatak joda u prehrani može dovesti do raznih zdravstvenih problema, teških poremećaja u metabolizmu i radu žlijezde štitnjače. Može doći do nastanka gušavosti.^{52,53} Nedostatak joda u prehrani nadoknađuje se jodiranjem kuhinjske soli. Prema Pravilniku o soli⁵⁴ jodiranje se smatra ispravnim ako prosječna vrijednost elementarnog joda nije niža od 13,5 mg kg^{-1} niti viša od 25,3 mg kg^{-1} , odnosno od 18 do 33 mg kg^{-1} kalijeva jodida (KI).

Jod se koristi kao antiseptik za rane na koži, kao sredstvo za dezinfekciju u bolnicama i laboratorijima. Koristi se i za hitnu dezinfekciju pitke vode na terenu. Tragovi joda u vodi mogu se pojaviti zbog oksidacije jodida kod povremene dezinfekcije vode na terenu. Koristi se u farmaceutskim proizvodima i u fotografskim materijalima za razvoj.⁵²

Pregledom nedavne literature pronađen je ograničen broj radova o potencijometrijskom određivanju jodida.^{26,27,55,56,57} Samo radovi^{55,56} opisuju razvoj nove ionsko-selektivne elektrode.

U radu⁵⁵ ionsko-selektivna elektroda bazirana je na senzoru od staklastog ugljika u koji je dodan primjereni ionofor na bazi živinih(II) kationa te je implementirana u protočno-injekcijski sustav. Korištena elektroda imala je linearni odziv na jodide u koncentracijskom području $1,0 \cdot 10^{-6} - 7,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ i granicu dokazivanja od $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Korišteni senzor ima dobru selektivnost na jodide što se može povazati s reakcijom jodida i živinih kationa dok senzor ima nisku osjetljivost na kloride, bromide i lipofilne anione kao što su perklorati, nitrati, nitriti i tiocijanati. Navedena metoda je jednostavna, brza (vrijeme odziva 5 sekundi), omogućava korištenje manjeg volumena analita i reagensa te ne zahtijeva skupu opremu.

U radu⁵⁶ opisano je potenciometrijsko određivanje jodida korištenjem elektroda na bazi poli(vinil-klorida), ugljikove paste te *Print Screen* elektrode uz dodatak bakrovog(II) sulfametazina kao odgovarajućeg nosača. Opisani senzor na bazi poli(vinil-klorida) ima odziv na jodide u koncentracijskom području $1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ i granicu dokazivanja od $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Senzor na bazi ugljikove paste ima odziv na jodide u koncentracijskom području $1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ i granicu dokazivanja od $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. *Print Screen* elektroda ima odziv na jodide u koncentracijskom području $1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ i granicu dokazivanja od $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Opisani senzori imaju dobru selektivnost na jodide te primjenu u širokom pH području 4,0 – 8,5.

Radovi^{26,27} opisuju primjenu ranije opisanog senzora⁵⁸ za određivanje tiola s tim da je u radovima^{27,58} prikazan odziv na jodide.

Metoda u radu⁵⁷ opisuje potenciometrijsko određivanje jodida u urinu korištenjem elektrode na bazi ugljikove paste obogaćene nančesticama srebrovog jodida i srebrovog sulfida. Dodane nanočestice povećale su selektivnost pripremljenog senzora i proširile linearno dinamičko područje u koncentracijskom području $8,0 \cdot 10^{-9} - 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ i granicu dokazivanja od $7,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Metoda je jednostavna, ima nisku cijenu te se dodane nanočestice mogu sintetizirati u laboratoriju.

Ostale predložene metode temelje se na spektrofotometriji^{59,60}, kromatografiji⁶¹ i voltametriji⁶²⁻⁶⁴. U tablici 2.9 dan je pregled predloženih metoda.

Tablica 2.9 Pregled predloženih voltametrijskih, spektrofotometrijskih i kromatografskih metoda za određivanje jodida

| Literatura | Granica dokazivanja /mol L ⁻¹ | Linearno dinamičko područje /mol L ⁻¹ | Metoda |
|------------|--|--|---------------------------------|
| (59) | $5,6 \cdot 10^{-9}$ | $3 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-6}$ | kemiluminiscencija |
| (60) | $2,6 \cdot 10^{-9}$ | $7,9 \cdot 10^{-9} - 7,9 \cdot 10^{-7}$ | fluorescencijska spektroskopija |
| (61) | $1,8 \cdot 10^{-7}$ | $3,9 \cdot 10^{-6} - 7,9 \cdot 10^{-5}$ | kromatografija (HPLC) |
| (62) | $2,4 \cdot 10^{-6}$ | $3,9 \cdot 10^{-6} - 3,1 \cdot 10^{-5}$ | voltometrija |
| (63) | $8,0 \cdot 10^{-7}$ | $2,5 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-3}$ | voltometrija |
| (64) | $1,0 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-4}$ | voltometrija katodnog otapanja |

Iako neke od navedenih metoda imaju nižu granicu dokazivanja od potenciometrijskih metoda, kao npr. kemiluminiscencijska metoda koja ima mogućnost određivanja analita u nanomolarnoj koncentraciji, uz granicu dokazivanja od $5,6 \cdot 10^{-9}$ mol L⁻¹, potenciometrijske metode bit će u prednosti zbog jednostavnijeg rukovanja i prihvatljive cijene (ukupno ulaganje je oko trideset tisuća kuna, što je znatno manje ulaganje nego za spektrofotometrijske, voltametrijske te kromatografske tehnike). Većina potenciometrijskih metoda može se koristiti za određivanje analita koji se kreću u koncentracijskom rasponu $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ te se dodatkom nanočestica metala i metalnih oksida, koje se mogu sintetizirati u laboratoriju, može postići bolja selektivnost i šire linerno dinamičko područje potenciometrijskog senzora.

2.7. Pregled literature o metodama za određivanje klorida

Klor je nadražujući plin žutozelene boje koji se dobro otapa u vodi, a u prirodi se ne javlja u elementarnom stanju već u obliku klorida. Kloridi su kemijski spojevi klora s metalima u kojima klor ima stupanj oksidacije -1.

Od svih halogenih elementa klor je najviše rasprostranjen, nalazi se u morskoj vodi kao klorid ion i u naslagama Zemljine kore povezan s ionima natrija (kamena sol, NaCl), kalija (silvin, KCl) i magnezija (karnalit, KMgCl₃). Kloridi se dobivaju reakcijom klora na metale ili

otapanjem metala u klorovodičnoj kiselini.⁵¹ Imaju raznu primjenu u industriji kao katalizatori (aluminijev klorid) za proizvodnju natrija, umjetnih gnojiva (kalijev klorid), u prehrambenoj industriji kao dodatci jelima (NaCl, kuhinjska sol) te kao aditivi⁶⁵ (npr. kalijev klorid, E508 tvar za želiranje).

Kloridi u pitkoj vodi potječu iz prirodnih izvora (minerala), industrijskih otpadnih voda, kanalizacije, poljoprivrednih površina (ispiranje gnojiva koja sadrže kalijev klorid) te odleđivanjem prometnica korištenjem soli. Prema Pravilniku² o zdravstvenoj ispravnosti vode za ljudsku potrošnju kloridi su jedan od indikatorskih (kemijskih) parametara za monitoring vodoopsrbnog sustava s propisanom maksimalnom dopuštenom koncentracijom (MDK) od 250 mg L⁻¹.

Koncentracija klorida u vodi u rasponu od 200 do 300 mg L⁻¹ utječe na organoleptička svojstva vode ovisno o pridruženom kationu - natriju, kaliju ili kalciju. Voda ima slankast okus pri koncentraciji klorida više od 250 mg L⁻¹.³

Povećane koncentracije klorida u vodi povećavaju električnu vodljivost vode i korozivnost. Tako u metalnim cijevima prisutni kloridni ioni reagiraju s metalnim ionima i tvore topljive soli. Na ovaj način povećava se koncentracija metala u vodi.³

Na vodeni i kopneni ekosustav također utječu povećane koncentracije klorida nastale zbog salinizacije na staničnoj razini uzrokujući razne toksične efekte, bilo zbog nedostatka vode ili njezinog suviška. Stanice biljaka i životinja u takvom okolišu mogu patiti zbog deficita vode. Može doći do povećanja kiselosti potoka, mobilizacije toksičnih metala iz tla zbog izmjene iona, utjecaja na razmnožavanje i smrtnost vodenih biljaka i životinja.⁶⁶

Veliku važnost kloridi imaju u funkcioniranju ljudskog tijela kao elektrolit koji osigurava ravnotežu tjelesnih tekućina u stanicama i izvan stanica potrebnih za funkcioniranje organizma. Reguliraju pH-vrijednost tekućina, pomažu kod održavanja pravilnog volumena krvi i krvnog tlaka. Kloride u organizam unosimo uglavnom konzumacijom kuhinjske soli (NaCl, kuhinjska sol) koja se dodaje hrani i koja se apsorbira u crijevima. Testovi na kloride rade se iz uzoraka krvi ili urina.⁶⁷

Pretragom nedavne literature pronađen je ograničen broj radova koji opisuju potenciometrijsko određivanje klorida i to u većem broju nego za ostale halogenide.^{68-75,76-78}

U radu⁶⁸ opisano je potenciometrijsko određivanje klorida u cementnim materijalima u lužnatom mediju korištenjem kloridne ionsko-selektivne elektrode i referentne Ag/AgCl elektrode. Opisana metoda ima granicu dokazivanja klorida ispod 10⁻² mol L⁻¹ u jako lužnatom mediju, čak i pri pH-vrijednostima blizu 14. Membrana Ag/AgCl ima dobru stabilnost u jako

lužnatom mediju. Kada se referentna i Ag/AgCl elektroda urone u cementnu pastu, dolazi do povećanja difuzijskog potencijala između elektroda. Kako bi se to izbjeglo, referentna elektroda postavlja se što bliže Ag/AgCl elektrodi. Nedostatak je direktnog potenciometrijskog određivanja klorida u cementnim materijalima što senzor mjeri slobodnu koncentraciju kloridnih aniona, a u nanoporoznom sustavu cementne paste na aktivitet kloridnih iona može utjecati dvostruki sloj, fizička adsorpcija i ravnoteža između vezanih i slobodnih kloridnih iona. U ovom slučaju ne može se sa sigurnošću reći na koje kloridne ione elektroda Ag/AgCl daje odziv. Slična metoda je opisana i u radu⁷¹.

Metoda u radu⁶⁹ opisuje korištenje nove *Print Screen* ionsko-selektivne elektrode za određivanje cetilpiridinijeva klorida korištenjem raznih ionskih parova (npr. tetrafenilborat, fosfomolibdatna kiselina) i printanjem pomoću ugljikove tinte pripremljene u laboratoriju. Pripremljeni senzor pokazuje stabilni odziv u koncentracijskom području $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ i granicu dokazivanja od $8 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹. Navedena metoda ima mogućnost mjerenja malih volumena analita kao i mogućnost izrade prijenosnog titracijskog sustava za primjenu na terenu.

Prikazana metoda u radu⁷⁰ je protočno-injekcijska potenciometrija s kloridnom indikatorskom elektrodom. Tijelo elektrode napravljeno je od srebrove igle koja je presvučena slojem srebrovog klorida. Opisana metoda koristila se za određivanje klorida u kruhu.

Rad⁷² opisuje direktno potenciometrijsko određivanje klorpromazina korištenjem poli(vinil-klorid) membranskih senzora koje sadrže ione klorpromazinskog kationa i fosfomolibdne kiseline (PMA, senzor 1) ili fosfotungstične kiseline (PTA, senzor 2) ili silikotungstične kiseline (senzor 3) kao elektro-aktivnu komponentu. Pripremljeni senzori (1, 2, 3) pokazuju stabilan, brz odziv na klorpromazina u širokom koncentracijskom području $7,5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$, $6,0 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$, $7,0 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ i granicom određivanja $5 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$, $5,0 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ za senzore 1, 2 i 3 te širokom području pH = 3 – 6. Opisana metoda je brza, pogodna za direktno određivanje klorpromazina u farmaceutiku. Navedeni senzori korišteni su kao indikatorska elektroda za potenciometrijsku titraciju klorpromazina.

Metoda potenciometrijske titracije opisana u radu⁷³ korištena je za određivanje konstante stabilnosti nastajanja kompleksa trimetiltin(IV) klorida (TMT) s imino-bis(metilfosfonskom kiselinom). Korištene su staklena elektroda i Ag/AgCl elektroda. Opisana metoda mogla bi imati primjenu kod ispitivanja spojeva koji imaju dobra svojstva kao kelatori za uklanjanje toksičnih metala, npr. u medicini.

U radu⁷⁵ opisana je metoda određivanja niske koncentracije benzalkonijeva klorida u farmaceutskim pripravcima, kapima za oči i nos. Predložena je nova kemijski modificirana elektroda na bazi ugljikove paste pripremljena prema postupku opisanom u radu. Pripremljeni

senzori (A i B) imali su odziv u koncentracijskom području $1,3 \cdot 10^{-7} - 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ i $2,5 \cdot 10^{-7} - 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ te granice dokazivanja od $1,0 \cdot 10^{-7}$, odnosno $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Senzori su imali kratko vrijeme odziva (5 - 8 s) te se mogu koristiti u području $\text{pH} = 5,7 - 8,6$. Opisana metoda je jednostavna, selektivna i ima brz odziv.

Rad⁷⁶ opisuje mehanizam korištene dvostruke indikatorske elektrode koja sadrži ćeliju s klorpromazinovim (Cpn) kationima i kloridnim anionima u potenciometrijskom određivanju klorpromazina. Opisana elektroda pokazala je supernernstovski nagib od $96 \text{ mV/p}\{\text{Cpn}\}$ u području $\text{pH} = 3,8 - 7,8$ te opisani mehanizam u radu ukazuje kako bi se dvostruka indikatorska elektroda mogla koristiti u mikroodređivanju klorpromazina.

Predložene metode općenito se koriste za određivanje određenih kationskih kvaternih amonijevih soli ili spojeva koji sadrže kloride, kao npr. cetilpiridinijev klorid⁶⁹, benzalkonijev klorid⁷⁵ (koristi se kao konzervans u kapima za oči i nos) ili klorpromazin^{72,76} zbog njihovog utjecaja na ljudsko zdravlje. Klorpromazin se koristi kao antipsihotik te za liječenje porfirije.^{72,76}

Novopripremljeni senzori temelje se uglavnom na upotrebi različitih ionofora, npr. E-N'-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden) benzohidrazid, u PVC plastifikatoru. Nedostatak je navedenog senzora kratki vijek trajanja, maksimalno 60 dana, te cijena ionofore koja se koristi za izradu senzora.⁷⁹ Ostali radovi^{74,77,78} opisuju klasičnu potenciometriju i potenciometrijsku titraciju korištenjem dostupnih elektroda.

U literaturi prevladavaju metode zasnovane na ionskoj kromatografiji⁸⁰⁻⁸³. Ostale predložene metode⁸⁴⁻⁸⁶ za određivanje klorida dane su u tablici 2.10.

Tablica 2.10 Pregled ostalih predloženih metoda za određivanje klorida

| Literatura | Granica dokazivanja /mol L ⁻¹ | Linearno dinamičko područje /mol L ⁻¹ | Metoda |
|------------|--|--|------------------------------------|
| (80) | $8,5 \cdot 10^{-9} - 1,7 \cdot 10^{-8}$ | $5,6 \cdot 10^{-7} - 2,8 \cdot 10^{-4}$ | ionska kromatografija |
| (81) | $6,5 \cdot 10^{-7}$ | $2,8 \cdot 10^{-6} - 2,8 \cdot 10^{-4}$ | ionska kromatografija |
| (82) | $7,9 \cdot 10^{-8}$ | $2,8 \cdot 10^{-6} - 2,2 \cdot 10^{-4}$ | ionska kromatografija |
| (83) | $1,7 \cdot 10^{-7}$ | $2,8 \cdot 10^{-6} - 2,8 \cdot 10^{-4}$ | ionska kromatografija |
| (84) | $5,6 \cdot 10^{-5}$ | $7 \cdot 10^{-4} - 2,8 \cdot 10^{-2}$ | kolorimetrija |
| (85) | $2,0 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4} - 1$ | diferencijalna pulsna voltometrija |
| (86) | $2,6 \cdot 10^{-5}$ | $8 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ | kulometrija |

Iako neke od navedenih metoda imaju nisku granicu dokazivanja, od potenciometrijskih metoda kao npr. ionska kromatografija potenciometrijske metode, bit će u prednosti zbog jednostavnijeg rukovanja, prihvatljive cijene (ukupno ulaganje je oko trideset tisuća kuna, što je znatno manje ulaganje nego za navedene metode). Većina potenciometrijskih metoda može se koristiti za određivanje analita koji se kreću u koncentracijskom rasponu $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ te se dodatkom nanočestica metala i metalnih oksida, koje se mogu sintetizirati u laboratoriju, može postići bolja selektivnost i šire linerno dinamičko područje potenciometrijskog senzora.

U ovom radu predložen je novi potenciometrijski senzor baziran na kloridnoj ionsko-selektivnoj elektrodi laboratorijske izrade obogaćenoj nanočesticama cinkovog oksida (ZnO) i nanočesticama željezovih oksida (Fe_xO_y).

3. METODIKA

U eksperimentalnu radu korištene su kemikalije navedene u tablici 3.1 i oprema navedena u tablici 3.2.

Tablica 3.1. Korištene kemikalije

| Naziv kemikalije | Kemijska formula | Stupanj čistoće | Proizvođač |
|----------------------------------|--|-----------------|--|
| srebrov nitrat | NaNO_3 | p.a. | Kemika, Hrvatska |
| kalijev jodid | KI | p.a. | Kemika, Hrvatska |
| srebrov nitrat | AgNO_3 | p.a. | Kemika, Hrvatska |
| natrijev sulfid nonahidrat | $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | p.a. | Kemika, Hrvatska |
| natrijev acetat | CH_3COONa | p.a. | Kemika, Hrvatska |
| octena kiselina | CH_3COOH | p.a. | Kemika, Hrvatska |
| penicilamin | $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ | p.a. | Alfa Aesar, Njemačka |
| natrijev sulfid | Na_2S | p.a. | Kemika, Hrvatska |
| natrijev klorid | NaCl | p.a. | Kemika, Hrvatska |
| željezov(III) klorid heksahidrat | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | p.a. | Kemika, Hrvatska |
| perklorna kiselina | HClO_4 | p.a. | Kemika, Hrvatska |
| dušična kiselina | HNO_3 | p.a. | Kemika, Hrvatska |
| aceton | $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ | p.a. | Kemika, Hrvatska |
| kloroform | CHCl_3 | p.a. | Kemika, Hrvatska |
| etanol | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | p.a. | Kemika, Hrvatska |
| natrijev dodecil sulfat (SDS) | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ | | Alfa Aesar, SAD |
| nanočestice cinkovog oksida | ZnO | | Merck, Njemačka |
| nanočestice željezovih oksida | (Fe_xO_y) , | | sintetizirane u laboratoriju, vidi potpoglavlje 3.2. |
| poli(tetrafluoretilen) (PTFE) | $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ | | Alfa Aesar, Njemačka |

Tablica 3.2 Korištena oprema i ostali pribor

| | |
|--|---|
| milivoltmetar Seven Excellance | Mettler Toledo (Švicarska-SAD) |
| referentna dvospojna elektroda 90-02 | Orion, SAD |
| analitička vaga AT 261 ($\pm 0,1$ mg) | Mettler Toledo, (Švicarska-SAD) |
| magnetna miješalica MR 3001 | Heindolph, Njemačka |
| pH-metar, 827 Metrohm | Njemačka |
| Millipore Simplicity uređaj za proizvodnju ultračiste vode | Millipore, SAD |
| višenamjensko tijelo elektrode | izrađeno u laboratoriju |
| autoklav DAP-60 K | Berghof, Njemačka |
| peć ULM 400 | Memmert, Njemačka |
| mikrovalna peć Speedwave NWS-2 | Berghof, (2,45 MHz, 1000W), Njemačka |
| FT-IR 8400 S spektrometar | Shimadzu, Japan |
| kloridna ionsko-selektivna elektroda Orion 9417BN | Orion, SAD |

3.1. Priprava otopina

Potrebne otopine pripremljene su otapanjem određene količine krutih kemikalija u ultračistoj vodi. Ultračista voda (deklarirane vodljivosti od $0,04 \mu\text{S cm}^{-1}$) proizvedena je na uređaju Millipore Simplicity, SAD.

Otopina srebrovog nitrata

U eksperimentalnom radu korištene su dvije otopine srebrovog nitrata. Jedna otopina srebrovog nitrata pripremljena je otapanjem u ultračistoj vodi, a druga u perklornoj kiselini koncentracije $c(\text{HClO}_4) = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$. Za pripravu otopine srebrovog nitrata koncentracije $c(\text{AgNO}_3) = 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ otopljeno je oko 17 g čvrstog srebrovog nitrata u ultračistoj vodi i perklornoj kiselini u odmjernoj tikvici volumena 1,0 L. Navedena otopina je potom standardizirana s $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ otopinom natrijevog klorida koristeći Mohrovu, odnosno Volhardovu metodu.

