

Priprema kloridnog senzora na fleksibilnoj podlozi

Nevjestić, Žana

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:044707>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-22**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Žana Nevjestić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Žana Nevjestić

Priprema kloridnog senzora na fleksibilnoj podlozi

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva: Izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

Prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković

Dr. sc. Ema Horak

Zagreb, rujan 2017.

SAŽETAK

Cilj ovog diplomskog rada je priprema elektrokemijskog senzora na fleksibilnoj podlozi pogodnog za mjerenje koncentracije kloridnih iona. Senzorska površina otisnuta je vodljivom srebrnom nanotintom tehnikom ink-jet printanja. Pripravljene su razne modifikacije tako otisnutih elektroda. Modifikacije senzorske površine elektrode provedene su kemijskim i elektrokemijskim postupcima. Kemijskim postupcima omogućeno je formiranje sloja srebrova klorida (AgCl) oksidacijom srebra s površine elektrode otopinama željezova(III) klorida (FeCl_3) i natrijeva hipoklorita (NaClO). Kako bi se produljio vijek trajanja senzora otisnute srebrne elektrode oslojene su dodatnim slojem nanosrebra. Pripravljene su i elektrode oslojene epoksidnim slojem koji je poslužio kao nosioc srebrova klorida. Potenciostatska priprema elektroda nije pokazala zadovoljavajuće rezultate kao i elektrokemijska priprema primjenom cikličke voltametrije. Testiranje pripremljenih elektroda provedeno je u protočnoj i neprotočnoj mjernoj ćeliji. Protočna mjerenja izvedena su metodom kontinuiranog protoka i metodom injektiranja u protok. Određeno je i vrijeme odziva senzora.

Ključne riječi: ciklička voltametrija, elektroda, ink-jet printanje, neprotočno mjerenje, protočno mjerenje, potenciometrija, senzor

Preparation of chloride sensor on flexible substrate

ABSTRACT

The aim of this graduate thesis is to design the electrode on a flexible substrate that has to be stable for a certain time and sensitive to chlorides. The electrodes are printed with conductive silver nanoink using inkjet printer. Modifications of these printed electrodes have been made chemically and electrochemically. Electrodes were modified in FeCl_3 and NaClO solution in aim to prepare AgCl sensitive layer. This layer allowed duration and proper sensitivity of the modified electrode. The electrodes are also modified by AgCl dispersed into the epoxy layer. The electrode prepared electrochemically by constant potential method did not show satisfactory results as well as electrochemically made using cyclic voltammetry. Testing of prepared electrodes was carried out in a flow cell and in the batch mode. Flow measurements were performed as continuous and as flow injection analysis. The response time of the sensor was also determined.

Key words: cyclic voltammetry, electrode, flow injection measurement, inkjet printing, potentiometry, sensor

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OPĆI DIO	2
2.1.	Kemijski senzori	2
2.2.	Potencimetrija	3
2.2.1.	Izravna potencimetrijska mjerenja	5
2.3.	Ionsko-selektivne elektrode	5
2.3.1.	Podjela ionsko-selektivnih elektroda	7
2.3.2.	Membrana ionsko-selektivne elektrode	7
2.3.3.	Svojstva ISE s polimernom membranom	9
2.3.3.1.	Selektivnost	9
2.3.3.2.	Područje linearnosti	10
2.3.3.3.	Radno područje	10
2.3.3.4.	Granica kvantificiranja i granica detekcije	10
2.3.3.5.	Točnost preciznost i istinitost	11
2.4.	Ciklička voltametrij	12
2.5.	Protočna injekcijska analiza	16
2.6.	Ink-jet printanje	17
2.6.1.	Princip rada ink-jet printera	17
2.6.2.	Kontinuirani ink-jet	18
2.6.3.	Tinta za ink-jet printanje	19
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	21
3.1.	Aparatura	21
3.2.	Printanje i priprava elektroda	22
3.2.1.	Priprema elektroda Ag AgCl modifikacijom u otopini FeCl ₃	22
3.2.2.	Priprema Ag AgCl elektrode oslojavanjem epoksi-smolom	22
3.2.3.	Priprema Ag AgCl elektrode modifikacijom u otopini hipoklorita	22
3.2.4.	Priprema Ag AgCl elektrode modifikacijom u otopini FeCl ₃	23
3.2.5.	Priprema Ag AgCl elektrode metodom cikličke voltametrije	24
3.2.6.	Priprema Ag AgCl elektroda potenciostatskom metodom	24
3.3.	Priprava otopina	25
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	28
4.1.	Preliminarna mjerenja klasičnom izvedbom Ag AgCl elektrode	28

4.2. Mjerenja Ag AgCl elektrodom dobivenom modifikacijom printane Ag elektrode u otopini FeCl ₃	29
4.3. Mjerenje Ag AgCl elektrodom dobivenom oslojavanjem Ag elektrode epoksidnom membranom s dispergiranim srebovim kloridom	31
4.4. Mjerenje Ag AgCl elektrodom pripremljenom u otopini hipoklorita.....	31
4.5. Kontinuirana protočna mjerenja Ag AgCl elektrodom modificiranom u otopini hipoklorita	34
4.6. Protočna mjerenja metodom injektiranja u protok elektrodom modificiranom u otopini hipoklorita	36
4.8. Protočna mjerenja metodom injektiranja u protok elektrodom modificiranom u otopini željezova(III) klorida.....	42
4.9. Potenciostatska metoda za pripravu Ag AgCl elektrode	44
4.10. Modifikacija printane Ag elektrode cikličkom voltametrijom	45
5. ZAKLJUČAK	46
6. LITERATURA.....	47
7. ŽIVOTOPIS	49

1. UVOD

Kemijski senzori koji se izvode nekom od tehnika tiska na čvrstim ili fleksibilnim podlogama intenzivno se istražuju u današnje vrijeme. Posebice su u zadnja dva desetljeća značajni napredak postigle tehnike sitotiska (engl. *screen printing*), a odnedavno se intezivira tehnika printanjem uporabom ink-jet printera. Jednostavna proizvodnja senzora, ekonomičnost i mogućnost izvedbe kako u malim tako i u velikim serijama, čine proizvodnju tiskanih senzora privlačnijom nego primjenom drugih tehnologija. U ovom diplomskom radu ispitane su razne modifikacije srebrne elektrode. Elektrode su izvedene printanjem vodljivom tintom na bazi nanosrebra pomoću ink-jet printera. Modifikacije su provedene kako bi se konstruirale ionsko-selektivne planarne elektrode pogodne za mjerenje koncentracije klorida. Izvedene Ag|AgCl elektrode podvrgnute su protočnim i neprotočnim mjerenjima kako bi se odredile karakteristike elektroda. Cilj ovog rada bio je dizajnirati elektrodu na fleksibilnoj podlozi koja je stabilna kroz duže vrijeme i osjetljiva na kloride.

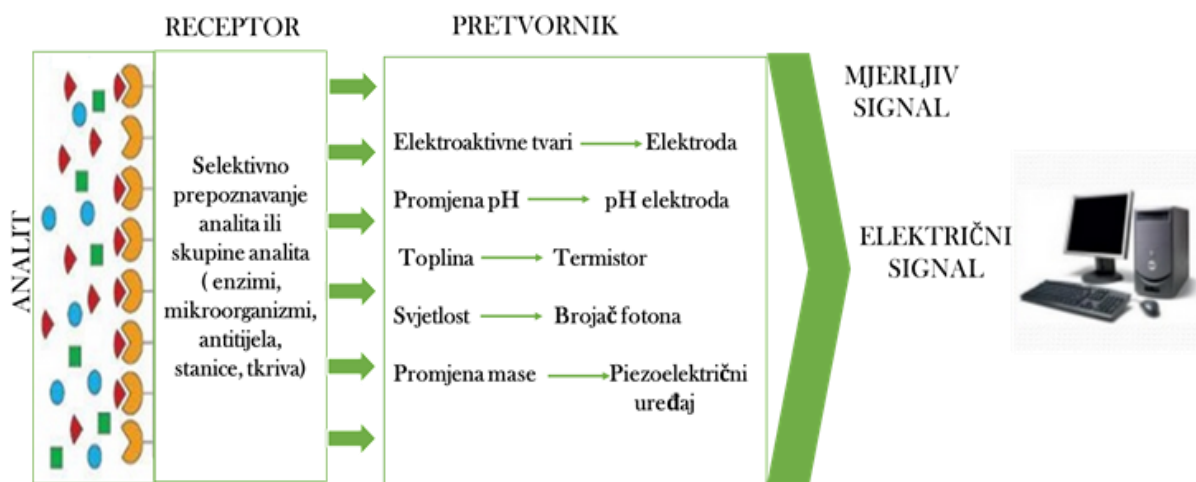
2. OPĆI DIO

2.1. Kemijski senzori

Senzori se dijele na tri skupine:

- a) Kemijske senzore (određuju kemijske tvari)
- b) Fizikalne senzore (mjere masu, tlak, temperaturu i sl.)
- c) Biosenzore (mjere tvari primjenom biološkog elementa za prepoznavanje).

Kemijski senzori su uređaji koji pretvaraju kemijsku informaciju u analitički koristan signal. Tri glavna dijela kemijskog senzora su receptorski, pretvornički i elektronički dio (Slika 1). Prema pretvorničkom elementu kemijski senzori mogu biti električni, maseni, elektrokemijski, optički, magnetski i termometrijski. Interakcijom analita i elementa za prepoznavanje (receptora), doći će do promjene određenog kemijsko-fizikalnog parametra. Tu informaciju pretvornik pretvara u mjerljivi signal koji se dalje može obrađivati u oblik koji nam je pogodan [1].



Slika 1. Shematski prikaz senzora.

2.2. Potencimetrija

Elektrokemijske metode temelje se na mjerenju u dvofaznom sustavu gdje dolazi do prijenosa elektrona između elektrode i otopine (Slika 2). U prijenosu elektrona sudjeluju ioni. Razlika potencijala između elektroda galvanskog članka uz ravnotežne uvjete mjeri se analitičkom metodom poznatom kao potencimetrija. Pri potencimetrijskom mjerenju kroz sustav ne teče struja ili je toliko mala da ne utječe na stanje ravnoteže na granici faza elektroda-otopina. Ova metoda je privlačna jer koristi jednostavnu instrumentaciju, jeftina je, a senzori koje koristi su kratkog vremena odziva, niskih granica detekcije i visoke selektivnosti.

Pri potencimetrijskim mjerenjima referentne elektrode održavaju stalan potencijal, koji ne ovisi o koncentraciji analita ili drugih prisutnih iona u otopini. Standardna vodikova elektroda (SVE) je najpoznatija referentna elektroda za koju je dogovorno uzeta vrijednost standardnog redukcijskog potencijala od $E^{\ominus} = 0,00\text{V}$. U odnosu na potencijal SVE izražavaju se potencijali ostalih referentnih elektroda. U praktičnom radu kao referentne elektrode još se koriste i $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2||\text{KCl}$ (kalomel) elektroda te $\text{Ag}|\text{AgCl}||\text{KCl}$ referentna elektroda.

Indikatorske elektrode (mjerne elektrode) su one čiji potencijal ovisi o aktivitetu mjenog analita koji se određuju a mjerenje se obavlja u sprezi s odabranom referentnom elektrodom. Taj potencijal može se izračunati primjenom *Nernstovog izraza* [2]:

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{(oks)}}{a_{(red)}} = E^{\ominus} + \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{a_{(oks)}}{a_{(red)}} \quad (1)$$

Gdje je:

E = potencijal

E^{\ominus} = standardni redukcijski potencijal

R = opća plinska konstanta, $8,3143 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

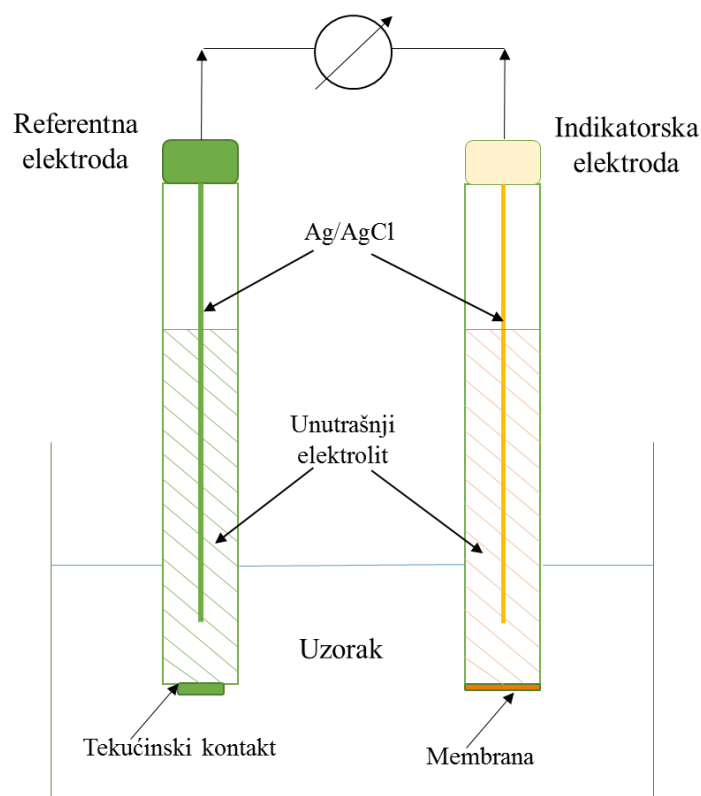
F = Faradayeva konstanta, 96487 Cmol^{-1}

T = apsolutna temperatura [K]

$a_{(oks)}$ = aktivitet oksidiranog oblika iona

$a_{(red)}$ = aktivitet reduciranog oblika iona

n =naboj iona



Slika 2. Shema elektrokemijske ćelije.

Promjena potencijala izračunata iz Nernstovog izraza pri standardnoj temperaturi od 298 K za jednovalentne katione iznosi 0,059 V. Ta promjena potencijala uzrokovana je promjenom aktiviteta analita za faktor deset te se može izračunati primjenom donje jednadžbe.

$$S = \frac{2,303RT}{nF} \quad (2)$$

Aktivitet (aktivnost) je kemijska mjera neidealnosti otopine, to je djelotvorna koncentracija neke tvari u otopinama elektrolita. Kod niskih koncentracija udaljenost između iona je dovoljno velika da se ioni mogu promatrati kao zasebne jedinice i takav slučaj se naziva idealnom otopinom. Kod neidealnih otopina (realne otopine) s povećanjem naboja iona i njihove koncentracije rastu i privlačne sile te se smanjuje efektivna koncentracija iona u otopini [3].

$$a = f * c \quad (3)$$

a = aktivitet jedinice

c = molarna koncentracija

f = koeficijent aktiviteta

2.2.1. Izravna potenciometrijska mjerenja

Izravna (direktna) potenciometrijska mjerenja omogućuju brz način određivanje aktiviteta kationa i aniona, a mogu se izvoditi kao kontinuirana i potpuno automatizirana mjerenja, te kao diskontinuirana mjerenja. Mjerenje se najčešće provodi tako da se izmjeri potencijal indikatorske elektrode koja je uronjena u ispitivanu otopinu te se koncentracija analita odredi iz baždarnе krivulje. Baždarenje se provodi uranjanjem indikatorske i referentne elektrode u seriju otopina poznate koncentracije.

