Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Karmela Zanki Kulazo

RAZVOJ IONSKO-SELEKTIVNE MEMBRANE ZA ODREĐIVANJE SULFATA PRIMJENOM BARIJEVA SULFATA I VODLJIVIH NANOČESTICA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2025.

Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Karmela Zanki Kulazo

RAZVOJ IONSKO-SELEKTIVNE MEMBRANE ZA ODREĐIVANJE SULFATA PRIMJENOM BARIJEVA SULFATA I VODLJIVIH NANOČESTICA

DOKTORSKI RAD

Mentori: izv. prof. dr.sc. Petar Kassal
prof. dr. sc. Ante Prkić

Zagreb, godina 2025.

University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Karmela Zanki Kulazo

DEVELOPMENT OF ION-SELECTIVE MEMBRANE TO DETERMINATE SULFATE APPLICATION OF BARIUM SULFATE AND CONDUCTIVE NANOPARTICLES

DOCTORAL DISSERTATION

Mentors: Associate Professor Ph.D. Petar Kassal
Professor Ph.D. Ante Prkić

Zagreb,2025.

UDK

Znanstveno područje: prirodne znanosti
Znanstveno polje: kemija
Znanstvena grana:analitička kemija
Institucija:
Voditelj rada: Prof. dr. sc. Ante Prkić, Izv. prof. dr. sc. Petar Kassal
Broj stranica:
Broj slika:48
Broj tablica:19
Broj priloga:0
Broj literaturnih referenci:127
Sastav povjerenstva za obranu: Prof. dr.s c. Vesna Sokol, KTF
Prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, FKIT
Prof. dr. sc. Šime Ukić, FKIT

Rad je pohranjen u:

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu održanoj dana 4.srpnja 2016. godine te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu 11. listopada 2016. godine.

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

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Anti Prkiću na razumijevanju i stručnom vodstvu tijekom izrade i pisanja ovog rada.

Posebno hvala mojoj dragoj prijateljici Elizabeti koja mi je pomogla na ustrajnosti te mojoj obitelji na ljubavi i podršci.

Sažetak:

U potenciometriji ionsko-selektivne elektrode (ISE) su senzori koji se najbrže razvijaju u polju elektrokemije zbog svoje široke primjene. Koriste se u analizi lijekova, prehrambenoj industriji, poljoprivredi i okolišu jer imaju višestruke prednosti u odnosu na druge senzore. Neke od njihovih prednosti su: visoka selektivnost, osjetljivost, niska granica detekcije, mala veličina, jednostavnost korištenja, prenosivost i niska cijena.

Zbog ranije rečenog se pristupilo razvoju čvrste ionsko-selektivne elektrode za potenciometrijsko određivanje sulfatnih i barijevih iona. Membrane su pripremljene od mješavine praha barijeva sulfata, srebrova sulfida, polimera i nanočestica metalnog oksida (NP).

Najbolje osobine su pokazale membrane pripremljene u omjeru $BaSO_4$:Ag_2S: politetrafluoretilen (PTFE) = 1:1:2 uz dodatak 0,3 - 0,8 % magnetita (Fe_3O_4) koji je sintetiziran mikrovalnom sintezom. Membrane koje su sadržavale druge vrste nanočestica metalnih oksida, 0,5 % hematita (α-Fe_2O_3), 0,25 % aluminijevog oksida (Al_2O_3) i 0,25 % nanočestica cinkova oksida (ZnO) nisu pokazale zadovoljavajuće osobine. Nanočestice magnetita imale su pozitivan utjecaj na širinu linearnog dinamičkog područja te snižavanje granice određivanja sulfatnih iona. Membrana koja je sadržavala 0,6 % magnetita (M8-4) pokazala je najbolju linearanu promjenu potencijala s nagibom od 28,476 mV dec^{-1} što je vrlo blizu teoretskoj Nernstovoj vrijednosti (29,6 mV dec^{-1}) s koeficijentom regresije od 0,9978 u koncentracijskom području od $4{,}88 \cdot 10^{-5}$ do $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} te granicom detekcije od $4{,}40\ 10^{-5}$ mol L^{-1}.
Membrane nisu pokazale odgovor na barijeve ione, čak ni pri visokim koncentracijama ($\geq 1{,}00 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}).

Ovi rezultati potvrđuju da je novorazvijeni potenciometrijski senzor visokoselektivan za sulfatne ione, odnosno predstavlja osnovu brze, pouzdane i jeftine analitičke metode.

Ključne riječi: ionsko–selektivne elektrode laboratorijske izvedbe, sulfati, određivanje, nanočestice, potenciometrija

Abstract:

In potenciometry ion-selective electrodes (ISEs) are one of the most rapidly developing sensors in the field of electrochemistry due to their wide range of applications. They are widely used in food in-dustry, agriculture, environmental and medicinal drug analysis as they offer multiple advantages. Some of their advantages are: high selectivity, sensitivity, low detection limit, small size, ease of use, portability, and low cost.

Therefore, we developed a solid-state ISE for potentiometric de-termination of sulfate and barium ions. The membranes are based on a mixture of powders in-cluding barium sulfate, silver sulfide, polymer, and metal oxide nanoparticles (NPs).

The best properties were shown by membranes prepared in the ratio of BaSO4:Ag_2S:polytetrafluoroethylene (PTFE) = 1:1:2 with an addition of 0.3 - 0.8 % microwave-synthesized magnetite (Fe_3O_4). Memranes containing other type of metal oxide nanoparticles, 0.5 % hematite (α-Fe_2O_3), 0.25 % alumi-num oxide (Al_2O_3) and 0.25 % of zinc oxide (ZnO) nanoparticles did not show satisfactoy properties. Magnetite NPs showed positive influence on the width of the linear dynamic range and on lowering the determination limit of sulfate ions. The membrane containing 0.6 % magnetite (M8-4) showed the best linear potential change with a slope of 28,476 mV dec^{-1} which is very close to the theoretical Nernstian value (29.6 mV dec^{-1}) with a regression coefficient of 0.9978 in the concentration range between $4.88 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} and $1.00 \cdot 10^{-2}$ molL^{-1}·with limit of detection LOD of $4.40 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1}. Membranes did not show a response to barium ions, even at high concentrations ($\geq 1.00 \cdot 10^{-3}$ mol $L^{-1)}$.

These results confirm that newly developed potentiometric sensor is highly selective for sulfate ions and, representes the basis of a fast, reliable, and inexpensive analytical method.

Keywords: „home-made“ ion-selective electrodes, sulafate, determination, nanoparticles, potentiometric

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. OPĆI DIO 6

2.1. SENZORI 7
2.1.1. Karakteristike kemijskih senzora 10
2.1.2. Procjena mjerne nesigurnosti 13
2.2. POTENCIOMETRIJA 15
2.2.1. Referentne elektrode 17
2.2.1.1. Standardna vodikova elektroda 17
2.2.1.2. Kalomelova elektroda 19
2.2.1.3. Srebro/srebrov klorid elektroda 20
2.2.2. Indikatorske elektrode 23
2.2.2.1. Metalne elektrode 23
2.2.2.2. Selektivne membranske elektrode 28
2.3. SASTAV I KLASIFIKACIJA ISE 33
2.3.1. Elektrode s kristalnom membranom 38
2.3.1.1. Homogene membrane 38
2.3.1.2. Heterogene membrane 39
2.3.2. Elektrode s nekristalnom membranom 40
2.3.2.1. Elektrode s čvrstom membranom (staklena elektroda) 40
2.3.2.2. Selektivne elektrode s tekućom membranom (elektrode s mobilnim prenosiocem) 43
2.3.3. Složene ionsko-selektivne elektrode 45
2.3.3.1. Elektrode za plinove 45
2.3.3.2. Biosenzori (enzimatske elektrode) 46
2.3.4. Elektrode s metalnim kontaktom 47
2.4. NANOČESTICE 48
2.4.1. Sinteza nanočestica 48
2.4.2. Podjela nanočestica 51
2.4.2.1. Organske nanočestice 51
2.4.2.2. Anorganske nanočestice 52
2.4.2.3. Nanočestice elementarnog ugljika 53
2.4.3. Karakterizacija nanočestica 54
2.4.4. Nanočestice metalnih oksida 55
2.4.4.1. Nanočestice željezovih oksida 58
2.4.4.2. Površinska obrada magnetskih nanočestica oksida željeza 59
2.5. PREGLED LITERARURE ODREĐIVANJA SULFATA 63

3. METODIKA 68

3.1. PRIPRAVA OTOPINA 71
3.1.1. Otopina barijeva nitrata 71
3.1.2. Otopina natrijeva sulfata 71

3.1.3. Otopina natrijevog nitrata 71
3.1.4. Otopina perklorne kiseline (pH = 0,00 - 2,00) 71
3.1.4. Acetatni pufer (pH = 3,00, pH = 4,00 i pH = 5,00) 71
3.2. APARATURA ZA POTENCIOMETRIJSKA MJERENJA 72
3.2.1. Taloženje srebrova sulfida 73
3.2.2. Taloženje barijeva sulfata 73
3.2.3. Priprema membrana za ionsko-selektivnu (ISE) elektrodu na barijeve i sulfatne ione 73

4. REZULTATI I RASPRAVA 76

4.1. RAZVOJNI PUT SULFATNE IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE OBOGAĆENE NANOČESTICAMA 77
4.1.1. Odziv pripremljene ISE na Ba2+ ione u ovisnosti o pH 78
4.1.2. Odziv pripremljene ISE na Ba^{2+} ione u ovisnosti o masenom udjelu nanočestica magnetita 87
4.1.3. Odziv pripremljene ISE na SO_4^{2-} ione u ovisnosti o pH 98
4.1.4. Odziv pripremljene ISE na SO_4^{2-} ione u ovisnosti o masenom udjelu nanočestica magnetita 107
4.1.5. Karakterizacija membrane M8-4 114
4.1.6. Određivanje koncentracije SO42- iona u realnom uzorku otpadne vode potenciometrijskim mjerenjem membranom M8-4 u usporedbi s ionskom kromatografijom 121

5. ZAKLJUČCI 127

6. LITERATURA 130

1. UVOD

U ovom radu opisana je priprema, razvoj i primjena ionsko-selektivne (ISE) membrane za potenciometrijsko određivanje sulfata koristeći barijev sulfat te uz dodatak nanočestica metalnih oksida.

Sulfati su široko rasprostranjeni u prirodi u obliku minerala kristalne strukture, većinom su topljivi u vodi, izuzev sulfata olova i zemnoalkalijskih metala. Nastaju u aktivnostima prirodnih procesa kao i pod utjecajem mnogih ljudskih faktora [1]. Prirodna koncentracija sulfata u vodi potječe od procesa degradacije gipsanih stijena te naknadnog taloženja natrija, kalcija i magnezija [2]. Posljedica aktivnosti u biljnom i životinjskom svijetu je prisustvo sulfata u organskoj tvari. Sekundarni izvor akumulacije sulfata u vodi i prirodi je rezultat ljudskog utjecaja kroz razne industrijske grane, primjerice. povećana potražnja i uporaba umjetnih gnojiva, izgaranje fosilnih goriva i utjecaj otpadnih voda iz kućanstava [1–5].

Budući da ljudsko tijelo sadrži 3-6 % sumpora, ugrađenog uglavnom u aminokiseline, može se vidjeti važnost sulfata za ljudski organizam. Također, vrijedi istaknuti da ljudska krv sadrži 0,1 - 0,5 mg sulfata. S medicinskog stajališta sulfati su važni za održavanje vitalnosti i zdravlja stanica, ali kada su prisutni u većim koncentracijama imaju laksativni učinak i uzrokuju dehidraciju [6–8]. Povišena koncentracija u vodi za piće smanjuje kvalitetu dajući joj gorak okus, no također stvara tehničke probleme poput taloženja kalcijevih kationa u obliku kalcijevog sulfata te izazivanje korozije nekih metala [5].

Na temelju navedenog vidi se značaj određivanja koncentracije sulfata kao dio službenog monitoringa površinskih, podzemnih i pitkih voda koji je reguliran nacionalnim i europskim zakonodavstvom. Prema hrvatskom zakonodavstvu i Agenciji za zaštitu okoliša (EPA), najviša dopuštena koncentracija sulfata u pitkoj vodi iznosi 250,00 mg L^{-1} [9–11].

Sulfatni spojevi koriste se u različitim industrijskim granama, kao što je u industriji stakla za predviđanje nedostataka i boje stakla [12], u građevinskoj industriji je povezano s produljenim vijekom trajanja betonskih konstrukcija [13], medicinskoj i farmaceutskoj industriji, kozmetičkoj industriji, kao biološki materijal za medicinsku dijagnostiku i liječenje [14–16].

Budući da su sulfati i njihovi spojevi prisutni u mnogim područjima života, od velike je važnosti razvoj novih senzora za odgovarajuću kvantitativna analizu sulfata, odnosno potreba za primjenjivim analitičkim metodama.

Analitičke metode koje se koriste za određivanje sulfata mogu se podijeliti na: kolorimetrijske metode [17], spektrometrijske [18,19] titracijske metode [20], plinska kromatografija HPLC, spektrometrija masa s induktivno spregnutom plazmom (eng. *Inductively Coupled Plasma Tandem Mass Spectrometry* – ICP - MS) [21], tekućinska kromatografija s masenom spektrometrijom (eng. *Liquid-Chromatography Mass Spectrometry* – LC - MS) [22] ili tekućinska kromatografija s tandem spregnutom masenom spektrometrijom (eng. *Liquid-Chromatography with Tandem Mass Spectrometry* – LC - MSMS) [23].

Većina ovih metoda je dugotrajna i skupa, iziskuje veliku potrošnju uzorka i reagensa, skupih standarda i plinova. Neke od njih koriste prilično skupe rezervne dijelove (npr. kolone), imaju skupo održavanje (validacija, umjeravanje, servis), potrebu za kompliciranе predtretmane uzoraka ili čak obvezan i kompliciran protokol prije same faze određivanja [14,24].

Alternativno, potenciometrijska mjerenja ionsko-selektivnim elektrodama koja se u zadnje vrijeme najbrže razvijaju su nedestruktivna analitička metoda koja pretvara aktivitet traženog analita u električni potencijal bez potrebe dodatnih stimulacija [25,26]. Kombinacija faktora kao što su brzo vrijeme odziva, visoka osjetljivost, pouzdanost, široki raspon performansi senzora bez potrebe prethodne obrade uzorka, lako prenosiv senzor/instrument, jednostavan i jeftin instrument za korištenje (bez potrebe za izravnim električnim napajanjem i dodatnim kabelima) čine ISE prenosivim senzorom sa širokom mogućnošću primjene. ISE su zbog svojih prednosti postale najbolji alat za mjerenje koncentracije analita u realnom vremenu kako u laboratoriju, tako i u terenskom radu [26–29].

Veliki broj ISE elektroda je komercijalno dostupno, a razlikuju se po konstrukciji različitih tijela i načinu ostvarivanja kontakta [30–36]. Najvažniji dio svake ISE je njena membrana gdje dolazi do prvog kontakta između analita i senzora. Promjena potencijalne energije površine membrane, zbog kemijske reakcije, pokreće prijenos naboja kroz membranu.

Razvojem nanotehnologije omogućilo se obogaćivanje površine membrane raznim nanomaterijalima odnosno nanočesticama (NP) na bazi ugljika (eng. *Carbon Nanotubes* - CNTs) [36], metala, metalnih oksida i nanoklastera što je značajno poboljšalo značajke odziva ISE [26,36–39].

Nanočestice imaju ovaj utjecaj zahvaljujući činjenici da imaju svojstva znatno drugačija

negoli makroskopske čestice, odnosno, izolatori postaju poluvodiči, a s druge strane imaju veliku specifičnu površinu u odnosu na veličinu što povećava osjetljivost, reaktivnost i uvelike smanjuje otpor pri prijenosu elektrona. Sve spomenute značajke čine nanomaterijale izvrsnim materijalom za izradu ili obogaćivanje elektroda [40].

Među svim nanomaterijalima poseban interes pobudile su nanočestice metala (npr. srebro, zlato) i metalnih oksida (npr. cinkov oksid, željezov oksid, aluminijev oksid) i njihova mješavina za izradu mnogih senzora za detekciju različitih analita u biomedicini, optici i elektrotehnici [41,42]. U većini slučajeva, naročito kod nanočestica metalnih oksida, za specifična svojstva odgovorna je njihova veličina koja se može kontrolirati različitim metodama sinteze, bilo na fizičkoj ili kemijskoj razini [36,43,44].

Nanočestice željezovih oksida, npr. magnetit i hematit, zauzimaju posebno mjesto u poboljšanju svojstava elektrokemijskih senzora [45,46]. Biokompatibilnost i netoksičnost olakšavaju njihovu proizvodnju i nude širok raspon primjene [38]. S druge strane nanočestice aluminijevih oksida koje se ne koriste tako često kao elektrokemijski modifikatori, našle su primjenu u izradi iznimno osjetljivih biosenzora za otkrivanje virusa, proteina i patogena [47,48].

Veliki broj radova koji opisuju korištenje senzora obogaćenih nanočesticama aluminija/aluminijevih oksida, željezovih oksida i cinkovih oksida te korištenje principa zelene kemije u vidu mikrovalne sinteze nanočestica u laboratoriju.

Ranije navedeno predstavio je poticaj za sintezu nanočestica u laboratoriju koje su se iskoristile, bilo same ili u mješavini, pri izradi membrana ISE za razvoj senzora koji će biti osnova potenciometrijskog određivanja sulfata [38,43,45,49].

Laboratorijski pripremljene membrane korištene su za izradu ISE za potenciometrijsko određivanje sulfata. Membrane su pripremljene miješanjem različitih omjera praha barijevog sulfata, srebrovog sulfida i politetrafluoretilen (PTFE).

Barijev sulfat predstavlja aktivno središte membrane, srebrov sulfid je nositelj naboja, a politetrafluoretilen (PTFE) je inertni držač. Kako bi se poboljšale i istražile karakteristike ISE elektroda (odziv, i linearan raspon odziva) membrane su obogaćene različitim omjerima nanočestica magnetita (Fe_3O_4), hematita (α-Fe_2O_3), aluminijeva oksida (Al_2O_3) koje su sintetizirane mikrovalnom metodom u laboratoriju te komercijalno dostupnog cinkova oksida

(ZnO).

Na kraju u ovom radu predstavljena je nova elektroda kao brz, pouzdan i jeftin potenciometrijski senzor u potpunosti izrađen u laboratoriju za kvantitativno određivanje sulfata u novoj metodi. Novoj potenciometrijskoj metodi određena je mjerna nesigurnost te validirana usporedbom sa standardnom metodom za određivanje sulfata (ionska kromatografija). Nova potenciometrijska metoda pokazala je mjernu nesigurnost nižu od standardne metode sa sličnom razinom ponovljivosti, ali uz prednost u vidu ekonomske pristupačnosti te prenosivosti.

2. OPĆI DIO

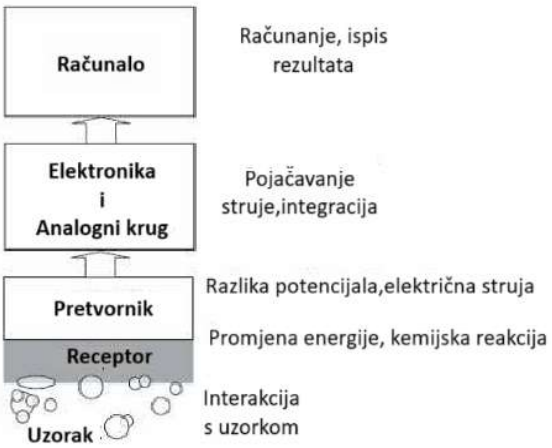
2.1. SENZORI

Senzor je uređaj koji detektira neko mjerljivo svojstvo i u mogućnosti je kvantificirati te pretvoriti vrijednost signala u neku znanu veličinu, najčešće koncentraciju. Možemo ih podijeliti na fizičke (mjerenje tlaka, temperature, mase i sl.), kemijske (određivanje kemijske tvari kroz kemijsku reakciju) i biosenzore (kroz kakvu biološku reakciju). Vrlo često je teško odrediti točnu granicu između pojedinog senzora. U suštini suvremeni senzori sadrže pretvornik direktno izmjerenog signala u električnu struju jer je njime lako baratati, npr. pojačavati ili prigušiti.

Prema IUPAC-u kemijski senzor je uređaj koji pretvara kemijsku informaciju kao koncentraciju određene komponente ili više komponenti u uzorku u prepoznatljiv analitički signal.

Kemijske informacije mogu potjecati iz nekog fizičkog svojstva ili kemijske reakcije analita. Kemijski senzor je u biti glavna komponenta analizatora koji može još sadržavati komponente za obradu signala, podataka te uzimanje i transport uzoraka. Kemijski analizator može biti i dio automatiziranog sustava.

Kod svakog kemijskog senzora možemo razlikovati dvije funkcionalne jedinice: receptor i pretvornik. Receptor sadrži aktivnu tvar u kojoj se kemijske informacije pretvaraju u oblik energije koju može prepoznati i izmjeriti pretvornik. Pretvornik sam po sebi nije selektivan već ima funkciju preoblikovanja signala odnosno pretvara dobivenu energiju koja nosi određenu kemijsku informaciju u mjerljiv analitički signal [50–52].



Slika 2.1. Shematski prikaz kemijskog senzora [53]

Kemijski senzori mogu se podijeliti na više načina, ali najčešća podjela je prema vrsti pretvarača:

- Optički senzori često se nazivaju i „optode“, a dijele se na podgrupe ovisno o optičkim svojstvima koja se primjenjuju sa zajedničkom karakteristikom korištenja optičkih vlakana: luminiscenciju (mjeri se intenzitet emitirane svjetlosti), fluorescenciju (mjerenje emisije zračenjem), apsorbanciju (za transparentni medij), reflektanciju (za netransparentni medij), optotermalni efekt (mjerenje toplinskog efekta uzrokovanog apsorpcijom svjetla), indeks refrakcije (rezultat promjene sastava otopine) i raspršenje svjetlosti

- Elektrokemijski senzori (voltametrijski, potenciometrijski, amperometrijski, potenciometrijski senzori plina čvrstog elektrolita, CHEMFET senzore (eng. *Chemically Sensitized Field Effect Transistor - CHEMFET*)

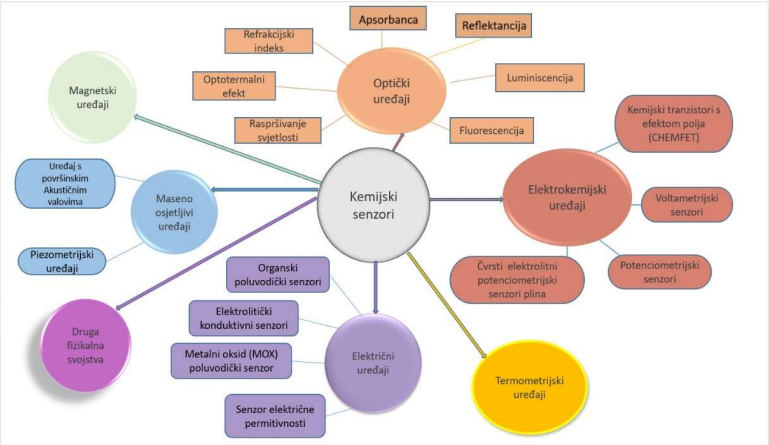
- Maseno-kemijski senzori koji pretvaraju masu analita koja se nakupi na posebno modificiranim površinama oscilirajućih kristala koji titraju. Mjera pomaka frekvencije je u izravnom odnosu s adsorbiranom količinom materijala na površini (senzor površinskih akustičnih valova, piezoelektrični uređaji ili plinski senzori)

- Termometrijski senzori mjere toplinski efekt neke kemijske reakcije (kalorimetrijski senzori, uređaji kao termistori i platinasti termometar)

- Električni senzori kod kojih signal nastaje promjenom električnih svojstava zbog međudjelovanja analita (senzori na bazi metal-oksida poluvodiča, organskih poluvodiča, senzori elektrolitičke provodljivosti i električne permeabilnosti)

- Magnetski senzori koji mjere promjene paramagnetskih svojstava u plinu koji se analizira

- Ostali senzori koji se baziraju na β i γ zračenju [50–54].



Slika 2.2. Podjela kemijskih senzora[50]

Elektrokemijski senzori čine najveću i najrazvijeniju grupu kemijskih senzora. Elektrokemijski senzori temelje se na elektrokemijskoj reakciji analita koja se spontano odvija na dodirnoj granici analita i aktivne tvari senzora.