Otopina kalijeveg jodida

U eksperimentalnom radu korištene su dvije otopine kalijeveg jodida. Jedna otopina kalijeveg jodida pripravljena je otapanjem u ultračistoj vodi, a druga u perklornoj kiselini koncentracije $c(\text{HClO}_4) = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$. Za pripravu otopine kalijeveg jodida koncentracije $c(\text{KI}) = 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ otopljeno je 16,5998 g čvrstog kalijeveg jodida u ultračistoj vodi i perklornoj kiselini u odmjernoj tikvici volumena 1,0 L.

Otopina natrijevog klorida

U eksperimentalnom radu korištene su dvije otopine natrijeva klorida. Jedna otopina natrijeva klorida pripravljena je otapanjem u ultračistoj vodi, a druga u perklornoj kiselini koncentracije $c(\text{HClO}_4) = 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$. Za pripravu otopine natrijeva klorida koncentracije $c(\text{NaCl}) = 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ otopljeno je 5,8440 g čvrstog natrijeva klorida u ultračistoj vodi i perklornoj kiselini u odmjernoj tikvici volumena 1,0 L.

Otopina natrijevog sulfid nonahidrata

Otopina natrijevog sulfida nonahidrata koncentracije $c(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ pripravljena je otapanjem 12,0088 g natrijevog sulfida nonahidrata u ultračistoj vodi u odmjernoj tikvici volumena 1,0 L.

Otopina penicilamina

Otopina penicilamina koncentracije $c(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}) = 0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ pripravljena je otapanjem 1,4921 g čvrstog penicilamina u acetatnom puferu koncentracije $c(\text{HAc}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ u odmjernoj tikvici volumena 1,0 L.

Otopina perklorne kiseline (pH = 0,00 - 2,00)

Otopine perklorne kiseline koncentracije $c(\text{HClO}_4) = 1,0, 0,100$ i $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pripravljene su razrjeđivanjem potrebnog volumena koncentrirane perklorne kiseline masenog udjela $w(\text{HClO}_4) = 60 \%$ i gustoće $\rho(\text{HClO}_4) = 1,54 \text{ kg L}^{-1}$.

Acetatni pufer (pH = 4,00 i pH = 4,75)

U eksperimentalnom radu korišten je acetatni pufer. Acetatni pufer pH = 4,00 pripremljen je otapanjem približno 24,2 g natrijevog acetata trihidrata i dodatkom oko 6,0 mL koncentrirane octene kiseline u odmjernu tikvicu volumena 1,0 L. Za pripremu acetatnog pufera pH = 4,75 korišten je prethodno pripremljeni pufer pH = 4,00 dodatkom natrijeve lužine. Za podešavanje pH vrijednosti koristila se natrijeva lužina za podizanje pH-vrijednosti uz kontrolu pH-metrom, za spuštanje pH-vrijednosti koristila se koncentrirana octena kiselina uz kontrolu pH-metrom.

Otopina željezovog(III) klorida

Otopina željezovog(III) klorida koncentracije $c(\text{FeCl}_3) = 1,000 \text{ mol L}^{-1}$ pripravljena je otapanjem 270,287 g čvrstog željezovog(III) klorida heksahidrata u ultračistoj vodi u odmjernoj tikvici volumena 1 L.

Otopina natrijevog nitrata

Otopina natrijevog nitrata koncentracije $c(\text{NaNO}_3) = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$ pripravljena je otapanjem 42,497 g čvrstog natrijevog nitrata u ultračistoj vodi u odmjernoj tikvici volumena 1 L. Ova koncentracija se koristila za osiguravanje ionske jakosti ispitivanih otopina pri pH = 1,00, pH = 2,00, pH = 4,00 i pH = 4,75.

3.2. Priprava nanočestica željezovih oksida

U radu⁸⁷ je opisana priprema membrana za ionsko-selektivnu elektrodu (ISE) laboratorijske izrade za kloridne ione u koju su dodane nanočestice željezovih oksida (Fe_xO_y) odnosno nanočestice cinkovog oksida (ZnO). Kloridna ionsko-selektivna elektroda izrađena je od AgCl , Ag_2S i PTFE u masenom omjeru 1:1:2 te AgCl , Ag_2S i PTFE u masenom omjeru 2:1:2, a dodatno je obogaćena spomenutim nanočesticama u masenim omjerima 0,4 - 1,2 %. Pripremljene membrane koriste se za određivanje klorida u perklornoj kiselini ($\text{pH} = 0,00 - 2,00$) i acetatnom puferu ($\text{pH} = 4,00$ i $\text{pH} = 4,75$). Nanočestice cinkovog oksida (ZnO), korištene u radu, komercijalno su dostupne (Merck).

Prema metodi koju su predložili Ristić i suradnici⁸⁸, uz male izmjene u eksperimentalnim uvjetima, pripremljene su nanočestice željezovih oksida. Sastav svih uzoraka S1 do S5 dan je u tablici 3.3. Pripremljene nanočestice karakterizirane su koristeći FT-IR metodu.

Uzorci S1, S2 i S3 stavljeni su u autoklav na $160\text{ }^\circ\text{C}$ koristeći teflonski obloženu, nemiješanu tlačnu posudu koju je proizveo Berghof (model DAP-60K). Autoklavi su grijani 24 sata u peći na temperaturi od $160\text{ }^\circ\text{C}$ (Memmert, model ULM 400; temperature $100,0 \pm 1,9\text{ }^\circ\text{C}$ i $200,0 \pm 3,0\text{ }^\circ\text{C}$). Vremena autoklaviranja korigirana su za vrijeme koje je potrebno da autoklav dosegne unaprijed određenu temperaturu. Nakon autoklaviranja autoklavi su naglo ohlađeni hladnom vodom.

Uzorci S4 i S5 grijani su u mikrovalnoj pećnici u posudi, koju je proizveo Berghof (model DAP-60K) obloženoj teflonom, bez miješanja pod tlakom. Uzorci su grijani 30 min u Speedwave MWS-2 mikrovalnoj pećnici (Berghof, 2,45 MHz, maksimalna snaga 1000 W) na temperaturi od $160\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon grijanja autoklavi su ostavljeni u mikrovalnom sustavu 3 - 6 sati.

Matična otopina (ponekad se koristi i naziv matičnica) odvojena je od taloga centrifugiranjem (Heraeus model Biofuge primo R). Odvojeni talozi isprani su ultračistom vodom i jednom s etanolom ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) te zatim osušeni.

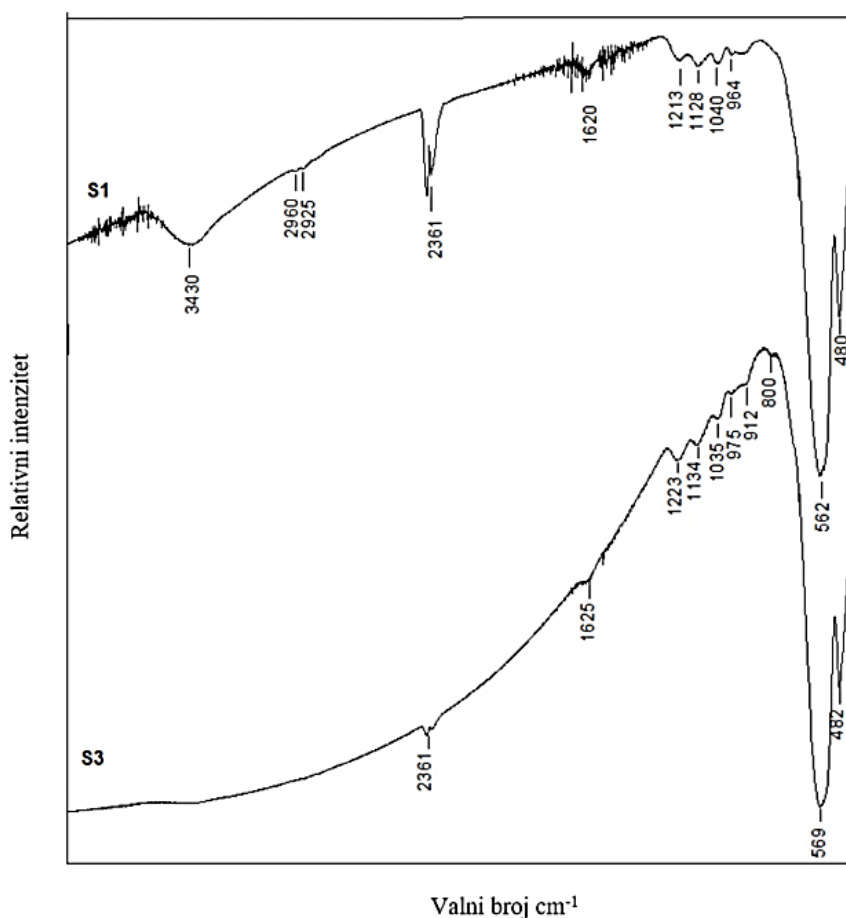
FT-IR spektar snimljen je na sobnoj temperaturi Shimadzu spektrometrom (model 8400S). Talozni su pomiješani s kalijevim bromidom (KBr) i prešani u tablete pomoću Carverove preše.

Tablica 3.3 Eksperimentalni uvjeti za pripremu uzoraka nanočestica od S1 do S5⁸⁷

| Uzorak | V(1 M FeCl ₃) /mL | V(H ₂ O) /mL | m(SDS) /mg | c(FeCl ₃) /mol L ⁻¹ |
|--------|----------------------------------|----------------------------|---------------|---|
| S1 | 2 | 38 | 50 | 0,05 |
| S2 | 2 | 38 | 200 | 0,05 |
| S3 | 4 | 36 | 50 | 0,10 |
| S4 | 2 | 38 | 100 | 0,05 |
| S5 | 4 | 36 | 50 | 0,10 |

SDS - natrijev dodecil sulfat.

Na slici 3.1 vidljiv je FT-IR spektar uzoraka S1 i S3 koji su pripremljeni ubrzanom hidrolizom s 0,05 i 0,1 mol L⁻¹ otopinom željezovog klorida (FeCl₃) te dodatkom natrijevog dodecil sulfata (SDS) korištenjem hidrotermalne metode sinteze.

**Slika 3.1.** FT-IR spektar uzoraka S1 i S3⁸⁷

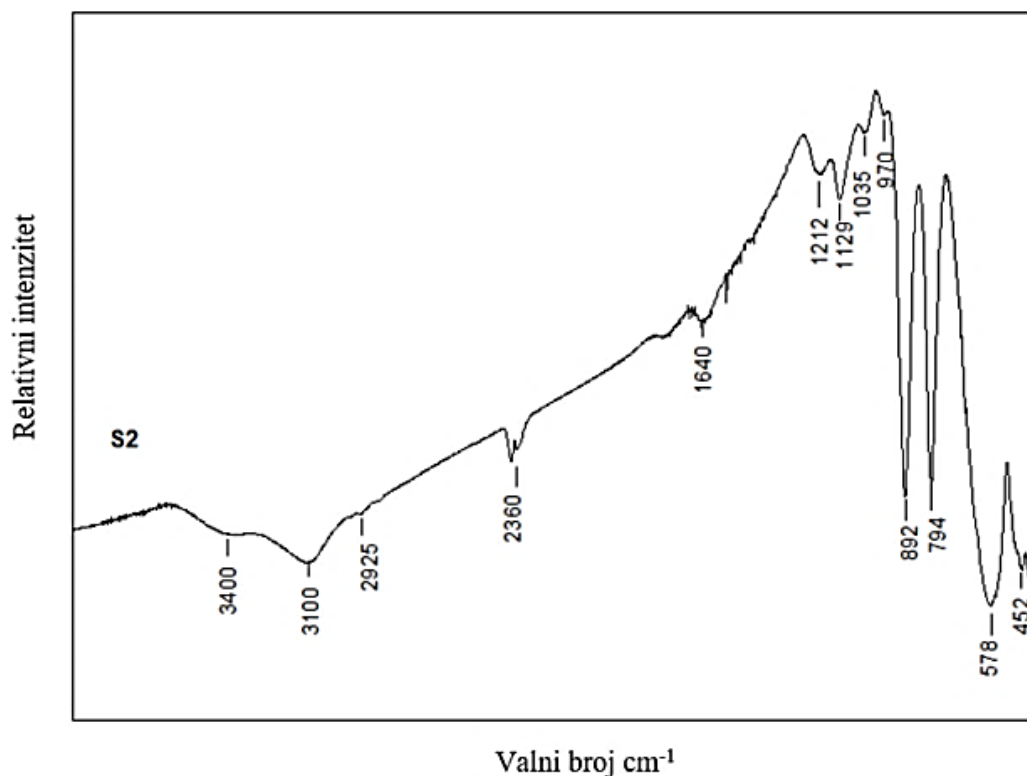
FT-IR spektar uzorka S1 karakteriziran je vrpcom pri 562 i 480 cm^{-1} . Ove vrpce mogu biti pripisane hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). FT-IR spektar uzorka S3 pokazuje IR vrpce na 569 i 482 cm^{-1} što se, također, može pripisati hematitu. Vrpce pri ≈ 557 i 485 cm^{-1} koriste se za identifikaciju faze hematit, ali na spektar hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) utječe oblik čestica, kao što su objavili Serna i Iglesias.⁸⁹ IR vrpca pri 912 cm^{-1} , koja se može vidjeti kod uzorka S3, može biti prisutna u $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ taloženom u vodenom mediju zbog nestehiometrije (prisutnost OH grupa u strukturi).⁹⁰

U spektru uzorka S3 može se primijetiti vrlo mala vrpca pri 800 cm^{-1} koja se može odnositi na malu količinu getita ($\alpha\text{-FeOOH}$).

IR vrpce pri 1213, 1128, 1040 i 964 cm^{-1} kod uzorka S1 i IR vrpce pri 1223, 1134, 1035 i 975 cm^{-1} kod uzorka S3 mogu se povezati sa sulfatnim skupinama koje mogu potjecati od upotrijebljena SDS-a. Temeljna vibracija sulfatne grupe $\nu_3(\text{SO}_4)$ razdvaja se u tri aktivne IR vrpce zbog formiranja bidentantnih kompleksa između sulfatne grupe i željeza. IR vrpca pri ≈ 969 cm^{-1} može se povezati s vibracijama $\nu_1(\text{SO}_4)$.⁹¹ Dvije vrpce niskog intenziteta kod spektra S1 uzorka pri ≈ 2960 i 2925 cm^{-1} mogu biti posljedica lanca SDS molekule.⁹²

IR spektar uzorka S1 pokazuje široku vrpcau pri valnom broju ≈ 3420 cm^{-1} . Ovaj se pojas može pripisati rastezanju u površinskim molekulama vode ili atomima vodika koji se nalaze u površinskim hidroksidnim skupinama.⁹³ Dva vrha pri ≈ 2360 cm^{-1} su zbog vibracija $\nu \text{O}=\text{C}=\text{O}$ od CO_2 prisutnog u zraku.

Na slici 3.2 vidljiv je FT-IR spektar uzorka S2 pripremljenog na isti način kao i za uzorke S1 i S3, samo uz dodanu veću količinu SDS-a (tablica 3.3).



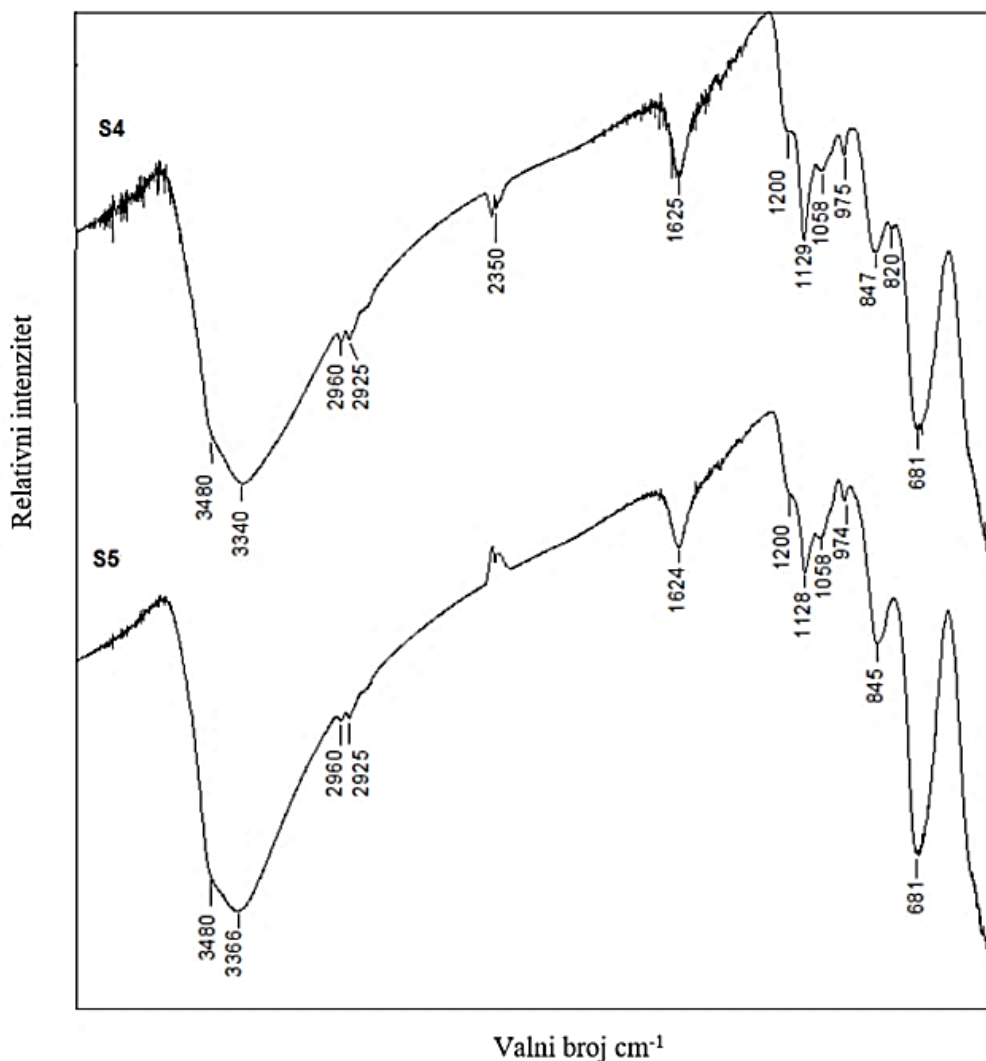
Slika 3.2 FT-IR spektar uzorka S2⁸⁷

Ovaj spektar za uzorak S2 tipičan je za getit fazu (α -FeOOH). Jake i oštre vrpce primijećene pri 892 i 794 cm^{-1} mogu se pripisati Fe-O-H vibracijama karakterističnim za getit. Način rada pri 894 cm^{-1} može se pripisati deformaciji hidroksilnih grupa u ravnini (δ), a pri 796 cm^{-1} deformaciji izvan ravnine (γ).⁹⁴ Ove IR vrpce koriste se za identifikaciju getita u fazi analize. Istaknute IR vrpce pri 578 i 452 cm^{-1} mogu se pripisati ferihidritu ili amorfnom željezovom(III) hidroksidu.^{95,96}

IR vrpce pri 1212, 1129, 1035 i 970 cm^{-1} pripisane su sulfatnim grupama koje se mogu povezati s SDS-om, kao i kod uzoraka S1 i S3, kao i slaba vrpca pri 2925 cm^{-1} .

Vrpca pri 3100 cm^{-1} može se pripisati vibracijama savijanja OH skupine u strukturi getita.⁹⁷ Manje izražena vrpca pri 3400 cm^{-1} može se pripisati fizički apsorbiranoj vodi kao i pik pozicioniran pri 1640 cm^{-1} . Dva vrha pri ≈ 2350 su zbog CO_2 iz zraka.

Na slici 3.3 vidljivi su IR spektri uzoraka S4 i S5 pripremljeni mikrovalnom sintezom nanočestica željezovih oksida iz 0,05 i 0,1 mol L^{-1} otopine željezovog klorida (FeCl_3) uz dodatak određene količine SDS-a (tablica 3.3).



Slika 3.3 FT-IR spektar uzoraka S4 i S5⁸⁷

Spektri uzoraka S4 i S5 karakterizirani su s vrpčama pri 845 i 681 cm^{-1} . Ove vrpce mogu se pripisati akaganeitu ($\beta\text{-FeOOH}$). Vibracije blizu 820 cm^{-1} koje se mogu vidjeti u spektru uzorka S4 i vrpca pri 845 cm^{-1} u oba uzorka mogu se pripisati O-H \cdots Cl vodikovim vezama prisutnima u strukturi akaganeita.^{98,99}

Intenzitet spektra akaganeita uključuje i jake vibracijske vrpce zbog istezanja H_2O blizu 3484 i 3388 cm^{-1} te savijanja H_2O blizu 1628 cm^{-1} .¹⁰⁰ Ove vrpce vrlo su uočljive u FT-IR spektru obaju uzoraka, S4 i S5.

IR vrpce pri 2960, 2925, 1200, 1129, 1058 i 975 cm^{-1} prisutne su u FT-IR spektru obaju uzoraka, S4 i S5. Mogu se pripisati sulfatnoj skupini, kao i u ostalim uzorcima, kao i dva pika pri $\approx 2350 \text{ cm}^{-1}$ zbog CO_2 u zraku.

