

In-situ formiranje referentne membrane za čvrstofazne elektrode

Lazarin, Lorena

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:887266>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

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





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Lorena Lazarin

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Lorena Lazarin

ZAVRŠNI RAD

In-situ formiranje referentne membrane za čvrstofazne
elektrode

Mentor: doc. dr. sc. Petar Kassal

Članovi povjerenstva:

1. doc. dr. sc. Petar Kassal
2. v. pred. dr. sc. Lidija Furač
3. izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović

Zagreb, rujan 2023.



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

Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Petru Kassalu i asistentici Sari Krivačić na predloženoj temi, susretljivosti te nesebičnom dijeljenju znanja i savjeta koji su mi pomogli prilikom izrade ovog rada. Od srca hvala mojim roditeljima, bratu, prijateljima i dečku na bezuvjetno pruženoj podršci i ljubavi tijekom cijelog studija.

SAŽETAK

Osnovni cilj ovog rada je formiranje referentne Ag|AgCl membrane temeljene na poli(vinilbutiralu) za čvrstofazne elektrode. Opisana je priprava te nanošenje referentne i zaštitne membrane na ispisane elektrode. Nakon sušenja i kondicioniranja, provedeno je potenciometrijsko mjerenje pripremljenih elektroda u širokom rasponu koncentracija od 10^{-6} do 10^{-1} mol/dm³ u standardnim otopinama KCl, Na₂SO₄, NaNO₃ te CaCl₂. Najbolje rezultate pokazala je čvrstofazna elektroda u otopini Na₂SO₄. Pripremljene elektrode ispitane su u postupku baždarenja komercijalne natrijeve ion-selektivne elektrode, a rezultati su prikazani grafički. Također, provedena je i ciklička voltometrija kako bi se usporedila pripremljena čvrstofazna referentna elektroda s klasičnom Ag|AgCl elektrodom.

Ključne riječi: senzori, čvrstofazna referentna elektroda, *inkjet* ispis, potenciometrija.

ABSTRACT

The aim of this work is to form reference Ag|AgCl membrane based on poly(vinyl-butyril) for solid-state electrodes. The preparation and application of the reference and protective membrane to the printed electrodes is described. After drying and conditioning, potentiometric measurement of the prepared electrodes was performed in a wide range of concentrations from 10^{-6} to 10^{-1} mol/dm³ in standard solutions of KCl, Na₂SO₄, NaNO₃ and CaCl₂. The solid-state electrode in Na₂SO₄ standard solution shows the best results. The prepared electrodes were tested in the calibration process of a commercial sodium ion-selective electrode, and the results are presented graphically. Also, cyclic voltammetry was performed to compare the prepared solid-state reference electrode with the classic Ag|AgCl electrode.

Key words: sensors, solid-state reference electrode (SSRE), inkjet printing, potentiometry.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. SENZORI.....	2
2.2. ELEKTROKEMIJSKI SENZORI.....	3
2.3. OSNOVNE KOMPONENTE ELEKTROKEMIJSKIH SENZORA	5
2.3.1. RADNA ELEKTRODA	6
2.3.2. REFERENTNA ELEKTRODA	6
2.3.3. STANDARDNA VODIKOVA ELEKTRODA	8
2.3.4. KALOMEL ELEKTRODA.....	9
2.3.5. Ag/AgCl ELEKTRODA	11
2.4. MINIJATURIZACIJA REFERENTNE ELEKTRODE.....	13
2.5. IPL TEHNOLOGIJA.....	16
2.6. <i>INKJET</i> ISPIS	19
2.7. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO	24
3.1. KEMIKALIJE	24
3.2. APARATURA.....	24
3.3. PRIPREMA STANDARDNIH OTOPINA ZA POTENCIOMETRIJSKA TESTIRANJA	26
3.4. PRIPREMA ČVRSTOFAZNIH REFERENTNIH ELEKTRODA.....	27
3.5. ELEKTROKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA ČVRSTOFAZNIH REFERENTNIH ELEKTRODA	28
4. REZULTATI I RASPRAVA	31
4.1. STABILNOST ELEKTRODNOG ODZIVA	31
4.2. BAŽDARENJE ELEKTRODA	34
4.3. TESTIRANJE SA Na-ISE.....	38
4.4. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA	41
5. ZAKLJUČAK	43
6. POPIS SIMBOLA	44
7. LITERATURA	45
8. ŽIVOTOPIS	48

1. UVOD

Potenciometrijski senzori koriste se za elektrokemijsko određivanje koncentracije ciljanih iona u različitim kemijskim okruženjima. Zahtijevaju uporabu ion-selektivne elektrode (ISE), koja selektivno reagira sa analitom, i referentne elektrode čija je uloga održati konstantan potencijal, neovisno o temperaturi i sastavu uzorka. Jedna od najvažnijih karakteristika koju mora zadovoljiti referentna elektroda je prikladno definirani, stabilni elektrodni potencijal.

Konvencionalni potenciometrijski sustavi temelje se na primjeni elektroda s unutarnjim elektrolitom koji odvaja selektivnu membranu od unutarnjeg referentnog elementa. S obzirom na potrebu za cjenovno pristupačnijim i prijenosnijim analitičkim uređajima s malim volumenima uzorka, javlja se razvoj minijaturiziranih uređaja. Minijaturizacija ovakvih sustava podrazumijeva uklanjanje referentnog elektrolita i razvoj čvrstog kontakta između ionsko-selektivne, tj. referentne membrane, koji će omogućiti ionsko-elektronski prijenos naboja (*ion-to-electron transducer*) [1].

Cilj rada je formiranje čvrstofaznih referentnih elektroda temeljenih na referentnom paru srebro-srebrov klorid u poli(vinil-butiralnom) polimernom vezivu. Jedan od načina izvedbe takve referentne elektrode je primjena sitotiska ili *ink-jet* ispisa.

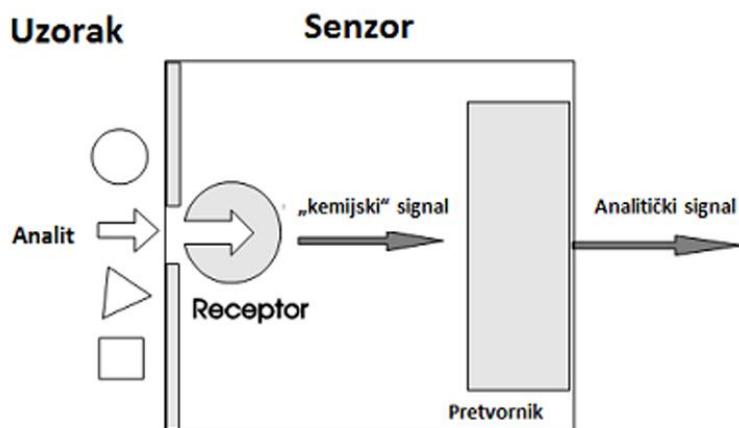
2. OPĆI DIO

2.1. SENZORI

Senzori su sredstva ili naprave kojima se ustanovljuje postojanje određenog mjerljivog svojstva i utvrđuje vrijednost te fizikalne veličine. Naprava se pobuđuje jednim oblikom pobude (npr. kemijski aktivitet, energija, električna struja, napon, tlak, temperatura, gibanje itd.) i daje izlaznu veličinu iste ili različite vrste od signala pobude [2].

Kemijski senzori su uređaji koji pretvaraju kemijsku informaciju (npr. koncentraciju pojedinačnog analita ili skupine analita u uzorku) u analitički koristan signal (najčešće strujni odziv). Sadrže dvije osnovne funkcionalne jedinice: receptor i pretvornik, dok neki senzori mogu sadržavati i separator poput membrane. U receptorskom dijelu senzora kemijska se informacija pretvara u oblik energije koji se može mjeriti pomoću pretvornika. Pretvornik pretvara mjerenu energiju, odnosno kemijsku informaciju o ispitivanom uzorku u koristan analitički signal. Pretvornik kao takav ne pokazuje selektivnost, dok je receptorski dio selektivan, tj. dolazi do interakcije s odgovarajućim analitom. Receptor se može temeljiti na različitom principu rada:

- Fizikalnom, gdje se ne odvija kemijska reakcija. Tipični su primjeri senzori temeljeni na mjerenju apsorbancije, refrakcijskog indeksa, vodljivosti, temperature ili promjene mase.
- Kemijskom, gdje se odvija kemijska reakcija u kojoj sudjeluje analit što uzrokuje analitički signal.
- Biokemijskom, kod kojih je izvor analitičkog signala biokemijski proces pa se tako ovi senzori zovu biosenzori. Tipični primjer je imunosenzor.



Slika 1. Shematski prikaz kemijskog senzora [3].

S obzirom na princip rada pretvornika signala, kemijski senzori se dijele na:

- a) Optičke senzore – pretvaraju promjene optičkih svojstava sustava, koje su rezultat interakcije analita sa receptorskim dijelom, u korisni analitički signal. Ova se skupina senzora može dalje dijeliti ovisno do koje promjene optičkog svojstva dolazi, pa tako može doći do promjene boje, odnosno apsorbancije, refleksije ili luminiscencije.
- b) Elektrokemijske senzore – mjerenje efekata elektrokemijskih interakcija između otopine analita i površine elektrode pri čemu dobivamo neki signal koji može biti potencijal ili struja, pa ih prema tome dijelimo na potenciometrijske i amperometrijske senzore.
- c) Električne senzore – signal dolazi od promjene u električnim svojstvima analita izazvanih njegovom interakcijom, ali uz uvjet da analit ne sudjeluje u elektrokemijskoj reakciji.
- d) Senzore osjetljive na masu – akumulacija analita na posebno modificirane površine se registrira kao analitički signal. Tipičan primjer ovakvog tipa su piezoelektrični senzori koji se temelje na adsorpciji analita na kvarcnu površinu, što uzrokuje promjenu u frekvenciji oscilacije kristala.
- e) Magnetske senzore – temelje se na promjeni paramagnetičkih svojstava analiziranog plina.
- f) Termometrijske senzore – baziraju se na mjerenju toplinskih učinaka određene kemijske reakcije ili adsorpcije koja uključuje ispitivani analit
- g) Ostale kemijske senzore – mjere druga fizikalna svojstva kao što su X-, β - ili Γ - zračenja za određivanje kemijskog sastava uzoraka [4].

2.2. ELEKTROKEMIJSKI SENZORI

Elektrokemijski senzori su uređaji koji pretvaraju učinak elektrokemijske interakcije između analita i elektrode u koristan signal. Ovakvi učinci mogu biti potaknuti električki ili su rezultat spontanijih interakcija pri uvjetima nulte struje. Elektrokemijski senzori i elektroanalitičke metode temelje se na pojavama na granici faza između otopine i elektrode (metal) odnosno otopine i membrane. Također, djelovanje mnogih senzora temelji se na pojavama na granici faza dvaju različitih metala u dodiru, odnosno dvaju različitih tipova poluvodiča ili metala i poluvodiča. Mogu se podijeliti na:

- a) Voltometrijske senzore, uključujući amperometrijske senzore, kod kojih se mjeri struja u DC (engl. *direct current*, istosmjerna struja) ili AC (engl. *alternating current*, izmjenična struja) načinu rada. Ova podgrupa uključuje senzore koji se temelje na kemijski inertnim, reaktivnim ili modificiranim elektrodama kao i galvanske senzore sa ili bez vanjskog izvora struje.
- b) Potenciometrijske senzore, kod kojih se potencijal indikatorske elektrode (ion-selektivna elektroda, redoks elektroda, metal/metalni oksid elektroda) mjeri u odnosu na referentnu elektrodu. Najistaknutiji potenciometrijski senzori su ion-selektivne elektrode u kojima je membrana ta koja omogućuje ion-selektivni odgovor. Isti koncept može se koristiti za detekciju plinova i biomolekula. U većini slučajeva potenciometrijski senzori su kemosenzori. Međutim, u kombinaciji s bioselektivnim procesom odvajanja također mogu postati biosenzori [5].
- c) CHEMFET (engl. *Chemically Sensitized Field Effect Transistor*) kod kojih se učinak interakcije između analita i aktivnog sloja pretvara u promjenu izvor-ponor struje. Interakcija između analita i aktivnog sloja je, s kemijskog stajališta, slična onoj kod potenciometrijskih ion-selektivnih senzora.
- d) Plinski potenciometrijski senzori sa čvrstim elektrolitom, razlikuju se od potenciometrijskih senzora jer rade s visokotemperaturnim krutim elektrolitima i obično se koriste za mjerenja plinske faze [2, 4].

Elektrokemijski senzori se koriste u raznim elektroanalitičkim tehnikama poput:

- Potenciometrije, koja se temelji na mjerenju razlike potencijala između elektroda pomoću potenciometra ili pH-metra. Pritom kroz elektrokemijsku ćeliju ne teče ili prolazi jako mala električna struja kako ne bi utjecala na ravnotežno stanje elektroda. Za mjerenja se koriste dvije vrste elektroda. Prva je referentna elektroda čiji se potencijal tijekom mjerenja ne mijenja, a druga elektroda je indikatorska elektroda koja može biti ili kovinska ili selektivna elektroda. Na dodirnoj površini indikatorske elektrode dolazi do elektrokemijske reakcije zbog koje između elektrode i otopine nastaje razlika potencijala [2].
- Voltometrije, koja se temelji na primjeni potencijala između radne elektrode i referentne elektrode. Pritom dolazi do elektrokemijske reakcije oksidacije ili redukcije te posljedično protoka električne struje koja se mjeri između radne elektrode i protuelektrode. Signal pobude tada je električni napon, a signal odziva struja [5].

- Elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS), koja se izvodi na način da se prati impedancija odnosno otpor ovisan o frekvenciji nakon električne pobude (napona ili struje) u AC načinu rada. Potrebni su matematički izračuni za procjenu eksperimentalnih rezultata u usporedbi s ekvivalentnim električnim strujnim krugom. Doprinos elektrokemijske impedancijske spektroskopije je u određivanju elektrokemijskih karakteristika ispitivanog sustava poput električnih otpora, brzine reakcije, dielektrične konstante ili prijenosa mase.
- Konduktometrije, pomoću koje se mjeri električna vodljivost čija je vrijednost prema Ohmovom zakonu inverzna vrijednosti otpora izmjenjenog pri istosmjernoj struji. Električna vodljivost je brzina kojom se prenosi električni naboj kroz materiju. Mjerenjem se može odrediti ukupna koncentracija iona u otopini, ali nije moguće odrediti samo jednu ionsku vrstu u otopini pa iz tog razloga konduktometrija nema široku primjenu.
- Stripping tehnika, koje uključuju korak pretkoncentracije analita koji uzrokuje povišenje detekcije do visoke osjetljivosti. Nakon toga slijedi uklanjanje molekula s elektrode elektrokemijskom oksidacijom ili redukcijom [2, 5].

2.3. OSNOVNE KOMPONENTE ELEKTROKEMIJSKIH SENZORA

Elektrokemijski senzori uobičajeno se sastoje od radne elektrode, protuelektrode i referentne elektrode. Radna ili indikatorska elektroda je ona na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija od interesa. Posljedica elektrokemijske reakcije jest odzivni signal čijim mjerenjem dobivamo željeni podatak o ispitivanoj otopini. Odzivni signal nastaje na radnoj elektrodi kao posljedica prisutnosti određene molekulske vrste u otopini ili pod utjecajem signala pobude koji dovodimo na radnu elektrodu elektrokemijske ćelije. Na protuelektrodi ili pomoćnoj elektrodi odvija se druga reakcija i ona nam služi za zatvaranje strujnog kruga, a ujedno može imati i ulogu referentne elektrode koja služi za regulaciju signala pobude odnosno za mjerenje signala odaziva. Međutim, danas se najčešće primjenjuje elektrolitna ćelija s troelektrodnim sustavom kojeg čine radna elektroda, protuelektroda i referentna elektroda [2].

2.3.1. RADNA ELEKTRODA

Radna elektroda je vrlo važna komponentna u svim elektrokemijskim mjerenjima, a ujedno može biti i ion-selektivna elektroda koja ima široku primjenu u izradi potenciometrijskih senzora. Potencijal ion-selektivnih elektroda idealno ovisi samo o aktivitetu jedne ionske ili molekulske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Primjer jedne takve elektrode je Ag/AgCl elektroda koja se koristi kao referentna elektroda i kao potenciometrijski senzor za Cl^- ione. Napravljena je tako da se na kovinsko srebro (žica, pločica) anodnom oksidacijom u kloridnoj otopini nanese sloj srebrova klorida debljine nekoliko mikrona. Reakcija redoks-sustava Ag^+/Ag uzrokuje pojavu razlike potencijala na graničnoj površini.

Kod većine membranskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj površini ion-selektivne elektrode i unutarnje otopine posljedica je izmjene iona iz otopine i iona u površinskom dijelu materijala membrane. Kada je aktivitet iona analita u unutarnjoj otopini konstantan mjerljiva razlika potencijala na membrani iskazana je Nernstovom jednačbom:

$$E = \textit{konstanta} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_A \quad (1)$$

pri čemu je R opća plinska konstanta ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T je termodinamička temperatura, z je broj izmijenjenih elektrona, F je Faradayeva konstanta ($F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$), te a_A je aktivitet iona (A) koji sudjeluje u uspostavljanju stanja termodinamičke ravnoteže reakcije ionske izmjene na površini membrane [2, 6].

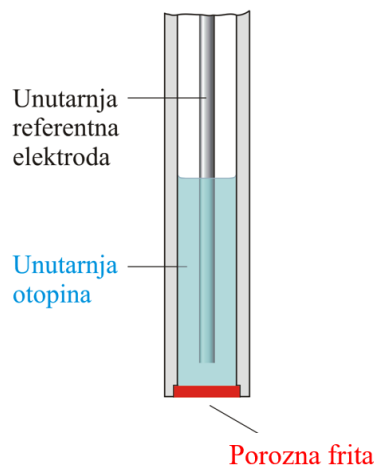
2.3.2. REFERENTNA ELEKTRODA

Referentna elektroda je posebna vrsta elektrode koja se sastoji od elektrodnog materijala dobro definiranog elektrokemijskog ponašanja te ima poznati stabilni potencijal prema kojemu se određuje potencijal radne elektrode. Na primjer, potencijal standardne vodikove elektrode (engl. *standard hydrogen electrode*, SHE) pri standardnim uvjetima dogovorno iznosi nula volti ($E^\circ = 0,00 \text{ V}$).

