

Određivanje analitičkih značajki čvrstofazne amonij-selektivne elektrode

Boček, Željka

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:519567>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-03**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Željka Boček

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Željka Boček

ODREĐIVANJE ANALITIČKIH ZNAČAJKI
ČVRSTOFAZNE AMONIJ-SELEKTIVNE ELEKTRODE

DIPLOMSKI RAD

Mentor: doc. dr. sc. Petar Kassal

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Petar Kassal

doc. dr. sc. Matija Cvetnić

prof. dr. sc. Zoran Mandić

Zagreb, srpanj 2023.



Ovaj rad izrađen je u sklopu projekata UIP-2020-02-9139 i DOK-2021-02-2362
Hrvatske zaklade za znanost.

Zahvaljujem doc.dr.sc. Petru Kassalu na mentorstvu, predloženoj temi, susretljivosti i potpori tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Veliko hvala i asistentici Sari Krivačić na savjetima, pomoći, motivaciji i poticaju tijekom provedbe eksperimentalnog dijela i izrade rada.

Zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na podršci i poticaju tijekom čitavog školovanja.

SAŽETAK

U ovom radu primjenom elektroanalitičkih tehnika određene su analitičke značajne čvrstofazne amonij-selektivne elektrode – osjetljivost, granica detekcije, linearno područje, vrijeme odziva, stabilnost i selektivnost. Uz navedene analitičke značajke ispitana je i reverzibilnost u linearnom području. Na poliimidnu podlogu *inkjet* ispisom nanoseni su srebrni elektrodni supstrat i grafenski čvrsti kontakt. Nakon termičkog i fotonskog sinteriranja na pripremljenu elektrodu nakapana je polimerna amonij-selektivna membrana s nonaktinom kao ionoforom. Potenciometrijskim mjerenjima dobivene su baždarne i dinamičke krivulje u standardnim otopinama kloridnih soli primarnog iona (NH_4^+), iona interferenata (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) i primarnog iona s konstantnom koncentracijom interferentnog iona. Osjetljivost, granica detekcije i linearno područje određeni su iz ovisnosti izmjerene elektromotorne sile o logaritmu aktiviteta NH_4^+ iona, dok je vrijeme odziva izračunato iz istovremeno određene dinamičke krivulje. Stabilnost naponskog odziva elektrode ispitana je testom na vodeni sloj. Potenciometrijski koeficijenti selektivnosti određeni su metodom odvojenih otopina i metodom miješanih otopina.

Ključne riječi: čvrstofazna ion selektivna elektroda, *inkjet* ispis, selektivnost, vodeni sloj

ABSTRACT

Analytical parameters of an all-solid-state ammonium selective electrode – sensitivity, limit of detection, linear range, response time, stability and selectivity were determined by using electroanalytical methods. Reversibility in the linear range was also tested. Silver electrode substrate and graphene solid contact were inkjet printed on polyimide substrates. After thermal and photonic sintering, polymeric ammonium-selective membrane with nonactin as the ionophore was drop-cast on top of the prepared electrode. Calibration and dynamic potential curves were obtained via potentiometric measurements in the chloride solutions of the primary ion (NH_4^+), interferent ions (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) and the primary ion with a constant background of interferent ion. Sensitivity, limit of detection and linear range were determined from the calibration curve recorded in primary ion solutions of varying activities, while the response time was determined from the dynamic potential response curve obtained simultaneously. Potential stability of the ammonium-selective electrode was explored through water layer test. Potentiometric selectivity coefficients were determined via separate solution method and fixed interference method.

Keywords: all-solid-state ammonium-selective electrode, inkjet printing, selectivity, water layer

SADRŽAJ

| | |
|--|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO | 2 |
| 2.1. Kemijski senzori | 2 |
| 2.1.1. <i>Elektrokemijski senzori</i> | 3 |
| 2.2. Potencimetrija | 4 |
| 2.2.1. <i>Ion selektivne elektrode s tekućim pretvornikom</i> | 6 |
| 2.2.2. <i>Ion selektivne elektrode sa čvrstim pretvornikom</i> | 7 |
| 2.2.2.1. <i>Čvrsti pretvornik temeljen na visokom kapacitetu elektrokemijskog dvosloja</i> | 8 |
| 2.3. Masovna proizvodnja čvrstofaznih ion selektivnih elektroda | 9 |
| 2.3.1. <i>Inkjet ispis</i> | 10 |
| 2.4. Osiguranje kvalitete u analitičkom laboratoriju | 13 |
| 2.5. Analitičke značajke potencimetrijskih elektrokemijskih senzora | 14 |
| 2.5.1. <i>Osjetljivost</i> | 14 |
| 2.5.2. <i>Granica detekcije</i> | 14 |
| 2.5.3. <i>Područje linearnosti</i> | 15 |
| 2.5.4. <i>Vrijeme odziva</i> | 16 |
| 2.5.5. <i>Stabilnost</i> | 16 |
| 2.5.6. <i>Selektivnost</i> | 18 |
| 2.5.6.1. <i>Metoda odvojenih otopina</i> | 20 |
| 2.5.6.2. <i>Metoda miješanih otopina</i> | 21 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 22 |
| 3.1. Kemikalije | 22 |
| 3.2. Aparatura | 22 |
| 3.3. Priprema čvrstofaznih amonij-selektivnih elektroda | 23 |
| 3.3.1. <i>Izrada grafenske tinte za inkjet ispis čvrstog kontakta</i> | 23 |
| 3.3.2. <i>Ispis i obrada čvrstofazne elektrode</i> | 23 |
| 3.3.3. <i>Priprema i nanošenje otopine polimerne ion selektivne membrane</i> | 24 |
| 3.4. Određivanje analitičkih značajki čvrstofazne amonij-selektivne elektrode | 25 |
| 3.4.1. <i>Priprema standardnih otopina</i> | 25 |
| 3.4.2. <i>Potencimetrijska mjerenja</i> | 26 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 27 |
| 4.1. Određivanje analitičkih značajki čvrstofazne amonij-selektivne elektrode | 27 |
| 4.1.1. <i>Osjetljivost, granica detekcije i područje linearnosti</i> | 27 |
| 4.1.2. <i>Vrijeme odziva i stabilnost</i> | 28 |

| | |
|--|-----------|
| 4.1.3. Selektivnost..... | 30 |
| 4.1.3.1. <i>Metoda odvojenih otopina</i> | 30 |
| 4.1.3.2. <i>Metoda miješanih otopina</i> | 34 |
| 4.1.3.3. <i>Usporedba izračunatih koeficijenata selektivnosti s literaturnim vrijednostima</i> | 37 |
| 4.2. Reverzibilnost..... | 38 |
| 5. ZAKLJUČAK | 39 |
| 6. POPIS SIMBOLA | 40 |
| 7. LITERATURA | 41 |
| 8. ŽIVOTOPIS | 44 |

1. UVOD

Validacija metode ostvaruje se određivanjem njezinih izvedbenih značajki, poput preciznosti, istinitosti, selektivnosti ili specifičnosti, linearnosti, radnog područja, granice detekcije, granice kvantifikacije, osjetljivosti i otpornosti. U kojem opsegu se provodi validacija, odnosno koje izvedbene značajke se provjeravaju, ovisi o metodi i namjeravanoj uporabi.

Potenciometrijsko mjerenje pomoću ion selektivnih elektroda omogućuje pasivnu i nedestruktivnu analizu, te su zbog svoje jednostavnosti, niske cijene, pouzdanosti i male veličine ion selektivne elektrode široko prihvaćene i primijenjene za analizu u biomedicini, poljoprivredi, okolišu i industriji. Klasična izvedba ion selektivne elektrode s unutarnjim elektrolitom osjetljiva je na promjene temperature i tlaka, na isparavanje unutarnjeg elektrolita te na prijenos vode u ili iz unutarnjeg elektrolita uslijed razlike ionske jakosti između uzorka i unutarnjeg elektrolita. Uz već spomenute nedostatke koje donosi uporaba unutarnjeg elektrolita, sve šira i sve veća mogućnost primjene ion selektivnih elektroda stvorila je potrebu za njihovom minijaturizacijom i masovnom proizvodnjom. Ion selektivne elektrode jedino se u čvrstofaznoj konfiguraciji i mogu koristiti za primjenu u nosivim senzora za praćenje zdravlja i sportskih performansi, a prednosti koje nudi korištenje robusnije, čvrstofazne konfiguracije mogu omogućiti *in situ* praćenje analita (pH, vrsta vezanih uz cikluse ugljika i dušika, metala u tragovima) u vodenom okolišu.

Cilj ovog rada je elektrokemijskim mjernim tehnikama odrediti analitičke značajke plošne *inkjet* ispisane čvrstofazne amonij-selektivne elektrode s grafenskim slojem kao čvrstim kontaktom. Primarno će se određivati selektivnost te dugoročna stabilnost uz praćenje nastajanja vodenog sloja, a od ostalih značajki odredit će se osjetljivost, linearno područje, granica detekcije i vrijeme odziva pripremljene amonij-selektivne elektrode.

2. OPĆI DIO

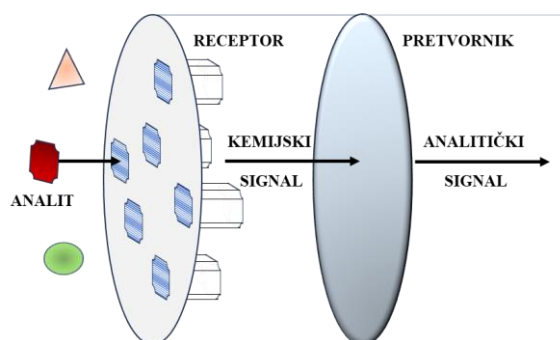
2.1. Kemijski senzori

Kemijski senzori su uređaji koji kemijsku informaciju temeljenu na kemijskoj reakciji analita ili fizikalnom svojstvu sustava koji se promatra pretvara u analitički koristan signal. Sastoje se od dva glavna dijela – receptora i pretvornika. Receptor pretvara kemijsku informaciju u oblik energije koji pretvornik može izmjeriti, a pretvornik primljenu energiju prevodi u analitički koristan signal i pritom ne pokazuje selektivnost prema analitu.

Tri su moguća načina rada na kojima se može temeljiti receptorski dio – fizikalni, kemijski ili biokemijski. Kod fizikalnog načina rada signal nastaje uslijed promjene nekog fizikalnog svojstva (apsorbancija, vodljivost, indeks loma itd.). Kemijska reakcija u kojoj sudjeluje analit izvor je signala u kemijskom načinu rada. Slično je i kod biokemijskog načina rada, kod kojeg je izvor signala biokemijska reakcija, poput reakcije prepoznavanja između antigena i antitijela kod tzv. imunosenzora.

Ovisno o načinu rada pretvornika, kemijske senzore moguće je razvrstati na:

- optičke – interakcija analita s receptorom uzrokuje promjenu optičkih svojstava
- elektrokemijske – interakcija analita s površinom elektrode stvara mjerljivi analitički signal
- električne – interakcija analita uzrokuje promjenu električnih svojstava
- masene – analit se nakuplja na posebno modificiranoj površini i dolazi do promjene mase
- magnetske – analiziranom plinu mijenjaju se paramagnetska svojstva
- termokemijske – mjeri se toplinski učinak kemijske reakcije ili adsorpcije analita
- ostale senzore – ostala fizikalna svojstva poput radioaktivnog zračenja mogu biti temelj kemijskog senzora ukoliko se koriste za utvrđivanje kemijskog sastava [1].



Slika 1. Shematski prikaz kemijskog senzora.

2.1.1. Elektrokemijski senzori

Kada je izvor analitičke informacije elektrokemijska interakcija, uređaje koji učinak takve interakcije prevode u analitički koristan signal nazivamo elektrokemijskim sensorima.

Elektrokemijski senzori mogu se podijeliti na amperometrijske, potenciometrijske, impedimetrijske, i potenciometrijske plinske senzore s čvrstim elektrolitom.

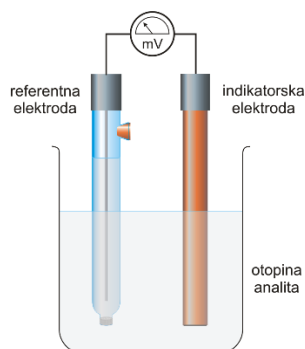
Ukoliko se elektrokemijska reakcija analita s aktivnom tvari senzora odvija spontano, pri termodinamički ravnotežnim uvjetima i bez prolaska struje, a mjeri se uspostavljena razlika električnoga potencijala, takve elektrokemijske senzore nazivamo potenciometrijskim sensorima. Kada se nespontana elektrokemijska reakcija potiče vanjskom pobudom, a mjeri se jakost električne struje, takve uređaje nazivamo amperometrijskim sensorima. Impedimetrijski ili konduktometrijski senzori mjere promjenu površinske impedancije za detekciju i kvantifikaciju interakcije analita s površinom elektrode.

Elektrokemijski senzori su poželjna opcija za istraživanje bioloških, okolišnih, industrijskih i farmakoloških kemijskih vrsta i smatraju se novog generacijom analitičkih sustava zbog njihove raznolikosti i jednostavnosti uporabe.

Prednosti elektrokemijskih senzora uključuju: visoku osjetljivost, niske granice detekcije i kvantifikacije, široko dinamičko područje, brzi analitički odgovor, nisku potrebu za električnom energijom, jednostavnost izvedbe i korištenja. Stoga su oni idealni za analize u protočnim i nadzornim sustavima. Međutim, elektrokemijske senzore prate i značajni nedostaci poput ograničene selektivnosti, problematike zagađenja površine senzora, skidanja senzorskog materijala u realnim uzorcima, osjetljivosti na elektromagnetska polja te difuzijski potencijal [1 – 3].

2.2. Potencimetrija

Potencimetrija je elektroanalitička metoda u kojoj se pri ravnotežnim uvjetima mjeri razlika potencijala između elektroda u elektrokemijskoj ćeliji, koja se sastoji od referentne elektrode, indikatorske (metalne ili membranske) elektrode, otopine uzorka te voltmetra (slika 2.). Mjerenje se odvija tako da kroz strujni krug teče vrlo mala električna struja koja ne utječe na stanje ravnoteže na elektrodama; struja je toliko mala da je uobičajeno reći da protoka struje niti nema, a to se postiže uporabom voltmetra visoke impedancije ($10^{13} - 10^{15} \Omega$) [2,4].



Slika 2. Elektrokemijska ćelija za potencimetrijsko mjerenje [5].

Potencijal referentne elektrode ne ovisi o aktivitetima tvari u potencimetrijskoj ćeliji i ne mijenja se tijekom mjerenja. Na dodirnoj površini indikatorske elektrode i otopine odvija se elektrokemijska reakcija koja uzrokuje razdvajanje naboja na dodirnoj površini i uspostavlja se razlika potencijala između elektrode i otopine. Kod metalnih indikatorskih elektroda uspostavljena razlika potencijala posljedica je redoks-reakcije na samoj metalnoj elektrodi, dok je kod membranskih indikatorskih elektroda razlika potencijala posljedica promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona kroz međusloj membrana/otopina. Prelazak iona može se odvijati ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili nekim drugim načinom.

U membranske elektrode ubrajamo i ion selektivne elektrode (ISE), koje služe za mjerenje aktiviteta iona u otopini. Ovisno o prirodi veznih mjesta na kojima dolazi do međudjelovanja iona iz otopine s površinom membrane, razlikujemo membrane s nepomičnim veznim mjestima (poput membrane staklene elektrode) i membrane s pomičnim veznim mjestima (koje nazivamo ionoforima). Ionofori ili ionski nosači (eng. *ion carriers*) su lipofilni kompleksirajući agensi koji mogu reverzibilno vezati ione i koji se dodaju hidrofobnoj polimernoj membrani koja tada postaje osjetljiva na ione, odnosno ion selektivna [2,6].

Mjerena elektromotorna sila jednaka je razlici potencijala između referentne i ion selektivne elektrode, odnosno zbroju svih međufaznih potencijala u ćeliji, od kojih su mnogi neovisni o uzorku. U idealnom sustavu bez prolaska struje ne bi dolazilo do pada potencijala između faza jer ne bi bilo omskog pada napona, pa bi jedini potencijal ovisan o uzorku bio međufazni potencijal na granici faza uzorak/membrana [2,4,7].