Ovisno koji elektrometrijski parametar mjerimo dijele se na:

- potenciometrijske (potencijal),
- amperometrijske (jakost struje)
- konduktometrijske (vodljivost)

Ako se prilikom kemijske reakcije uz ravnotežne uvjete, slobodna energija reakcije pretvara u razliku električnog potencijala govori se o potenciometrijskim pretvornicima, odnosno o potenciometrijskim senzorima. Ako se elektrokemijska reakcija ne odvija spontano, već pod vanjskom pobudom pri čemu se mjeri jakost električne struje govori se o amperometrijskim senzorima. Kod konduktometrijskih senzora mjeri se promjena vodljivosti otopine do koje je došlo usred nestanka ili nastanka iona reakcijom reagensa i analita. Obično se elektrokemijske senzore naziva elektrode.

Prednosti ovih senzora su: jednostavna izrada, visoka osjetljivost, široko dinamičko područje, mogućnost minijaturizacije (kompaktnost), prihvatljivo kratko vrijeme odziva, ekonomično prihvatljiva oprema (niska potrošnje električne energije te mogućnost napajanja baterijom) i mogućnost korištenja za terenske analize.

Unatoč sljedećim nedostatcima kao što su difuzijski potencijal, trošenje senzorskog materijala, osjetljivost na elektromagnetsko polje, kontaminacija površine tijekom rada i ograničena selektivnost, nalaze primjenu u industrijskim, poljoprivrednim, kliničkim i ekološkim analizama [55–57].

2.1.1. Karakteristike kemijskih senzora

Najvažnije karakteristike za svaki kemijski senzor koje bi trebao zadovoljiti su:

- *Točnost* koja se očituje kao razlika mjerene i „prave“ vrijednosti, a odstupanje predstavlja pogrešku mjerenja. Prava vrijednost je teorijski pojam te ju nije moguće odrediti, ali se u praktičnom radu odnosi na vrijednosti referentnog uzorka ili, pak, usporedbom rezultata nove metode s rezultatima odgovarajuće standardne metode.

- *Preciznost* se, najčešće, iskazuje kao mjera rasipanja mjernih rezultata iz istog homogenog uzorka izražena kao standardno ili relativno standardno odstupanje.

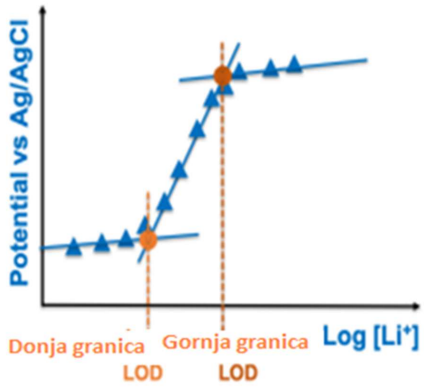
Obuhvaća ponovljivost mjerenja rezultata koji su dobiveni iz istog uzorka i pod istim uvjetima te obnovljivost (robusnost metode) kada se govori o rezultatima mjerenja dobivenih istom metodom i iz istog uzorka, ali pri promijenjenim uvjetima (drugi analitičar, mjesto, instrument…)

- *Linearnost* predstavlja koncentracijsko područje u kojem se signal linearno mijenja s promjenom koncentracije a dobiva se postupkom umjeravanja (kalibracijom) unutar radnog područja elektrode.

- *Selektivnost* je dokaz analitičke metode ili tehnike da ima mogućnost određivanja samo željenog analita bez interferencija sličnih signala drugih nepoželjnih sastojaka u uzorku.

- *Granica određivanja* (eng. *Limit of Quantification, LOQ ili LQ*) je najmanja koncentracija analita koju je moguće odrediti danom analitičkom tehnikom ili metodom uz dopuštenu pogrešku.

- *Granica dokazivanja (detekcije) (*eng. *Limit of Detection,* LOD ili LD) je najmanja koncentracija koja se može dokazati, ali ne i odrediti određenom analitičkom metodom ili tehnikom.



Slika 2.3. Definiranje gornje i donje granice detekcije po IUPC-u [58]

- *Radno područje* je interval unutar kojeg korištena metoda ima zadovoljavajuću točnost, preciznost i linearnost. U većini slučajeva odnosi se na linearno dinamičko područje (LDP) unutar kojeg se koncentracija i odziv analita mogu prikazati, u suštini aproksimirati, pravcem, odnosno povezati linearnom jednadžbom pravca. Obično se procjenjuje da je neka metoda bolja što joj je šire radno područje.

- *Osjetljivost* (S) je svojstvo metode razlikovanja malih promjena koncentracije analita. Kažemo da je osjetljivija ona metoda koja ima veću apsolutnu vrijednost nagiba baždarnog pravca

- *Vrijeme odziva* se shvaća kao: 1τ vrijeme koje je potrebno za postizanje 70,7 % maksimalne vrijednosti koju će pokazati senzor, odnosno 5τ vrijeme potrebno za postizanje 95 % maksimalne vrijednosti koju će pokazati senzor [58–60].

2.1.2. Procjena mjerne nesigurnosti

Prilikom mjerenja svi rezultati podliježu određenim pogreškama koje uzrokuju da se mjereni rezultat razlikuje od prave vrijednosti mjerene veličine. Odnosno može se reći da je svaki rezultat potpun ako iskažemo i njegovu pouzdanost. Stoga se uz mjereni rezultat prikazuje i njegova mjerna nesigurnost koja opisuje razumno rasipanje vrijednosti rezultata mjerene veličine. Svakako se može reći da mjerna nesigurnost daje područje unutar kojeg bi se trebala nalaziti točna vrijednost mjerene veličine s unaprijed definiranom razinom pouzdanosti.

Procjena mjerne nesigurnosti je složen zadatak te da bi se procijenila na ispravan način, potrebno je utvrditi sve izvore mjerne nesigurnosti u procesu mjerenja.

Obično se sastavnice mjerne nesigurnosti mogu svrstati u dvije skupine, sastavnice A-vrste i sastavnice B-vrste. Određivanje sastavnice A-vrste sastoji se od određivanja standardne nesigurnosti statističkim analizama odgovarajućom regresijskom analizom eksperimentalno dobivenih vrijednosti. Određivanje standardne nesigurnosti B-vrste zasniva se na već znanstveno utvrđenim vrijednostima koje mogu proizlaziti npr. iz: proizvođačkih specifikacija, podataka dobivenim umjeravanjem, nesigurnosti pridružene referentnim podacima preuzetim iz priručnika ili podatci dobiveni iz prijašnjeg mjerenja.

Pošto se provede proračun za sve sastavnice A i B-vrste, izračuna se standardna mjerna nesigurnost svake sastavnice u nekom analitičkom procesu odnosno mjerenju.

Da bi se dobila proširena mjerna nesigurnost, ukupnu (sastavljenu) standardnu mjernu nesigurnost svih sastavnica množimo faktorom pokrivanja $k = 2$ koji odgovara vjerojatnosti od 95 %.

U konačnici uz mjereni rezultat se iskazuje i proširena mjerna nesigurnost.

Međutim jedan od glavnih problema je uniformnost metode i način iskazivanja mjerne nesigurnosti. Zbog toga se 1997.g. sastala skupina stručnjaka (*Joint committee for guides in metrology* - JCGM) iz međunarodnih organizacija s područja mjeriteljstva i izradila Upute za iskazivanje mjerne nesigurnosti ISO (eng. *Guide to the expression of uncertainty in measurement* - *GUM*). Prihvaćanjem ovog međunarodnog dogovora za iskazivanje mjerne nesigurnosti omogućeno je nedvosmisleno iskazivanje i usporedba mjerenih rezultata dobivenih kako istim tako i različitim metodama u različitim institutima i laboratorijima.

Ova najčešće korištena metoda za određivanje mjerne nesigurnosti po GUM-u (vodič za izražavanje mjerene nesigurnosti) [61–64].sastoji se od nekoliko koraka:

- utvrđivanje važnih sastavnica mjerne nesigurnosti
- izračun mjerne nesigurnosti svake sastavnice
- izračun sastavljene mjerne nesigurnosti
- izračun proširene mjerne nesigurnosti
- iskazivanje rezultata u obliku: $Y = y \pm U$

2.2. POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijskog članka pri ravnotežnim uvjetima.

Mjerenje potencijala elektrokemijskog članka odvija se tako da kroz članak teče beskonačno mala električna struja, zbog velikog ulaznog otpora milivoltmetra (10^{14} - 10^{15} Ω), tako da ne utječe na uspostavljena ravnotežna stanja na elektrodama [52]. Ako su reakcije koje se odvijaju na elektrodama elektrokemijski reverzibilne, potenciometrija omogućuje određivanje promjene slobodne energije i konstante ravnoteže kemijskih reakcija, odnosno određivanje koncentracije i koeficijenata aktiviteta velikog broja kemijskih vrsta u otopinama.

Izmjereni signal je razlika potencijala između indikatorske elektrode (npr. redoks elektrode, ionsko-selektivne elektrode i metal-metalni oksid elektrode) te referentne elektrode. Potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetu (koncentraciji) jedne ili više kemijskih vrsta u članku dok referentne elektrode ne ovisi o aktivitetu prisutnih kemijskih vrsta, ali može ovisiti o temperaturi otopine u koju je uronjena, no u suštini njen potencijal tijekom mjerenja ostaje nepromijenjen. Izmjereni potencijal je proporcionalan logaritmu aktiviteta analita, a razlika potencijala se mjeri s pomoću potenciometra ili voltmetra [52,65].

Izmjereni potencijal kod potenciometrijskog članka odnosno razlika potencijala sadrži potencijal indikatorske elektrode ($E_{\text{ind.}}$), potencijal referentne ($E_{\text{ref.}}$) elektrode i kontaktni potencijal ($E_{\text{kon.}}$) što se može prikazati jednadžbom:

$$E_{\text{članak}} = E_{\text{ind.}} - E_{\text{ref.}} + E_{\text{kon.}} \tag{2.1}$$

Iz činjenice da je kontaktni potencijal, koji nastaje na granici između dvaju elektrolita različitog sastava, konstantan i potencijal referentne elektrode ne ovisi o aktivitetu aktivne kemijske vrste, može se reći da se mjerenjem potencijala članka određuje potencijal indikatorske elektrode.

Potencijal indikatorske elektrode možemo iskazati promjenom aktiviteta prema Nernstovoj jednadžbi [52,65,66] :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\text{reducirani}}}{a_{\text{oksidirani}}} = E^{\circ} - \frac{2,303RT}{zF}\log\frac{a_{\text{reducirani}}}{a_{\text{oksidirani}}} \quad (2.2)$$

E - potencijal

E^0 - standardni redukcijski potencijal, V

R - opća plinska konstanta, 8.3143 J K^{-1} mol^{-1}

T - apsolutna temperatura, K

z - naboj iona

F - Faradayeva konstanta, 96487,33 C mol^{-1}

a (oks) - aktivitet oksidiranog oblika iona

a (red) - aktivitet reduciranog oblika iona

Tablica 2.1. Potenciometrijske metode [52], [67]

Potenciometrija	**Signal pobude**	**Vrsta indikatorske elektrode**	**Signal odziva**	**Uzrok odziva**
Redoks-potenciometrija	Omjer aktiviteta (koncentracija) oksidiranog i reduciranog oblika analita	Metalna elektroda (Pt, Au)	Potencijal	Elektrokemijska reakcija izmjene elektrona i iona na graničnoj površini indikatorske elektrode - otopine
Redoks-potenciometrijska titracija	Omjer aktiviteta (koncentracija) oksidiranog i reduciranog oblika analita	Metalna elektroda (Pt, Au)	Promjena potencijala kao funkcija volumena dodanog titranta	
pH, pA, pM potenciometrija	Aktivitet (koncentracija) analita	Membranska elektroda	Potencijal	Elektrokemijska reakcija izmjene iona na površini indikatorske elektrode
pH, pA, pM potenciometrijska titracija	Promjena aktiviteta (koncentracije) analita zbog dodatka titranta	Membranska elektroda	Promjena potencijala kao funkcija volumena dodanog titranta	

2.2.1. Referentne elektrode

Referentna elektroda služi kao etalon prema kojem mjerimo potencijal druge elektrode u elektrokemijskom članku. [52]. To je polučlanak s točno definiranim elektrodnim potencijalom (E_{ref}) koji ne ovisi o aktivitetu analita kao ni o aktivitetu drugih ionskih vrsta prisutnih u ispitivanoj otopini. Konstantni potencijal referentne elektrode postiže se kontrolom aktiviteta, odnosno koriste se materijali s odgovarajućim redoks sustavom kod kojih se može kontrolirati aktivitet oksidiranog i reduciranog oblika. Sustav mora biti reverzibilan kako bi se što prije uspostavila redoks ravnoteža. U ovu svrhu često se koristi jednovalentna živa jer su njene soli slabo topljive u vodenim otopinama što olakšava kontrolu aktiviteta Hg_2^{2+} iona u otopini, odnosno potencijal elektrode koji se zasniva na redoks sustavu $Hg_2^{2+}/2Hg(l)$ [52].

U potenciometrijskim mjerenjima dogovorno je uzeto da je referentna elektroda uvijek anoda, a indikatorska uvijek katoda. Idealne karakteristike referentnih elektroda bile bi:

- čvrst sastav,
- stabilan i poznat potencijal (tijekom vremena neovisan o sastavu i koncentracijskim promjenama u otopini),
- konstantan potencijal pri prolazu malih struja,
- jednostavna izvedba

Od referentnih elektroda najpoznatije su standardna vodikova elektroda (SVE), kalomelova elektroda i srebro/srebrov klorid elektroda.

2.2.1.1.Standardna vodikova elektroda

Standardna vodikova elektroda je univerzalna referentna elektroda, ali zbog svoje složene izvedbe i primjene u svakodnevnom radu (mogućnost požara, zahtjevna priprava i održavanje platinirane površine) češće se koristi kalomelova (najčešće zasićena kalomelova elektroda) i srebro/srebrov klorid elektroda [52,66].

Standardna vodikova elektroda **(**SVE) je referentna elektroda koja se koristi za usporedbu potencijala ostalih elektroda. Potencijal standardne vodikove elektrode prema dogovoru je 0,000 volta pri svim temperaturama, tj. standardna promjena slobodne energije ($\Delta_r G^o$) redoks-sustava $2H^+/H_2(g)$ jednaka je nuli.

Standardni elektrodni potencijal razlika je potencijala elektrokemijskog članka u kojem je anoda standardna vodikova elektroda. Standardna vodikova elektroda sastoji se od metalnog vodiča pločice platine (presvučene usitnjenom platinom) koja je uronjena u otopinu vodikovih iona aktiviteta jednakog jedinici. Kroz otopinu se propušta plin vodik na površinu elektrode pod stalnim tlakom od 101325 Pa.

Standardna je vodikova elektroda reverzibilna, temelji se na redoks-reakciji polučlanka, a potencijal se može prikazati Nernstovom jednadžbom (2.5) kao što se može vidjeti i u tablici 2.4., [66,68].

$$2\mathrm{H}^+(\mathrm{aq}) + 2\mathrm{e}^- \rightleftarrows \mathrm{H}_2(\mathrm{g}) \tag{2.3}$$

$$E = E^\circ_{2\mathrm{H}^+/\mathrm{H}_2(\mathrm{g})} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{p_{\mathrm{H}_2(\mathrm{g})}}{\left[\mathrm{H}^+\right]^2} \tag{2.4}$$

$$E = E^\circ_{2\mathrm{H}^+/\mathrm{H}_2(\mathrm{g})} - \frac{0,0592}{2}\log\frac{p_{\mathrm{H}_2(\mathrm{g})}}{\left[\mathrm{H}^+\right]^2} \tag{2.5}$$

Commented [K1]: Meni se ne vidi simbol za strelice, provjerite svugdje u radu

E°- standardni potencijal vodikove elektrode (E° = 0V)

R - opća plinska konstanta, 8.3143 J K^{-1} mol^{-1}

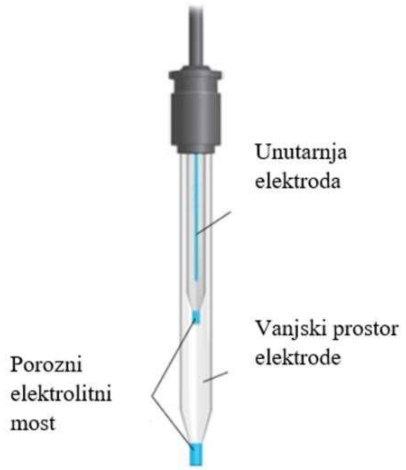
T - apsolutna temperatura, K

F - Faradayeva konstanta, 96487,33 C mol^{-1}

p_{H_2} - parcijalni tlak vodika, 101 325 Pa (1 atm)

[H_2] - koncentracija vodikovih iona, jednaka je 1 $molL^{-1}$

Danas se u laboratorijima često koristi dvospojna srebro/srebrov klorid elektroda *(*eng. *Double Junction Reference Electrode - DJRE)* koja je jednostavna za uporabu i održavanje (slika 2.4.). Ćelija sa zasićenom otopinom srebrova klorida i srebrnom žicom nalazi se u unutrašnjem dijelu tijela elektrode oko koje je drugi elektrolit koji je s vanjskom otopinom povezan preko vanjske cijevi. Elektrolit u vanjskoj cijevi u kontaktu je s ispitivanom otopinom preko elektrolitskog mosta zvanog „frita“. Na ovaj način otopina u vanjskom omotaču referentne elektrode stvara „solni most“ između unutrašnje i ispitivane otopine i onemogućuje kontaminaciju unutarnje otopine s ionima iz ispitivane otopine [60].



Slika 2.4. Dvospojna refrentna elektroda [67]

2.2.1.2.Kalomelova elektroda

Kalomelova elektroda je najčešće korištena referentna elektroda u laboratoriju jer ju je lako pripremiti tako da ima poznat potencijal. Njezin naziv potječe od uobičajenog naziva za živin(I) klorid (Hg_2Cl_2) - kalomel. Aktivitet Hg_2^{2+} iona ovisi o aktivitetu kloridnih iona (Cl^-) u otopini jer su vezane konstantom topljivosti živina(I) klorida (Hg_2Cl_2).

Potencijal kalomelove elektrode konstantan je kada je aktivitet kloridnih iona stalan. Elektrodna polureakcija prikazana je izrazom (2.6), kao i Nernstov izraz za navedenu reakciju (2.7):

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftarrows 2Hg(l) + 2Cl^-(aq) \tag{2.6}$$

$$E = E^\circ_{Hg_2Cl_2/2Cl^-} - \frac{0,0592}{2}\log\left[Cl^-\right]^2 \tag{2.7}$$

Skraćeno se polučlanak može prikazati prema izrazu (2.8) u kojem je *c* koncentracija kalijevog klorida (najčešće 0,1 mol L^{-1} ili 1,0 mol L^{-1} ili zasićena otopina kalijevog klorida 4,6 mol L^{-1}).

$$Hg(l)\,|\,Hg_2Cl_2(zasićena),KCl(c)\,\|\qquad(2.8)$$

U tablici 2.4. je prikazana shema elektrode. Sastoji se od platinske žice koja je uronjena u cijev u kojoj se nalazi pasta od žive i živinog (I) klorida (Hg_2Cl_2, kalomel) i otopine kalijevog klorida (KCl). Pasta je s otopinom kalijevog klorida u vanjskoj cijevi u kontaktu preko malog otvora na dnu. Veza s otopinom analita ostvaruje se preko sinter pločice.

Zasićena kalomelova elektroda ima standardni potencijal 0,244 V pri temperaturi od 25 °C. Promjena temperature utječe na promjenu potencijala (tablica 2.2.) što je nedostatak ove referentne elektrode. Elektrode koje sadrže nezasićenu otopinu kalijevog klorida imaju potencijal koji je manje ovisan o temperaturi, ali se mijenja uslijed povećanja koncentracije klorida zbog isparavanja. Elektroda se ne može koristiti na temperaturama iznad 80 °C [52,68].

Tablica 2.2. Utjecaj temperature i koncentracije KCl na elektrodni potencijal kalomelove elektrode [66]

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

*SVE-standardna vodikova elektroda

2.2.1.3.Srebro/srebrov klorid elektroda

Srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) referentna elektroda koja se često koristi zbog stabilnosti, jednostavnosti netoksičnosti i niske cijene, a temelji se na redoks-paru AgCl/Ag. Elektrodna polureakcija i Nernstov izraz prikazani su izrazom (2.9) kao i shema elektrode u tablici 2.4.

$$AgCl(s) + e^- \rightleftarrows Ag(s) + Cl^-(aq) \quad (2.9)$$

$$E = E^\circ_{AgCl/Ag(s)} - \frac{0,0592}{1}\log\left[Cl^-\right] \quad (2.10)$$

Potencijal srebro/srebrov klorid elektrode ovisi o koncentraciji kloridnih iona. Skraćeno se polučlanak može prikazati prema izrazu (2.11) gdje je c koncentracija kalijeva klorida:

$$Ag(s)|AgCl(zasićena),KCl(c)\| \quad (2.11)$$

Srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) elektroda pripremljena sa zasićenom otopinom kalijevog klorida ima potencijal od 0,199 V pri temperaturi od 25 °C, a pripremljena s otopinom kalijevog klorida koncentracije 3,5 mol L^{-1} ima potencijal od 0,205 V pri temperaturi od 25 °C. Elektroda pripremljena sa zasićenom otopinom kalijevog klorida manje je temperaturno osjetljiva od elektrode pripremljene s nezasićenom otopinom kalijevog klorida. [68].

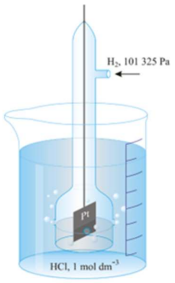
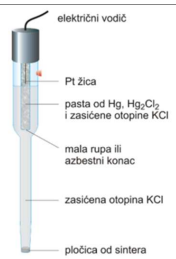
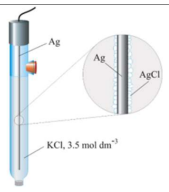
Tablica 2.3. Utjecaj temperature i koncentracije KCl na potencijal srebro/srebrov klorid elektrode [66]

	Potencijal prema SVE/V	
t/°C	**3,5 molL^{-1}**	**Zasićena otopina**
15	0,2120	0,2090
20	0,2080	0,2040
25	0,2050	0,1990
30	0,2010	0,1940
35	0,1970	0,1890

Srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) elektroda sastoji se od srebrne žice koja je na kraju presvučena tankim filmom srebrova klorida, uronjena u otopinu kalijeva klorida poznate koncentracije i zasićena sa srebrovim kloridom (tablica 2.4.).

Srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) elektroda može se koristiti na višim temperaturama za razliku od zasićene kalomelove elektrode (tablica 2.3.). Ova elektroda ima nedostatak zbog reakcije s otopinom pri čemu nastaju slabo topivi srebrovi halogenidi koji mogu začepiti solni most, vezu između elektrode i otopine [52], [68].

Tablica 2.4. Prikaz referentnih elektroda

Refererntne elektrode	Shematski prikaz elektrode	Nernstov izraz	Elektrodna reakcija
Standardna vodikova elektroda		$E = E^{\circ}_{2H^+/H_2(g)} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{P_{H_2(g)}}{[H^+]^2}$	$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftarrows Hg(l) + 2Cl^-(aq)$
Zasićena kalomel		$E = E^{\circ}_{Hg_2Cl_2/2Cl^-} - \frac{0,0592}{2} \log[Cl^-]^2$	$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftarrows Hg(l) + 2Cl^-(aq)$
Srebro/srebrov klorid		$E = E^{\circ}_{AgCl/Ag(s)} - \frac{0,0592}{1} \log[Cl^-]$	$AgCl_{(s)} + e^- \rightleftarrows Ag(s) + Cl^-_{(aq)}$

2.2.2. Indikatorske elektrode

Indikatorske elektrode koje se koriste u potenciometriji su raznolike. Razlikuju se po načinu nastajanja razlike potencijala na kontaktnoj površini elektroda/otopina, a što je posljedica elektrokemijske reakcije pri kojoj dolazi do razdvajanje naboja na dodirnoj površini.

Indikatorske elektrode dijele se na metalne elektrode i selektivne (membranske) elektrode. Kod metalnih elektroda razlika potencijala na kontaktnoj površini nastaje kao posljedica redoks reakcije odnosno prijenos elektrona. U membranskim elektrodama potencijal se generira zbog prijelaza iona bilo ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili nekim drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina [52,66,68].

2.2.2.1. Metalne elektrode

Metalne indikatorske elektrode dijele se na elektrode prvog reda, elektrode drugog reda, elektrode trećeg reda [66], [70].