Zahtjevi koje mora zadovoljiti kvalitetna referentna elektroda su:

- visoka gustoća struje izmjene, mora biti reverzibilna i nepolarizibilna
- elektrodna reakcija ne smije trošiti elektrodu niti mijenjati površinu na bilo koji način, tako da se ne mijenja reakcijsko područje, a time ni struja
- otopina unutarnjeg elektrolita u dodiru s referentnom elektrodom mora biti zasićena
- međufazna granica tekućina/zasićena otopina mora biti dizajnirana tako da bi se smanjili svi oblici brzog konvektivnog miješanja
- potencijal na granici faza (unutarnji elektrolit referentne elektrode (KCl) / mjerna otopina) trebao bi biti minimalan i konstantan s vremenom
- karakteristike referentne elektrode moraju biti reproducibilne

Referentne elektrode trebaju održavati konstantan referentni elektrodni potencijal tijekom cijelog životnog vijeka. Različiti postupci taj potencijal mogu poremetiti. Promjena referentnog elektrodnog potencijala ima mnoge neželjene učinke, stoga se provode brojna ispitivanja kako bi se ti učinci smanjili [7].



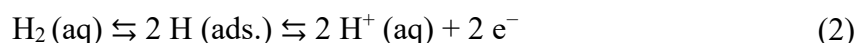
Slika 2. Referentna elektroda [8].

Klasične referentne elektrode su standardna vodikova elektroda, kalomel elektroda (engl. *saturated calomel electrode*, SCE) i srebro-srebrov klorid elektroda. Najčešće korištena referentna elektroda je srebro-srebrov klorid elektroda zbog svoje ekološke prihvatljivosti te jednostavne izvedbe i niske cijene proizvodnje, za razliku od standardne vodikove elektrode čija je izvedba složenija pa se ne koristi toliko često. Prednost kalomel elektrode je njena potencijalna stabilnost i svjetlosna inertnost, ali ima temperaturno ograničenje zbog čega je primjenjiva samo do temperature oko 80 °C. Također, živa je vrlo opasna što kalomel elektrodu

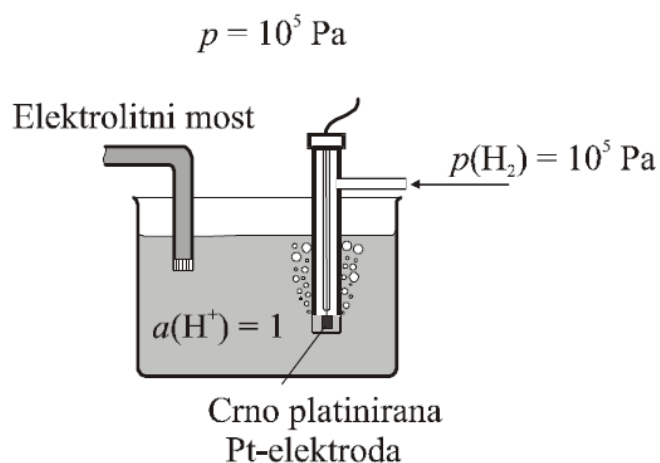
čini ekološki neprihvatljivom te je njena uporaba ograničena na laboratorijske testove. Kalomel elektroda ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) je komercijalno dostupna, dok je nasuprot njoj Thalamid™ elektroda ($\text{Tl}(\text{Hg})/\text{TlCl}$) u potpunosti zabranjena zbog toksičnosti [9].

2.3.3. STANDARDNA VODIKOVA ELEKTRODA

Standardna vodikova elektroda sastoji se od platinske elektrode uronjene u otopinu vodikovih iona jediničnog aktiviteta (1,35 M HCl) zasićenu plinovitim vodikom pod standardnim tlakom od 1 bar (1 bar = 10^5 Pa). Površina platine posebno se priprema prekrivanjem s fino razdijeljenom platinom, tako da je aktivna površina u kontaktu s otopinom više stotina puta veća od geometrijske površine elektrode, što povećava gustoću struje izmjene. Platina djeluje kao izvor elektrona za izbijanje vodikovih iona i kao adsorbens za nastale vodikove atome. Oni se adsorbiraju na površini platinske elektrode u obliku molekula te ponovno ioniziraju u elektrolitnoj otopini formirajući vodikove ione:

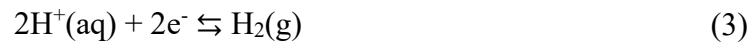


Budući da je energija aktivacije za disocijaciju molekula vodika vrlo velika, ravnoteža disocijacije može se ostvariti samo katalitičkim djelovanjem. Ulogu katalizatora u standardnoj vodikovoj elektrodi ima površina crno platinirane platinske elektrode koja omogućuje elektrokemijsku reverzibilnost redoks-sustava $2\text{H}^+/\text{H}_2$. Pripravljanje spužvaste platine provodi se elektrodepozicijom platine iz kisele otopine H_2PtCl_6 . Izlučeni metal daje elektrodi crnu ili tamnosivu površinu, a dobivena prevlaka mora biti jednolika i slobodna od uklopljenih kiselina i soli.

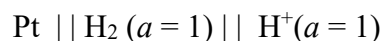


Slika 3. Standardna vodikova elektroda [2].

Platina je uronjena u kiselu otopinu, a napredak reakcije može se promatrati kao nastajanje mjehurića plinovitog vodika na površini platine. Cijela ćelija se nalazi unutar staklenog kućišta, a regulator tlaka održava stalan tlak vodika o kojem ovisi stalan potencijal elektrode. Standardna vodikova elektroda temelji se na redoks-sustavu:



i simbolički je prikazujemo:



Potencijal vodikove elektrode ovisi o aktivitetu plinovitog vodika i aktivitetu vodikovih iona u otopini. Ovisnost je iskazana Nernstovom jednadžbom za redoks-sustav:

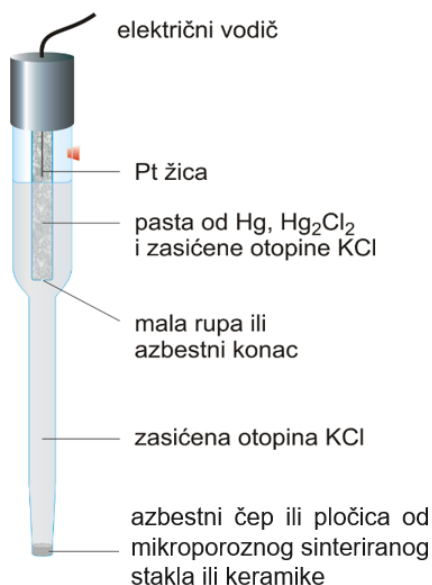
$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{(a_{\text{H}^+})^2} \quad (4)$$

Elektrodni potencijal redoks-sustava iskazujemo kao elektromotornu silu (napon) članka u kojem je jedna od elektroda standardna vodikova elektroda, a druga je elektroda mjerenog redoks-sustava. Potencijal standardne vodikove elektrode, prema konvenciji, jednak je nula volti ($E^\circ = 0,00 \text{ V}$) pri svim temperaturama odnosno standardna promjena slobodne entalpije redoks sustava $2\text{H}^+/\text{H}_2$ jednaka je nula ($\Delta_r G^\circ = 0$).

Iako je depozicija platinske elektrode dostupna u mikrofabrikacijama, dizajniranje potpuno mikrofabricirane SHE može biti zahtjevno. Uz plinsku komoru za vodik, potreban je i mikrofabricirani regulator tlaka koji bi održavao tlak vodika konstantnim, budući da tlak plina utječe na elektrodni potencijal [2, 6, 7].

2.3.4. KALOMEL ELEKTRODA

Elektroda $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ odnosno kalomel elektroda izvedena je tako da se živa prekrivena slojem paste živinog(I) klorida (kalomel) uranja u elektrolitnu otopinu kalijeva klorida, a električni kontakt sa živom se postiže platinskom žicom. Živa koja se upotrebljava u elektrodi živa-živin(I) klorid mora biti savršeno čista. Kako bi živin(I) klorid bio potpuno čist kalomel pasti dodaju se 1-2 kapi žive i nekoliko kapi otopine kalijeva klorida.



Slika 4. Zasićena kalomel elektroda [10].

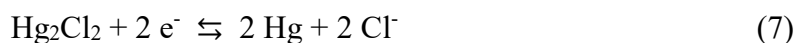
Kao metalna elektroda druge vrste potencijal joj ovisi samo o aktivitetu kloridnih iona u unutarnjoj otopini s obzirom da je produkt topljivosti vrlo malen. Pri konstantnom aktivitetu kloridnih iona konstantan je i potencijal kalomel elektrode. U ravnoteži se nalazi slabo topljiv živin(I) klorid sa svojim ionima u elektrolitu:



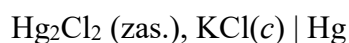
Istovremeno je metalna živa u ravnoteži sa živinim(I) ionima:



Suma ravnoteže izražava se kao:



i kalomelovu elektrodu simbolički prikazujemo:



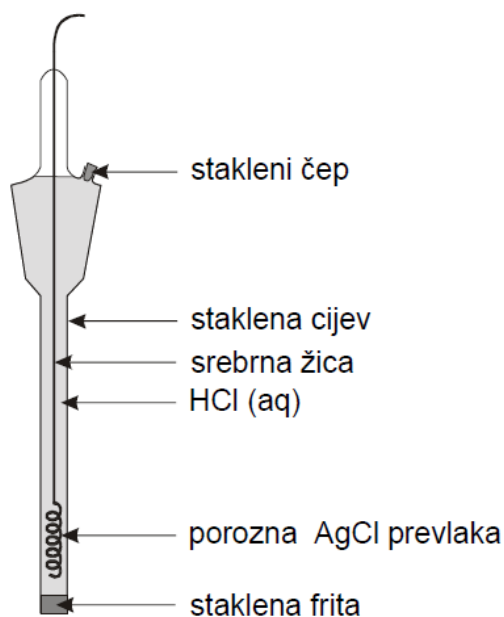
gdje je c množinska koncentracija KCl u elektrolitnoj otopini elektrode.

U praksi se najčešće koristi zasićena kalomelova elektroda, koja kao elektrolitnu otopinu sadržava zasićenu otopinu KCl-a. Potencijal zasićene kalomelove elektrode prema standardnoj vodikovoj elektrodi pri 25 °C iznosi + 0,242 V. Ovisno o jakosti struje koja teče

kroz referentnu elektrodu priređuju se kalomelove elektrode s manjim ili većim dodirnim površinama živa – kalomel – otopina. Uz veću površinu manja je gustoća struje kroz dodirnu površinu, a time je povećana stabilnost potencijala referentne elektrode. Za veće jakosti struje izrađuju se elektrode veće površine. Uz zasićenu kalomelovu elektrodu primjenjuju se i elektrode u kojima otopina KCl-a nije zasićena (tzv. nezasićene kalomelove elektrode). Koncentracija KCl mora u tom slučaju biti naznačena (npr. 1 mol dm^{-3} ili $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Kalomelove elektrode imaju relativno veliki koeficijent promjene potencijala o temperaturi. Promjena potencijala uzrokovana je promjenom topljivosti kalomela, a naročito promjenom topljivosti KCl-a u zasićenoj kalomelovoj elektrodi. Stoga je njezin temperaturni koeficijent najveći. U vrlo točnim mjerenjima referentne elektrode se termostatiraju [2, 6].

2.3.5. Ag/AgCl ELEKTRODA

Elektroda Ag/AgCl je vjerojatno najjednostavnija i najpraktičnija referentna elektroda koja se koristi u industriji i istraživanju zbog njene jednostavne konstrukcije koja se sastoji od srebra obloženog netopljivim slojem srebrova klorida uronjenog u zasićenu otopinu KCl [7]. Konstrukcija elektrode prikazana je na slici 5. Srebrna žica, djelomično svinuta u spiralu, anodnom polarizacijom u otopini kalijeva klorida ili klorovodične kiseline prevlači se slojem teško topljivog srebrovog(I) klorida. Drugi način izrade elektrode Ag|AgCl|Cl⁻ je nanošenjem paste srebrovog oksida na platinsku spiralu. Oksid se razlaže u fino razdijeljeno srebro grijanjem na zraku na 400 °C, a zatim se dio srebra anodnom obradom prevodi u srebrov(I) klorid. Zbog teško topljive soli na površini Ag|AgCl elektrode, potencijal određujući ioni nisu više ioni Ag⁺.



Slika 5. Ag/AgCl elektroda [6].

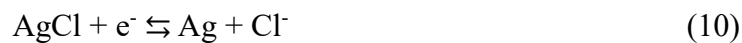
Kao metalna elektroda druge vrste potencijal joj ovisi o aktivitetu kloridnih iona i produktu topljivosti. U vodenoj otopini koja sadrži Cl^- ione potencijal elektrode određuje ravnoteža slabo topljive AgCl prevlake i njeni ioni:



Te ravnoteža između srebra i srebrovih iona:

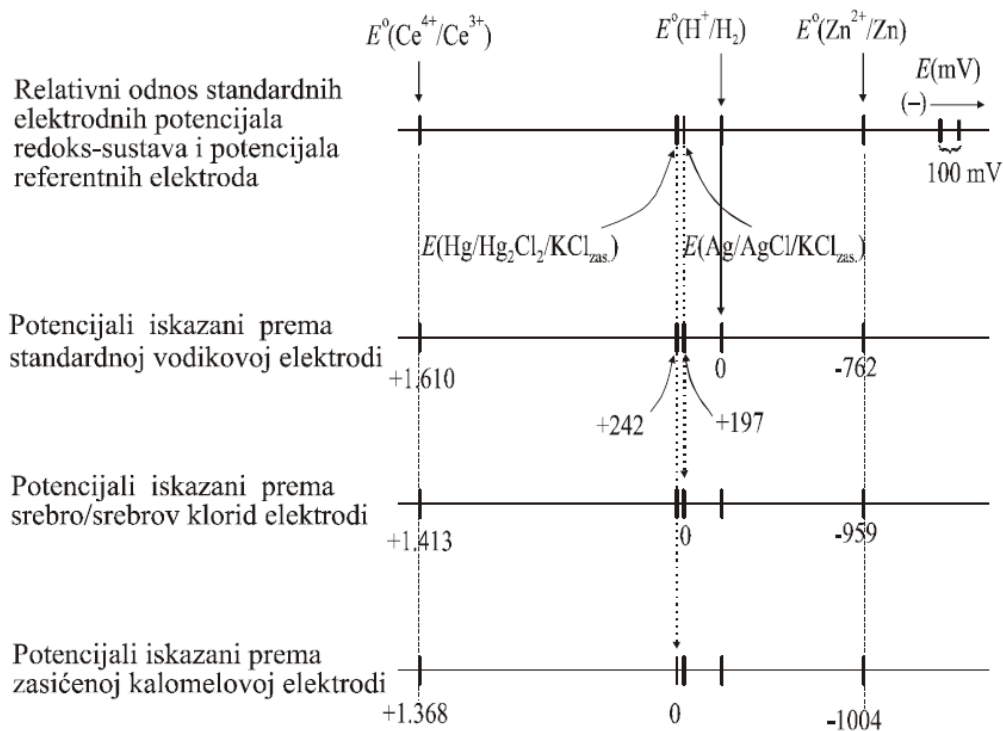


Sumarna ravnoteža izražava se kao:



Elektroda Ag/AgCl ima manji temperaturni koeficijent od kalomelove elektrode, a često se koristi kao referentna elektroda u nevodenim otopinama [6].

Elektrodni potencijali se prema konvenciji iskazuju prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Međutim, često se zbog praktičnih razloga iskazuju prema drugoj, odnosno u mjerenju korištenoj referentnoj elektrodi [2].

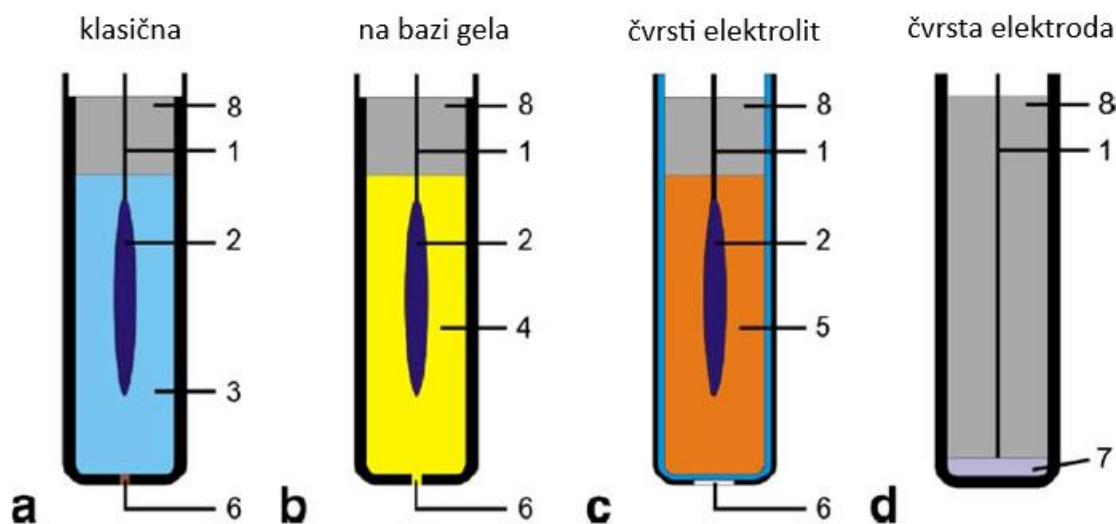


Slika 6. Relativni odnos standardnih elektrodnih potencijala redoks-sustava iskazanih prema standardnoj vodikovoj elektrodi, zasićenoj kalomelovoj elektrodi i zasićenoj srebro/srebrov klorid referentnoj elektrodi [2].