Budući da se membrana uobičajeno postavlja između uzorka i pretvornika, membranski potencijal često se može rastaviti na tri zasebna doprinosa, koje čine međufazni potencijali na granicama uzorak/membrana i membrana/pretvornik te difuzijski potencijal unutar same membrane. Za potencijal na granici faza membrana/pretvornik uobičajeno je pretpostaviti da ne ovisi o uzorku. Difuzijski potencijal može biti značajan ukoliko u membrani postoje značajni koncentracijski gradijenti iona različite mobilnosti, ali se smatra da je u većini slučajeva od praktične važnosti difuzijski potencijal također zanemariv. Stoga membranski potencijal možemo izraziti na sljedeći način:

$$E_M = E_{const} + E_{PB}$$

gdje je E_{PB} potencijal na granici faza membrana (organska faza) i uzorak (vodena faza). Elektrokemijski potencijali za navedene faze mogu se izraziti kao:

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}_{(aq)} &= \mu_{(aq)} + z_I F \varphi_{(aq)} = \mu_{(aq)}^0 + RT \ln a_{i(aq)} + z_I F \varphi_{(aq)} \\ \tilde{\mu}_{(org)} &= \mu_{(org)} + z_I F \varphi_{(org)} = \mu_{(org)}^0 + RT \ln a_{i(org)} + z_I F \varphi_{(org)}\end{aligned}$$

gdje je μ kemijski potencijal (μ^0 pri standardnim uvjetima), z_I valencija i a_I aktivitet nekomplesiranog iona I , φ električni potencijal, R opća plinska konstanta, T apsolutna temperatura i F Faradayeva konstanta. Uz pretpostavku da su međufazni prijelaz iona i stvaranje kompleksa relativno brzi procesi i da se na granici faza uspostavlja ravnoteža, potencijal na granici faza jednak je razlici električnih potencijala:

$$E_{PB} = \Delta\varphi = -\frac{\mu_{(org)}^0 - \mu_{(aq)}^0}{z_I F} + \frac{RT}{z_I F} \ln \frac{a_{i(aq)}}{a_{i(org)}}$$

Membranski potencijal može se onda izraziti kao:

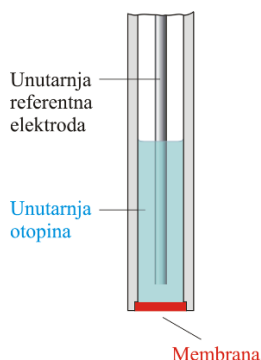
$$E_M = E_{const} - \frac{\mu_{(org)}^0 - \mu_{(aq)}^0}{z_I F} + \frac{RT}{z_I F} \ln a_{i(org)} + \frac{RT}{z_I F} \ln a_{i(aq)}$$

Zbog stvaranja jakog kompleksa s ionoforom, koncentracija slobodnih, nekompleksiranih iona u membrani relativno je mala u odnosu na koncentraciju kompleksa ionofora s ionom. Pod uvjetom da se $a_1(\text{org})$ ne mijenja, može se zajedno sa svim ostalim potencijalnim doprinosima koji ne ovise o uzorku svrstati u jedan član E^0 . Time se izraz za mjereni potencijal svodi na Nernstovu jednadžbu [6]:

$$EMF = E^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_{i(aq)}$$

2.2.1. Ion selektivne elektrode s tekućim pretvornikom

Za bilo koju ion selektivnu elektrodu, ulazna veličina je aktivitet iona za koji je specifična, dok je izlazna veličina električni napon. Navedeni dio pretvorbe odvija se na granici faza između uzorka i ion selektivne membrane. Unutar same membrane, nositelji naboja su i dalje ioni, no između membrane i supstrata odvija se drugi dio pretvorbe, kod kojeg dolazi do pretvorbe iz ionske vodljivosti u električnu (nositelji naboja postaju elektroni).



Slika 3. Ion selektivna elektroda s tekućim pretvornikom [5].

Konvencionalne ion selektivne elektrode sastoje se od vanjskog, senzorskog dijela kojeg čini ion selektivna membrana, i unutarnjeg referentnog dijela kojeg čini unutarnji elektrolit i unutarnja referentna elektroda, koja se obično sastoji od Ag žice prevučene slojem AgCl (slika 3.). Unutarnji elektrolit sadrži određenu koncentraciju Cl^- iona, a pretvorba ionske u elektronsku vodljivost se odvija putem reverzibilne reakcije koja definira međufazni potencijal između AgCl/Ag elektrode i unutarnjeg elektrolita (tekućeg pretvornika):



Prisutnost tekućeg pretvornika uzrok je brojnim nedostacima komercijalnih ISE. Osjetljive su na promjene temperature i tlaka, kao i na isparavanje unutarnjeg elektrolita. Zbog osmotskog tlaka uslijed razlike ionske jakosti između unutarnjeg elektrolita i otopine uzorka dolazi do

prijenosa vode u ili iz tekućeg pretvornika, koji može uzrokovati velike promjene volumena i odvajanje ion selektivne membrane. Prisutnost tekućeg pretvornika je značajna prepreka minijaturizaciji jer mu je teško smanjiti volumen na manje od 1 mL, a izrada i uporaba takvih elektroda zahtijeva veliku pažnju zbog osjetljivosti [4].

2.2.2. Ion selektivne elektrode sa čvrstim pretvornikom

Nedostaci ion selektivnih elektroda s tekućim pretvornikom uzrokovali su potpunu eliminaciju tekućeg pretvornika i njegovu zamjenu čvrstim pretvornicima (eng. *solid contact*). Prve čvrstofazne ISE predložio je Cattrall 1971. godine i poznate su kao *coated wire* elektrode (CWE), kod kojih je na elektrodni supstrat direktno nanosena ion selektivna membrana. Jednostavno izvedena Ca^{2+} -selektivna elektroda na Pt žici zaista je pokazala nernstovski odziv na Ca^{2+} ione. Međutim, zbog potpunog izostanka pretvornika, funkcionalnost CWE bila je narušena zbog različitih načina vodljivosti između faza na granici membrana/supstrat, velikog šuma zbog male površine na granici faza, stvaranja ireverzibilnih kisikovih polučlanaka i ulaska vodenog sloja. Međufazni potencijal na granici faza membrana/supstrat bio je loše definiran jer su ioni u membrani i elektroni u metalnom supstratu strogo ograničeni unutar pripadajuće faze, pa nema prelaska nositelja naboja preko granice faza [4,7,8].

Sljedeći korak u razvoju čvrstofaznih ion selektivnih elektroda bio je uvođenje čvrstih pretvornika u njihovu izradu. Primarni kriterij pri ispitivanju potencijalnog materijala za čvrsti kontakt je njegov doprinos stabilnom odzivu ion selektivne elektrode. Za stabilan i pouzdan odziv ion selektivnih elektroda sa čvrstim pretvornikom nužna je reverzibilna i dobro definirana ion-elektron pretvorba, idealno nepolarizibilne granice faza s velikom gustoćom struje izmjene i izostanak popratnih, neželjenih reakcija koje bi narušile funkcionalnost ion selektivne elektrode. Najviše istraživani i ispitani materijali za čvrste pretvornike su vodljivi polimeri i nanostrukture velike specifične površine [4,8].

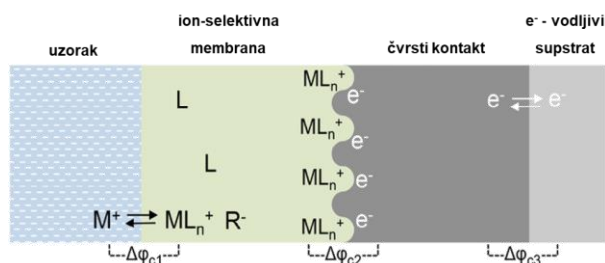
Vodljivi polimeri pripadaju skupini redoks aktivnih čvrstih kontakata. Ove materijale odlikuje i ionska i elektronska vodljivost, kao i visoki kapacitet koji doprinosi stabilnosti odziva elektrode. Proces ion-elektron pretvorbe analogan je procesu u klasičnim ISE s unutarnjim referentnim elementom, ali se kod vodljivih polimera pretvorba odvija putem reverzibilne reakcije oksidacije (dopiranja) i redukcije vodljivog polimera, koju prati istovremena ugradnja ili izlazak aniona, odnosno kationa iz strukture vodljivog polimera [7,8]. Za izradu čvrstih

kontakata najčešće korišteni vodljivi polimeri su polipirol, poli(3-oktiltiofen), polianilin i poli(3,4-etilendioksitiofen) [4]. Međutim, vodljivi polimeri podložni su popratnim reakcijama uslijed djelovanja svjetlosti ili prisutnosti drugih tvari (H^+ , CO_2 , O_2 , drugi redoks parovi), kao i stvaranju vodenog sloja uslijed nedovoljne hidrofobnosti samog čvrstog kontakta [8].

2.2.2.1. Čvrsti pretvornik temeljen na visokom kapacitetu elektrokemijskog dvosloja

Za razliku od redoks aktivnih čvrstih kontakata koje primarno predstavljaju vodljivi polimeri, pretvornici velike specifične površine ion-elektron pretvorbu ostvaruju putem nabijanja i izbijanja elektrokemijskog dvosloja (eng. *electrochemical double layer*) na granici faza membrana-pretvornik (slika 4.). Ion-elektron pretvorba stoga ne uključuje kemijsku reakciju, a glavna značajka koja odlikuje ovu vrstu čvrstih kontakata je njihov veliki kapacitet.

U ovu vrstu pretvornika ubrajaju se materijali velike specifične površine poput ugljikovih nanostrukture i metalnih nanomaterijala. Povećanjem specifične površine (primjerice nanostrukturiranjem) i korištenjem poroznih materijala može se povećati kapacitet elektrokemijskog dvosloja bez nužnog povećanja geometrijske površine, uslijed povećanja međufazne kontakne površine između ion-selektivne membrane i supstrata elektrode [4,8].



Slika 4. Ion-elektron pretvorba s čvrstim kontaktom visokog kapaciteta elektrokemijskog dvosloja [8].

Zahvaljujući visokoj vodljivosti, kemijskoj inertnosti (znatno manje ili čak potpuno neosjetljivi na utjecaje O_2 , CO_2 , pH i svjetla) i hidrofobnosti, ugljikovi nanomaterijali pokazali su se kao odlični materijali za čvrste kontakte ion selektivnih elektroda. Ispitana je i dokazana funkcionalnost trodimenzionalnog makroporoznog ugljika (3DOM), ugljikovih nanocjevčica, fulerena, grafena, ugljikovih nanosfera i sl. [4,7,8].

Zbog svoje jedinstvene planarne 2D strukture sastavljene od sp^2 -hibridiziranih ugljikovih atoma, grafen posjeduje svojstva poželjna za pripremu učinkovitog pretvornika s velikim kapacitetom elektrokemijskog dvosloja, poput velike specifične površine, odlične vodljivosti i hidrofobnosti te velike kemijske stabilnosti i inertnosti [8].

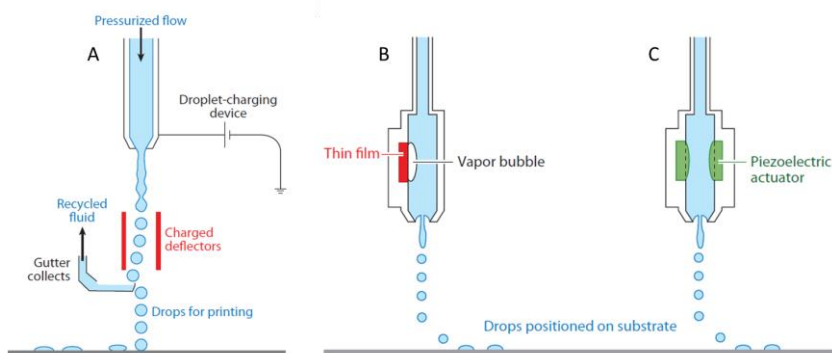
Vodljivi polimeri su generalno netopljivi i nerastaljivi praškasti materijali koje je teško preraditi jer ne pokazuju tipična mehanička svojstva i jednostavnu preradivost poput drugih skupina polimera. Priprema elektropolimerizacijom rezultira manjom topljivosti polimernog sloja u vodi i boljom adhezijom na podlogu u odnosu na kemijski polimerizirane polimere. Međutim, elektropolimerizacija zahtijeva vodljivu podlogu i nije uvijek kompatibilna s tehnologijama masovne proizvodnje, kao što su tehnologije ispisa na velikoj skali. Topljivost kemijski sintetiziranih polimera u vodi može se smanjiti umrežavanjem, što ih čini prikladnijima za pripremu tinti i uporabu tehnologija masovne proizvodnje, ali i podložnijima otapanju u vodenim uzorcima. S druge strane ugljikovi nanomaterijali ne zahtijevaju vodljivi supstrat zahvaljujući odličnoj intrinzičnoj vodljivosti i kompatibilni su s raznim tehnologijama masovne proizvodnje, uključujući različite tehnologije ispisa [8,9].

2.3. Masovna proizvodnja čvrstofaznih ion selektivnih elektroda

Potenciometrijsko mjerenje pomoću ion selektivnih elektroda omogućuje pasivnu i nedestruktivnu analizu, te su zbog svoje jednostavnosti, niske cijene, pouzdanosti i male veličine ion selektivne elektrode široko prihvaćene i primijenjene za analizu u biomedicini, poljoprivredi, okolišu i industriji. Uz već spomenute nedostatke koje donosi uporaba unutarnjeg elektrolita, sve šira i sve veća mogućnost primjene ion selektivnih elektroda stvorila je potrebu za njihovom minijaturizacijom i masovnom proizvodnjom [8]. Ion selektivne elektrode jedino se u čvrstofaznoj konfiguraciji mogu koristiti za primjenu u nosivim sensorima za praćenje zdravlja i sportskih performansi [10]. Prednosti koje nudi korištenje robusnije, čvrstofazne konfiguracije omogućuju *in situ* praćenje koncentracije (aktiviteta) analita (pH, vrsta vezanih uz cikluse ugljika i dušika, metala u tragovima) u vodenom okolišu [11].

2.3.1. Inkjet ispis

Inkjet ispis je beskontaktna digitalna tehnika ispisa kod koje se kapljice tinte mlazno izbacuju iz spremnika na određeni dio površine supstrata zbog tlaka primijenjenog nakon pobude električnim signalom. Dva su načina rada *inkjet* pisača – kontinuirani ispis (CIJ) i ispis *drop-on-demand* (DOD) [12]. CIJ pisači ispuštaju kontinuirani mlaz tekućih kapljica, čak i kad ispis nije potreban. Nepotrebne kapljice se odbijaju električnim poljem u žlijeb te se za mnoge primjene (obilježavanje proizvoda, grafika) neupotrebljena tinta ponovno upotrijebljava. Međutim, za primjene u istraživanju materijala, ponovna uporaba tinte nakon izlaganja okolini znači potencijalno zagađenje, pa CIJ ispis može biti rastrošan proces. DOD pisači stvaraju pojedinačne kapljice kada je to potrebno te je takav proces nanošenja tinte više ekonomičan nego u CIJ sustavima. Kapljice se izbacuju tlačnim pulsom koji se stvara u tekućinom ispunjenoj šupljini iza otvora mlaznice. Taj puls može nastati stvaranjem mjehurića pare djelovanjem tankoslojnog grijača (termički DOD pisač) ili mehaničkog aktuatora, primjerice preko piezoelektričnog pretvornika (piezoelektrični DOD) [13].



Slika 5. Načini rada *inkjet* pisača; CIJ ispis (A) i DOD ispis termičkog (B) ili piezoelektričnog (C) pisača [13].