2.3. Ionsko-selektivne elektrode

Ionsko-selektivne elektrode pokazuju selektivan odziv na neki od iona prisutnih u otopini. One pripadaju najstarijoj skupini kemijskih senzora, a temelje se na potenciometrijskim, amperometrijskim i konduktometrijskim mjernim tehnikama. Potencijal ovakve elektrode pokazuje linearnu ovisnost o logaritmu aktiviteta mjernog iona na koji je elektroda selektivna. Ionsko-selektivne elektrode reagiraju na promjenu aktiviteta slobodnih iona, ali ne i iona koji su na bilo koji način vezani, primjerice u kompleksni spoj. Glavni dio svake ionsko-selektivne elektrode je membrana koja je odgovorna za osjetljivo i selektivno prepoznavanje određene ionske vrste. Prednosti ionsko-selektivnih elektroda su: niska cijena, ekološki su prihvatljive, mjerenja su brza i jednostavna, a mjerna aparatura jednostavna. Mogu se koristiti u zamućenim i obojenim otopinama, imaju brz odziv te široko koncentracijsko područje mjerenja, uzorak nije potrebno pripremati te troše malo kemikalija. Mjerni se podaci dobivaju u realnom vremenu, a moguće je određivanje i aniona i kationa. Nernstova jednadžba opisuje elektrokemijski potencijal koji stvara ionsko-selektivna elektroda kada je uronjena u otopinu u kojoj su prisutne slobodne ionske vrste.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} = E^0 + \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{a_1}{a_2} \quad (3)$$

a_1 = aktivitet iona u ispitivanoj otopini

a_2 = aktivitet iona u unutarnjem elektrolitu ionsko-selektivne elektrode

Kako je aktivitet iona u unutarnjem elektrolitu ISE stalan tada je potencijal jednak [4]:

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{nF} \log a_1 \quad (4)$$

Ako su u otopini osim ispitivanih iona prisutni i neki drugi ioni tada se primjenjuje *Nicolsky-Eisenmanova* jednadžba za izračunavanje tražene koncentracije:

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{zF} \log[a + K_{AB}^{pot} * a_x^{\frac{1}{z_x}}] \quad (5)$$

K_{AB}^{pot} = koeficijent selektivnosti za smetajući ion

a_x = aktivitet smetajućih iona

z_x = naboj smetajućeg iona

Ako su koncentracije iona u otopini niske onda vrijedi *Debye-Hückel*-ova jednadžba za izračunavanje koeficijenta aktivnosti:

$$\log f_i = \frac{0,5z_i^2\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \quad (6)$$

Vrijedi za $\mu \leq 0,2$, a μ predstavlja ionsku jakost, dok z_i predstavlja naboj ionske vrste [5].

Ionska jakost se izražava jednadžbom:

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1z_1^2 + c_2z_2^2 + \dots + cz_n^2) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (7)$$

gdje c predstavlja koncentraciju, a z naboj kationa odnosno aniona.

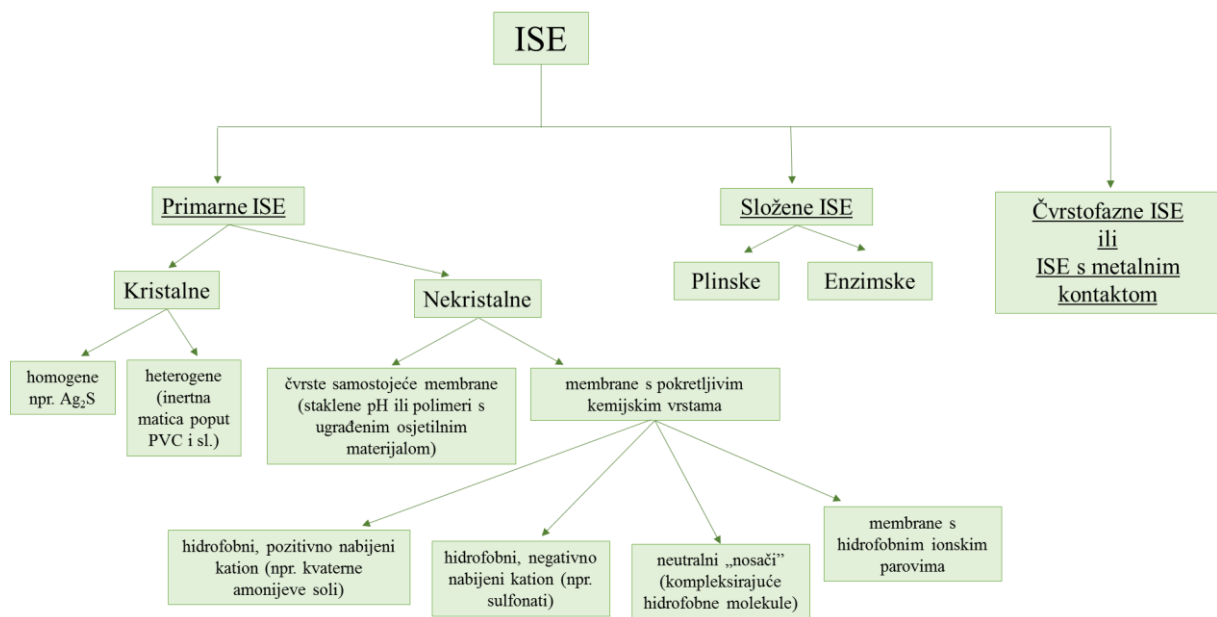
Gotovo je nemoguće pripremiti baždarne otopine istog aktiviteta te se radi toga u svaku baždarnu otopinu kao i u mjerni uzorak dodaje otopina za podešavanje ionske jakosti (engl. *ionic strength adjustor*, ISA). Kao što je opisano, koncentracija i aktivnost su povezani koeficijentom aktiviteta i ako se ionska jakost otopine održava konstantnom onda je i vrijednost koeficijenta aktiviteta stalna. Otopina kojom se podešava ionska jakost je koncentrirana otopina inertnog elektrolita koji ne reagira s tvarima u otopini te ne interferira prilikom mjerenja. Kada se ISA doda baždarnoj otopini, ionska jakost se izražava:

$$I(\text{mješavine}) = I(\text{ISA}) + I(\text{uzorka}) \quad (8)$$

Ako je $I(\text{ISA})$ puno veća od $I(\text{uzorka})$ onda je $I(\text{mješavine})$ jednako $I(\text{ISA})$.

2.3.1. Podjela ionsko-selektivnih elektroda

Ionsko-selektivne elektrode mogu se podijeliti prema sastavu membrane na dvije grupe. Prvu grupu čine elektrode s čvrstom membranom, a drugu elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom. Ova podjela ne daje uvid u sastav membrane kao ni u prirodu unutarnjeg kontakta i načine prepoznavanja analita. Radi toga se preporuča klasifikacija s obzirom na prirodu, sastav i vrstu selektivne membrane, senzorskog materijala i načine izvedbe unutarnjeg kontakta.



Slika 3. Shema podjele ISE.

2.3.2. Membrana ionsko-selektivne elektrode

Membrana ionsko-selektivne elektrode je bitna za konstrukciju potenciometrijskih senzora. Ona određuje ponašanje prema određenim ionima te definira karakteristike kemijskog senzora. Osim toga veliki utjecaj na karakteristike senzora ima priroda i količina tvari od koji se membrana sastoji.

Membrana ionsko-selektivne elektrode sastoji se od:

- a) Polimerne matrice
- b) Plastifikatora
- c) Lipofilnih dodataka
- d) Ionofora.

Polimerna matrica mora biti kemijski inertna i ne smije reagirati s ionima analita, a mora osigurati mehaničku stabilnost. Kao polimerne matrice najčešće se koristi PVC (poli(vinil klorid)) ili silikonska guma. Smanjenje viskoznosti i dobru mobilnost tvari kroz membranu osigurava plastifikator. On ne otapa membranu, lipofilan je i omogućava stalnu membransku viskoznost. Bitna je kompatibilnost plastifikatora s polimerom. Kao plastifikatori uglavnom se koriste 2-nitrofeniloktil eter koji je polaran i bis(2-etilheksil) ftalat koji je nepolaran.

Lipofilni dodaci osiguravaju elektroneutralnost membrane. Bilo kakva promjena lipofilnih dodataka u membrani utječe na njenu selektivnost. Ako se poveća količina lipofilnih dodataka onda će preferirani ioni biti dvovalentni, a ne jednovalentni. Membrane koje su selektivne na katione često sadrže derivate tetrafenil borata, a one koje su selektivne na anione u svom sastavu imaju tetraalkilamonijeve soli.

Najveći utjecaj na selektivnost ionsko-selektivne elektrode ima *ionofor* (ligand ili prenositelj). On omogućava reverzibilno vezanje nekog iona koji tada formira komplekse s određenim ionom. Ionofor mora biti unutar membrane kako bi sastav membrane ostao nepromijenjen te stoga sadrži lipofilne grupe.

Da bi određena kemijska molekula bila ionofor mora stvarati komplekse samo s jednim ciljanim analitom tako da konstanta nastajanja kompleksa bude približno 10^6 za jednoligandni kompleks. Stabilnost nastalog ion-ionofor kompleksa omogućava izmjenu iona i stvara razliku potencijala. Osim toga, ionofor mora biti liofilan. To sprječava izlučivanje ionofora u otopinu kako bi senzor (ujedno i membrana) imao duži vijek trajanja. Ionofor mora biti i mobilan kako bi difuzijom mogao prenositi određeni ion kroz membranu [5].

2.3.3. Svojstva ISE s polimernom membranom

Svojstva ionsko-selektivne elektrode su: selektivnost, područje linearnosti, radno područje, granica kvantificiranja i granica detekcije te točnost i preciznost.

2.3.3.1. Selektivnost

Najvažnije svojstvo ionsko-selektivne membrane je selektivnost. Selektivnost određuje specifičnost za ion analita u odnosu na smetajući ion. Membrane uglavnom nisu selektivne samo za željeni analit te je potrebno predvidjeti smetnje koje treba ukloniti. Ako su u otopini prisutni i drugi ioni, odziv ionsko-selektivne elektrode može se opisati *Nicolsky-Eisenman-ovom* jednadžbom:

$$E_{A,B} = E_A^0 + S * \log * (a_A + \sum_{B=1}^N K_{A,B}^{pot} * a_B^{\frac{n_B}{n_A}}) \quad (9)$$

$E_{A,B}$ = izmjereni potencijal

E_A^0 = standardni elektrodni potencijal

S = nagib baždarnog pravca – osjetljivost elektrode

a_A = aktivitet iona analita

a_B = aktivitet smetajućeg iona

n_A = naboj iona analita

n_B = naboj smetajućeg iona

$K_{A,B}^{pot}$ = koeficijent potenciometrijske selektivnosti za primarni ion A u odnosu na smetajući ion B

Koeficijent selektivnosti može se odrediti metodama miješanih otopina i metodama odvojenih otopina. U metode miješanih otopina spadaju metoda stalne smetnje, metoda stalnog primarnog iona, metoda usporednog potencijala i metoda dvaju otopina, a u metode odvojenih otopina spadaju metoda odvojenih otopina istih potencijala i metoda odvojenih otopina istih aktiviteta.

2.3.3.2. Područje linearnosti

Određeno područje unutar kojeg senzor pokazuje linearnu ovisnost potencijala o logaritmu koncentracije analita u uzorku nazivamo linearno područje. Test linearnosti potvrđuje da su otopine ispitivanog uzorka u određenom koncentracijskom području linearno proporcionalne logaritmu koncentracije, a obično se provodi na pet koncentracijskih razina i procjenjuje se grafički i matematički. Jednadžba baždarnog pravca glasi:

$$y = a * x + b \quad (10)$$

y = mjerni parametar

a = odsječak na ordinati

x = koncentracija

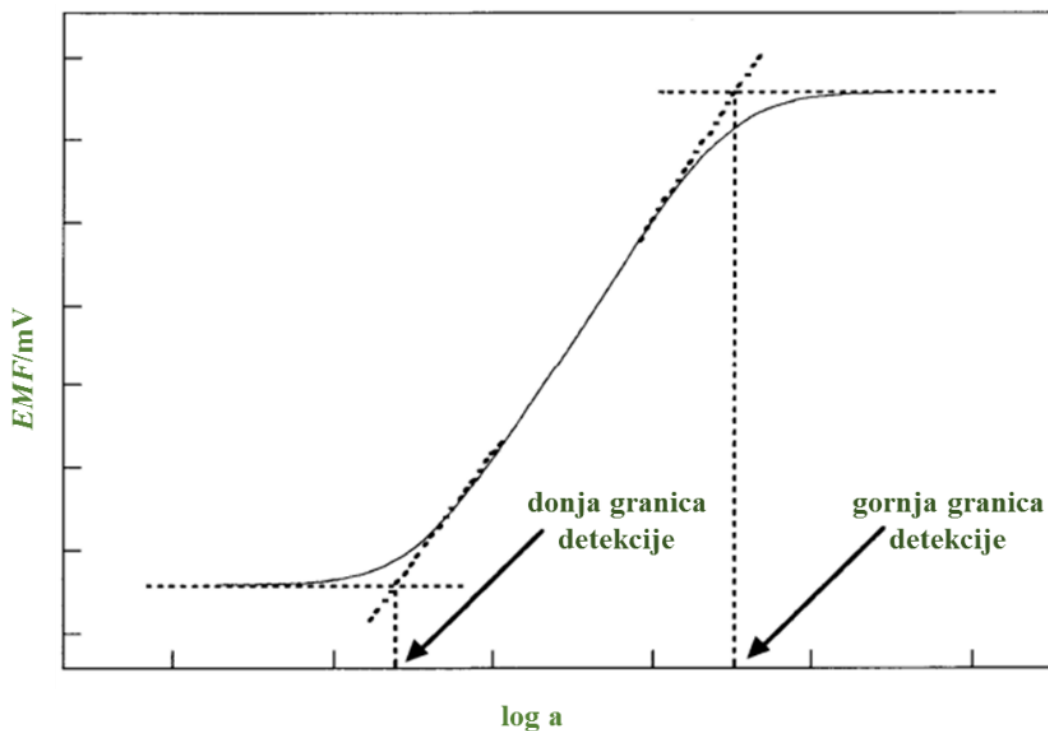
b = nagib pravca

2.3.3.3. Radno područje

Analitički senzor ima prihvatljivu točnost, preciznost i linearnost unutar raspona između gornje i neke donje minimalne koncentracije analita. To radno područje i ugrubo odgovara području u kojem senzor pokazuje Nernstovski odziv.

2.3.3.4. Granica kvantificiranja i granica detekcije

Granica detekcije se opisuje kao presjek ekstrapoliranih linearnih područja baždarne krivulje. Ona predstavlja najmanju količinu analita koja se kvalitativno može dokazati. Granica kvantificiranja je najmanja količina analita koja se može pouzdano odrediti. Te procjene mogu biti vizualne ili statističke. Vizualne se koriste samo za granicu detekcije. Način određivanja donje i gornje granice detekcije za ionsko-selektivne elektrode prikazan je na Slici 4.



Slika 4. Određivanje granice detekcije ISE.

2.3.3.5. Točnost preciznost i istinitost

Stupanj podudaranja prave ili očekivane vrijednosti mjerne veličine s prosjekom mjernih vrijednosti predstavlja točnost. Eksperimentalni podaci ne bi smjeli odstupati više od $\pm 5\%$.