U tablici 3.4 dan je pregled opisanih uzoraka S1 do S5 te njihove karakteristične IR vrpce.

Tablica 3.4 Pregled pripremljenih uzoraka i njihove IR-vrpce

| Uzorak | Tip Fe_xO_y | IR-vrpce/valni broj cm^{-1} |
|--------|---|--|
| S1 | hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). | pri 562 i 480 cm^{-1} |
| S2 | getit ($\alpha\text{-FeOOH}$) | pri 892 i 794 cm^{-1} |
| S3 | hematit / getit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / $\alpha\text{-FeOOH}$) | pri 569 i 482 cm^{-1} / 800 cm^{-1} |
| S4 | akaganeit ($\beta\text{-FeOOH}$) | pri 845 i 681 cm^{-1} |
| S5 | akaganeit ($\beta\text{-FeOOH}$) | pri 845 i 681 cm^{-1} |

3.3. Opis aparature za potencimetrijska mjerenja

U eksperimentalnom radu za potencimetrijska mjerenja korištene su indikatorske ionsko-selektivne elektrode laboratorijske izrade:

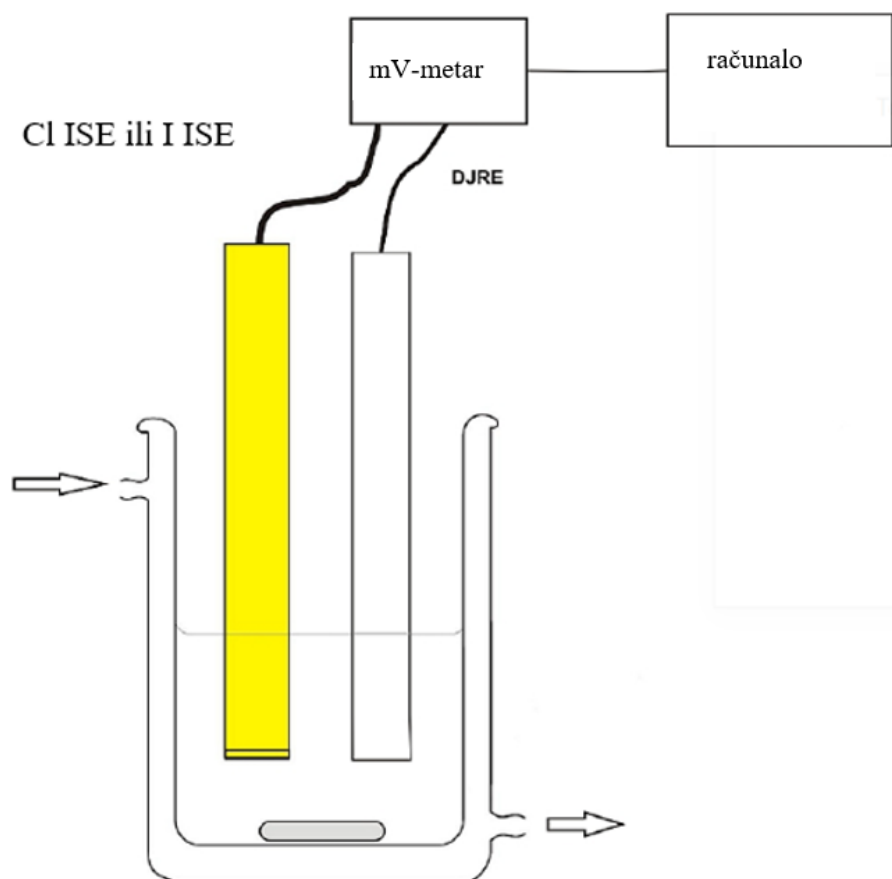
- jodidna ionsko-selektivna membrana - izrađena od membrana na bazi srebrovog jodida i sulfida uz dodatak teflona (neaktivna komponenta) u masenom omjeru $\text{AgI}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 1:1:2$, obogaćena nanočesticama cinkovog oksida (ZnO) u masenim omjerima 1,0 - 5,0 %. Pripremljena membrana koristila se za određivanje penicilamina u perklornoj kiselini ($\text{pH} = 1,00$ i $\text{pH} = 2,00$) i acetatnom puferu ($\text{pH} = 4,00$ i $\text{pH} = 4,75$) Korištene nanočestice cinkovog oksida (ZnO) u eksperimentalnom radu komercijalno su dostupne (Merck).
- kloridna ionsko-selektivna membrana - izrađena od membrana na bazi srebrovog klorida i sulfida uz dodatka teflona (neaktivna komponenta) u masenim omjerima $\text{AgCl}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 1:1:2$ i $\text{AgCl}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 2:1:2$, obogaćena nanočesticama željezovih oksida (Fe_xO_y) u masenim omjerima 0,4 - 1,2 % odnosno nanočesticama cinkovog oksida (ZnO) u masenim omjerima 0,2 - 1,2 %. Pripremljena membrana koristila se za određivanje klorida u perklornoj kiselini ($\text{pH} = 0,00 - 2,00$) i acetatnom puferu ($\text{pH} = 4,00$ i $\text{pH} = 4,75$).

Kao referentna elektroda korištena je dvospojna elektroda (DJRE) Orion 90-02 (SAD). Mjerenja su provedena u termostatiranoj posudi ($t = 25,00 \pm 0,02$ °C) s magnetnom miješalicom.

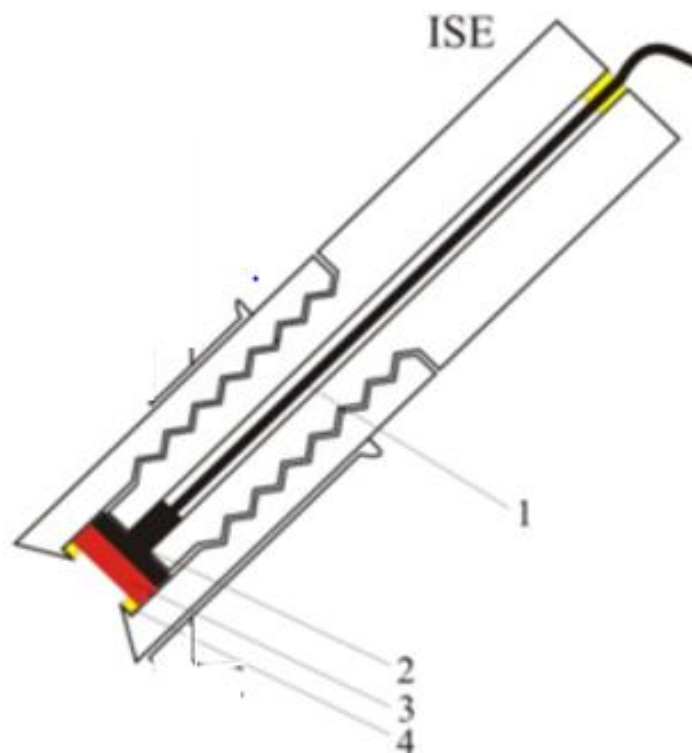
Za potencimetrijska mjerenja korišten je milivoltmetar (SevenExcellence, Mettler-Toledo, Švicarska-SAD) spojen s osobnim računalom pomoću USB kabela za očitavanje

potencijala. Podatci su snimljeni korištenjem softvera LabX direkt pH 3.3 (Mettler –Toledo, Švicarska –SAD). Nesigurnost kod potenciometrijskih mjerenja bila je $\pm 0,0001$ V.

Na slici 3.4 vidljiva je aparatura za potenciometrijsko određivanje, a na slici 3.5 ionsko-selektivna elektroda laboratorijske izrade.



Slika 3.4 Shematski prikaz aparature za potenciometrijsko određivanje¹



Slika 3.5 Shematski prikaz ionsko-selektivne elektrode laboratorijske izrade. 1. koaksijalni kabl, 2. disk od nehrđajućeg čelika, 3. pripremljena membrana na bazi AgCl ili AgI, 4. silikonska guma⁷

3.3.1. Taloženje srebrovog sulfida

U zasićenu otopinu natrijeva sulfida (Na_2S) postupno se uz miješanje dodaje otopina srebrovog nitrata koncentracije $c(\text{AgNO}_3) = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$. Nakon završenog taloženja talog se ostavi na vodenoj kupelji pri temperaturi od $75 \text{ }^\circ\text{C}$ jedan sat. Filtracijom se odvoji talog i ispere tri puta u dušičnoj kiselini koncentracije $c(\text{HNO}_3) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ i tri puta s ultračistom vodom. Nakon ispiranja talog se suši u sušioniku na temperaturi od $100 \text{ }^\circ\text{C}$ dva sata.

3.3.2. Taloženje srebrovog jodida

U do vrenja zagrijanu otopinu kalijevog jodida $c(\text{KI}) = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ dodaje se u obrocima uz miješanje 100 mL otopine srebrovog nitrata $c(\text{AgNO}_3) = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$. Otopina srebrovog nitrata dodana je u suvišku od 6 % do 7 %. Nakon završenog taloženja talog se ispire

tri puta uz miješanje i zagrijavanje ultračistom vodom, zatim s acetonom. Talog se prekrije aluminijskom folijom i stavi u sušionik na sušenje na temperaturu od 100 °C .

3.3.3. Taloženje srebrovog klorida

Otopini natrijeva klorida koncentracije $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ doda se oko 2 mL koncentracije dušične kiseline (HNO_3) i promućka. Pomoću birete dodaje se taložni reagens srebrovog nitrata koncentracije $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ i nastaje bijeli talog srebrovog klorida AgCl (talog stajanjem prelazi u svjetloljubičastu boju zbog utjecaja svjetla i izlučivanja elementarnog srebra). Nakon filtracije talog je potrebno isprati malom količinom koncentrirane dušične kiseline i toplom vodom. Talog se sušio u sušioniku pri temperaturi od 100 °C.

3.4. Priprema membrana za jodidnu i kloridnu ionsku-selektivnu elektrodu (ISE)

Navedene membrane pripremljene su miješanjem istaloženih srebrovih soli Ag_2S , AgI i AgCl s teflonom (poli(tetrafluoroetilen) ili PTFE) u prahu.

Na analitičkoj vagi u posudici se odvažuju talozi srebrovih soli Ag_2S , AgI , AgCl i teflona uz dodatak nanočestica prema tablicama 3.5 – 3.8. Pripremljene membrane imale su masu od $0,5000 \pm 0,0005 \text{ g}$.

Tablica 3.5 Sastav pripremljene membrane $\text{AgI}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 1:1:2$ obogaćene nanočesticama cinkovog oksida (ZnO)¹⁰¹

| Sastav membrane $\text{AgI}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 1:1:2$ | | | | Maseni udio dodanih nanočestica ZnO |
|---|-----|-----------------------|------|---|
| Oznaka membrane | AgI | Ag_2S | PTFE | $w(\text{ZnO}) / \%$ |
| M1 | 1 | 1 | 2 | 1,0 |
| M2 | 1 | 1 | 2 | 2,0 |
| M3 | 1 | 1 | 2 | 3,0 |
| M4 | 1 | 1 | 2 | 4,0 |
| M5 | 1 | 1 | 2 | 5,0 |
| M6 | 1 | 1 | 2 | 0,0 |

Tablica 3.6 Sastav pripremljene membrane AgCl:Ag₂S:PTFE = 1:1:2 obogaćene nanočesticama željezovih oksida (Fe_xO_y)⁸⁷

| Sastav membrane AgCl:Ag ₂ S:PTFE = 1:1:2 | | | | Maseni udio dodanih nanočestica Fe _x O _y | Tip dodanih nanočestica Fe _x O _y |
|--|------|-------------------|------|---|--|
| Oznaka membrane | AgCl | Ag ₂ S | PTFE | w(Fe _x O _y) /% | |
| M1 | 1 | 1 | 2 | 0,9 | hematit (S1) |
| M2 | 1 | 1 | 2 | 1,2 | getit (S2) |
| M3 | 1 | 1 | 2 | 0,5 | hematit/getit (S3) |
| M4 | 1 | 1 | 2 | 0,7 | hematit/getit (S3) |
| M5 | 1 | 1 | 2 | 0,5 | akaganeit (S4) |
| M6 | 1 | 1 | 2 | 1,0 | akaganeit (S4) |
| M7 | 1 | 1 | 2 | 1,2 | akaganeit (S4) |
| M8 | 1 | 1 | 2 | 0,4 | akaganeit (S5) |
| M9 | 1 | 1 | 2 | 0,0 | / |

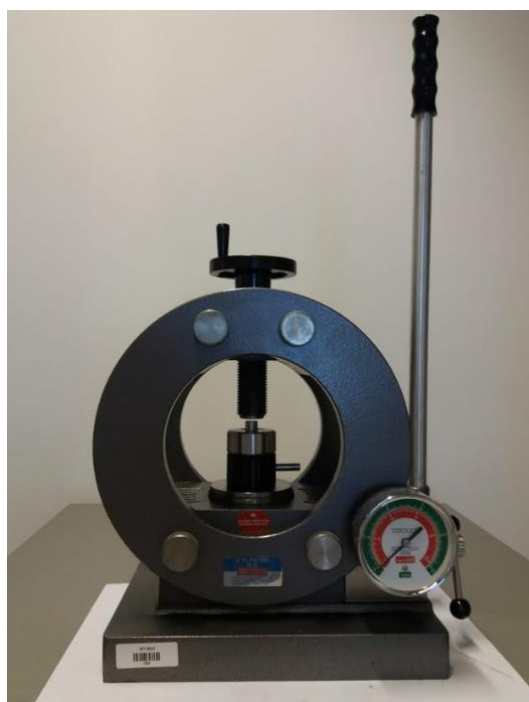
Tablica 3.7 Sastav pripremljene membrane AgCl:Ag₂S:PTFE = 1:1:2 obogaćene nanočesticama cinkovog oksida (ZnO)⁸⁷

| Sastav membrane AgCl:Ag ₂ S:PTFE= 1:1:2 | | | | Maseni udio dodanih nanočestica ZnO |
|---|------|-------------------|------|--|
| Oznaka membrane | AgCl | Ag ₂ S | PTFE | w(ZnO) /% |
| M10 | 1 | 1 | 2 | 0,2 |
| M11 | 1 | 1 | 2 | 0,4 |
| M12 | 1 | 1 | 2 | 0,6 |
| M13 | 1 | 1 | 2 | 0,8 |
| M14 | 1 | 1 | 2 | 1,0 |
| M15 | 1 | 1 | 2 | 1,2 |

Tablica 3.8 Sastav pripremljene membrane $\text{AgCl}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 2:1:2$ obogaćene nanočesticama cinkovog oksida (ZnO)⁸⁷

| Sastav membrane $\text{AgCl}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 2:1:2$ | | | | Maseni udio dodanih nanočestica ZnO |
|--|------|-------------------|------|---|
| Oznaka membrane | AgCl | Ag ₂ S | PTFE | $w(\text{ZnO}) / \%$ |
| M16 | 2 | 1 | 2 | 0,2 |
| M17 | 2 | 1 | 2 | 0,4 |
| M18 | 2 | 1 | 2 | 0,6 |
| M19 | 2 | 1 | 2 | 0,8 |
| M20 | 2 | 1 | 2 | 1,0 |
| M21 | 2 | 1 | 2 | 1,2 |
| M22 | 2 | 1 | 2 | 0,0 |

Izvagani sastojci miješaju se i dodatno usitne u tarioniku kako bi se smjesa homogenizirala. Za prešanje membrana u obliku tableta korištena je ručna hidraulična preša, dostupna na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu, s kalupom promjera 13 mm, (slika 3.6).



Slika 3.6 Hidraulička preša

Prešanje je provedeno pri tlaku od 740 MPa u trajanju od 1 sata i na sobnoj temperaturi. Nakon prešanja homogene membrane imale su debljine od 1,1 mm do 1,4 mm. Membrane su brušene brusnim papirom finoće 800, 1200, 1500 mesha. Prešane membrane čuvane su u tamnim posudama na sobnoj temperaturi do analize. Dobivene membrane umetnu se u višenamjensko tijelo elektrode (slika 3.7).



Slika 3.7 Prikaz višenamjenskog tijela elektrode i jedne pripremljene membrane

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Razvoj jodidne ionsko-selektivne elektrode obogaćene nanočesticama cinkovog oksida

Klasično određivanje penicilamina u perklornoj kiselini pri $\text{pH} = 1,00$ i $\text{pH} = 2,00$ te u acetatnom puferu pri $\text{pH} = 4,00$ i $\text{pH} = 4,75$ izvedeno je jodidnom ionsko-selektivnom elektrodom s membranom $\text{AgI}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}$ masenog omjera 1:1:2 obogaćenom nanočesticama cinkovog oksida (ZnO) u masenim omjerima od 1 do 5 %.

Zbog novog dizajna jodidna ionsko-selektivna elektroda laboratorijske izrade testirana je na odziv srebrovih i jodidnih iona u pripremljenim otopinama srebrovog nitrata i kalijevog jodida. Promjena koncentracije navedenih otopina izvedena je metodom slijednog razrjeđivanja u reakcijskoj posudi. Uzorak za ispitivanje pripremljen je pipetiranjem 20 mL pripremljene otopine srebrovih kationa te dodatkom 20 mL otopine perklorne kiseline ($\text{pH} = 1,00$ i $\text{pH} = 2,00$). Postupak se ponavlja u otopini acetatnog pufera ($\text{pH} = 4,00$ i $\text{pH} = 4,75$). Na isti način priprema se uzorak za ispitivanje pripremljene otopine jodidnih iona.

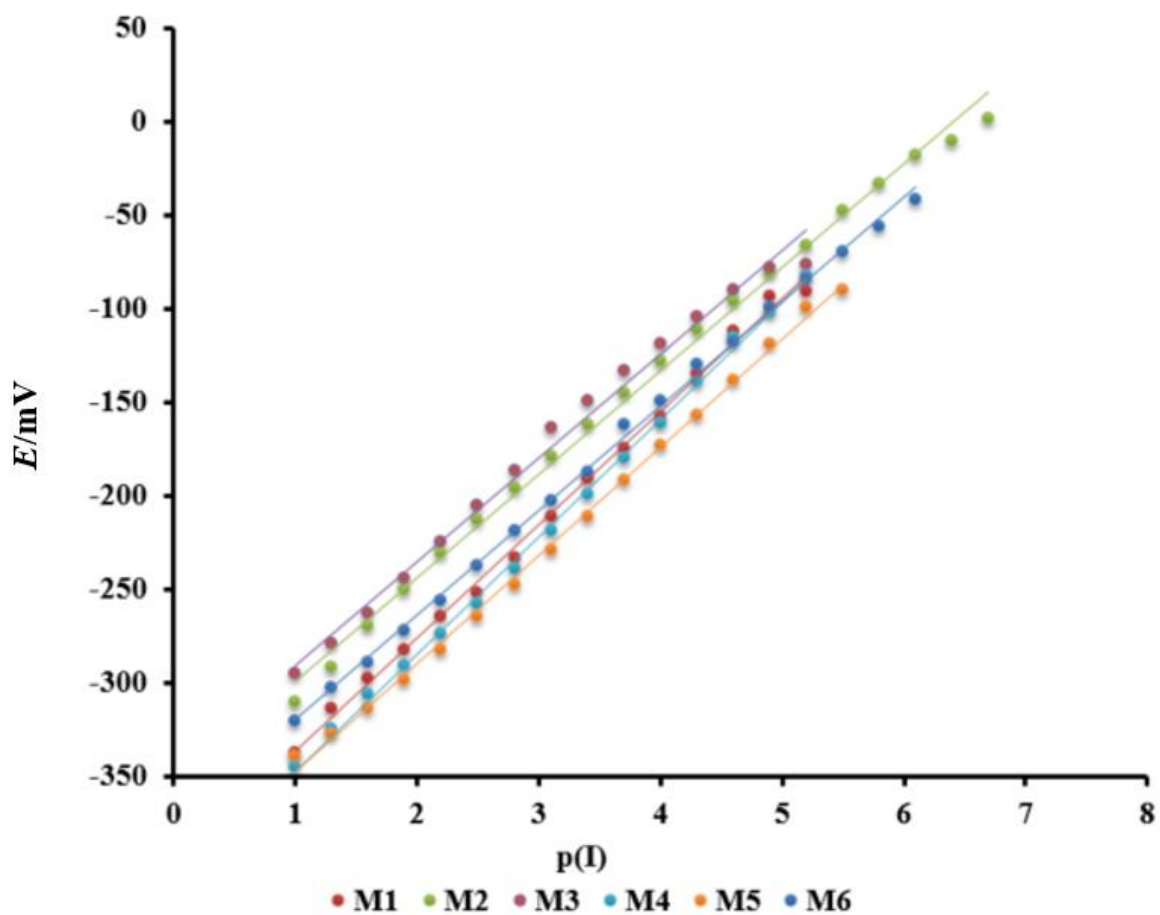
Za vrijeme mjerenja pripremljena otopina miješana je pomoću magnetne miješalice, a temperatura reakcijske posude održavana je na temperaturi od $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Za dobivanje krivulje umjeravanja provode se mjerenja promjene potencijala pripremljenih otopina srebrovog nitrata i kalijevog jodida. Mjerenja se provode tako dugo dok se potencijal ne mijenja više od 1 do 2 mV.