Prednosti *inkjet* ispisa su precizno i brzo nanošenje širokog raspona materijala na veliku površinu uz nisku cijenu, mogućnost nanošenja vrlo male količine materijala (pikolitarske količine) i mogućnost jednostavne integracije različitih materijala na istom supstratu [14]. *Inkjet* ispis potencijalno je idealna tehnika za nanošenje tankih slojeva materijala (100 – 500 nm), kada treba izbjeći kontakt sa supstratom ili kada je materijal koji treba nanijeti skup, otrovan ili rijedak [15].

Glavna prepreka primjeni *inkjet* ispisa u proizvodnji naprednih uređaja proizlazi iz strogih reoloških uvjeta koje tinta mora zadovoljiti za primjenu, pogotovo kada su u pitanju viskoznost i površinska napetost. Viskoznost mora biti dovoljno niska da se kanal mlaznice ponovno napuni unutar $\sim 100 \mu\text{s}$. Površinska napetost mora biti dovoljno visoka, a tlak dovoljno nizak, da mlaznica drži tintu bez kapanja [16]. Tinte korištene za *inkjet* ispis uglavnom se sastoje od organskih polimera, metalnih nanočestica i ugljikovih materijala poput grafena i ugljikovih nanocjevčica. Veličina čestica, viskoznost, površinska napetost i gustoća tinte ključne su karakteristike za formiranje i ponašanje mlaza i kapljica stvorenih ispisom u DOD pisaču. Mogu se karakterizirati bezdimenzijskim značajkama poput Reynoldsove (Re), Weberove (We) i Ohnesorgove (Oh) značajke. Umjesto Oh često se upotrebljava Z značajka, koja je jednaka inverznoj vrijednosti Ohnesorgove značajke [14,15,17].

$$Re = \frac{v\rho\alpha}{\eta}$$

$$We = \frac{v^2\rho\alpha}{\gamma}$$

$$Z = \frac{1}{Oh} = \frac{Re}{\sqrt{We}} = \frac{\sqrt{\gamma\rho\alpha}}{\eta}$$

Različiti prozirni i savitljivi uređaji, uključujući senzore, zaslone, solarne ćelije, tankoslojne tranzistore i superkondenzatore, uspješno su izrađeni tehnologijom *inkjet* ispisa. Uspješnost tehnologije *inkjet* ispisa u izradi senzora jako ovisi o dostupnosti materijala i prikladnih tehnologija naknadne obrade [15]. Zbog otežane disperzije grafena i ugljikovih nanocjevčica, izazov je pripremiti tinte na bazi ugljikovih nanomaterijala s velikom gustoćom dispergiranog materijala bez njegovog nakupljanja i taloženja. Za pripremu grafenskih tinti najčešće se koristi jedan od dva pristupa – grafen se dispergira direktno u otapalu ili smjesi otapala bez aditiva (N -metil-2-pirolidon (NMP), voda/etanol, izopropilni alkohol (IPA), N,N -dimetilformamid (DMF), itd.), ili se stabilizira u većem rasponu otapala uz dodatak stabilizatora (npr. etil-celuloza, PVP). Čak i uz korištenje stabilizatora, udio dispergiranog grafena obično je u rasponu 0,002 – 2,4 mas.%. Za podešavanje viskoznosti, tinti se mogu dodati etilen glikol ili glicerol [14,18].

Da bi se dobile vodljive strukture, ispisani nanomaterijal potrebno je podvrgnuti naknadnoj obradi radi uklanjanja stabilizatora. Uobičajena je termička obrada kod koje se ispisani uzorak povrgne visokim temperaturama. Jedan od većih izazova je razvoj tinti koje se mogu sinterirati

pri niskim temperaturama. *Inkjet* ispis vrlo je prikladan za primjenu na fleksibilnim supstratima, ali materijali niske cijene (plastični, papirnati i elastomerni supstrati) nisu kompatibilni s tehnologijama obrade iznad 130 °C, koje zahtijeva većina metalnih tinti [15]. Budući da većina fleksibilnih podloga ne može podnijeti temperature iznad 150 °C, a za postizanje niske otpornosti nanešenog grafenskog materijala potrebna je obrada pri 300 – 400 °C, razvijaju se nove metode obrade kojima se izbjegava uništenje supstrata jer je jedini materijal kompatibilan s navedenim temperaturama poliimid (PI). Najčešće korištene nekonvencionalne metode obrade su fotonsko, plazmatsko, mikrovalno i kemijsko sinteriranje [14,15,18].

Fotonsko sinteriranje obećavajuća je alternativa termičkom sinteriranju. Koriste se izvori svjetlosti koji predaju energiju ciljanom materijalu i čije zračenje se može svrstati u niz duljina svjetlosnih valova (UV, Vis i IR). Fotonsko sinteriranje započinje naglim grijanjem površine ispisanog materijala, a prijenos topline s površine dovodi do sinteriranja materijala ispod površine. Pažljivom kontrolom može se postići učinkovito sinteriranje ispisanih uzoraka bez oštećenja supstrata osjetljivog na toplinu [18].

Potpuno *inkjet* ispisani elektrokemijski senzori nisu česti zbog otežanog ispisa svih potrebnih komponenata. Nanošenje vodljivih kontakata i pretvornika u različitim materijalima je već ustaljeno, ali se osjetilni dio često ne može ispisati, pa je nužna uporaba dodatnih tehnika (npr. nakapavanja) za kompletnu izradu senzora [15].

2.4. Osiguranje kvalitete u analitičkom laboratoriju

Norma ISO 9000 definira upravljanje kvalitetom kao niz koordiniranih aktivnosti koje obuhvaćaju uspostavljanje politike kvalitete, ciljeva kvalitete i procesa kojima se postižu definirani ciljevi kroz planiranje, osiguranje, kontrolu i poboljšanje kvalitete [19].

Sustav osiguranja kvalitete razvijen u međunarodnim analitičkim ustanovama osigurava kvalitetu rezultata ukoliko su dobiveni pod određenim uvjetima. Navedeni sustav temelji se na nekoliko osnovnih koncepata:

- 1) Laboratoriji koji produciraju analitičku informaciju moraju djelovati u skladu s načelima osiguranja kvalitete, a najbolji način je da postanu akreditirani prema normi ISO/IEC 17025, koja propisuje opće zahtjeve za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija, te je izrađena radi promicanja povjerenja u rad laboratorija. Laboratoriji koji djeluju u skladu s normom ISO/IEC 17025 općenito rade u skladu i s normom ISO 9001, koja propisuje i definira načela osiguranja kvalitete [20 – 22].
- 2) Laboratoriji moraju sudjelovati u aktivnostima ispitivanja sposobnosti, koje trebaju biti dizajnirane i provedene u skladu s IUPAC-ovim smjernicama za programe ispitivanja osposobljenosti analitičkih laboratorija [23].
- 3) Laboratoriji moraju koristiti metode unutarnje kontrole kvalitete koji su u skladu s IUPAC-ovim smjernicama za unutarnju kontrolu kvalitete u analitičkoj kemiji [24].
- 4) Laboratoriji moraju koristiti validirane metode analize [22].

Validacija je definirana kao potvrda ispitivanjem i pružanjem objektivnih dokaza da su ispunjeni zahtjevi za određenu namjenu. Ova definicija podrazumijeva da se analitičke metode validiraju uzimajući u obzir zahtjeve za specifičnu primjenu, omogućujući provjeru postiže li metoda svoju analitičku svrhu, odnosno dobivaju li se analitički rezultati s prihvatljivom mjernom nesigurnošću. Validacija metode ostvaruje se određivanjem njezinih izvedbenih značajki, poput preciznosti, istinitosti, selektivnosti ili specifičnosti, linearnosti, radnog područja, granice detekcije, granice kvantifikacije, osjetljivosti i otpornosti. U kojem opsegu se provodi validacija, odnosno koje izvedbene značajke se provjeravaju, ovisi o metodi i namjeravanoj uporabi [22,25].

2.5. Analitičke značajke potenciometrijskih elektrokemijskih senzora

2.5.1. Osjetljivost

Osjetljivost i linearno područje ustaljene kalibracije krivulje može se odrediti direktno iz grafičkog prikaza odziva senzora tako da se prikaže ovisnost instrumentalnog signala (napona, EMF) i logaritma aktiviteta ciljanog analita ($\log a_i$). U slučaju ion selektivnih elektroda, idealna osjetljivost je definirana kao nernstovski odziv, odnosno nagib baždarnog pravca koji je jednak $59,2 \text{ mV}/z_i$. Ovakav odziv znači da se za deseterostruko povećanje aktiviteta iona i potencijal poveća za iznos $59,2 \text{ mV}/z_i$ pri 298,15 K. Odstupanja od idealnog ponašanja očituju se kao subnernstovski ili supernernstovski odziv. Također, nernstovski nagib upućuje na idealnu osjetljivost, ali ne i selektivnost jer ion selektivna elektroda može pokazati i nernstovski odziv na interferirajuće ione [26,27].

2.5.2. Granica detekcije

Kod drugih analitičkih metoda, granica detekcije definirana je kao trostruka vrijednost standardnog odstupanja šuma. Međutim, kod potenciometrijskih mjerenja ova definicija morala je biti izmijenjena jer je uobičajeni šum manji od 0,1 mV, što bi dovelo do vrlo niskih granica detekcije koje nisu u skladu sa stvarnim vrijednostima.

Dva su razloga za gubitak osjetljivosti pri niskim aktivitetima primarnog iona:

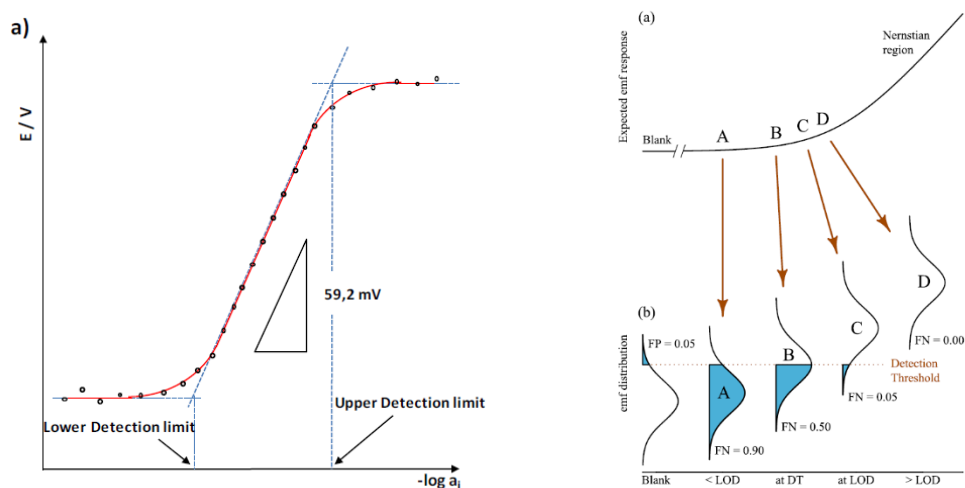
- narušavanje aktiviteta na granici faza uslijed otpuštanja primarnog iona iz membrane
- interferencija drugim iona prisutnima u uzorku.

Kod ion selektivnih elektroda, donja granica detekcije je aktivitet tvari na točki sjecišta ekstrapoliranog linearnog područja i linearnog segmenta u području niskih koncentracija u kalibracijskom dijagramu. Donja granica detekcije određena je interferentima. Što se interferirajući ion bolje stabilizira, to će mjerno područje biti manje. Maksimalni mjerni raspon se može očekivati kada ionofor uopće ne kompleksira interferirajući ion [6,26,27].

Kada je koncentracija primarnih iona vrlo visoka, ion selektivna elektroda gubi osjetljivost i tada se može definirati i gornja granica detekcije. Gubitak permselektivnosti membrane javlja se zbog koekstrakcije primarnih iona i protuiona iz uzorka u membranu, obično zbog prisutnosti visoke koncentracije primarnih iona ili zbog lipofilnog ponašanja određenih protuiona. Pretpostavlja se da ekstrahirani anion nije stabiliziran u membranskoj fazi i da u

najboljem slučaju dolazi do nespecifičnog stvaranja ionskih parova. Gornja granica detekcije je stoga primarno određena konstantom stabilnosti kompleksa kation-ionofor, relativnom lipofilnošću ekstrahirane soli i koncentracijom ionskih vrsta [6,27].

Definicija granice detekcije za ion selektivne elektrode koja je u skladu s drugim analitičkim tehnikama također je predložena i korisna je ukoliko se elektroda namjerava upotrijebiti u području aktiviteta sa znatnim interferencijama (niska osjetljivost) [28]. Međutim, za generalnu uporabu, IUPAC-ova preporuka [26] je korisna zbog jednostavnosti i široke prihvaćenosti, te se eksperimentalni rezultati različitih autora lako mogu usporediti [6].



Slika 6. Određivanje granica detekcije po IUPAC-u (lijevo) i raspodjela EMF odziva na pojedinom dijelu krivulje uslijed nasumičnih odstupanja (desno) [27,28].

2.5.3. Područje linearnosti

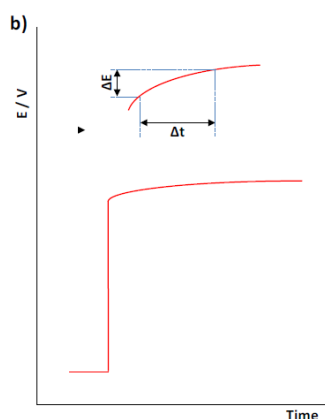
Pri visokim i niskim aktivitetima iona dolazi do odstupanja od linearnosti koja se definiraju gornjom i donjom granicom detekcije. Između navedenih graničnih vrijednosti nalazi se dio kalibracijske krivulje u kojem je odziv ion selektivne elektrode linearno ovisan o logaritmu aktiviteta primarnog iona [27].

Mjerni raspon definira se kao omjer aktiviteta gornje i donje granice detekcije i približno je jednak rasponu u kojem elektroda ima nernstovski odziv [26].

2.5.4. Vrijeme odziva

Vrijeme odziva može se smatrati vremenom proteklim između trenutka kada je elektroda dovedena u kontakt s uzorkom, ili kada je došlo do promjene aktiviteta iona u otopini, i prvog trenutka kada je odziv elektrode stabilan ili jednak graničnoj vrijednosti odabranoj u skladu s eksperimentalnim uvjetima [26].

U idealnom slučaju odziv elektrode na promjenu aktiviteta primarnog iona bio bi trenutačan. U stvarnosti je momentalan odziv nemoguć zbog vremena potrebnog za odvijanje procesa stvaranja domaćin-gost kompleksa. Ovaj parametar često je ovisan o koncentraciji. Za uzorke niske koncentracije primarnog iona vrijeme odziva je dugo, dok za relativno visoke koncentracije vrijeme odziva postaje vrlo kratko. Dobra ion-elektron pretvorba može dovesti do vremena odziva u trajanju od nekoliko sekundi [27].



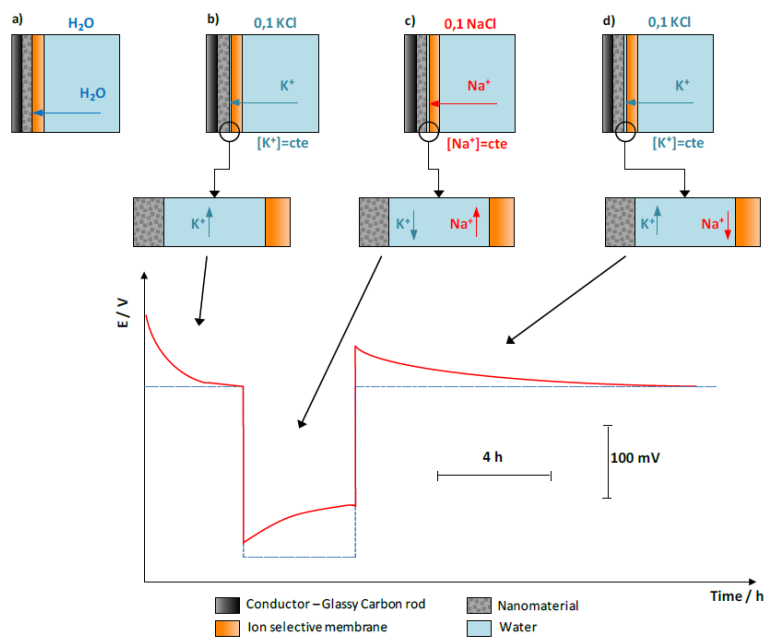
Slika 7. Određivanje vremena odziva ion selektivne elektrode [27].