2.4. MINIJATURIZACIJA REFERENTNE ELEKTRODE

Referentna elektroda je iznimno važna u elektrokemijskim mjerenjima jer ima poznat, stabilan i ponovljiv potencijal koji je neovisan o sastavu otopine uzorka. Interval potencijala tijekom vremena ne smije odstupati za više od 30 mV kako bi rezultati bili prihvatljivi i stabilni [11]. Osnovna komponenta klasične referentne elektrode je unutarnja otopina koja može uzrokovati razne probleme prilikom korištenja. Takva konstrukcija je složena i skupa za proizvodnju. Također je i zahtjevnja za održavanje zbog potrebe ponovnog punjenja unutarnje otopine. Minijaturizacija elektrode je otežana minimalnim volumenom unutarnje otopine. Nedostatak je da se elektroda može koristiti samo u vertikalnom položaju kako bismo osigurali kontakt između ispitivane otopine i unutarnjeg referentnog dijela. Također, postoji mogućnost curenja anorganske soli iz unutarnje otopine u uzorak što može promijeniti sastav uzorka i tako dolazi do pogrešaka u rezultatima. Nadalje, fritna elektrode može se začepiti zbog zagađenja što

elektrodu čini nepouzdanom u ekološkoj i industrijskoj primjeni. Navedeni izazovi pokušali su se riješiti zamjenom tekuće unutarnje otopine. Tako je došlo do razvoja referentnih elektroda s elektrolitom na bazi gela, elektroda sa čvrstim elektrolitom te čvrstofaznih referentnih elektroda (engl. *all-solid state reference electrode*, SSRE) [12, 13].



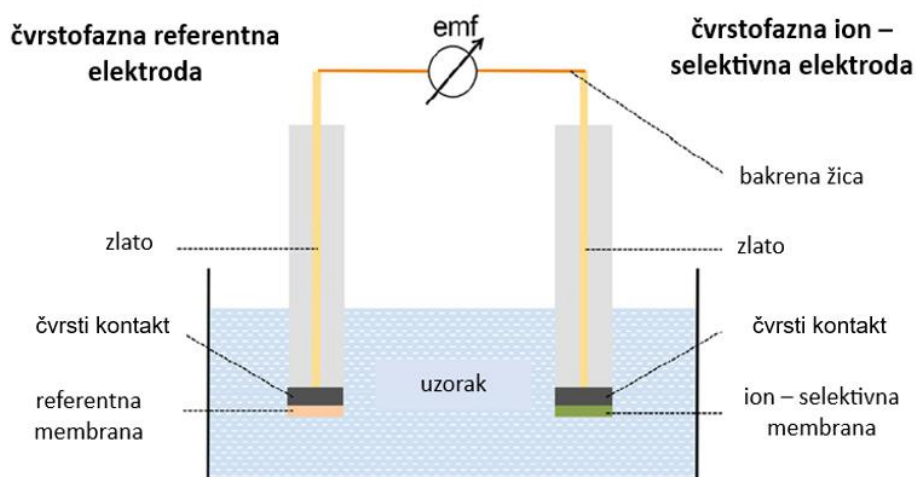
Slika 7. a) Klasična referentna elektroda b) referentna elektroda s elektrolitom na bazi gela c) referentna elektroda s čvrstim elektrolitom d) potpuno čvrsta referentna elektroda.

Komponente: 1 – metalna žica, 2 – teško topljiva sol, 3 – vodena otopina s odgovarajućim anionom, 4 – hidrogel, 5 – talina metalne soli, 6 – otvor, 7 – čvrsti referentni element, 8 – izolatorski enkapsulacijski materijal [13].

Prilikom minijaturizacije referentne elektrode potrebno je uzeti u obzir sve elektrodne komponente, poput metala, soli i otopine za pohranjivanje. Najčešće minijaturiziranu konfiguraciju predstavlja Ag/AgCl referentna elektroda. Zahvaljujući njenoj iznimno jednostavnoj konstrukciji, visokoj stabilnosti i netoksičnosti, ujedno je i referentna elektroda čija je minijaturizacija najlakše omogućena [14]. Međutim, čvrstofazne Ag/AgCl referentne elektrode zahtijevaju dugotrajnu pripremu prije uporabe (otprilike 1 – 2h). Nakon što se čvrstofazna referentna elektroda uroni u otopinu od interesa, otopina prodire kroz tekući spoj između dvije elektrolitne otopine te dolazi u dodir sa površinom obiju elektroda i slojem elektrolita. Na taj se način prah KCl koji se nalazi u unutarnjem sloju elektrolita počinje otapati. Posljedično tome, koncentracija Cl⁻ iona postiže zasićenost u blizini površine Ag/AgCl elektrode i potencijal referentne elektrode postaje stabilan [15].

Kod referentnih elektroda postoji termodinamička ravnoteža između spojeva, dok s druge strane postoje i tzv. pseudo-referentne elektrode kod kojih ne postoji unutarnja ravnoteža. Bez obzira na nedostatak ravnoteže, potencijal pseudo-referentne elektrode je iznenađujuće konstantan tijekom provođenja mjerenja odnosno ne varira s vremenom što je čini zanimljivim aspektom za istraživanje u razvoju jednostavnih i jednokratnih uređaja [11].

Čvrstofazne referentne elektrode i čvrstofazne ion-selektivne elektrode imaju zajedničko što se ne oslanjaju na kontakt tekućine i unutarnjeg referentnog dijela, već na čvrstu fazu koja se nalazi između hidrofobne referentne (ili ion-selektivne) membrane i temeljnog elektrovodljivog spoja [1].



Slika 8. Shematski prikaz potenciometrijske ćelije načinjene od čvrstofazne referentne elektrode i čvrstofazne ion-selektivne elektrode [1].

Minijaturizirana referentna elektroda ne mora se nužno temeljiti na Ag/AgCl sloju. Poput čvrstofaznih ion-selektivnih elektroda, čvrstofazne referentne elektrode ne oslanjaju se na kontakt tekućine s unutarnjim referentnim elementom, već se oslanjaju na čvrsti kontaktni sloj koji je smješten između hidrofobne referentne membrane i supstrata koji ima vodljivu podlogu. Polimerne referentne membrane uglavnom sadrže ione koji kontinuirano polagano prodiru u uzorak. U idealnom slučaju, međufazni potencijal na graničnoj površini membrana/uzorak ovisi samo o lokalnoj distribuciji dopirajućih iona ovih dviju nemješljivih faza te na njega ne utječe sam uzorak. Na međufazni potencijal utječu redoks reakcije koje uključuju vodljive polimere ili druge redoks-aktivne pretvornike, ili je stabiliziran dvostrukim električnim slojem na granici čvrstih kontakata velike površine [1].

U referentne membrane umješavaju se razne soli, uključujući poliiionske soli [16], soli različite lipofilnosti [17, 18] te ionske tekućine [19]. Također, može sadržavati inertni elektrolit kao što je tetraalkilamonijev tetrakis(4-klorfenil)borat sa srednjom lipofilnošću [16], što je dokazano s referentnim elektrodama na bazi polipirola i PEDOT(PSS) [17], kao i referentnim elektrodama s čvrstofaznim ugljikom kao što su ugljikove nanocijevi [20, 21] i grafen [22]. Referentne membrane napunjene ionskim tekućinama primijenjene su u čvrstofaznim referentnim elektrodama s PEDOT, 3DOM ugljikom, CIM ugljikom i lipofilnim Co(II)/Co(III) solima kako bi se formirala čvrsta faza. Formulacija referentne membrane jednako je važna kao i izbor čvrste faze, a optimalni sastav referentne membrane treba razmotriti s obzirom na njenu primjenu [1].

2.5. IPL TEHNOLOGIJA

Intenzivna pulsirajuća svjetlost (engl. *intense pulsed light*, IPL), poznata i kao FLA (engl. *flash lamp annealing*), zainteresirala je mnoge znanstvenike kao visokoefektivna fotonska tehnologija za strukturne reformacije i kemijske modifikacije različitih nanomaterijala. IPL je nelaserska, visokointenzivna svjetlost koja je emitirana iz ksenonove žarulje, u širokom rasponu valnih duljina između 400 i 1200 nm. Najvažnija prednost IPL tehnologije je njezino kratko vrijeme procesuiranja, koje traje nekoliko milisekundi. Zahvaljujući tome se u vrlo kratkom vremenu omogućava postizanje visokih temperatura. Time je smanjen termalni učinak na materijal, što je jako značajno za fleksibilne elektroničke komponente jer se visoke temperature postižu na samoj površini, bez pretjeranog zagrijavanja cijele podloge.

IPL tehnologija se široko primjenjuje u medicini pri liječenju vaskularnih i pigmentiranih lezija te za uklanjanje neželjenih dlačica. LASER (engl. *Light amplification by stimulated emission of radiation*), kao fotonska tehnologija koja se temelji na monokromatskom izvoru svjetlosti, intenzivno se prethodno razvijao. Međutim, IPL tehnologija ima pojedine prednosti nad LASER-om:

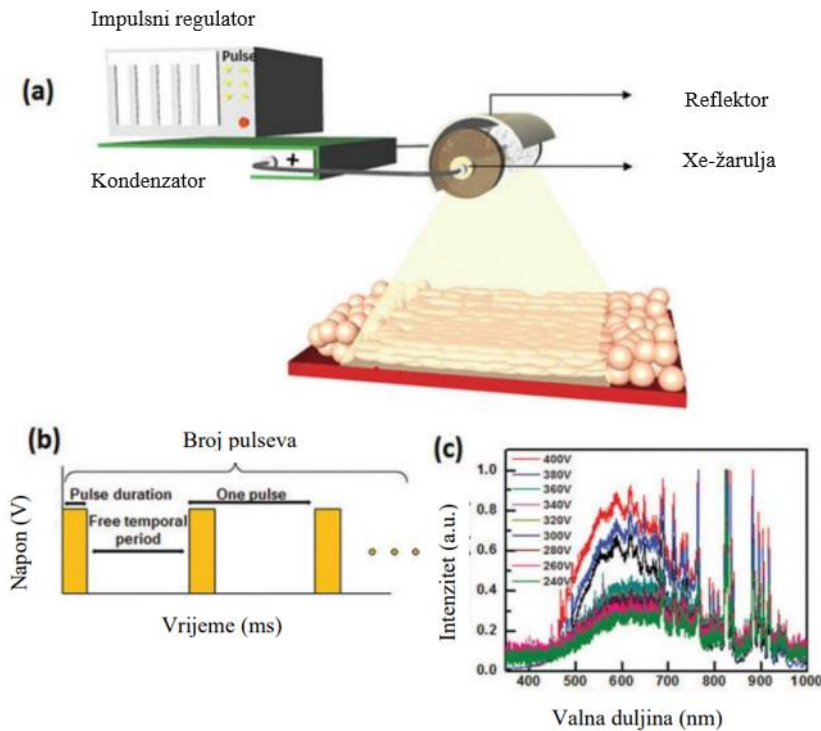
- a) široki spektar valnih duljina ispuštenih iz IPL uređaja dovodi do istovremene emisije vidljivog dijela spektra i infracrvenih valnih duljina što omogućava istovremeno ciljanje različitih kromofora,

- b) relativno veliko područje osvjetljavanja (više od nekoliko kvadratnih centimetara), što smanjuje ukupan broj potrebnih izlaganja svjetlosti.

Zbog navedenih prednosti IPL je korišten u obradi nanomaterijala koji imaju različita svojstva apsorpcije svjetlosti. Većina nanomaterijala apsorbira širok spektar svjetlosti zbog ograničenosti razvoja monodisperznog sustava nanomaterijala.

IPL uređaj sastoji se od Xe-žarulje, reflektora, izvora energije, kondenzatora i impulsnog regulatora. Impulsni regulator aktivira kondenzator koji prenosi električnu struju do lampe. To se odvija vrlo brzo, u milisekundama, uzrokujući ozračivanje supstrata uzastopnim svjetlosnim impulsima. Tijek zračenja kontroliran je promjenom pulsnih parametara kao što su vrijeme trajanje pulsa (engl. *pulse duration time*, PDT), vremenski period bez pulsa (engl. *free temporal period*, FTP), primijenjeni napon i broj pulseva. Pulsni parametri mogu se neovisno kontrolirati u rasponu od milisekundi, te se prilagođavaju svojstvima materijala koji je potrebno sinterirati.

Radijacija koju proizvodi Xe-žarulja primarno ovisi o gustoći narinute struje, a njezin se emisijski spektar može mjeriti pri različitim naponima. Na slici 9. (c) je prikazano kako raspon intenziteta emitiranih valnih duljina raste s povećanjem napona [23].



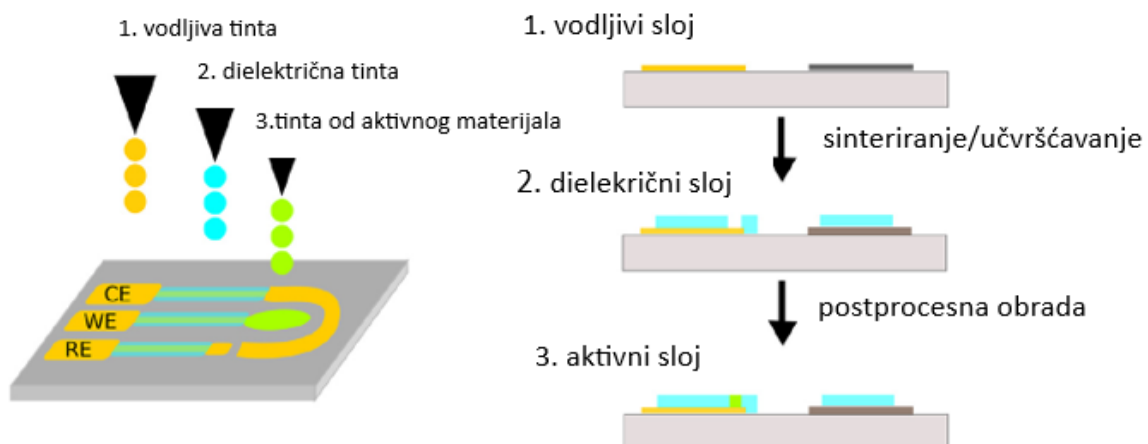
Slika 9. (a) Shematski prikaz IPL sustava zračenja. (b) Kontrola IPL parametara zračenja kao funkcije pulsa o vremenu, vremenskog perioda bez pulsa, narinutog napona i broja pulseva. (c) Emisijski spektar Xe-žarulje mjereno pri različitim naponima [23].

Iako je IPL termalna tehnika koja se koristi za sinteriranje, sve više se istražuje u svrhu redukcije raznih oksida prilikom razvoja električkih krugova. Hwang i Kim istraživali su optimalne uvjete za redukciju grafen oksida (GO) bez ikakvog oštećenja sloja grafenova oksida pomoću kombinacije UV-IR potpomognute IPL-om [24]. Park i suradnici koristili su IPL za redukciju grafen oksida kako bi se formirala fleksibilna, otporna memorija s izravnim pristupom. Učinak IPL-a na GO sloj analiziran je pomoću fotoelektronske spektroskopije X-zraka (XPS) i transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM) [25]. Pomoću IPL tehnologije provodi se fotoredukcija srebrova klorida pri čemu dolazi do formiranja ljubičastih agregata na metalnoj površini poput $(Ag)_m$, $(AgCl)_n$ klastera ili $Ag_m-(AgCl)_n$ kompozita sastavljenih od srebrovih atoma [26]. Glavna prednost IPL tehnologije je njena brzina u odnosu na običnu žarulju [26] te mogućnost kombiniranja s postupcima masovne proizvodnje poput *inkjet* ispisa.

2.6. INKJET ISPIS

Kao alternativna metoda za proizvodnju jeftinih i brzih prototipova elektroda i drugih električkih uređaja pojavile su se tehnike ispisa. Najčešće se koriste tehnike *inkjet* ispisa. Tako su srebrne i zlatne tinte *inkjet* ispisane kako bi se dobile vodljive elektrode koje se modificiraju za dobivanje međusloja Ag/AgCl [14].

Inkjet ispis je beskontaktna tehnika kojom se nanose mikrokapljice tinte na supstrat pomoću mikro mlaznice koja se temelji na piezoelektričnom, toplinskom ili elektrohidrodinamičkom podražaju. Kao potpuno digitalna tehnika, *inkjet* ispis ima prednost nad ostalim aditivnim tehnikama, poput sitotiska. Koristi vrlo malo materijala što omogućuje formaciju slojeva tanjih od $1\mu\text{m}$ i to samo gdje su potrebni, a to ujedno znači i uštedu. Ove karakteristike čine *inkjet* ispis vrlo pogodnim za izradu senzora. Princip je sličan kao i kod drugih adicijskih tehnika gdje se slojevi vodljivog i dielektričnog materijala slažu na supstrat. Kao vodljivi materijali za izradu elektrokemijskih senzora najčešće se koriste oni na bazi srebra i zlata, ugljikovi nanomaterijali, grafen i vodljivi polimeri. Dielektrični materijali koji služe za zaštitu vodljivog sloja kao i za definiranje aktivnih područja elektrode najčešće su polimeri kao što je poliamična kiselina ili SU-8. Aktivni sloj se može sastojati od vodljivih polimera i enzima. *Inkjet* ispis se najčešće provodi na fleksibilnim supstratima kao što su poli(etilen-naftalat) (PEN), poli(etilen-tereftalat) (PET), poliimid Kapton® i papir, ali se mogu upotrebljavati i staklo, silicij pa čak i 3D strukture [27].