Elektroda prvog reda je čisti metal u neposrednoj ravnoteži sa svojim kationom iz otopine. Metalne elektrode koje imaju ovakvo svojstvo da brzo uspostave dinamičku ravnotežu između metala i njegovih iona u otopini su od cinka, bakra, bizmuta, talija, srebra, kadmija, kositra, indija i žive [52]

Kemijsku ravnotežu između metala M i pripadajućeg kationa M^{n+} može se prikazati reakcijom (2.12),[52,66]:

$$M^{n+} + ze^- \rightleftarrows M(s) \qquad (2.12)$$

Potencijal kod 25°C se računa prema izrazu (2.13) u kojem su $E^{\circ}_{M^{z+}/M(s)}$ standardni elektrodni potencijal, a $a_{M^{z+}}$ i a_M su aktiviteti oksidiranog i reduciranog oblika [52]

$$E_{\text{ind.}} = E^{\circ}_{M^{n+}/M(s)} - \frac{0,0592}{z} \log \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \qquad (2.13)$$

Ovaj izraz (2.13) poprima jednostavniji oblik budući da je prema definiciji aktivitet za čiste metale jednak jedinici pa će potencijal elektrode ovisiti samo o aktivitetu iona metala u otopini (2.14).

Kod razrijeđenih otopina umjesto aktiviteta $a_{M^{n+}}$ može se uzeti koncentracija [M^{z+}], pa se elektrodni potencijal izražava kao p-funkcijom kationa (2.15):

$$E_{\text{ind.}} = E^{\circ}_{M^{n+}/M(s)} - \frac{0,0592}{z} \log a_{M^{z+}} \tag{2.14}$$

$$E_{\text{ind.}} = E^{\circ}_{M^{n+}/M(s)} + \frac{0,0592}{z} \text{pM} \tag{2.15}$$

Iz ovog izraza se može zaključiti da će potencijal elektrode postati pozitivniji što je veća koncentracija metalnih iona u otopini, odnosno negativniji smanjenjem koncentracije metalnih iona u otopini.

Općenito se elektrode prvog reda mogu koristiti za praćenje reakcija taloženja i u kompleksometrijskim titracijama [52,65].

Metali kao što su nikal, željezo, volfram, kobalt i krom pokazuju odstupanje od Nernstovog odziva jer na njihovoj površini nije moguće brzo uspostaviti ravnotežu s pripadajućim metalnim ionima. Najčešći uzroci su deformacije u kristalnoj strukturi rešetke metala i prisutnost različitih nečistoća, npr. tanki kompaktni sloj oksida na samoj površini metala. Slijedom navedenog ovi metali pokazuju nestabilan i nereproducibilan potencijal pa se ni ne mogu koristiti kao indikatorske elektrode [52,66,68].

Elektrode drugog reda odnosno metali ovih elektroda se ne upotrebljavaju samo kao indikatorske elektrode za vlastite katione jer pokazuju odziv i na anione s kojima stvaraju slabo topljive taloge ili stabilne komplekse. Najpoznatije elektrode drugog reda su srebro/srebrov klorid i kalomelova elektroda. Kod primjene ovih elektroda nije nužno da se cijela potenciometrijska ćelija ispuni zasićenom otopinom slabo topljive soli, već je dovoljno nanijeti sloj slabo topljive soli metala na aktivnu površinu kovinske elektrode. Na ovaj je način metal elektrode prekriven svojom slabo topljivom soli i uronjen u otopinu koja ima isti anion kao i

slabo topljiva sol [52].

Potencijal srebrove elektrode uronjene u otopinu slabotopljive soli srebrova klorida pokazuje reproducibilni odziv u ovisnosti koncentracije kloridnog iona u otopini [52,66]. Elektrodnu reakciju možemo prikazati:

$$AgCl(s) + e^- \rightleftarrows Ag(s) + Cl^- \qquad E^\circ_{AgCl(s)/Ag(s)} = 0,222\ V \tag{2.16}$$

Aktivitet srebrovih iona može se računati iz konstante produkta topljivosti:

$$a_{Ag^+} = \frac{K^\circ_{sp,\,AgCl}}{a_{Cl^-}} \tag{2.17}$$

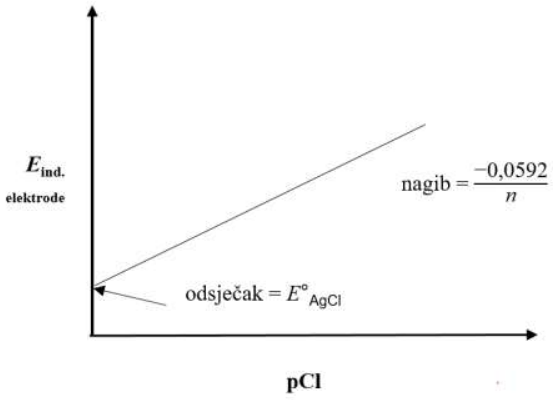
Sada potencijal elektrode po Nernstovom izrazu glasi:

$$E_{ind.} = E^\circ_{Ag^+/Ag(s)} - 0,0592\log\frac{K^\circ_{sp,\,AgCl}}{a_{Cl^-}} \tag{2.18}$$

odnosno

$$E_{ind.} = E^\circ_{Ag^+/Ag(s)} - 0,0592\log[Cl^-] = 0,222 + 0,0592\,pCl \tag{2.19}$$

Grafički prikaz ove jednadžbe (2.19) prikazan je na slicina slici 2.5.



Slika 2.5. Grafički prikaz linearne ovisnosti potencijala elektrode drugog reda o koncentraciji kloridnih iona [66]

Samo pri uporabi standardne vodikove elektrode odsječak je jednak E°_{Agcl}. Dakle, srebrova

elektroda uronjena u zasićenu otopinu srebrova klorida može poslužiti kao indikatorska elektroda drugog reda za kloridne ione [66].
Elektrode I. i II. reda razvijaju potencijal kao redoks reakcije u kojem metalne elektrode prolaze promjenu oksidacijskog stanja [68].

Elektrode trećeg reda su metalne elektrode za određivanje koncentracije kationa, ali ne onog kationa od kojeg je sačinjena elektroda. Potencijal ovih elektroda ovisi o koncentraciji kationa u otopini koja je ovisna o koncentraciji zajedničkog aniona. Koncentraciju zajedničkog aniona kontrolira se koncentracijom drugog kationa [69]. Zbog serije ravnoteža koje se moraju uspostaviti unutar ovih elektroda za generiranje stabilnog odziva smatraju se vrlo tromima i nestabilnim elektrodama. Živina elektroda se također može koristiti kao elektroda trećeg reda za određivanje koncentracije kationa koji s Y^{4-} anionom tvori stabilne komplekse, ali manje stabilnosti od HgY^{2-} kompleksa. Kationi čija se koncentracija može određivati na ovaj način su Ca^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} i Ni^{2+} [52].

Inertne metalne elektrode koje su sačinjene od inertnih metala kao što su zlato, paladij, platina i ugljik pokazuju odziv na potencijal kada su u kontaktu s redoks-parom. Primjer je platinska elektroda uronjena u otopinu koja sadrži cerijeve(III) i cerijeve(IV) katione:

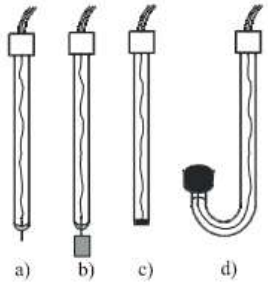
$$E_{\text{ind.}} = E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0,0592 \log \frac{\left[Ce^{3+}\right]}{\left[Ce^{4+}\right]}. \qquad (2.20)$$

Slijedi da je platinska elektroda pogodna indikatorska elektroda za titracije standardnom otopinom cerijevih(IV) iona.

Dakle inertne redoks – elektrode su one elektrode u kojima metal elektrode samo služi kao nosioc elektrona drugog redoks para koji generira potencijal. Standardni elektrodni potencijal ovih elektroda plemenitih (inertnih) metala je jako pozitivan, a poprimaju potencijal redoks-sustava u koji su uronjene. Inertne metalne elektrode koriste se u redoks-potenciometrijskoj titraciji. U ovoj skupini pripada vodikova elektroda za određivanje aktiviteta (koncentracije) vodikovih iona u otopini.

Tijela ovih elektroda različitog su oblika i izvedbi kao metalna žica, pločica ili štapić koji je utaljen ili zalijepljen u staklo ili plastiku. Prije uporabe metalne elektrode uvijek treba

temeljito očistiti kratkotrajnim umakanjem u nitratnu kiselinu te isprati destiliranom vodom jer njihovo ponašanje tijekom mjerenja potencijala ovisi o stanju metalne površine [52].



Slika 2.6. Oblici metalnih potenciometrijskih elektroda a) metalna žica, b) pločica metala, c) metalni disk, d) živina elektroda [52]

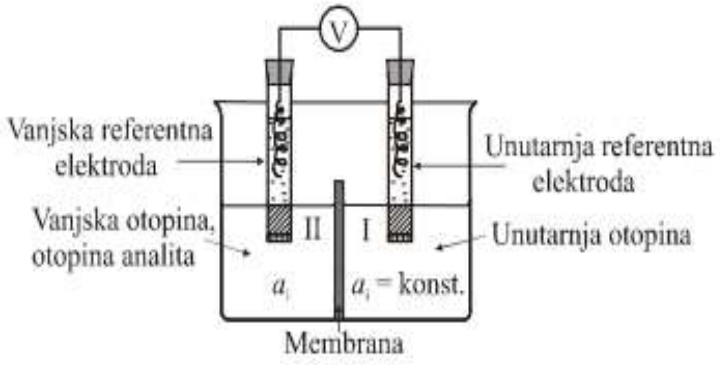
Tablica 2.5. Kratki prkaz metalnih elektroda [52]

Podjela metalnih elektroda	**Simbol**	**Elektrodna reakcija**
Elektroda prvog reda: metal - metalni ion	$Zn \mid Zn^{2+}$	$Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn$
Elektroda drugog reda: metal - slabo topljiva sol ili kompleks	$Ag \mid AgCl \mid Cl^-$ $Hg \mid HgY^{2-}$	$AgCl + e^- \leftrightarrow Ag + Cl^-$ $HgY^{2-} + 2e^- \leftrightarrow Hg + Y^{4-}$
Elektroda trećeg reda: metal - slabo topljiva sol(1) - slabo topljiva sol (2)sa zajedničkim ionom ili metal - stabilni kompleks (1) - stabilni kompleks (2) sa zajedničkim ligandom	$Ag \mid Ag_2S \mid CuS$ $Hg \mid HgY^{2-}, CaY^{2-}$	$Ag_2S + 2e^- \leftrightarrow 2Ag + S^{2-}$ $S^{2-} + Cu^{2+} \leftrightarrow CuS$ $HgY^{2-} + 2e^- \leftrightarrow Hg + Y^{4-}$ $Y^{4-} + Ca^{2+} \leftrightarrow CaY^{2-}$
Redoks-elektroda: inertni metal – redoks-par	$Pt \mid Fe^{3+}, Fe^{2+} Pt$ $H_2 \mid 2H^+$	$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$ $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$

2.2.2.2.Selektivne membranske elektrode

Selektivne membranske elektrode imaju vrlo široku primjenu u izradi potenciometrijskih senzora odnosno u potenciometriji [52]. Potencijal ionsko-selektivne elektrode (ISE) ovisi samo o aktivitetu jedne ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji uz pretpostavku da materijal membrane sadrži istu ionsku vrstu kao i elektrolitna otopina u kontaktu. Odnosno membranske elektrode djeluju prijelazom iona s jedne strane membrane na drugu [66].

Razlika potencijala na dodirnim površinama posljedica je zamjene iona iz otopine i iona na površinskom djelu materijala membrane.



Slika 2.7. Prikaz ionsko-selektivne membrane [52]

Kada se membrana postavi simetrično između dvije elektrolitne otopine koje sadrže isti aktivni ion, na obje dodirne granice uspostavit će se razlika potencijala [52]

Ukupna razlika potencijala na membrani (E_m) bit će ovisna o aktivitetu aktivne ionske vrste s obje strane membrane što se može izraziti Nernstovim izrazom (2.21):

$$E_{\mathrm{m}} = \frac{RT}{z_{\mathrm{j}}F} \ln \frac{a_{\mathrm{i}}}{a_{\mathrm{ir}}} \tag{2.21}$$

gdje je a_i aktivitet iona na jednoj strani, a a_{ir} aktivitet iona na drugoj strani membrane. Pretpostavi li se da je aktivitet ionske vrste na jednoj strani konstantan a_{ir}, E_{m} može se prikazati (2.22):

$$E_{\mathrm{m}} = \frac{RT}{z_{\mathrm{j}}F} \ln a_{\mathrm{i}} . \tag{2.22}$$

Ovo se događa kod ionsko-selektivnih elektroda kod kojih se aktivitet iona u unutarnjoj otopini drži konstantnim, a potencijal se mjeri s pomoću unutarnje referentne elektrode (slika 2.7.,otopina I). Potencijal vanjske otopine (slika 2.7., otopina II) senzorira se s pomoću vanjske referentne elektrode. Izmjerena razlika potencijala prikazana je relacijom (2.23) i ovisi o aktivitetu samo jedne aktivne ionske vrste u vanjskoj otopini koja se izmjenjuje na površini

membrane [52].

$$E = \text{konst.} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^{II} . \qquad (2.23)$$

Za selektivne membranske elektrode kojima se potencijal mijenja prema jednadžbi (2.23) kažemo da imaju Nernstov odziv. Ovakva vrsta membrane potenciometrijski je senzor za aktivni ion [69]

Kod realnih uzoraka osim ispitivanih iona prisutni su i neki drugi ioni (interferencije). Tada se primjenjuje Nicolskii-Eisenman - ova jednadžba (2.24):

$$E = \text{konst.} \pm \frac{2,303RT}{z_A F} \log\left(a_A + \sum_{B=1}^{S} K_{A,B} \cdot a_B^{\frac{z_A}{z_B}} \right) \qquad (2.24)$$

U kojoj je :
a_A - aktivitet iona prema kojem je elektroda selektivna
a_B - aktivitet iona B
K_{AB} - potenciometrijski koeficijent selektivnosti elektrode za ion B u odnosu na ion A.

Predznak u jednadžbi (2.24.) se mijenja ovisno o prisutnosti neionske ili kationske vrste.

Dakle, potencijal ion selektivne elektrode se prikazuje Nernstnovom jednadžbom redoks reakcije u kojoj sudjeluju elektroni dok ovdje u membrani izmjenjuju se ioni te potencijal pokazuje linearnu ovisnost o logaritmu aktiviteta mjerenog iona na koji je elektroda selektivna [52,65,66,68,70,71].

Općenito za membranu elektrode može se reći da je to tanka pločica (film, sloj) čvrstog, polutekućeg ili tekućeg materijala koja razdvaja dvije tekuće faze. Sa stajališta veličine pora i načinu njihova djelovanja na prijelaz iona odnosno ionskih vrsta iz jedne faze u drugu dijele se na:

- neselektivne membrane velikih pora,
- semipermeabilne membrane,

- perm-selektivne membrane i
- membrane veće debljine.

Neselektivne membrane velikih pora sprječavaju miješanje otopina dviju faza dok ioni nesmetano prolaze. Na membrani se uspostavlja razlika potencijala odnosno difuzijski potencijal kao posljedica razlike koncentracije i pokretljivosti iona u različitim fazama. To su membrane koje čine elektrolitni kontakt dviju otopina i građene su od poliakrilamidnog gela koji u porama mogu sadržavati i otopine soli.

Kod semipermeabilnih membrana omogućen je prolaz iz jedne faze u drugu, samo ionima ili molekulama određene veličine. One djeluju kao molekulska sita. Na ovom principu djeluju membrane za dijalizu odnosno propuštaju samo ione manjih dimenzija dok makromolekularne ione zaustavljaju u prolazu. Na ovim membranama uz difuzijski potencijal javlja se i Donnan-ov potencijal uvjetovan selektivnim propuštanjem iona.

Razlika električnog potencijala kod perm-selektivne membrane nastaje kroz međusloj na površini membrana na više načina. Određene molekulske vrste iz otopine mogu kemijski reagirati s istom molekulskom vrstom u materijalu membrane ili reakcijom molekulske vrste nanešene na površini inertne membrane ili otopljene u nekom otapalu. To su ion-selektivne membrane.

Za razliku kod *membrane veće debljine* razlika potencijala na obje granice se uspostavlja interakcijom materijala membrane s određenom ionskom vrstom u otopini, a kroz samu membranu uspostavlja se difuzijski gradijent.

Najpoznatija vrsta ove membrane je staklena membrana koja je geometrijski gledano vrlo tanka, ali debela s gledišta toka nosilaca naboja kroz membranu. Staklena membrana upotrebljava se u izradi staklenih elektroda kao potenciometrijski senzori za određivanje nekih ionskih vrsta [52].

Membrana je glavni dio svake ionsko-selektivne elektrode (ISE) jer je ona odgovorna za karakteristike senzora odnosno njegovo selektivno i osjetljivo prepoznavanje i ponašanje prema određenoj ionskoj vrsti.

Može se reći da membrana ionsko-selektivne elektrode predstavlja zasebnu fazu i uglavnom se sastoji od:

- polimerne matrice

- plastifikatora
- lipofilnog dodatka
- ionofora.

Karakteristike samog senzora mijenjaju se samom prirodom i količinom navedenih tvari kao i njihovim različitim međusobnim odnosima.

Polimerna matrica mora osigurati mehaničku stabilnost, ali i biti kemijski inertna jer ne smije kemijski interferirati s ionima analita. Danas najčešće korištene polimerne matrice su PVC (poli(vinil klorid)) i silikonska guma.

Plastifikator omogućuje viskoznost i mobilnost tvari kroz membranu. Bitna karakteristika je kompatibilnost plastifikatora s polimerom i da ne otapa membranu.

Lipofilni dodatci omogućavaju elektroneutralnost membrane. Razni lipofilnim dodacima mijenjamo selektivnost membrane na traženi ion u analitu. Povećavanjem lipofilnih dodataka povećava se selektivnost na dvovalentne ione u odnosu na jednovalentne. Derivati tetrafenilborata česti su sastav membrana koje su selektivne na katione, dok one na anione sadrže u svom sastavu tetraalkilamonijeve soli.

Najveći utjecaj na reverzibilno vezanje određenog iona pa i na samu selektivnost membrane ima *ionofor* (ligand ili prenositelj). Ionofor se nalazi unutar membrane kako bi sastav ostao nepromijenjen, a sadrži lipofilne grupe koje moraju stvarati stabilni kompleks samo s određenim analitom. Na ovaj način omogućena je izmjena iona i stvaranje razlike potencijala što znači da mora biti pokretan kako bi difuzijom prenosio ciljane ione kroz membranu. Lipofilnost mu sprječava mogućnost otapanja u otopinu kako bi senzor, a ujedno i membrana, imali duži radni vijek [72].

2.3. SASTAV I KLASIFIKACIJA ISE

Potenciometrijske ionsko-selektivne elektrode su senzori koji se u posljednje vrijeme vrlo brzo razvijaju naročito jer metode u kojima se koriste su nedestruktvine i pasivne, a imaju široku lepezu primjene.

Mnoge su prednosti u korištenju ionsko-selektivnih elektroda, odlikuju se brzim odzivom na specifičnu ionsku vrstu, visokom osjetljivošću, pouzdanošću, niskom granicom detekcije u širokom koncentracijskom poju, jednostavne su za korištenje, male su veličine, ekonomične (mogu raditi bez potrebe za spojem na električnu mrežu) i ekološki prihvatljive. S druge strane, moguće ih je koristiti kod obojenih i zamućenih uzoraka jer ne zahtijevaju predobradu uzorka i troše malo kemikalija. Kako imaju kratak odziv, omogućuju implementaciju u *in-line* ili *on-line* u analitičkom sustavu te se podatci dobivaju u realnom vremenu što omogućuje brzu reakciju.

Zbog inovacija, raznih tehnoloških i znanstvenih postignuća omogućene su inovativne tehnike proizvodnje i izgleda elektroda u vidu izrade sitotiskanih elektroda (eng. *Screen Printed Electrodes - SPE)* koje se mogu po potrebi modificirati.

Međutim ove elektrode imaju i nedostatke kao interferencije drugih ionskih vrsta i nemogućnost mjerenja ukupne koncentracije analita u uzorka jer ne reagiraju na ione koji su na bilo koji način vezani, primjerice u kompleksni spoj te mogućnost istjecanja unutarnjeg elektrolita.

Poznavanje sastava ionsko-selektivne elektrode kao i njene membrane omogućuje nam bolje razumijevanje njenog rada odnosno dobivanje njenog odziva. Ionsko-selektivna elektroda sastoji se od tijela koje može biti različite izvedbe koje sadrži membranu, a ona je s unutrašnjim kontaktom povezana s elektroničkim vodičem.

S obzirom na ostvareni kontakt razlikujemo ISE s tekućim i čvrstim kontaktom. Iako su ISE počele svoj razvoj s tekućim kontaktom i široko su i danas rasprostranjene u uporabi (pH-elektroda) ipak njihov nedostatak zbog isparavanja unutarnje tekućine i pojave osmotskog tlaka koji deformira membranu ograničava njihovo napredovanje. Zamjenom unutrašnje tekućine s čvrstim pretvornikom omogućilo je prevladavanje prethodnih nedostataka i otvorilo vrata razvoju nove vrste elektroda s čvrstim kontaktom.

Elektrode s čvrstim kontaktom sastoje se od sloja koji omogućava pretvorbu ionskog naboja u električni, odnosno električnu vodljivu komponentu koja je prekrivena slojem pretvornika, membrane (senzorski sloj), nosača ili matrice (poli(vinil) klorid PVC, politetrafluoroetilen PTFE, ugljični prah)) i električnog vodiča.

Električna vodljiva komponenta mora omogućiti brz i dovoljan prijelaz ionskog u elektronski naboj odnosno provodljivost bez utjecaja popratnih pojava, nepolariziranost i mogućnost brze uspostave ravnoteže u slučaju ometajućih čimbenika.

Naravno da je membrana najvažnija i najodgovornija komponenta za prepoznavanje traženog iona s pomoću svojih aktivnih centara. S obzirom na vrstu traženog analita razlikuju se i materijali od kojih je sačinjena kao što su ionofore, teško topljive soli, enzimi i peptid.

Da bi se omogućila dobra ponovljivost elektrode potrebno je ostvariti definiran potencijal između kontaktnog sloja i membrane koristeći stabilne funkcionalne materijale koji su neovisni o sastavu membrane senzora, ne smiju zagaditi stražnju stranu membrane s nečistoćama. Također, danas je važno korištenje dostupnih, netoksičnih materijala u proizvodnji [26–29,73].

Može se vidjeti da je odziv ISE sam po sebi kompleksan mehanizam i ovisi o mnogo faktora kao što su sam materijal i sastav membrane, vrsta ispitivane otopine te termodinamička i kinetička svojstva na granici faze membrana-otopina.

Postoji nekoliko teorija koje pokušavaju objasniti uočene fenomene, od klasičnog koji koristi osnovne teorije uz jednostavne jednadžbe te naprednog modela za temeljno razumijevanje senzorskog odziva.

Klasični model ne ulazi u složene ne linearne jednadžbe i matematička objašnjenja već predlaže fazno- granični potencijal (eng. *Phase-Boundary Potential* - E_{PB}) i ukupni membranski potencijal (eng. *Total - Membrane Potential* - E_M). U ovoj je teoriji zbroj potencijala na granici između, uzorka i ISE (E_{PB}) i difuzijskog potencijala u membrani (eng. *Diffusion Potential* - E_D), daje električni potencijal senzora (E_M) što je prikazano u jednadžbi:

$$E_M = E_{PB} + E_D \tag{2.25}$$

Napredni, model potencijalno fazne granice (eng. *Phase Boundary Potential Model* -

PBP) je općeprihvaćen u objašnjavanju nastanka razlike potencijala na granici faza (membrana/otopina). Ovaj model počiva na nekoliko pretpostavki: odziv membrane je usko vezan uz potencijal na granici membrana-uzorak, kao i elektrokemijska ravnoteža, samo se brzo i reverzibilno prenosi jedan ion, koeficijent aktiviteta je jednak jedinici i otapalo ne prolazi kroz membranu.

Izmjereni potencijal uz gore navedene pretpostavke proizlazi iz odvajanja naboja na granici otopina-membrana i to na nanometarskoj dimenziji ovisno o aktivitetu iona traženog analita. Ion se slobodno giba u i iz ionsko-selektivne membrane. Energija koja je potrebna za odvajanje naboja u otopini dobiva se iz pokretačke sile odnosno slobodne Gibbsove energije.