Preciznost je slaganje niza mjerenja iz istog homogenog niza uzoraka. Eksperimenti preciznosti se rade u pripremljenim uzorcima. Razlikujemo tri parametra ovisno o uvjetima u kojima se preciznost određuje: ponovljivost, međupreciznost i obnovljivost. Preciznost rezultata se izražava terminom ponovljivosti. Analiza se provodi na istom uzorku pod istim uvjetima na istoj opremi u kratkom vremenskom razdoblju. Međupreciznost opisuje rezultate koji su rađeni u dužem vremenskom periodu, a bili su podložni promjenama (različiti instrumenti, analitičari, reagensi iz različitih boca i sl.). Rezultate koji su postignuti kroz duže vrijeme u različitim laboratorijima opisuje obnovljivost (određuje se u svrhu normiranja metode).

Stupanj podudaranja između stvarne, referentne vrijednosti dobivene primijenjenim postupkom određeni broj puta je istinitost metode. Sustavna pogreška mjernog uređaja računa se po jednadžbi:

$$b = \bar{x} - x_{ref} \quad (11)$$

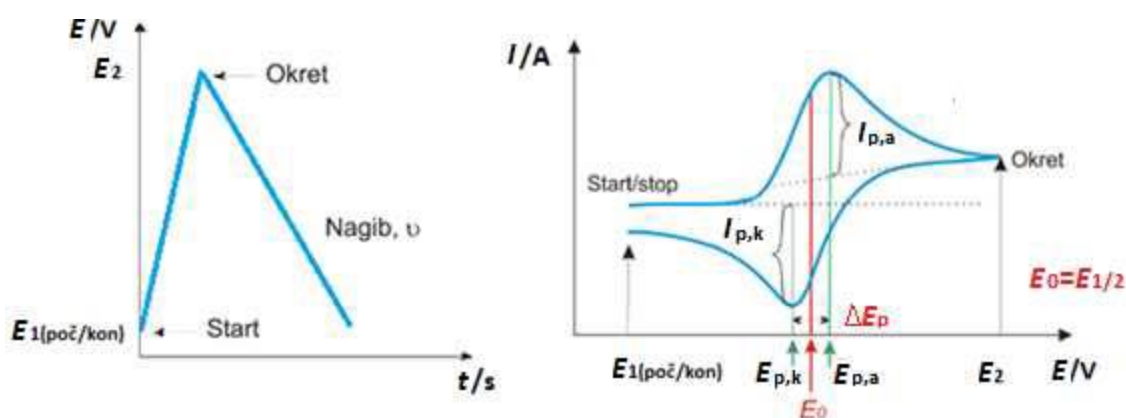
b = sustavna pogreška

\bar{x} = srednja vrijednost

x_{ref} = referentna vrijednost

2.4. Ciklička voltametrija

Elektroanalitička tehnika koja se temelji na promjeni potencijala radne elektrode koji se mijenja od početne do konačne vrijednosti naziva se cikličkom voltametrijom. Pobuda se prikazuje krivuljom potencijal-vrijeme koja ima trokutasti oblik (slika 5). Potencijal predstavlja signal pobude, a struja koja se mjeri kao funkcija narinutog napona predstavlja signal odziva. Do elektrokemijske reakcije dolazi uslijed promjene napona na elektrodi. Ovisnost struje o potencijalu prikazuje se cikličkim voltagramom koji se sastoji od početne (anodne) i povratne (katodne) grane (slika 5.) [6].



Slika 5. Signal pobude (lijevo) i odziva (desno) u cikličkoj voltametrijom [7].

$E_{p,k}$ i $E_{p,a}$ –potencijali katodnog i anodnog strujnog vrha

$I_{p,k}$ i $I_{p,a}$ –visine katodnog i anodnog strujnog vrha

ΔE_p -razlika potencijala strujnih vrhova

E^0 određuje se kao prosječna vrijednost jedne polovine razlike potencijala katodnog i anodnog vrha vala

$$E^0 = \frac{E_{Pa} - E_{Pk}}{2} \quad (12)$$

Procesi koji se odvijaju na elektrodi mogu biti: reverzibilni, ireverzibilni i kvazireverzibilni.

Reverzibilni proces je kada je prijenos naboja puno brži od difuzije. Struja ovisi o brzini difuzije produkta s elektrode i brzini difuzije reaktanta prema površini elektrode. Na samoj elektrodi dolazi do uspostavljanja ravnotežnog omjera koncentracija oksidiranog i reduciranog oblika redoks sustava [7].

$$\frac{c(0)}{c(R)} = eks\left(\frac{zF}{RT}(E - v * t - E^0)\right) \quad (13)$$

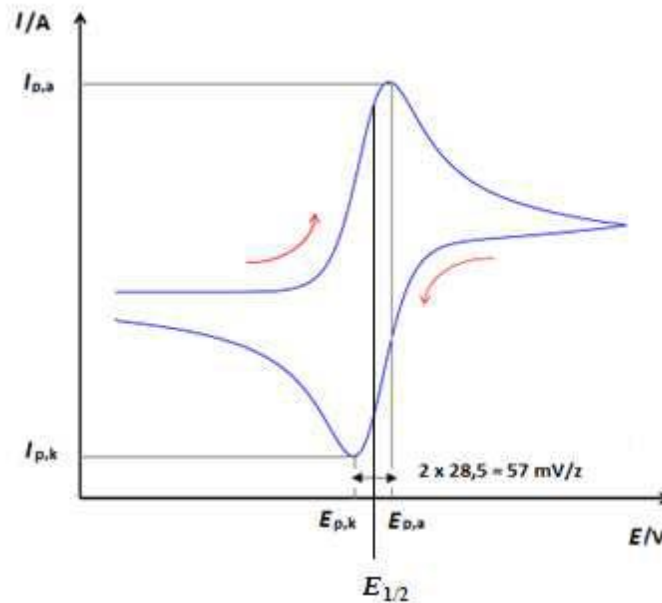
E^0 - standardni elektrodni potencijal istraživanog redoks sustava

E - ravnotežni elektrodni potencijal

v - brzina promjene potencijala

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

Do elektrodne reakcije ne dolazi na početku jer kroz ćeliju tada teče samo osnovna struja i tako ostaje sve dok potencijal radne elektrode ne dosegne iznos standardnog elektrodnog potencijala. Dakle na početku ne dolazi do protjecanja struje u elektrokemijskoj ćeliji što se uočava kao ravni dio krivulje (slika 6). Uzlazni dio anodne krivulje predstavlja porast brzine elektrodne reakcije, a do trenutne oksidacije čestica dospjelih difuzijom na elektrodu dolazi pri određenoj vrijednosti potencijala što se može vidjeti na krivulji kao anodni strujni vrh. Reaktant uz površinu elektrode se vremenom potroši te se struja postepeno smanjuje, ali ne započinje odmah proces redukcije nego je potrebno približiti se standardnom elektrodnom potencijalu. Do redukcije dolazi kada se potencijal približi standardnoj vrijednosti elektrodnog potencijala uslijed čega nastaje katodni strujni vrh čija visina ovisi od koncentraciji tvari, površini elektrode, izmijenjenim elektronima te promjeni potencijala u jedinici vremena. Što su oni veći, veći je i katodni vrh [6,7].



Slika 6. Ciklički voltamogram za reverzibilni proces [7].

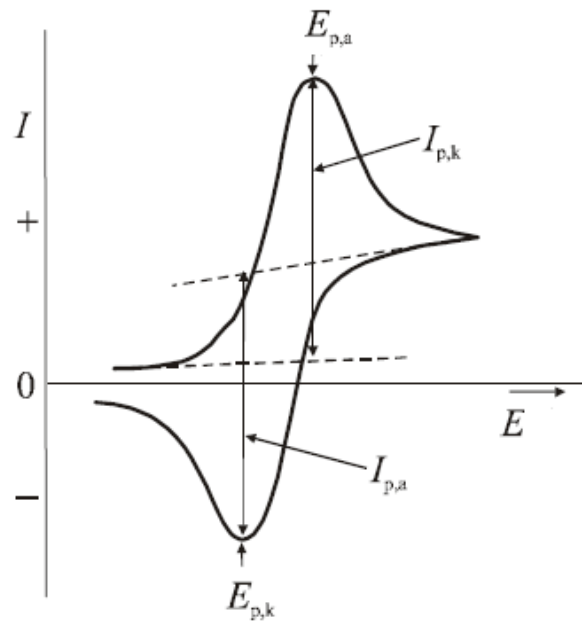
Potencijal vrha katodnog vala je negativniji od poluvalnog potencijala elektroaktivne vrste:

$$E_p = E_{1/2} - 1,109 \frac{RT}{zF} \quad (14)$$

Pri 25°C jednačba izgleda:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{28,5}{z} mV \quad (15)$$

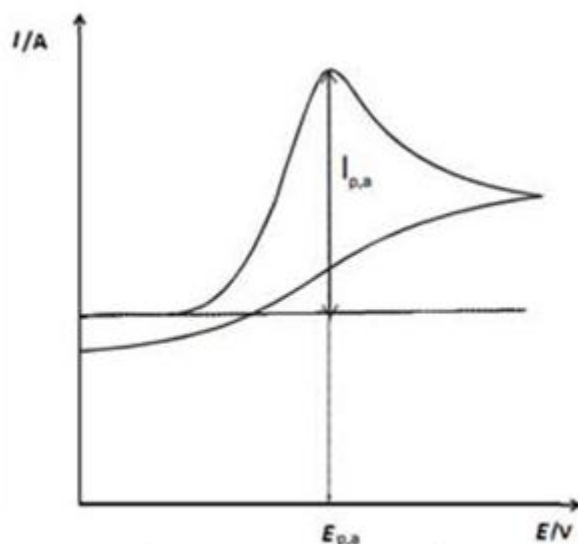
Poluvalni potencijal je za 28,5 mVz⁻¹ negativniji od potencijala vrha anodnog vala, iz čega slijedi da razlika potencijala vrha katodnog i anodnog vala kod reverzibilnih procesa iznosi 57 mVz⁻¹ i ne ovisi o brzini promjene potencijala. Omjer struje odziva u bilo kojoj točki vala i drugog korijena brzine promjene potencijala je konstantan i ne ovisi o brzini promjene potencijala (slika 7.) [6,7].



Slika 7. Grafička obrada i mjerenje visine katodnog i anodnog vala [7].

Slika 7. prikazuje način grafičke obrade i mjerenja visine katodnog i anodnog vala na cikličkom voltamogramu.

Kod *ireverzibilnih procesa* nema povratnog procesa redukcije pa ciklički voltamogram pokazuje samo polazni val (slika 8.). Difuzija je brža kod ovih procesa te je reakcija kontrolirana izmjenom naboja. Do promjene omjera koncentracija oksidiranog i reduciranog oblika ne dolazi pri promjeni potencijala elektrode jer je elektrodna reakcija jako spora. Omjer struje odziva u bilo kojoj točki vala i drugog korijena brzine promjene potencijala ne ovisi o brzini promjene potencijala i konstantan je, ali ovisi o standardnoj konstanti brzine elektrodne reakcije, koncentraciji tvari i koeficijentu prijelaza elektrona.



Slika 8. Ciklički voltamogram ireverzibilnog procesa [7].

Kvazireverzibilnim procesima mogu se nazvati oni procesi u kojima su brzina izmjene naboja i brzina difuzije usporedive. Kod malih brzina promjene potencijala oni se ponašaju reverzibilno, a porastom brzine promjene potencijala oni odstupaju od reverzibilnog ponašanja. Visina strujnih vrhova i njihov oblik ovise o difuzijskim koeficijentima oksidirane i reducirane vrste, brzini promjene potencijala te standardnoj konstanti brzine elektrodne reakcije [6,7].

2.5. Protočna injekcijska analiza

Protočna analiza podrazumijeva analizu u kojoj se koncentracija analita mjeri u neprekinutoj struji fluida i može biti kontinuirana i protočno-injekcijska analiza (slika 8). Kod uređaja koji su konstruirani kao automatski analizatori primjenjuje se uglavnom kontinuirana protočna analiza (KPA). Protočna injekcijska analiza (PIA) radi na principu injektiranja uzorka u osnovnu otopinu koja transportira uzorak do detektora koji kontinuirano mjeri. Signal mjerenja može biti apsorbancija, potencijal, struja ili bilo koja druga fizikalna veličina koja se može mijenjati prilikom prolaska injektiranog uzorka kroz detektor.

Skeggs je omogućio primjenu KPA svojim konceptom stacionarnog signala i uzoraka segmentiranih zrakom [8]. Prije samog ulaska u protočnu mjernu ćeliju potrebno je odzračiti tok a mora se kontrolirati i veličina zračnih mjehura. Struja mora teći kontinuirano kako ne bi došlo do šumova u signalu jer protočna struja pulsira. Unutar cjevovoda može doći do pada

tlaka i promjene brzine protoka radi različitog oblika cjevčica koje se koriste u aparaturi. Nastali mjehuri djeluju kao izolatori što dovodi do smetnji [9,10].



Slika 9. Prikaz protočne analize

Protočnu injekcijsku analizu (engl. *flow injection analysis*, FIA) patentirali su Ružička i Hansen što je označilo početak kako teorijskog razvoja tako i komercijalne primjene protočno injekcijske analize [11]. Oni su pokazali da postoji mogućnost injektiranja uzorka bez segmentiranja zraka u osnovnu otopinu. Glavna prednost ovakve analize je uvođenja reproducibilnog volumena uzorka injektiranjem u sustav te smanjene pulsacije protoka i šuma. U FIA analizi se troši malo reagensa i uzorka. Postupak provođenja analize započinje injektiranjem uzorka primjenom injekcijskog ventila u tok osnovne otopine. Stacionarno stanje se ne postiže, a dobiveni signal ima oblik vala s oštrim vrhom. Uzorak može reagirati s osnovnom otopinom što znači da je otopina aktivna, a može biti i neaktivna ako samo prenosi uzorak do detektora. Ako se uzorak pravilno obradi i odabere osnovna otopina može se smanjiti i utjecaj inteferirajućih vrsta [12,13].

2.6. Ink-jet printanje

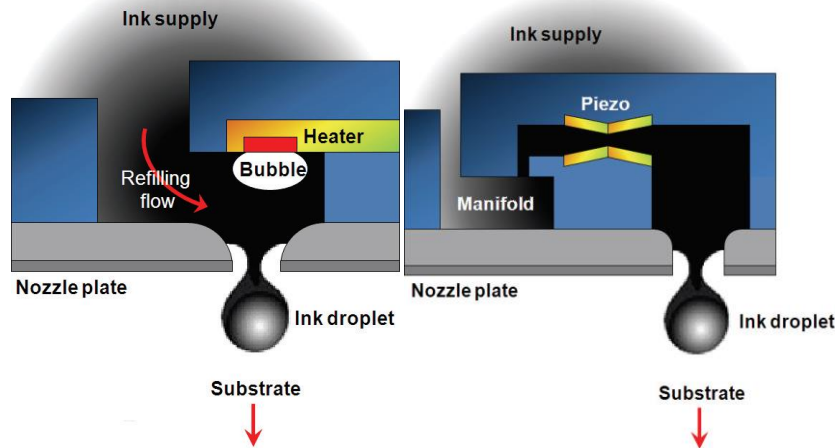
2.6.1. Princip rada ink-jet printera

Princip rada ink-jet printera za printanje vodljivom tintom je isti onom kod uredskih printera. Razvoj vodljivih tinti doveo je do primjene ove tehnike u proizvodnji fleksibilne elektronike. Ink-jet printanje se temelji na razbijanju vodljive tinte u kapljice koje izlaze iz mlaznice te padaju na neku podlogu (krutu ili fleksibilnu). Ink-jer printanje može se izvoditi kao kontinuirano ili po principu kapljica na zahtjev (engl. *Drop on Demand*, DoD) [14].