Odziv pripremljene jodidne ionsko-selektivne elektrode na srebrove ione nije prikazan jer je bio slab. Postignut je vrlo mali nagib pravca, kao za dvovalentne ione, od oko 29 mV po dekadi promjene koncentracije te se gubi pri koncentracijama ispod 0,1 mM. Objašnjenje za navedeno mogla bi biti pozitivno nabijena površina membrane s cinkovim ionima u kiselom mediju koji potječu od nanočestica cinkovog oksida (ZnO). Pozitivno nabijena površina privlači negativno nabijene ione - anione i istovremeno odbija pozitivno nabijene ione - katione.

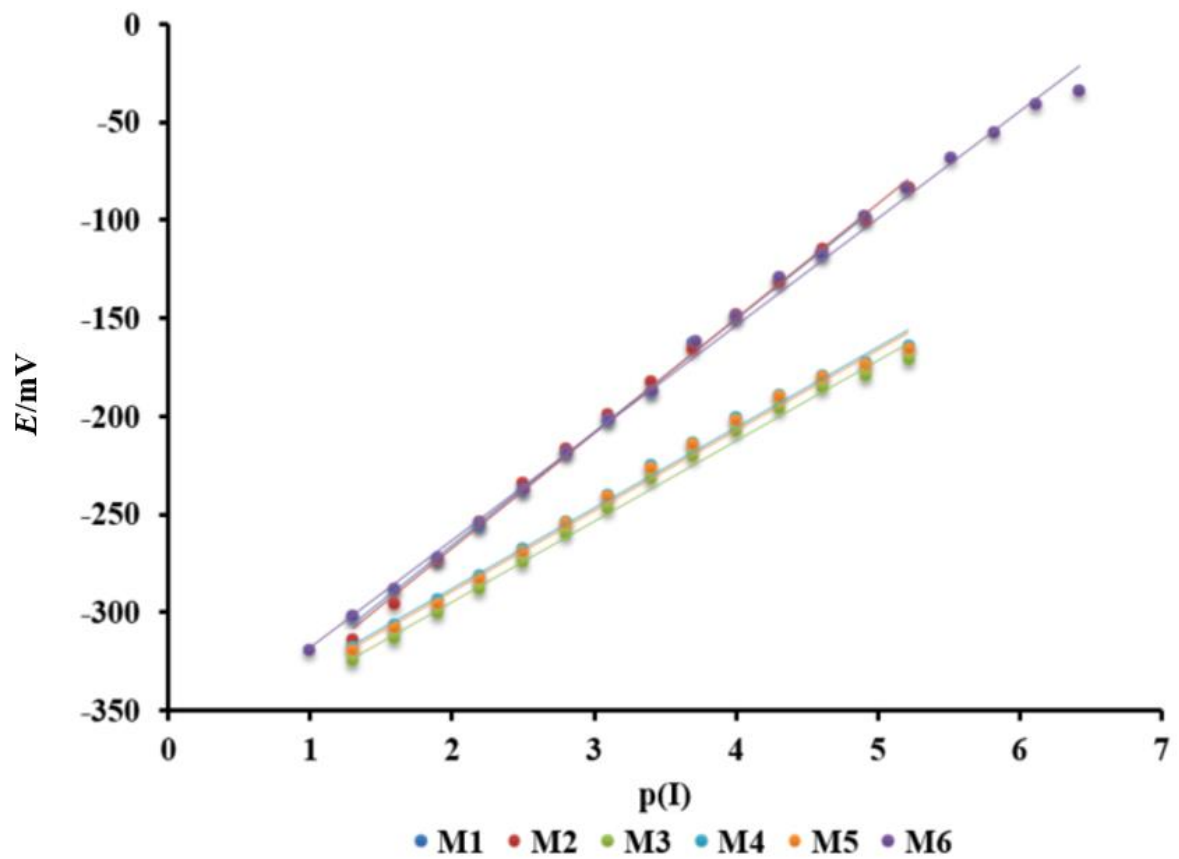
4.1.1. Odziv pripremljene jodidne ionsko-selektivne elektrode na jodidne ione u perklornoj kiselini ($\text{pH} = 1,00$ i $\text{pH} = 2,00$) i acetatnom puferu ($\text{pH} = 4,00$ i $\text{pH} = 4,75$)

Eksperimentalni rezultati odziva jodidne ionsko-selektivne elektrode laboratorijske izrade na jodidne ione u perklornoj kiselini ($\text{pH} = 1,00$ i $\text{pH} = 2,00$) i acetatnom puferu ($\text{pH} = 4,00$ i $\text{pH} = 4,75$) prikazani su na slikama 4.1 – 4.4.



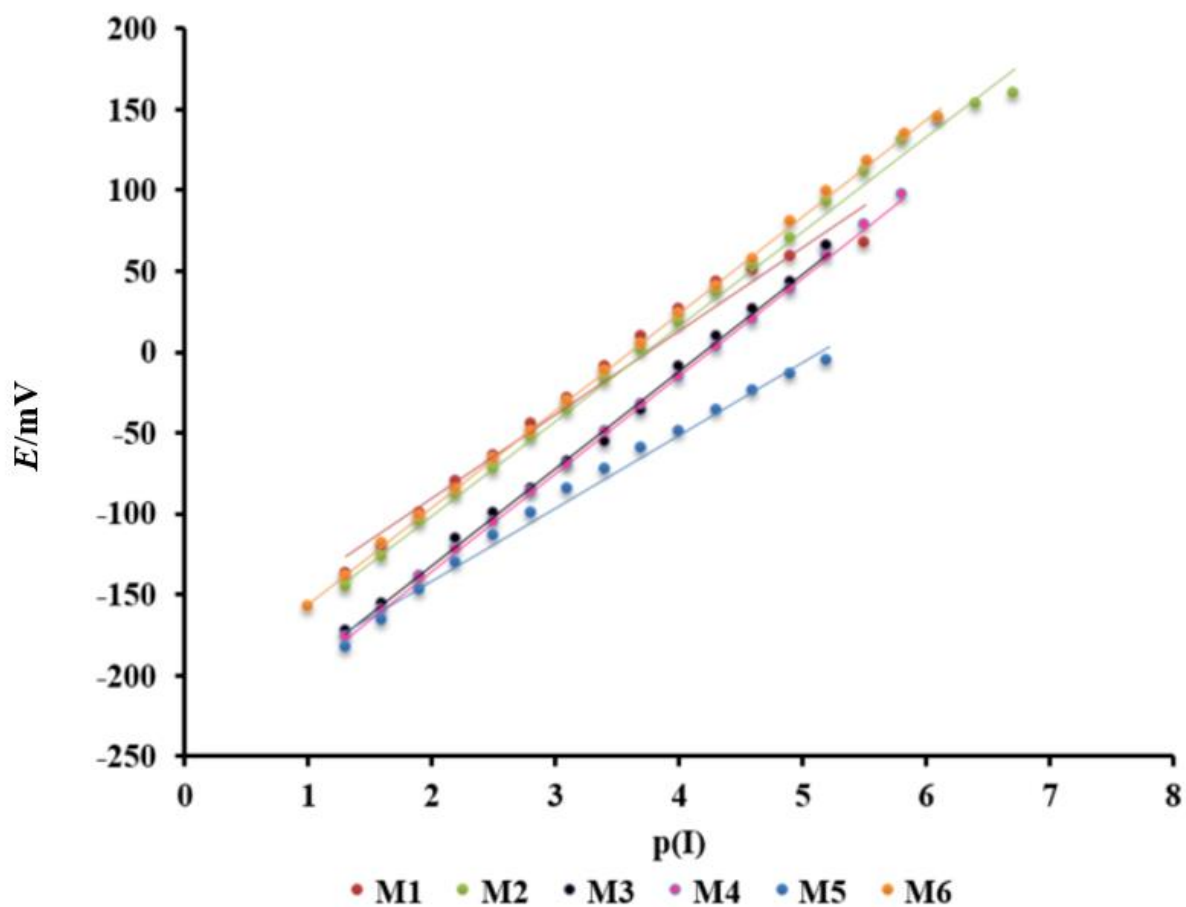
| Membrana | AgI:Ag ₂ S:PTFE | w(ZnO) / % |
|--|----------------------------|------------|
| ● M1 | 1:1:2 | 1,0 |
| ● M2 | 1:1:2 | 2,0 |
| ● M3 | 1:1:2 | 3,0 |
| ● M4 | 1:1:2 | 4,0 |
| ● M5 | 1:1:2 | 5,0 |
| ● M6 | 1:1:2 | 0,0 |

Slika 4.1 Grafički prikaz odziva jodidne ionsko-selektivne elektrode na jodidne ione za membrane M1, M2, M3, M4, M5 i M6 pri pH = 1,00¹⁰¹



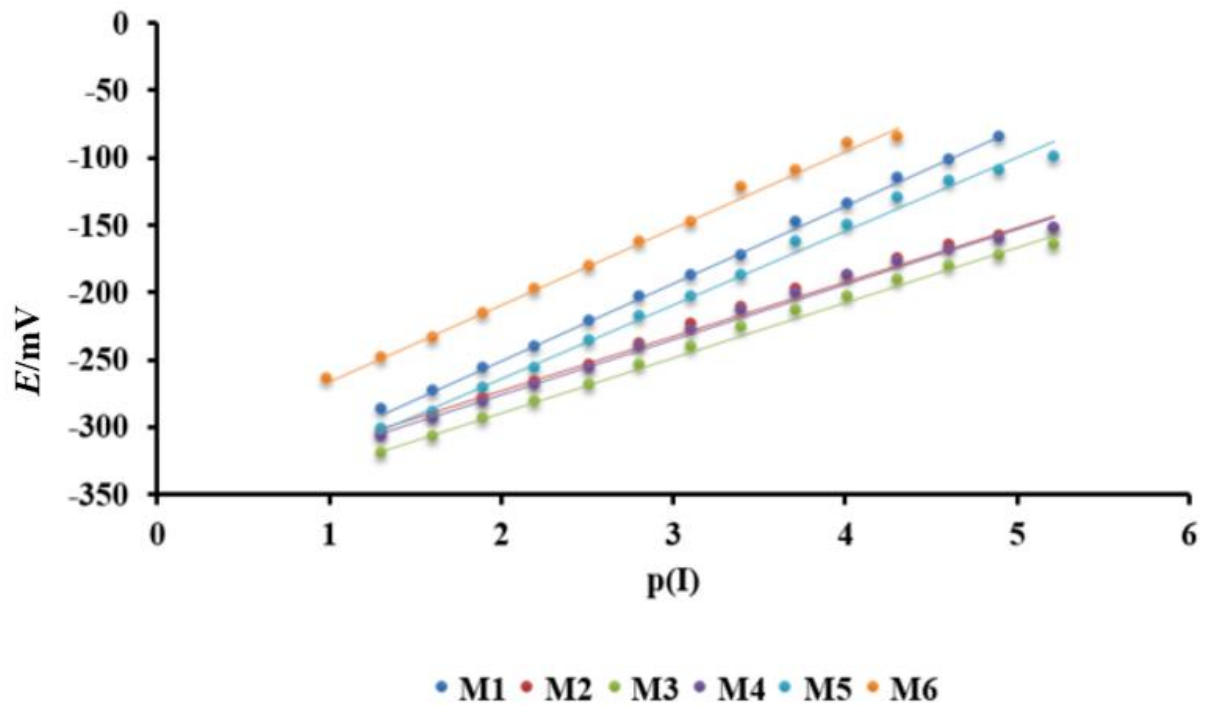
| Membrana | AgI:Ag ₂ S:PTFE | w(ZnO) / % |
|----------|----------------------------|------------|
| ● M1 | 1:1:2 | 1,0 |
| ● M2 | 1:1:2 | 2,0 |
| ● M3 | 1:1:2 | 3,0 |
| ● M4 | 1:1:2 | 4,0 |
| ● M5 | 1:1:2 | 5,0 |
| ● M6 | 1:1:2 | 0,0 |

Slika 4.2 Grafički prikaz odziva jodidne ionsko-selektivne elektrode na jodidne ione za membrane M1, M2, M3, M4, M5 i M6 pri $pH = 2,00^{101}$



| Membrana | AgI:Ag ₂ S:PTFE | w(ZnO) / % |
|----------|----------------------------|------------|
| • M1 | 1:1:2 | 1,0 |
| • M2 | 1:1:2 | 2,0 |
| • M3 | 1:1:2 | 3,0 |
| • M4 | 1:1:2 | 4,0 |
| • M5 | 1:1:2 | 5,0 |
| • M6 | 1:1:2 | 0,0 |

Slika 4.3 Grafički prikaz odziva jodidne ionsko selektivne elektrode na jodidne ione za membrane M1, M2, M3, M4, M5 i M6 pri $\text{pH} = 4,00^{101}$



| Membrana | AgI:Ag ₂ S:PTFE | w(ZnO) / % |
|----------|----------------------------|------------|
| ● M1 | 1:1:2 | 1,0 |
| ● M2 | 1:1:2 | 2,0 |
| ● M3 | 1:1:2 | 3,0 |
| ● M4 | 1:1:2 | 4,0 |
| ● M5 | 1:1:2 | 5,0 |
| ● M6 | 1:1:2 | 0,0 |

Slika 4.4 Grafički prikaz odziva jodidne ionsko-selektivne elektrode na jodidne ione za membrane M1, M2, M3, M4, M5 i M6 pri $pH = 4,75^{101}$

Dobiveni odzivi ovisnosti potencijala o koncentraciji jodida analizirani su korištenjem metode linearne regresije i funkcije LINEST (Microsoft Excel). Pripremljene membrane AgI:Ag₂S:PTFE masenog omjera 1:1:2 linearno prate promjenu koncentracije jodidnih iona u širokom koncentracijskom području. Stabilni potencijal postignut je nakon 30 sekundi.

Zabilježena je promjena potencijala od 55 do 60 mV po dekadi promjene koncentracije jodida, a postignut je koeficijent korelacije $R^2 = 0,9900 - 0,9986$, što je u jako dobrom slaganju s teorijskim Nernstovim nagibom za jednovalentne ione. Pripremljena jodidna ionsko-selektivna elektroda linearno prati promjenu koncentracije jodidnih iona s linearnim odzivom u koncentracijskom području od $c(I^-) = 7,6 \cdot 10^{-7} - 10^{-1}$ mol L⁻¹ u perklornoj kiselini pri pH = 1,00 i pH = 2,00. U acetatnom puferu pH = 4,00 i pH = 4,75 pripremljena jodidna ionsko-selektivna elektroda ima odziv u koncentracijskom području jodidnih iona $c(I^-) = 1 \cdot 10^{-5} - 10^{-1}$ mol L⁻¹.

4.1.2. Odziv pripremljene jodidne ionsko-selektivne elektrode na penicilamin u acetatnom puferu (pH = 4,00 i 4,75)

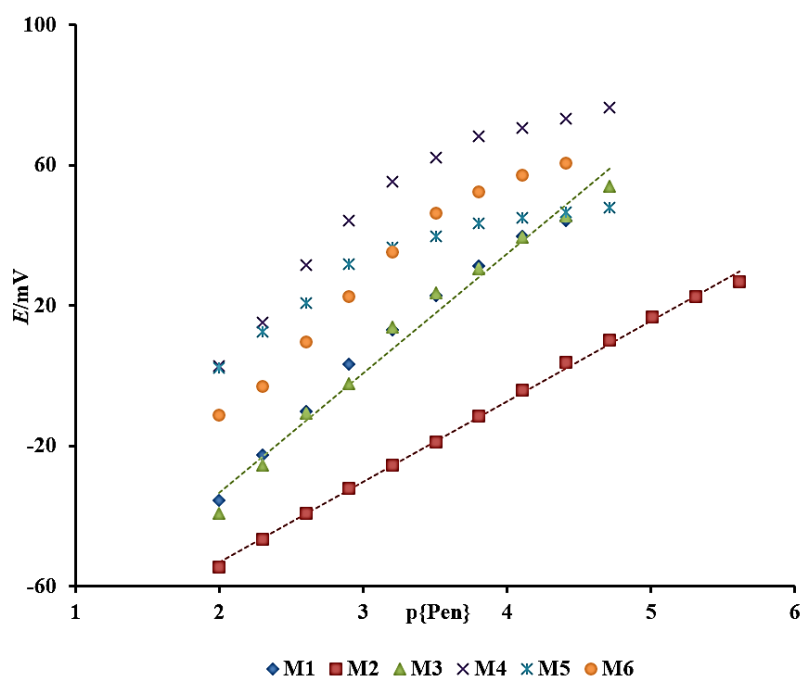
Odziv pripremljene jodidne ionsko-selektivne elektrode na penicilamin temelji se na reakciji sumpora iz tiolne skupine u penicilaminu sa srebrovim ionima u pripremljenoj membrani stvarajući kompleks na površini membrane.^{58,102,103,104} Prisutne nanočestice cinkovog oksida reagiraju sa sumporom iz penicilamina što poboljšava linearno dinamičko područje i granicu detekcije.

Ista metoda kao i za jodidne ione korištena je za određivanje odziva pripremljene jodidne ionsko-selektivne elektrode na penicilamin pri pH = 4,00 i pH = 4,75. Odziv jodidne ionsko-selektivne elektrode u kiselom mediju, tj. perklornoj kiselini, pri pH = 1,00 i pH = 2,00 pokazuje slab odziv na penicilamin te zbog toga nije prikazan. Pri niskim pH-vrijednostima dolazi do protoniranja tiolne skupine i penicilamin postaje konjugirana kiselina blokirajući tako slobodni elektronski par atoma sumpora koji se koristi za vezivanje sa srebrovim ionima iz membrane.

Eksperimentalni rezultati odziva jodidne ionsko-selektivne elektrode laboratorijske izrade na penicilmin u acetatnom puferu pri pH = 4,00 i pH = 4,75 prikazani su u tablicama 4.1 i 4.2 te na slikama 4.5 i 4.6 samo za membrane koje su imale dobar odziv.

Tablica 4.1 Prikaz rezultata mjerenja odziva jodidne ionsko-selektivne elektrode laboratorijske izrade na penicilamin za membrane M2, M3 koje su imale dobar odziv na penicilamin u acetatnom puferu pri $\text{pH} = 4,00$ ¹⁰¹

| Oznaka membrane | Linearno dinamičko područje / mol L ⁻¹ | Granica dokazivanja / mol L ⁻¹ | Granica određivanja / mol L ⁻¹ | Nagib pravca / mV dek ⁻¹ | Koeficijent korelacije R^2 |
|-----------------|---|---|---|-------------------------------------|------------------------------|
| M2 | $2,45 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-2}$ | $2,24 \cdot 10^{-6}$ | $2,45 \cdot 10^{-6}$ | 23,00 | 0,9983 |
| M3 | $5,75 \cdot 10^{-5} - 1,00 \cdot 10^{-2}$ | $1,41 \cdot 10^{-5}$ | $5,75 \cdot 10^{-5}$ | 34,12 | 0,9824 |

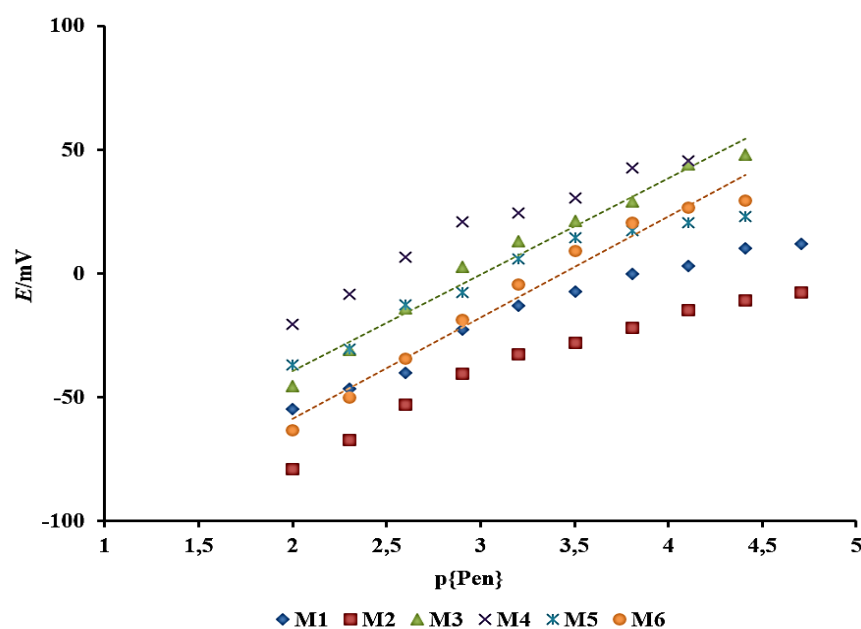


| Membrana | AgI:Ag ₂ S:PTFE | w(ZnO) / % |
|----------|----------------------------|------------|
| ◆ M1 | 1:1:2 | 1,0 |
| ■ M2 | 1:1:2 | 2,0 |
| ▲ M3 | 1:1:2 | 3,0 |
| × M4 | 1:1:2 | 4,0 |
| * M5 | 1:1:2 | 5,0 |
| ● M6 | 1:1:2 | 0,0 |

Slika 4.5 Grafički prikaz odziva jodidne ionsko-selektivne elektrode na penicilamin (Pen) pri $\text{pH} = 4,00$ za membrane M2 i M3 koje su imale dobar odziv¹⁰¹

Tablica 4.2 Prikaz rezultata mjerenja odziva jodidne ionsko-selektivne elektrode laboratorijske izrade na penicilamin za membrane M3 i M6 koje su imale dobar odziv na penicilamin u acetatnom puferu pri $\text{pH} = 4,75$ ¹⁰¹

| Oznaka membrane | Linearno dinamičko područje / mol L ⁻¹ | Granica dokazivanja / mol L ⁻¹ | Granica određivanja / mol L ⁻¹ | Nagib pravca / mV dek ⁻¹ | Koeficijent korelacije R^2 |
|-----------------|---|---|---|-------------------------------------|------------------------------|
| M3 | $1,45 \cdot 10^{-4} - 1,00 \cdot 10^{-2}$ | $2,69 \cdot 10^{-5}$ | $1,45 \cdot 10^{-4}$ | 38,98 | 0,9788 |
| M6 | $1,66 \cdot 10^{-4} - 1,00 \cdot 10^{-2}$ | $2,57 \cdot 10^{-5}$ | $1,66 \cdot 10^{-4}$ | 40,90 | 0,9738 |



| Membrana | AgI:Ag ₂ S:PTFE | w(ZnO) / % |
|----------|----------------------------|------------|
| ◆ M1 | 1:1:2 | 1,0 |
| ■ M2 | 1:1:2 | 2,0 |
| ▲ M3 | 1:1:2 | 3,0 |
| × M4 | 1:1:2 | 4,0 |
| ✱ M5 | 1:1:2 | 5,0 |
| ● M6 | 1:1:2 | 0,0 |

Slika 4.6 Grafički prikaz odziva jodidne ionsko-selektivne elektrode na penicilamin pri $\text{pH} = 4,75$ za membrane M3 i M6 koje su imale dobar odziv¹⁰¹

Dobiveni odzivi ovisnosti potencijala o koncentraciji penicilamina analizirani su korištenjem metode linearne regresije i funkcije LINEST (Microsoft Excel). za membrane M2, M3 i M6 koje su imale dobar odziv i dobru linearnu ovisnost s promjenom koncentracije penicilamina.