2.5.5. Stabilnost

Stabilnost daje informaciju o procjeni mjerene elektromotorne sile u kratkom, srednje dugom i dugom vremenskom periodu, ovisno o eksperimentalnim zahtjevima. Može se iskazati kao zanošenje odziva elektrode u $\mu\text{V/h}$ ili mV/h . Zanošenje potencijala (eng. *potential drift*) je spora nenasumična promjena potencijala u otopini konstantnog sastava i temperature. Zanošenje se može pojaviti zbog različitih fizikalnih ili kemijskih utjecaja, primjerice temperaturnih oscilacija, ispiranja elektroaktivnog materijala iz membrane ili sorpcije interferenata.

Dobrom stabilnošću mogu se smatrati zanosi potencijala manji od 0,5 mV/h tijekom dugotrajnih mjerenja. Zanošenje se obično detektira tijekom srednje dugih i dugotrajnih mjerenja, dok se u kratkom vremenskom rasponu svaka promjena stabilnosti očituje u obliku skokova naponskog odziva. Svako zanošenje u odzivu kemijskom senzora je nepoželjno, a značajan zanos u kratkotrajnom mjerenju može onesposobiti senzor

Za provjeru stabilnosti dobro je provjeriti dolazi li do nakupljanja male količine vode (vodeni sloj, eng. *water layer*) između membrane i pretvornika zbog permeabilnosti membrane. Prisutnost vodenog sloja narušava stabilnost odziva elektrode i uzrokuje zanošenje potencijala. Prisutnost vodenog sloja provjerava se testom na vodeni sloj (*water layer test*). U prvom koraku, mjeri se naponski odziv ion selektivne elektrode u otopini primarnog iona. U idućem koraku, elektroda se ispiri deioniziranom vodom, nakon čega se mjeri odziv u otopini interferentnog iona. Nakon nekoliko sati mjerenja elektroda se ponovno vraća u otopinu primarnog iona i nastavlja joj se mjeriti naponski odziv [27].



Slika 8. Test na vodeni sloj [27].

2.5.6. Selektivnost

Selektivnost je mjera koja predstavlja koliko se metoda može koristiti za određivanje analita u smjesi, bez smetnji od ostalih sastojaka uzorka koji se ponašaju slično kao analit. Kao takva, ona je jedna od najvažnijih, ako ne i najvažnija karakteristika senzora jer pokazuje je li moguće pouzdano mjerenje u otopini analita. Izrazito je važna karakteristika potenciometrijskih mjerenja gdje pogreška mjerenja mora biti vrlo mala (manja od 0,1 mV), kao što je slučaj u kliničkim mjerenjima u uzorcima krvi ili seruma [6]. Ispravno određivanje koeficijenta selektivnosti od velike je važnosti radi procjene mogućnosti uporabe određene elektrode za analizu realnih uzoraka, kao i za objektivnu usporedbu selektivnosti različitih elektroda [6,29]. Nernstova jednadžba dobro opisuje odziv ion selektivne elektrode na jednu ionsku vrstu:

$$EMF = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

Međutim, u prisutnosti drugih ionskih vrsta može doći do interferencije uslijed koekstrakcije drugih prisutnih iona u membranu [30]. Nikolski-Eisenmanova jednadžba uvodi novi parametar, koeficijent selektivnosti, $K_{i,j}^{pot}$, koji omogućuje kvantifikaciju doprinosa interferirajućeg iona naponskom odzivu ion selektivne elektrode [31,32].

$$EMF = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left[a_i + \sum_{j \neq i} (K_{i,j}^{pot} a_j^{z_i/z_j}) \right]$$

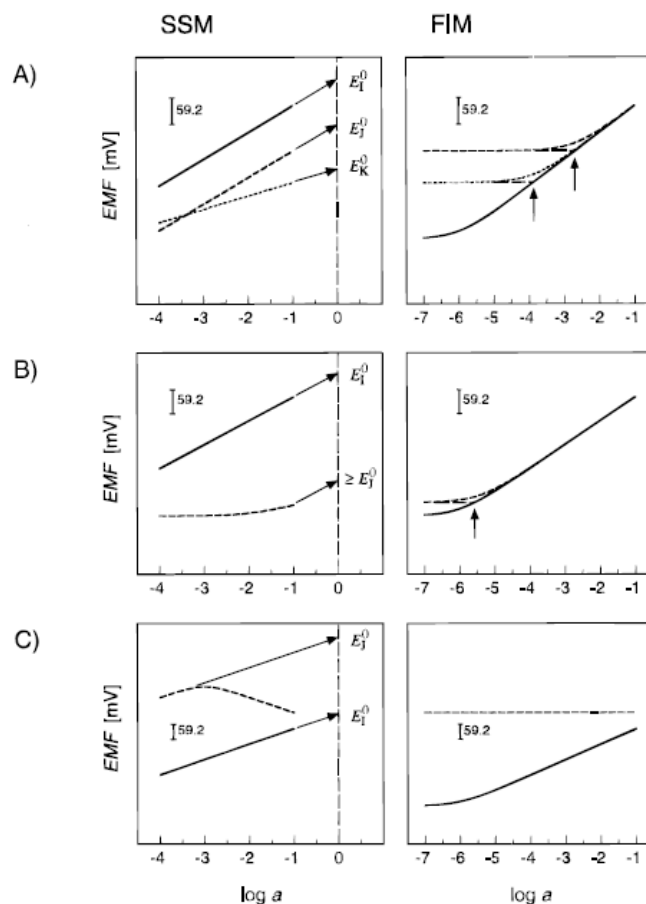
Koeficijent selektivnosti numerički prikazuje mogućnost membrane da diskriminira interferirajući ion J . Ukoliko membrana daje isti odziv za primarni i interferirajući ion, $K_{i,j}^{pot}$ je jednak 1. Kada je $K_{i,j}^{pot}$ manji od 1, ion selektivna elektroda osjetljivija je na primarni ion nego na interferent. Što je manja vrijednost $K_{i,j}^{pot}$, to interferirajući ion ima manji utjecaj na naponski odziv ion selektivne membrane. Primjerice, za $K_{i,j}^{pot} = 10^{-2}$ ($\log K_{i,j}^{pot} = -2$), ion selektivna elektroda je 100 puta osjetljivija na primarni ion u odnosu na interferent. Stoga je poželjno da koeficijent selektivnosti ima što nižu vrijednost [33,34].

Sastav membrane ima bitan utjecaj na selektivnost ion selektivne elektrode. Na koeficijent selektivnosti utječu konstante stabilnosti i stehiometrija kompleksa formiranih između ionofora i iona analita ili interferenta, ukupna koncentracija ionofora i anionskih mjesta prisutnih u membrani te relativna lipofilnost samih iona analita ili interferenta. Kada se koristi nenabijeni ionofor, nužna je prisutnost anionskih mjesta ili u krajnjem slučaju anionskih nečistoća u

membrani koja omogućuju kationsku permselektivnost. U tu svrhu membrani se dodaju lipofilne soli u funkciji ionskih izmjenjivača, koje omogućuju koekstrakciju kationa i otežavaju koekstrakciju aniona u ion selektivnu membranu. Uz pretpostavku da svaki ion stvara s ionoforom jaki kompleks samo jedne stehiometrije i da ne dolazi do sparivanja iona u membrani, moguće je izračunati optimalnu koncentraciju anionskih mjesta i tako optimirati sastav membrane. Međutim, u realnim sustavima stvoreni kompleksi su relativno slabi i formira se više kompleksa različite stehiometrije, a javlja se i formiranje ionskih parova [6].

Nedostatak Nikolski-Eisenmanove jednadžbe je što za ione različitih naboja ($z_I \neq z_J$) daje različite rezultate, ovisno o tome koji ion se tretira kao primarni a koji kao interferent. Također, da bi Nikolski koeficijent bio valjan, mora vrijediti pretpostavka da interferirajući ion potpuno zamjenjuje primarni ion u graničnom sloju membrane, odnosno da nema miješanog odziva te da elektroda ima nernstovski odziv i na interferirajući ion. Međutim, interferirajući ioni često su diskriminirani i takva pretpostavljena ravnoteža se ne postiže, pa elektroda ne pokazuje nernstovsku osjetljivost na interferente. Dapače, Umezawa i suradnici istaknuli su da je čak poželjno da membrana diskriminira interferirajuće ione do te mjere da nema odziva na promjenu njihova aktiviteta, te da je zahtjev za nernstovskim odzivom na sve prisutne ione koji zahtijeva Nikolski-Eisenmanova jednadžba zapravo paradoks [6,32,35].

Vrlo mali broj ion selektivnih elektroda pokazuje nernstovski odziv prema svim ionima od interesa. Ukoliko je interferirajući ion jako diskriminiran, odziv elektrode prema interferentu određen je granicom detekcije za taj ion. Najčešći razlog nenernstovskog odziva prema interferentu je prisutnost primarnog iona koji se natječe s interferentom. Ako je interferent dovoljno diskriminiran, dolazi samo do djelomične izmjene iona, ne postiže se potpuna zamjena primarnog iona interferentom i rezultat je nenernstovski odziv na interferent. Kao posljedica, izračunati koeficijenti selektivnosti su pristrani (eng. *biased*) i veći od stvarnih te ukazuju na veću osjetljivost na interferentni ion od stvarne [6,30].



Slika 9. Metode određivanja koeficijenta selektivnosti pod idealnim (A) i neidealnim (B,C) uvjetima. Pune linije prikazuju odziv ISE na primarni ion, dok iscrtane i točkaste linije prikazuju odziv na interferentne ione. U slučaju (B) pristranost uzrokuje donja granica detekcije, dok je u slučaju (C) izvor pristranosti gornja granica detekcije [30].

2.5.6.1. Metoda odvojenih otopina

Metoda odvojenih otopina (eng. *separate solution method*, SSM) uključuje mjerenje naponskog odziva ion selektivne elektrode u dvije odvojene otopine, od kojih svaka sadrži sol samo jednog (primarnog ili interferentnog) iona koji određuje naponski odziv [6].

Prema IUPAC-ovoj preporuci [26], koeficijent selektivnosti putem metode odvojenih otopina može se odrediti na dva načina. Ako se određuje prema izmjerenoj EMF pri jednakim vrijednostima aktiviteta iona ($a_I = a_J$), koeficijent selektivnosti računa se prema jednadžbi:

$$\log K_{I,J}^{pot} = \frac{(E_J - E_I)z_I F}{2,303 RT} + \left(1 - \frac{z_I}{z_J}\right) \ln a_I$$

Ako se koeficijent selektivnosti određuje pri jednakim vrijednostima potencijala ($E_I = E_J$), koeficijent selektivnosti određuje se prema jednažbi:

$$K_{I,J}^{pot} = \frac{a_I}{a_J^{z_I/z_J}}$$

Da bi se izbjeglo izračunavanje pristranih koeficijenata selektivnosti, predloženo je nekoliko modifikacija metode odvojenih otopina [29,30,34,35]. Bakker je predložio određivanje nepristranih koeficijenata selektivnosti na način da se elektroda prije mjerenja baždarne krivulje kondicionira u otopini interferentnog iona, bez da dolazi u doticaj s primarnim ionom. Tako membrana sadrži samo interferirajuće ione i izbjegava se utjecaj primarnih iona na odziv, te se, uz uvjet da je odziv elektrode na promjenu aktiviteta nernstovski, mogu odrediti nepristrani koeficijenti selektivnosti. Ako i tada elektroda ne daje nernstovski odziv na interferentni ion, preporuča se prikazati kalibracijsku krivulju jer se eventualno određeni koeficijent selektivnosti može smatrati samo maksimalnom vrijednošću [29,30,35].

2.5.6.2. Metoda miješanih otopina

Prema IUPAC-ovoj preporuci [26], koeficijent selektivnosti putem metode miješanih otopina (eng. *fixed interference method*, FIM) određuje se prema jednažbi:

$$K_{I,J}^{pot} = \frac{a_I}{a_J^{z_I/z_J}}$$

Gornji izraz naizgled je identičan izrazu za određivanje koeficijenta metodom odvojenih otopina pri ($E_I = E_J$), ali se razlikuju po aktivitetima koji se određuju i uvrštavaju u izraz. Za određivanje metodom miješanih otopina, a_I predstavlja granicu detekcije određenu baždarenjem ion selektivne elektrode otopinama primarnog iona uz konstantnu koncentraciju interferenta (a_I).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

Tablica 1. Popis kemikalija korištenih u radu.

| Naziv | Proizvođač |
|---------------------------------|---|
| amonijev klorid | Kemika d.d., Zagreb |
| kalijev klorid | Kemika d.d., Zagreb |
| natrijev klorid | Kemika d.d., Zagreb |
| kalcijev klorid | Kemika d.d., Zagreb |
| magnezijev klorid heksahidrat | Kemika d.d., Zagreb |
| etilen-glikol | Sigma-Aldrich AG, Švicarska |
| etanol apsolutni | Gram-mol d.o.o., Zagreb |
| bis(2-etilheksil) sebacat (DOS) | Sigma-Aldrich AG, Švicarska |
| polivinil-klorid (PVC) | Fluka Chemie AG, Švicarska |
| tetrahidrofuran (THF) | Sigma-Aldrich AG, Švicarska |
| nonaktin | Sigma-Aldrich AG, Švicarska |
| grafen | pripremljen na Institutu Ruđer Bošković |
| Solsperse 20000 | Lubrizol Corp., Ohio |
| Solsperse 12000S | Lubrizol Corp., Ohio |
| srebrna tinta JS-B25HV | NovaCentrix Corp., Texas |

3.2. Aparatura

- ultrazvučna kupelj Elma Transsonic T460/H
- ultrazvučna sonda Bandelin Sonopuls Series 2000.2
- inkjet pisač Gateway s Epson XP600 glavom
- IPL sustav Xenon X1100
- Iskra pH METER MA 5740
- referentna elektroda Ag|AgCl|3M KCl|0,1 M NaNO₃

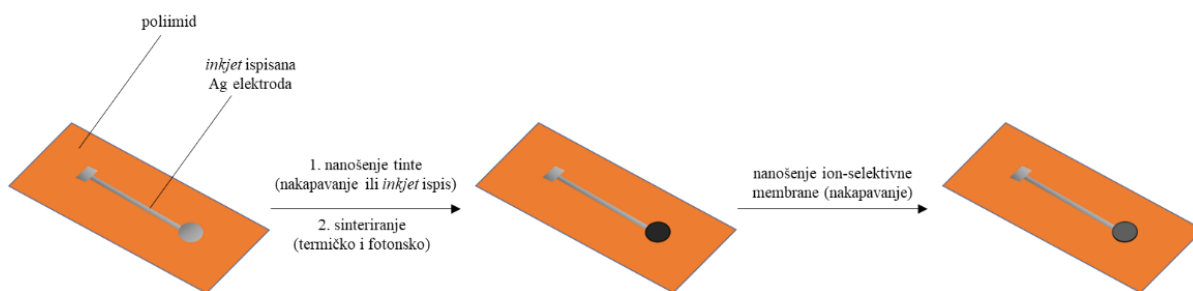
3.3. Priprema čvrstofaznih amonij-selektivnih elektroda

3.3.1. Izrada grafenske tinte za inkjet ispis čvrstog kontakta

Za pripremu grafenske tinte pripravljena je smjesa otapala etanol:voda:etilen-glikol u volumnim udjelima 0,5:0,45;0,05. Navedenoj je smjesi otapala dodano 9,2 μL Solsperse 2000 te je pripravljena smjesa homogenizirana pomoću ultrazvučne sonde u trajanju od 45 s pri 25% amplitude. U smjesu je zatim dodano 1,5 mg sinergista Solsperse 12000S i provedeno je homogeniziranje pri istim uvjetima. Konačno je dodano 49,6 mg praškastog uzorka grafena (20%) stabiliziranog melaminom (80%) za pripremu tinte koncentracije grafena 0,4 mg/mL. Navedeni je sustav homogeniziran primjenom ultrazvučne sonde u trajanju od 10 min pri 25% amplitude.