2.6.2. Kontinuirani ink-jet

Kontinuirani ink-jet je najfleksibilnija tehnologija tiska: sitne kapljice tinte tvore otisak pogađanjem tiskovne podloge [15]. Tinta kontinuirano cirkulira kroz mlaznicu prema podlozi, a dio se vraća u uređaj. Ovime je spriječeno sušenje tinte i blokiranje mlaznice. Veličina kapljice i interval ispuštanja ovise o promjeru mlaznice, vrsti i viskozitetu tinte, frekvenciji pobude i površinskoj napetosti tinte [16]. Kontinuirani ink-jet može raditi na principu binarnog skretanja kapljica tinte te na principu višestrukog skretanja kapljica tinte.

U ovom radu je korištena tehnika kapljica na zahtjev. Tinta se izbacuje piezoelektričnom ili termalnom tehnologijom [17]. U toplinskom sustavu se na grijač dovodi električni impuls te se uslijed isparavanja tinte stvara mjehurić vodene pare unutar mlaznice. Svaka mlaznica ima svoj grijač kako bi se kontroliralo izbacivanje tinte. Struja koja teče kroz grijač zagrijava tintu koja je u dodiru s grijačem te dolazi do ekspanzije volumena što uzrokuje stvaranje mehaničkog impulsa unutar tekućine [18]. Kapljice izlaze iz mlaznice uz relativni nadtlak [19]. Mjehurić vodene pare nestaje tijekom hlađenja, a relativni podtlak uzrokuje ponovno punjenje šupljine. Ovakva tehnika nije pogodna za izbacivanje tinte na bazi metalnih nanočestica [20]. U drugom slučaju, povećavanje tlaka u šupljini mlaznice ostvaruje se titranjem piezoelektričnog kristala koji stvara kapljice. Bipolarni naponski impuls upravlja aktivacijom te je primijenjen na piezo-element. Mehanička deformacija piezo-elementa pokreće kapljicu tinte iz mlaznice, a kompresija tinte u kanalu provodi se izduženim šipkama ili bimorfima. Primjenom negativnog napona kanal se stisne te tinta teče nizvodno, a spremnik se puni kada se primjeni pozitivni naboj.



Slika 10. Prikaz DoD tehnike toplinskim i piezoelektričnim injektiranjem [21].

2.6.3. Tinta za ink-jet printanje

Tinta za printanje treba imati fino raspršene metalne nanočestice u nekom otapalu te mora zadovoljavati određene fizikalne parametre poput: viskoznosti, raspodjele veličine nanočestica, definiranu prirodu otapala te određenu masenu koncentracija nanočestica [22]. Viskoznost je bitna kako bi tinta bez otpora izlazila kroz mlaznice i uglavnom iznosi od 1 do 20 mPas. Raspodjela nanočestica je povezana s promjerom mlaznice kako ne bi došlo do začepjenja, a to vrijedi i za veličinu čestica. Ako je podloga plastična i osjetljiva na temperaturu, potrebna je veličina nanočestica od 3-5 nm kako bi temperatura sinteriranja tinte bila niža te tako ne bi došlo do oštećenja podloge. Koncentracija nanočestica mora biti takva da se dobiju tanki i homogeni filmovi (slojevi) tinte. Osim toga, potrebno je da tinta ima dugi vijek trajanja i veliku stabilnost kako ne bi došlo do taloženja i aglomeriranja metalnih nanočestica tijekom vremena u kanalima ili u spremnicima tinte. Za odabir optimalne vodljive tinte za printanje bitna je kompatibilnost koloidne suspenzije s cjelokupnim tiskarskim sustavom. Tvrdća otiska na podlozi kao i adhezija su bitan kriterij pri odabiru tinte kao i ekološka i zdravstvena opasnost od korištenog otapala u kojem je priređena tinta.

Materijali koji su zastupljeni u proizvodnji vodljive tinte su zlato, srebro i bakar jer imaju visoku provodnost. Tinte koje su temeljene na nanočesticama srebra trebaju visoku temperaturu sinteriranja (iznad 200°C) da bi otisnuti uzorak bio vodljiv.

Jedna od glavnih prednosti ink-jet tehnologije je mogućnosti ispisa velikom brzinom na velikoj površini kao i preciznost ispisa. S druge strane, kao jedan od glavnih problema ističe se kontrola i stabilnost samog mlaza. Ovi problemi mogu nastati radi začepjenja mlaznica i

često rezultiraju kratkim ili otvorenim spojevima na tiskanim vezama. Ovakva tehnologija je dosta ograničena zbog poteškoća pri nabavljanju tinte jednake kvalitete koja je potrebna za tiskanje elektroničkih vodova. Iako je ovo nova tehnologija, jako je atraktivna i ima široko područje primjene.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Kemikalije korištene tijekom izrade ovog diplomskog rada nalaze se u Tablici 1. Kemikalije su p.a. čistoće, a otopine su pripremljene demineraliziranom vodom dobivenom iz Milipore-MiliQ uređaja.

Tablica 1. Popis korištenih kemikalija

Materijal	Proizvođač	Zemlja proizvodnje
epoksid	RS Components Ltd	Ujedinjeno Kraljevstvo
otvrđivač	RS Components Ltd	Ujedinjeno Kraljevstvo
tetrahidrofur, THF	Kemika	Hrvatska
Natrijev perklorat (NaClO ₄ *H ₂ O)	Kemika	Hrvatska
natrijev sulfat (Na ₂ SO ₄ *10H ₂ O)	Alkaloid	Makedonija
natrijev nitrat (NaNO ₃)	Grammol	Hrvatska
KCl	Kemika	Hrvatska
FeCl ₃	Kemika	Hrvatska
Ag tinta 1	NovaCentrix	SAD
Ag tinta 2	ZOAK, FKIT	Hrvatska

3.1. Aparatura

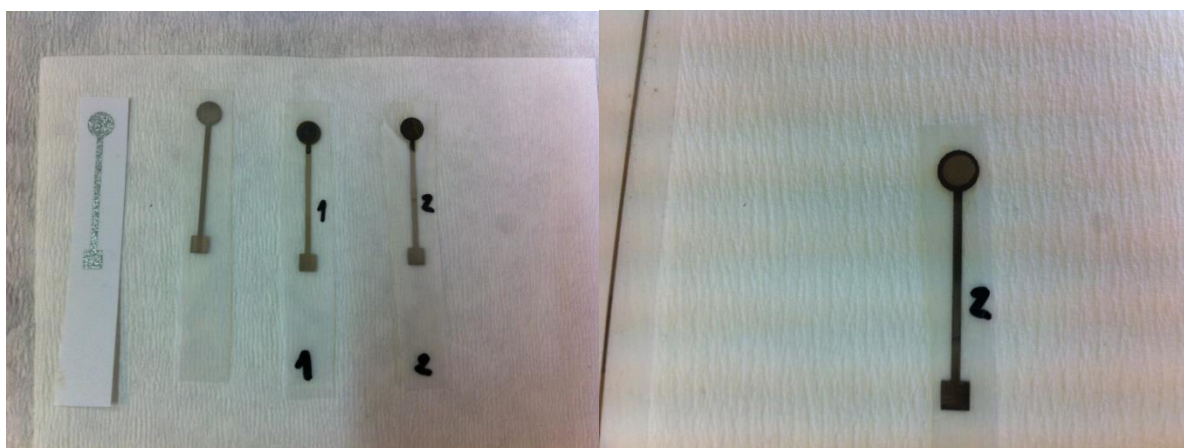
- Digitalni voltmetar – Iskra, pH Meter MA 5740, Slovenija
- Analitička vaga – Kern, Njemačka
- Printer – Epson Stylus D92, USA
- Protočna ćelija, protočna referentna elektroda – Zavod za opću i anorgansku kemiju (ZOAK), FKIT, Hrvatska

3.2. Printanje i priprava elektroda

Testirane Ag elektrode printane su na Epson Stylus D092 printeru tehnikom kapljice na zahtjev. Za printanje elektroda koristila se NovaCentrix tinta ili tinta pripravljena na ZOAK-u.

3.2.1. Priprema elektroda Ag|AgCl modifikacijom u otopini FeCl₃

Na ispolirane isprintane elektrode nanese se 10 μ l otopine FeCl₃ i ostavljeno 50 sekundi (elektroda 1) ili 100 sekundi (elektroda 2). Nakon što se sloj FeCl₃ osuši elektrode su ostavljene u zasićenoj otopini AgCl preko noći. Mjerenje potencijala izvodilo se u otopinama kalijevog klorida bez podešene ionske jakosti kao i u otopinama KCl-a kojima je podešena ionska jakost 50 mM otopinom NaNO₃ i 50 mM otopinom Na₂SO₄. Otopine KCl-a pripravljene su u koncentracijskom području od 10⁻⁶ M do 10⁻² M. Sva neprotočna mjerenja obavljena su nakon stabilizacije mjernog potencijala u vremenskom periodu od 2 do 3 minute.



Slika 11. Izgled printanih i modificiranih elektroda.

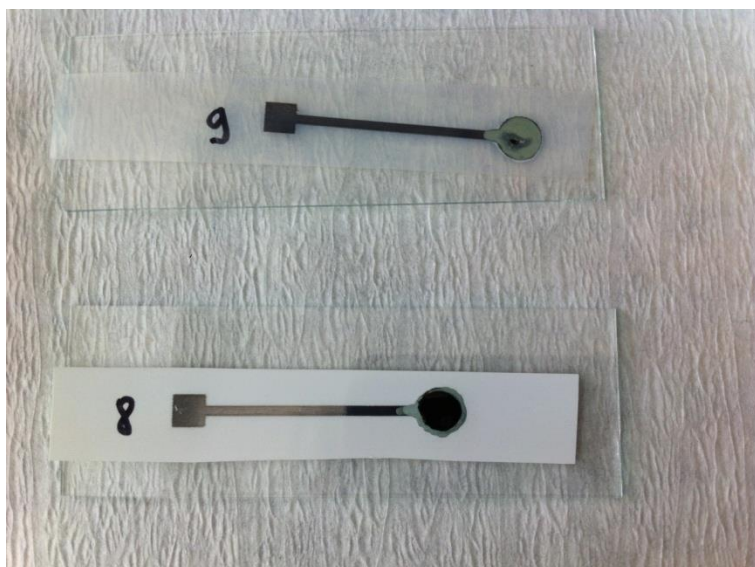
3.2.2. Priprava Ag|AgCl elektrode oslojavanjem epoksi-smolom

175 mg AgCl pomiješa se sa 85 mg epoksi-smole i homogenizira uz postepeni dodatak tetrahidrofurana (THF-a). Nakon što se smjesa homogenizira doda joj se i 85 mg otvrdivača. Dobivena smjesa se nanese na pripremljenu Ag|AgCl elektrodu kako bi se dobilo više aktivne tvari tj povećala količina AgCl soli na površini Ag elektrode.

3.2.3. Priprema Ag|AgCl elektrode modifikacijom u otopini hipoklorita

Na srebrne isprintane elektrode nanese se dodatni sloj nanosrebra mikropipetom (2 μ l, w(Ag) = 20%) i ostavljen da se suši. Nakon toga nanosi se eventualno još jedan sloj

nanosrebra te kada se posuši na sobnoj temperaturi, elektroda se stavlja u sušionik na 117°C 45 minuta. Nakon toga elektrode se stavljaju u 3M HNO₃ u trajanju od 3 minute. Nakon ispiranja deioniziranom vodom elektrode se posuše te se urone u otopinu hipoklorita u trajanju od 3 minute. Zatim je slijedilo pranje i sušenje elektrode. Osušene elektrode se postavljaju u neprotočnu ćeliju.



Slika 12. Sušenje dodatnog sloja srebra.

3.2.4. Priprema Ag|AgCl elektrode modifikacijom u otopini FeCl₃

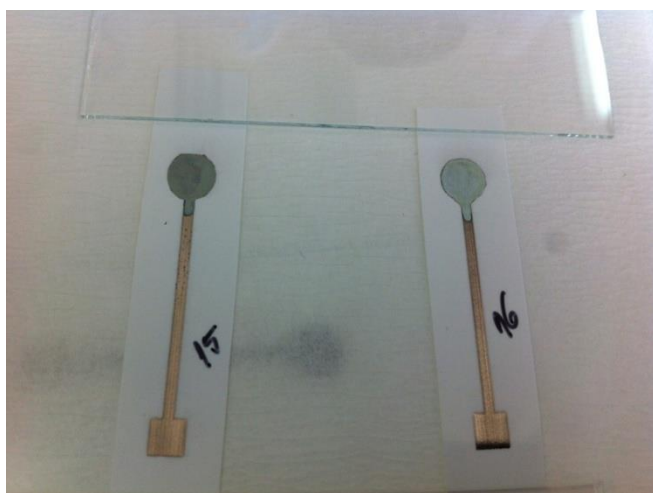
Na srebrne isprintane elektrode nanesen je dodatni sloj nanosrebra mikropipetom (2μl, $w(\text{Ag}) = 20\%$) i ostavljen da se suši. Nakon toga elektroda se stavlja u sušionik na 117°C 45 minuta. Potom se elektroda namoči u 3M HNO₃ u trajanju od 3 minute. Nakon ispiranja deioniziranom vodom elektrode se posuše te se urone u otopinu FeCl₃ u trajanju od 3 minute. Slijedilo je pranje i sušenje elektrode. Suhe elektrode se postavljaju u neprotočnu ćeliju.



Gornjim izrazom prikazano je nastajanje AgCl sloja na površini Ag elektrode nakon oksidacije srebra željezovim(III) ionom.

3.2.5. Priprema Ag|AgCl elektrode metodom cikličke voltametrije

Na srebrne isprintane elektrode nanesen je dodatni sloj nanosrebra mikropipetom ($2\mu\text{l}$, $w(\text{Ag}) = 20\%$) i ostavljen da se suši na sobnoj temperaturi. Nakon toga elektroda je stavljena u sušionik na 117°C 45 minuta. Elektrode se zatim dodatno očiste u 3M dušičnoj kiselini u trajanju od 3 minute. Nakon toga su obrađene cikličkom voltametrijom. Kao osnovni elektrolit korištena je 1 M otopina KCl. Elektroda je podvrgnuta cikliziranju te je ukupno napravljeno 15 ciklusa formiranja AgCl sloja. Kao pomoćna elektroda korištena je platinska elektroda, a Ag|AgCl||3M KCl||2M NaNO₃ je rabljena kao referentna elektroda.



Slika 13. Modificirane elektrode pripravljene cikličkom voltametrijom.

3.2.6. Priprema Ag|AgCl elektroda potenciostatskom metodom

Na srebrne isprintane elektrode nanesen je dodatni sloj nanosrebra mikropipetom ($2\mu\text{l}$, $w(\text{Ag}) = 20\%$) i ostavljen da se suši. Nakon toga elektroda je stavljena u sušionik na 117°C 45 minuta. Elektrode su dodatno očišćene u 3M dušičnoj kiselini u trajanju od 3 minute. Nakon toga su obrađene potenciostatski. Kao osnovni elektrolit korištena je 1 M otopina KCl. Elektroda je podvrgnuta anodnom otapanju kroz period od 360 sekundi. Kao pomoćna elektroda korištena je platinska elektroda a Ag|AgCl||3M KCl||2M NaNO₃ je rabljena kao referentna elektroda.