Granica dokazivanja ili detektiranja (GD), koja predstavlja najmanju moguću koncentraciju analita koja se može detektirati, ali ne i kvantitativno odrediti, izračunata je iz jednadžbe (4.1):

$$GD = \frac{3\sigma}{S} \quad (4.1)$$

u kojoj je:

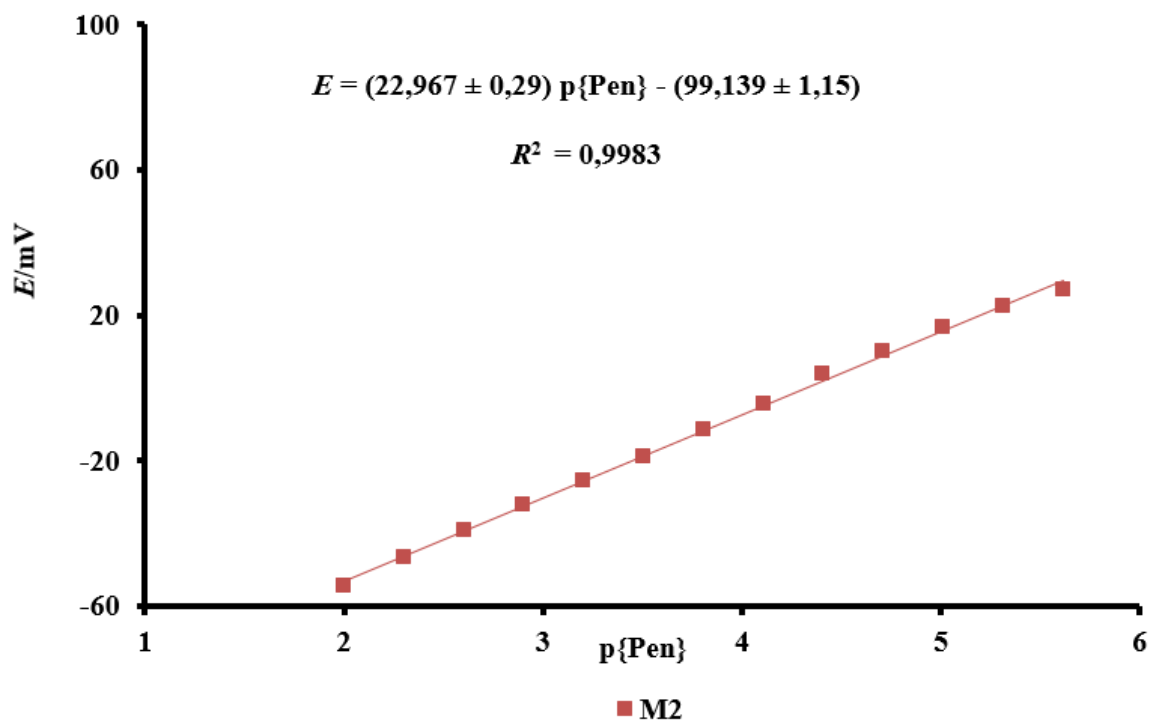
σ – standardna devijacija nagiba pravca

S – nagib krivulje

Granica određivanja ili kvantifikacije (GO), koja predstavlja najmanju koncentraciju analita koja se kvantitativno može odrediti u nekom uzorku, izračunata je iz jednadžbe (4.2):

$$GO = \frac{10\sigma}{S} \quad (4.2)$$

Najbolji odziv pokazala je membrana M2 (slika 4.7) pri pH = 4,00 s linearnim odzivom u koncentracijskom području $c(\text{Pen}) = 2,45 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ i granicom dokazivanja od $2,24 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (sastav membrane $w(\text{AgI}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}) = 1:1:2 + w(\text{ZnO}) = 2 \%$). Stabilni potencijal postignut je nakon 45 sekundi. Zabilježena je promjena potencijala od 23,00 mV po dekadi promjene koncentracije penicilamina te je postignut koeficijent korelacije $R^2 = 0,9983$. Mjerenja su provedena u acetatnom puferu pri pH = 4,00.



| Membrana | AgI:Ag ₂ S:PTFE | w(ZnO) / % |
|----------|----------------------------|------------|
| ■ M2 | 1:1:2 | 2,0 |

Slika 4.7 Grafički prikaz odziva jodidne ionsko-selektivne elektrode s membranom M2 na penicilamin pri pH = 4,00¹⁰¹

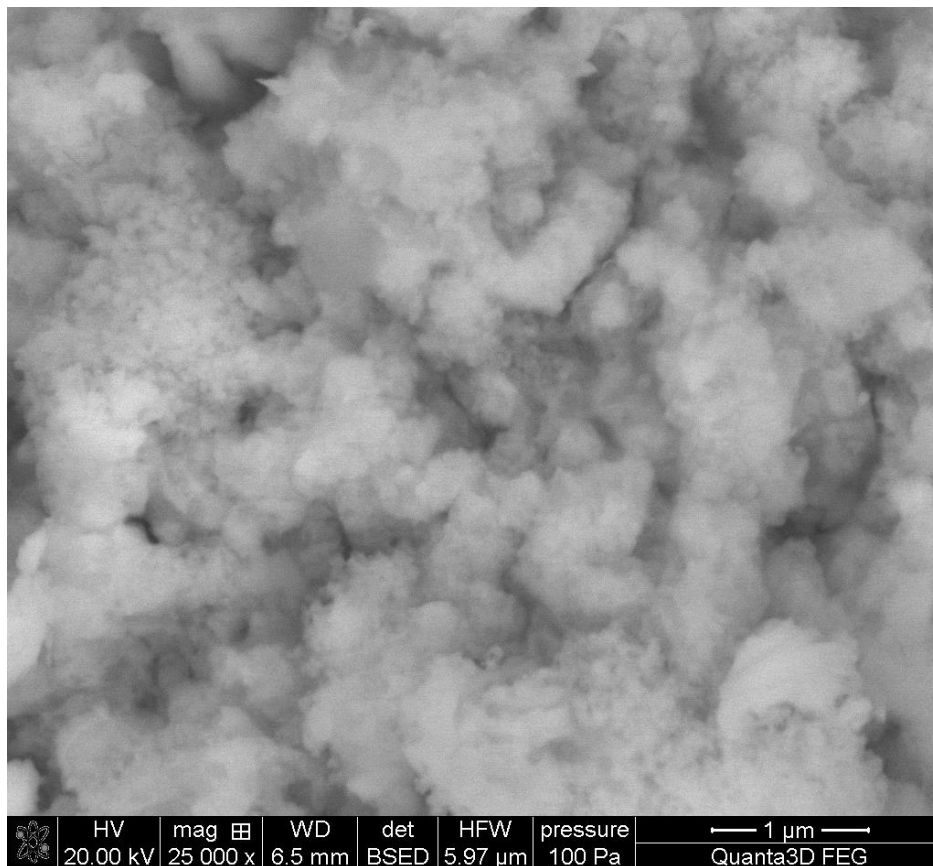
U radovima^{1,23,24,26,30,105} opisane su metode s linearnim odzivom od oko dva reda veličine.

Usporedbom rezultata Bralić i Radića¹⁰⁵ te Vukušić i suradnika¹ s komercijalno dostupnom jodidnom ionsko-selektivnom elektrodom i bakrovom ionsko-selektivnom elektrodom te predloženom jodidnom ionsko-selektivnom elektrodom obogaćenom nanočesticama cinkovog oksida (ZnO), vidljivo je da je postignuto veće linearno područje, kao i da je došlo do povećanja granice dokazivanja za jedan, odnosno dva reda veličine.

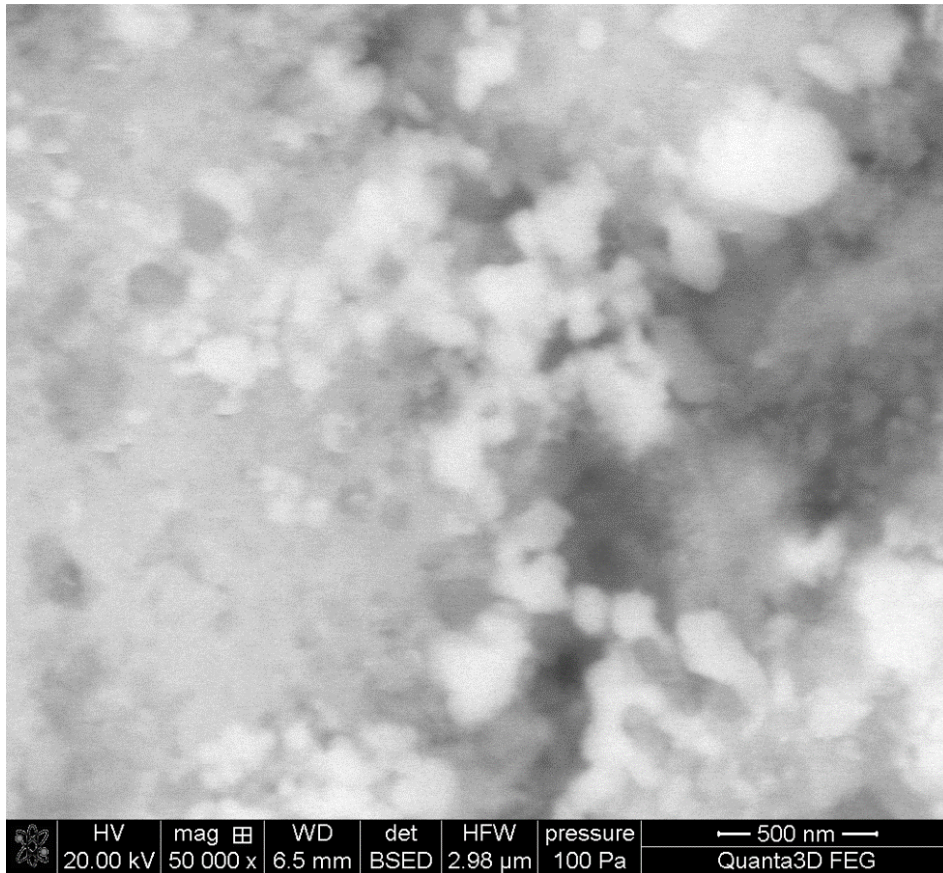
Predložena metoda i pripremljena jodidna ionsko-selektivna elektroda pogodna je za određivanje penicilamina u širokom koncentracijskom području. Posebice, treba naglasiti

jednostavnost izrade senzora, jednostavnu primjenu, upotrebu netoksičnih otopina i nepotrebnu predobradu mjernog uzorka (farmaceutika).

Membrana M2 koja je imala najbolji odziv analizirana je s pretražnim elektronskim mikroskopom s energijskim disperzivnim detektorom rendgenskih zraka (eng. *Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy*, SEM s EDS). Dobivena slika površine membrane M2 kao i elementarni sastav membrane M2 vidljivi su na slikama 4.8-4.10.

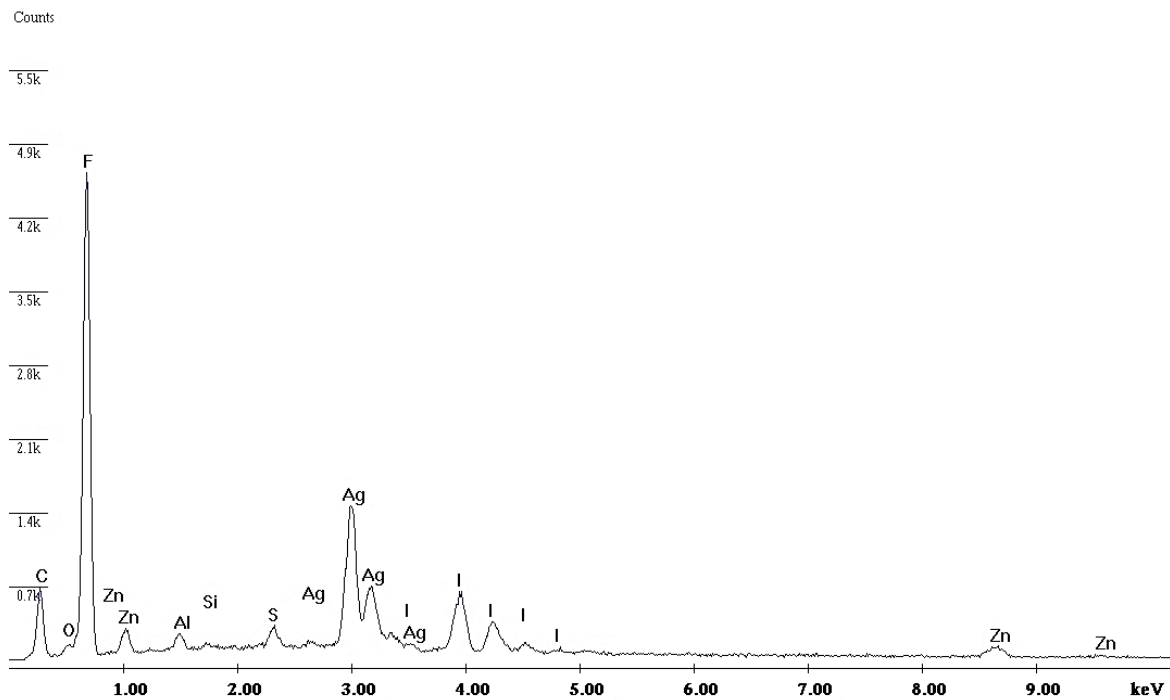


Slika 4.8 SEM snimka površine membrane M2¹⁰¹



Slika 4.9 SEM snimka površine membrane M2 poslije korištenja¹⁰¹

Usporedbom slika 4.8 i 4.9 vidljiva je razlika u površini membrane M2 prije i poslije korištenja. Nakon korištenja došlo je do gubitka materijala od kojeg je izrađena membrana u vidu stvaranja pukotine.



Slika 4.10 EDS analiza centra membrane M2¹⁰¹

Usporedbom pripremljenog potenciometrijskog senzora (membrana M2) s drugim sensorima opisanim u literaturi, a koji koriste druge elektroanalitičke tehnike, kao što su ciklička voltometrija, linearna voltometrija, voltometrija s pravokutnim izmjeničnim signalom pobude (eng. *Square Wave*) i diferencijalna pulsna voltometrija, može se primijetiti da pripremljeni senzor ima jednostavniju pripremu i primjenu. Podatci za usporedbu navedeni su u tablici 4.3.

Tablica 4.3 Prikaz karakteristika pripremljenog senzora M2 i senzora s podacima iz literature¹⁰¹

| Literatura | Granica dokazivanja /mol L ⁻¹ | Linearno dinamičko područje /mol L ⁻¹ | Elektroanalitička tehnika |
|-------------------|--|--|---|
| membrana M2 (101) | $2,24 \cdot 10^{-6}$ | $2,45 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-2}$ | potencimetrija |
| (36) | $0,015 \cdot 10^{-6}$ | $0,03 \cdot 10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-4}$ | ciklička voltametrij, linearna voltametrij |
| (37) | $0,20 \cdot 10^{-6}$ | $0,50 \cdot 10^{-6} - 5,00 \cdot 10^{-4}$ | linearna voltametrij |
| (38) | $0,10 \cdot 10^{-6}$ | $0,2 \cdot 10^{-6} - 2,50 \cdot 10^{-4}$ | voltametrij s pravokutnim izmjeničnim signalom pobude |
| (39) | $0,10 \cdot 10^{-6}$ | $0,50 \cdot 10^{-6} - 3,0 \cdot 10^{-4}$ | voltametrij s pravokutnim izmjeničnim signalom pobude |
| (40) | $0,10 \cdot 10^{-6}$ | $1,0 \cdot 10^{-6} - 9,0 \cdot 10^{-4}$ | diferencijalna pulsna voltametrij |

U odnosu na navedene senzore i njihove karakteristike u tablici 4.3 granica dokazivanja i linearno dinamičko područje ne idu u korist pripremljenog senzora s membranom M2. Glavna prednost pripremljenog senzora s membranom M2 njegova je robusnost, brza i jednostavna priprema, brz odziv, jednostavno korištenje te cijena.

Predložena metoda direktnog određivanja penicilamina korištena je za određivanje koncentracije penicilamina u farmaceutiku *Metalcaptase*® koji se koristi za liječenje Wilsonove bolesti. U eksperimentalnom mjerenju korišten je postupak koji je opisan u prethodnom radu.¹ Rezultati za membranu M2 prikazani su u tablici 4.4. Dobiveni rezultati pokazuju dobro slaganje izmjerenih rezultata s deklariranim vrijednostima sa standardnim odstupanjem u rasponu od 2,65 do 2,78 % i ponovljivošću u rasponu od 99,88 do 100,57 %.

Tablica 4.4 Određivanje penicilamina u realnom uzorku za membranu M2¹⁰¹

| | Deklarirana vrijednost /mg | Izmjereno \pm SD (%) ($n=5$) | Ponovljivost % |
|-----------------------|---|-------------------------------------|-------------------|
| Farmaceutik | 150 (1 tableta) | 149,82 \pm 2,65 | 99,88 |
| <i>Metalcaptase</i> ® | 565 (5 tableta, samljevenih, vrijednost je preračunata) | 568,22 \pm 2,78 | 100,57 |

Jodidna ionsko-selektivna elektroda laboratorijske izrade s pripremljenom membranom M2 i obogaćena nanočesticama cinkovog oksida (ZnO) pogodan je potenciometrijski senzor za mjerenje koncentracije penicilamina u acetatnom puferu pri pH = 4,00. Opisana metoda ne zahtijeva predobradu farmaceutika, a senzor ima linearni odziv u koncentracijskom području $c(\text{Pen}) = 2,45 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ uz promjenu potencijala od 23 mV po dekadi promjene koncentracije.

4.2. Razvoj kloridne ionsko-selektivne elektrode obogaćene nanočesticama cinkovog oksida i željezovih oksida

Kloridna ionsko-selektivna elektroda laboratorijske izrade s membranama sastava $w(\text{AgCl}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}) = 1:1:2$ i $w(\text{AgCl}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}) = 2:1:2$ obogaćena nanočesticama cinkovog oksida (ZnO) u masenim omjerima 0,2 - 1,2 % te nanočesticama željezovih oksida (Fe_xO_y) u masenim omjerima 0,4 - 1,2 % korištena je za određivanje klorida u perklornoj kiselini pri $\text{pH} = 0,00 - 2,00$ i acetatnom puferu pri $\text{pH} = 4,00$ i $\text{pH} = 4,75$.

Zbog novog dizajna kloridna ionsko-selektivna elektroda laboratorijske izrade testirana je na odziv srebrovih i kloridnih iona u pripremljenim otopinama srebrovog nitrata i natrijeva klorida.

Promjena koncentracije navedenih otopina izvedena je metodom slijednog razrjeđivanja u reakcijskoj posudi. Uzorak za ispitivanje pripremljen je pipetiranjem 20 mL pripremljene otopine srebrovih kationa te dodatkom 20 mL otopine perklorne kiseline ($\text{pH} = 1,00$ i $\text{pH} = 2,00$). Postupak se ponavlja u otopini acetatnog pufera ($\text{pH} = 4,00$ i $\text{pH} = 4,75$). Na isti se način priprema uzorak za ispitivanje pripremljene otopine kloridnih iona.