Elektrokemijska ravnoteža difuzije nabijenih iona postiže se dovodeći u ravnotežu pokretačku silu i suprotstavljenu električnu, Coulombovu silu. Na granici membrana-otopina formira se električni dvosloj koji se stalno obnavlja jer, kako se mijenja aktivitet iona, tako se ravnoteža ponovno uspostavlja i mijenja potencijal E_{PB}.

Uz pretpostavke ove teorije aktivitet iona u membrani je konstantan, a E_{PB} će samo ovisiti o aktivitetu traženog iona. Izmjereni potencijal *EMF* se može pojednostavljeno predstaviti Nernstovom jednadžbom:

$$EMF = E^{\circ} + \frac{2,303RT}{zF}\log a_{\mathrm{i}} \qquad .(2.26)$$

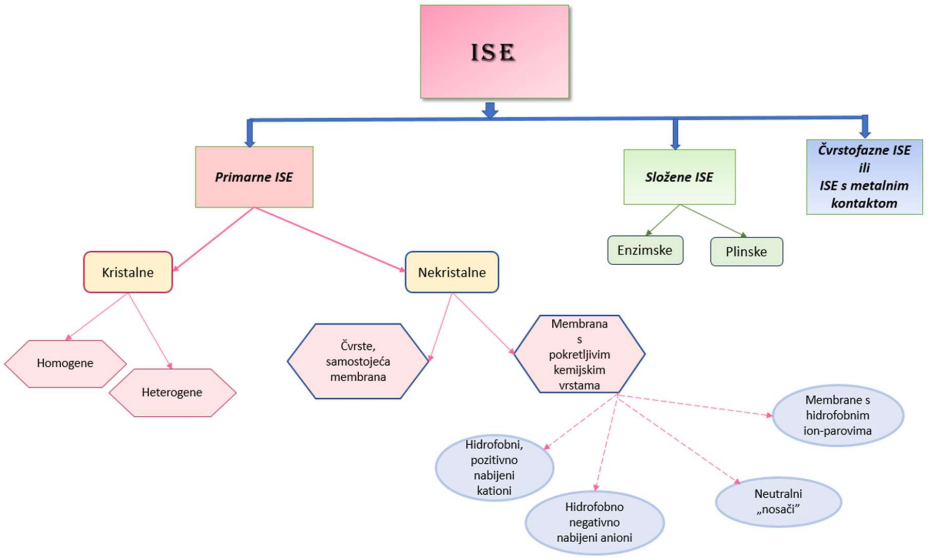
E° - standardni potencijal *EMF*-a dobiven kada je aktivitet primarnog iona jednak jedinici
R - plinska konstanta
F - Faradajeva konstanta
T - apsolutna temperatura,
z -valencija primarnog iona
a - aktivitet iona [26], [35].

Ionsko-selektivne elektrode s obzirom na sastav selektivne membrane dijele se na:

a) Primarne elektrode
b) Elektrode s kristalnom membranom koje mogu imati homogene i heterogene membrane
c) Elektrode s nekristalnom membranom
d) Složene (višeslojne) ionsko-selektivne elektrode
e) Elektrode osjetljive na plin

f) Elektrode za enzime (biosenzori)

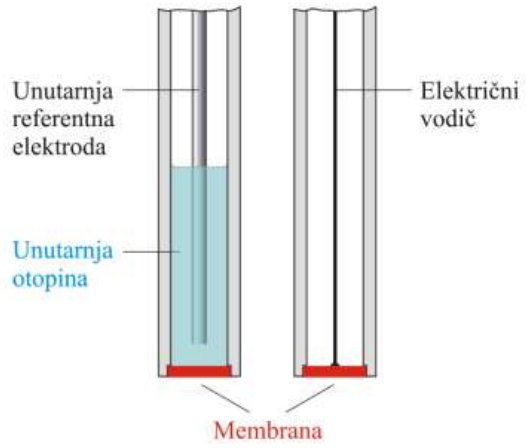
g) Elektrode s metalnim kontaktom



Slika 2.8. Shematski prikaz podjele ISE [72]

2.3.1. Elektrode s kristalnom membranom

Elektrode s kristalnom membranom dijele se na homogene i heterogene, a karakterizira ih slabo topljiva sol metala kao aktivna komponenta membrane.



Slika 2.9. Shematski prikaz elektrode s kristalnom membranom s unutarnjom referentnom elektrodom i direktnim kontaktom [67]

2.3.1.1.Homogene membrane

Kolthoff i Sanders su dokazali 1937. godine da pločica dobivena iz rastaljenog srebrova klorida može služiti kao membrana elektrode koja je selektivna na Ag^+ i Cl^- ione. Kasnije su istraženi i drugi materijali za dobivanje homogenih membrana koje su imale Nernstnov odziv na odabrane katione i anione.

Ove membrane su izrađene od homogene kristalne supstance jednog spoja (Ag_2S) ili homogene smjesu dvaju spojeva (AgI/Ag_2S ili CuS/Ag_2S) kao i od monokristalne pločice (LaF_3).
Membrana može biti izgrađena i od dviju kristalnih tvari, ali u tom slučaju samo jedna može biti elektrokemijski aktivna [52]

Vidljivo je da potencijal kristalnih membrana ovisi o kemijskoj ravnoteži reakcije izmjene iona iz otopine i kristalne strukture membrane. Iz ovog slijedi da su ove elektrode selektivne na ione sadržane u svojoj membrani i da se njihovo elektrokemijsko ponašanje može protumačiti s pomoću ravnoteže na granici faza i konstante produkta topljivosti. Površina elektrode može biti selektivna i na one ione s kojima aktivni ioni membrane tvore slabo topljive soli ili komplekse. Tako i membrana koja sadrži srebrov sulfid (Ag_2S) selektivna je na Ag^+, Ci^-, i Hg_2^{2+} ione jer kation jednovalentne žive tvori slabo topljiv sulfid.

Ove membrane izrađuju se u obliku prešanih pločica monokristala ili polikristala približne debljine od 3 mm. Pločica membrane se zatim stavlja u stakleni ili plastični (PVC, PTFE, PP) nosač elektrode. Prije uporabe površinu membrane potrebno je ispolirati bez kondicioniranja da bi membrana imala bolja svojstva. Električni kontakt s unutrašnjom stranom elektrode ostvaruje se preko mokrog kontakta odnosno preko elektrolitne otopine u koju je uronjene referentna elektroda. Međutim električni kontakt je moguće ostvariti i direktno preko metalnog vodiča kod membrana koje sadrže srebrove soli jer predstavljaju miješane ionske i elektronske vodiče, [66,71,74].

2.3.1.2. Heterogene membrane

Aktivna tvar heterogene membrane je kristalna tvar koja je dispergirana u nosivom čvrstom neaktivnom materijalu. Za nosače najčešće se koriste silikonska guma i polimerni materijali na bazi poli(vinil-klorida), polietilena i poli(dimetilsiloksana). Ove membrane se dobivaju prešanjem aktivne tvari pomiješane s inaktivnim nosačem u pločice debljine približno 5 mm. Stvrdnute membrane se lijepe na stakleni ili plastični nosač elektrode. Prije uporabe ove je elektrode potrebno kondicionirati uranjanjem u 0,1 mol L^{-1} otopinu iona na koje su selektivne.

Ove membrane iziskuju pažljivije rukovanje jer su mehanički osjetljivije od čvrstih homogenih membrana. Električni kontakt ostvaruje se preko elektrolitne otopine kao mokri kontakt ili suhim spojem s metalnim vodičem. Ovakve elektrode se koriste za određivanje Ag^+, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, S^{2-} i CN^- [52,60].

2.3.2. Elektrode s nekristalnom membranom

Elektrode s nekristalnom membranom sadrže ionske ili nenabijene tvari kao aktivnu komponentu membrane. Inaktivan materijal može biti porozan (mikroporozni filtar, staklena frita, polipropilen karbonat) ili neporozan (staklo, PVC).

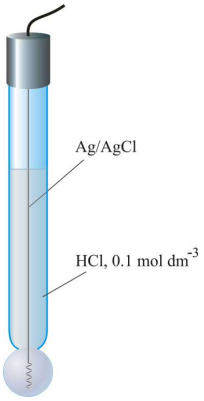
2.3.2.1. Elektrode s čvrstom membranom (staklena elektroda)

Membrana ovih elektroda obično je polimerni film ili staklo. Selektivnost membrane ovisi o samoj prirodi materijala od koje je građena. U unutrašnjosti membrane nalazi se najčešće srebro/srebrov klorid referentna elektroda uronjena u elektrolitnu otopinu klorovodične kiseline ili kalijevog klorida.

Najpoznatija ionsko-selektivna elektroda s nekristalnom čvrstom membranom je staklena elektroda za mjerenje pH.

Staklena elektroda je najpoznatija i najviše korištena membranska elektroda s usidrenim veznim mjestima. Već je 1905. god. utvrđeno da staklo može djelovati kao selektivna membrana zbog pojave razlike potencijala kada razdvaja dvije različite otopine zbog različitog aktiviteta H^+ prisutnih iona. Ovo je utjecalo na daljnji brz rast razvoja staklenih elektroda i stakla s dobrom selektivnošću odnosno odzivom na H^+ ione. Danas se staklene elektrode najviše upotrebljavaju za mjerenje aktiviteta H^+ iona (pH) i aktiviteta nekih jednovalentnih kationa [52].

Unutrašnjost membrane ispunjena je otopinom elektrolita (HCl) u koju je je uronjena unutrašnja Ag/AgCl referentna elektroda. Potencijal unutrašnje referentne elektrode određen je koncentracijom HCl otopine koja najčešće iznosi 0,1mol L^{-1}. Preko oklopljene žice unutrašnja referentna elektroda spaja se s mjernom napravom pH-metrom.



Slika 2.10. Shematski prikaz staklene elektrode za mjerenje pH [67]

Tanka stijenka selektivne membrane staklene elektrode ispuhana je na kraju staklene cijevi. Obično je debljina membrane od 30 do 100 µm i ima otpor od 10^6 do 10^9 Ω što ovisi o vrsti debljini stakla [52]. Membrane koje su obično građene od posebnog stakla koje sadrži Na_2O pouzdane su do pH = 9, a korištenjem litijevog stakla (Li_2O) povećava se pouzdanost mjerenja vrijednosti do pH = 12 jer se sprječava interferencija natrijevih i drugih jednovalentnih kationa. Tipični sastav stakla „Corning 15“ za izradu pH - elektroda koje su pouzdane do pH = 9 izraženim molarnim udjelima je: 21,4 % Na_2O, 6,4 % CaO i 72 % SiO_2 [52].

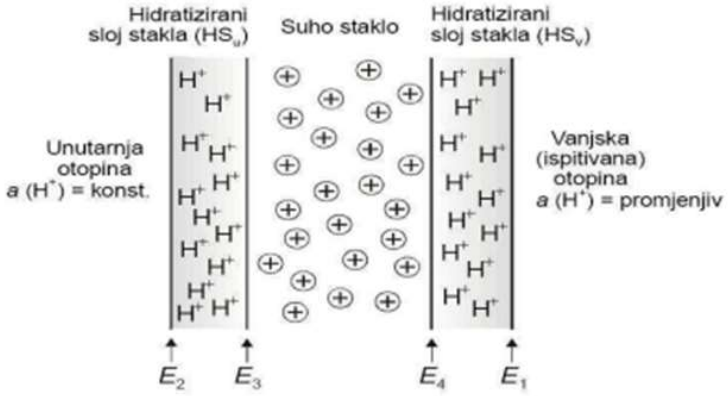
Odziv staklene elektrode izravno je vezan s elektrokemijskim promjenama na membrani čija se površina uranjanjem u vodu hidratizira. U silikatnoj strukturi stakla dolazi do kretanja odnosno izmjene jednovalentnih kationa s protonima iz otopine dok viševalentni kationi ostaju čvrsto vezani u strukturi. Debljina tankog hidratiziranog sloja na površini membrane ovisi o kemijskom sastavu stakla i obični iznosi približno 0,1 µm,a čini ga gel silicijske kiseline. Kroz hidratizirani sloj membrane zbog razlike u pokretljivosti natrijevih i vodikovih iona uspostavlja se difuzijski potencijal. Proces se može prikazati sljedećom relacijom:

$$\underset{\text{otopina 1}}{H^+} + \underset{\text{staklo 1}}{St^-} \rightleftarrows \underset{\text{staklo 1}}{H^+St^-} \qquad (2.27)$$

Gdje oznaka 1 označava odnos na granici faza stakla i otopine analita

$$\underset{\text{staklo 2}}{H^+St^-} \rightleftarrows \underset{\text{otopina 2}}{H^+} + \underset{\text{staklo 2}}{St^-} \qquad (2.28)$$

Oznaka 2 označava odnos na granicu faza između unutrašnje otopine i stakla.



Slika 2.11. Presjek kroz staklenu membranu [66]

Možemo uočiti da staklena membranska elektroda uronjena u ispitivanu otopinu prolazi kroz pet faza (slika 2.11.). Dvije faza čine vanjska i unutarnja otopina, druge dvije faze čine hidratizirani slojevi s obje strane membrane, a petu fazu čini suho staklo membrane. Na svim dodirnim površinama nastaje razlika potencijala zbog razlike u kemijskom potencijalu ionskih vrsta koje sudjeluju u izmjeni. (2.29),

$$E_b = E_1 - E_2 \tag{2.29}$$

Odnos između graničnih potencijala i aktiviteta vodikovih iona može se prikazati (2.30)

$$E_b = E_1 - E_2 = 0,0592 \log \frac{a_1}{a_2} \tag{2.30}$$

Iz izraza je vidljivo da granični potencijal ovisi samo o aktivitetima vodikovih iona u otopinama s obje strane membrane. Budući da je aktivitet vodikovih iona u unutrašnjoj otopini konstantan izraz (2.30) poprima oblik:

$$E_b = L + 0,0592 \log a_1 \tag{2.31}$$

$$L = -0,0592 \log a_2 \quad (2.32)$$

Može se zaključiti da je granični potencijal mjera aktiviteta vodikovih iona u vanjskoj otopini [75].

Kada bi se s obje strane staklene membrane postavile jednake otopine, teoretski, granični potencijal bi iznosio nula, što se realno ne događa. Nastaje asimetrični potencijal koji se mijenja s vremenom te uzrokuje sustavne pogreške prilikom mjerenja pa se pH-metri prije uporabe moraju umjeravati. Nastajanje asimetričnog potencijala nije u potpunosti razjašnjeno i smatra se da su njegovi uzroci razlike napetosti na površinama membrana nastale tijekom same proizvodnje, mehaničke abrazije tijekom uporabe te kemijsko nagrizanje površine. Umjeravanje (baždarenje) pH-metra obično se vrši s dvije ili više otopina pufera.

Staklena elektroda se najčešće izrađuje kao kombinirana elektroda koja sadrži referentnu i indikatorsku elektrodu u jednom tijelu. Osim za određivanje pH, koriste se i one od aluminosilikatnog stakla za određivanje sljedećih jednovalentnih iona: Na^+, K^+, Ag^+, NH_4^+ [52,67,72].

2.3.2.2.Selektivne elektrode s tekućom membranom (elektrode s mobilnim prenosiocem)

Razlika potencijala ovih elektroda se uspostavlja na dodirnoj površini ispitivane otopine i hidrofobne tekuće polimerne membrane. Membrana je hidrofobna, viskozna i sadrži mobilnu aktivnu komponentu koja samo s određenim ionima koji prolaze kroz nju tvori kompleks. Obično je smještena između dvije vodene faze, uzorka i unutarnje otopine. Da ne bi došlo do mehaničkog miješanja tekućina, otopine analita i membrane, odvojene su poroznom staklenom ili keramičkom pločicom.

Danas se češće koriste polimerne gel matrice. Najzastupljenija organska matrica gel je poli(vinil) klorid (PVC) u masenom udjelu oko 30 %, zatim omekšivač (plastifikator) kojim se povećava pokretljivost slobodnih i vezanih ionofora gelom te dielektričnost i elastičnost gela. Aktivna tvar (ionofor) u masenom je udjelu oko 1 %. Drugi su sastojci membrane veliki hidrofobni anioni kao tetrafluoroborat odnosno polisiloksan koji minimaliziraju prolaz aniona kroz membranu.

Ove elektrode s obzirom na aktivnu komponentu možemo svrstati u tri skupine:

1. Mobilni prenosilac membrane je pozitivno nabijen i kao aktivna tvar (npr. kvarterna amonijeva sol), otopljen je u prikladnom otapalu i osjetljiv na promjenu aktiviteta aniona

2. Mobilni prenosilac membrane je negativno nabijen i otopljen u prikladnom organskom otapalu te čini aktivnu komponentu (npr $(RO)_2PO^-$ ili tetra-p-klorfenilborat). Ove membrane osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa.

3. Mobilni prenosilac membrane nije nabijen i otopljen je u prikladnom otapalu kao aktivna komponenta membrane (npr. antibiotik valinomicin u difenil-eteru koji gradi kompleks s kalijevim kationom ili visoko selektivni ligand za Ca^{2+} otopljen u nitrofenil-oktil eteru). Ove membrane su osjetljive na promjenu aktiviteta kationa i aniona.

Najpoznatija komercijalna elektroda s tekućom membranom je elektroda selektivna na Ca^{2+} ione. [52,67,72].

2.3.3. Složene ionsko-selektivne elektrode

Složene ionsko- selektivne elektrode dijele se na elektrode za plinove i biosenzore.

2.3.3.1.Elektrode za plinove

Elektrode za plinove upotrebljavaju se za određivanje koncentracije otopljenog plina u vodenim otopinama te za određivanje parcijalnog tlaka plina u plinskim smjesama. Ove elektrode mogu mjeriti koncentraciju (parcijalni tlak) sljedećih plinova: NH_3, CO_2, SO_2, NO_2, HF, H_2S i HCN.

Sastoje se od dvije elektrode, referentne (uglavnom staklena pH-elektroda) i selektivne elektrode za određeni ion analita. Također sadrži i dvije membrane. Hidrofobnu membranu, koja je propusna za plin i selektivnu membranu za ione (najčešće staklena elektroda). Između njih se nalazi tanki film elektrolitne otopine, u kojoj interakcijom s određenim plinom nastaju ioni koji direktno utječu na potencijal elektrode, koji je proporcionalan parcijalnom tlaku mjerenog plina u uzorku.

Kada je u senzoru indikatorska elektroda za plinove staklena elektroda, svi plinovi koji se otapaju u kapljevini ponašaju se kao kiseline ili baze pa su moguće interferencije. U tom slučaju, poboljšanje selektivnosti (smanjenje učinka interferencija) može se ostvariti promjenom permeabilnosti hidrofobne membrane, izborom sastava i pH unutrašnje otopine i kemijskom obradom otopine uzorka.

Pri mjerenju koncentracije SO_2 prisutne interferencije kao što su $Cl_2(g)$ i $NO_2(g)$ uklanjaju se redukcijom hidrazinom (N_2H_2). Pri mjerenju NO_2 smetajući SO_2 uklanja se oksidacijom s kromatnim ionom (CrO_4^{2-}), a u mjerenju HCN H_2S koji je interferencija uvodi se u otopinu s Pb^{2+} i taloži se u obliku PbS. Pri mjerenju plinova koji su kiseli, pH unutrašnje otopine mora biti za dvije pH jedinice veći od pK_a vrijednosti potencijalne kiseline.

Hidrofobne membrane elektroda za plinove izrađuju se od teflona, polipropilena i silikonske gume. Debljina membrane se kreće od 25 do 100 μm.

Membrane mogu biti homogene i mikroporozne. Kada se koriste senzori s homogenom membranom, plin se otapa u materijalu membrane i tako difundira kroz nju, dok u senzorima s mikroporoznom membranom plin difundira kroz pore u materijalu membrane.

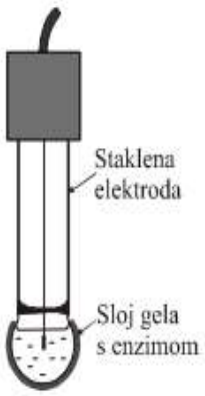
Elektrode za plinove nalaze široku primjenu u kliničkoj analizi. Vrijeme odziva se kreće 10-20 sekundi, što je duže od drugih potenciometrijskih senzora, a uzrokovano je sporim procesom difuzije molekula plina kroz hidrofobnu membranu [52,67,72].

2.3.3.2.Biosenzori (enzimatske elektrode)

Biosenzori su potenciometrijski mjerni uređaji koji koriste katalitičko djelovanje enzima za selektivno određivanje koncentracije određene ionske vrste. Građa im je slična elektrodama za plinove samo što im je prostor između selektivne elektrode i dijafragme ispunjen materijalom u kojem je imobiliziran enzim. Određena molekulska vrsta koja difundira iz uzorka u taj međuprostor, katalitičkim djelovanjem enzima prelazi u produkt na koji je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva.

Prva enzimska elektroda uporabljena u potenciometrijskim analizama bila je elektroda za mjerenje koncentracije mokraćevine, odnosno uree koja ima katalitičko djelovanje enzima ureaze na hidrolizu uree, slika 2.12.

$$CO(NH_2) + H_2O \xrightarrow{\text{ureaza}} 2NH_4^+ + CO_3^{2-} \qquad (2.33)$$

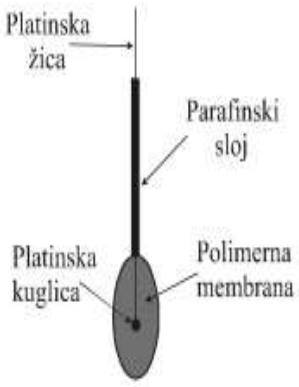


Slika 2.12. Shematski prikaz elektrode za ureazu

2.3.4. Elektrode s metalnim kontaktom

Električni kontakt kod ovih elektroda ostvaren je s unutarnjom stranom membrane preko električnog ili miješanog vodiča koji zamjenjuje unutarnju referentnu elektrodu. Danas se sve više upotrebljavaju presvučene žičane elektrode bez unutarnje referentne otopine. To su elektrode kod kojih je elektroaktivna ionska vrsta ugrađena u tanku polimernu matricu kojom je obložen metal. Izrađuju se tako da se metalna žica uranja u membranski koktel. Najčešće podloge koje se koriste su uglavnom žice od platine, srebra, bakra ili grafitni štapići.

Prednosti su im niska cijena, jednostavnost izvedbe i mogućnost minijaturizacije. Osnovni nedostatak im je pomak i nestabilnost potencijala kao i osjetljivost elektrode na prisutnost kisika u otopini. Danas su ove elektrode poboljšane izvedbe ugradnjom aktivne tvari u vodljive polimere miješane ionske i elektronske vodljivosti. Najčešće se koriste poli(pirol) poli(anilin), poli(tiofen) i poli(3,4-etilendioksitiofen) [52,67,72].



Slika: 2.13. Shema presvučene žičane elektrode

2.4. NANOČESTICE

Nanotehnologija je privukla veliku pažnju kao brzo rastuća grana u znanosti pronalazeći sve veću primjenu svojih materijala reda veličine nanometar (nm) u raznim područjima istraživanja [76].

Nanotehnologija se bavi sintezom, razvijanjem, proučavanjem i primjenom nanočestica, nanovlakana i nanopločica.

Sistematizacija nanočestica se temelji na prostornoj dimenziji (dužina, visina i širina) kao tehničkoj normi [77]. Tri dimenzije u rasponu od 1 do 100 nm odnose se na nanočestice, dvije dimenzije u rasponu od 1do 100 nm na nanovlakna i jedna dimenzija u rasponu od 1 do 100 nm na nanopločice.

2.4.1. Sinteza nanočestica

Nanočestice se mogu opisati kao diskretna konfiguracija atoma na nanometarskoj skali (10^{-9} m). Njihova dimenzija je između karakteristike iona (10^{-10} m) i dimenzije makroskopskih materijala.

Pobudile su veliki interes zahvaljujući svojoj konfiguraciji jer je njihov broj atoma u čestici dovoljno malen, ali i dovoljno velik da se dio njihov dio nalazi na površini ili uz samu površinu čestice što im omogućuje promijeniti atomsku, elektronsku i magnetsku strukturu makročestica kao i fizikalna, kemijska i relativna reaktivna svojstva nekog materijala [78].

Drugim riječima njihova reaktivnost i djelotvornost je omogućena jer smanjenjem veličine čestica raste omjer između broja atoma na površini i onih u masi (volumenu) [79]. Ova se svojstva mijenjaju ovisno o veličini i obliku nanočestica što ih čini zanimljivim za uporabu u novim tehnološkim materijalima za mikroelektroniku, u sustavima za katalizu, skladištenje vodika, ferofluide i kemijske nanosenzore.