3.3.2. Ispis i obrada čvrstofazne elektrode

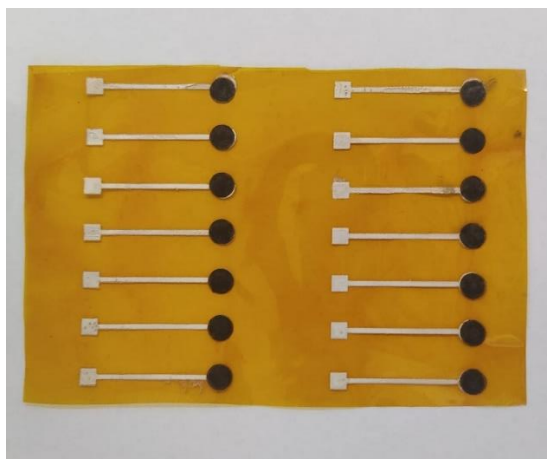
Srebrne planarne elektrode proizvedene su metodom *inkjet* ispisa komercijalne srebrne tinte JS-B25HV proizvođača NovaCentrix na poliimidnu podlogu. Čvrsti kontakt nanesen je *inkjet* ispisom pripravljene grafenske tinte u 50 slojeva. Nakon ispisa elektrode su sinterirane termički pri 300 °C u trajanju od 1 sat, i fotonski uređajem Xenon X1100 primjenom pulsirajuće svjetlosti visokog intenziteta (Intense pulsed light, IPL). Uvjeti fotonskog sinteriranja bili su 2500 V, 700 J i primijenjen je jedan puls.



Slika 10. Izrada *inkjet* ispisanih ion selektivnih elektroda s čvrstim pretvornikom.



Slika 11. *Inkjet* ispisana srebrna elektroda, prije daljnje obrade.



Slika 12. Elektrode s *inkjet* ispisanim čvrstim kontaktom, nakon toplinskog i fotonskog sinteriranja.

3.3.3. Priprema i nanošenje otopine polimerne ion selektivne membrane

Sastav otopine ion selektivne membrane u 3 mL tetrahidrofurana (THF) čini 1% ionofora nonaktina, 32,5% polimerne matrice PVC te 66,5% omekšavala DOS. Otopina je pripremljena otapanjem 3 mg nonaktina, 96,2 mg PVC i 220 μL DOS u 3 mL THF. Prvo je u THF ultrazvučno otopljen PVC, a zatim su dodani DOS i nonaktin koji su također ultrazvučno dispergirani. Pripremljeni membranski koktel nanesen je na ispisane čvrstofazne elektrode nakapavanjem 4 obroka po 30 μL na površinu elektrode. Nakon sušenja nakapane membrane elektrode su kondicionirane u otopinama koncentracije 10^{-2} M. Ovisno o provedenom eksperimentu, elektrode su kondicionirane u otopinama primarnog iona (NH_4Cl), interferenta ili otopini primarnog iona s konstantnom koncentracijom interferenta (10^{-3} M).



Slika 13. *Inkjet* ispisana elektroda s čvrstim kontaktom i amonij-selektivnom membranom.

3.4. Određivanje analitičkih značajki čvrstofazne amonij-selektivne elektrode

3.4.1. Priprema standardnih otopina

Za određivanje osjetljivosti, područja linearnosti, granice detekcije, vremena odziva i stabilnosti korištene su otopine amonijeva klorida. Pripremljena je otopina amonijeva klorida množinske koncentracije 10^{-1} M otapanjem 0,5349 g NH_4Cl u deioniziranoj vodi. Slijedila je priprema otopina koncentracija $10^{-2} - 10^{-8}$ M decimalnim razrjeđenjem deioniziranom vodom.

Za određivanje stabilnosti odziva elektrode testom na vodeni sloj korištene su otopine amonijeva klorida (10^{-1} M) i natrijeva klorida (10^{-1} M). Pripremljena amonij-selektivna elektroda kondicionirana je 3 sata u otopini amonijeva klorida koncentracije 10^{-2} M. Test na vodeni sloj proveden je mjerenjem potencijala amonij-selektivne elektrode u otopini 10^{-1} M NH_4Cl u trajanju od 2 sata, zatim u otopini 10^{-1} M NaCl u trajanju od 2 sata i ponovno u otopini 10^{-1} M NH_4Cl u trajanju od minimalno 2 sata. Test je proveden mjerenjem odziva amonij-selektivne elektrode sa i bez čvrstog kontakta.

Za određivanje koeficijenta selektivnosti metodom odvojenih otopina pripremljene su otopine interferenata (KCl , NaCl , CaCl_2 i MgCl_2) množinske koncentracije 10^{-1} M. Decimalnim su razrjeđenjem deioniziranom vodom pripremljene otopine interferenata u rasponu koncentracija $10^{-2} - 10^{-8}$ M.

Za određivanje koeficijenta selektivnosti metodom miješanih otopina pripremljene su otopine interferenata (KCl , NaCl , CaCl_2 i MgCl_2) množinske koncentracije 10^{-3} M. Za pripremu otopina primarnog iona s konstantnom koncentracijom interferenta pripremljena je 10^{-1} M otopina NH_4Cl otapanjem 0,5349 g NH_4Cl u 10^{-3} M otopini interferenta. Otopine koncentracija $10^{-2} - 10^{-8}$ M pripremljene su decimalnim razrjeđenjem početne otopine 10^{-3} M otopinom interferenta.

Za sve rezultate mjerenja koncentracije su korigirane koeficijentom aktiviteta odgovarajućih iona putem proširene Debye-Hückelove jednadžbe:

$$\log \gamma_i = -\frac{A|z_+z_i|\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + CI$$

3.4.2. Potenciometrijska mjerenja

Potenciometrijska mjerenja provedena su pomoću uređaja Iskra pH METER MA 5740. Prije mjerenja elektroda je isprana u deioniziranoj vodi u dva obroka od 10 min te je praćen potencijal do stabilizacije u deioniziranoj vodi. Nakon stabilizacije, amonij-selektivna elektroda baždarena je mjerenjem potencijala prema referentnoj elektrodi u standardnim otopinama NH_4Cl u rasponu koncentracija $10^{-1} - 10^{-8}$ M. Istovremeno je primjenom digitalnog multimetra provedeno mjerenje potencijala ion selektivne elektrode u vremenu, takozvano dinamičko mjerenje. Za svaku pojedinu elektrodu baždarna krivulja određena je tri puta, a između mjerenja elektrode su isprane deioniziranom vodom u trajanju od 10 min. Pri svakoj koncentraciji potencijal je mjeren u razdoblju od 5 min.

Mjerenja za određivanje selektivnosti provedena su istim postupkom kao i baždarenje u standardnim otopinama NH_4Cl , ali su za baždarenje korištene otopine interferenata u slučaju metode odvojenih otopina, ili otopine NH_4Cl s konstantnom koncentracijom interferenta u slučaju metode miješanih otopina. Da bi se izbjeglo određivanje pristranih koeficijenata selektivnosti, elektrode su za metodu odvojenih otopina kondicionirane 3 sata u otopini interferenta koncentracije 10^{-2} M. Za metodu miješanih otopina, mjerenju je prethodilo kondicioniranje amonij-selektivnih elektroda u otopini primarnog iona koncentracije 10^{-2} M s konstantnom koncentracijom interferenta (10^{-3} M) u trajanju od 3 sata.

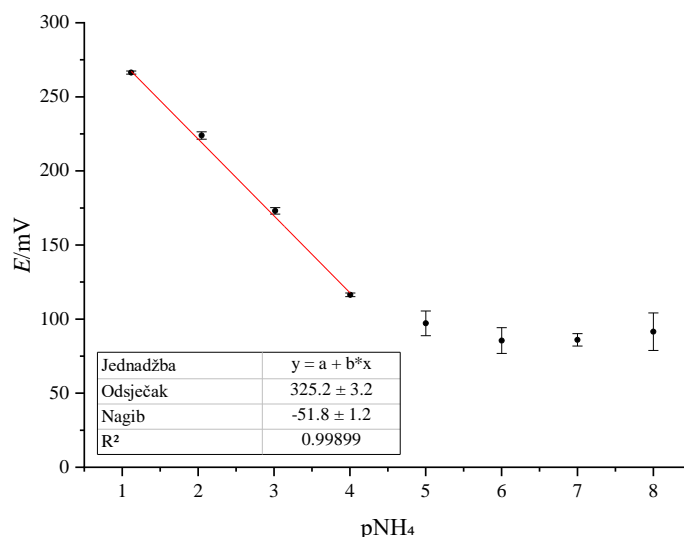
Reverzibilnost u linearnom području ispitana je snimanjem histereze, odnosno dinamičke krivulje potencijala u vremenu tijekom potenciometrijskog mjerenja odziva amonij-selektivne elektrode od koncentracije 10^{-4} M NH_4Cl do 10^{-1} M i u obrnutom smjeru do 10^{-4} M, s dva ponavljanja. Mjerenje potencijala u svakoj koncentraciji provedeno je u trajanju od 5 minuta.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Određivanje analitičkih značajki čvrstofazne amonij-selektivne elektrode

4.1.1. Osjetljivost, granica detekcije i područje linearnosti

Na slici 14. prikazana je baždarna krivulja za amonij-selektivnu elektrodu u čistim standardnim otopinama amonijeva klorida u rasponu koncentracija $10^{-1} - 10^{-8}$ M.



Slika 14. Baždarna krivulja čvrstofazne amonij-selektivne elektrode u otopinama NH_4Cl .

Linearno područje ovisnosti elektromotorne sile o aktivitetu NH_4^+ iona javlja se u području pNH_4 vrijednosti 1 – 4. U odnosu na uobičajeno linearno područje karakteristično za potenciometrijske senzore (5 – 7 redova veličine), linearno područje koje pokazuje pripremljena elektroda je relativno usko, ali i dalje zadovoljavajuće [6]. Preciznost mjerenja izražena je pomoću standardne devijacije i relativne standardne devijacije izmjenjenog potencijala u linearnom području u tablici 2. Mjerenje potencijala u svakoj koncentraciji ponovljeno je 3 puta. U svim slučajevima standardno odstupanje u linearnom području manje je od 2,5 mV, što je zadovoljavajuće za primjenu izrađene elektrode.

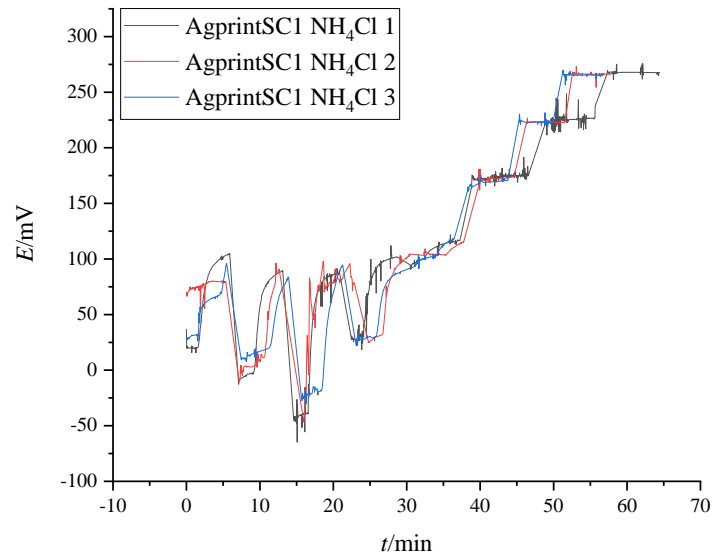
Tablica 2. Ponovljivost mjerenja u linearnom području.

| $c/\text{mol dm}^{-3}$ | pNH_4 | E_{sr}/mV | σ/mV | RSD/% |
|------------------------|----------------|--------------------|--------------------|-------|
| 10^{-1} | 1,118 | 266,4 | 1,1 | 0,4 |
| 10^{-2} | 2,046 | 223,9 | 2,5 | 1,1 |
| 10^{-3} | 3,016 | 173,0 | 2,2 | 1,3 |
| 10^{-4} | 4,005 | 116,4 | 1,2 | 1,0 |

Nagib baždarnog pravca u linearnom području iznosi $51,8 \pm 1,2$ mV/dec, što je niže od idealnog nernstovskog nagiba od 59,2 mV/dec. S obzirom da je za izradu membrane korištena otopina koja u sastavu ne sadrži lipofilni ion, koji je inače nužan za osiguravanje nernstovskog odziva, činjenica da pripremljena amonij-selektivna elektroda ima odziv blizak nernstovskom (iako nešto niži od idealnog) je obećavajuća. Nedostatak lipofilne soli nadomjestile su anionske nečistoće u polimernoj membrani dajući ion selektivnoj membrani kation izmjenjivačka svojstva [6]. Također, usporedbom dobivenih rezultata s amonij-selektivnim elektrodama slične izrade može se ustanoviti da je osjetljivost pripremljene elektrode zadovoljavajuća [36]. Donja granica detekcije određena je kao sjecište produžetka kalibracijskog pravca u linearnom području i pravca koji opisuje linearno područje pri niskim koncentracijama ($10^{-6} - 10^{-7}$ M). Budući da je vidljivo da se pri koncentraciji 10^{-5} M javlja (nenernstovski) odziv na NH_4^+ ione, ova koncentracija nije uzeta u obzir za povlačenje pravca pri niskim koncentracijama jer se nalazi iznad ili vrlo blizu granice detekcije, te bi njezino uključivanje dalo veću pogrešku (slika 6. desno). Također, neuobičajeno odstupanje pri koncentraciji 10^{-8} M najvjerojatnije je posljedica ispuštanja NH_4^+ iona iz same membrane tijekom baždarenja, te je aktivitet NH_4^+ iona veći uz samu membranu nego u masi otopine u kojoj bi trebalo odrediti stvaran aktivitet NH_4^+ iona. Stoga se ni ta koncentracija nije uzela u obzir pri povlačenju pravca kroz područje niskih koncentracija jer bi i takvo povlačenje dalo znatniju pogrešku pri određivanju granice detekcije. Donja granica detekcije dobivena u sjecištu dvaju pravaca iznosi $19,7 \mu\text{M}$.

4.1.2. Vrijeme odziva i stabilnost

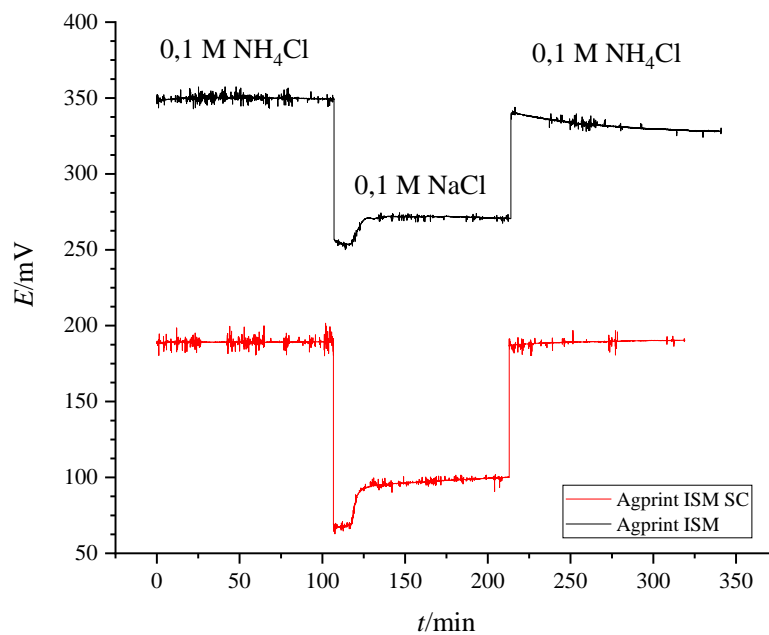
Na slici 15. prikazan je rezultat dinamičkog mjerenja potencijala tijekom baždarenja iste amonij-selektivne elektrode kao i kod slike 14. Prikazani šumovi u odzivu posljedica su osjetljivosti mjernog instrumenta na vanjske podražaje, a ne nestabilnosti same ion selektivne elektrode (isto vrijedi i za rezultat testa na vodeni sloj). U odsutnosti vanjskih utjecaja, ion selektivna elektroda pokazuje vrlo stabilan odziv.