Mjerenja se provode dok se vrijednosti ne razlikuju više od 1 do 2 mV. Za vrijeme mjerenja pripremljena otopina miješana je pomoću magnetne miješalice, a temperatura reakcijske posude održavana je na temperaturi od 25 °C.

Za dobivanje krivulje umjeravanja, tj. referentnog uzorka, provode se mjerenja promjene potencijala pripremljenih otopina srebrovog nitrata i natrijeva klorida.

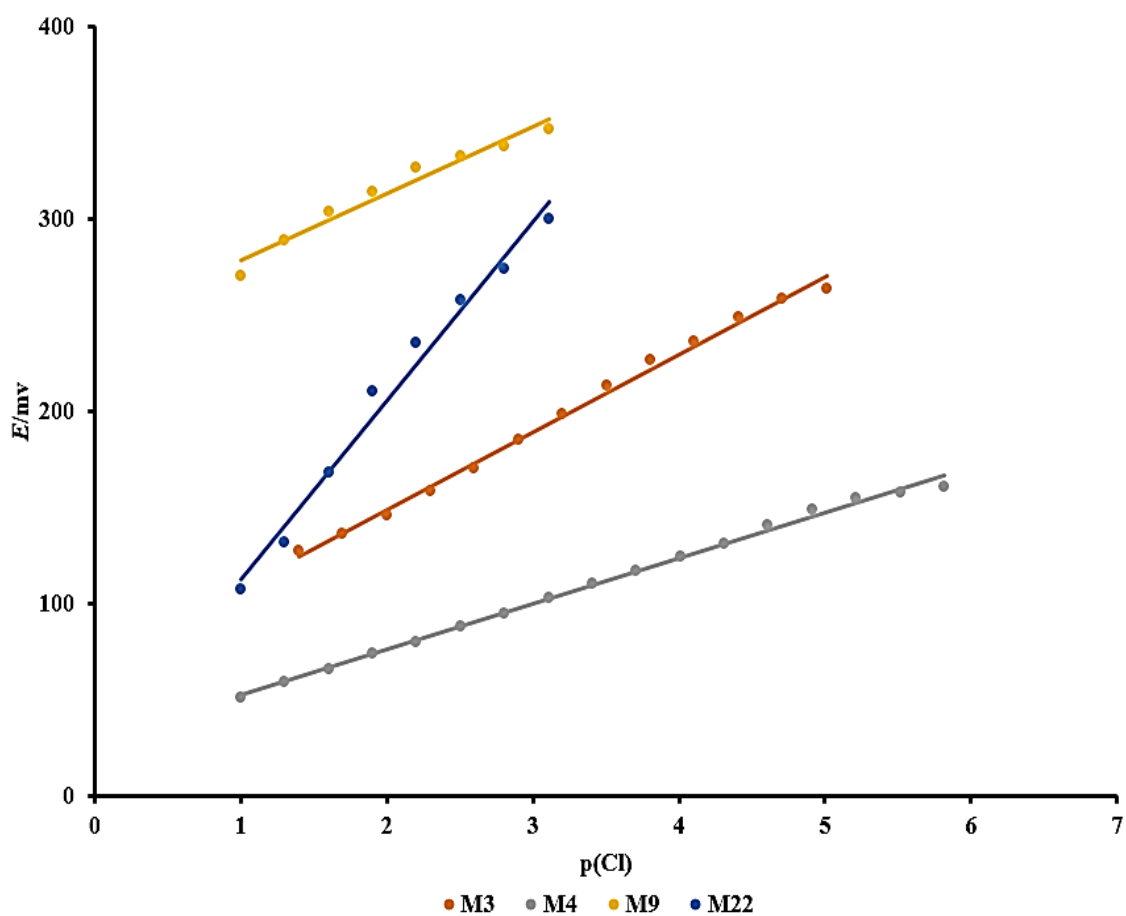
Kloridna ionsko-selektivna elektroda laboratorijske izrade s membranama označenim od M1 do M22 nije pokazala odziv na srebrove ione vjerojatno zbog nabijanja membrane s pozitivnim nabojem. Membrana u reakciji s hidronijevim ionima (H_3O^+) iz jako kiselog medija uzrokuje gubitak atoma kisika ili hidroksidnih iona iz nanočestica željezovih oksida (Fe_xO_y) i cinkovog oksida (ZnO) što dovodi do pozitivnog nabijanja membrane. Zbog toga komercijalno dostupna elektroda CE (Orion 9417BN) nije testirana na odziv srebrovih iona.

Pripremljene membrane (M1-M8) obogaćene nanočesticama željezovih oksida ispitivane su pri $\text{pH} = 0,00 - 2,00$ zbog moguće hidrolize željeza u otopini pri pH -vrijednostima iznad 2.

4.2.1. Odziv pripremljene kloridne ionsko–selektivne elektrode na kloridne ione u perklornoj kiselini (pH = 0,00 - 2,00)

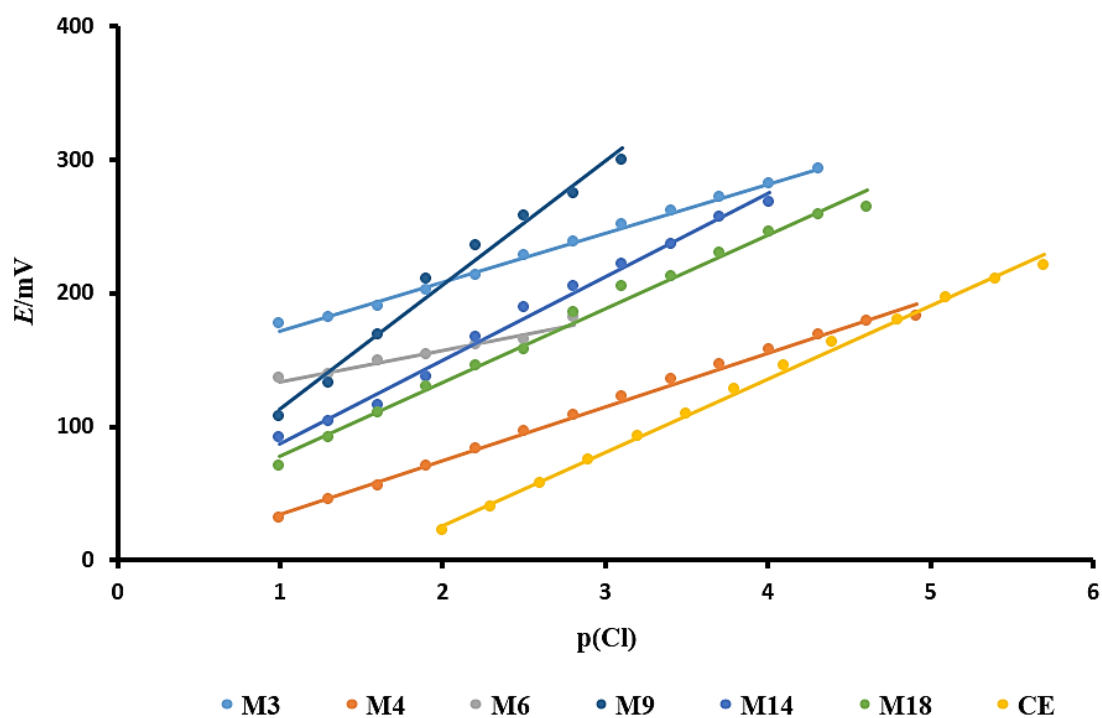
Eksperimentalni rezultati odziva kloridne ionsko-selektivne elektrode laboratorijske izrade obogaćene nanočesticama željezovih oksida (Fe_xO_y) u masenim omjerima 0,4 - 1,2 % te nanočesticama cinkovog oksida (ZnO) u masenim omjerima 0,2 - 1,2 % na kloridne ione u perklornoj kiselini pri pH = 0,00, pH = 1,00 i pH = 2,00 prikazani su na slikama 4.11. – 4.13 i tablicama 4.5 - 4.7 samo za pripremljene membrane koje su imale dobar odziv.

Komercijalno dostupna kloridna ionsko-selektivna elektroda Orion 9417BN (CE) testirana je na odziv kloridnih iona u perklornoj kiselini pri pH = 1,00 i pH = 2,00 kako bi se napravila usporedba s pripremljnim membranama. Eksperimentalni rezultati odziva komercijalno dostupne elektrode CE (Orion 9417BN) vidljivi su na slikama 4.12 i 4.13.



| Membrana | AgCl:Ag ₂ S:PTFE | w(Fe _x O _y) / % |
|----------|-----------------------------|--|
| ● M3 | 1:1:2 | 0,5 |
| ● M4 | 1:1:2 | 0,7 |
| ● M9 | 1:1:2 | 0,0 |
| ● M22 | 2:1:2 | 0,0 |

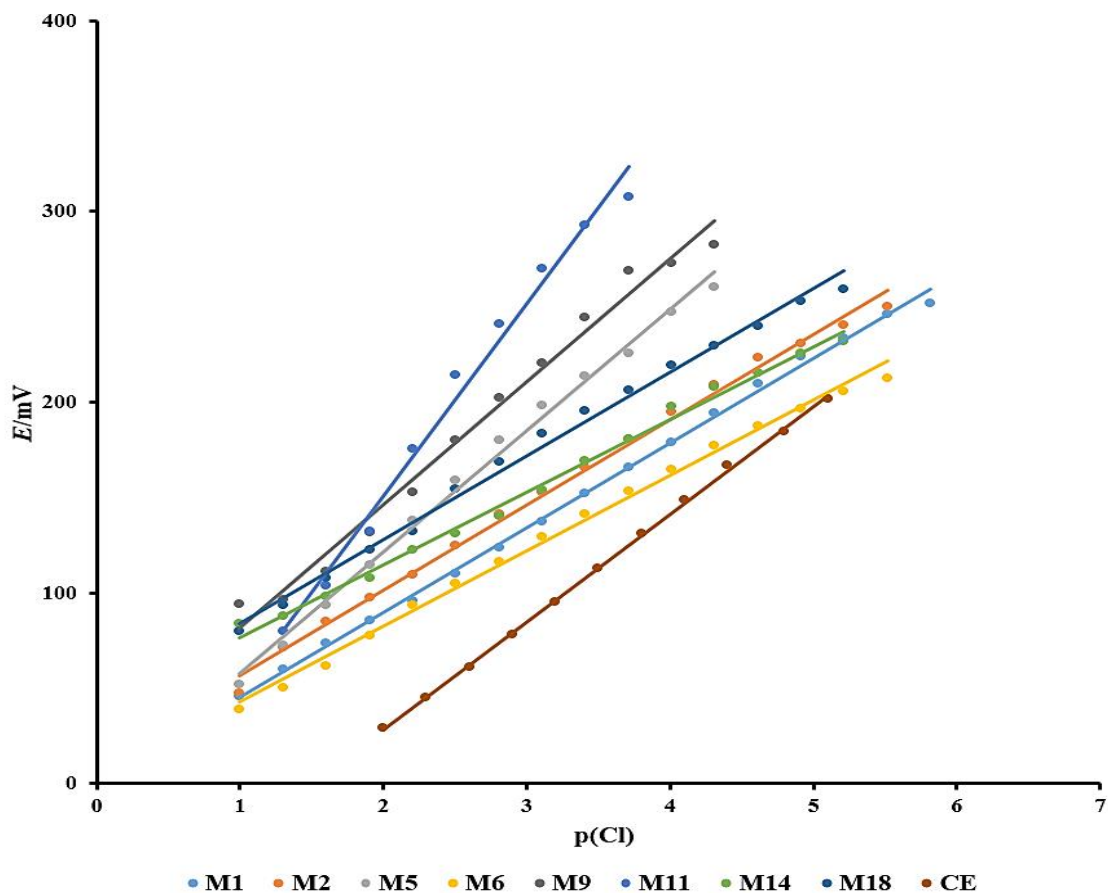
Slika 4.11 Grafički prikaz odziva kloridne ionsko-selektivne elektrode na kloridne ione za membrane M3, M4, M9 i M22 u perklornoj kiselini pri pH = 0,00⁸⁷



| Membrana | AgCl:Ag ₂ S:PTFE | w(Fe _x O _y) / % |
|----------|-----------------------------|--|
| M3 | 1:1:2 | 0,5 |
| M4 | 1:1:2 | 0,7 |
| M6 | 1:1:2 | 1,0 |
| M9 | 1:1:2 | 0,0 |

| Membrana | AgCl:Ag ₂ S:PTFE | w(ZnO) / % |
|----------|--|------------|
| M14 | 1:1:2 | 1,0 |
| M18 | 2:1:2 | 0,6 |
| CE | komercijalno dostupna elektroda Orion 9417BN | |

Slika 4.12 Grafički prikaz odziva kloridne ionsko-selektivne elektrode na kloridne ione za membrane M3, M4, M6, M9, M14, M18 i CE (komercijalno dostupna elektroda Orion 9417BN) u perklornoj kiselini pri pH = 1,00⁸⁷



| Membrana | AgCl:Ag ₂ S:PTFE | w(Fe _x O _y) / % |
|----------|-----------------------------|--|
| ● M1 | 1:1:2 | 0,9 |
| ● M2 | 1:1:2 | 1,2 |
| ● M5 | 1:1:2 | 0,5 |
| ● M6 | 1:1:2 | 1,0 |
| ● M9 | 1:1:2 | 0,0 |

| Membrana | AgCl:Ag ₂ S:PTFE | w(ZnO) / % |
|----------|-----------------------------|------------|
| ● M11 | 1:1:2 | 0,4 |
| ● M14 | 1:1:2 | 1,0 |
| ● M18 | 2:1:2 | 0,6 |

● CE komercijalno dostupna elektroda Orion 9417BN

Slika 4.13 Grafički prikaz odziva kloridne ionsko-selektivne elektrode na kloridne ione za membrane M1, M2, M5, M6, M9, M11, M14, M18 i CE (komercijalno dostupna elektroda Orion 9417BN) u perklornoj kiselini pri pH = 2,00⁸⁷

Dobiveni odzivi ovisnosti potencijala o koncentraciji klorida analizirani su korištenjem metode linearne regresije i funkcije LINEST (Microsoft Excel). Pripremljene membrane koje sadrže AgCl, Ag₂S i PTFE linearno prate promjenu koncentracije kloridnih iona u rasponu od najmanje četiri reda veličine. Stabilni potencijal je postignut nakon 35 - 40 sekundi.

Granica dokazivanja ili detektiranja (GD), koja predstavlja najmanju moguću koncentraciju analita koja se može detektirati, ali ne i kvantitativno odrediti, izračunata je iz jednadžbe (4.1).

Granica određivanja ili kvantifikacije (GO), koja predstavlja najmanju koncentraciju analita koja se kvantitativno može odrediti u nekom uzorku, izračunata je iz jednadžbe (4.2).

Karakteristike membrana koje su imale najbolji odziv na kloridne ione u perklornoj kiselini pri pH = 0, pH = 1 i pH = 2 dane su u tablicama 4.5 - 4.7.

Tablica 4.5 Prikaz karakteristika membrana M3, M4, M9, M22 koje su imale najbolji odziv na kloridne ione u perklornoj kiselini pri pH = 0,00⁸⁷

| Oznaka membrane | Linearno dinamičko područje / mol L ⁻¹ | Granica dokazivanja / mol L ⁻¹ | Granica određivanja / mol L ⁻¹ | Nagib pravca / mV dek ⁻¹ | Koeficijent korelacije R ² |
|-----------------|---|---|---|-------------------------------------|---------------------------------------|
| M3 | 1,60 · 10 ⁻⁵ – 1,00 · 10 ⁻¹ | 4,22 · 10 ⁻⁶ | 1,60 · 10 ⁻⁵ | 40,43 | 0,9951 |
| M4 | 4,21 · 10 ⁻⁶ – 1,00 · 10 ⁻¹ | 1,39 · 10 ⁻⁶ | 4,21 · 10 ⁻⁶ | 24,79 | 0,9971 |
| M9 | 8,00 · 10 ⁻⁴ – 1,00 · 10 ⁻¹ | 4,22 · 10 ⁻⁴ | 8,00 · 10 ⁻⁴ | 35,75 | 0,9636 |
| M22 | 9,00 · 10 ⁻⁴ – 1,00 · 10 ⁻¹ | 4,62 · 10 ⁻⁴ | 9,00 · 10 ⁻⁴ | 94,00 | 0,9837 |

Najbolji odziv na kloridne ione u jako kiselom mediju pri pH = 0,00 pokazala je membrana M4 s linearnim odzivom u koncentracijskom području 4,21 · 10⁻⁶ – 1,00 · 10⁻¹ mol L⁻¹, granicom dokazivanja od 1,39 · 10⁻⁶ mol L⁻¹ i masenog sastava membrane AgCl:Ag₂S:PTFE = 1:1:2 + w(Fe_xO_y) = 0,7 %. Nagib pravca od 24,79 mV po dekadi promjene koncentracije membrane M4 blizu je vrijednosti nagiba pravca kakav pokazuju divalentni kationi (29 mV po dekadi promjene koncentracije). To se može objasniti nastajanjem kompleksa FeCl²⁺ nakon reakcije željezovih oksida (Fe_xO_y) s hidronijevim ionima (H₃O⁺) iz perklorne kiseline (HClO₄). Životni vijek membrane M4 bio je četiri mjeseca. Životni vijek predstavlja razdoblje u kojem

je nagib membrane bio prihvatljivo stalan (promjena ± 2 mV). Vrijeme postizanja stabilnog potencijala iznosilo je 35 - 40 sekundi.

Odziv komercijalno dostupne elektrode CE (Orion 9417BN) na kloridne ione u perklornoj kiselini pri pH=0,00 nije prikazan jer je bio slab. Prema priručniku koristi se za mjerenja pri pH= 2 – 12.

Tablica 4.6 Prikaz karakteristika membrana M3, M4, M9, M14, M18 i CE komercijalno dostupne elektrode (Orion 9417BN) koje su imale najbolji odziv na kloridne ione u perklornoj kiselini pri pH = 1,00⁸⁷

| Oznaka membrane | Linearno dinamičko područje / mol L ⁻¹ | Granica dokazivanja / mol L ⁻¹ | Granica određivanja / mol L ⁻¹ | Nagib pravca / mV dek ⁻¹ | Koeficijent korelacije R ² |
|-----------------|---|---|---|-------------------------------------|---------------------------------------|
| M3 | $4,54 \cdot 10^{-5} - 1,00 \cdot 10^{-1}$ | $2,00 \cdot 10^{-5}$ | $4,54 \cdot 10^{-5}$ | 35,44 | 0,9921 |
| M4 | $8,00 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-1}$ | $4,94 \cdot 10^{-6}$ | $8,00 \cdot 10^{-6}$ | 38,61 | 0,9880 |
| M9 | $2,65 \cdot 10^{-3} - 1,00 \cdot 10^{-1}$ | $5,42 \cdot 10^{-4}$ | $2,65 \cdot 10^{-3}$ | 93,00 | 0,9834 |
| M14 | $1,93 \cdot 10^{-4} - 1,00 \cdot 10^{-1}$ | $7,96 \cdot 10^{-5}$ | $1,93 \cdot 10^{-4}$ | 63,36 | 0,9921 |
| M18 | $4,67 \cdot 10^{-5} - 1,00 \cdot 10^{-1}$ | $2,00 \cdot 10^{-5}$ | $4,67 \cdot 10^{-5}$ | 55,18 | 0,9913 |
| CE | $3,00 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-2}$ | $1,78 \cdot 10^{-6}$ | $3,00 \cdot 10^{-6}$ | 54,93 | 0,9972 |

CE* komercijalno dostupna elektroda Orion 9417BN.

Pripremljena membrana M18 pokazala je najbolji odziv na kloridne ione u jako kiselom mediju pri pH = 1,00 s linearnim odzivom u koncentracijskom području $4,67 \cdot 10^{-5} - 1,00 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹, granicom dokazivanja od $2,00 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹. Membrana M18 sastoji se od AgCl:Ag₂S:PTFE u masenom omjeru 2:1:2 + w(ZnO) = 0,6 %. Životni vijek membrane M18 bio je oko 2,5 mjeseca.

Nagib pravca pripremljene membrane M4 se pri navedenom pH = 1,00 povećao s 24,79 mV po dekadi promjene koncentracije (pri pH = 0,00) na 38,61 mV po dekadi promjene koncentracije vjerojatno zbog određene količine nastalih kompleksa FeCl²⁺ i FeCl₂⁺. Kompleksi mogu nastati u reakciji željezovih oksida (Fe_xO_y) s hidronijevim ionima (H₃O⁺) iz perklorne kiseline (HClO₄).

Komercijalno dostupna elektroda CE (Orion 9417BN) pri pH = 1,00 pokazala je najbolji odziv u koncentracijskom području $3,00 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ i granicom dokazivanja od $1,78 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Membrana komercijalno dostupne elektrode CE (Orion 9417BN) trebala bi sadržavati srebrov sulfid (Ag_2S) i srebrov klorid (AgCl).