Slika 10. Izvedba elektrokemijskog senzora *inkjet* ispisom [27].

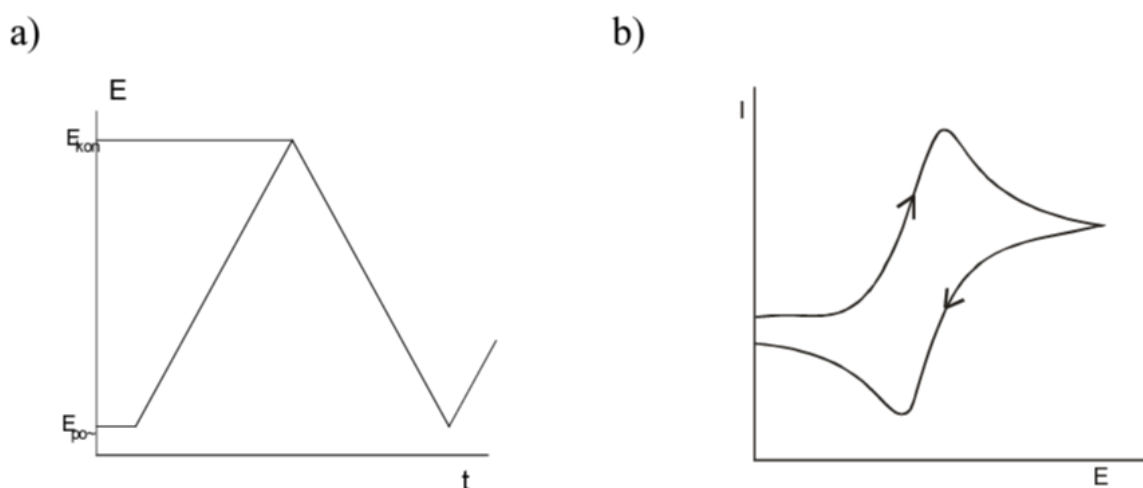
Izvedba elektrokemijskog senzora *inkjet* ispisom zahtijeva materijale poput vodiča za izradu same elektrode i hidrofobnih materijala za izradu mikrofluidičkih tokova. *Inkjet* ispis ima niz značajnih prednosti uključujući nevjerojatnu kontrolu nad debljinom materijala te mogućnost depozicije više materijala u isto vrijeme. Također, ne zahtijeva izradu predložaka niti upravljanje nakon tiskanja [28].

Moya i suradnici pripremili su u potpunosti *inkjet* tiskanu Ag/AgCl čvrstofaznu referentnu elektrodu. Na fleksibilnu PET podlogu od otisnut je prvo sloj srebrne tinte, koji je potom kemijski kloriran tiskanjem natrijeva hipoklorita. Tako je formirana Ag/AgCl pseudoreferentna elektroda, na koju je u konačnici otisnuta referentna membrana temeljena na poli(vinil-butiralu) zasićenom kloridnim ionima. Dobivena čvrstofazna referentna elektroda potenciometrijski je okarakterizirana u širokom rasponu pH, gdje je pokazala zadovoljavajuću stabilnost u rasponu od 2 do 11. Ispitivan je utjecaj kloridnih iona i ionske jakosti na elektrodni odziv snimanjem kalibracijskih krivulja u otopinama KCl, NaCl, CaCl₂ i Na₂SO₄ te je ostvaren stabilan elektrodni odziv, uz odstupanje manje od 2 mV u širokom rasponu koncentracija od 10⁻⁶ do 10⁻² mol dm⁻³. Elektroda je pokazala produljenu vremensku stabilnost kada je skladištena na suhom tri mjeseca te uronjena u otopinu klorida pola sata prije kalibracije [14].

Bananezhad i suradnici predstavili su proizvodnju minijaturiziranih, planarnih čvrstih referentnih elektroda na fleksibilnom supstratu koristeći tehniku *inkjet* ispisa. Pripremljene SSRE sastoje se od inkjet ispisanih Ag-električnih vodova koji su sinterirani IPL tehnikom. Elektrodna površina kemijski je klorirana nakapavanjem (engl. *drop-cast*) hipokloraste kiseline čime je formiran sloj AgCl, te je elektroda isprana i osušena. Referentna membrana formulirana je umješavanjem praškastog KCl-a te lipofilne soli ETH500 (tetradodecilamonij tetrakis(4-klorfenil)borat) u komercijalno dostupnu akriltanu tintu za *inkjet* ispis, te je nakapana na prethodno klorirane elektrode. Pripremljene elektrode pokazale su izvrsnu reproducibilnost i neosjetljivost na promjene u sastavu te koncentraciji elektrolita u rasponu od 10⁻⁶ do 10⁻¹ mol dm⁻³, pH između 3 i 11, redoks okolini te prisutnosti kisika i površinski aktivnih tvari. Određena je izvrsna vremenska stabilnost elektrodnog potencijala (0,21 mV/h) u 0,1 M KCl otopini tijekom 48 sati [29].

2.7. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

Ciklička voltametrija (CV) pripada skupini elektroanalitičkih tehnika mjerenja u kojoj je signal pobude linearno promjenljivi potencijal, a signal odziva je struja koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Osnovni je princip da se potencijal radne elektrode linearno mijenja u vremenu od početnog potencijala do konačnog potencijala, i ponovno natrag. Rezultat linearne trokutaste pobude (slika 11.a) uzrokuje elektrokemijsku reakciju na elektrodi čiji se odziv registrira krivuljom struja-potencijal.



Slika 11. Signal a) pobude i b) odziva u cikličkoj voltametriji [30].

Ovom tehnikom mogu se ispitivati vrlo spore i brze elektrodne reakcije. Prema brzini prijenosa naboja procesi, koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom, mogu se podijeliti u tri skupine:

- 1) Reverzibilni procesi – Prijenos naboja je puno brži od difuzije pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednažbom. Struja ovisi o dopremi reaktanta do površine elektrode.
- 2) Ireverzibilni procesi – Prijenos naboja je jako spor u odnosu na proces difuzije. S obzirom na to, struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku.
- 3) Kvazireverzibilni procesi – Za procese koji se kod malih brzina promjena potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja. Proces je, stoga, pod mješovitom kontrolom.

Maksimalna vrijednost struje opisana je Randles-Ševčikovom jednačbom (11):

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \frac{C}{\text{mol V}^{1/2}} \cdot z^{3/2} \cdot A \cdot D_0^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot c_0 \quad (11)$$

pri čemu je:

I_p – struja vrha vala, A

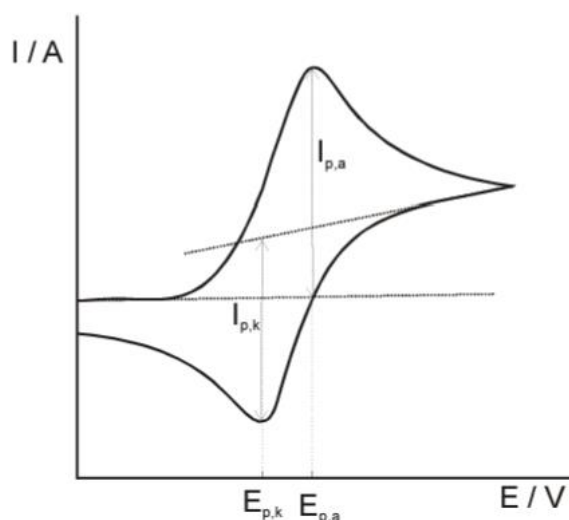
z – broj elektrona koji sudjeluju u elektrodnoj reakciji

A – površina radne elektrode, cm^2

D_0 – difuzijski koeficijent oksidirane vrste redoks sustava, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

ν – brzina promjene potencijala, Vs^{-1}

c_0 – koncentracija elektroaktivne vrste, mol cm^{-3} .



Slika 12. Ciklički voltamogram za reverzibilni elektrodni proces [30].

Eksperimentalni parametri cikličkog voltamograma za reverzibilni proces:

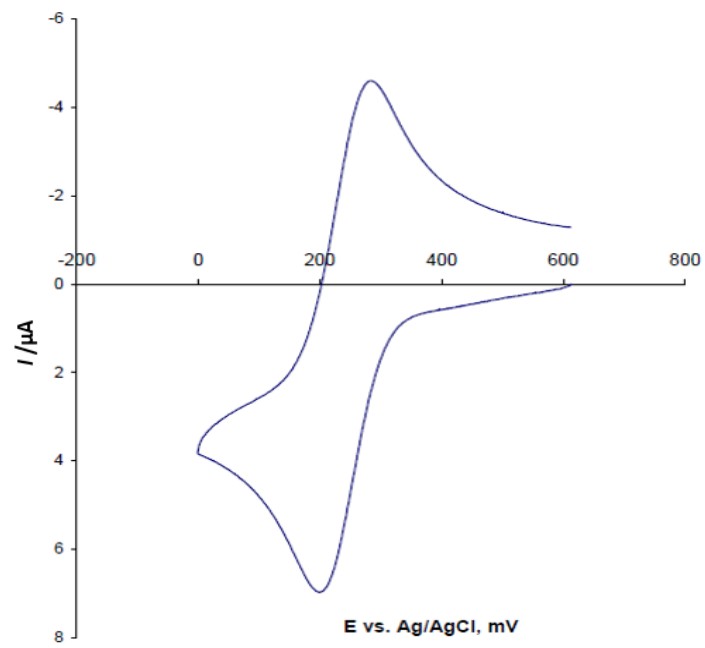
$E_{p,k}$ i $E_{p,a}$ – ne ovise o brzini promjene potencijala (ν).

$E_{p,k} - E_{p,a}$ – iznosi $57/z$ mV kod 25°C , ne ovise o ν .

$I_{p,k} / I_{p,a}$ – iznosi 1, ne ovisi o ν .

$I_p / \nu^{1/2}$ – konstantan, ne ovisi o ν .

Sustav $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ je klasičan sustav za ispitivanje elektrodnih mehanizama. Na slici 13. prikazan je primjer cikličkog voltamograma za redukciju fericijanida u ferocijanid. To je primjer elektrodne reakcije u kojoj brzina ovisi o difuziji elektroaktivnih tvari na površinu elektrode. Brzina prijenosa elektrona je brža u odnosu na brzinu prijenosa mase, točnije brzinu kojom se ferocijanid transportira uslijed koncentracijskog gradijenta [31].



Slika 13. CV sustava $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ [31].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE

Korištene kemikalije su analitičkog stupnja čistoće, p.a. (lat. *pro analysi*). U Tablici 1. dan je popis kemikalija koje su upotrebljavane tijekom eksperimentalnog rada.

Tablica 1. Popis kemikalija i njihovih proizvođača te država proizvodnje.

Naziv kemikalije	Molekulska formula	Proizvođač	Zemlja podrijetla
Ag-tinta za <i>inkjet</i> ispis DM-SIJ-3201	-	Dycotec	Ujedinjeno Kraljevstvo
Grafenska tinta za <i>inkjet</i> ispis DM-GRA-9003	-	Dycotec	Ujedinjeno Kraljevstvo
Srebrov nitrat	AgNO ₃	Alkaloid	Makedonija
Kalijev klorid	KCl	Kemika	Hrvatska
Kalcijev klorid	CaCl ₂	Kemika	Hrvatska
Natrijev sulfat	Na ₂ SO ₄	Merck	Njemačka
Natrijev nitrat	NaNO ₃	Gram-mol d.o.o.	Hrvatska
Poli(vinil-butiral) (PVB)	(C ₈ H ₁₄ O ₂) _n	Sigma-Aldrich	SAD
Kalijev heksacianoferrat (II) trihidrat	K ₄ [Fe(CN) ₆] · 3H ₂ O	Kemika	Hrvatska
Kalijev heksacianoferrat (III)	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Merck	Njemačka

3.2. APARATURA

Tijekom provođenja eksperimentalnog dijela rada, korištena je sljedeća aparatura:

- Analitička vaga Sartorius Libra Elektronik, Njemačka
- Ultrazvučna kupelj Elma Transsonic, 460H, Njemačka
- IPL sustav XENON X-1100, SAD
- Galvanostat Lawson Labs, Inc., model EMF 6, SAD
- Na-ISE s tekućim kontaktom, METTLER TOLEDO AG, Švicarska
- Osobno računalo
- Digitalni potenciostat PalmSens, model PalmSens4, Nizozemska
- Elektrokemijska ćelija s troelektrodnim sustavom za cikličku voltametriju:
 - Referentna elektroda Ag|AgCl | 3M KCl || 0,2M NaNO₃

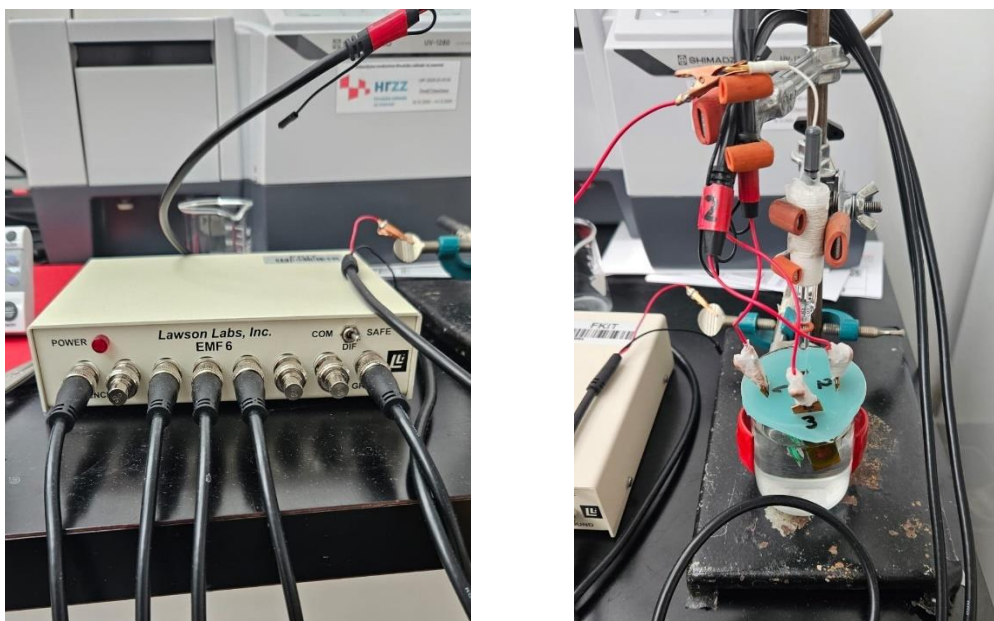
- Štapićasta radna elektroda od staklastog ugljika (GC-elektroda), $A = 0,071 \text{ cm}^2$
- Protuelektroda Pt-lim
- Dijamantne paste za poliranje elektroda, $DP = 15 \text{ }\mu\text{m}$ i $1 \text{ }\mu\text{m}$, Struers, Danska
- Glinica za poliranje elektroda, $DP = 0,1 \text{ }\mu\text{m}$, Struers, Danska
- Tkanina za poliranje elektroda, Struers, Danska



Slika 14. Analitička vaga Sartorius Libra Elektronik (lijevo) te ultrazvučna kupelj Elma Transsonic, 460H (desno).



Slika 15. IPL sustav XENON X-1100.



Slika 16. Galvanostat Lawson Labs (lijevo) te elektrokemijska ćelija s pripremljenim elektrodama (desno).

3.3. PRIPREMA STANDARDNIH OTOPINA ZA POTENCIOMETRIJSKA TESTIRANJA

Sve korištene soli sušene su u sušioniku u trajanju od 3h pri temperaturi od 105 °C. Nakon sušenja drže se u eksikatoru. Temeljne standardne otopine (TSO) pripremljene su u odmjernim tikvicama te su nadopunjene deioniziranom vodom do oznake. Sva mjerenja provedena su pri sobnoj temperaturi. Pripremljene su sljedeće temeljne standardne otopine:

- 1 M otopina KCl pripremljena je otapanjem 7,456 g suhog KCl u odmjernoj tikvici od 100 mL
- 1 M otopina CaCl₂ pripremljena je otapanjem 11,099 g suhog CaCl₂ u odmjernoj tikvici od 100 mL
- 1 M otopina Na₂SO₄ pripremljena je otapanjem 14,204 g suhog Na₂SO₄ u odmjernoj tikvici od 100 mL
- 1 M otopina NaNO₃ pripremljena je otapanjem 8,499 g suhog NaNO₃ u odmjernoj tikvici od 100 mL

Razrjeđenjem temeljnih standardnih otopina pripremljen je koncentracijski niz od 10^{-1} do 10^{-6} mol/dm³ za svaku otopinu.

3.4. PRIPREMA ČVRSTOFAZNIH REFERENTNIH ELEKTRODA

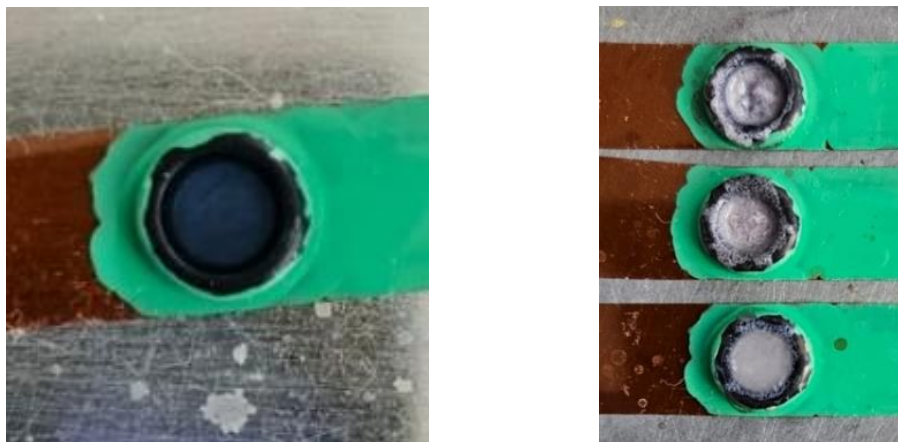
Prvi korak u pripremi čvrstofaznih referentnih elektroda je *inkjet* ispis električnih vodova. U tu je svrhu ispisana srebrna tinta, koja je osušena na zraku te fotonski sinterirana pomoću IPL sustava jednim bljeskom pri naponu od 2500 V i energiji 300 J. Grafenska tinta ispisana je u 10 slojeva, osušena na zraku te je sinterirana IPL-om s dva bljeska pri naponu od 2500 V i energiji 100 J. Ovakva obrada nakon ispisa potrebna je kako bi se iz ispisanih uzoraka uklonili stabilizatori, komponente tinte koje su odgovorne za stabilnost prije ispisa te homogenost ispisanih filmova. Prije daljnje uporabe, svakoj ispisanoj elektrodi je izmjeren otpor kako bi se provjerila električna vodljivost.