3.3. Priprava otopina

50 mM otopina NaNO_3 pripremljena je odvagom 2,1248 g soli koja je otopljena u odmjernoj tikvici od 500 mL dok je 50 mM otopina Na_2SO_4 pripremljena odvagom 8,0553g i otapanjem soli u demineraliziranoj vodi u tikvici od 500 mL.

Za pripravu 10^{-2} M otopine KCl-a uzeto je 500 μl 1 M otopine KCl-a i stavljeno u tikvicu od 50 ml. Tikvica je do oznake nadopunjena s prethodno pripremljenom 50 mM otopinom NaNO_3 . Za pripravu 10^{-3} M otopine KCl uzeto je 5 ml 10^{-2} M otopine KCl i stavljeno u tikvicu od 50 ml te dopunjeno do oznake 50 mM otopinom NaNO_3 . Istim postupcima, dakle deseterostrukim razrjeđenjem prethodne koncentracije pripravljene su otopine preostalih koncentracije KCl do najniže od 10^{-6} M. Isti postupak korišten je za pripravu otopina KCl u 50 mM otopini Na_2SO_4 i 50 mM otopini NaClO_4 .

50 mM otopina FeCl_3 pripremljena je otapanjem 0,1352 g čvrstog FeCl_3 u odmjernoj tikvici volumena 10 mL.

Otopina hipoklorita masenog udjela $w = 1,3$ % pripravljena je razrjeđivanjem otopine hipoklorita masenog udjela $w = 13$ %. Za pripremu je uzet 1 ml otopine hipoklorita masenog udjela $w = 13$ % i razrijeđen u tikvici od 10 ml demineraliziranom vodom.

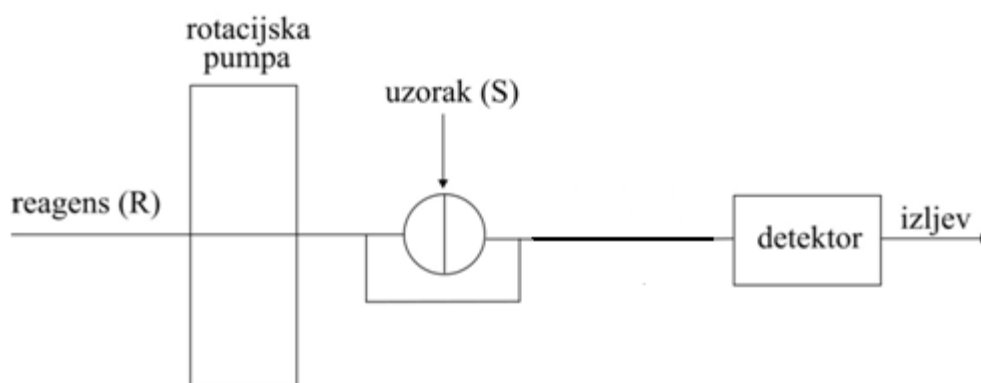
3.4. Protočna i neprotočna mjerenja

Elektrode su se podvrgavale testiranju u protočnim i neprotočnim mjerenjima. Za izvedbu neprotočnog mjerenja elektroda je postavljena u mjernu ćeliju. Kroz otvor mjerne ćelije ulije se pripravljena baždarna otopina određene koncentracije. U potenciometrijskim mjerenjima korištena je $\text{Ag}|\text{AgCl}||3\text{M KCl}||2\text{M NaNO}_3$ referentna elektroda koja je uronjena u mjernu otopinu. Elektrode su povezane na mjerni uređaj koji mjeri razliku potencijala između referentne i radne elektrode. Vrijednost potencijala je očitana 3 minute nakon uranjanja referentne elektrode. Nakon mjerenja referentna elektroda je ispirana demineraliziranom vodom kao i mjerna ćelija. Mjerenja su provođena u baždarnim otopinama počevši od najmanje prema najvišoj koncentraciji. Mjerenje se provodilo tako dugo dok se ne bi istrošio senzorski sloj elektrode.

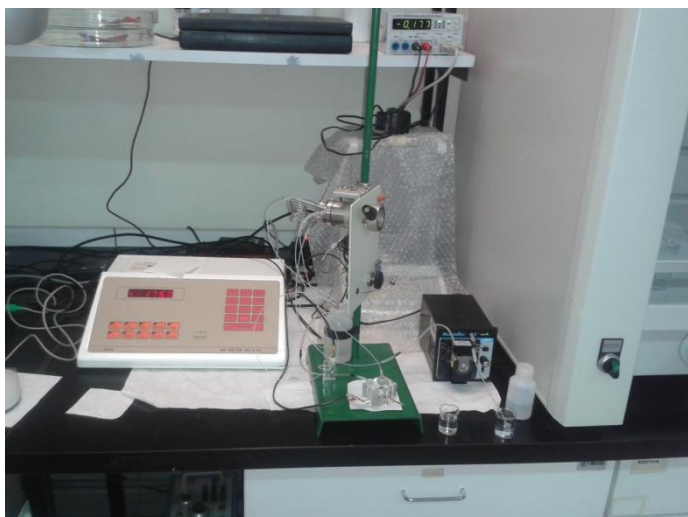


Slika 14. Prikaz neprotalnog mjerenja.

Kod protalnog mjerenja, radna elektroda se nalazi u protalnoj ćeliji koja je sastavni dio FIA sustava za mjerenje. Mjerna elektroda i protalna referentna elektroda spojene su na digitalni voltmetar koji je povezan s računalom. Vrijednosti potencijala mjerene su u vremenskom intervalu od jedne sekunde. Slika 15 prikazuje shematski prikaz protalnog mjerenja koje je korišteno u ovom radu, a Slika 16 primijenjeni FIA uređaj.



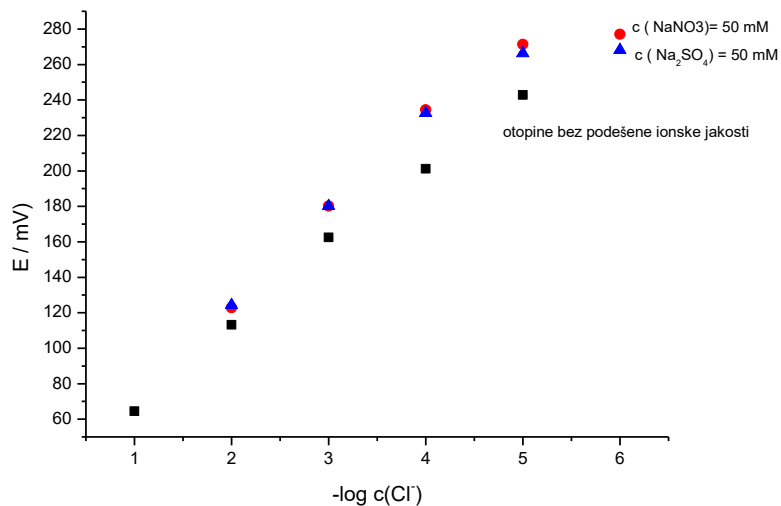
Slika 15. Shema protalnog mjerenja.



Slika 16. Prikaz aparature za mjerenje injektiranjem u protok.

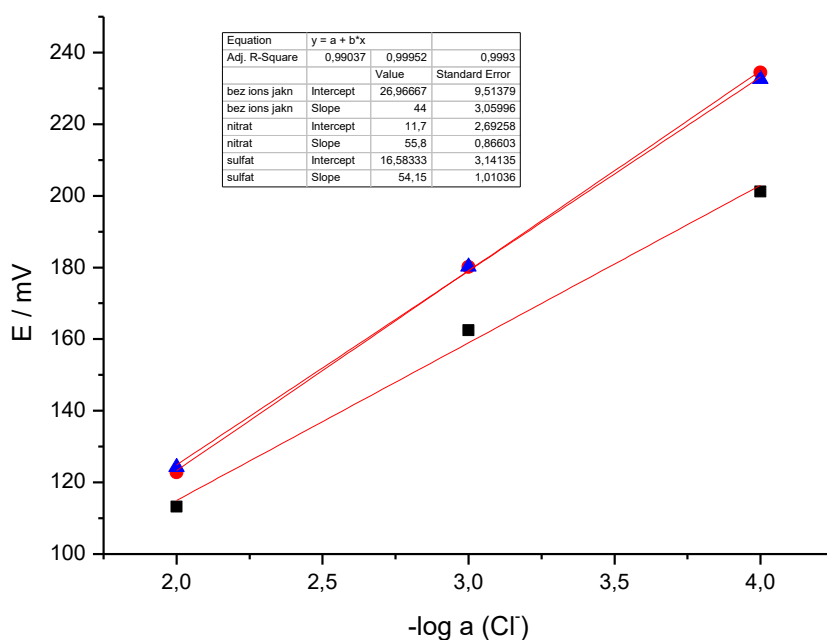
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Preliminarna mjerenja klasičnom izvedbom Ag|AgCl elektrode



Slika 17. Baždarna krivulja za klasičnu ISE konstruiranu na ZOAK-u.

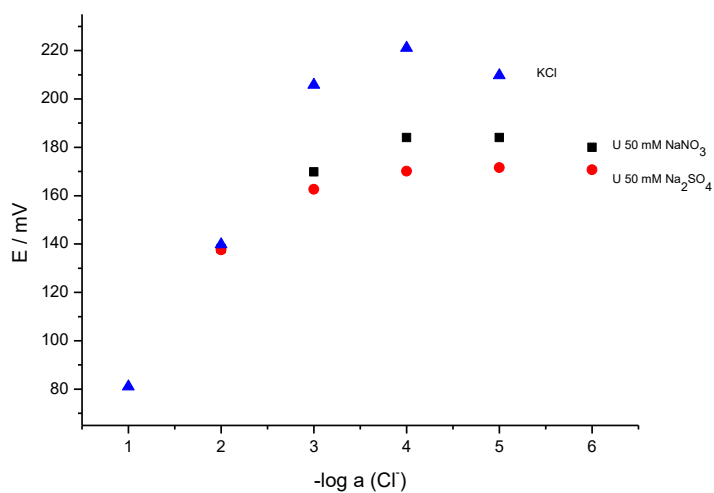
Na Slici 17 prikaza je baždarna krivulja za klasičnu ionsko-selektivnu elektrodu dizajniranu na ZOAK-u. Mjerenje je provedeno neprotočno u otopinama KCl koncentracije od 10^{-1} do 10^{-5} , te u otopinama KCl podešene ionske jakosti 50 mM otopinom NaNO_3 i u otopinama KCl podešene ionske jakosti 50 mM Na_2SO_4 u koncentracijskom području od 10^{-2} M do 10^{-6} M. Vidljivo je da pri malim koncentracijama KCl-a dolazi do odstupanja od linearnosti što se vidi kao zaobljenje na baždarnoj krivulji. Za otopine KCl bez podešene ionske jakosti nagib baždarne krivulje iznosi 44,0 mV/pCl, za otopine KCl podešene ionske jakosti otopinom NaNO_3 ostvaren je nagib od 55,8 mV/pCl, a za otopine KCl pripravljene u Na_2SO_4 dobiven je nagib od 55,2 mV/pCl (Slika 18).



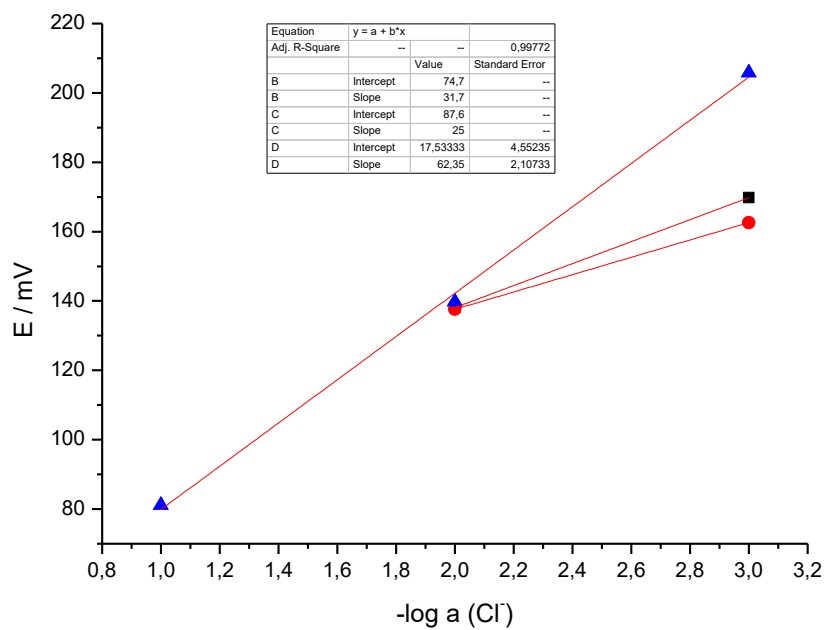
Slika 18. Statistička obrada podataka prikazanih na Slici 17.

4.2. Mjerenja Ag|AgCl elektrodom dobivenom modifikacijom printane Ag elektrode u otopini FeCl₃

Jedna od modifikacija printanih elektroda izvedena je oslojavanjem Ag printane elektrode u 50 mM otopini FeCl₃. Baždarni dijagram tako izvedene elektrode prikazan je na Slici 19, a statistička obrada rezultata na Slici 20. Rezultati mjerenja pokazuju dobru linearnost u otopinama KCl kojima nije podešena ionska jakost. Dobiven je nagib pravca od 62,4 mV/pCl. Kod mjerenja u otopinama koje imaju podešenu ionsku jakost postignut je manji nagib te tako i manja osjetljivost. Kod ove elektrode sloj srebrova klorida potrošio se nakon četiri uzastopne serije mjerenja.

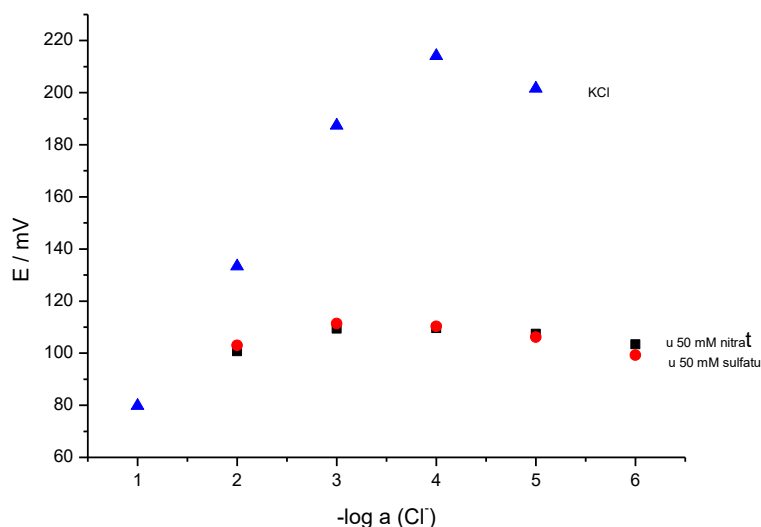


Slika 19. Baždarni dijagram Ag elektrode koja je oslojena slojem AgCl u 50 mM otopini FeCl₃.



Slika 20. Statistička obrada mjerenih rezultata prikazanih na Slici 19.