Tablica 4.7 Prikaz karakteristika membrana M1, M2, M5, M6, M9, M11, M14, M18 i CE (komercijalno dostupna elektroda Orion 9417BN) koje su imale najbolji odziv na kloridne ione u perklornoj kiselini pri pH = 2,00⁸⁷

| Oznaka membrane | Linearno dinamičko područje /mol L ⁻¹ | Granica dokazivanja /mol L ⁻¹ | Granica određivanja /mol L ⁻¹ | Nagib pravca / mV dek ⁻¹ | Koeficijent korelacije R ² |
|-----------------|--|--|--|-------------------------------------|---------------------------------------|
| M1 | $2,00 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-1}$ | $1,42 \cdot 10^{-6}$ | $2,00 \cdot 10^{-6}$ | 44,39 | 0,9984 |
| M2 | $9,00 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-1}$ | $2,70 \cdot 10^{-6}$ | $9,00 \cdot 10^{-6}$ | 44,74 | 0,9957 |
| M5 | $8,40 \cdot 10^{-5} - 1,00 \cdot 10^{-1}$ | $4,15 \cdot 10^{-5}$ | $8,40 \cdot 10^{-5}$ | 63,68 | 0,9944 |
| M6 | $4,80 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-1}$ | $2,69 \cdot 10^{-6}$ | $4,80 \cdot 10^{-6}$ | 39,59 | 0,9952 |
| M9 | $4,40 \cdot 10^{-5} - 1,00 \cdot 10^{-1}$ | $3,76 \cdot 10^{-5}$ | $4,40 \cdot 10^{-5}$ | 64,53 | 0,9859 |
| M11 | $1,53 \cdot 10^{-4} - 1,00 \cdot 10^{-1}$ | $3,47 \cdot 10^{-5}$ | $1,53 \cdot 10^{-4}$ | 88,42 | 0,9760 |
| M14 | $9,94 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-1}$ | $5,27 \cdot 10^{-6}$ | $9,94 \cdot 10^{-6}$ | 38,02 | 0,9942 |
| M18 | $3,62 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-1}$ | $1,00 \cdot 10^{-6}$ | $3,62 \cdot 10^{-6}$ | 40,47 | 0,9792 |
| CE | $1,00 \cdot 10^{-5} - 1,00 \cdot 10^{-2}$ | $7,50 \cdot 10^{-6}$ | $1,00 \cdot 10^{-5}$ | 56,53 | 0,9993 |

CE* komercijalno dostupna elektroda Orion 9417BN.

Kod ispitivanja odziva pripremljenih membrana pri pH = 2,00 veći broj membrana pokazao je dobar odziv uključujući i komercijalno dostupnu elektrodu CE (Orion 9417BN). Najbolji odziv imala je membrana M1. Pripremljena membrana M1 pokazala je odziv na kloridne ione u jako kiselom mediju pri pH = 2,00 s linearnim odzivom u koncentracijskom području $2,00 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ i granicom dokazivanja od $1,42 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ te nagibom od 44,39 mV po dekadi promjene koncentracije, vjerojatno zbog određene količine nastalih kompleksa FeCl_2^+ i FeCl_2^+ u ispitivanoj otopini. Membrana M1 sastoji se od $\text{AgCl}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}$ u masenom omjeru 1:1:2 + $w(\text{Fe}_x\text{O}_y) = 0,9 \%$. Životni vijek membrane M1 bio je oko 3 mjeseca.

Komercijalno dostupna elektroda CE (Orion 9417BN) pokazala je linearan odziv u koncentracijskom području $1,00 \cdot 10^{-5} - 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ uz granicu dokazivanja od $7,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ te nagibom od 56,53 mV po dekadi promjene koncentracije, što je blizu Nernstovu nagibu. Prema priručniku životni je vijek komercijalno dostupne elektrode CE (Orion 9417BN) oko godinu dana što je znatno duže u odnosu na pripremljenu membranu M1, ali je granica dokazivanja klorida deset puta niža kod pripremljene mebrane M1.

Pripremljena membrana M9 sadrži AgCl:Ag₂S:PTFE u masenom omjeru 1:1:2 bez dodatka nanočestica i pripremljena je radi usporedbe s komercijalno dostupnom elektrodom CE (Orion 9417BN). Membrana M9 pokazala je odziv sa supernernstovskim nagibom od 64,53 mV po dekadi promjene koncentracije pri pH = 2,00 (nagib od 93,00 mV po dekadi promjene koncentracije pri pH = 1,00). Moguće je da je dodatak teflona (PTFE) uzrokovao neželjeni odziv. Kod navedenih membrana koeficijent korelacije R^2 je ispod 0,9900.

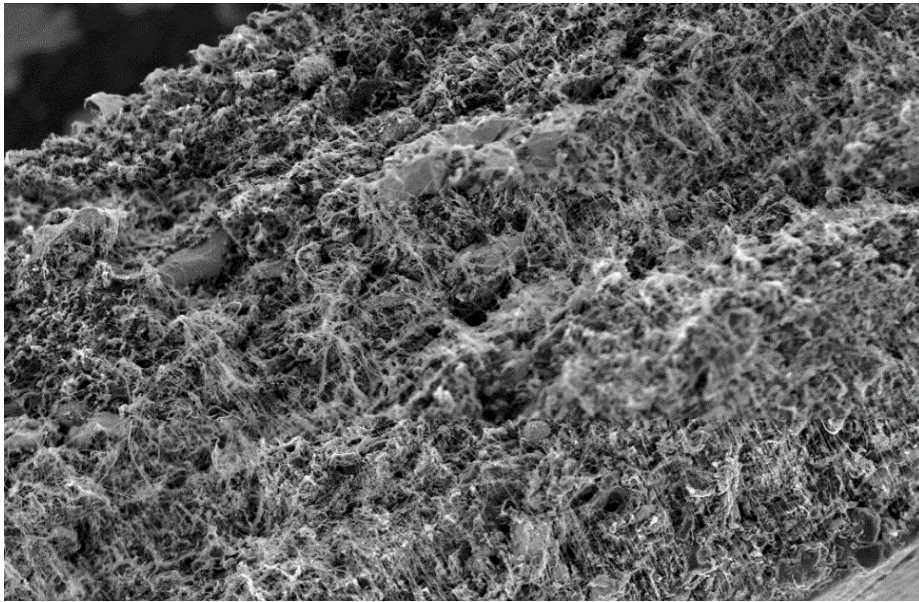
Kada se usporedi utjecaj dodanih nanočestica željezovih oksida (Fe_xO_y) i nanočestica cinkovog oksida (ZnO) u pripremljenim membranama, može se uočiti bolji odziv membrana koje su sadržavale nanočestice željezovih oksida. Membrane M1 i M4 sadržavale su nanočestice željezovih oksida (Fe_xO_y), uglavnom hematit, kako je navedeno u tablici 3.6. U ovom eksperimentalnom radu nije promatran utjecaj omjera dodanih nanočestica željezovih oksida (Fe_xO_y) u pripremljene membrane.

Kako nanočestice željezovih oksida u svojoj kristalnoj strukturi sadrže Fe³⁺ ione, pretpostavlja se kako Fe³⁺ ioni s Cl⁻ ionima tvore komplekse (FeCl²⁺, FeCl₂⁺), prema literaturi¹⁰⁶ te povećavaju selektivnost membrane i linearno dinamičko područje. Pretpostavlja se kako nastali kompleksi pozitivno nabijaju površinu membrane koja stoga jače privlači negativno nabijene anione, a istovremeno odbija pozitivno nabijene katione iz otopine. Navedeno nije primijećeno kod pripremljenih membrana (M10-M21) kojima su dodane nanočestice cinkovog oksida jer cink ne tvori komplekse s kloridnim ionima.

Odziv pripremljene kloridne ionsko-selektivne elektrode s membranama (M1 - M22) prema tablicama 3.6 - 3.8 na kloridne i srebrove ione pri pH= 4,00 i pH = 4,75 nije prikazan jer je bio slab.

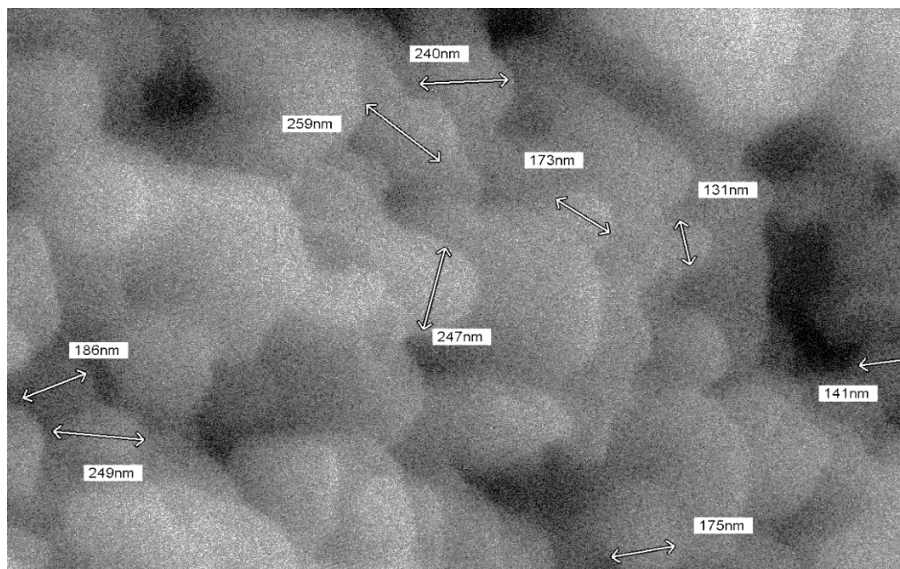
Membrana M4 koja je imala najbolji odziv analizirana je pretražnim elektronskim mikroskopom (eng. *Scanning Electron Microscope*, SEM), slike 4.14 – 4.16.

Na slici 4.14 mogu se vidjeti vlakna PTFE-a po cijelom poprečnom presjeku membrane M4. Vlakna su jednoliko raspoređena i ukazuju na dobru homogenost pripremljene membrane.



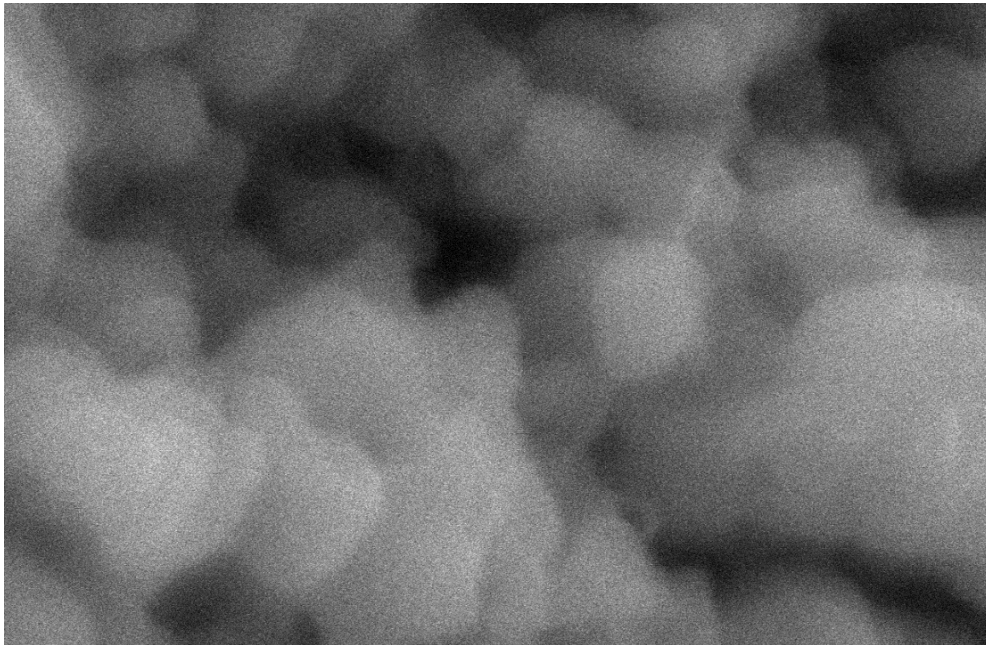
Slika 4.14 SEM snimka poprečnog presjeka membrane M4⁸⁷

Na slici 4.15 vidljive su nanočestice željezovih oksida. Veličina nanočestica kreće se unutar raspona 131 - 259 nm.



Slika 4.15 SEM snimka površine membrane M4 s označenim dimenzijama prisutnih nanočestica željezovih oksida (povećanje 50000x)⁸⁷

„Rupa” vidljiva na slici 4.16 nastala je zbog korištenja membrane M4 u jako kiselom mediju (perklornoj kiselini), a nastala je zbog gubitka materijala od kojeg je izrađena membrana.



Slika 4.16 SEM snimka površine membrane M4 nakon korištenja (povećanje 50000x)⁸⁷

U literaturi^{69,107} se može naći tek nekoliko radova koji opisuju potenciometrijsko određivanje klorida s kojima se može napraviti usporedba. Podatci za usporedbu dani su u tablici 4.8.

Tablica 4.8 Prikaz karakteristika pripremljenog senzora M1 i M4 i senzora s podacima iz literature⁸⁷

| Literatura | Granica dokazivanja / mol L ⁻¹ | Linearno dinamičko područje / mol L ⁻¹ | Nagib pravca / mV dek ⁻¹ | Koeficijent korelacije R ² | pH |
|------------------|---|---|-------------------------------------|---------------------------------------|------|
| membrana M4 (87) | $1,39 \cdot 10^{-6}$ | $4,21 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-1}$ | 24,79 | 0,9971 | 0-1 |
| membrana M1 (87) | $1,42 \cdot 10^{-6}$ | $2,00 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-1}$ | 44,39 | 0,9984 | 2 |
| (69) | $8,00 \cdot 10^{-7}$ | $1,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-2}$ | 60,66 | 0,998 | 2-8 |
| (107) | nije dostupno | $1,4 \cdot 10^{-6} - 2,8 \cdot 10^{-1}$ | 56,17 | 0,9996 | 4-12 |

Glavne prednosti pripremljenih membrana, tj. senzora, u ovom su radu njihova primjena u jako kiselom mediju, jednostavna priprema i korištenje u odnosu na senzore navedene u literaturi koje zahtijevaju složenu sintezu⁶⁹ te zahtijevaju kompleksniji mjerni sustav¹⁰⁷.

5. ZAKLJUČCI

Iz provedenog eksperimentalnog rada u ovoj disertaciji mogu se izvući sljedeći zaključci:

- Jodidna ionsko-selektivna elektroda laboratorijske izrade obogaćena dodatkom nanočestica cinkovog oksida (ZnO) s membranom M2 sastava $w(\text{AgI}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}) = 1:1:2 + w(\text{ZnO}) = 2\%$ odgovarajući je potenciometrijski senzor za određivanje penicilamina u acetatnom puferu pri $\text{pH} = 4,00$.
- Opisana metoda ne zahtijeva predobradu farmaceutika, senzor ima linearni odziv u koncentracijskom području $c(\text{Pen}) = 2,45 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ s promjenom potencijala od 23,00 mV po dekadi promjene koncentracije i granicom dokazivanja od $2,24 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.
- Napravljen je iskorak dodavanjem komercijalno dostupnih nanočestica cinkovog oksida (ZnO) u svrhu povećanja selektivnosti pripremljene membrane pri određivanju nižih koncentracija.
- Dodane nanočestice cinkovog oksida imaju pozitivno djelovanje na odziv i poboljšanje linearnog dinamičkog područja pripremljenog senzora.
- Izmjerene koncentracije penicilamina u farmaceutiku u dobrom su slaganju s deklariranim vrijednostima, standardno odstupanje metode je oko 2,70 %.
- Kloridna ionsko-selektivna elektroda laboratorijske izrade obogaćena nanočesticama željezova oksida (Fe_xO_y) s membranom M4 sastava $w(\text{AgCl}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}) = 1:1:2 + w(\text{Fe}_x\text{O}_y) = 0,7\%$ postigla je linearan odziv u koncentracijskom području $c(\text{Cl}^-) = 4,21 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ te promjenu potencijala od 24,79 mV po dekadi promjene koncentracije kao i granicu dokazivanja od $1,39 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Može se uporabiti kao potenciometrijski senzor za određivanje klorida u jako kiselom mediju, u perklornoj kiselini pri $\text{pH} = 0,00$.
- Kloridna ionska-selektivna elektroda obogaćena nanočesticama željezova oksida (Fe_xO_y) s membranom M1 sastava $w(\text{AgCl}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}) = 1:1:2 + w(\text{Fe}_x\text{O}_y) = 0,9\%$ pokazala je linearni odziv u koncentracijskom području $2,00 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ s promjenom potencijala od 44,39 mV po dekadi promjene koncentracije te granicom dokazivanja od $1,42 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Može se primijeniti kao potenciometrijski senzor za određivanje klorida u jako kiselom mediju, u perklornoj kiselini pri $\text{pH} = 2,00$.
- Dodane nanočestice željezovih oksida (Fe_xO_y) imaju pozitivno djelovanje na odziv i poboljšanje linearnog dinamičkog područja pripremljenog senzora.

- Nanočestice željezovih oksida (Fe_xO_y) sintetizirane u laboratoriju moguće je iskoristiti za izradu membrane za kloridnu ionsko-selektivnu elektrodu.
- Izrada pripremljenih potenciometrijskih senzora niske je cijene.
- Karakterizacija pripremljenih membrana korištenih za izradu potenciometrijskih senzora moguća je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM).
- Opisane metode su jednostavne, brze, pogodne za izravna potenciometrijska određivanja i ne zahtijevaju predobradu uzorka.
- Primjena pripremljenih potenciometrijskih senzora moguća je u kemijskoj analizi površinskih voda, otpadnih voda, voda za piće, analizi farmaceutskih pripravaka i u industriji.

6. LITERATURA

1. T. Vukušić, A. Prkić, J. Giljanović, V. Sokol, P. Bošković, Direct potentiometric determination of penicillamine in real samples by using copper ISE, *Croat. Chem. Acta* **88** (2015) 255-258.
2. Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe, NN 125/2017.
3. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum, Geneva, World Health Organization; 2017.
4. A. Hulanicki, S. Geab, F. Ingman, Chemical sensors definitions and classification, *Pure & App. Chem.* **63** (1991) 1247-1250.
5. P. Gründler, *Chemical sensors*, Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
6. Marija Kaštelan- Macan, *Kemijska analiza u sustavu kvalitete*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.
7. A. Prkić, Razvoj spektrofotometrijskih i potenciometrijskih metoda za određivanje tiola, *Doktorska disertacija*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
8. F. Scholtz (Editor), *Electroanalytical Methods*, 2nd Edition, Springer, Berlin, 2010.
9. I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, MediaPrint, Zagreb, 2010.
10. D. A. Skoog, D. M. West, J. F. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
11. <https://glossary.periodni.com> (pristup 14.6.2020).
12. D. Harvey, *Modern analytical chemistry* McGraw-Hill, London, New York, San Francisco 2000.
13. https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (pristup 14.7.2020.).
14. D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 8th Edition, W. H. Freeman and Company, New York, 2010.
15. M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000.
16. M. Buzuk, Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju, *Doktorska disertacija*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
17. R. P. Buck, E. Linder, Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes, *Pure & Appl. Chem.* Vol. **66** (1994) 2527-2536.,
18. Technical specification ISO/TS 27687:2008, *ISO*, Švicarska, 2008.
19. A. M. Ealias, M. P. Saravanakumar, A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **263** (2017) 032019.

20. T. Yin, W. Qin, Application of nanomaterials in potentiometric sensors, *Tr. in Anal. Chem.* **51** (2013) 79-86.
21. <https://www.molinstincts.com> (pristup 5.7.2020.).
22. M. Katerji, K. Barada, M. Jomaa, F. Kobeissy, A. K. Makkawi, W. Abou-Kher, J. Usta, Chemosensitivity of U251 cells to the co-treatment of D-Penicillamine and copper: possible implications on Wilson disease patients, *Front. Mol. Neurosci.* **10** (2017) 10.
23. A. Martinović, Nj. Radić, Kinetic potentiometric determination of some thiols with iodide ion-sensitive electrode, *Anal. Lett.* **40** (2007) 2851-2859.
24. A. Martinović, Nj. Radić, Kinetic potentiometric determination of penicillamine and N-acetyl-L-cysteine based on reaction with iodate, *Acta Chim. Slov.* **56** (2009) 503-506.
25. M. Kolar, D. Dobčnik, Chemically prepared silver electrode for determination of N-acetyl-L-cysteine by flow-injection potentiometry, *Pharmazie* **58** (2003) 25-28.
26. J. Giljanović, A. Prkić, Determination of coenzyme A (CoASH) in the presence of different thiols by using flow-injection with a UV/Vis spectrophotometric detector and potentiometric determination of CoASH using an iodide ISE, *Molecules* **15** (2010) 100-113.
27. A. Prkić, J. Giljanović, M. Bralić, Direct potentiometric determination of N-acetyl-L-cysteine (NAC) in real samples by using "home made" iodide ISE, *Int. J. Electrochem. Sci.* **6** (2011) 5388-5395.
28. D. Dobčnik, M. Kolar, J. Komljenović, Nj. Radić, Preparation of an ion-selective electrode by chemical treatment of copper wire for the measurement of copper(II) and iodide by batch and flow-injection potentiometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* **365** (1999) 314-319.
29. M. Kolar, D. Dobčnik, Nj. Radić, Chemically treated silver electrodes for the determination of cysteine, *Microchim. Acta* **138** (2002) 23-27.
30. M. Kolar, D. Dobčnik, Nj. Radić, Potentiometric flow-injection determination of vitamin C and glutathione with a chemically prepared tubular silver electrode, *Pharmazie* **55** (2000) 913-916.
31. J. B. Raoof, R. Ojani, F. Chekin, M. Jahanshahi, S. Rashid-Nadimi, Fabrication of nanocomposite containing naphthoquinone and nanogold supported on poly(2,6-pyridinedicarboxylic acid) film for voltammetric determination of N-acetyl-L-cysteine, *Electroanalysis* **21** (2009) 2674-2679.
32. M. Mazloun-Ardakani, M. A. Sheikh-Mohseni, B. -F. Mirjalili, Selective and simultaneous voltammetric determination of glutathione, uric acid and penicillamine by a modified carbon nanotube paste electrode, *Electroanalysis* **25** (2013) 2021-2029.