Dva su glavna koncepta u sintetiziranju nanočestica u kojima se koriste kemijske i mehaničke metode:

- „*Bottom up*“ (od dna prema gore) odnosno konstruktivni pristup sinteze nanočestica počevši od samih sastavnih jedinica atoma ili molekula. Ovim pristupom se omogućava

dizajniranje točno određenog materijala sa željenim svojstvima pa je i općeprihvaćen za dobivanje jednolikih čestica, različitih veličina, oblika i strukture. Obično se koriste metode:

- sol-gel metoda je najčešće korištena jer omogućava dobivanje većine nanočestica te spada u jednostavnije metode. Sol je koloidna otopina krutina suspendirana u tekuću fazu, a gel čine čvrste makromolekule otopljene u otapalu. Metalne soli kao prekursori dispergiraju u otopini miješanjem i mućkanjem te nastaje kruta faza koja se odvaja sedimentacijom, filtracijom i centrifugiranjem te suši da bi se dobile željen nanočestice

- metoda vrtnje odnosno centrifugiranjem koja se izvodi u reaktoru s rotirajućim diskom. Kontrolirajući temperaturu, veličinu diska, brzinu vrtnje i protok upumpava se otopina s prekursorom i voda. Vrtnja uzrokuje fuziju atoma i molekula nanočestica te njihovo taloženje

- kemijsko taloženje iz parne faze (eng. *Chemical Vapour Deposition CVD)*je metoda koja se odvija u reaktoru pri sobnoj temperaturi gdje dolazi do spajanja molekula plina te taloženja tankog filma plinovitih reaktanata na podlogu. Prednosti ove metode su dobivanje jednakih nanočestica visoke čistoće i tvrdoće, ali s nedostatcima kao obvezna uporaba posebne opreme te moguće stvaranje toksičnih plinova tijekom procesa

- Piroliza kao najraširenija metoda za veliku proizvodnju nanočestica industriji. Prekursor je tekućina ili para koja se spaljuje u peći pod visokim tlakom. Često se koriste laser i plazma za plamen kako bi se proizvela što viša temperatura i lako isparavanje. Prednosti su jednostavnost metode, učinkovitost, isplativost i mogućnost kontinuiranog procesa

- Biosinteza je metoda koja koristi bakterije, ekstrakte biljaka, gljive i dr. koje unutarstaničnom ili izvanstaničnom sintezom pod djelovanjem enzima proizvode netoksične i biorazgradljive nanočestica. Zbog ekološki prihvatljivog zelenog pristupa ove nanočestice imaju jedinstvena poboljšana svojstva koja pronalaze primjenu u biomedicini.

- „*Top down*“ (od vrha prema dnu) odnosno dekonstruktivna metoda nekog materijala u svrhu dobivanja određenih nanočestica. Ova metoda nije baš najbolji odabir ako je važan oblik čestice te je teže dobiti čestice vrlo malog oblika. Glavni nedostatak ove metode je što dolazi do promjene u kemijskoj aktivnosti površine pa time i promjena fizikalno-kemijskih svojstava. Poznate metode su:

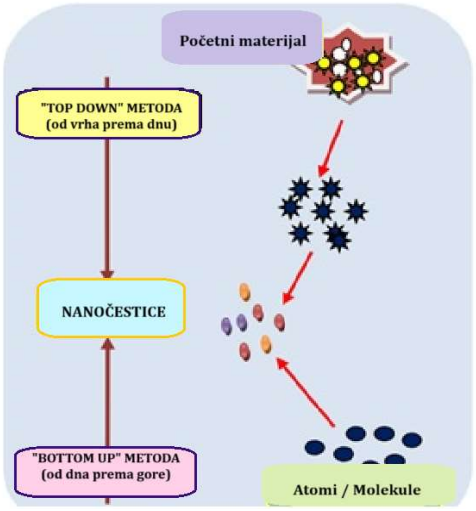
    - Mehaničko mljevenje koje se odvija u inertnoj atmosferi gdje se početni materijal mljevenjem smanjuje na manje čestice te se naknadnim žarenjem dobivaju nanočestice. Čimbenici koji utječu su plastična deformacija koja dovodi do oblika čestice, lomovi koji smanjuju veličinu, a hladno zavarivanje dovodi do povećanja veličine čestica

    - Nanolitografija je proces printanja potrebnog oblika ili strukture nanočestice na svjetlosno osjetljivi materijal. Postoje različiti procesi kao što su optički, elektronskim mikroskopom, višefotonski, skenirajućom sondom...Prednost je dizajniranje pojedinačne nanočestice željenog oblika ili dimenzije, ali nedostatak je svakako uporaba skupe i kompliciranе opreme.

    - Laserska ablacija je metoda koja koristi laserske zrake te u raznim otapalima djeluje na metal iz otopine koji se kondenzira u plazmu iz koje se dobivaju nanočestice. Ova metoda se smatra i ekološkom jer dobivene nanočestice iz organskih otapala i vode nemaju potrebu za dodatno tretiranje kemikalijama za njihovu stabilizaciju

    - Ionsko raspršivanje (eng. *Ion Sputtering*) je metoda pri kojoj nastaje tanki film nanočestica sudaranjem čestica supstrata s ionima. Veličina i oblik nanočestica ovisi o duljini žarenja, temperaturi i vrsti supstrata

    - Termalno raspadanje je endotermna kemijska reakcija pri kojoj dolazi do kidanja kemijske veze u spojevima dovođenjem topline. Nanočestice se dobivaju razgradnjom metala čijom kemijskom reakcijom se dobivaju i sekundarni proizvodi [76,80–83].



Slika 2.14. Prikaz „*bottom up*“ i „*bottom down*“ koncepta u izradi nanočestica [81]

2.4.2. Podjela nanočestica

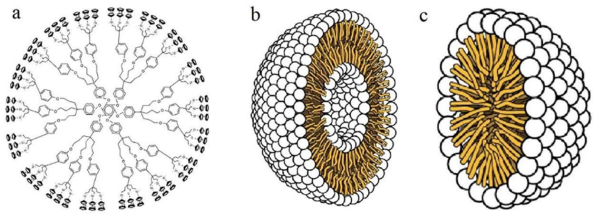
Po svojem obliku, strukturi i različitoj veličini od 1 do 100 nm mogu se dijeliti na sferične, cilindrične, tubularne, konusne, spiralne, ravne i nepravilne.

Također se mogu razlikovati po strukturi svoje površine koja može biti ujednačena ili nepravilna s raznim površinskim varijacijama [80]. Općeprihvaćena podjela nanočestica je na organske, anorganske i bazirane na elementarnom ugljiku [84].

2.4.2.1.Organske nanočestice

Organske nanočestice sačinjene su od proteina, lipida, ugljikohidrata i drugih organskih spojeva pa se još nazivaju i polimeri u koje se ubrajaju dendrimeri, micele, liposomi, feritin i dr. Najčešće se upotrebljavaju u biomedicini zbog svojstva ne toksičnosti i biorazgradljivosti.

Micele i liposomi maju karakterističnu građu sa šupljom jezgrom pa su poznate i kao nanokapsule. Imaju posebna svojstva osjetljivosti na toplinsko i elektromagnetsko zračenje kao što su toplina i svjetlost te ih čine idealnim prenosiocem lijekova u organizmu kao i mogućnost direktnog ubrizgavanja u određene dijelove tijela kao ciljani prenosioc lijeka [80,84].



Slika 2.15. Organske nanočestice. a) Dendrimer b) Liposom c) Micela [80]

2.4.2.2.Anorganske nanočestice

U kategoriju anorganskih nanočestica spadaju metali i metalni oksidi. Najčešće korišteni metali za dobivanje nanočestica su aluminij (Al), cink (Zn), zlato (Au), srebro (Ag), željezo (Fe), olovo (Pb), kobalt (Co), kadmij (Cd) i bakar (Cu).

Nanočestice srebra se najviše koriste zbog svojih učinkovitih antivirusnih i antibakterijskih djelovanja koja su odavno poznata, uključujući i antibakterijsku učinkovitost na otpornu vrstu soja zlatnog stafilokoka MRSA (meticilin rezistentni Staphylococcus aureus)

Danas je sve veća pozornost okrenuta prema biološkoj sintezi srebrovih nanočestica što je uspjelo koristeći neke mikroorganizme koji imaju sposobnost reduciranja Ag^+ kationa u sferične nanočestice.

Nanočestice zlata koriste se jako dugo, za vrijeme starog Rima su se koristile za bojanje stakla. Druga uporaba nanočestica zlata je u svrhu tragača za DNA otiscima kako bi se potvrdila prisutnost DNA u uzorku [33,85].

Svojstva i primjena nanočestica se temelje na njihovoj velikoj površini u odnosu na volumen odnosno istu masu materijala, veličinu pora, naboj površine, gustoću, kristaličnu ili amorfnu strukturu, sferičan ili cilindričan oblik, boju, reaktivnost, osjetljivost na zrak, vlagu, toplinu, sunčevu svjetlost...

Sinteza nanočestica metalnih oksida dogodila se spoznajom da su njihova svojstva kao učinkovitost i reaktivnost mnogo veća od samih nanočestica izvornog metala. Aluminijev oksid

(Al_2O_3), cinkov oksid (ZnO) željezovi oksidi (FeO i/ili Fe_2O_3), silicijev dioksid (SiO_2), titanijev dioksid (TiO_2) i cerijev oksid (CeO_2) su najčešće sintetizirane nanočestice oksida metala.

U znanstvenom i tehnološkom polju ove čestice su najzanimljivije naročito zbog magnetskih i nemagnetskih svojstava [79], [80], [83].

2.4.2.3.Nanočestice elementarnog ugljika

Nanočestice koje se u cijelosti sastoje od elementarnog ugljika dijele se na fuleren, grafen, ugljikove nano cjevčice, ugljična nanovlakna i aktivni ugljen. Ove nanočestice imaju veliku primjenu u proizvodnji energije i njenom skladištenju, pročišćavanju voda uključujući i otpadne vode te biološke primjene.

Fuleren, C_{60} ima široku primjenu u mnogim poljima nanotehnologije i nanoznanosti zbog svojih posebnih svojstava koja može zahvaliti specifičnoj sferičnoj strukturi koja podsjeća na nogometnu loptu, a sastoji se od 20 heksagonskih i 15 pentagonskih rešetki. Manipulacijom na molekularnoj razini dobiva specifično ponašanje koje se koristi u proizvodnji raznih materijala te kao katalizator raznih reakcija.

Grafen ja alotrop ugljika čiji su atomi smješteni u jednom sloju tvoreći oblik saća na dvodimenzionalnom listu. Složenija struktura složenih listova grafena tvori dobro poznati grafit. Grafen se odlikuje najvećom termodinamičkom stabilnošću od svih alotropa ugljika što mu omogućava visoku vodljivost i primjenu u elektronici, proizvodnji baterija, solarnih panela i raznih elektroda. Zbog svoje visoke čvrstoće koristi se kao građevna jedinica za druge oblike ugljikovih nanočestica kao što su ugljikove nanocijevi čiji su listovi grafena savinuti u cilindričan i cjevasto dugačak oblik.

Razlikuju se nanocijevi s više stijenki (eng. *Multi Wall Nano Tubes* - MWCNT) koje stvaraju strukturu od koncentrično povezanih nanocijevi i nanocijevi s jednom stijenkom (eng. *Single Wall Nano Tubes* - SWCT) koju čini samo jedan sloj ugljikovih atoma. Ugljikova nanovlakna sastoje se od listova grafena samo što su namotani u obliku konusa ili šalice. Zbog izvanrednog svojstva uvijanja primjenjuju se kao senzori, superiorni su u elektroindustriji te za punjenje i ojačanje mehaničkih kompozita u svrhu dobivanja materijala s manjom ukupnom težinom.

Aktivni ugljen često poznat kao i drveni ugljen poznat je po svojoj velikoj specifičnoj površini adsorpcije u kemijskim reakcijama zato se često koristi u pročišćavanju vode, ekstrakciji minerala iz vode te za uklanjanje boja i plinova [80,86].

Svojstva nanočestica možemo podijeliti u dvije glavne skupine a to su fizikalna (električna, magnetska, difuzijska, optička i mehanička) i kemijska (stabilnost, reaktivnost, oksidativnost, antibakterijsko i antifungicidno svojstvo, antikorozivnost).

Danas je moguće raznim tehnikama odrediti određene karakteristike nanočestica koje ih same po sebi svrstavaju u određene kategorije i daju uvid u mogućnost njihove sinteze i uporabe.

2.4.3. Karakterizacija nanočestica

Veličina čestica je jedna od osnovnih i najvažnijih mjerenja koja određuje pripadnost nanočestice u nanosvijetu ili mikrosvijetu.

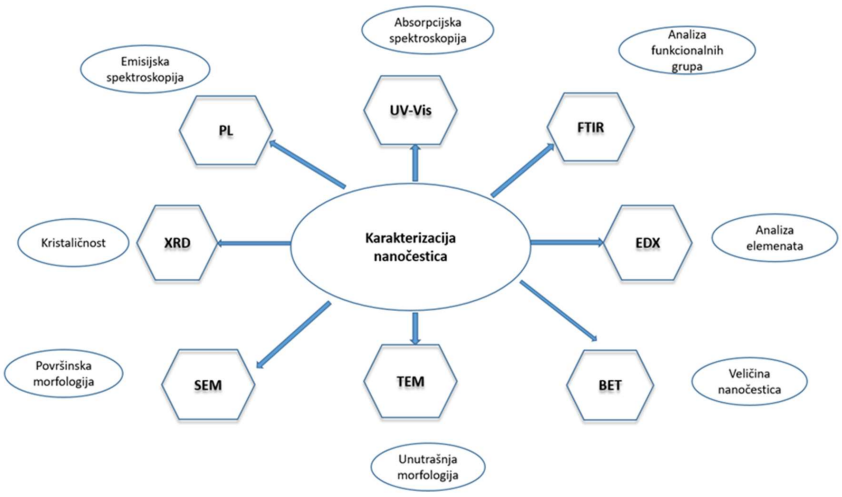
Za određivanje veličine čestice i njihovu distribuciju najčešće se koriste pretražna elektronska mikroskopija (eng. *Scanning Electron Microscopy* - SEM) i transmisijska elektronska mikroskopija (eng. *Transmission Electron Microscopy* - TEM). Ove metode snimanja također se koriste za utvrđivanje različitih oblika nanočestica koje mogu biti sferičnog, ravnog, cilindričnog, tubularnog, konusnog i nepravilnog oblika. Koriste se i za karakterizaciju površine ovih oblika koja može biti kristalična ili amorfna te ujednačena ili nepravilna.

Najčešće korištena tehnika za određivanje specifične površine nanočestica je metoda po Brunauer–Emmett–Telleru (BET). Da bi se izbjegle neželjene sekundarne reakcije u nekom procesu ili jednostavno ustanovila prisutnost nekog neželjenog elementa koja je vezana uz čistoću i učinkovitost nanočestica potrebno je odrediti elementarni sastav. U tu svrhu koristi se rendgenska fotoelektronska spektroskopija (eng. *X-ray Photoelectron Spectroscopy* - XPS).

Ako je potrebna detaljnija slika rasporeda atoma ili molekula unutar kristala ili nekog materijala, koristi se rendgenska difrakcija u prahu (eng. *Powder X-ray Diffraction* - PXRD).

Kako će neka nanočestica imati međudjelovanje s ciljanom supstancom ovisi o njenom površinskom ili ukupnom naboju koji se može izmjeriti zeta potenciometrom. Također treba

spomenuti infracrvenu spektroskopiju (IR) koja se općenito koristi za određivanje strukture nanočestica pobudom specifičnih vibracijskih frekvencija određene molekulske skupine u uzorku [84,86,87].



Slika 2.16. Pregled tehnika za karakterizaciju nanočestica [86]

2.4.4. Nanočestice metalnih oksida

Nanočestice metalnih oksida imaju veliko značenje u kemiji, fizici i znanosti o materijalima. Zbog mogućnosti formiranja različitih oksidacijskih spojeva mogu tvoriti i različite geometrijske strukture koje zbog elektronskog razmještaja mogu pokazivati vodljiva, poluvodljiva i izolatorska svojstva.

Nanočestice metalnih oksida koriste se u mikroelektroničkim i piezoelektričnim uređajima, gorivim člancima, premazima za pasivizaciju površine protiv korozije i kao katalizator. Zbog svoje raznolikosti i raznih mogućnosti uporabe u centru su pažnje mnogih studija naročito biomedicine, optike i elektronike.

U nanotehnološkom smislu izazov je sintetizirati nanostrukture s posebnim potrebnim svojstvima koje će se razlikovati u odnosu na pojedinačne i velike čestice. Ova svojstva direktno su povezana s njihovom veličinom i načinom sinteze. Međutim, jedan od glavnih

problema je svladavanje sklonosti aglomeracije nanočestica smanjivanjem površinske energije što je postignuto površinskom modifikacijom korištenjem organskih spojeva.
Najčešće metode koje se koriste za njihovu sintezu mogu se podijeliti na:

1. Sutaloženje (koprecipitacija) obuhvaća otapanje soli kao prekursora u vodi ili nekom otapalu da bi se istaložile oksi-hidroksi strukture uz pomoć baze. Nedostatak ove metode je nemogućnost kontrole veličine čestica i homogenost kemikalija.

2. Sol-gel sinteza koja je već spomenuta, a u ovom slučaju se odnosi na hidrolizu i kondenzaciju metalnih alkoksida ili alkoksidnih prekursora što vodi do disperzije oksidnih čestica u „sol". Izdvajaju se sušenjem ili uklanjanjem otapala što dovodi do geliranja.

3. Metoda mikroemulzije koja može biti direktna (ulje dispergirano u vodi) ili suprotno (voda dispergirana u ulju). Uljna faza može biti složena smjesa ugljikovodika i olefina dok vodena faza najčešće sadrži soli.

4. Solvotermalna i hidrotermalna metoda toplinski razgrađuje složene metalne komplekse kuhanjem u inertnoj atmosferi ili uporabom autoklava pod visokim tlakom. Obično se dodaje površinski aktivna tvar za sprečavanje aglomeracije i kontrolu veličine čestica [88,89].

Od poznatih nanočestica oksida metala u ovom radu korišten je i aluminijev oksid (Al_2O_3), cinkov oksid te željezovi oksidi magnetit i hematit.

Aluminijev oksid je jedan od najvažnijih keramičkih materijala, a postoji s osam različitih kristalnih struktura od kojih je α-Al_2O_3 je najstabilniji. Ima strukturu u kojoj je šest atoma kisika okruženo aluminijevim atomima zvanim korundom. Porozan materijal nanočestica aluminijeva oksida lako je dostupan i isplativ, a odlikuje se velikom aktivnom površinom, mehaničkom čvrstoćom, kemijskom stabilnošću na visokim temperaturama kao i u abrazivnom okruženju [90,91].

Metode koje se najčešće koriste za sintezu aluminijevih nanočestica su taloženje, mljevenje, hidrotermalna metoda, sol-gel metoda, metoda u parnoj fazi. Neke metode imaju poteškoće s prisustvom nečistoća, upotrebom visokih tlakova i temperatura te dugo ispiranje pa

veliku prednost ima sol-gel sinteza. [92]

Cinkov oksid u prirodi se nalazi kao rijedak mineral cinkit koji ako je čist ima izgled bijelog praha. Međutim njegova boja varira od žute do crvenih nijansi jer obično sadržava mangan i druge nečistoće. Zbog polimorfizma pod različitim uvjetima može imati više kristalnih struktura od kojih su najpoznatije heksagonalna (vurzit) koja je i najzastupljenija i najstabilnija te kubična cinkblenda [93]. Zbog svoje raznolikosti struktura cinkov oksid je povoljan za sintezu nanočestica. Metode koje se koriste za sintezu nanočestica cinkova oksida su kontrolirano taloženje, sol-gel metoda, solvotermalna i hidrotermalna, zelena metoda i metoda emulzija/mikroemulzija [94].

Nanočestice cinkovog oksida imaju široku primjenu kao senzori za plin, kemijski i bio-senzori, u kozmetici, u optičkim i električnim uređajima, za solarne ćelije itd.

2.4.4.1.Nanočestice željezovih oksida

Željezovi oksidi su minerali koji su rasprostranjeni u prirodi, no lako se sintetiziraju u laboratoriju. Željezovi oksidi javljaju se u više različitih kristalnih struktura koji čine blisko upakirane ravnine kisikovih aniona sa željezovim kationima u oktaedarskim ili tetraedarskim međuprostorima. Magnetska svojstva nanočestica željezova oksida već su u upotrebi pola stoljeća za in vitro dijagnostiku kao kontrastno sredstvo. Zbog mnogih tehnoloških primjena kao ciljana isporuka lijekova, magnetska rezonanca (MRI), magnetska hipertermija, termoablacija, bioseparacija te zbog znanstvenih interesa intenzivno se povećava razvoj metoda kao i sama sinteza magnetskih nanočestica željezovih oksida. Naročito su dobile veliku pozornost u biološkim primjenama jer zbog jeftinije proizvodnje, fizikalne i kemijske stabilnosti, biokompatibilnosti te činjenice da ne predstavljaju opterećenje za okoliš u prednosti su u odnosu na neke druge materijale.

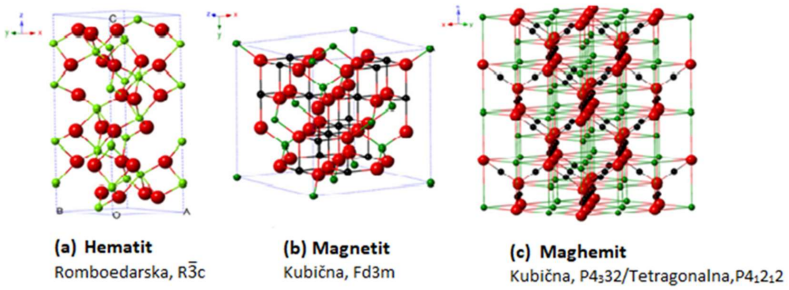
Od već spomenutih metoda sutaloženje, sol-gel metoda, mikroemulzija, solvotermalna i hidrotermalna metoda koriste se i toplinska razgradnja, ultrazvučna, zelena i mikrovalna metoda za sintezu nanočestica oksida željeza. Mikrovalna sinteza je u posljednje vrijeme često korištena elegantna metoda s kojom je lako kontrolirati veličinu i oblik nanočestica,a pri tom štedi vrijeme i energiju [32,38,45,73,95].

Poznato je osam željezovih oksida, a najpoznatiji oblici ovog minerala zbog svoje polimorfije pod utjecajem temperature su hematit, magnetit i maghemit. Ova tri najpoznatija oksida su najčešća za posebne tehničke i biomedicinske primjene zbog svojih specifičnih magnetskih, biokemijskih, katalitičkih i drugih svojstava.

Hematit je najstarije poznati željezov oksid i najčešći polimorf koji je prisutan u stijenama i tlu. Krvavo crvene je boje ako je fino usitnjen ili crno do sivo svjetlucav ako je grubo kristalan. Obično je krajnji produkt pretvorbe drugih oblika željezovih oksida što ga čini izuzetno stabilnim u okolišu i olakšava njegovu sintezu. Kao stabilan poluvodič n-tipa u okolišu otporan je na koroziju te ima široku primjenu kao katalizator, pigment i senzor za plinove.

Magnetit ima najjače izražena magnetska svojstva od svih prirodnih minerala. Ističe se od ostalih željezovih oksida zbog posjedovanja dvovalentnog i trovalentnog željeza u svojoj strukturi. Ima plošno centriranu kubičnu ćeliju, odnosno kristalnu strukturu inverznog spinela koju tvore složene plohe u poliedarskom modelu. Na slici 2.17. može se vidjeti da niz od 32 kisikovih iona je tijesno spakiran u kubičnoj strukturi gdje Fe^{2+} zauzima polovinu oktaedarskih

mjesta, a Fe^{3+} je ravnomjerno podijeljen na preostala oktaedarska i tetraedarska mjesta. Moguće je u stehiometrijskom magnetitu Fe^{2+}: Fe^{3+} = 1:2, dvovalentno željezo zamijeniti npr. Co, Mn, Zn, odnosno nekim drugim dvovalentnim ionom pa on postaje poluvodič n ili p-tipa. [96–98].



Slika 2.17. Kristalografski podaci s kristalnim strukturama hematita, magnetita i maghemita[98]

Maghemit je feromagnetski mineral koji je nestabilan pri višim temperaturama te prelazi u hematit. Struktura mu je nalik magnetitu kod koje 2/3 mjesta zauzima Fe^{3+} ion raspoređen s dva popunjena mjesta nakon kojeg slijedi jedno prazno mjesto. Njega se može smatrati kao potpuno oksidiran magnetit te poluvodič n-tipa.