U svrhu pripreme referentnog elementa, pripremljena je temeljna otopina polimernog veziva poli(vinil-butirala) (PVB) u anhidridnom metanolu. Za dobivanje 1 wt.% PVB uzima se 0,1582 g suhe tvari poli(vinil-butirala) i 19,8 mL metanola. U dvije odvojene bočice automatskom je pipetom odmjerenom 5 mL 1 wt.% formulacije PVB u metanolu. Za dobivanje 10 mg/mL soli NaCl i 10 mg/mL soli AgNO₃, odvagano je 50 mg navedenih soli koje su dodane svaka u svoju bočicu. Potom su formulacije homogenizirane u ultrazvučnoj kupelji 30 minuta, odnosno do otapanja soli.

Za izradu zaštitne membrane sastava 10 wt.% PVB u metanolu otopljeno je 1,5820 g suhog poli(vinil-butirala) u 18 mL metanola. Otopina je homogenizirana u ultrazvučnoj kupelji 30 min pri sobnoj temperaturi.

Prethodno pripremljene otopine nakapane su u slojevima na elektrode pomoću automatske pipete. Najprije je nakapano 50 µL otopine AgNO₃, zatim 50 µL otopine NaCl te su formulacije na elektrodi lagano pomiješane vrškom pipete. Nakon 2 min provedena je fotonska redukcija jednim bljeskom intenzivne pulsirajuće svjetlosti pri energiji od 600 J i naponu 2500 V te je elektroda osušena na grijaču pri 50 °C. Nakapavanje i sušenje referentne

membrane provedeno je u mraku kako bi se spriječila daljnja fotoredukcija. Postupak nanošenja referentne membrane ponavlja se do formiranja 16 slojeva za tri elektrode u nizu.



Slika 17. Prikaz pripremljenih elektroda prije (lijevo) i nakon (desno) fotoredukcije pomoću IPL sustava pri uvjetima $U = 2500 \text{ V}$ i $E = 600 \text{ J}$.

Zaštitna membrana sastava 10 w% PVB u metanolu automatskom pipetom se nanosi u četiri obroka po $100 \mu\text{L}$, a nakon svakih $100 \mu\text{L}$ ostavljena je da se suši u mraku na 30 min. Uloga zaštitne membrane je sprječavanje otapanja soli. Po sušenju zaštitne membrane u trajanju od 8 h, membrana je kondicionirana u $3 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$ preko noći. Potom su elektrode uklonjene iz otopine za kondicioniranje i temeljito isprane u nekoliko obroka deioniziranom vodom te su prebrisane papirićem. Time je formirana čvrstofazna referentna elektroda.

3.5. ELEKTROKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA ČVRSTOFAZNIH REFERENTNIH ELEKTRODA

Pripremljene čvrstofazne referentne elektrode podvrgnute su potenciometrijskim mjerenjima. U prvom koraku ispitana je stabilnost elektroda praćenjem promjene potencijala u ovisnosti o vremenu. Stabilizacija se provodi u 10 mM zadane otopine u trajanju od 2h, s time da je nakon jednog sata provedene stabilizacije otopina zamijenjena sa svježom. Potenciometrijska mjerenja provedena su primjenom višekanalnog galvanostata pri čemu je potencijal pripremljenih elektroda mjeren u odnosu na klasičnu referentnu elektrodu $\text{Ag}|\text{AgCl}|3\text{M KCl}|0,2 \text{ M NaNO}_3$. Potenciometrijski odziv mjeren je u širokom rasponu koncentracija od 10^{-6} do 10^{-1} mol/dm^3 u standardnim otopinama KCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 te CaCl_2 . Sva mjerenja su provedena s tri jednako pripremljene elektrode.

U konačnici su pripremljene čvrstofazne referentne elektrode korištene kao referentni element prilikom baždarenja komercijalno dostupne natrij-selektivne elektrode s tekućim kontaktom te prilikom karakterizacije oksidacije ferocijanida na površini staklastog ugljika.

Ciklička voltametrija provedena je u troelektrodnom sustavu kojem je kao radna elektroda korištena elektroda od staklastog ugljika (engl. *glassy carbon electrode*, GC-elektroda). Karakteristična svojstva GC-elektroda podrazumijevaju visoku temperaturnu stabilnost, elektrokemijsku inertnost, nepropusnost prema plinovima i kapljevinama te izvrsnu električnu vodljivost. Zbog toga se GC-elektrode često koriste za proučavanje elektrokemijskih procesa u otopinama.

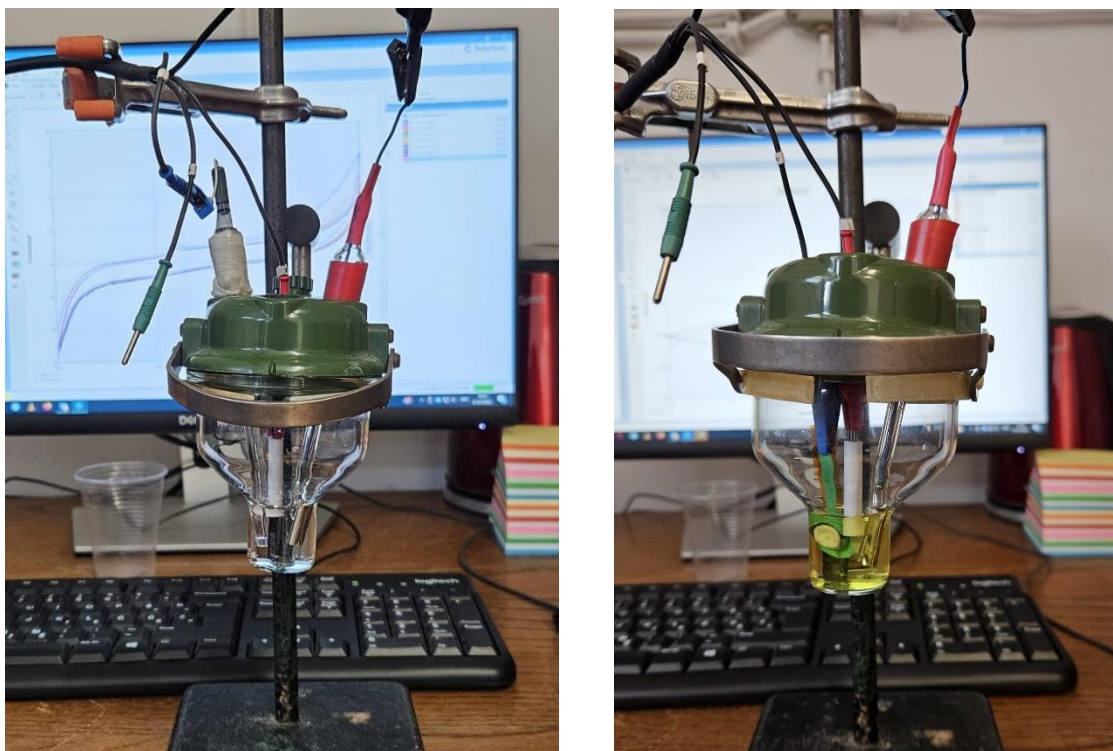
Neposredno prije karakterizacije cikličkom voltametrijom površinu GC-elektrode ($A = 0,071 \text{ cm}^2$) potrebno je očistiti od potencijalno prisutnih onečišćivala. Radna elektroda pripremljena je mehanički poliranjem u trajanju od 5 min pomoću dijamantne paste promjera čestica, $DP = 15 \text{ }\mu\text{m}$, zatim 5 min pomoću dijamantne paste promjera čestica, $DP = 1 \text{ }\mu\text{m}$ te konačno poliranjem do visokog sjaja glinicom, Al_2O_3 , čiji promjer čestica iznosi $DP = 0,1 \text{ }\mu\text{m}$. Poliranje je provedeno na tkanini za poliranje. Nakon mehaničkog poliranja površina elektrode postaje sjajna i glatka. U konačnici je elektrodna površina isprana deioniziranom vodom u nekoliko obroka te očišćena od potencijalno zaostalih tragova dijamantne paste ili glinice odmašćivanjem u etanolu i vodi u ultrazvučnoj kupelji. Čistoća pripremljene radne elektrode provjerava se snimanjem cikličkog voltamograma. Ukoliko ne postoji strujni odziv, elektroda je čista.

Ciklička voltametrija za provjeru čistoće elektrode provedena je u 0,1 M KCl:

- Početni potencijal: $E_p = -0,5 \text{ V}$
- Konačni potencijal: $E_k = +1 \text{ V}$
- Brzina promjene potencijala: $v = 50 \text{ mV/s}$
- Broj ciklusa: 10.

Karakterizacija oksidacije ferocijanida na površini staklastog ugljika cikličkom voltametrijom provedena je u elektrokemijskoj ćeliji koja sadrži elektrolit, 10 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ i 10 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ u 10 mM KCl otopalu, te troelektrodni sustav koji čine:

- Štapićasta radna elektroda od staklastog ugljika, $A = 0,071 \text{ cm}^2$
- Protuelektroda: Pt-lim
- Referentna elektroda 1. slučaj: $Ag|AgCl | 3M KCl || 0,2M NaNO_3$
2. slučaj: pripravljena čvrstofazna referentna elektroda



Slika 18. Snimanje CV u 0,1 M KCl (lijevo) te u otopini heksacianoferata (desno).

Parametri za snimanje cikličkog voltamograma u otopini heksacianoferata:

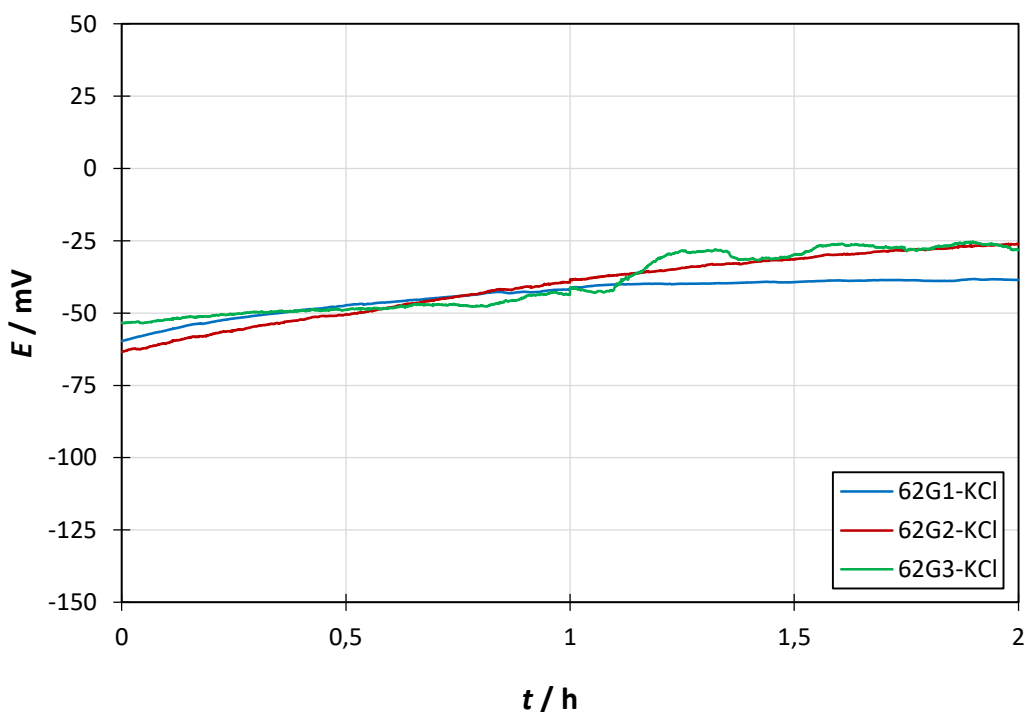
- Vrijeme stabilizacije: $t = 5 \text{ s}$
- Početni potencijal: $E_p = -1 \text{ V}$
- Konačni potencijal: $E_k = +1 \text{ V}$
- Brzina promjene potencijala: $v = 50 \text{ mV/s}$
- Broj ciklusa: 5

4. REZULTATI I RASPRAVA

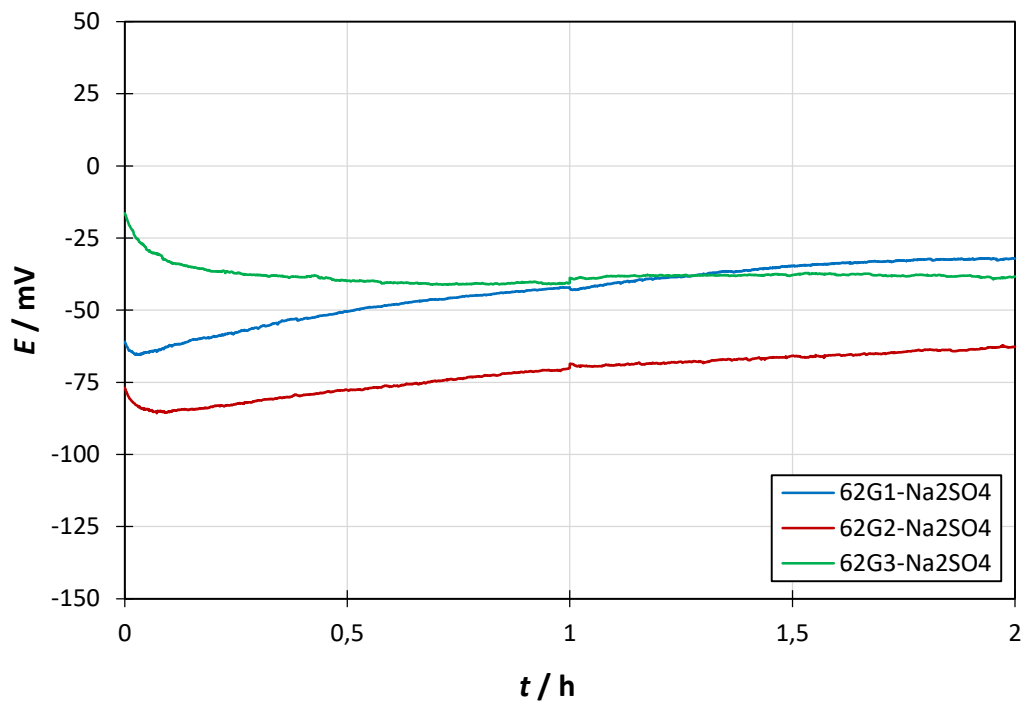
4.1. STABILNOST ELEKTRODNOG ODZIVA

Glavni preduvjet koji referentna elektroda mora zadovoljiti jest stabilnost elektrodnog odziva, neovisno o sastavu te ionskoj jakosti medija. Stabilnost potencijala referentne elektrode definirana je brojem iona ili drugih tvari u čijoj prisutnosti dolazi do značajnih promjena u elektrodnom odzivu [9]. U slučaju elektroda temeljenih na referentnom paru srebro/srebrov klorid, temeljem Nernstove jednadžbe može se zaključiti kako je elektrodni potencijal referentne elektrode direktno podložan koncentracijskim promjenama iona Ag^+ i Cl^- . Međutim, prilikom testiranja naponske stabilnosti referentne elektrode, potrebno je uzeti u obzir sastav medija u kojem se očekuje njena primjena. Stoga je nakon kondicioniranja i ispiranja pripremljenih elektroda, uz odziv na kloride, ispitivan odziv u otopinama soli natrijeva sulfata i natrijeva nitrata, koje su česti sastojci okolišnih uzoraka.

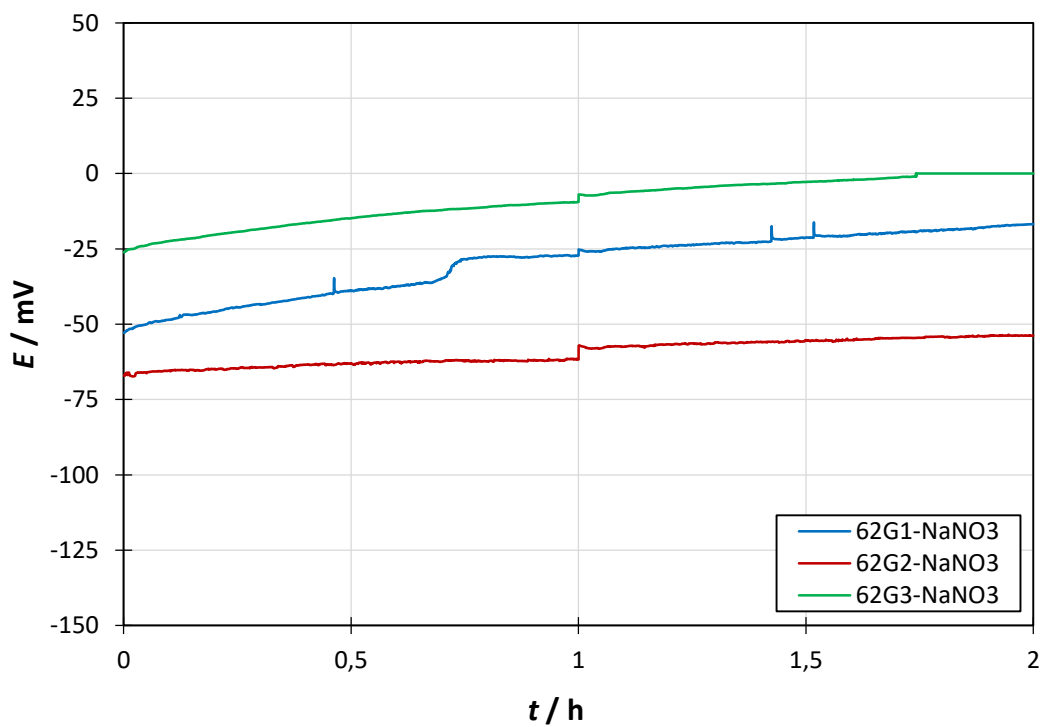
Na slikama 19 – 22. prikazani su rezultati ispitivanja stabilnosti elektrodnog odziva u navedenim solima. Na svakoj slici linije označavaju jednu od tri jednako pripremljenih elektroda.