4.3. Mjerenje Ag|AgCl elektrodom dobivenom oslojavanjem Ag elektrode epoksidnom membranom s dispergiranim srebrovim kloridom

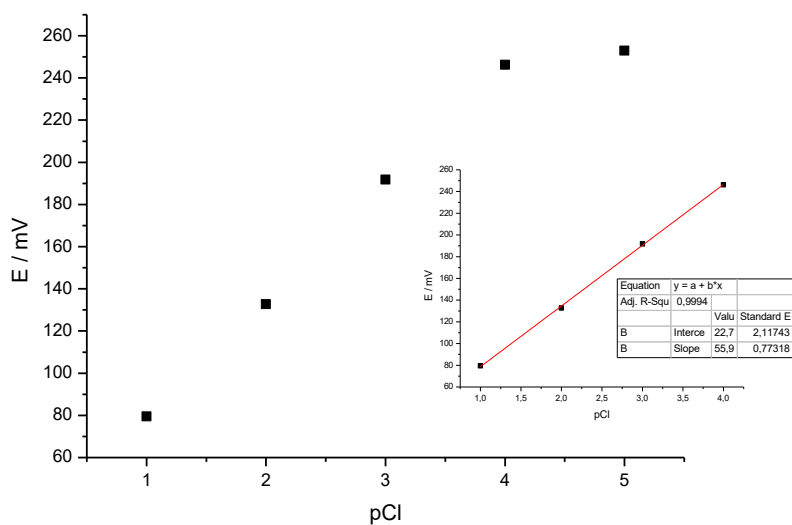


Slika 21. Baždarni dijagram za Ag printanu elektrodu oslojenu AgCl-om dispergiranim u epoksidnom sloju.

Jedna od printanih elektroda oslojena je srebrovim kloridom dispergiranim u epoksidnom sloju. Neprotočno mjerenje provedeno na toj elektrodi nije dalo dobre rezultate jer je vrijednost potencijala skoro ista za različite koncentracije otopina KCl kojima je podešena ionska jakosti 50 mM otopinom NaNO_3 i za otopine KCl kojima je podešena ionska jakost 50 mM otopinom Na_2SO_4 dok su rezultati dobiveni mjerenjem u otopinama kojima nije podešena ionska vrijednost nešto bolji (Slika 21).

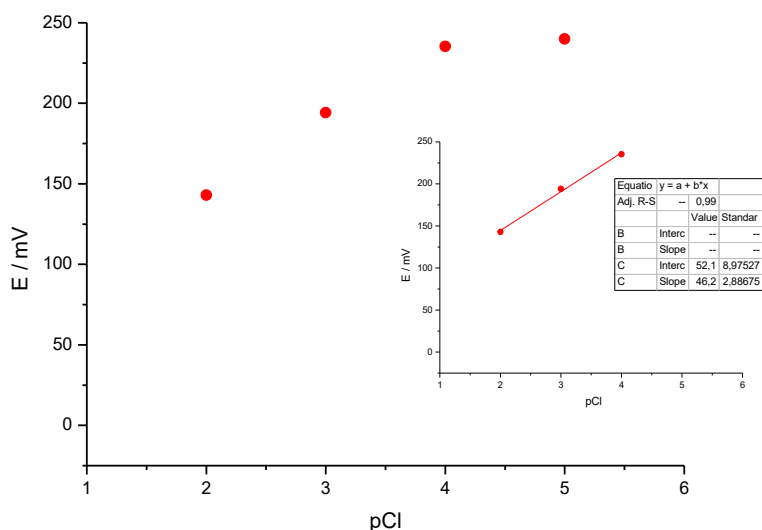
4.4. Mjerenje Ag|AgCl elektrodom pripremljenom u otopini hipoklorita

Budući da prethodne modifikacije printanih elektroda nisu pokazale zadovoljavajuće rezultate, jedna elektroda je pripremljena u otopini NaOCl. Nakon nanošenja dodatnog sloja srebra na printanu elektrodu ona je ostavljena tri minute u otopini NaOCl. Nakon formiranja Ag|AgCl sloja, elektroda je isprana deioniziranom vodom te posušena. Mjerenja su izvedena neposredno nakon pripreme elektrode.

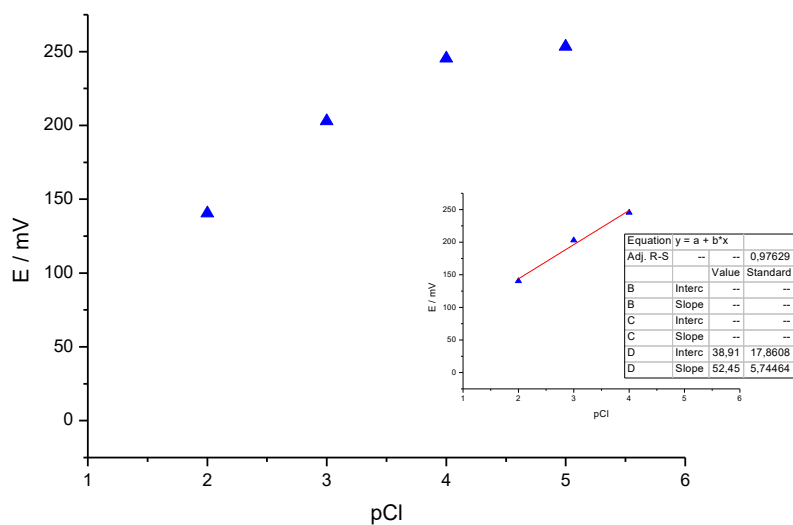


Slika 22. prikazuje neprotočno mjerenje Ag|AgCl elektrode pripremljene u otopini hipoklorita. Baždarnim otopinama nije podešena ionska jakost.

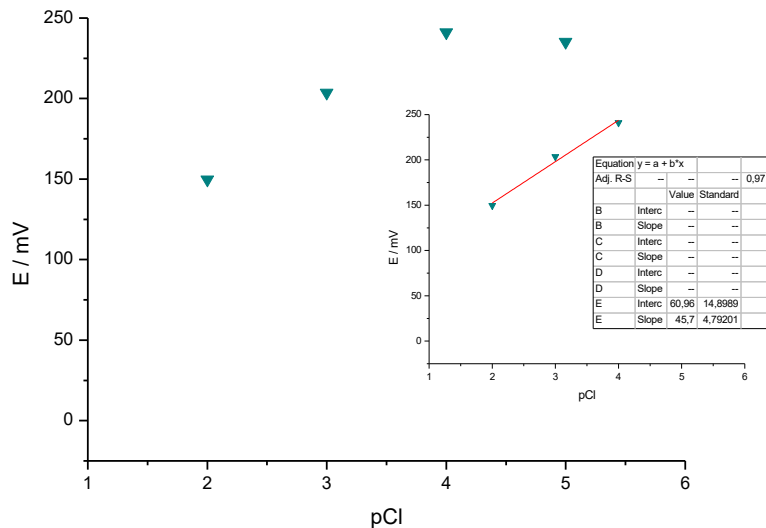
Neprotočna mjerenja primjenom ove elektrode napravljena su i u otopinama s podešenom ionskom jakosti. Kao referentna elektroda korištena je u svim mjerenjima Ag|AgCl||3MKCl||2M NaNO₃.



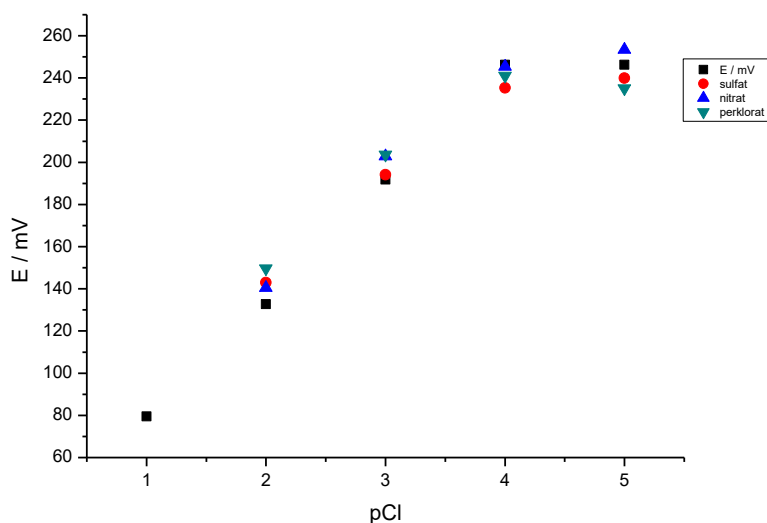
Slika 23. Neprotočno mjerenje Ag|AgCl elektrodom pripremljenom u otopini NaOCl, mjernim otopinama podešena je ionska jakost 50 mM otopinom Na₂SO₄.



Slika 24. Neprotočno mjerenje Ag|AgCl elektrodom pripremljenom u NaOCl (mjernim otopinama podešena je ionska jakost 50 mM otopinom NaNO₃).



Slika 25. Neprotočno mjerenje Ag|AgCl elektrodom pripremljenom u NaOCl (mjernim otopinama podešena ionska jakost 50 mM otopinom NaClO₄).

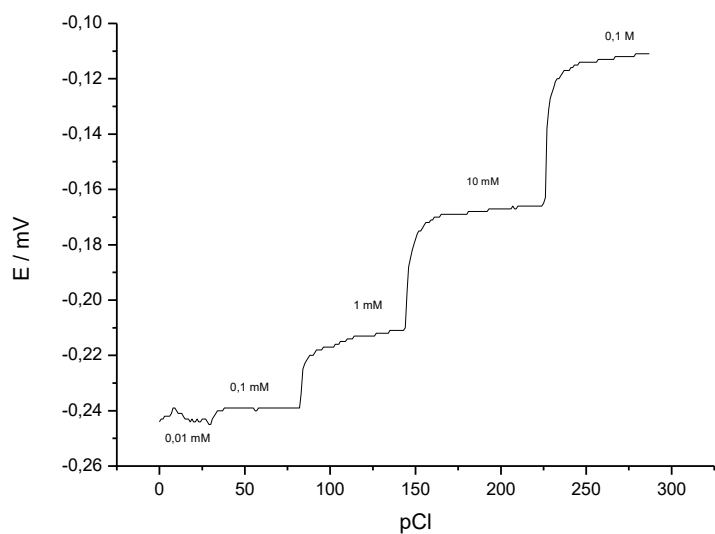


Slika 26. Usporedba rezultata prikazanih na prethodne četiri slike.

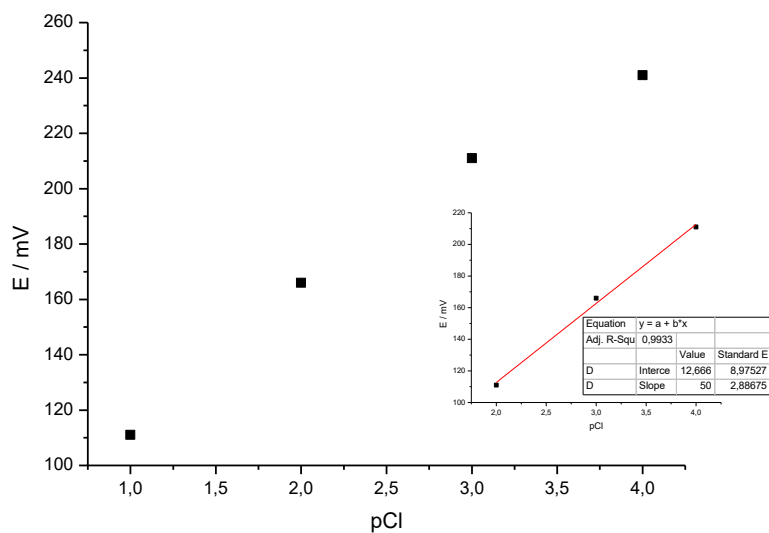
Na slici 26. prikazana je usporedba prethodnih rezultata. Vidljivo je dobro slaganje potencijala u otopinama iste koncentracije bez obzira na primijenjenu otopinu koja je korištena za podešavanje ionske jakosti. U području koncentracija od 10^{-2} M do 10^{-4} M postignuti su linearni odzivi. Također se može uočiti da je senzor dosta stabilan jer ne dolazi do smanjenja njegove osjetljivosti.

4.5. Kontinuirana protočna mjerenja Ag|AgCl elektrodom modificiranom u otopini hipoklorita

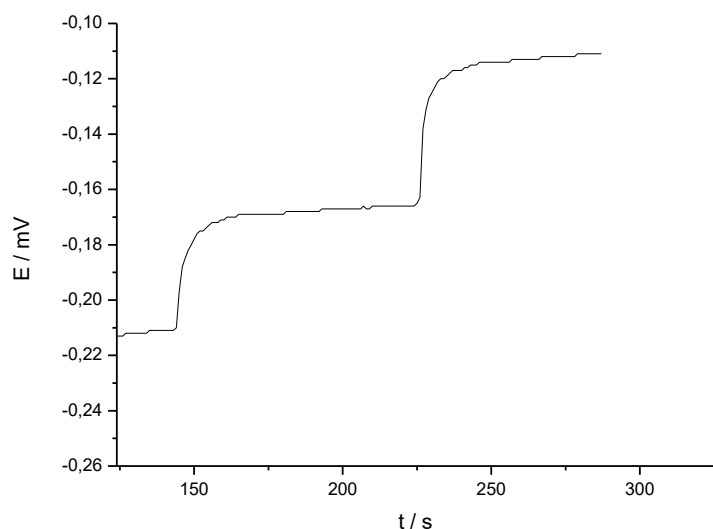
Kontinuirano protočno mjerenje Ag|AgCl elektrodom pripremljenom u otopini hipoklorita provedeno je primjenom protočne referentne Ag|AgCl||3MKCl elektrode. Mjerenja su provedena uz stalni protok od 0,97 mL/min. Baždarne otopine pripremljene su u 50 mM otopini natrijeva sulfata. Elektroda se postavi u protočnu ćeliju a ćelija se spoji na pumpu koja pumpa mjerni uzorak kroz cijeli mjerni sustav. Mjerenje počinje od najniže koncentracije prema višoj. Nakon što se ostvari stabilan potencijal koji nas upućuje da je postignuto ravnotežno stanje, pumpa se zaustavlja. Nakon toga se pokreće mjerenje otopinom nove koncentracije. Rezultati mjerenja su prikazani na Slici 27. Ostvaren nagib pri kontinuiranom protočnom mjerenju iznosi 50 mV/pCl (Slika 28.) što nije veliko odstupanje od idealne vrijednosti te se može zaključiti da je elektroda stabilna i pogodna za kontinuirana mjerenja.



Slika 27. Rezultati kontinuiranog protočnog mjerenja Ag|AgCl elektrodom pripremljenom u otopini NaOCl. Protok osnovnog elektrolita iznosio je 0.98 mL/min, navedene koncentracije u grafičkom prikazu predstavljaju koncentracije KCl podešene ionske jakosti 50 mM otopinom natrijeva sulfata.



Slika 28. Obradeni podaci kontinuiranog protočnog mjerenja Ag|AgCl elektrodom pripremljenom u otopini NaOCl.