Slika 15. Dinamički odziv amonij-selektivne elektrode tijekom baždarenja u otopinama NH_4Cl .

Prosječno vrijeme odziva pri koncentraciji 10^{-2} M iznosi približno 1 min, a određeno je kao razlika vremena u kojem je došlo do promjene aktiviteta iona u otopini, i prvog trenutka kada je odziv elektrode postao stabilan.

Na slici 16. prikazan je rezultat testa na vodeni sloj provedenoga na amonij-selektivnoj čvrstofaznoj elektrodi bez čvrstog kontakta (Agprint ISM) i sa čvrstim kontaktom (Agprint ISM SC).



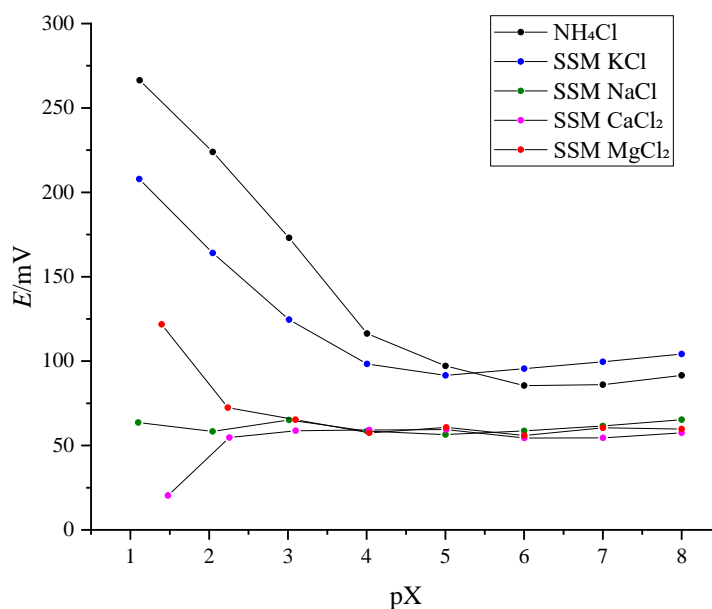
Slika 16. Rezultat provedenog testa na vodeni sloj.

Zbog relativno dugog vremena odziva u otopini interferenta (NaCl) naizgled se čini da se u oba slučaja stvorio vodeni sloj između membrane i čvrstog kontakta/supstrata elektrode. Međutim, odziv u otopinama primarnog iona (NH₄Cl) znatno je stabilniji kada je prisutan čvrsti kontakt, dok u njegovoj odsutnosti dolazi do znatnog zanosa potencijala, osobito u posljednjem dijelu ispitivanja kada se prati odziv elektrode u otopini NH₄Cl nakon izlaganja otopini interferenta. Ovakav rezultat ukazuje da je čvrsti kontakt ispunio svoju osnovnu zadaću i da doprinosi stabilnosti odziva čvrstofazne amonij-selektivne elektrode, te da je dovoljno hidrofoban da uspori stvaranje vodenog sloja ispod ion selektivne membrane.

4.1.3. Selektivnost

4.1.3.1. Metoda odvojenih otopina

Na slici 17. prikazane su baždarne krivulje dobivene mjerenjem potencijala metodom odvojenih otopina. Dobiveni odziv je ovisnost potencijala o aktivitetu iona interferenta, bez prethodne izloženosti primarnom NH₄⁺ kako bi se mogao odrediti nepristrani (eng. *unbiased*) koeficijent selektivnosti. U tablici 3. sumirane su analitičke karakteristike amonij-selektivnih elektroda dobivene mjerenjem potencijala metodom odvojenih otopina.

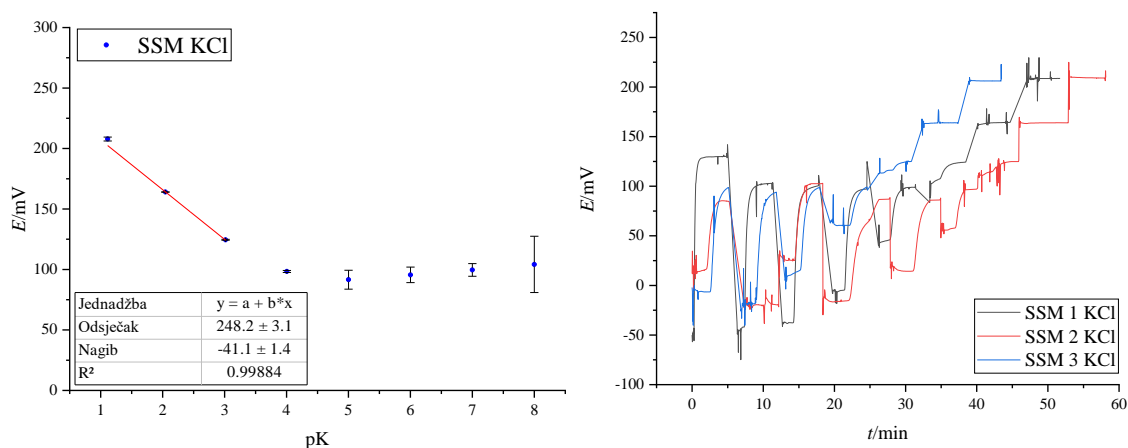


Slika 17. Baždarne krivulje amonij-selektivne elektrode dobivene primjenom metode odvojenih otopina.

Tablica 3. Analitičke karakteristike amonij-selektivne elektrode u otopinama interferenata J (metoda odvojenih otopina).

| | nagib/ mV dec^{-1} | odsječak/mV | R^2 | LR | LOD/ μM | $\log K_{\text{NH}_4^+, J}^{\text{pot}}$ |
|------------------------|-----------------------------|-----------------|--------|----|--------------------|--|
| NH_4Cl | $-51,8 \pm 1,2$ | $325,2 \pm 3,2$ | 0,9990 | 4 | 19,7 | / |
| KCl | $-41,1 \pm 1,4$ | $248,2 \pm 3,1$ | 0,9998 | 3 | 226,5 | -1,03 |
| NaCl | - | - | - | - | - | -2,85 |
| CaCl_2 | - | - | - | - | - | -3,93 |
| MgCl_2 | -58,8 | 203,9 | 1 | 2 | 2741,8 | -3,63 |

Na slici 18. prikazan je odziv amonij-selektivne elektrode na čiste otopine KCl i pripadajuće dinamičko mjerenje potencijala.



Slika 18. Kalibracijska krivulja (lijevo) i dinamički odziv amonij-selektivne elektrode snimljen metodom odvojenih otopina za određivanje koeficijenta selektivnosti $K_{\text{NH}_4^+, \text{K}^+}^{\text{pot}}$.

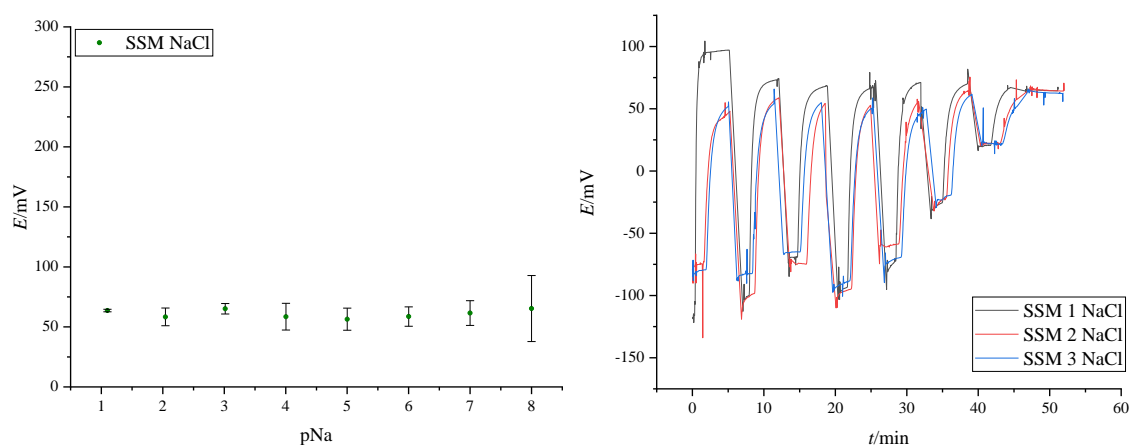
Usporedbom dobivenih rezultata mjerenja u čistim otopinama KCl s rezultatima u otopinama samo primarnog NH_4^+ iona može se zaključiti da je amonij-selektivna elektroda zamjetno manje osjetljiva na prisutnost K^+ iona, a granica detekcije se povećala nešto više od 10 puta. Takva promjena u skladu je sa selektivnošću membrane, jer izračunati koeficijent selektivnosti prema metodi odvojenih otopina u koncentraciji 10^{-2} M iznosi $\log K_{\text{NH}_4^+, \text{K}^+}^{\text{pot}} = -1,03$. Dobivena vrijednost, iako ukazuje na veću selektivnost na NH_4^+ ion, relativno je mala. Da bi se postigla prihvatljiva greška od 1%, omjer koncentracija NH_4^+ iona i K^+ iona treba biti:

$$\frac{c_{\text{NH}_4^+}}{c_{\text{K}^+}} > 100 K_{\text{NH}_4^+, \text{K}^+}^{\text{pot}} \approx 9,33$$

To znači da bi se za ciljanu koncentraciju NH_4^+ iona od 10^{-2} M mogla tolerirati koncentracija K^+ iona do približno $1,1 \cdot 10^{-3}$ M [37].

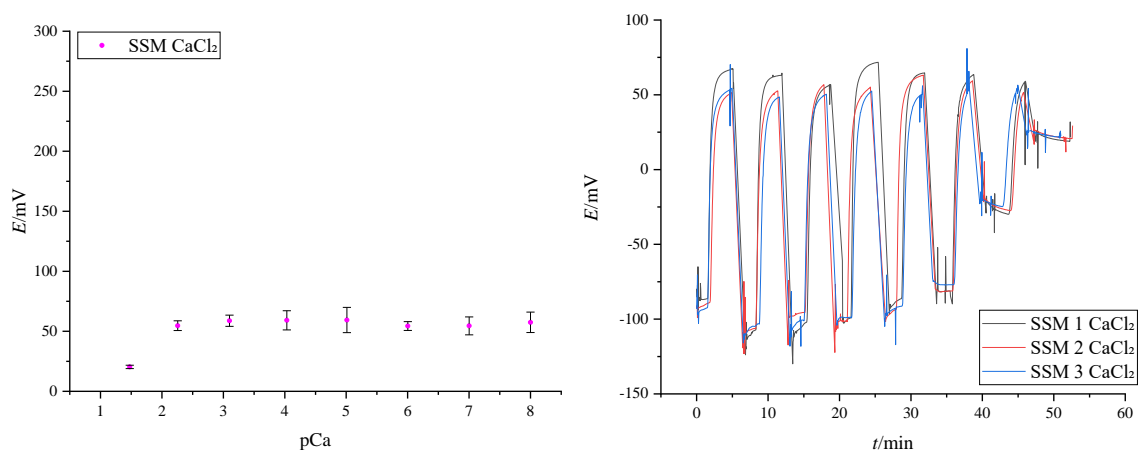
Rezultat dinamičkog mjerenja potencijala ukazuje na relativno stabilnu i brzu uspostavu potencijala tijekom baždarenja, te je u oba prikaza vidljivo da se radi o ponovljivom odzivu. Može se stoga zaključiti i da K^+ ion nije diskriminiran, nego može biti potencijal određujući.

Na slici 19. prikazan je odziv amonij-selektivne elektrode na čiste otopine NaCl i pripadajuće dinamičko mjerenje potencijala. Za razliku od K^+ iona, amonij-selektivna elektroda uopće ne daje odziv na promjenu aktiviteta Na^+ iona. To je u jednu ruku dobro, jer je poželjno da ion selektivna elektroda bude što selektivnija na primarni ion i da ne daje odziv na druge ione, ali i loše jer je jedan od zahtijeva za određivanje koeficijenata selektivnosti metodom odvojenih otopina da interferent ima nernstovski odziv, odnosno da je potencijal određujući. U tom slučaju preporuča se prikazati kalibracijski pravac, a koeficijent selektivnosti trebao bi se izračunati pri maksimalnoj mogućoj koncentraciji interferentnog iona. Također, ovako izračunat koeficijent selektivnosti ima veću vrijednost od stvarne i treba se smatrati maksimalnom vrijednošću za $\log K_{\text{NH}_4^+, \text{Na}^+}^{\text{pot}}$. Kako bi se mogli usporediti s literaturnim vrijednostima, svi $\log K_{\text{NH}_4^+, \text{J}}^{\text{pot}}$, pa tako i $\log K_{\text{NH}_4^+, \text{Na}^+}^{\text{pot}}$, izračunati su pri koncentraciji 10^{-2} M. S obzirom da odziva nema, ne mogu se pravilno odrediti ni analitičke značajke amonij-selektivne elektrode u otopinama NaCl.



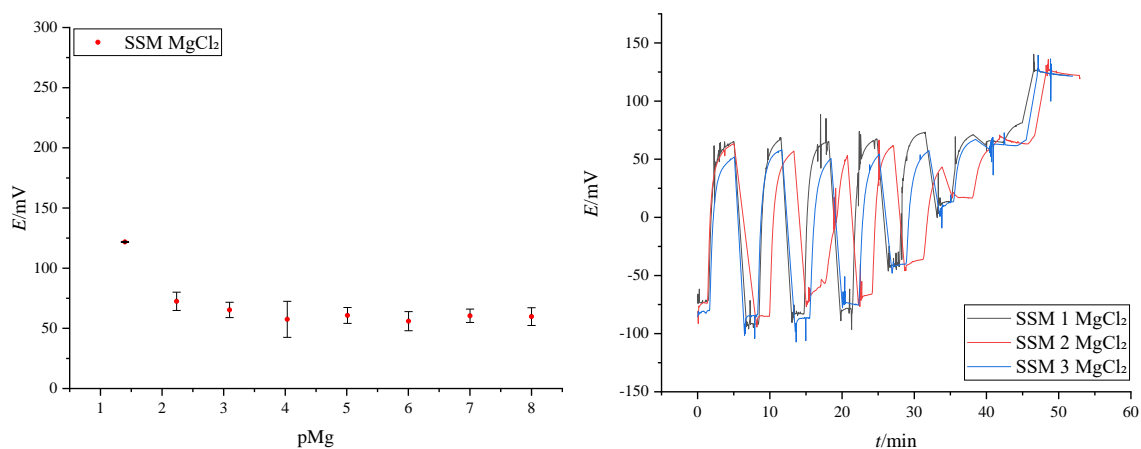
Slika 19. Kalibracijska krivulja (lijevo) i dinamički odziv amonij-selektivne elektrode snimljen metodom odvojenih otopina za određivanje koeficijenta selektivnosti $K_{\text{NH}_4^+, \text{Na}^+}^{\text{pot}}$.

Slično ponašanje pokazuje i odziv elektrode na aktivitet iona Ca^{2+} iona (slika 20.). Međutim, pri višim koncentracijama javlja se nova pojava – nakon što odziva gotovo ni nema do koncentracije 10^{-2} M, pri najvišoj koncentraciji Ca^{2+} iona (10^{-1} M) dolazi do odziva u suprotnom smjeru. Ovakav odziv upućuje na gubitak permselektivnosti membrane uslijed koekstrakcije aniona u membranu [6]. S obzirom da je aktivitet kloridnih iona dvostruko veći od aktiviteta Ca^{2+} iona, ova pojava nije iznenađujuća.



Slika 20. Kalibracijska krivulja (lijevo) i dinamički odziv amonij-selektivne elektrode snimljen metodom odvojenih otopina za određivanje koeficijenta selektivnosti $K_{\text{NH}_4^+, \text{Ca}^{2+}}^{\text{pot}}$.