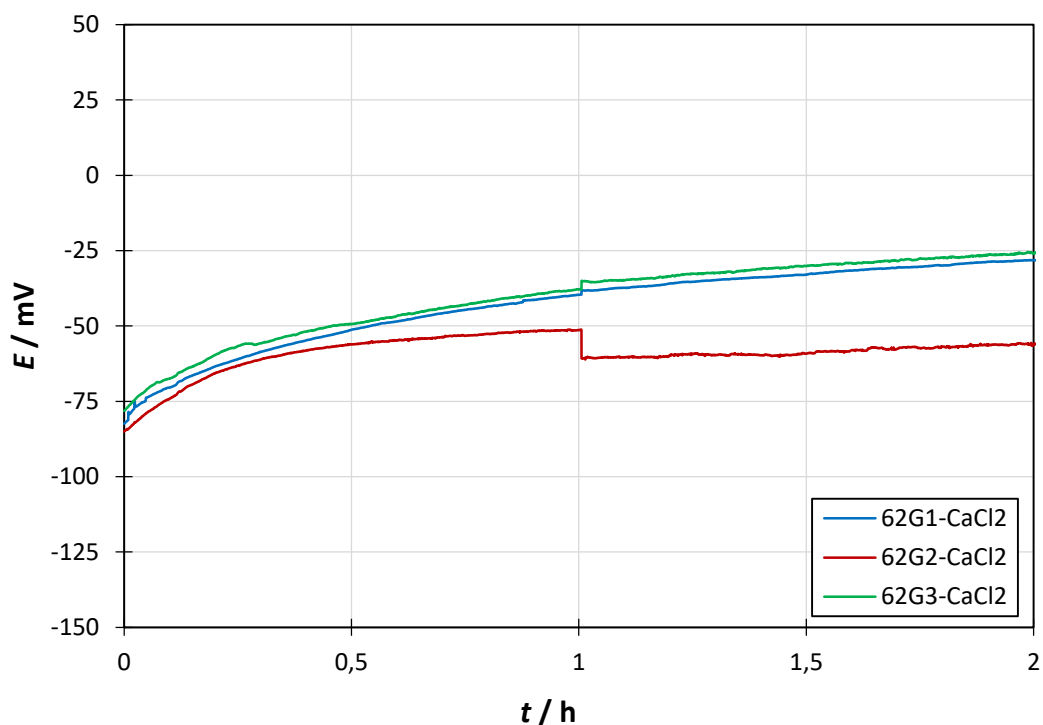
Slika 19. Stabilizacija elektroda u otopini soli KCl koncentracije 10 mM.



Slika 20. Stabilizacija elektroda u otopini soli Na_2SO_4 koncentracije 10 mM.



Slika 21. Stabilizacija elektroda u otopini soli NaNO_3 koncentracije 10 mM.



Slika 22. Stabilizacija elektroda u otopini soli CaCl₂ koncentracije 10 mM.

Stabilnost elektrodnog potencijala SSRE u literaturi se najčešće iskazuje takozvanom brzinom zanošenja (engl. *drift rate*). Brzina zanošenja je brzina kojom se elektrodni odziv mijenja u konstantnim uvjetima, odnosno u istoj otopini [9].

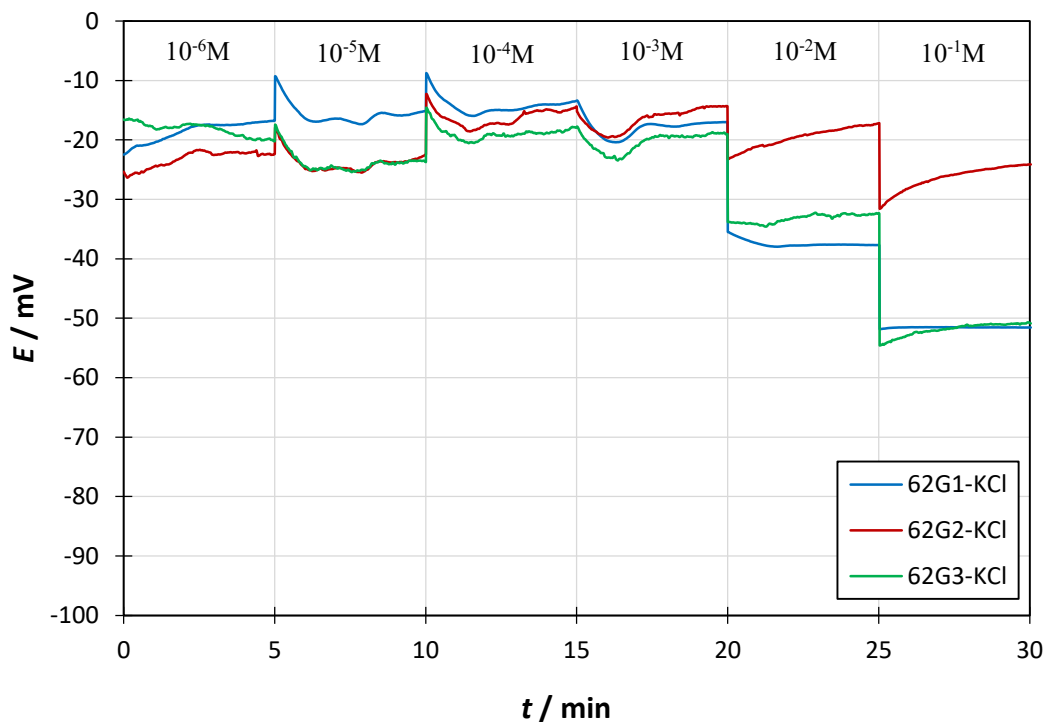
Tablica 2. Brzina zanošenja u posljednjih pola sata stabilizacije elektroda.

Elektrolit	Brzina zanošenja / mV h ⁻¹			
	62G1	62G2	62G3	Aritmetička sredina
KCl	0,385	6,660	0,780	2,608
Na ₂ SO ₄	1,312	1,640	0,341	1,098
NaNO ₃	2,250	0,945	1,379	1,525
CaCl ₂	2,347	1,332	2,148	1,942

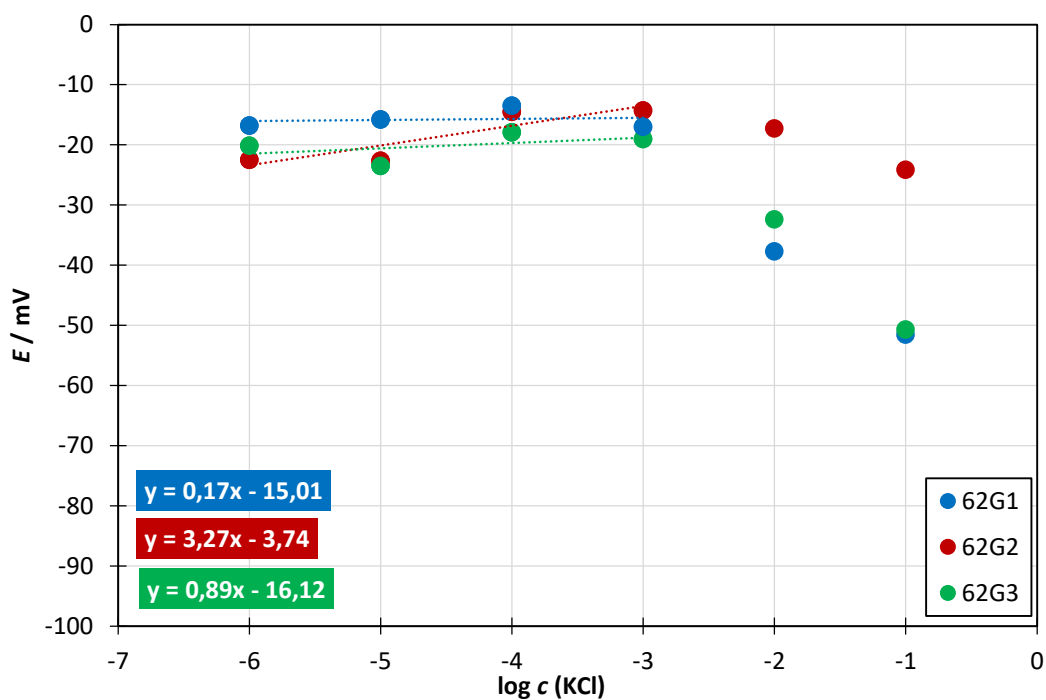
Nakon prikazane početne vrijednosti potencijala dolazi do ionske izmjene i tijekom vremena elektrode se stabiliziraju. Na temelju izračunatih vrijednosti vidljivo je da pripremljene elektrode ostvaruju najbolju stabilnost potencijala u standardnoj otopini Na₂SO₄.

4.2. BAŽDARENJE ELEKTRODA

Tijekom baždarenja pripremljenih referentnih elektroda ne smije biti odziva odnosno očekujemo vrijednost nagiba baždarnog pravca što bliže nuli.

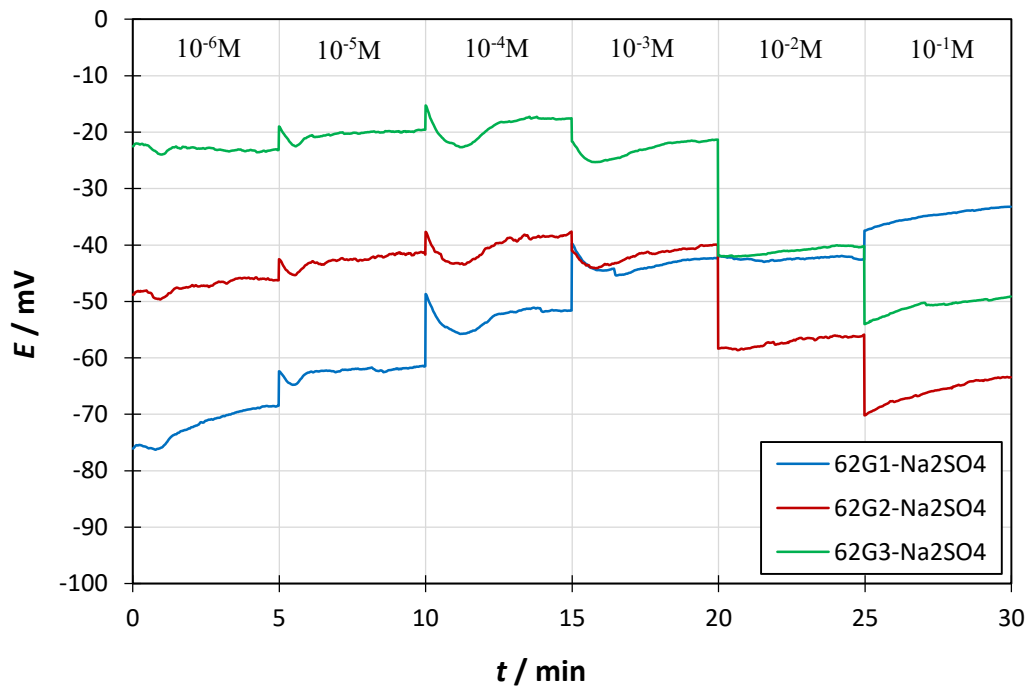


Slika 23. Dinamičko mjerenje u širokom rasponu koncentracija otopine KCl.

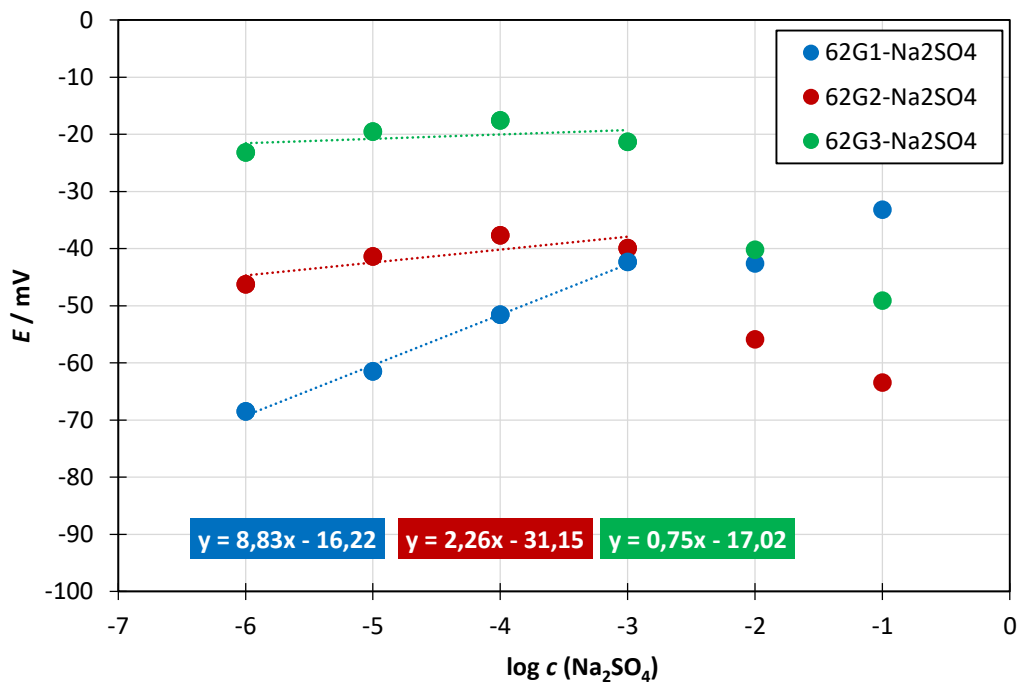


Slika 24. Kalibracija referentnih elektroda u otopini KCl.

Elektroda 62G2 pokazuje jako nestabilan odziv u standardnoj otopini KCl budući da se odziv konstantno povećava odnosno uopće se ne ustabiljuje. U slučaju preostale dvije elektrode jako brzo se uspostavlja stabilan odziv što je u skladu s izračunatom brzinom zanošenja.

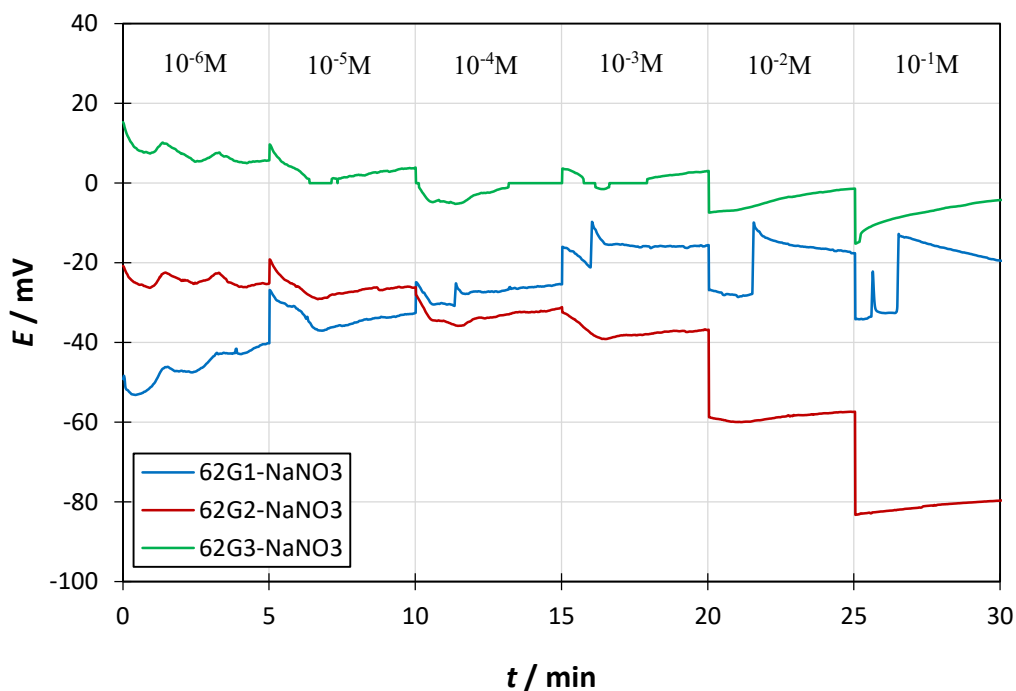


Slika 25. Dinamičko mjerenje u širokom rasponu koncentracija otopine Na_2SO_4 .