33. J. B. Raoof, R. Ojani, M. Amiri-Aref, F. Chekin, Catechol as an electrochemical indicator for voltammetric determination of D-penicillamine in aqueous media at the surface of carbon paste electrode, *Russ. J. Electrochem.* **48** (2012) 450-456.
34. A. Ghaffarinejad, F. Hashemi, Z. Nodehi, R. Salahandish, A simple method for determination of D-penicillamine on the carbon paste electrode using cupric ions, *Bioelectrochemistry* **99** (2014) 53-56.
35. B. L. Li, J. H. Luo, H. Q. Luo, N. B. Li, A novel strategy for selective determination of D-penicillamine based on molecularly imprinted polypyrrole electrode via the electrochemical oxidation with ferrocyanide, *Sens. Actuators, B*, **186** (2013) 96–102.
36. H. Beitollahi, A. Gholami, M. R. Ganjali, First report for determination of D-penicillamine in the presence of tryptophan using a 2-chlorobenzoyl ferrocene/Ag-supported ZnO nanoplate–modified carbon paste electrode, *J. AOAC Int.* **101** (2018) 208-215.
37. M. Keyvanfard, N. Najjarian, K. Alizad, Electrocatalytic determination of penicillamine using multiwall carbon nanotubes paste electrode and chlorpromazine as a mediator, *J. Anal. Chem.* **72** (2017) 1045-1050.
38. F. Safari, M. Keyvanfard, H. Karimi-Maleh, K. Alizad, Voltammetric determination of penicillamine using a carbon paste electrode modified with multiwall carbon nanotubes in the presence of methyl dopa as a mediator, *Iran. J. Pharm. Res.* **16** (2017) 1019-1029.
39. S. Tajik, M. A. Taher, Preparation, characterization and electrochemical application of ZnS/ZnAl₂S₄ nanocomposite for voltammetric determination of D-penicillamine, *Anal. Bioanal. Electrochem.* **8** (2016) 1000-1011.
40. M. Mazloun-Ardakani, R. Arazi, Fabrication of titanium dioxide nanofiber composite and using in modified carbon paste electrode for determination of tryptophan in the presence of penicillamine and folic acid, *Anal. Bioanal. Electrochem.* **8** (2016) 675-690.
41. H. J. Vieira, O. Fatibello-Filho, Indirect flow injection determination of N-acetyl-L-cysteine using cerium(IV) and ferroin, *Quim. Nova* **28** (2005) 797-800.
42. A. Martinović-Bevanda, Nj. Radić, Spectrophotometric sequential injection determination of D-penicillamine based on a complexation reaction with nickel ion, *Anal. Sci.* **29** (2013) 669-671.
43. J. Giljanović, M. Brkljača, A. Prkić, Flow injection spectrophotometric determination of N-acetyl-L-cysteine as a complex with palladium(II), *Molecules* **16** (2011) 7224-7236.

44. Q. Wang, L. Li, T. Wu, X. Kong, Q. Ma, C. Ma, A graphene quantum dots-Pb²⁺ based fluorescent switch for selective and sensitive determination of D-penicillamine, *Spectrochim. Acta, Part A* **229** (2020) 117924.
45. C. Ma, W. Ren, J. Tang, X. Wang, D. Ji, R. Meng, C. Zhanf, Q. Wang, Copper nanocluster-based fluorescence enhanced determination of D-penicillamine, *Luminescence* **34** (2019) 767-773.
46. D. B. Gunjal, A. H. Gore, V. M. Naik, S. P. Pawar, P. V. Anbhule, R. V. Shejwal, G. B. Kolekar, Carbon dots as a dual sensor for the selective determination of D-penicillamine and biological applications, *Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.)* **88** (2019) 134-142.
47. M. A. Saracino, C. Cannistraci, F. Bugamelli, E. Morganti, I. Neri, R. Balestri, A. Patrizi, M. A. Raggi, A novel HPLC-electrochemical detection approach for the determination of D-penicillamine in skin specimens, *Talanta* **103** (2013) 355-360.
48. A. H. Alhazmi, Z. U. Rehman, A fast and validated chromatographic method for simultaneous determination of deferoxamine and D-penicillamine via chelate formation with metal ions in bulk and dosage forms, *Trop. J. Pharm. Res.* **18** (2019) 357-364.
49. L. Cao, T. Wei, Y. Shi, X. Tan, J. Meng, Determination of D-penicillamine and tiopronin in human urine and serum by HPLC-FLD and CE-LIF with 1,3,5,7-tetramethyl-8-bromomethyl-difluoroboradiaza-s-indacene, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **41** (2018) 58-65.
50. M. Bralić, A. Prkić, J. Radić, I. Pleslić, Preparation of phosphate ion-selective membrane based on silver salts mixed with PTFE or carbon nanotubes, *Int. J. Electrochem. Sci.* **13** (2018) 1390-1399.
51. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija II dio*, Školska knjiga, Zagreb 1995, str. 660-677.
52. https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/iodine.pdf (pristup 12.12.2020.).
53. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/i/spojevi.html> (pristup 12.5.2020.).
54. Pravilnik o soli, NN 89/2011.
55. S. S. Beheshti, M. K. Amini, A simple and selective flow-injection potentiometric method for determination of iodide based on a coated glassy carbon electrode sensor, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2** (2007) 778-787.

56. F. M. Abdel-Haleem, O. R. Shehab, Comparative study of carbon paste, screen printed, and PVC potentiometric sensors based on copper-sulphamethazine Schiff base complex for determination of iodide – experimental and theoretical approaches, *Electroanalysis* **28** (2016) 800-807.
57. N. Wang, F. Wang, Y. Liato, H. Liu, Y. Li, X. He, Potentiometric determination of urinary iodide using a nanoparticle modified carbon paste electrode, *Anal. Methods*, **9** (2017) 3159-3165.
58. J. Komljenović, Nj. Radić, Use of a multi-purpose solid-state ion-selective electrode body and AgI-based membrane hydrophobised by PTFE for determination of I⁻ and Hg²⁺, *Analyst* **111** (1986) 887-889.
59. Y. Li, S. Han, Carbon dots-enhanced chemiluminescence method for the sensitive determination of iodide *Microchem. J.* **154** (2020) 104638.
60. R. M. Frizzarin, E. Aguado, L. A. Portugal, D. Moreno, J. M. Estela, F. R. P. Rocha, V. Cerda, A portable multi-syringe flow system for spectrofluorimetric determination of iodide in seawater, *Talanta*, **144** (2015) 1155-1162.
61. M. Tatarczak-Michalewska, J. Flieger, J. Kawka, W. Flieger, E. Blicharska, HPLC-DAD determination of iodide in mineral waters on phosphatidylcholine column, *Molecules* **24** (2019) 1243.
62. M. A. Jamilan, J. Abdullah, S. A. A. Ahmad, M. F. Noh, Voltammetric determination of iodide in iodized table salt using cetyltrimethylammonium bromide as ion-pairing, *J. Food Sci. Technol. (New Delhi, India)* **56** (2019) 3846-3853.
63. X. Liu, H. Gao, Y. Wang, W. Ma, Determination of trace of iodide at a poly-L-methionine modified glassy carbon electrode, *Rev. Roum. Chim.* **64** (2019) 311-316.
64. H. Cunha-Silva, M. J. Acros-Martinez, Cathodic stripping voltammetric determination of iodide using disposable sensors, *Talanta* **199** (2019) 262-269.
65. Pravilnik o prehrambenim aditivima, NN 62/2010.
66. S.S. Kaushal, Chloride, u G. E. Likens (ur), *Encyclopedia of Inland Waters*, Academic Press, Elsevier Inc., Cambridge, Massachusetts, SAD, 2009, str. 23-29
67. <https://www.uofmhealth.org/health-library/hw6323> (pristup 8.3.2020.).
68. U. Angst, B. Elsener, C. K. Larsen, O. Vennesland, Potentiometric determination of the chloride ion activity in cement based materials, *J. Appl. Electrochem.* **40** (2010) 561-573.

69. G. G. Mohamed, T. A. Ali, M. F. El-Shahat, A. M. Al-Sabagh, M. A. Migahed, E. Khaled, Potentiometric determination of cetylpyridinium chloride using a new type of screen-printed ion selective electrodes, *Anal. Chim. Acta* **673** (2010) 79-87.
70. S. A. Almeida, T. S. C. R. Rebelo, A. M. Heitor, M. B. P. P. Oliveira, M. G. F. Sales, Flow-injection potentiometric method for the routine determination of chloride: application to bread analysis, *Curr. Anal. Chem.* **6** (2010) 277-287.
71. D. J. Delpont, S. S. Potgieter-Vermaak, R. I. McCrindle, J. H. Potgieter, Potentiometric determination of free chloride in cement paste – an alternative method for low-budget laboratories, *S.-Afr. Tydskr. Chem. SA J. Chem.* **64** (2011) 251-253.
72. M. A. Abounassif, M. M. Hefnawy, M. M. Hassanien and G. A. E. Mostafa, Polyvinyl chloride membrane sensors for potentiometric determination of chlorpromazine in some pharmaceutical formulations, *Sens. Lett.* **10** (2012) 966-973.
73. A. A. El-Sherif, Potentiometric determination of the stability constants of trimethyltin(IV) chloride complexes with imino-bis(methylphosphonic acid) in water and dioxane-water mixtures, *J. Solution Chem.* **41** (2012) 392-409.
74. M. Berger, Potentiometric determination of chloride in natural waters: an extended analysis, *J. Chem. Educ.* **89** (2012) 812-813.
75. M. Gaber, H. M. Abu Shawish, A. M. Khedr, K. I. Abed-Almonem, Determination of benzalkonium chloride preservative in pharmaceutical formulation of eye and ear drops using new potentiometric sensors, *Mat. Sci. Eng., C.* **32** (2012) 2299-2305.
76. L. A. Al-Shatti, Double indicator electrode-containing cell for the micro-determination of chlorpromazinium chloride – a potentiometric and spectral study, *Indian J. Chem. Technol.* **20** (2013) 265-270.
77. M. A. Bagherini, M. Pournaghdi, Determination and modeling of activity coefficients of cobalt chloride in the (water + ethanol) mixed solvent system by potentiometric method at 298.15 K, *J. Mol. Liq.* **199** (2014) 339-343.
78. B. Wu, F. Zhang, X. Ma, F. Zhou, S. L. Brunelle, Determination of chloride in infant formula and adult/pediatric nutritional formula by potentiometric titration: single-laboratory validation, first action 2015.07, *J. AOAC Int.* **99** (2016) 198-203.
79. S. Tajik, M. A. Taher, I. Sheikhshoae, Potentiometric determination of trace amounts of aluminium utilizing polyvinyl chloride membrane and coated platinum sensors based on E-N'-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene) benzohydrazide, *J. AOAC Int.* **96** (2013) 204-211.

80. N. Muhammad, L. Lao, A. Intisar, H. Cui, Y. Zhu, Determination of fluoride and chloride in iron ore by steam distillation followed by ion chromatography, *Chromatographia* **82** (2019) 1839-1844.
81. V. G. Mishra, M. K. Das, D. J. Shah, S. Jeyakumar, B. S. Tomar, K. L. Ramakumar, Simultaneous determination of borate, chloride and molybdate in pyrohydrolysis distillates of plant and soil samples by ion chromatography, *J. Chromatogr. A* **153** (2018) 144-149.
82. D. Guo, C. Lou, M. Chen, B. Zhu, P. Zhang, N. Wang, Y. Zhu, Determination of chloride and nitrate in dimethyl carbonate using a column-switching ion chromatography system, *Anal. Methods* **9** (2017) 2840-2844.
83. J. Jin, M. Ye, Determination of chloride and trifluoroacetate in water-insoluble pharmaceuticals by valve switch-ion chromatography, *Se P'u Chin. J. Chromatogr* **34** (2016) 960-963.
84. K. Phoonsawat, N. Ratnarathorn, C. S. Henry, W. Dungchai, A distance-based paper sensor for the determination of chloride ions using silver nanoparticles, *Analyst (Cambridge, U. K.)* **143** (2018) 3867-3873.
85. M. Zhang, C. Wang, Z. Zhang, J. Ye, P. Fang, A novel carbon paste electrode for sensitive, selective and rapid electrochemical determination of chloride ion based on three-dimensional graphene, *Sens. Actuators, B* **229**(2019) 126951.
86. H. Fukutake, N. Okumura, Y. Tatsuno, Y. Yoshida, K. Maeda, Coulometric determination of chloride ion using two-step electrolysis of deposition and dissolution at Ag electrode, *Bunseki Kagaku* **61** (2012) 1055-1061.
87. A. Prkić, T. Vukušić, I. Mitar, J. Giljanović, V. Sokol, P. Bošković, M. Jakić, A. Sedlar, New sensor based on AgCl containing iron oxide or zinc oxide nanoparticles for chloride determination, *Int. J. Electrochem. Sci.* **14** (2019) 861-874.
88. M. Ristić, J. Štajdohar, I. Opačak, S. Musić, The effect of sodium dodecyl sulphate on the forced hydrolysis of FeCl₃ solutions, *Contrib. - Maced. Acad. Sci. Arts, Sect. Nat., Math. Biotech. Sci.* **38** (2017) 57-67.
89. J. E. Iglesias, C. J. Serna, The IR spectra of hematite-type compounds with different particle shapes, *Mineral. Petrogr. Acta* **29** (1985) 363-370.
90. M. Žic, M. Ristić, S. Musić, Effect of phosphate on the morphology and size of α -Fe₂O₃ particles crystallized from dense β -FeOOH suspensions, *J. Alloys Compd.* **466** (2008) 498-506.

91. D. Peak, R. G. Ford, D. L. Sparks, An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite, *J. Colloid Interface Sci.* **218** (1999) 289-299.
92. M. Ristić, S. Musić, M. Godec, Properties of gamma-FeOOH, alpha-FeOOH and alpha-Fe₂O₃ particles precipitated by hydrolysis of Fe³⁺ ions in perchlorate containing aqueous solutions, *J. Alloys Compd.* **417** (2006) 292-299.
93. S. Krehula, S. Musić, Influence of ruthenium ions on the precipitation of α-FeOOH, α-Fe₂O₃ and Fe₃O₄ in highly alkaline media, *J. Alloys Compd.* **416** (2006) 284-290.
94. H. Ruan, R. Frost, J. Klopogge, The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite, *Spectrochim. Acta, Part A* **57** (2001) 2575-2586.
95. M. Ristić, E. De Grave, S. Musić, S. Popović, Z. Orehovec, Transformation of low crystalline ferrihydrite to alpha-Fe₂O₃ in the solid state, *J. Mol. Struct.* **834** (2007) 454-460.
96. U. Schwertmann, J. Friedl, H. Stanjek, From Fe(III) ions to ferrihydrite and then to hematite, *J. Colloid Interface Sci.* **209** (1999) 215-223.
97. M. Gotić, S. Musić, Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions, *J. Mol. Struct.* **834** (2007) 445-453.
98. B. Weckler, H. D. Lutz, Lattice vibration spectra. Part XCV. Infrared spectroscopic studies on the iron oxide hydroxides goethite (α), akaganéite (β), lepidocrocite (γ), and feroxyhite (δ), *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **35** (1998) 531-544.
99. M. Žic, M. Ristić, S. Musić, Microstructural changes in particles detected during the transformation from β-FeOOH to α-Fe₂O₃ in dense aqueous suspensions, *J. Alloys Compd.* **464** (2008) 81-88.
100. E. Murad, J. L. Bishop, The infrared spectrum of synthetic akaganéite, β-FeOOH, *Am. Mineral.* **85** (2000) 716-721.
101. A. Prkić, T. Vukušić, J. Giljanović, V. Sokol, P. Bošković, M. Lučić Lavčević, I. Mitar, M. Jakić, Development of a new potentiometric sensor based on home made iodide ISE enriched with ZnO nanoparticles and its application for determination of penicillamine, *Int. J. Electrochem. Sci.* **13** (2018) 10894–10903.
102. Nj. Radić, D. Dobčnik, Surface compounds and reactions in relation to the response of solid state potentiometric chemical sensors, *Surf. Rev. Lett.* **8** (2001) 361-365.
103. E. Grzadka, J. Matusiak, The effect of ionic and non-ionic surfactants and pH on the stability, adsorption and electrokinetic properties of the alginic acid/alumina system, *Carbohydr. Polym.* **175** (2017) 192-198.

104. E. Grzadka, Adsorption and electrokinetic properties in the system: beta-cyclodextrin/alumina in the presence of ionic and non-ionic surfactants, *Colloids Surf., A* 481 (2015) 261-268.
105. M. Bralić Nj. Radić, Direct potentiometric measurements of cysteine by using iodide-selective electrode, *Croat. Chem. Acta* **67** (1994) 543-551.
106. V. N. Misra, S. C. Dasand, T. Subbaiah, International conference on emerging trends in mineral processing and extractive metallurgy, Allied Publishers, New Delhi, 2005.
107. G. Chango, E. Palacio, V. Cerda, Potentiometric chip-based multipumping flow system for the simultaneous determination of fluoride, chloride, pH, and redox potential in water samples, *Talanta* **186** (2018) 554-560.

ŽIVOTOPIS

Tina Vukušić [REDACTED] je završila osnovnu i srednju školu. Diplomirala je 2009. pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Igora Jerkovića s radom pod nazivom Primjena mikroekstrakcije vršnih para na krutoj fazi i ultrazvučne ekstrakcije s otapalom u analizi hlapljivih spojeva meda medljike vrbe (*Salix* spp.) na Kemijsko-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Splitu. 2013. je završila program dopunskog pedagoškog-psihološkog-didaktičko-metodičkog obrazovanja (sa stečenih 60 ECTS bodova) na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Splitu.

2010. započinje s radom kao tehnolog u punionici vode u tvrtki 007 Miletić d.o.o. za zaštitu osoba i imovine. Od 2012. zaposlena je u tvrtki Ad Plastik d.d. Solin najprije kao tehnolog laboratorija, a zatim kao inženjer razvojne kvalitete te viši inženjer razvojne kvalitete.

Trenutno područje znanstvenog interesa su elektroanalitičke metode, ionsko-selektivne elektrode te analitičke metode u protoku.

Članica je istraživačkog projekta koji financira HRZZ: UIP-2017-05-6282 „Razvoj novih membrana za ionsko-selektivne elektrode s dodatkom nanočestica metala i metalnih oksida“ pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Ante Prkića s Kemijsko-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu. Kontinuirano se bavi istraživačkim radom, što je rezultiralo objavom šest radova u časopisima indeksiranim u bazi CC. Dva objavljena rada su iz područja doktorske disertacije.

Lista objavljenih radova:

1. A. Prkić, T. Vukušić, I. Mitar, J. Giljanović, V. Sokol, P. Bošković, M. Jakić, A. Sedlar, New sensor based on AgCl containing iron oxide or zinc oxide nanoparticles for chloride determination, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14 (2019) 861-874.

2. A. Prkić, T. Vukušić, J. Giljanović, V. Sokol, P. Bošković, M. Lučić Lavčević, I. Mitar, M. Jakić, Development of a new potentiometric sensor based on home made iodide ISE enriched with ZnO nanoparticles and its application for determination of penicillamine, *Int. J. Electrochem. Sci.* **13** (2018) 10894–10903.

3. A. Prkić, I. Mitar, J. Giljanović, V. Sokol, P. Bošković, I. Dolanc, T. Vukušić, Comparison of potentiometric and ETAAS determination of copper and iron in herbal samples, *Int. J. Electrochem. Sci.* **13** (2018) 9551-9560.
4. A. Prkić, A. Jurić, J. Giljanović, N. Politeo, V. Sokol, P. Bošković, M. Brkljača, A. Stipišić, C. Fernandez, T. Vukušić, Monitoring content of cadmium, calcium, copper, iron, lead, magnesium and manganese in tea leaves by electrothermal and flame atomizer atomic absorption spectrometry, *Open Chem.* **15** (2017) 200-207.
5. T. Vukušić, A. Prkić, J. Giljanović, V. Sokol, P. Bošković, Direct potentiometric determination of penicillamine in real samples by using copper ISE, *Croat. Chem. Acta* **88** (2015) 255-258.
6. A. Jurić, A. Prkić; J. Giljanović, M. Brkljača, V. Sokol, P. Bošković; T. Vukušić, Determination of total fluoride content in teas by using fluoride ion-selective electrode, *Int. J. Electrochem.* **9** (2014) 5409-5415