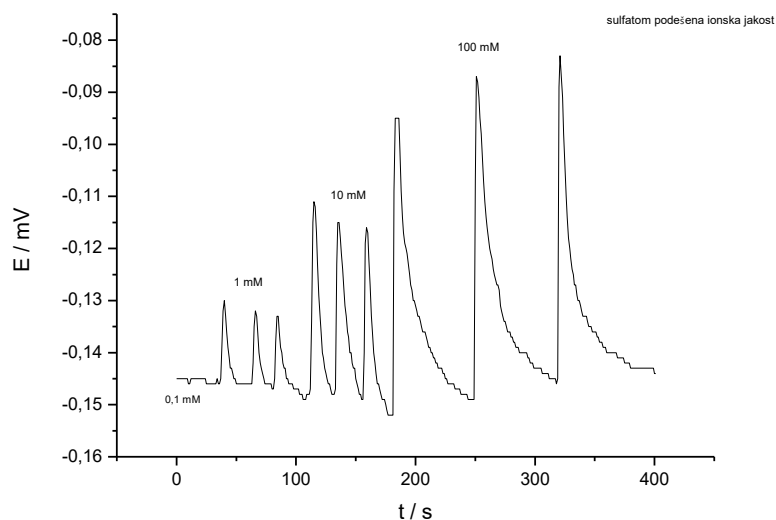


Slika 29. Vrijeme odziva senzora za promjenu koncentracije iz 0,1 mM u 1 mM te iz 1 mM u 10 mM.

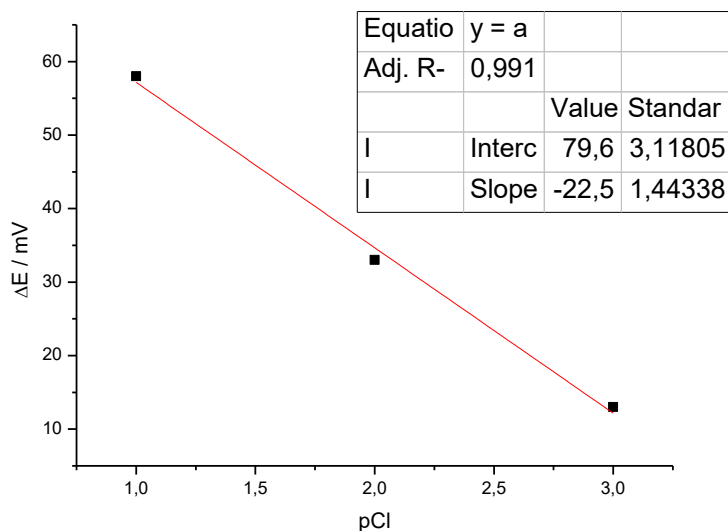
Slika 29 prikazuje vrijeme odziva senzora za promjenu koncentracije iz 0,1 mM u 1 mM otopinu KCl (prvi val, lijevo) te iz 1 mM u 10 mM (drugi val, desno). Vrijeme odziva tj 99 % signala odziva postiže se unutar desetak sekundi što ukazuje da senzor ima brzo vrijeme odziva.

4.6. Protočna mjerenja metodom injektiranja u protok elektrodom modificiranom u otopini hipoklorita

Mjerenja injektiranjem u protok također su obavljena primjenom Ag|AgCl elektrode pripremljene u otopini NaOCl (Slika 30). Volumen petlje za injektiranje uzorka iznosio je 100 μ L. Potrebno je otprilike 10 sekundi da injektirani uzorak dođe od petlje do senzora čiji se signal onda očitava i bilježi na računalu. Ionska jakost mjernih otopina podešena je 50 mM otopinom Na₂SO₄. Mjerenje primjenom ovako modificirane elektrode izvedeno je i u otopinama podešene ionske vrijednosti 50 mM otopinom NaOCl₄ (slika 32.) i u otopinama podešene ionske vrijednosti 50 mM otopinom NaNO₃ (slika 34.). Vrijednost nagiba baždarne krivulje za sva tri mjerenja iznosio je oko -22 mV/pCl što upućuje na dobru ponovljivost mjerenja konstruiranim senzorom.

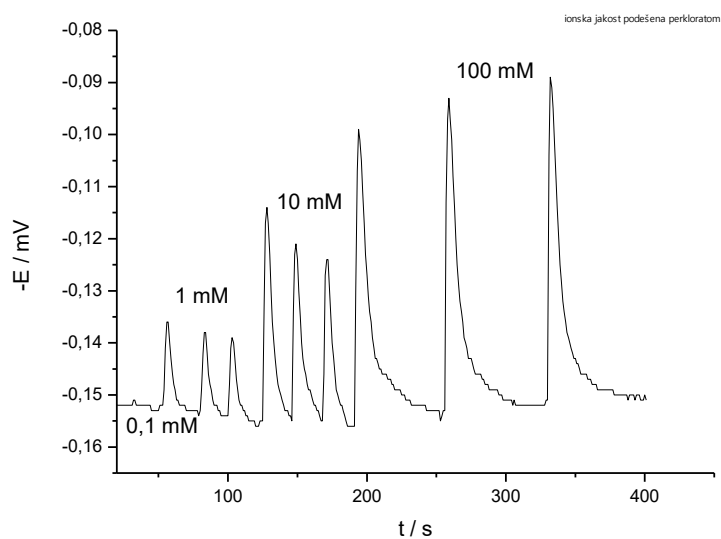


Slika 30. Rezultati mjerenja primjenom Ag|AgCl elektrode, pripremljene u otopini natrijeva hipoklorita, metodom injektiranja u protok. Primijenjen je protok od 0.97 mL/min, te je korištena mjerna petlja volumena od 100 μ L. Kao osnovni elektrolit korištena je 10^{-4} M otopina KCl podešene ionske jakosti 50 mM otopinom sulfata.

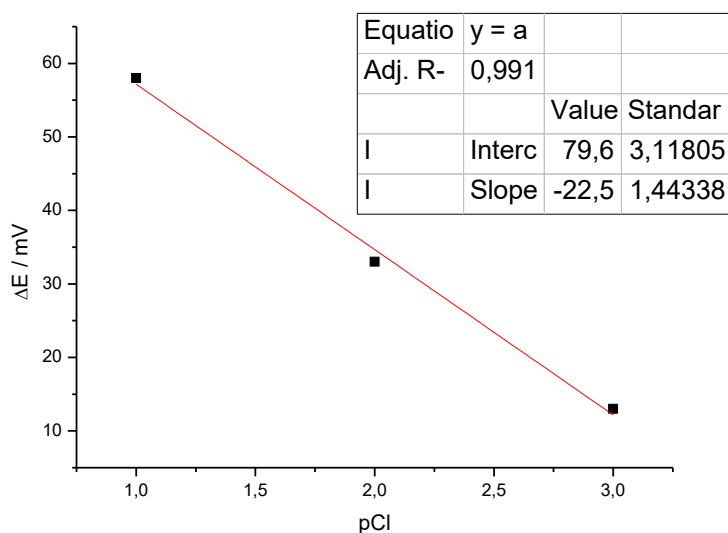


Slika 31. Statistička obrada rezultata prikazanih na Slici 30.

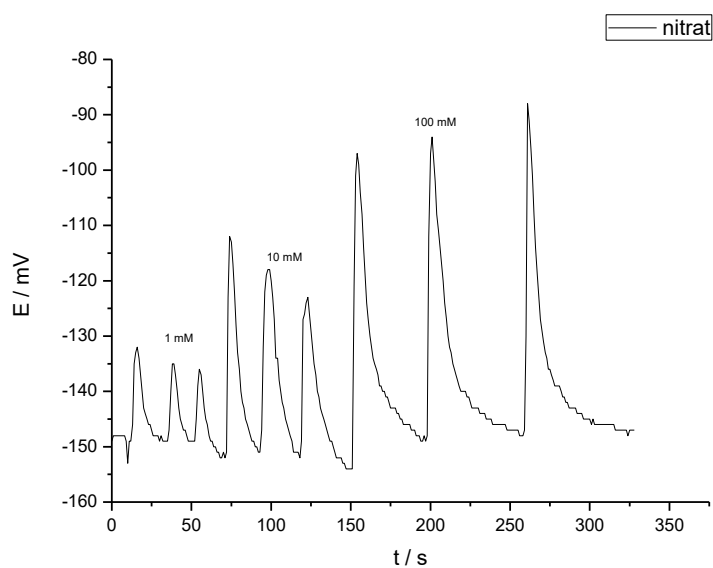
Iz statističke obrade vidljivo je da postignut nagib baždarne krivulje od 22,5 mV/pCl tj dobivena je manja osjetljivost nego u neprotočnim mjerenjima te u protočnim mjerenjima metodom kontinuiranog protoka.



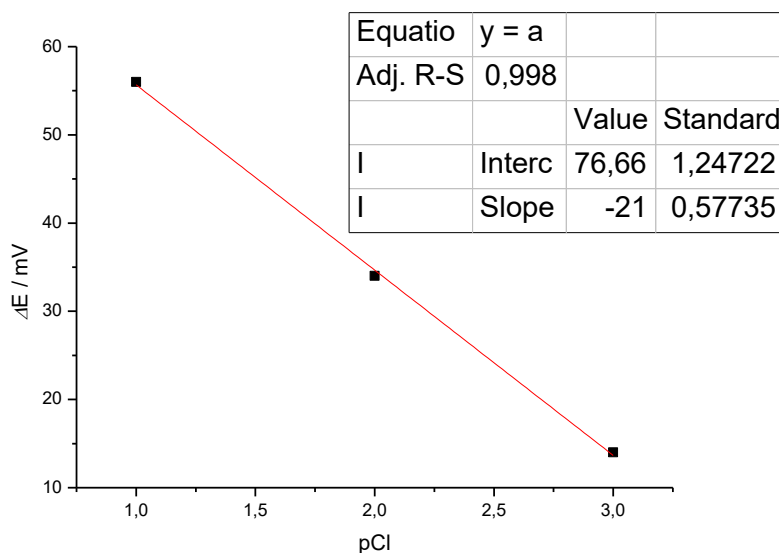
Slika 32. Rezultati mjerenja primjenom Ag|AgCl elektrode, pripremljene u otopini natrijeva hipoklorita, metodom injektiranja u protok. Primijenjen je protok od 0.97 mL/min, korištena je mjerna petlja volumena od 100 μ L. Kao osnovni elektrolit korištena je 10^{-4} M otopina KCl podešene ionske jakosti 50 mM otopinom natrijeva perklorata.



Slika 33. Statistička obrada rezultata prikazanih na Slici 32.



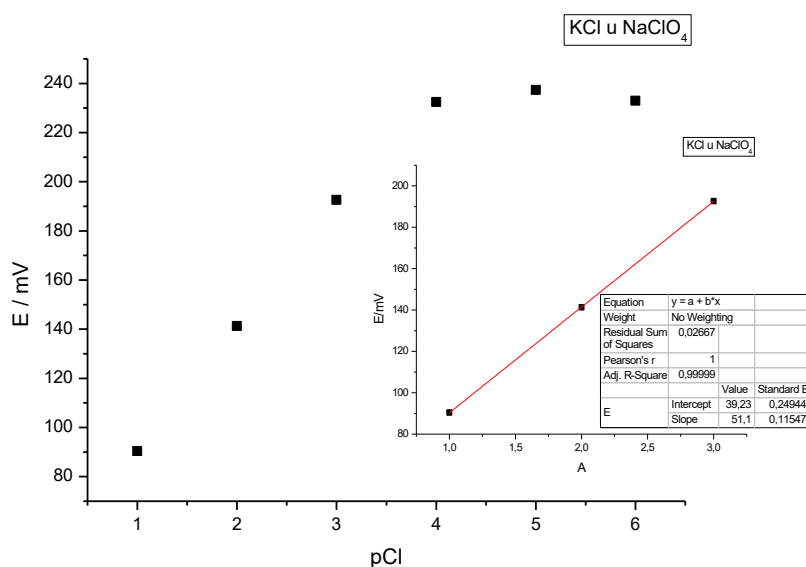
Slika 34. Rezultati mjerenja primjenom Ag|AgCl elektrode pripremljene otopinom natrijeva hipoklorita, metodom injektiranja u protok. Primijenjen je protok od 0.97 mL/min, uz mjernu petlja volumena od 100 μ L. Kao osnovni elektrolit korištena je 10^{-4} M otopina KCl podešene ionske jakosti 50 mM otopinom natrijeva nitrata.



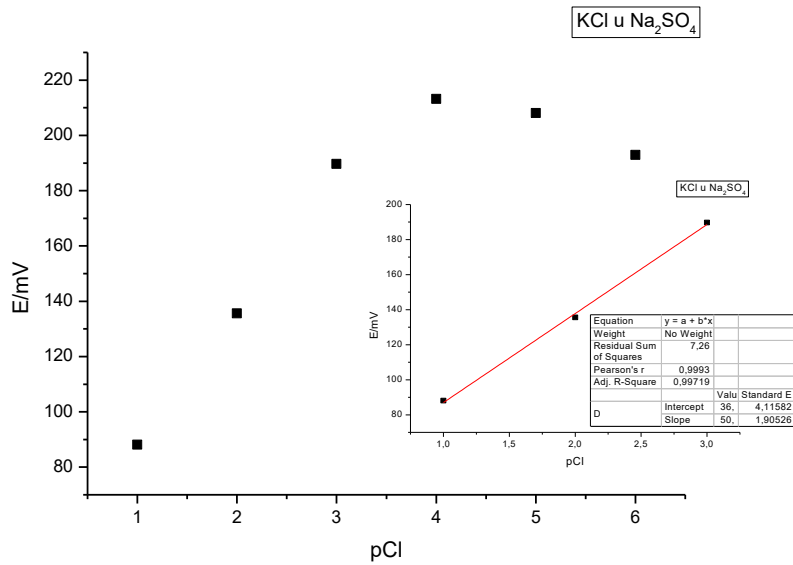
Slika 35. Statistička obrada rezultata prikazanih na Slici 34.

4.7. Neprotočna mjerenja Ag|AgCl elektrodom modificiranom u otopini željezova(III) klorida

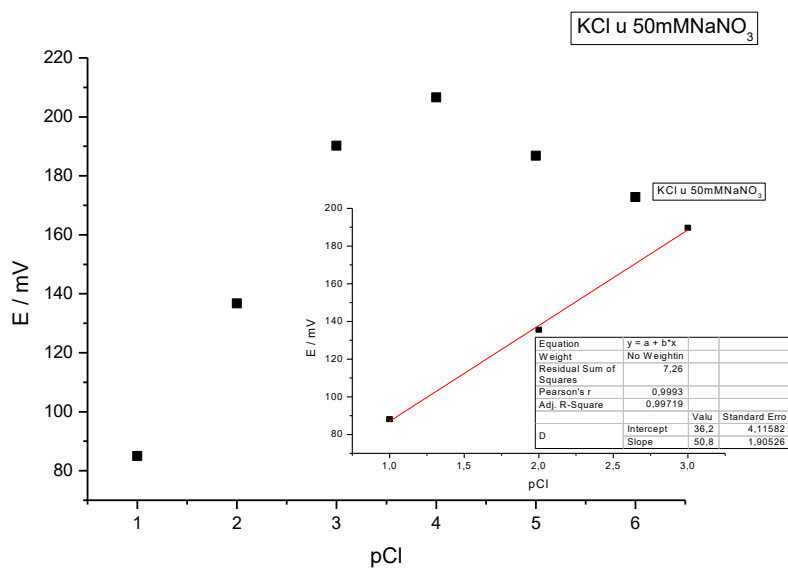
Neprotočna mjerenja provedena su primjenom elektrode koja je pripremljena u otopini FeCl₃. Na printanu elektrodu naneseo je mikropipetom 2 μL otopine nanosrebra ($w(\text{Ag}) = 25\%$). Nakon sušenja sloj je ispran vodom te je elektroda tretirana u 3 M otopini dušične kiseline u vremenu od 3 minute. Nakon toga elektroda je isprana deioniziranom vodom te je posušena i postavljena u neprotočnu ćeliju. Kao referentna elektroda koristila se Ag|AgCl|| 3 M KCl||2M NaNO₃ elektroda. Jednako kao i na drugim elektrodama mjereno je potencijal u baždarnim otopinama klorida bez podešene ionske jakosti kao i u otopinama kojima je podešena ionska jakost. Postignuti rezultati prikazani na slikama 32, 33, 34 i 35 pokazuju da se ovako modificirana printana elektrode dobro ponaša te da baždarne krivulje pokazuje linearnost u području viših koncentracija dok u području jako male koncentracije dolazi do odstupanja od linearnosti. Naneseni sloj pokazuje jako dobru izdržljivost s obzirom da je neprotočno mjerenje ponavljano više puta te da je elektroda podvrgnuta i protočnom mjerenju u dužem vremenskom trajanju.