2.4.4.2.Površinska obrada magnetskih nanočestica oksida željeza

Magnetične čestice željezovih oksida imaju problem koji je povezan sa stabilnošću tijekom dužeg razdoblja što je vidljivo jer čestice gube disperznost i aglomeriraju se u veće čestice te gube magnetska svojstva jer su čiste nanočestice jako reaktivne pri čemu lako oksidiraju na zraku.

Zbog ovog nedostatka koji se može javiti tijekom ili nakon primjene bilo je potrebno pronaći način zaštite i stabilizacije čistih nanočestica. Najčešće metode koje se koriste omogućuju dobivanje četiri vrste novog tipa materijala nanočestica željezovih oksida: struktura jezgra-ljuska (eng. *Core-shell Structure*), struktura disperzije na matrici (eng. *Matrix-dispersed Structure*), Janusova heterostruktura i ljuska-jezgra-ljuska struktura (eng. *Shell-core-shell Structure*).

Jezgra-ljuska struktura (Core-shell)

Jezgra-ljuska struktura je još poznata kao struktura žumanjka. Sastoji se od unutarnjeg materijala ili jezgre (eng. - *core*) te vanjskog materijala ljuske (eng. - *shell*). Uglavnom organska ili anorganska prevlaka obavija jezgru željezovog oksida čineći česticu stabilnom i biokompatibilnom.

Na ovaj način nastaje novi kompozitni materijal koji daje bolju stabilnost osnovnih nanočestica, a ujedno dobiva i nova fizikalna i biološka svojstva kao mogućnost disperzije, kontrolirano oslobađanje jezgre, smanjenje potrošnje vrijednih materijala što ujedno povećava raznolikost njihove namjene [99]

Disperzija na matrici

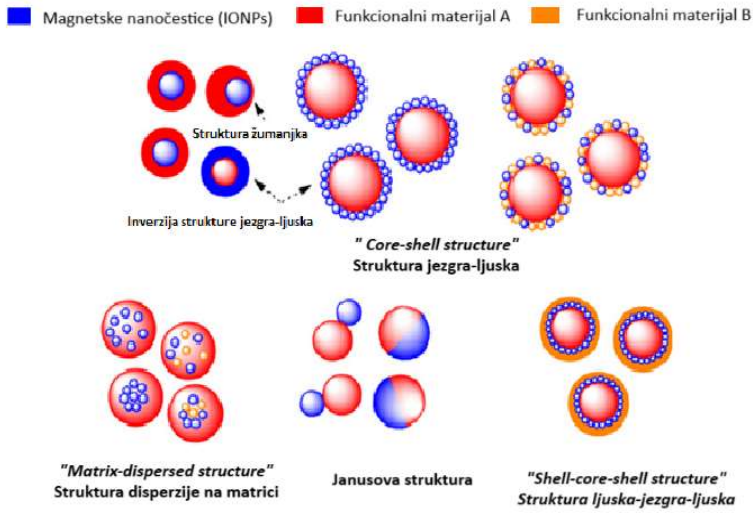
Ova struktura se koristi kako bi se spriječila agregacija u veće feromagnetske čestice tako što se magnetske nanočestice rasprše u matrici. Matrica može biti kontinuirani amorfni materijal, veća čestice mezoskale ili točno određena trodimenzionalna superstruktura.

Janusova struktura

Janusova struktura karakteristična je po tome što je jedna strana magnetska nanočestica željezova oksida dok je druga strana funkcionalni materijal kao zlato, platina i silicijev oksid. Ovakve nove čestice omogućuju razne manipulacije i stvaranje novih zanimljivih struktura novih svojstava kao bolju disperzibilnost u vodi.

Ljuska-jezgra- ljuska struktura

Magnetske nanočestice u ovoj kombinaciji nalaze se ugrađene između dva funkcionalna materijala odnosno nemagnetske slojeve kako bi se izbjegla agregacija i sedimentacija. Novonastale nanočestice mogu se sastojati od luminiscentnih slojeva koji u magnetskom polju mogu omogućiti optičku vizualizaciju u stvarnom vremenu. Također omogućuju transport i isporuku nanočestica s pomoću određenih organskih i anorganskih materijala [98]



Slika 2.18. Tipična morfološka struktura magnetskih kompozitnih materijala [98]

Premazi koji se upotrebljavaju za spomenute strukture mogu biti organski materijal (male molekule, površinski aktivne tvari, polimeri, biomolekule) i anorganski (silikati, ugljik, metali, metalni oksidi i sulfidi).

Organski materijali se često koriste za magnetska snimanja, elektromagnetsku zaštitu, MRI i u biološkom polju za ciljanu terapiju lijekovima. Stabilnost magnetskih čestica prilikom dovođenja jakog vanjskog polja je veoma važno svojstvo u *in vivo* biološke primjene. Za hidrofilni materijal koji ne agregira, a ujedno je i biokompatibilan često se koriste dekstran, poli(etilen glikol) - PEG, polietilenimin -PEI.

Površina magnetskih nanočestica željezovih oksida može se dopirati i specijalnim grupama kao što su -OH, -COOH, $-NH_2$, -SH koje omogućavaju daljnju modifikaciju vezivanjem drugih bioaktivnih molekula. Od malih molekula upotrebljava se silan, naročito ako je potrebno naknadno povezivanje s metalnim ionima i polimerima. Za smanjenje površinske napetosti i međupovršinske napetosti između dviju ili više faza koriste se površinski aktivne tvari. To su spojevi načinjeni od dva kemijska dijela različitih polariteta. Glava ima afinitet za polarnu fazu, a rep za nepolarnu fazu.

Kao novina u ovom polju je pojava površinsko aktivnih tvari s magnetskim svojstvima koje se još nazivaju magnetske tekućine. Koriste se za pripremu stabilnih disperzija hidrofobnih anorganskih nanomaterijala. Imaju veliku primjenu u kemoterapijama.

Od organskih spojeva silikon se upotrebljava kao zaštita kada je potrebno djelovati u kiselom mediju. Ogromni istraživački interes u zadnje vrijeme je posvećen zaštiti ugljikom zbog svoje dobre toplinske i kemijske stabilnosti te električne vodljivosti. Karbonski premaz predstavlja dobru oksidacijsku barijeru i sprječava koroziju u materijalima magnetske jezgre. Od metala najčešće se upotrebljavaju Au, Ag, Cu,Pd, Co, Pt jer u kombinaciji s magnetskim nanočesticama imaju specijalna kombinirana fizikalno kemijska svojstva od interesa u katalitičkim reakcijama, biomedicini i biotehnologiji. Oksidni i sulfidni poluvodiči kao TiO_2, ZnO, SnO_2, Cu_2O, CdS, ZnS, PbS, Bi_2S_3 najčešće se koriste za funkcionalizaciju magnetskih nanočestica [88,98,100].

2.5. PREGLED LITERARURE ODREĐIVANJA SULFATA

Sulfati su prisutni u prirodi atmosferskim taloženjem i rašireni su u moru, vodi za piće, mineralnoj i industrijskoj otpadnoj vodi. Često su prisutni u prehrambenim proizvodima i koriste se u kemijskoj i farmaceutskoj industriji.

Sulfati se određuju različitim metodama i tehnikama: gravimetrijom, turbidimetrijom, nefelometrijom, ionskom kromatografijom te protočnim injekcijskim analizama i drugim metodama. Ove metode imaju nedostatke jer su dugotrajne, zahtijevaju predobradu uzorka, iziskuju skupu opremu, visoki intenzitet rada, imaju nisku selektivnost i reproducibilnost [101,102].

Općenito se može reći da je određivanje aniona znatno izazovnije od određivanja iona metala zbog svoje veće veličine, poliedarske strukture, niske gustoće naboja, ovisnosti o pH i niske energije solvatacije.

Naprotiv, ionsko-selektivne elektrode koje se koriste u potenciometrijskim metodama postale su analitički alat za rutinske analize jer su se pokazale kao dobar i jeftin snzor koji ima svoje prednosti u jednostavnosti izrade, mogućnost minijaturizacije, mobilnosti, mogućnost upotrebe baterije, jeftinoj instalaciji te što ne zahtijevaju složenu predobradu uzorka za određivanje sulfata. Vezivanje aniona na receptore uglavnom se temelji na vodikovim vezama, elektrostatskim silama, sparivanjem iona ili Lewisove kiselo-bazne interakcije. Ipak konvencionalne staklene elektrode koje sadrže unutarnju otopinu kao tekućinu ili gel nemaju mogućnost daljnje minijaturizacije i zahtijevaju stalnu nadopunu unutarnje otopine što se poboljšalo uporabom čvrstih elektroda [101,103].

Proučavanjem literature pronađeno je malo radova koji predstavljaju potenciometrijsko određivanje aniona, naročito sulfata koji zbog svoje visoke hidrofilnosti otežavaju sposobnost ekstrakcije ionsko-selektivnom membranom i ograničavaju njihovu osjetljivost i selektivnost [103].

U radu [104] predstavljena je polimerna membranska elektroda odnosno PVC membranski senzor koji se temelji na 4-(4bromfenil)-2,6 difenilpirilijperkloratu (BDPP). Senzor je imao dobar odziv u koncentracijskom području sulfata od $1{,}0\cdot10^{-6}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$ mol L^{-1} s granicom detekcije $8{,}0\cdot10^{-7}$ mol L^{-1}. Senzor je upotrebljen kao indikatorska elektroda u potenciometrijskoj titraciji sulfatnih i barijevih iona i određivanju cinka u tabletama s cinkovim

sulfatom.

Ahmad u svom radu [105] predstavlja kemijski modificiranu elektrodu od ugljikove paste (CPE) s četiri kompleksa Schiffove baze s različitim metalnim ionima Cr(III), Fe(III) i Co(III) kao nosačima sulfatnog iona. Elektroda s Schiffovim kompleksom Cr(III), N,N′-etilenbis(5-hidroksisalicilideniminato)kromov (III)klorid pokazala je nagib od 28,9±0,4mV po dekadi što je u jako dobrom slaganju s terorijskim Nernstovim nagibom za sulfatne ione u koncentracijskom području od $1,5 \cdot 10^{-6}$ – 10^{-2} mol L^{-1} i granicom detekcije od $9 \cdot 10^{-7}$ mol L^{-1}. Određivanje se odvijalo u pH području 4,0 - 9,0. Ova elektroda se koristila kao indikatorska elektroda u potenciometrijskoj titraciji sulfata uz barijeve ione, za određivanje cinka u tabletama s cinkovim sulfatom te za određivanje koncentracije sulfata u mineralnoj vodi.

Rad [4] opisuje sulfatnu elektrodu baziranu na ionofori bis-tiourea. Presvučena grafitna elektroda bazirana na uporabi anionskog receptora N-[4-[4-[(anilinkarbotiol)amino] benzil]fenil]-N-feniltiourea (ABPP) u poli(vinil klorid) matriksu. Dodatakom cetiltrimetilamonijeva bromida i različitih plastifikatora (dibutil ftalata, dioktil ftalata i koronaftalena) dokazane su poboljšane performanse senzora. Elektroda je pokazala linearan odziv u u koncentracijskom području sulfata od $3,0 \cdot 10^{-7}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol L^{-1} s granicom detekcije od $1,9 \cdot 10^{-7}$ mol L^{-1}. Vrijeme odziva senzora iznosilo je približno 15 sekundi.

Kao senzor za sulfatne ione u radu [106] korištena je polimerna poli(vinilklorid) (PVC), membrana na bazi kompleksa nikla 3,8-dimetil-5,6-benzo-4,7-diazadeko-3,7-dien-2,9-dion (dioksim). Membrana je imala linearan raspon od $5,0 \cdot 10^{-7}$ – $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} s anionskim nagibom od -30±0,2 mV po dekadi u pH području 4,5-7,5 s granicom detekcije od $3,0 \cdot 10^{-7}$ mol L^{-1}. Senzor je primijenjen za određivanje koncentracije sulfata u tabletama Neomycina, Visceralgina i prahu Streptomycina. Rezultati su uspoređeni turbidimetrijom kao konvencionalnom standardnom metodom.

Za potenciometrijsko određivanje koncentracije sulfata Seyed u svom radu [107] je modificirao elektrodu od ugljikove paste sa surfaktantom i ZSM - 5 nanozeolitom što je i potvrđeno IR i SEM tehnikom. Riječ je o surfaktantu cetiltrimetil amonijevom bromidu (CTAB) koji je modificiran s nanozeolitom ZSM - 5 (SMNZ). Odzivi su testirani za elektrodama različitog masenog udjela ZSM - 5 nanozeolita te mijenjanjem ionske jakosti, pH i temperature. Elektroda je pokazala konstantne odzive u pH području 4,0-9,0 i koncentracijskom području $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} u otopine koja sadrži $NaNO_3$.

Modificirana elektroda s 15 % ZSM - 5 nanozeolita pokazala je Nernstov odziv u širokom koncentracijskom području sulfatnih iona $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ – $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} s nagibom od 29,2 mV po dekadi i granicom detekcije od $4{,}1 \cdot 10^{-7}$ mol L^{-1}. Elektroda je pokazala brz odziv, dobru selektivnost uz prisutnost drugih aniona. Testirana je na dvije vrste mineralne vode i tablete koje sadrže željezov sulfat.

U ovom radu [101] predstavljena je ionsko-selektivna elektroda s čvrstofaznim kontaktom za određivanje sulfata u moru. Zlatna žica kao supstrat presvučena je polimernim koktelom na bazi polianilina (PANI) koji je tretiran sumpornom kiselinom. Elektroda je pripremljena elektropolimerizacijom u 0,1 M otopini anilin hidroklorida otopljenog u 1 M H_2SO_4.

Elektroda je pokazala Nernstov linearan odziv u koncentracijskom području $8{,}0 \cdot 10^{-5}$ – 1,0 mol L^{-1} u otopini Na_2SO_4 koja je svježe pripremljena s otopinom koja je sadržavla 3,5 % NaCl. Nagib je iznosio -26,62 mV po dekadi i korelacijskim faktorom $R^2 > 0{,}99$. Potenciometrijsko određivanje je bilo pH neovisno u području 5,5 - 8,5. Pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) utvrđeno je da H_2SO_4 dopiran s PANI formira umrežene šipke duljine gotovo 0,2 - 0,4 µm i debljine 0,1 µm na površini zlatne žice. Ova elektroda pokazala se uspješnom u određivanju koncentracije sulfatnih iona u moru naročito kao robustan senzor male veličine koji je prikladan za integraciju i snimanje podataka na licu mjesta, primjerice na udaljenim ili nedostupnim mjestima.

Commented [K2]: U mojoj verziji se ne vidi simbol „mikro“. Pripazite drugdje

Rad [103] prikazuje korištenje tripodne molekule, na bazi skvaramida, upotrebljene kao ionofora za visokoosjetljive i selektivne senzore za određivanje sulfata. U usporedbi s tronožnom ionoforom s ureom, skvaramid se pokazala kao skupina koja je superiorni donor za vodikovu vezu uvedenu u tronožnu strukturu kako bi se dobili novi ionofori koji dovode do boljih performansi elektroda.

Nooshin (2022) je predstavio Schiffovu kompleksnu bazu niklova iona koji se ponašao kao nosač u ugljičnoj pasti. Ova modificirana elektroda na bazi ugljikove paste (CPE) Schiffovim kompleksom pokazivala je nagib od 29,7mV dec^{-1} u linearnom dinamičkom području $7{,}5 \cdot 10^{-9}$ – $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} i granicom detekcije od $5{,}0 \cdot 10^{-9}$ mol L^{-1}. Elektroda je imala životni vijek više od dva mjeseca i brz odziv od 4 s. Pokazala se prikladnom za određivanje sulfata u stvarnim uzorcima mineralne vode i uzorcima krvi.

Kameliia (2024) je u svom radu predstavila novi tip polimernog senzora čija membrana

sadrži anorganske Fe_3O_4 nanočestice ugrađene u poli(poli-vinil) plastifikatoru. Sintetizirano je šest različitih membrana s različitim kombinacijama nanočestica i drugih aktivnih komponenti membrane. Membrane su snimljene koristeći FTIR, SEM i AFM. Kod određivanja sulfata senzori su pokazali nagib od -22 mV dec^{-1} u lineranom dinamičkom području $1 \cdot 10^{-5} – 1 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} te malu osjetljivost na kloridne i nitratne ione.

Tablica 2.6. Pregled potenciometrijskih metoda za određivanje sulfata

Literatura	**Linearno dinamičko područje /mol L^{-1}**	**Granica detekcije / mol L^{-1}**	**Nosač/elektroda**
(4)	$3{,}0 \cdot 10^{-7} – 1{,}0 \cdot 10^{-1}$	$1{,}9 \cdot 10^{-7}$	Grafit (Presvučena grafitna elektroda)
(94)	$8{,}0 \cdot 10^{-5} – 1{,}0$	-	Au (presvučena Au žica)
(97)	$1{,}0 \cdot 10^{-6} – 1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$8{,}0 \cdot 10^{-7}$	PVC
(98)	$1{,}5 \cdot 10^{-6} – 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-7}$	Ugljikova pasta
(99)	$5{,}0 \cdot 10^{-7} – 1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$3{,}0 \cdot 10^{-7}$	PVC
(100)	$1{,}0 \cdot 10^{-6} – 1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$4{,}1 \cdot 10^{-7}$	Ugljikova pasta
(101)	$7{,}5 \cdot 10^{-9} – 1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}0 \cdot 10^{-9}$	Ugljikova pasta
(102)	$1 \cdot 10^{-5} – 1 \cdot 10^{-3}$	-	PVC

Od ostalih metoda za određivanje sulfata najstarije i najpoznatije su gravimetrijske metode taloženjem te određivanje koncentracije sulfata turbidimetrijski ili nefelometrijski [108–110] koje imaju glavni nedostatak kod reproducibilnosti rezultata [111].

Najčešće upotrebljavane titrimetrijske [20] i spektrofotometrijske metode [18,19,112,113] zasnivaju se na formiranju najčešće obojanih kompleksa koji iziskuju uporabu organskih otapala.Ove metode često imaju nedostatak kod određivanja niskih koncentracija te variranje dobivenih rezultata, utjecaj interferenta kao i ponekad upotreba kancerogenih kemikalija [114]. Atomska apsorpcijsko-emisijska spektrometrija AAS kao i s induktivno spregnutom plazmom ICP AES često se koristi kao indirektna metoda kod određivanja sulfata za koju je potreban predtretman uzorka što oduzima dosta vremena [115,116].

Za razliku od potenciometrijskih metoda gdje se većinom koncentracijski raspon za određivanja sulfata kreće od $1 \cdot 10^{-6} – 1 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}, kod modernijih instrumentalnih metoda omogućeno je određivanje niskih nanomolarnih koncentracija sulfata.

Od ovih metoda ističu se kromatografske metode, odnosno tekućinska kromatografija HPLC [117,118] te uporaba HPLC u raznim tandem kombinacijama kao tekućinska kromatografija s masenom spektrometrijom LC - MS [22,119,120], tekućinska kromatografija s tandem spregnutom masenom spektrometrijom LC - MSMS [23,121–124]. Međutim treba istaknuti da ove metode iziskuju više vremena i ekonomska ulaganja za održavanje same metode kao što su skupi reagensi, plinovi, rezervni dijelovi kao i samo održavanje instrumenta.

Iako ove metode imaju od 100 do 1000 puta nižu granicu kvantifikacije od potenciometrijskih ipak potenciometrijske metode našle su svoje važno mjesto zbog svojih prednosti. Jednostavno rukovanje, zauzimanje malo prostora,prenosivost, jeftino održavanje što u globalu iziskuje manja ulaganja, kao danas važan čimbenik naročito za široku primjenu i pri potrebi brzog monitoriranja uzorka.

Cilj u ovom radu bio je razvoj nove membrane odnosno potenciometrijskog senzora za određivanje sulfata koji je u potpunosti izrađen u laboratoriju za svakodnevnu upotrebu bez potrebe kompliciranih predtretmana uzorka.

Dodavanjem nanočestica koje su također dobivene u laboratoriju mikrovalnom metodom poboljšali smo selektivnost i omogućili određivanje nižih koncentracija sulfata.

3. METODIKA

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

Tablica 3.1. Korištene kemikalije

Naziv kemikalije	**Kemijska formula**	**Stupanj čistoće**	**Proizvođač**
Barijev sulfat	$BaSO_4$	p.a.	Merck, Njemačka
Srebrov sulfid	Ag_2S	p.a.	Alfa Aesar, SAD
Poli(tetrafluoretilen)(PTFE)	$(C_2F_4)_n$	p.a.	Alfa Aesar, SAD
Barijev nitrat	$Ba(NO_3)_2$	p.a.	Kemika, Hrvatska
Natrijev nitrat	$NaNO_3$	p.a.	Kemika, Hrvatska
Natrijev sulfat	Na_2SO_4	p.a.	Merck, Njemačka
Natrijev acetat	CH_3COONa	p.a.	Kemika, Hrvatska
Octena kiselina	CH_3COOH	p.a.	Kemika, Hrvatska
Perkloratna kiselina	$HClO_4$	p.a.	Supleco, Millipore, Njemačka
Kloroform	$CHCl_3$	p.a.	Kemika, Hrvatska
Etanol	C_2H_5OH	p.a.	Kemika, Hrvatska
Sumporna kiselina	H_2SO_4	p.a.	Kemika, Hrvatska
Srebrov nitrat	$NaNO_3$	p.a.	Kemika, Hrvatska
Natrijev sulfid nonahidrat	$Na_2S{\cdot}9H_2O$	p.a.	Kemika, Hrvatska
Natrijev hidrogenfosfat	Na_2HPO_4	p.a.	Kemika, Hrvatska
Amonijev karbonat	$(NH_4)_2CO_3$	p.a.	Merck, Njemačka
Kalcijev nitrat tetrahidrat	$Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$	p.a.	Kemika, Hrvatska
Magnezijev nitrat heksahidrat	$Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$	p.a.	Alfa Aesar, SAD
Stroncijev nitrat	$Sr(NO_3)_2$	p.a.	Merck, Njemačka
Olovljev(II) nitrat	$Pb(NO_3)_2$	p.a.	Merck, Njemačka
Nanočestice cinkovog oksida	ZnO		Merck, Njemačka

Nanočestice željezovih oksida	(Fe_xO_y),		Sintetizirane u laboratoriju
Nanočestice hematita	α-Fe_2O_3,		Sintetizirane u laboratoriju

Tablica 3.2. Korištena oprema i ostali pribor

Milivoltmetar Seven Excellance	Mettler Toledo (Švicarska-SAD)
Referentna dvospojna elektroda (Ag/AgCl)	Mettler Toledo, SAD
Analitička vaga AT 261 (± 0,1 mg)	Mettler Toledo, (Švicarska-SAD)
Magnetna miješalica MR 3001	Heindolph, Njemačka
pH-metar, 827 Metrohm	Metrohm, Švicarska
Millipore Simplicity uređaj za proizvodnju ultračiste vode	Millipore, SAD
Višenamjensko tijelo elektrode	izrađeno u laboratoriju
Autoklav DAP-60 K	Berghof, Njemačka
Peć ULM 400	Memmert, Njemačka
Homogenizator MM 400	Retsch GmbH, Njemačka
Preša	Specac Inc., USA
Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)	Thermo Scientific Apreo, SAD
Ionski kromatograf	HIC-20A SUPER, Shimadzu, Japan

3.1. PRIPRAVA OTOPINA

Upotrebljavane otopine pripremljene su otapanjem i razrjeđivanjem određene količine kemikalija u ultračistoj vodi. Ultračista voda (deklarirane vodljivosti od 0,04 μS cm^{-1}) dobivena je na uređaju Millipore Simplicity, SAD.

3.1.1. Otopina barijeva nitrata

Otopina barijeva nitrata koncentracije $c((Ba(NaNo_3)_2)$ = 0,100 mol L^{-1} pripremljena je otapanjem 26,1337 g čvrstog barijeva nitrata u ultračistoj vodi u odmjernoj tikvici od 1L.

3.1.2. Otopina natrijeva sulfata

Otopina natrijeva sulfata koncentracije $c(Na_2SO_4)$ = 0,100 mol L^{-1} pripremljena je otapanjem 7,102 g čvrstog natrijeva sulfata u ultračistoj vodi u odmjernoj tikvici od 500 mL.

3.1.3. Otopina natrijevog nitrata

Otopina natrijeva nitrata koncentracije $c(NaNO_3)$ = 0,900 mol L^{-1} pripremljena je otapanjem 76,495 g čvrstog natrijeva nitrata u ultračistoj vodi u odmjernoj tikvici volumena 1 L. Ova otopina se koristila za osiguravanje ionske jakosti otopina.