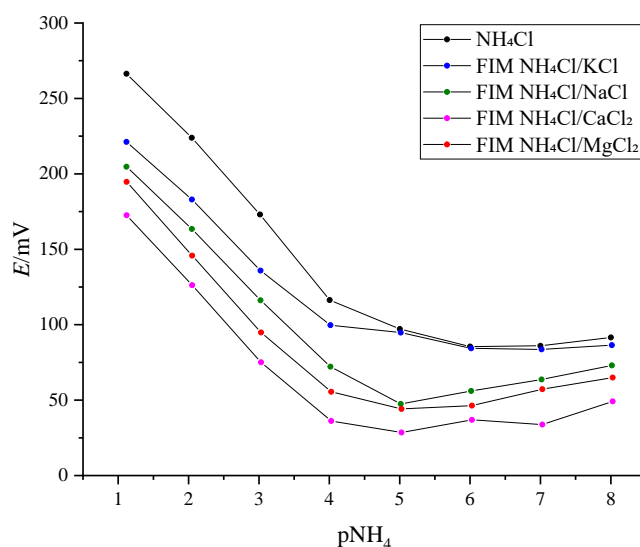
Znatno veći aktivitet kloridnih iona u odnosu na kationski interferent javlja se i kod otopina MgCl_2 (slika 21.). Međutim, umjesto gubitka permselektivnosti i obrtanja smjera baždarnog pravca, kod Mg^{2+} iona dolazi do supernernstovskog odziva pri visokim koncentracijama (promjena potencijala od 58,8 mV za skok s 10^{-2} M na 10^{-1} M CaCl_2).



Slika 21. Kalibracijska krivulja (lijevo) i dinamički odziv amonij-selektivne elektrode snimljen metodom odvojenih otopina za određivanje koeficijenta selektivnosti $K_{\text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}}^{\text{pot}}$.

4.1.3.2. Metoda miješanih otopina

Na slici 22. prikazane su baždarne krivulje dobivene mjerenjem potencijala metodom miješanih otopina. Dobiveni odziv je ovisnost potencijala o aktivitetu primarnog iona, uz konstantnu koncentraciju interferentnog iona (10^{-3} M). U tablici 4. sumirane su analitičke karakteristike amonij-selektivnih elektroda dobivene mjerenjem potencijala metodom miješanih otopina.



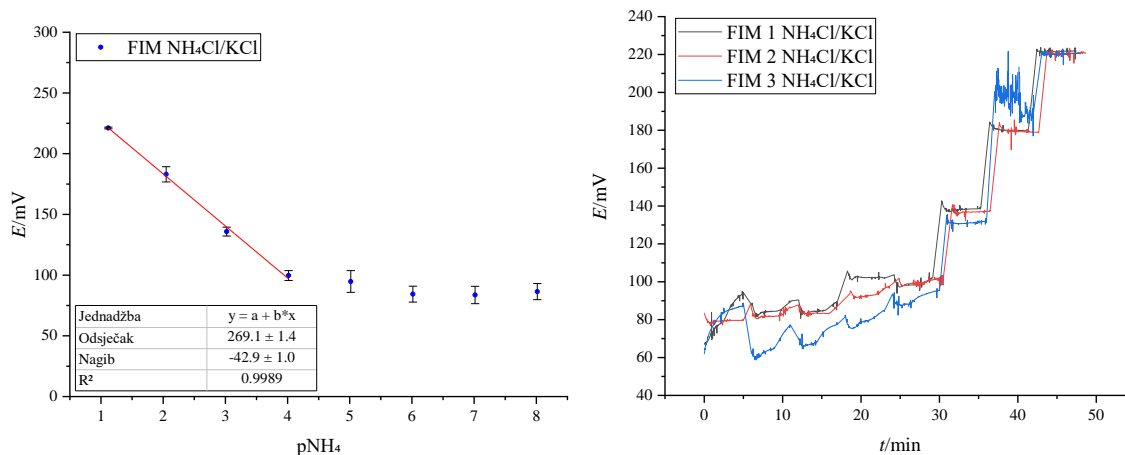
Slika 22. Baždarne krivulje amonij-selektivne elektrode dobivene primjenom metode miješanih otopina.

Tablica 4. Analitičke karakteristike amonij-selektivne elektrode u otopinama interferenata *J* (metoda miješanih otopina).

| | nagib/ mV dec ⁻¹ | odsječak/mV | R ² | LR | LOD/μM | logK _{NH₄⁺J^{pot}} |
|--------------------|-----------------------------|-------------|----------------|----|--------|---|
| NH ₄ Cl | -51,8 ± 1,2 | 325,2 ± 3,2 | 0,9990 | 4 | 19,7 | / |
| KCl | -42,9 ± 1,0 | 269,1 ± 1,4 | 0,9989 | 4 | 43,4 | -1,36 |
| NaCl | -45,2 ± 1,0 | 256,0 ± 2,0 | 0,9990 | 4 | 21,2 | -1,67 |
| CaCl ₂ | -50,5 ± 0,8 | 229,2 ± 1,4 | 0,9997 | 3 | 11,5 | -2,44 |
| MgCl ₂ | -52,3 ± 0,1 | 253,2 ± 0,2 | 0,9999 | 3 | 12,0 | -2,42 |

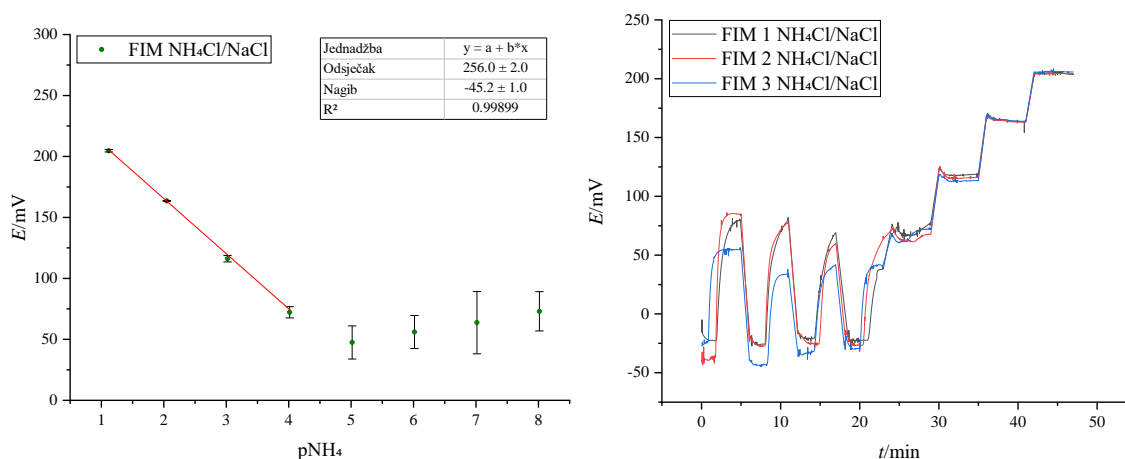
Slika 23. prikazuje odziv amonij-selektivne elektrode na promjenu aktiviteta amonijevih iona uz konstantnu prisutnost KCl-a. Pad nagiba, kao i povećanje granice detekcije, potvrđuju interferirajuće djelovanje K⁺ iona koje se moglo zamijetiti i iz rezultata metode odvojenih otopina. Dobiveni $\log K_{NH_4^+,K^+}^{pot} = -1,36$ ima nešto manju vrijednost od $\log K_{NH_4^+,K^+}^{pot}$ dobivenog

metodom odvojenih otopina, što i nije neobično jer je kod metode miješanih otopina prisutan i NH_4^+ , koji je primarni potencijal određujući ion u sustavu. Općenito, zbog sličnog radijusa iona NH_4^+ i K^+ , za očekivati je da će jedan drugome biti donekle interferirajući.



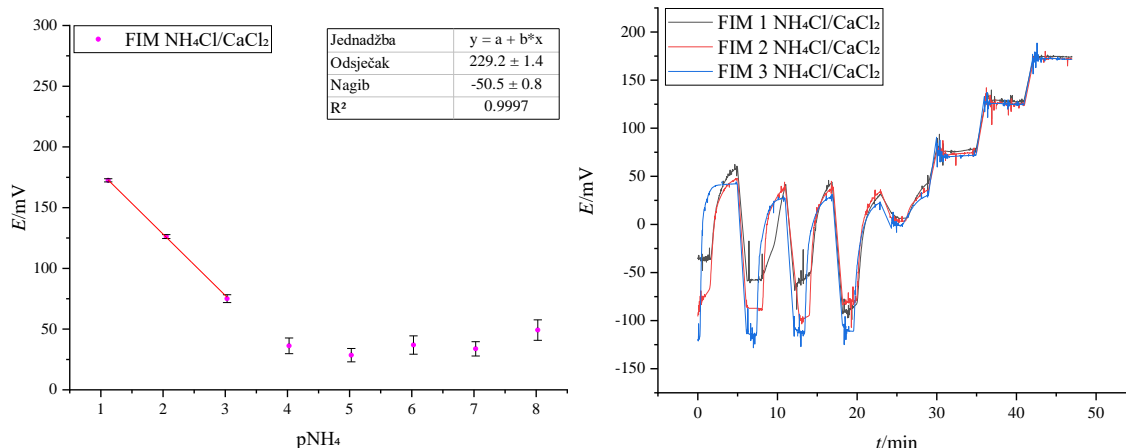
Slika 23. Kalibracijska krivulja (lijevo) i dinamički odziv amonij-selektivne elektrode snimljen metodom miješanih otopina za određivanje koeficijenta selektivnosti $K_{\text{NH}_4^+, \text{K}^+}^{pot}$.

Za razliku od metode odvojenih otopina, metoda miješanih otopina pokazuje i moguće interferirajuće djelovanje Na^+ iona (slika 24.). Pad osjetljivosti i povećanje granice detekcije amonij-selektivne elektrode nešto je manje izražen nego kod konstantne prisutnosti K^+ iona, ali je iznenađujuće s obzirom na potpuni izostanak odziva kod metode odvojenih otopina.

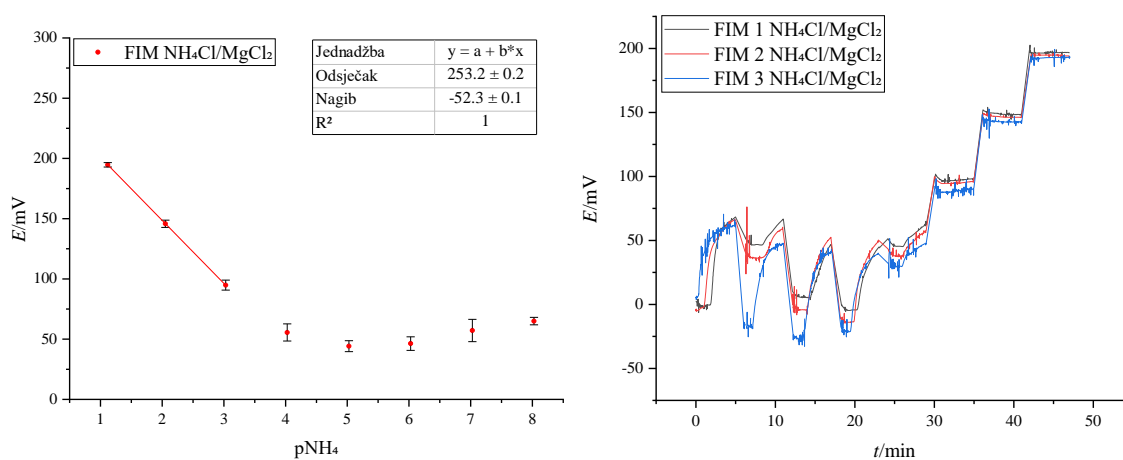


Slika 24. Kalibracijska krivulja (lijevo) i dinamički odziv amonij-selektivne elektrode snimljen metodom miješanih otopina za određivanje koeficijenta selektivnosti $K_{\text{NH}_4^+, \text{Na}^+}^{pot}$.

Kod dvovalentnih iona interferenata, Ca^{2+} (slika 25.) i Mg^{2+} (slika 26.), osjetljivost je znatno bliža vrijednosti koju amonij-selektivna elektroda pokazuje u odsutnosti interferenata, ali se zato sužava linearno područje. Također, iznenađujuća posljedica konstantne prisutnosti navedenih iona je niža granica detekcije, koja je vjerojatno uzrok većoj vrijednosti $\log K_{\text{NH}_4^+, \text{Ca}^{2+}}^{\text{pot}}$ i $\log K_{\text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}}^{\text{pot}}$.



Slika 25. Kalibracijska krivulja (lijevo) i dinamički odziv amonij-selektivne elektrode snimljen metodom miješanih otopina za određivanje koeficijenta selektivnosti $K_{\text{NH}_4^+, \text{Ca}^{2+}}^{\text{pot}}$.



Slika 26. Kalibracijska krivulja (lijevo) i dinamički odziv amonij-selektivne elektrode snimljen metodom miješanih otopina za određivanje koeficijenta selektivnosti $K_{\text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}}^{\text{pot}}$.

U rezultatima dinamičkih mjerenja uz konstantnu prisutnost Na^+ , Ca^{2+} te Mg^{2+} iona vidi se da su mjerenja vrlo ponovljiva te da se u linearnom području uspostavljaju vrlo stabilni odzivi potencijala. Jedino se kod kalija jasno vidi narušavanje takvog ponašanja, što je još jedna potvrda da, od svih ispitanih iona, kalij najviše interferira i narušava funkcionalnost amonij-selektivne elektrode, odnosno mogućnost selektivnog određivanja aktiviteta primarnog NH_4^+ .

4.1.3.3. Usporedba izračunatih koeficijenata selektivnosti s literaturnim vrijednostima

Koeficijenti selektivnosti izračunati pomoću rezultata mjerenja metodom odvojenih otopina i metodom miješanih otopina dani su u tablici 5. i uspoređeni s literaturnim vrijednostima. Koeficijenti koje su objavili Umezawa i suradnici sastavni su dio IUPAC-ovog tehničkog izvještaja [34] i izračunati su pri koncentraciji 10^{-2} M, s nešto drukčijim sastavom membrane u usporedbi s ovim radom. Ivanišević i suradnici odredili su koeficijente selektivnosti prema obje metode, usporedili ih s rezultatima određenima za druge srodne senzore, te su koristili membranu sličnog sastava [38]. Athavale i suradnici odredili su koeficijente selektivnosti prema metodi odvojenih otopina, ali je upotrijebljena ion selektivna membrana imala znatno drukčiji sastav – uz dodatak lipofilne soli (NaTFPB), membrana je sadržavala i MWCNT i blok polimer Pluronic 127 [39]. Novell i suradnici koristili su metodu miješanih otopina s membranom istog sastava kao u ovom radu, ali je koncentracija interferenta u otopinama amonijeva klorida bila 10^{-2} M [40].