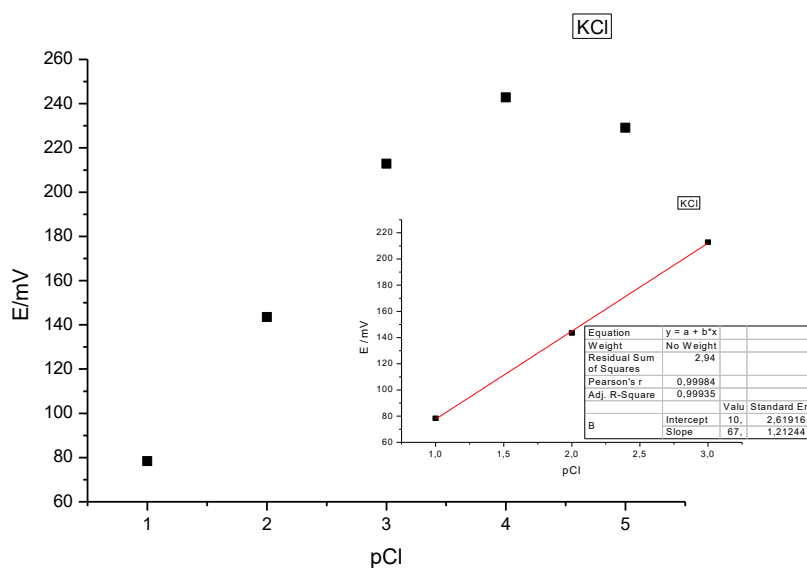
Slika 36. Neprotočno mjerenje Ag|AgCl elektrodom pripremljenom u otopini FeCl₃ (mjernim otopinama je podešena ionska jakost 50 mM otopinom NaClO₄).



Slika 37. Neprotočno mjerenje Ag|AgCl elektrodom pripremljenom u otopini FeCl₃ (mjernim otopinama je podešena ionska jakost 50 mM otopinom Na₂SO₄).

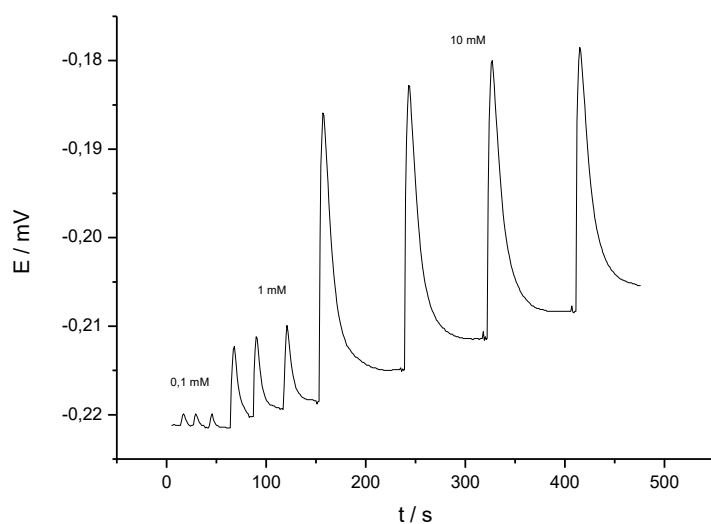


Slika 38. Neprotočno mjerenje Ag|AgCl elektrodom pripremljenom u otopini FeCl₃ (mjernim otopinama je podešena ionska jakost 50 mM otopinom NaNO₃).

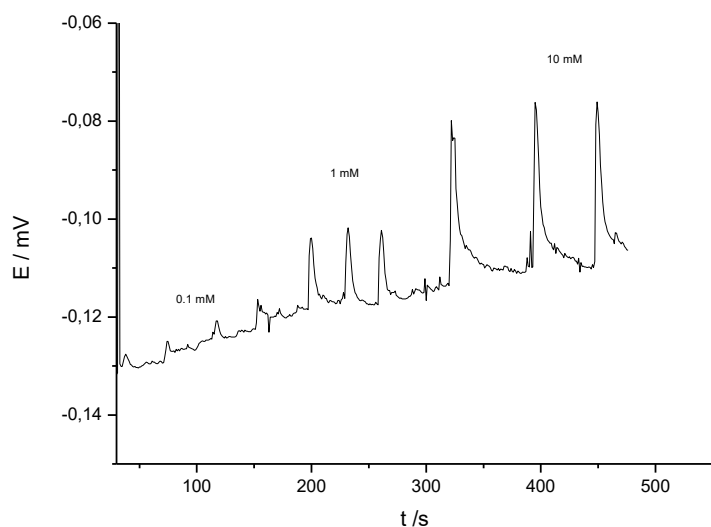


Slika 39. Neprotično mjerenje Ag|AgCl elektrodom pripremljenom u otopini FeCl₃ (mjernim otopinama nije podešena ionska jakost).

4.8. Protočna mjerenja metodom injektiranja u protok elektrodom modificiranom u otopini željezova(III) klorida



Slika 40. Rezultati mjerenja Ag|AgCl elektrodom, pripremljenom otopinom željezova(III) klorida, metodom injektiranja u protok. Postignut je protok od 0.97 mL/min, koristila se mjerna petlja volumena od 100 μ L. Kao osnovni elektrolit korištena je 10⁻⁴ M otopina KCl podešene ionske jakosti 50 mM otopinom natrijeva sulfata.

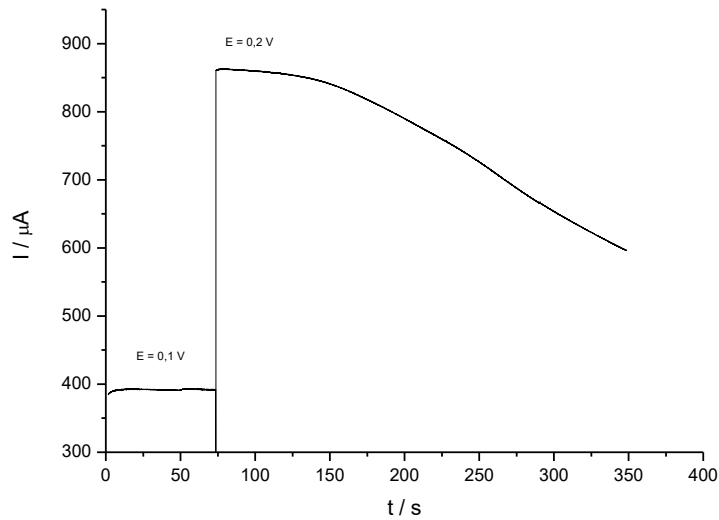


Slika 41. Rezultati mjerenja Ag|AgCl elektrodom, pripremljenom otopinom željezova(III) klorida metodom injektiranja u protok. Ostvaren je protok od 0,97 mL/min, uz mjernu petlju volumena od 100 μ L. Kao osnovni elektrolit korištena je 10^{-4} M otopina KCl podešene ionske jakosti 50 mM otopinom natrijeva perklorata.

Za baždarne otopine KCl kojima je ionska jakost podešena 50 mM otopinom sulfata dobivena je jednadžba odzivnog pravca: $E / \text{mV} = (61,61 \pm 6,57) + (-15,5 \pm 2,05) \cdot \text{pCl}$, dok je za baždarne otopine podešene 50 mM otopinom natrijeva klorata dobiveno:

$$E / \text{mV} = (59,16 \pm 12,70) + (-15,10 \pm 4,09) \cdot \text{pCl}$$

4.9. Potenciostatska metoda za pripremu Ag|AgCl elektrode



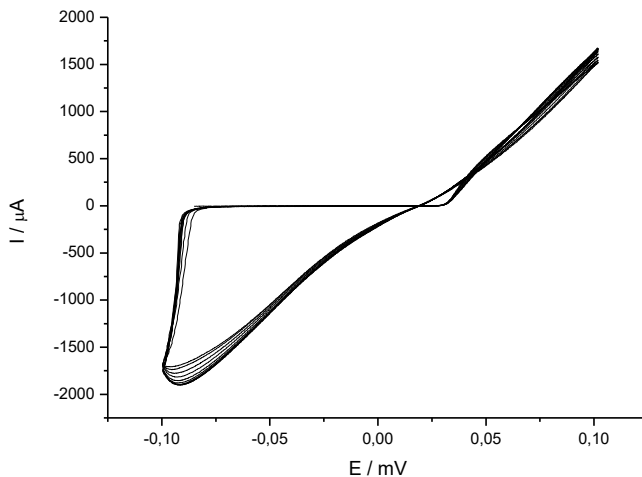
Slika 42. I - t ovisnost pri potenciostatskoj pripremi Ag|AgCl elektrode u 1M otopini KCl.

Rezultati elektrokemijske potenciostatske pripreme Ag|AgCl elektrode prikazani su na Slici 42. Mjerenje je provedeno u elektrokemijskoj ćeliji pri konstantnom potencijalu od 100 mV do 75 sekunde te na potencijalu od 200 mV u vremenskom intervalu od 75 sekunde do 360 sekunde. Kao osnovni elektrolit rabljena je 1M otopina KCl. Tijekom vremena elektrolize dolazi do anodnog otapanja isprintane Ag elektrode, te nastaje sloj srebrova klorida. Tako pripremljena elektroda je testirana neprotočno. Tijekom mjerenja došlo je do otapanja sloja AgCl s površine elektrode. Radi toga elektroda nije dalje ispitana u protočnim mjerenjima.

4.10. Modifikacija printane Ag elektrode cikličkom voltametrijom



Nastajanje AgCl sloja anodnim otapanjem srebrne printane elektrode, primjenom cikličke voltametrije, u otopini klorida prikazano je prethodnom jednadžbom (17).



Slika 43. Ciklički voltamogram printane Ag elektrode. Promjer elektrode iznosio je 5 mm, kao elektrolit korišten je 1M KCl, brzina promjene potencijala bila je 5 mV/s, broj ciklusa je bio 10, raspon potencijala od - 0,01 V do 0,01 V.

Ag|AgCl elektroda pripremljena cikličkom voltametrijom u otopini 1 M KCl nije pokazala dobro analitičko ponašanje u baždarnim otopinama. Formirani sloj (AgCl) skidao se sa površine printane Ag elektrode tijekom potenciometrijskih mjerenja.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bilo je pripremiti različite modifikacije printanih Ag elektroda kako bi se dobili senzori osjetljivi na kloride. Na temelju pripremljenih modifikacija i dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Na elektrode je teško nanijeti homogeni epoksidni sloj bez obzira koliko dobro usitnili čestice srebrova klorida. To za posljedicu ima nedovoljnu homogenost epoksidne membrane i glavni je razlog skidanju membrane s površine elektrode.
- Elektrode na koje je nanesen dodatni sloj nanosrebra mogle su podnijeti više serija mjerenja radi postojanja dodatne količine elektroaktivnog materijala odnosno srebrova klorida.
- Nagibi baždarnih pravaca za elektrode pripravljene u otopinama FeCl_3 i NaOCl pokazuju mala odstupanja od idealnog Nernstovog nagiba.
- Elektrode pokazuju linearni nagib u rasponu koncentracija otopine od 10^{-1} - 10^{-4} M, dok kod manjih koncentracija dolazi do odstupanja od linearnosti.
- Elektrode su stabilne jer su pokazale podudarne rezultate uslijed više serija mjerenja.
- Elektrode koje su nakon dodatnog oslojavanja čišćene u HNO_3 pokazale su bolje rezultate od onih koje nisu tretirane otopinom dušične kiseline.

6. LITERATURA

- [1] Mattana, G., Briand, D., *Recent advances in printed sensors on foil*, Materials Today, Vol 19, (2016) 88-99.
- [2] Patko, T.A.D, *Understanding Ion Selective Sensors*, Advanced sensor Technologies, Inc. (2009) 5-7.
- [3] Milardović, S., Kereković, I., *Vježbe iz kemije okoliša*, FKIT, Zagreb (2008) 5-13.
- [4] Hajduković, M., *Doktorska disertacija*, Osijek, (2017).
- [5] Kaštelan- Macan, M., Petrović, M., *Analitika okoliša*, Školska knjiga, Zagreb (2013) 205-206.
- [6] Piljac, I., *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Zagreb (2010) 211-272, 391-402.
- [7] Metikoš-Huković, M., *Elektrokemija*, Zagreb (2000) 315-321.
- [8] Skeggs, L. T., *Anal. Chem.*, 38 (1966) str. 31A.
- [9] Komljenović, J., *Doktorska disertacija*, Zagreb (1997).
- [10] Ružička, J., Hansen, E. H., *Flow Injection Analysis*, 2nd ed., Willey, New York (1988).
- [11] Ružička, J., Hansen, E. H., *Anal. Chim. Acta*, 78 (1975) str. 145.
- [12] Harsanyl, E. G., Toth, K., Polos, L., Pungor, E., *Anal. Chem.*, 54 (1982) str. 1094.
- [13] Frenzel, W., Fresenius, Z., *Anal. Chem.*, 335 (1989) str. 931.
- [14] Sowade E. *Manufacturing of electronic devices using laboratory inkjet printing and basic approaches towards industrial up-scaling*, (2013).
- [15] Ramon i Garcia E., *Inkjet Printed Microelectronic Devices and Circuits*, Ph.D. Thesis Diddertation, Universitat Autònoma de Barcelona, (2014).
- [16] Leenen M.A.M, Arning V., Thiem, H., Steiger, J., *Printable electronics: flexibility for the future*, (2009) 588-597.
- [17] Hutchings, I. M., Martin G. D., *Inkjet technology for digital fabrication*, John Wiley and Sons, (2012).
- [18] Martins, J. P. A., *Design and Fabrication by Inkjet Printing of Electrodes for Electromyography*, Universidade de Lisboa, (2013),
- [19] Tobjork, D., Osterbacka, R., *Paper electronics*, Advanced Materials, (2011), 1935-1961.

- [20] Silvia, H., Lourenco, R., Leite, P., Coutinho, D., Fred, A., *Study and evaluation of a single differential sensor design based on electro-textile electrodes for ECG biometrics applications*, Proceedings of the IEEE Sensors Conference, (2011), 1764-1767.
- [21] De Chazal, P., Reilly, R., *Automatic classification of heartbeats interval features*, IEEE Transactions on Biomedical Engineering, (2004), 1196-1206.
- [22] Cauchois, R., *Microstructuration des depots imprimes par jet d'encre de la coalescence des nanoparticules d'argent vers la realisation d'interconnexions de composants electroniques*, Soutenu au Centre Microelectronique de Provence a Gardanne (2012).

7. ŽIVOTOPIS

Žana Nevjestić [REDACTED] Osnovnu školu završila je u Travniku, a srednjoškolsko obrazovanje završava u Novoj Biloj. Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu upisuje 2010. a 2014. brani završni rad. 2015. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, smjer „Kemijsko inženjerstvo“.