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

Otopine perklorne kiseline koncentracije $c(HClO_4)$ = 0,100 mol L^{-1}, pripremljene su razrjeđivanjem potrebnog volumena koncentrirane perkloratne kiseline masenog udjela $w(HClO_4)$ = 70 % i gustoće $\rho(HClO_4)$ = 1,67 kg L^{-1}.

3.1.4. Acetatni pufer (pH = 3,00, pH = 4,00 i pH = 5,00)

U eksperimentalnom radu korišten je acetatni pufer. Acetatni pufer od 500 mL, pH = 3,00 pripremljen je otapanjem približno 0,73 g natrijeva acetata i dodatkom oko 3 mL koncentrirane octene kiseline u odmjernu tikvicu volumena 5000 mL. pH = 4,00 pripremljen je otapanjem približno 0,73 g natrijeva acetata i dodatkom oko 3 mL koncentrirane octene kiseline u odmjernu tikvicu volumena 500 mL. Za pripremu acetatnog pufera pH = 5 otopljeno je oko 7,3 g natrijeva acetata s dodatkom oko 30 mL koncentrirane octene kiseline u odmjernu tikvicu

volumena 500 mL. Za podešavanje pH vrijednosti koristila se natrijeva lužina za podizanje pH vrijednosti uz kontrolu pH-metrom, a za spuštanje pH-vrijednosti koristila se koncentrirana octena kiselina uz kontrolu pH-metrom.

3.2. APARATURA ZA POTENCIOMETRIJSKA MJERENJA

U eksperimentalnom radu za potenciometrijska mjerenja koncentracije sulfatnih i barijevih iona korištene su indikatorske ionsko-selektivne elektrode laboratorijske izrade.

Ionsko-selektivne membrane - izrađene su na bazi barijeva sulfata i srebrova sulfida uz dodatak poli(tetrafluoretilena) (neaktivna komponenta) u masenom omjeru $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 obogaćene nanočesticama magnetita (Fe_3O_4) u masenom omjeru 0,3 - 0,8 % , hematita (α-Fe_2O_3) u masenom omjeru 0,5 % i mješavinom cinkova oksida (ZnO) i aluminijeva oksida (Al_2O_3) u masenim omjerima 0,25 %.

Membrane su lijepljene vodljivim ljepilom za tijelo. Nakon jednog dana sušenja, bakrena vodljiva žica i spoj membrane s tijelom zaštićeni su od utjecaja ispitivane otopine premazivanjem nevodljivim lakom.

Ovako pripremljene membrane koristile su se za određivanje sulfatnih iona u otopini bezvodnog natrijeva sulfata i barijevih iona u otopini barijeva nitrata u perklornoj kiselini (pH = 1,00 i pH = 2,00) i acetatnom puferu (pH = 3,00 i pH = 4,00 i pH = 5,00).

Korištene nanočestice magnetita (Fe_3O_4) sintetizirane su koristeći pripremljene otopine željezovog(II) klorida tetrahidrata ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$), anhidrata željezovog(III) klorida ($FeCl_3$) i 25 % otopine amonijaka (NH_3) u plastičnim kivetama da se izbjegne kontaminacija silicija koje je prisutno u staklu. Otopine su premještene u teflonskim posudama pod tlakom i grijane u mikrovalnoj pećnici na programu od 200 °C u trajanju od 10 minuta. Potom se talog centrifugirao da bi se odvojio od matriksa te ispirao ultračistom vodom i etanolom.

Ostale korištene nanočestice hematita (α-Fe_2O_3) i aluminijeva oksida (Al_2O_3) su također sintetizirane mikrovalnim postupkom navedenim i opisanim u radovima [38,45,49,95]. Nanočestice cinkova oksida (ZnO) korištene u eksperimentalnom radu su komercijalne.

Kao referentna elektroda korištena je dvospojna elektroda (DJRE) Orion 90 - 02 (SAD).

Mjerenja su provedena u termostatiranoj posudi (t = 25,00 ± 0,02 ºC) s magnetnom miješalicom metodom standardnog razrjeđivanja.

Za potenciometrijska mjerenja korišten je milivoltmetar (SevenExcellence, Mettler - Toledo, Švicarska - SAD) spojen s osobnim računalom zbog bilježenja izmjerenog potencijala.

Podatci su snimljeni korištenjem softvera LabX direkt (Mettler - Toledo,Švicarska- SAD). Nesigurnost kod potenciometrijskih mjerenja bila je ± 0,0001 V.

3.2.1. Taloženje srebrova sulfida

Pripremljene su otopine natrijeva sulfida $c(Na_2S)$ = 0,05 mol L^{-1} i srebrova nitrata koncentracije $c(AgNO_3)$ = 0,100 mol L^{-1}. U zasićenu otopinu srebrova nitrata postupno uz miješanje dodaje se otopina natrijeva sulfata. Nakon završenog taloženja, crni talog se filtrira i u malim obrocima ispire kloroformom, etanolom i ultra čistom vodom. Nakon ispiranja talog se suši u sušioniku na temperaturi od 60 ºC dva sata.

Commented [K3]: Mislim da ovo gramatički nije nužno, ali mora svugdje u tekstu biti konzistentno. Dakle, ili su svugdje „natrijeva“, „barijeva“, „srebrova“ ili „natrijevog“, „barijevog“, srebrovog“. Predlažm ovu prvu opciju jer nama su često tijekom lekture vrćali na to. Uskladite svugdje u disertaciji

3.2.2. Taloženje barijeva sulfata

Barijev sulfat se taloži iz 600 mL 5 % barijeva klorida u kiselom mediju uz dodatak odgovarajuće količine koncentrirane sumporne kiseline. Taloženjem nastaje bijeli talog. Talog se filtrira na nekoliko filter papira koji se suše u vakuum sušioniku nakon čega se dobije fini prah.

3.2.3. Priprema membrana za ionsko-selektivnu (ISE) elektrodu na barijeve i sulfatne ione

Membrane su pripremljene homogeniziranjem istaloženih i komercijalnih soli $BaSO_4$, Ag_2S i teflona (poli(tetrafluoroetilen) ili PTFE) u prahu.

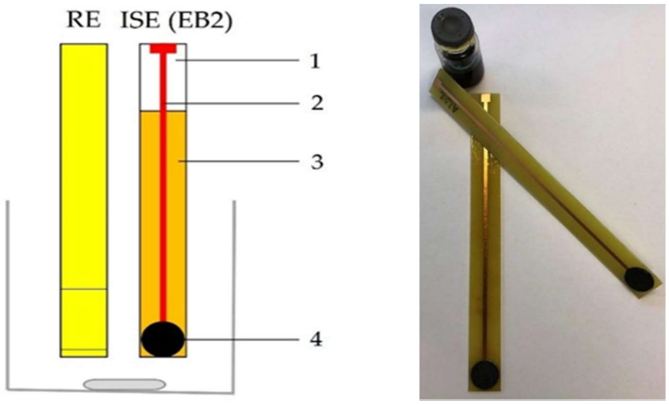
Na analitičkoj vagi izvagane su spomenute soli u odgovarajućim omjerima uz dodatak različitih postotaka nanočestica kao što je prikazano u tablici 3.3. Prahovi se intenzivno homogeniziraju u kugličnom homogenizatoru. Treskanjem posuda za mljevenje u kombinaciji s kretanjem čeličnih kuglica unutar posuda omogućuje učinkovito miješanje prahova. Miješanje se odvija na frekvenciji 22 Hz u trajanju od 2 minute (što je zadano po specifikaciji za najbolji

učinak homogenizacije uporabom 6 - 8 kuglica).

Nakon homogenizacije se prešaju u ručnoj preši na 625 Mpa, 2 sata, slika 3.1. Pripremljene membrane imale su promjer od 10 mm i masu od 0,5000 ± 0,0005 g, slika 3.2.



Slika:3.1. Kuglični homogenizator i ručna preša za pripremu membrana



Slika 3.2. Prikaz ionsko-selektivne elektrode s laboratorijsko pripremljenom membranom i referentne elektrode za potenciometrijsko mjerenje

Tablica 3.3. Sastav membrana $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 i $BaSO_4$:PTFE = 1:2 i broj replika obogaćene nanočesticama Fe_3O_4, ZnO i Al_2O_3 testirane na barijeve i sulfatne ione

	Sastav membrane			Maseni udio dodanih nanočestica			
Oznaka senzora	BaSO4	Ag_2S	PTFE	Fe_3O_4,%	ZnO,%	Al_2O_3,%	α-Fe_2O_3,%
M0	1	1	2				
M1(1-4)	1	1	2				0,5
M2(1-4)	1	1	2		0.25	0.25	
M4(1-4)	1	1	2	0.25			
M5(1-4)	1	1	2	0,3			
M6 (1-4)	1	1	2	0,4			
M7(1-8)	1	1	2	0,5			
M8(1-8)	1	1	2	0.6			
M9(1-4)	1	1	2	0,7			
M10 (1-4)	1	1	2	0,75			
M11(1-4)	1	1	2	0,8			
M12(1-4)	1	1	2	1,0			
IIM1(1-4)	1	-	2	0,5			
IIM2(1-4)	1	-	2		0.25	0.25	

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. RAZVOJNI PUT SULFATNE IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE OBOGAĆENE NANOČESTICAMA

Potenciometrijsko ispitivanje izvedeno je za dva različita sastava membrane (s i bez Ag_2S). Zbog novog dizajna aktivne komponente (zajednički ion) membrane sulfatno ionsko-selektivne elektrode laboratorijske izrade očekivan je odziv na sulfatne i barijeve ione pa smo ispitali odziv na oba navedena iona.

U prvoj fazi ispitivanja potenciometrijsko određivanje barijevih iona izvedeno je ionsko-selektivnim elektrodama sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 i $BaSO_4$:PTFE = 1:2 u otopini barijeva nitrata u perklornoj kiselini pri pH = 1,00 i pH = 2,00 te u acetatnom puferu pri pH = 4,00 i pH = 5,00. Spomenute membrane obogaćene su nanočesticama magnetita (Fe_3O_4) u masenom omjeru od 0,25 do 1,0 % , hematita (α-Fe_2O_3) u masenom omjeru 0,5 % i mješavinom cinkova oksida (ZnO) i aluminijeva oksida (Al_2O_3) u masenim omjerima 0,25 %.

U drugoj fazi ispitivano je potenciometrijsko određivanje sulfatnih iona ionsko-selektivnim elektrodama sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 u otopini bezvodnog natrijeva sulfata u perklornoj kiselini pri pH = 1, pH = 2,00 te u acetatnom puferu pri pH = 3,00, pH = 4,00 i pH = 5,00. Ove membrane obogaćene su nanočesticama magnetita (Fe_3O_4) u masenim omjerima od 0,25 do 1,0 %.

Metodom slijednog razrjeđivanja izvedena je promjena koncentracije sulfatnih i barijevih iona u reakcijskoj posudi. Uzorak za ispitivanje pripremljen je pipetiranjem 30 mL otopine bezvodnog barijeva sulfata slijednim razrjeđivanjem po 15 mL otopine perklorne kiseline (pH = 1,00 i pH = 2,00) i acetatnog pufera (pH = 3,00 i pH = 4,00 i pH=5,00).

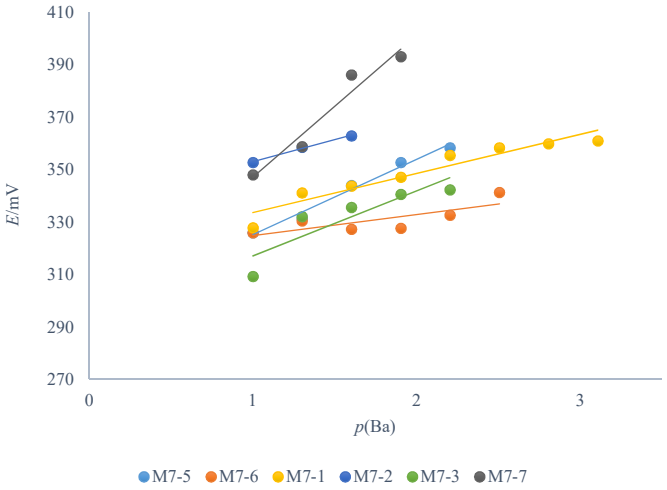
Za vrijeme mjerenja pripremljena otopina miješana je magnetskom miješalicom, a temperatura reakcijske posude održavana je na temperaturi od 25 °C.

Tijekom mjerenja bilježena je promjena potencijala pripremljenih otopina natrijeva sulfata i barijeva nitrita tako dugo dok se potencijal ne bi mijenjao u rasponu od 1 do 2 mV. Iz podataka izradila bi se krivulja umjeravanja za odziv potencijala prema aktivitetu sulfatnih i barijevih iona.

Točke na grafovima prikazuju eksperimentalne podatke dok su pravci, dobiveni odzivi potencijala u ovisnosti o koncentraciji barijevih iona, analizirani su korištenjem metode linearne regresije i funkcije LINEST (Microsoft Excel).

4.1.1. Odziv pripremljene ISE na Ba2+ ione u ovisnosti o pH

Eksperimentalni rezultati odziva sulfatno ionsko-selektivnih membrana laboratorijske izvedbe na barijeve ione u ovisnosti o pH vrijednosti u perklornoj kiselini (pH = 1,00 i pH = 2,00) i acetatnom puferu (pH = 4,00 i pH=5,00) uz dodatak nanočestica prikazani su na slikama 4.1.-4.5.



Membrana	$BaSO_4$:Ag_2S:PTFE	w(Fe_3O_4)/%
M7-1,2,3,5,6,7	1:1:2	0,5

Slika 4.1. Grafički prikaz odziva sulfatne ionsko-selektivne membrane na barijeve ione za membrane M7 pri pH = 1

U ovom eksperimentalnom radu s obzirom na već predstavljene radove u kojima se opisuje mikrovalno sintetiziranje nanočestica željeza pod točno određenim uvjetima te njihova primjena u potenciometriji obogaćivanjem membrana senzora dotičnim nanočesticama i na postignute rezultate u smislu poboljšanja odziva elektroda došlo je do ideje nastavka uporabe nanočestica za nove senzore [32,38,43,45,49]. Odlučeno je za početak korištenje nanočestica magnetita koje do sada u gore spomenutim radovima, nisu davale najpovoljnije rezultate. U svrhu pronalaska njihova dobra djelovanja na odziv novo izvedene membrane za određivanje barijevih i sulfatnih iona s obzirom da magnetit ima najjača magnetska svojstva od svih prirodnih minerala, a za razliku od ostalih željezovih oksida posjeduje dvovalentno i trovalentno željezo u svojoj kubičnoj strukturi.

U početnoj fazi ispitivanja potenciometrijsko određivanje barijevih iona izvedeno je ionsko-selektivnim elektrodama sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 koje su obogaćene nanočesticama magnetita (Fe_3O_4) u masenom omjeru 0,5 % u kiselom mediju pri pH = 1 i pH = 2 u perklornoj kiselini.

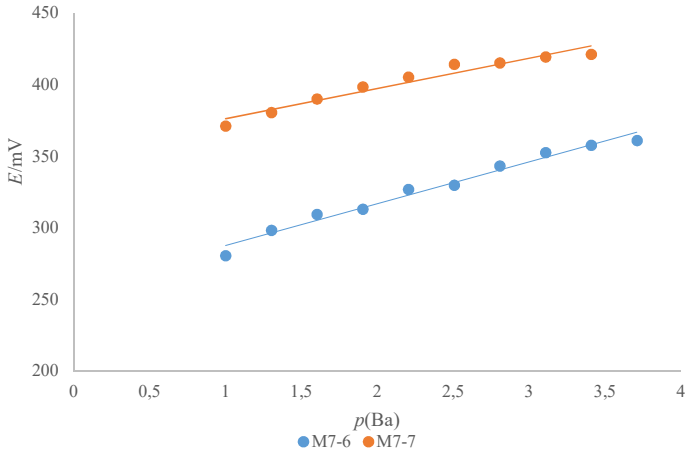
Rezultati odziva membrana ovog sastava u jako kiselom mediju pri pH =1 i pH = 2 kao ovisnost promjene potencijala u ovisnosti promjene koncentracije barijevih iona prikazani su na slikama 4.1. i 4.2.

Membrane M7-3 i M7-5 pokazale su odziv promjene potencijala najbliži teoretskoj vrijednosti Nernstnovog nagiba od 29,11 mV dek^{-1} pravca za dvovalentne ione pri pH = 1.

Membrana M7-3 pokazala je promjenu potencijala od 24,81 mV po dekadi s koeficijentom korelacije R^2 = 0,7847. Određena promjena potencijala od 28,63 mV po dekadi s promjenom koncentracije barijevih iona imala je membrana M7-5 uz pripadajući korelacijski faktor u iznosu R^2 = 0,9821. Iako je membrana M7-5 imala kratko linearno područje rada od $1{,}04 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} davala je naznaku za dobar odabir nanočestica magnetita u daljnjem eksperimentu. Vrijeme odziva za membranu M7-3 iznosilo je 3,7 minuta dok je za membranu M7-5 iznosilo 6,6 minuta.

Ostale membrane imale su lošiji odziv promjene potencijala koji se kretao od 7,97 mV do 16,859 mV po dekadi s postignutim korelacijskim faktorima u kretanju od R^2 = 0.,6266 do 0,9927.

Izračunati podatci za nagibe pravaca i korelacijske faktore nalaze se u tablici 4.1.

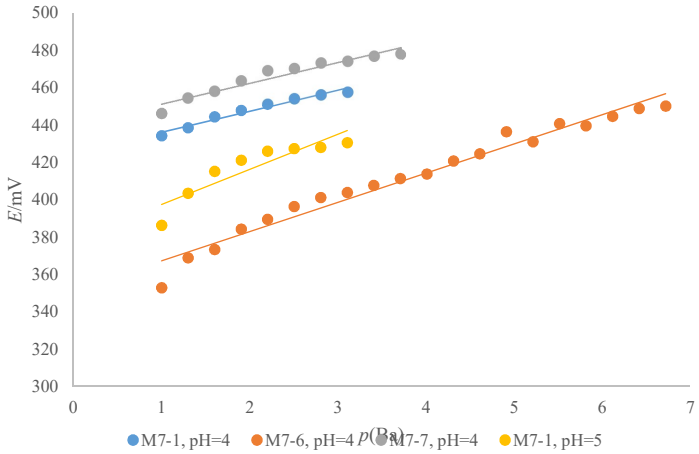


Membrana	$BaSO_4$:Ag_2S:PTFE	w(Fe_3O_4)/%
M7-6,7	1:1:2	0,5

Slika 4.2. Grafički prikaz odziva sulfatne ionsko-selektivne membrane na barijeve ione za membrane M7, pH = 2

Pri pH = 2 samo su dvije membrane pokazale odziv. Za membranu M7-7 zabilježena je promjena potencijala od 21,24 mV po dekadi i korelacijski faktor u iznosu od $R^2 = 0,9495$. Membrana M7-6 pokazala je bolju linearnu promjenu potencijala od 27,318 mV uz postignuti koeficijent korelacije $R^2 = 0,9685$. Membrana M7-6 imala je odziv u širem koncentracijskom području od $6,62 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} za razliku od membrane M7-7 čije područje rada je iznosilo od $2,91 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}. Vrijeme odziva kretalo se od 14 – 16 minuta.

U oba slučaja je svakako došlo do proširenja koncentracijskog područja odziva elektrode u odnosu na područje rada pri pH = 1 gdje su membrane imale bolji nagib pravca.



Membrana	$BaSO_4$:Ag_2S:PTFE	$w(Fe_3O_4)$/%	pH
M7-1,6,7	1:1:2	0,5	4
M7-1	1:1:2	0,5	5

Slika 4.3. Grafički prikaz odziva sulfatne ionsko-selektivne membrane na barijeve ione za membrane M7 pri pH = 4 i pH = 5

Eksperiment je nastavljen s membranama istog sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 uz dodatak nanočestica magnetita u masenom omjeru $w(Fe_3O_4)$ = 0,5 % u acetatnom puferu pri pH=4 i pH = 5.

Zabilježene promjene potencijala pri različitim koncentracijama dvovalentnih barijevih iona u otopini barijeva nitrita kretale su se od 11,90 do 15,64 mV dek^{-1} s koeficijentom korelacije R^2 od 0,9274 do 0,97710 u acetatnom puferu pri pH = 4.

Membrana M7-6 pokazala je najšire koncentracijsko područje unutar kojeg je dala odziv od $5{,}08 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} što je za četiri jedinice proširilo koncentracijsko područje za razliku od pH = 1 i pH =2. Stabilni potencijal je postignut nakon 30 minuta.

Pri pH = 5 samo je membrana M7-1 imala nagib krivulje od 13,32 mV dek^{-1} s korelacijskim faktorom 0,7855 i vremenom odziva od 9,6 minuta.

Izračunati nagibi pravaca i korelacijski faktori za odzive ionsko-selektivnih membrana na slikama 4.1. – 4.3. nalaze se u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Prikaz nagiba pravaca i korelacijskih faktora za odzive ionsko-selektivnih membrana sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 na barijeve ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenom omjeru $w(Fe_3O_4)$ = 0,5%, pri pH = 1, 2, 4 i 5

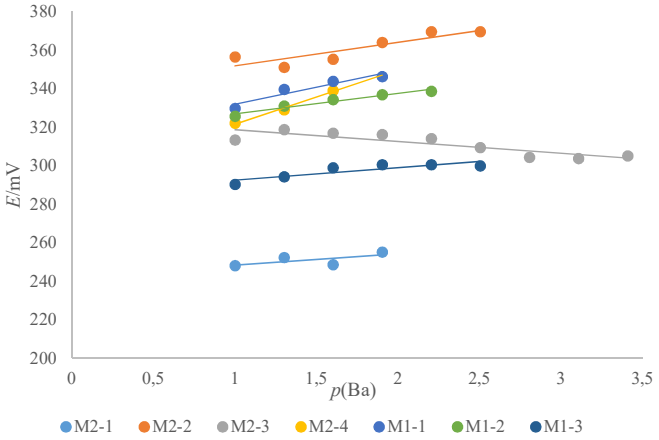
	Membrana	M7-1	M7-2	M7-3	M7-5	M7-6	M7-7
pH = 1	Nagib pravca /mV dek^{-1}	14,921	16,776	24,815	28,635	7,973	54,048
	R^2	0,9124	0,9201	0,7847	0,9821	0,6266	0,9482
	LOQ				$1{,}04\cdot10^{-3}$		
pH = 2	Nagib pravca /mV dek^{-1}					27,318	21,24
	R^2					0,9685	0,9495
	LOQ					$6{,}62\cdot10^{-3}$	$2{,}91\cdot10^{-3}$
pH = 4	Nagib pravca /mV dek^{-1}	12,267				15,645	11,898
	R^2	0,9771				0,9684	0,9274
	LOQ					$5{,}08\cdot10^{-7}$	
pH = 5	Nagib pravca /mV dek^{-1}	13,324					
	R^2	0,7855					

** LOQ –granica kvantifikacije ili određivanja

Iz prikazanih rezultata na slikama 4.1. – 4.3.kao i iz tablice 4.1. može se uočiti kako se promjenom pH vrijednosti od pH = 1 do pH = 5 smanjuje broj membrana koje su imale odziv kao i lošiji nagib pravca za dvovalentne ione iako u suprotnom, povećava se koncentracijsko područje rada unutar kojeg pokazuju taj isti odziv odnosno imaju nižu granicu kvantifikacije.

U nastavku prikazani su rezultati odziva membrana pri promjeni koncentracije barijevih iona uz dodatak laboratorijsko sintetiziranih nanočestica hematita (α-Fe_2O_3) i mješavine cinkova oksida (ZnO) i aluminijeva oksida (Al_2O_3) s obzirom na dobre rezultate u odzivima koje su postigle elektrode u već spomenutim radovima za potenciometrijsko određivanje klorida, fluorida i katione željeza [32,38,43,45,49].

Novina je smjesa komercijalno dostupnih nanočestica cinkova oksida (ZnO) i laboratorijski mikrovalno sintetiziranih nanočestica aluminijeva oksida (Al_2O_3) u svrhu poboljšanja odziva membrane svojim sinergetičkim učinkom.