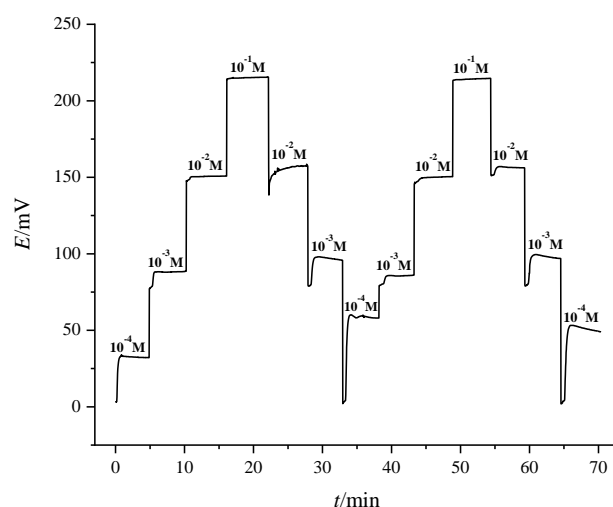
Tablica 5. Usporedba izračunatih i literaturnih vrijednosti koeficijenata selektivnosti.

| $\log K_{NH_4^+J}^{pot}$ | SSM (ovaj rad) | Ivanišević (SSM) [38] | Umezawa (SSM) [34] | Athavale (SSM) [39] | FIM (ovaj rad) | Ivanišević (FIM) [38] | Novell (FIM) [40] |
|--------------------------|----------------|-----------------------|--------------------|---------------------|----------------|-----------------------|-------------------|
| KCl | -1,03 | -0,86 | -0,68 | -0,88 | -1,36 | -1,22 | -1,2 |
| NaCl | -2,85 | -1,83 | -2,28 | -2,89 | -1,67 | -2,47 | -3,0 |
| CaCl ₂ | -3,93 | -3,21 | -2,59 | -4,8 | -2,44 | -3,57 | -4,8 |
| MgCl ₂ | -3,63 | -3,78 | -3,78 | -5,5 | -2,42 | -3,61 | -3,8 |

Iako je iz dobivenih rezultata jasno da kalijev ion ima najviše potencijala da djeluje interferirajuće na odziv amonij-selektivne elektrode, dobivene logaritamske vrijednosti koeficijenata selektivnosti nešto su manje od literaturnih za usporedivu metodu, što bi značilo da je čvrstofazna amonij-selektivna elektroda karakterizirana u ovom radu nešto manje selektivna na kalijeve ione nego što je uobičajeno. S druge strane, natrijevi ioni pokazali su iznenađujuće rezultate, od potpunog izostanka odziva u metodi odvojenih otopina do izraženijeg interferirajućeg djelovanja u metodi miješanih otopina nego što je uobičajeno. Dvovalentni magnezijevi i kalcijevi ioni ne pokazuju znatno izraženo interferirajuće djelovanje.

4.2. Reverzibilnost

Na slici 27. prikazan je rezultat mjerenja histereze odziva amonij-selektivne elektrode u linearnom području (10^{-1} M – 10^{-4} M).



Slika 27. Mjerenje reverzibilnosti inkjet ispisane amonij-selektivne elektrode.

Kada se provodi mjerenje potencijala od niže koncentracije prema višoj (10^{-4} M – 10^{-1} M), vrijednosti potencijala nešto su niže nego kada se provodi u suprotnom smjeru (10^{-1} M – 10^{-4} M). Za koncentracije 10^{-1} M – 10^{-3} M vrijednosti potencijala u pojedinoj koncentraciji su približno 10 mV niže kada se mjeri od nižih koncentracija prema višima, u odnosu na mjerenja u obrnutom smjeru. U koncentraciji 10^{-4} M ta razlika u vrijednostima malo više varira; vrijednost potencijala u toj koncentraciji tijekom drugog mjerenja je oko 20 mV veća od prvog mjerenja, a vrijednost tijekom trećeg mjerenja je za 15 mV veća od prvog te 10 mV manja od drugog mjerenja. Primjetno je i da je potrebno dulje vrijeme da se postigne stabilno očitavanje potencijala u koncentraciji 10^{-4} M u odnosu na koncentracije 10^{-1} M – 10^{-3} M. Ponovljivost mjerenja u pojedinoj koncentraciji tijekom mjerenja reverzibilnosti prikazana je u tablici 6, gdje je n broj mjerenja u određenoj koncentraciji. Vidljivo je da je ponovljivost manja nego pri kalibraciji isključivo od nižih prema višim koncentracijama (tablica 2.), ali je za većinu koncentracija u linearnom području (10^{-1} M – 10^{-3} M) ponovljivost i dalje zadovoljavajuća.

Tablica 6. Ponovljivost mjerenja u linearnom području tijekom mjerenja reverzibilnosti.

| $c/\text{mol dm}^{-3}$ | pNH ₄ | E_{st}/mV | σ/mV | RSD/% | n |
|------------------------|------------------|--------------------|--------------------|-------|-----|
| 10^{-1} | 1,118 | 215,0 | 0,4 | 0,2 | 2 |
| 10^{-2} | 2,046 | 153,8 | 3,7 | 2,4 | 4 |
| 10^{-3} | 3,016 | 91,8 | 5,5 | 6,0 | 4 |
| 10^{-4} | 4,005 | 46,4 | 13,1 | 28,3 | 3 |

5. ZAKLJUČAK

Potenciometrijskim mjerenjima, testom na vodeni sloj i metodama za određivanje koeficijenata selektivnosti određene su analitičke značajke čvrstofazne amonij-selektivne elektrode. Ispitivane elektrode izrađene su *inkjet* ispisom elektrodnog supstrata i čvrstog kontakta, dok je ion selektivna membrana nanosena nakapanjem na ispisanu i obrađenu planarnu elektrodu.

Ispitana čvrstofazna amonij-selektivna elektroda pokazala je osjetljivost nešto manju od idealne ($51,8 \pm 1,2$ mV/dec), ali je dobivena vrijednost u skladu sa sličnim izvedbama čvrstofaznih potenciometrijskih senzora. Linearno područje bez prisutnosti interferenata javlja se u koncentracijskom rasponu od 10^{-4} M do 10^{-1} M NH_4Cl te je određena granica detekcije od $19,7$ μM . Vrijeme odziva je relativno brzo i za koncentraciju 10^{-2} M iznosi približno 1 min. Test na vodeni sloj pokazao je da prisutnost čvrstog kontakta adekvatno stabilizira potencijal elektrode i usporava nastajanje vodenog sloja.

Potenciometrijski koeficijenti selektivnosti određeni su metodom odvojenih otopina i metodom miješanih otopina. U oba slučaja najvećim interferentom pokazali su se kalijevi ioni, dok prisutnost magnezijevih i kalcijevih iona ne narušava znatno odzivne karakteristike ispitane amonij-selektivne elektrode. S druge strane, primjenom metode odvojenih otopina amonij-selektivna elektroda nije pokazala odziv na promjenu aktiviteta natrijevih iona u otopini koja je sadržavala isključivo NaCl, dok su rezultati metode miješanih otopina ukazali na iznenađujuće izraženo interferirajuće djelovanje u odnosu na literaturne vrijednosti.

6. POPIS SIMBOLA

- A – konstanta u proširenoj Debye-Hückelovoj jednadžbi
 a – hidrodinamički promjer iona (Debye-Hückelova jednadžba)
 a_i – aktivitet kemijske vrste i
 B – konstanta u proširenoj Debye-Hückelovoj jednadžbi
 C – empirijski koeficijent u proširenoj Debye-Hückelovoj jednadžbi
CIJ – *continuous inkjet*
CWE – *coated wire* elektroda
DOD – *drop-on-demand*
 E^0 – standardni potencijal
 E_M – membranski potencijal
 E_{PB} – potencijal na granici faza uzorak/membrana
EMF – elektromotorna sila
 F – Faradayeva konstanta
 φ – električni potencijal
FIM – metoda miješanih otopina
 I – ionska jakost
IEC – Međunarodna elektrotehnička komisija
ISE – ion selektivna elektroda
ISM – ion selektivna membrana
ISO – Međunarodna organizacija za normizaciju
IUPAC – Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju
 $K_{I,J}^{pot}$ – koeficijent selektivnosti
LR – linearno područje
LOD – granica detekcije
 μ – kemijski potencijal
MWCNT – višestijene ugljikove nanocjevčice
NaTFPB – natrijev tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borat
 R^2 – koeficijent determinacije
SC – čvrsti kontakt
SSM – metoda odvojenih otopina
 z_i – broj izmijenjenih elektrona
 z_+ , z_- – naboj iona

7. LITERATURA

- [1] Hulanicki, A., Glab, S., Ingman, F., Chemical sensors: definitions and classification, *Pure and Applied Chemistry*, **63** (1991) 1247-1250.
- [2] Piljac, I., *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, MediaPrint Tiskara Hrastić, Zagreb, 2010.
- [3] Baranwal, J., Barse, B., Gatto, G., Broncova, G., Kumar, A., *Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review*, *Chemosensors* **10** (2022), 363.
- [4] Hu, J., Stein, A., Bühlmann, P., Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes, *Trends Anal. Chem.*, **76** (2016) 102-114.
- [5] https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (pristup 6. lipnja 2023.)
- [6] Bakker, E., Bühlmann, P., Pretsch, E., Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics, *Chem. Rev.*, **97** (1997), 3083-3132.
- [7] Lyu, Y.; Gan, S.; Bao, Y.; Zhong, L.; Xu, J.; Wang, W.; Liu, Z.; Ma, Y.; Yang, G.; Niu, L. Solid-Contact Ion-Selective Electrodes: Response Mechanisms, *Transducer Materials and Wearable Sensors. Membranes*, **10** (2020), 128.
- [8] Shao, Y., Ying, Y., Ping, J., Recent advances in solid-contact ion-selective electrodes: functional materials, transduction mechanisms, and development trend, *Chem. Soc. Rev.*, **49** (2020) 4405-4465.
- [9] Criado-Gonzalez, M., Dominguez-Alfaro, A., Lopez-Larrea, N., Alegret, N., Mecerreyes, D., Additive Manufacturing of Conducting Polymers: Recent Advances, Challenges, and Opportunities, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **3** (2021), 2865-2883
- [10] Parrilla, M., Cuartero, M., Crespo, G.A., Wearable potentiometric ion sensors, *Trends Anal. Chem.*, **110** (2019) 303-320.
- [11] Cuartero, M., Crespo, G.A., All-solid-state potentiometric sensors: A new wave for in situ aquatic research, *Curr. Opin. Electrochem.*, **10** (2018) 98-106.
- [12] Kamyshny, A., Steinke, J., Magdassi, S., Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics, *The Open Applied Physics Journal*, **4** (2011) 19-36.
- [13] Derby, B., Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability and Resolution, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **40** (2010), 395-414.
- [14] Huang, Q., Zhu, Y., Printing Conductive Nanomaterials for Flexible and Stretchable Electronics: A Review of Materials, Processes, and Applications, *Adv. Mater. Technol.*, **4** (2019.), 1800546

- [15] Moya, A., Gabriel, G., Rosa, V., Javier del Campo, F., Inkjet-printed electrochemical sensors, *Curr. Opin. Electrochem.*, **3** (2017), 29-39.
- [16] Calvert, P., Inkjet Printing for Materials and Devices, *Chem. Mater.*, **13** (2001.), 3299-3305.
- [17] Nayak, L., Mohanty, S., Nayak, S., Ramadoss, A., A review on inkjet printing of nanoparticle ink for flexible electronics, *J. Mater. Chem. C*, **7** (2019), 8771
- [18] Kamyshny, A., Magdassi, S., Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics, *Chem. Soc. Rev.*, **48** (2019), 1712-1740.
- [19] <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:9000:ed-4:v1:en> (pristup 11. lipnja 2023.)
- [20] <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:9001:ed-5:v1:en> (pristup 11. lipnja 2023.)
- [21] <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso-iec:17025:ed-3:v1:en> (pristup 11. lipnja 2023.)
- [22] Thomson, M. et al., The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **78** (2006), 145-196.
- [23] Thomson, M., Wood, R., Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories, *Pure Appl. Chem.*, **67** (1995), 49-56
- [24] Boqué, R., Maroto, A., Riu, J., Rius, F.X., Validation of Analytical Methods, *Grasas y Aceites*, **53** (2002), 128-143.
- [25] Taverniers, I., Loose, M., Bockstaele, E., Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **23** (2004), 535-552.
- [26] Buck, R.P., Lindner, E., Recommendations for nomenclature of ionselective electrodes (IUPAC Recommendations 1994), *Pure Appl. Chem.*, **66** (1994), 2527-2536.
- [27] Malo, R.H., Solid Contact Potentiometric Sensors Based On Carbon Nanomaterials, doktorska disertacija, Universitat Rovira I Virgili, 2014.
- [28] Dillingham, P.W., Alsaedi, B. S. O., Granados-Focil, S., Radu, A., M. McGraw, C. M., Establishing Meaningful Limits of Detection for Ion-Selective Electrodes and Other Nonlinear Sensors, *ACS Sensors*, **5** (2020), 250-257.
- [29] Egorov, V.V., Zdrachek, E.A., Nazarov, V.A., Potentiometric Selectivity Coefficients: Problems of Experimental Determination, *J. Anal. Chem.*, **69** (2014), 596-603.
- [30] Bakker, E., Pretsch, E., Bühlmann, P., Selectivity of Potentiometric Sensors, *Anal. Chem.*, **72**, (2000), 1127-1133.

- [31] Zhang, W., Fakler, A., Demuth, C., Spichiger, U.E., Comparison of different methods for determining the selectivity coefficient using a magnesium-selective electrode, *Anal. Chim. Acta*, **375** (1998), 211-222.
- [32] Maccà, C., Determination of potentiometric selectivity, *Anal. Chim. Acta*, **321** (1996), 1-10.
- [33] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/03_Ion-Selective_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/03_Ion-Selective_Electrodes) (pristup 10. lipnja 2023.)
- [34] Umezawa, Y. et al., Potentiometric Selectivity Coefficients of Ion-Selective Electrodes, Part I. Inorganic Cations, *Pure Appl. Chem.*, **72** (2000.), 1851-2082
- [35] Bakker, E., Determination of Improved Selectivity Coefficients of Polymer Membrane Ion-Selective Electrodes by Conditioning with a Discriminated Ion, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996), L83
- [36] Garland, N.T., McLamore, E.S., Cavallaro, N.D., Mendivelso-Perez, D., Smith, E.A., Jing, D., Claussen, J.C., Flexible Laser-Induced Graphene for Nitrogen Sensing in Soil, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10** (2018) 39124-39133
- [37] Soda, Y., Bakker, E., Ionic strength-independent potentiometric cation concentration sensing on paper using a tetrabutylammonium-based reference electrode, *Sens. Actuators B: Chem.*, **346** (2021) 130527
- [38] Ivanišević, I., Milardović, S., Ressler, A., Kassal, P., Fabrication of an All-Solid-State Ammonium Paper Electrode Using a Graphite-Polyvinyl Butyral Transducer Layer, *Chemosensors*, **9** (2021), 333.
- [39] Athavale, R., Kokorite, I., Dinkel, C., Bakker, E., Wehrli, B., Crespo, G.A., Brand, A., In Situ Ammonium Profiling Using Solid-Contact Ion-Selective Electrodes in Eutrophic Lakes, *Anal. Chem.*, **87** (2015), 11990–11997.
- [40] Novell, M., Parrilla, M., Crespo, G.A., Rius, F.X., Andrade, F.J., Paper-Based Ion-Selective Potentiometric Sensors. *Anal. Chem.*, **84** (2012), 4695-4702.

8. ŽIVOTOPIS

Željka Boček [REDACTED] Osnovnu školu završila je 2014. godine u OŠ 22. lipnja Sisak, nakon čega upisuje program opće gimnazije u Gimnaziji Sisak. Tijekom osnovnoškolskog i srednjoškolskog obrazovanja redovito je sudjelovala na natjecanjima iz kemije. Maturirala je 2018. godine i upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Primijenjena kemija. Stručnu praksu odradila je tijekom srpnja 2021. godine na Institutu Ruđer Bošković. U rujnu 2021. završava preddiplomski studij obranom završnog rada na temu "Primjena ugljikovih nanocjevčica u izradi ion selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita" i upisuje diplomski studij Primijenjena kemija, modul Specifični materijali i napredne tehnologije na istom fakultetu. Tijekom prve godine diplomskog studija sudjelovala je na XIV. susretu mladih kemijskih inženjera. Iste godine izradila je samostalni istraživački rad na temu "Razvoj i karakterizacija grafenskog čvrstog kontakta za inkjet ispisane ion selektivne elektrode bez unutarnjeg elektrolita", za koji je nagrađena Rektorovom nagradom Sveučilišta u Zagrebu. Tijekom druge godine studija sudjelovala je na simpozijima Solutions in Chemistry i 12th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, a uključila se i u programe razmjene Erasmus+ stručna praksa i Ljetna škola elektrokemije eSPARK. Erasmus+ stručnu praksu odradila je boravkom od tri mjeseca u Finskoj na Åbo Akademi University pod mentorstvom profesora Johana Bobacke, a tijekom prakse istraživala je primjenu vodljivih polimera u ulozi čvrstih pretvornika na supstratima ispisanim sitotiskom i *inkjet* ispisom.