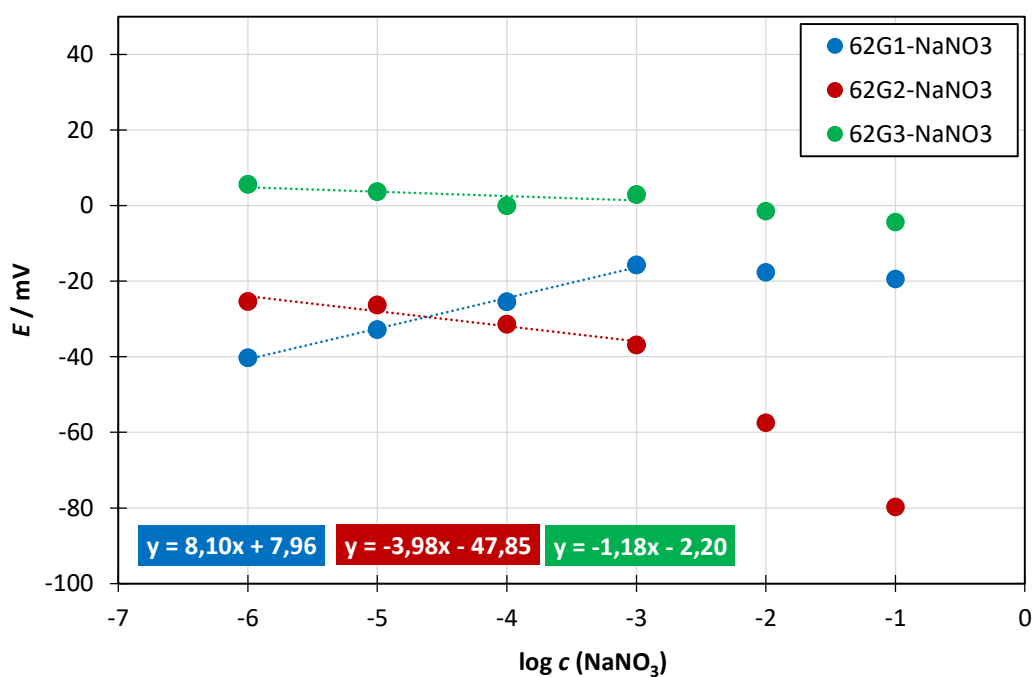


Slika 26. Kalibracija referentnih elektroda u otopini Na_2SO_4 .

U slučaju ispitivane standardne otopine Na_2SO_4 ostvareno je linearno područje u rasponu od 10^{-6} do 10^{-3} M što znači da je u niskim koncentracijama elektrodni odziv stabilan. U visokim koncentracijama primjetno je odstupanje od linearnosti te dolazi do pada potencijala. Elektroda 62G1 je izrazito nestabilna u navedenom koncentracijskom području jer se odziv konstantno povećava.

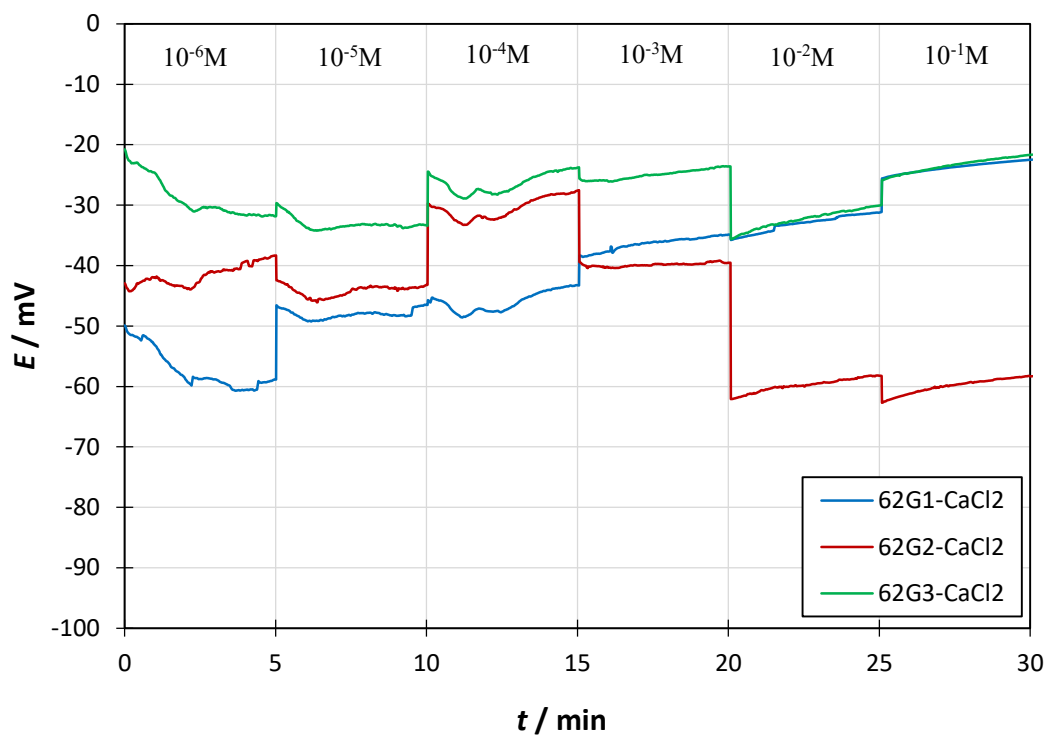


Slika 27. Dinamičko mjerenje u širokom rasponu koncentracija otopine NaNO_3 .

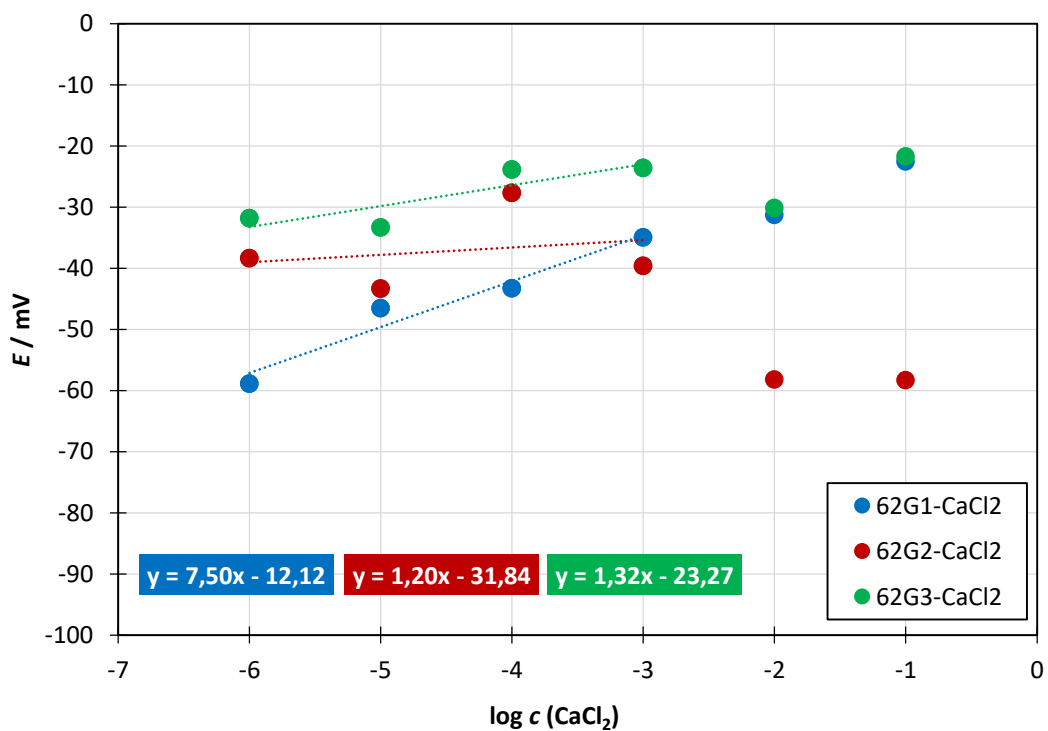


Slika 28. Kalibracija referentnih elektroda u otopini NaNO_3 .

Elektrodni odziv je u otopini NaNO_3 stabilan u niskom koncentracijskom rasponu od 10^{-6} do 10^{-3} M, a u visokim koncentracijama pri 10^{-2} i 10^{-1} M dolazi do odstupanja od linearnog trenda.



Slika 29. Dinamičko mjerenje u širokom rasponu koncentracija otopine CaCl_2 .

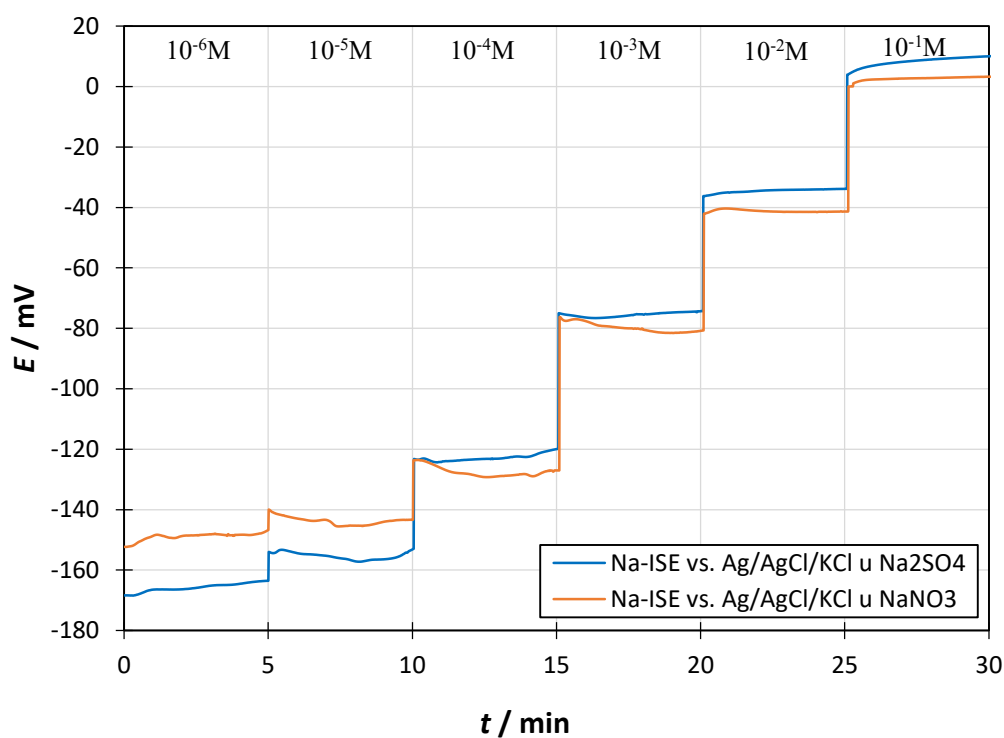


Slika 30. Kalibracija referentnih elektroda u otopini CaCl_2 .

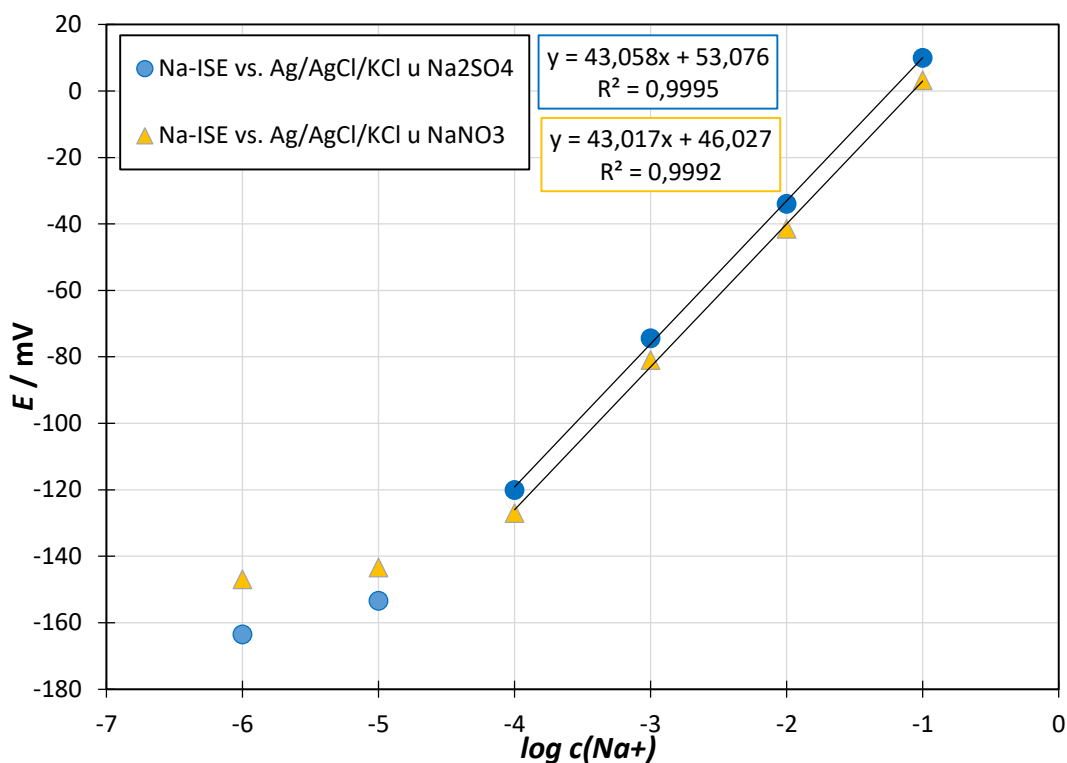
Elektrodni odziv u slučaju svih elektroda i svih elektrolita može se odrediti u koncentracijskom rasponu od 10^{-6} M do 10^{-3} M, a pri koncentracijama 10^{-2} M i 10^{-1} M dolazi do naglog pada potencijala.

4.3. TESTIRANJE SA Na-ISE

Pripremljene čvrstofazne referentne elektrode korištene su kao referentne elektrode u postupku baždarenja komercijalne natrijeve ion-selektivne elektrode (Na-ISE) s tekućim kontaktom u otopinama Na_2SO_4 te NaNO_3 .



Slika 31. Dinamičko mjerenje u širokom rasponu koncentracija otopine Na_2SO_4 i NaNO_3 .

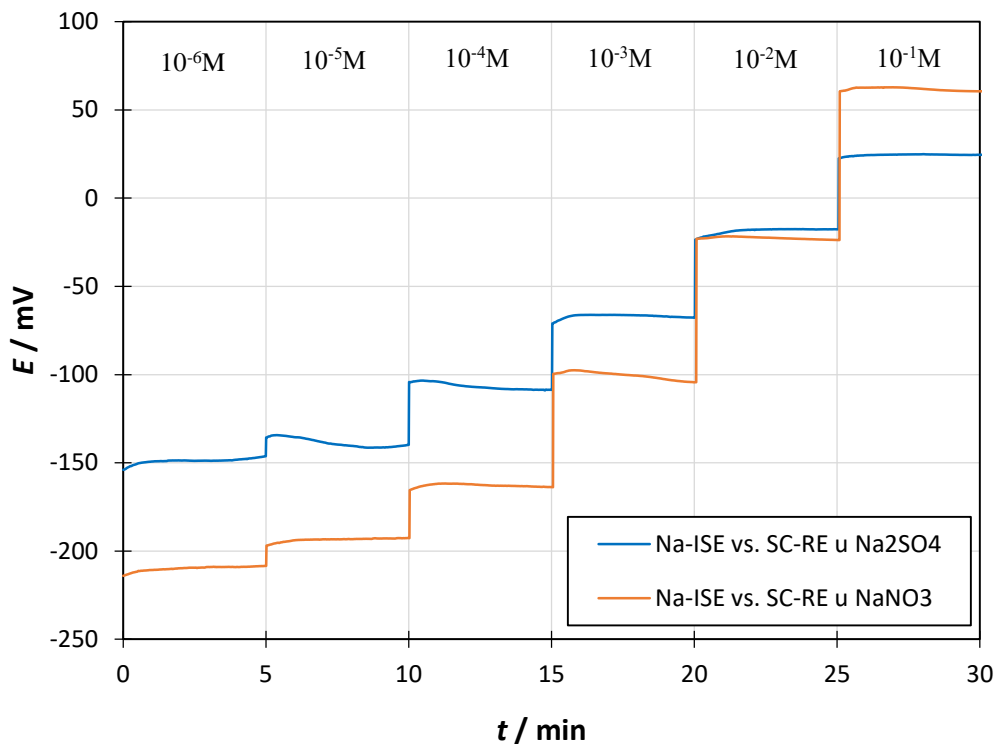


Slika 32. Kalibracija Na-ISE s klasičnom elektrodom (bez mosta) u otopinama Na_2SO_4 i NaNO_3 .

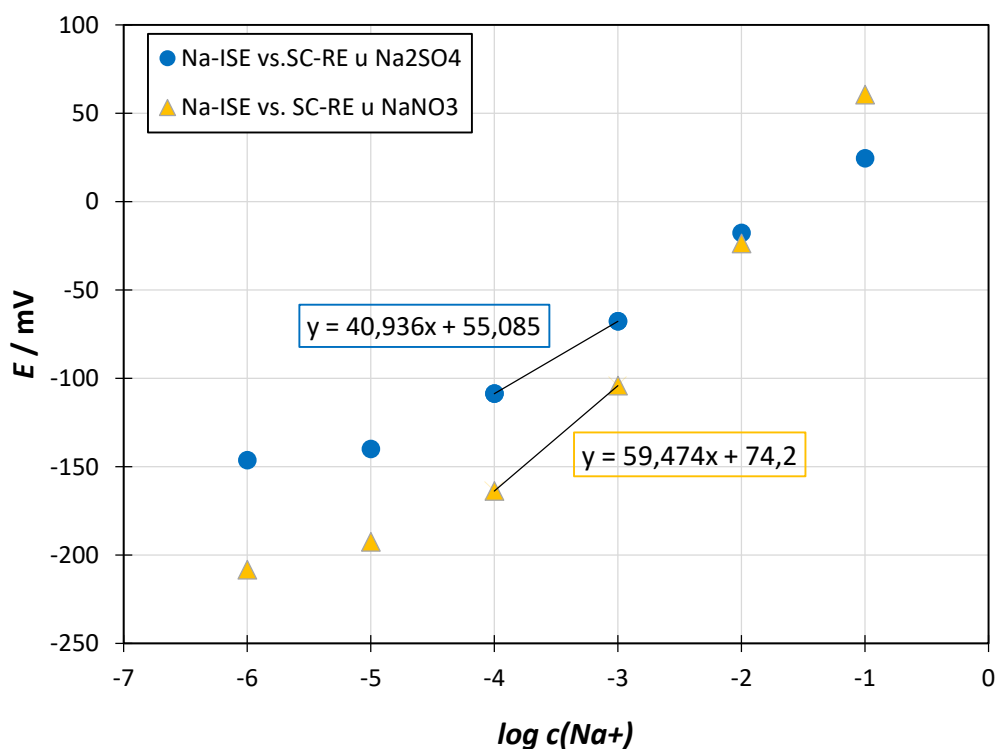
Tablica 3. Parametri baždarnih pravaca određenih testiranjem klasične Ag|AgCl elektrode.

Elektrolit	Nagib / mV po dekadi	Odsječak / mV	R^2
Na_2SO_4	43,058	53,076	0,9995
NaNO_3	43,017	46,027	0,9992

U oba slučaja ispitivanih elektrolita ostvareno je linearno područje u rasponu od 10^{-4} do 10^{-1} M, dok pri nižim koncentracijama dolazi do odstupanja od linearnosti. Prilikom mjerenja u otopini Na_2SO_4 nagib pravca iznosi 43,058 mV/dekadi, a prilikom mjerenja u otopini NaNO_3 nagib pravca iznosi 43,017 mV/dekadi. Te vrijednosti su manje od teorijskog Nernstovog nagiba, čija vrijednost iznosi 59 mV/dekadi, i samim time izlaze iz intervala prihvaćenih vrijednosti (raspon 50-60 mV/dekadi). Mogući razlog dobivenih nižih vrijednosti nagiba pravaca leži u samom vijeku trajanja ionsko-selektivne elektrode sa staklenom membranom.



Slika 33. Dinamičko mjerenje u širokom rasponu koncentracija otopine Na₂SO₄ i NaNO₃. Kao referentna elektroda korištena je čvrstofazna referentna elektroda.



Slika 34. Kalibracija Na-ISE s pripremljenom elektrodom u otopinama Na₂SO₄ i NaNO₃. Kao referentna elektroda korištena je čvrstofazna referentna elektroda.

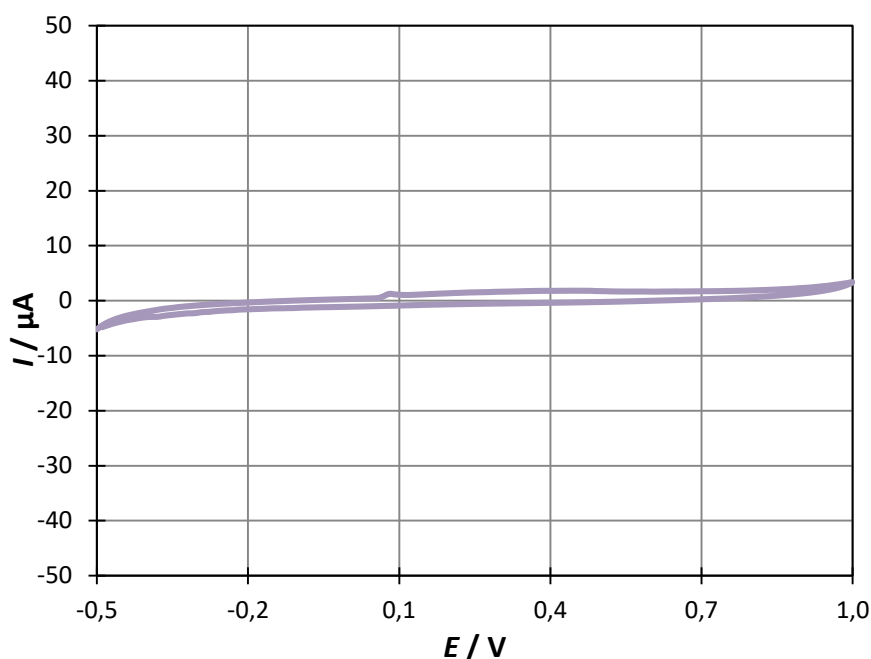
Tablica 4. Parametri baždarnih pravaca određenih testiranjem pripremljene čvrstofazne referente elektrode s Na-ISE.

Elektrolit	Nagib / mV po dekadi	Odsječak / mV
Na ₂ SO ₄	40,936	55,085
NaNO ₃	59,474	74,2

Zbog stabilnosti referentne elektrode, u oba slučaja uzima se linearni raspon od 10^{-4} do 10^{-3} M. U slučaju natrijeva sulfata, ostvarena je sub-Nernstovska osjetljivost na natrijeve ione, vrlo bliska onoj dobivenoj s klasičnom referentnom elektrodom te vrlo bliska vrijednost odsječka. Osjetljivost je u natrijevom nitratu veća od očekivane, te odsječak znatno odstupa u odnosu na mjerenje s klasičnom referentnom elektrodom. Razlog tome je destabilizacija potencijala referentne elektrode.

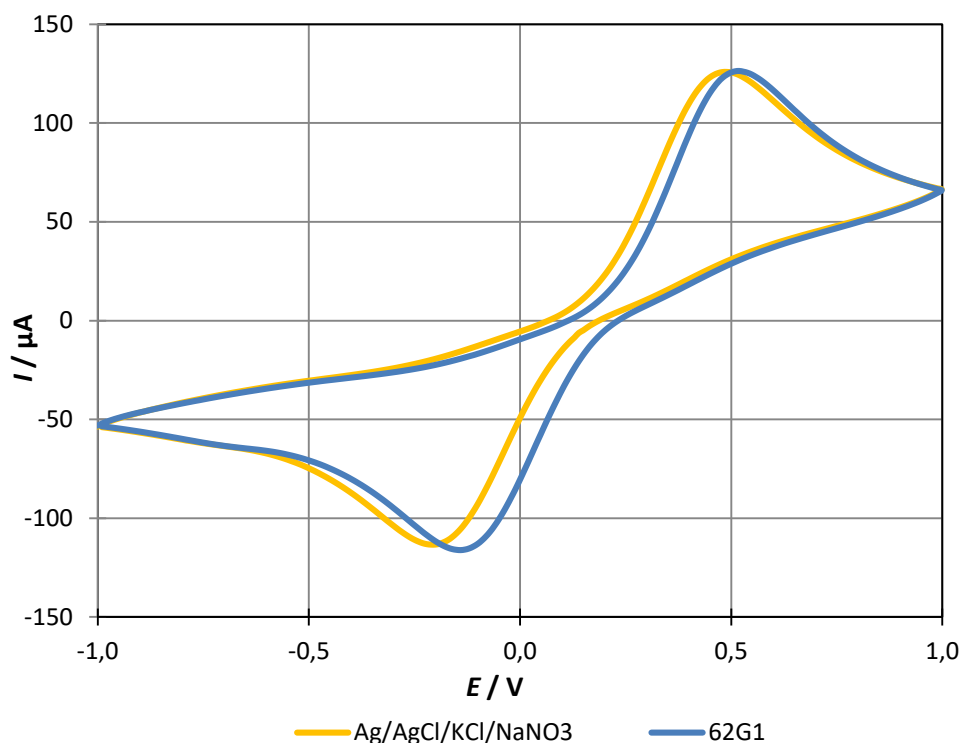
4.4. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

Prethodno elektrokemijskoj karakterizaciji, površina GC-elektrode očišćena je poliranjem te je snimljen ciklički voltamogram u 0,1 M KCl, kako bi se evaluirala čistoća elektrodne površine.



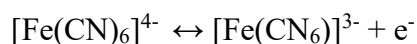
Slika 35. Izolirani posljednji 10. ciklus snimanja cikličkog voltamograma čišćenja radne elektrode od staklastog ugljika promjera 3 mm u 0,1 mol dm⁻³ otopini KCl.

Elektroda s takvim malim odzivom, kao što je prikazano na slici 35. smatra se čistom te su omogućena daljnja potenciometrijska mjerenja.



Slika 36. Usporedba cikličkog voltamograma GC-elektrode uz klasičnu referentnu elektrodu te čvrstofaznu referentnu elektrodu.

Na cikličkim voltamogramima vidljivi su katodni i anodni strujni vrhovi. U negativnom katodnom području odvija se reakcija redukcije $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ u $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, a u pozitivnom anodnom području odvija se reakcija oksidacije $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ u $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.



Uspoređujući snimljene cikličke voltamograme, uočeno je da se maksimum strujnog vrha pomaknuo zbog razlike u standardnim potencijalima naše pripremljene čvrstofazne referentne elektrode i klasične Ag|AgCl elektrode. Međutim, razmak između dvaju strujnih vrhova mora biti isti. Postoji mogućnost curenja klorida iz referentne membrane čime dolazi do povećanja vodljivosti otopine te se povećava strujni odziv. To se očituje u promjeni maksimuma oksidacijskog strujnog vrha sa 0,126 mA na 0,129 mA.

5. ZAKLJUČAK

U sklopu eksperimentalnog rada pripremljene su čvrstofazne referentne elektrode temeljene na referentnom paru srebro-srebrov klorid u poli(vinil-butiralnom) polimernom vezivu. Provedeno potenciometrijsko mjerenje pripremljenih elektroda u širokom rasponu koncentracija od 10^{-6} do 10^{-1} M u standardnim otopinama KCl, Na_2SO_4 , NaNO_3 te CaCl_2 pokazalo je stabilan elektrodni odziv u niskim koncentracijama svih elektrolita, dok se u visokim koncentracijama javlja nagib. Odziv potencijala linearan je u koncentracijskom području od 10^{-6} do 10^{-3} M, dok je pri koncentracijama 10^{-2} i 10^{-1} M primjetno odstupanje od linearosti. Tijekom baždarenja referentne elektrode nagib baždarnog pravca mora biti što bliže nuli. Potenciometrijska mjerenja s natrijevom ion-selektivnom elektrodom pokazala su da se mjerenja mogu provoditi u koncentracijskom rasponu 10^{-4} do 10^{-3} M radi stabilnosti referentne elektrode. Na temelju vrijednosti strujnih maksimuma dobivenih cikličkom voltametrijom zaključuje se da se pripremljena čvrstofazna referentna elektroda može koristiti i kod voltametrijskih tehnika.

6. POPIS SIMBOLA

E – potencijal, V

E° – standardni elektrodni potencijal, V

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

T – termodinamička temperatura, K

z – broj izmijenjenih elektrona

F – Faradayeva konstanta ($F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$)

a – aktivitet, mol dm^{-3}

c – množinska koncentracija, mol dm^{-3}

$\Delta_r G^\circ$ – standardna promjena Gibbsove slobodne energije, kJ mol^{-1}

A – površina, m^2

I_p – struja vrha vala, A

D_0 – difuzijski koeficijent oksidirane vrste redoks sustava, $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$

v – brzina promjene potencijala, Vs^{-1}

c_0 – koncentracija elektroaktivne vrste, mol cm^{-3}

t – vrijeme, s

E_p – početni potencijal, V

E_k – konačni potencijal, V

7. LITERATURA

- [1] Jinbo Hu, Andreas Stein and Philippe Bühlmann, Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **76** (2016) 102-114.
- [2] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Media Print, Zagreb, (2010)
- [3] I. Steinberg Murković, *Kemijski senzori i biosenzori, nastavni tekst*, Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2017).
- [4] A. Hulanicki, Glab, S., Ingman, F., Chemical sensors definition and classification, *Pure&Appl. Chem.*, **63** (1991) 1247-1260.
- [5] N. Wongkaew, M. Simsek, C. Griesche and A. J. Baeumner, Functional Nanomaterials and Nanostructures Enhancing Electrochemical Biosensors and Lab-on-a-Chip Performances: Recent Progress, Applications, and Future Perspective, *Chem Rev*, **119** (2019) 120-194.
- [6] M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija*, Interni udžbenik, FKIT, Zagreb, (2000) 338.
- [7] M. W. Shinwari, D. Zhitomirsky, I. A. Deen, P. R. Selvaganapathy, M. J. Deen and D. Landheer, Microfabricated reference electrodes and their biosensing applications, *Sensors (Basel)*, **10** (2010) 1679-715.
- [8] https://www.periodni.com/gallery/ion_selektivne_elektrode.png (pristup 17. lipnja 2023.).
- [9] Marios Sophocleous and John K. Atkinson, A review of screen-printed silver/silver chloride (Ag/AgCl) reference electrodes potentially suitable for environmental potentiometric sensors, *Sensors and Actuators A: Physical*, **267** (2017) 106-120.
- [10] https://www.periodni.com/gallery/zasicena_kalomel_elektroda.png (pristup 17. lipnja 2023.).
- [11] J. R. Camargo, W. S. Fernandes-Junior, D. C. Azzi, R. G. Rocha, L. V. Faria, E. M. Richter, R. A. A. Munoz and B. C. Janegitz, Development of New Simple Compositions of Silver Inks for the Preparation of Pseudo-Reference Electrodes, *Biosensors (Basel)*, **12** (2022).
- [12] S. Blidi, K. Granholm, T. Sokalski, Z. Mousavi, A. Lewenstam, I. Leito and J. Bobacka, Long-Time Evaluation of Solid-State Composite Reference Electrodes, *Membranes (Basel)*, **12** (2022).
- [13] U. Guth, F. Gerlach, M. Decker, W. Oelßner and W. Vonau, Solid-state reference electrodes for potentiometric sensors, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **13** (2008) 27-39.
- [14] A. Moya, R. Pol, A. Martinez-Cuadrado, R. Villa, G. Gabriel and M. Baeza, Stable Full-Inkjet-Printed Solid-State Ag/AgCl Reference Electrode, *Anal Chem*, **91** (2019) 15539-15546.

- [15] I. Shitanda, M. Komoda, Y. Hoshi and M. Itagaki, An instantly usable paper-based screen-printed solid-state KCl/Ag/AgCl reference electrode with long-term stability, *Analyst*, **140** (2015) 6481-4.
- [16] E. Bakker, Hydrophobic Membranes as Liquid Junction-Free Reference Electrodes, *Electroanalysis*, **11** (1999) 788-792.
- [17] Anna Kisiel, Honorata Marcisz, Agata Michalska and Krzysztof Maksymiuk, All-solid-state reference electrodes based on conducting polymers, *Analyst*, **130** (2005) 1655-1662.
- [18] Zekra Mousavi, Kim Granholm, Tomasz Sokalski and Andrzej Lewenstam, An analytical quality solid-state composite reference electrode, *Analyst*, **138** (2013) 5216-5220.
- [19] Takashi Kakiuchi and Takahiro Yoshimatsu, A New Salt Bridge Based on the Hydrophobic Room-Temperature Molten Salt, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **79** (2006) 1017-1024.
- [20] F. X. Rius-Ruiz, D. Bejarano-Nosas, P. Blondeau, J. Riu and F. X. Rius, Disposable planar reference electrode based on carbon nanotubes and polyacrylate membrane, *Anal Chem*, **83** (2011) 5783-8.
- [21] F. X. Rius-Ruiz, A. Kisiel, A. Michalska, K. Maksymiuk, J. Riu and F. X. Rius, Solid-state reference electrodes based on carbon nanotubes and polyacrylate membranes, *Anal Bioanal Chem*, **399** (2011) 3613-22.
- [22] Jianfeng Ping, Yixian Wang, Kai Fan, Wenzhi Tang, Jian Wu and Yibin Ying, High-performance flexible potentiometric sensing devices using free-standing graphene paper, *Journal of Materials Chemistry B*, **1** (2013) 4781-4791.
- [23] Ho Sun Lim, Soo Jin Kim, Ho Won Jang and Jung Ah Lim, Intense pulsed light for split-second structural development of nanomaterials, *Journal of Materials Chemistry C*, **5** (2017) 7142-7160.
- [24] Yeon-Taek Hwang and Hak-Sung Kim, The Ultrafast and Eco-friendly Reduction of Graphene Oxide Using a UV-IR Assisted Intense Pulsed Light and Its Application as Supercapacitor, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, **9** (2021) 201-211.
- [25] Jong-Whi Park, Chang-Jin Moon, Young-Min Ju, Yong-Rae Jang, Simon S. Park and Hak-Sung Kim, Depth Gradient Reduced Graphene Oxide Layer via Intense Pulsed Light Annealing Process for the Flexible Resistive Random Access Memory Device, *Advanced Electronic Materials*, **8** (2022) 2101018.

- [26] T. Guinovart, G. A. Crespo, F. X. Rius and F. J. Andrade, A reference electrode based on polyvinyl butyral (PVB) polymer for decentralized chemical measurements, *Anal Chim Acta*, **821** (2014) 72-80.
- [27] Ana Moya, Gemma Gabriel, Rosa Villa and F. Javier del Campo, Inkjet-printed electrochemical sensors, *Current Opinion in Electrochemistry*, **3** (2017) 29-39.
- [28] Ryan Tortorich, Hamed Shamkhalichenar and Jin-Woo Choi, Inkjet-Printed and Paper-Based Electrochemical Sensors, *Applied Sciences*, **8** (2018).
- [29] Asma Bananezhad, Milica Jović, Luis Francisco Villalobos, Kumar Varoon Agrawal, Mohammad Reza Ganjali and Hubert H. Girault, Large-scale fabrication of flexible solid-state reference electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **847** (2019).
- [30] Kraljić Roković, M., Ciklička voltametrija - nastavni materijali (2017).
- [31] https://www.asdlib.org/onlineArticles/elabware/kuwanaEC_lab/PDF-19-Experiment1.pdf (pristup 26. srpnja 2023.).

8. ŽIVOTOPIS

Lorena Lazarin [REDACTED] Osnovnu školu Ksavera Šandora Đalskog u Donjoj Zelini završava 2015. god te upisuje XV. gimnaziju u Zagrebu. Nakon položene mature, 2019. god upisuje preddiplomski studij Primijenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Stručnu praksu odrađuje u kolovozu 2022. god na Hrvatskom zavodu za javno zdravstvo na Odjelu za kontrolu zdravstvene ispravnosti voda i vodoopskrbu.