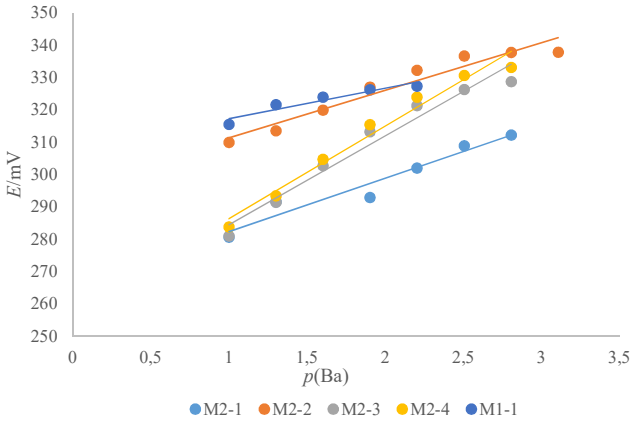
Membrana	**$BaSO_4$:Ag_2S:PTFE**	**w(ZnO)/%**	**w(Al_2O_3)%**	**α-Fe_2O_3/%**
M1-1,2,3	1:1:2			0,5
M2-1,2,3	1:1:2	0,25	0,25	

Slika 4.4. Grafički prikaz odziva sulfatne ionsko-selektivne membrane na barijeve ione za membrane M1 i M2 pri pH = 1

Rezultati ispitivanja potenciometrijskog određivanja barijevih iona mjereno ionsko-selektivnim elektrodama sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 u otopini barijeva nitrata u perklornoj kiselini pri pH = 1,00 uz prisustvo nanočestica hematita (α-Fe_2O_3) u masenom omjeru 0,5 % oznake M1 i mješavinom cinkovog oksida (ZnO) i aluminijevog oksida (Al_2O_3) u masenim omjerima 0,25 % oznake M2 prikazani su na slici 4.4.

Nagibi prikazanih pravaca za membrane M1 kretali su se od. 6,50 do 17,80 mV uz pripadajuće korelacijske faktore R^2 od 0,9579 do 0,9831. Za membrane M2 promjene potencijala kretale su se od -6,13 do 12,27 mV po dekadi uz korelacijske faktore R^2 od 0,4625 do 0,7777. Vrijeme odziva za M1 elektrode iznosilo je u prosjeku oko 6 minuta dok je za M2 elektrode iznosilo u prosjeku 10 minuta.

Vidljivo je da nešto bolje reagiraju nanočestice hematita (α-Fe_2O_3) kao i da krivulje imaju bolju linearnost u odnosu na krivulje od smjese nanočestica aluminijeva oksida (Al_2O_3) i cinkova oksida (ZnO).



Membrana	**$BaSO_4$:Ag_2S:PTFE**	**w(ZnO)/%**	**w(Al_2O_3)%**	**α-Fe_2O_3/%**
M1-1	1:1:2			0,5
M2-1,2,3,4	1:1:2	0,25	0,25	

Slika 4.5. Grafički prikaz odziva sulfatne ionsko-selektivne membrane na barijeve ione za membrane M1 i M2 pri pH = 2

Pri pH = 2 (slika 4.5.) u perklornoj kiselini dolazi do pogoršanja odziva promjene potencijala u ovisnosti o koncentraciji barijevih iona za membrane M1 koje sadrže 0,5 % nanočestica hematita u odnosu na pH = 1.

Membrane M2 koje se sastoje od smjese nanočestica aluminijeva oksida (Al_2O_3) i cinkova oksida (ZnO) u masenom omjeru od 0,25 % pokazale su znatno bolji odziv promjene potencijala pri pH = 2 u odnosu na pH = 1. Zabilježene promjene potencijala kretale su se od od 14,69 do 33,90 mV uz korelacijske faktore R^2 = 0,9392 – 0,9633 uz prosječno vrijeme odziva od 10 minuta. Za membranu M1-1 promjena potencijala iznosila 9,37 mV uz . R^2 = 0,9067 uz vrijeme odziva od 3 minute.

Sveukupno možemo reći da u jako kiselom mediju pri pH = 1 bolji efekt na odziv imaju nanočestice hematita, dok pri pH = 2 ima smjesa nanočestica aluminijeva oksida i cinkova oksida.

Nažalost ove membrane pri pH = 4 i pH = 5 nisu pokazale odzive pa rezultati nisu ni prikazani. Izračunati nagibi pravaca i korelacijski faktori za membrane oznake M1 i M2 sa slika 4.4. i 4.5. date su u sljedećoj tablici 4.2.

Tablica 4.2. Prikaz nagiba pravca i korelacijskog faktora za odzive ionsko-selektivne membrane sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 na barijeve ione obogaćene nanočesticama hematita w(α-Fe_2O_3) = 0,5 % i smjesom cinkova oksida s aluminijevim oksidom u masenim omjerima w(ZnO) = 0,25 %, w(Al_2O_3) = 0,25 % pri pH = 1 i 2

Membrana	pH = 1		pH = 2	
	Nagib pravca/ mV dek^{-1}	R^2	Nagib pravca mV dek^{-1}	R^2
M1-1	17,806	0,9580	9,368	0,9068
M1-2	10,630	0,9580		
M1-3	6,501	0,9831		
M2-1	5,847	0,4625	16,511	0,9387
M2-2	12,272	0,7777	14,696	0,9392
M2-3	-6,129	0,7460	31,008	0,9621
M2-4			33,950	0,9633

Na temelju kriterija nagiba pravaca i pripadajućih korelacijskih faktora (tablica 4.2.) može se reći da membrane sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 uz dodatak w(Fe_2O_3) = 0,5 %; w(α-Fe_2O_3) = 0,5 %, i smjese cinkova oksida w(ZnO)=0,25 % s aluminijevim oksidom w(Al_2O_3) =0,25 % nisu pokazale dobar odziv na barijeve ione u širokom pH području. Iako nanočestice ZnO imaju poluvodički karakter, nije uočen sinergistički efekt da smjesa nanočestica ZnO i Al_2O_3 poboljšava odziv membrana u promjeni potencijala u odnosu na koncentraciju barijevih iona.

Promjene koncentracije barijevih iona membrana sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 u otopini barijeva nitrata u perklornoj kiselini pri pH = 1,00 i pH = 2,00 i u acetatnom puferu pri pH = 4,00 i pH = 5,00 obogaćene nanočesticama magnetita (Fe_3O_4) u masenom omjeru od 0,5 % oznake M7 prikazane na slikama 4.1 - 4.3 s izračunatim nagibima pravaca i korelacijskim faktorima (tablica 4.1.) imale su vrijednosti od 16,75 mV do 28,63 mV po dekadi pri pH = 1, od 21,18 do 27,32 mV po dekadi pri pH = 2, i od 10,97 mV do 18,72 mV po dekadi pri pH = 4 i pH = 5. Vidljivo je da ove membrane također nisu pokazale dobar nagib pravca odnosno promjenu potencijala u odnosu na promjenu koncentracije barijevih iona.

Međutim, određeni nagibi pravaca poslužili su kao primarni faktor za donošenje odluke koje membrane pokazuju dobar odziv (da je nagib što bliži teoretskom Nernstovom od 29,1 mV za dvovalentne ione), odnosno na koje membrane je bilo smisleno dodati nanočestice u svrhu poboljšanja odziva, odnosno na koje dodati različite masene omjere nanočestica magnetita.

Također je uočeno da nema razlike u odzivu za membrane koje su sintetizirane iz taloženih soli (M7-5,6,7,8) i koje su sintetizirane od komercijalnih soli (M7-1,2,3,4).

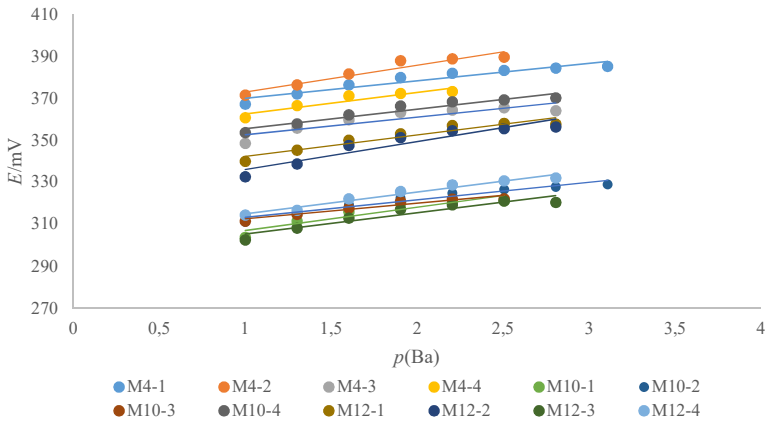
Rezultati za potenciometrijsko određivanje barijevih iona elektrodama sastava $BaSO_4$:PTFE = 1:2 tablica 3.3. nisu prikazani jer su membrane zbog odsutnosti Ag_2S pucale kao i membrane bez prisutnosti teflona što ukazuje i potvrđuje na veliku važnost prisutnosti i ove komponente kao građevne jedinice u membrani [32,45] koja se izrađuje na ovaj način.

4.1.2. Odziv pripremljene ISE na Ba^{2+} ione u ovisnosti o masenom udjelu nanočestica magnetita

S obzirom na prethodno prikazane rezultate kako je rečeno priredile su se membrane s različitim masenim udjelima nanočestica magnetita.

Eksperimentalni podaci koji su dobiveni ionsko-selektivnom elektrodom sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 primjenom različitih masenih omjera laboratorijsko sintetiziranih nanočestica magnetita $w(Fe_3O_4)$ = 0,25 %, - 1,0 % u otopini barijeva nitrata u perklornoj kiselini pri pH = 1,00 i pH = 2,00 te u acetatnom puferu pri pH = 4,00 i pH = 5,00 prikazani su na slikama 4.6. – 4.8.

Za membrane koje su pokazale odziv u tablici 4.3. prikazani su izračunati pripadajući nagibi pravaca s korelacijskim faktorima.



Membrana	$BaSO_4$:Ag_2S:PTFE	$w(Fe_3O_4)$/%
M4-1,2,3,4	1:1:2	0,25
M10-1,2,3,4	1:1:2	0,75
M12-1,2,3,4	1:1:2	1,0

Slika 4.6. Grafički prikaz odziva sulfatne ionsko-selektivne membrane na barijeve ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima $w(Fe_3O_4)$ = 0,25 %, $w(Fe_3O_4)$ = 0,75 %, $w(Fe_3O_4)$ = 1,0 % pri pH = 1

Pri pH = 1 membrane s masenim omjerom magnetita $w(Fe_3O_4)$ = 0,25 % s nešto nižim od prijašnjeg ispitivanog ($w(Fe_3O_4)$ = 0,5 %) pokazale su promjenu potencijala koja se kretala od 8,34 – 12,75 mV po dekadi uz korelacijske faktore od R^2 = 0,7889 – 0,9228 uz vrijeme odziva oko 6,6 minuta.

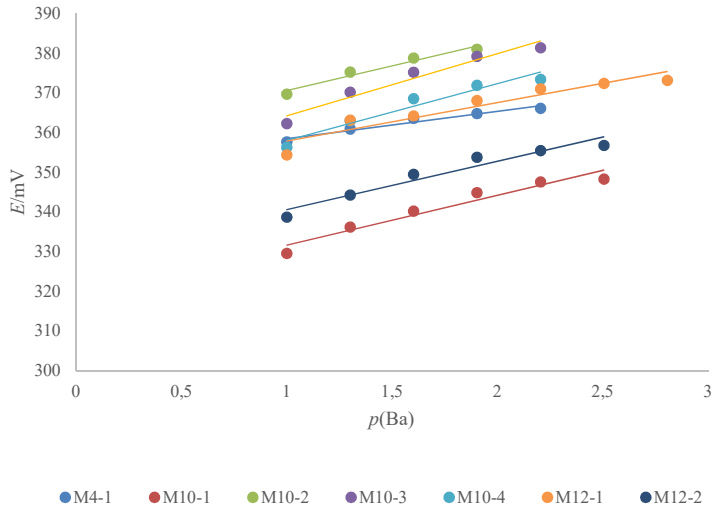
Membrane s .većim omjerom magnetita (u usporedbi s $w(Fe_3O_4)$ = 0,5 %) s masenim udjelom od 0,75 % imele su nagib pravca koji se kretao od 7,45 – 11,11 mV po dekadi uz korelacijske faktore koji se kretao od 0,8638 – 0,9476 što ukazuje na nešto bolju linearnost u odnosu na membrane s masenim udjelom magnetita od 0,25 %.

Kod membrana s masenim udjelom magnetita od 1,0 % promjena potencijala kretala se od 10,18 – 13,25 mV dek^{-1} s pripadajućim korelacijskim faktorima od R^2 = 0,8885 – 0,9669 iz čega se vidi da ove membrane imaju nešto bolji nagib pravca i linearnost. Vrijeme odziva kretalo se od 2,2 -4,3 minute.

Međutim možemo primijetiti da povećanje udjela magnetita nije nešto značajno utjecalo na poboljšanje odziva membrane odnosno nagiba pravaca već se povećava koncentracijsko područje rada membrane.

Za membranu M4-1 s masenim udjelom $w(Fe_3O_4)$ = 0,25 % područje linearnosti kretalo se od $1{,}39 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}, za membranu M10-2 s masenim udjelom $w(Fe_3O_4)$ = 0,75 % područje linearnosti kretalo se od $7{,}12 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} za deset jedinica više uz granicu detekcije GD = $4{,}03 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1}. S daljnjim povećanjem udjela magnetita u membrani koncentracijsko područje rada pada pa tako membrana M12-4 ima odziv u području od $5{,}24 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}.

Podatci za izračunate pripadajuće nagibe pravaca i korelacijske faktore prikazani su u tablici 4.3.

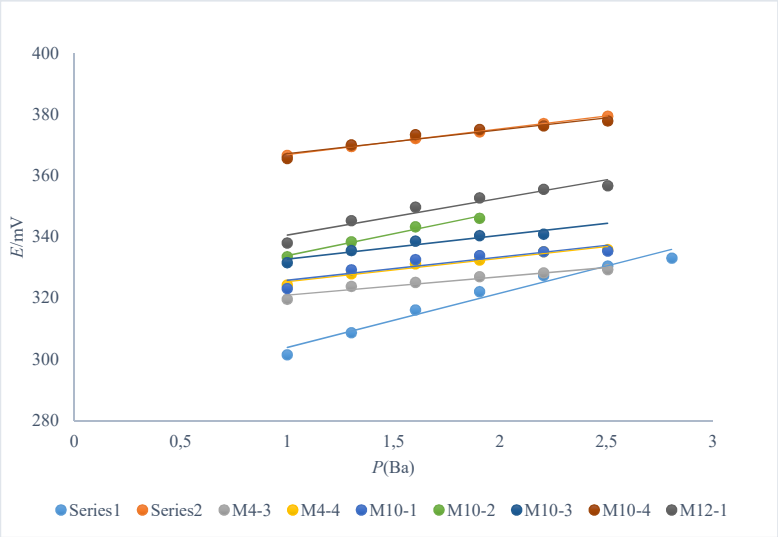


Membrana	**$BaSO_4$:Ag_2S:PTFE**	**w(Fe_3O_4)/%**
M4- 1	1:1:2	0,25
M10-1,2,3,4	1:1:2	0,75
M12-1,2	1:1:2	1,0

Slika 4.7. Grafički prikaz odziva sulfatno ionsko-selektivne membrane na barijeve ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima $w(Fe_3O_4)$ = 0,25 %, $w(Fe_3O_4)$ = 0,75 %, $w(Fe_3O_4)$ = 1,0 % pri pH = 2

Pri pH = 2 najveći broj odziva promjene potencijala imale su membrane sastava magnetita od $w(Fe_3O_4)$ = 0,75 %. Zabilježene promjene potencijala kretale su se od 12,42 – 15,68 mV dek^{-1} uz korelacijske faktore od R^2 = 0,9411 -0,9599 što je nešto bolje u smislu nagiba pravaca kao i linearnost u odnosu na prikazane rezultate istih membrana pri pH = 1. Vrijeme odziva kretalo se od 3,1 – 5,2 minute.

Membrane M12 s udjelom magnetita $w(Fe_3O_4)$ = 1,0 % kao ni membrane M4 s udjelom magnetita $w(Fe_3O_4)$ = 0,25 % nisu pokazale značajnije promjene.



Membrana	$BaSO_4$:Ag_2S:PTFE	w(Fe_3O_4)/%	pH
M4-1,2,3,4	1:1:2	0,25	5
M10-1,2,3,4	1:1:2	0,75	5
M12-1	1:1:2	1	4

Slika 4.8. Grafički prikaz odziva sulfatne ionsko-selektivne membrane na barijeve ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima *w*(Fe_3O_4) = 0,25 %, *w*(Fe_3O_4) = 0,75 %, *w*(Fe_3O_4) = 1,0 % pri pH = 4 i pH = 5

Povećavanjem pH vrijednosti na pH = 4, opada broj odziva membrana te samo membrana M12-1 s masenim udjelom magnetita od 1 % ima promjenu potencijala od 14,08 mV dek^{-1} s korelacijskim faktorom 0,9330 s vremenom odziva od 4,8 minute..

Pri pH = 5 ponovno se javljaju odzivi membrana M4 s masenim udjelom magnetita od 0,25 % čija se promjena potencijala kretala od 7,62 – 17,72 mV dek^{-1} uz korelacijske faktore 0,9340-0,9981 te odzivi membrana M10 uz promjenu potencijala od 7,64 – 14,18 mV po dekadi i korelacijske faktore od 0,8342 – 0,9857 što je nešto lošije od odziva na pH = 2.

Na slikama 4.6. - 4.8. na kojima je prikazana promjena potencijala s promjenom koncentracije barijevih iona u otopini barijeva nitrata možemo vidjeti da povećavanjem pH opada broj membrana s odzivima bez obzira na različiti udio nanočestica magnetita, ali se pri istim pH vrijednostima uz veći udio nanočestica magnetita u membrani povećava koncentracijsko područje odziva .

Najveći broj odziva promjene potencijala imala je elektroda oznake M10 s masenim udjelom magnetita od $w(Fe_3O_4)$ = 0,75 %, dok je elektroda M12 s masenim udjelom magnetita $w(Fe_3O_4)$ = 1,0 % imala najmanji broj odziva kroz široko pH područje od pH = 1 – 5.

Tablica 4.3. Prikaz nagiba pravca i korelacijskog faktora za odzive ionsko-selektivne membrane sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 na barijeve ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima $w(Fe_3O_4)$ = 0,25 %, $w(Fe_3O_4)$ = 0,75 %, $w(Fe_3O_4)$ = 1,0 % pri pH = 1, 2, 4 i 5

Membrana	pH = 1		pH = 2		pH = 4		pH = 5	
	Nagib pravca /mV dek^{-1}	R^2	Nagib pravca /mV dek^{-1}	R^2	Nagib pravca /mV dek^{-1}	R^2	Nagib pravca /mV dek^{-1}	R^2
M4-1	8,336	0,9148	7,973	0,9648	-	-	17,725	0,9680
M4-2	12,756	0,9228	-	-	-	-	8,504	0,9981
M4-3	8,376	0,7889	-	-	-	-	6,776	0,9349
M4-4	10,232	0,8801	-	-	-	-	7,621	0,9739
M7-1	16,859	0,91241	-	-	12,267	0,97710	13,324	0,7855
M7-2	16,776	0,9927		-	-	-	-	-
M7-3	24,815	0,7847	-	-	-	-	-	-
M7-5	28,635	0,9821	-	-	-	-	-	-
M7-6	7.973	0,6267	27,318	0,9685	15,645	0,9684	-	-
M7-7	41,923	0,8857	21,24	0,9495	11,898	0,9274	-	-
M10-1	11,114	0,8638	14,849	0,9429	-	-	7,640	0,8342
M10-1	8,368	0,9476	12,424	0,9599	-	-	14,185	0,9857
M10-1	7,451	0,9256	15,679	0,9521	-	-	9,799	0,9857
M10-1	9,313	0,9239	14,317	0,9411	-	-	7,764	0,9319
M12-1	10,203	0,9119	9,704	0,8996	14,085	0,9330	-	-
M12-2	13,252	0,8885	12,424	0,9599	-	-	-	-
M12-3	10,179	0,8959	-	-	-	-	-	-
M12-4	10,393	0,9669	-	-	-	-	-	-

Zabilježene promjene potencijala za novopripremljene membrane M4 s masenim omjerom magnetita od 0,25 % pri pH = 1 (slika 4.6. i tablica 4.3.) kretale su se od 8,34 do 12,75 mV dek^{-1} uz korelacijske faktore R^2 od 0,7889 do 0,9228 s vremenom odziva od 3 – 6 minuta.. Membrane istog sastava s masenim udjelom magnetita od 0,25 %, pri pH = 5 imale su nagib pravca od 6,78 do 17,25 mV po dekadi uz korelacijske faktore od 0,9349-0,9981 s vremenom odziva u prosjeku od 9 minuta..

Membrane M-10 sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 uz dodatak masenog udjela magnetita od 0,75 % pokazale su promjenu potencijala pri pH=1 od 7,45 do 11,11 mV dek^{-1} uz korelacijske faktore od 0,8638 do 0,9239 uz vrijeme odziva oko 2 minute. Pri pH = 2 ove iste membrane imale su nagib pravca od 12,42 do 15,68 mV dek^{-1} uz korelacijske faktore 0,9411 – 0,9599 i vrijeme odziva oko 4 minute, a pri pH = 5 nagibi pravaca im se kretao od 7,64-14,18 mV dek^{-1} uz korelacijske faktore od 0,8342 – 0,9857 i uz vrijeme odziva od oko 5 minuta.

Možemo vidjeti da povećanjem udjela nanočestica magnetita ima pozitivniji učinak na odziv promjene potencijala membrana kao i što povećavanjem pH vrijednosti ima učinak na bolju linearnost i povećanje koncentracijskog područja unutar istog pH područja. Za membranu M4-1 s masenim udjelom $w(Fe_3O_4)$ = 0,25 % područje linearnosti kretalo se od $1{,}39\cdot10^{-2}$ - $1\cdot10^{-2}$ mol L^{-1}, dok se za membranu M10-2 s masenim udjelom $w(Fe_3O_4)$ = 0,75 % područje linearnosti kretalo od $7{,}12\cdot10^{-3}$ - $1\cdot10^{-2}$ za

Iz slika 4.1. – 4.8 te prema tablici 4.3. vidljivo je da su membrana oznake M7 s dodatkom magnetita u masenom omjeru 0,5 % pokazale najbolje odzive promjene potencijala za dvovalentne ione od svih membrana pri pH =1. Od njih membrana M7-5 imala je odziv najbliži teorijskoj Nernstovoj vrijednosti s promjenom potencijala od 28,63 mV po dekadi s koeficijentom korelacije R^2 = 0,9821 i granicom kvantifikacije $7{,}53\cdot10^{-2}$ mol L^{-1} .Općenito su membrane s masenim udjelom magnetita od $w(Fe_3O_4)$ = 0,5 % i $w(Fe_3O_4)$ = 0,75 % prikazale bolje rezultate promjene potencijala u odnosu na ostale isprobane i prikazane elektrode .

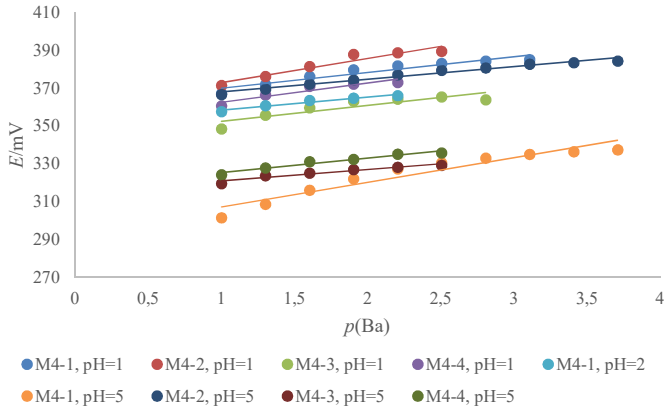
Eksperimentalno dobiveni odzivi ovisnosti potencijala o koncentraciji barijevih kationa za prikazane membrane kao i najvažnije karakteristike ovih senzora analizirane su metodom linearne regresije i funkcijom LINEST (Microsoft Excel).

Jedna od važnijih karakteristika potenciometrijskih senzora je granica kvantifikacije i granica detekcije. Granica kvantifikacije ili određivanja (GK) predstavlja najmanju

koncentraciju analizirane tvari koja se može kvantitativno odrediti, a granica detekcije ili dokazivanja (GD) predstavlja najmanju koncentraciju koja se ne može kvantificirati, ali se može detektirati.

Granica kvantifikacije i granica određivanja su određene grafički. Budući da je razlika potencijala za niske koncentracije sulfatnih iona za dvije koncentracije dobivene slijednim razrjeđivanjem u rasponu od 1 do 2 mV, može se smatrati da je potencijal konstanta. U sljedećem koraku se kroz ove točke provuče pravac čija je jednadžba y = *E* te se ekstrapolira do sjecišta s pravcem koji prolazi kroz točke u koncentracijskom području gdje je prihvatljiv odziv membrane.

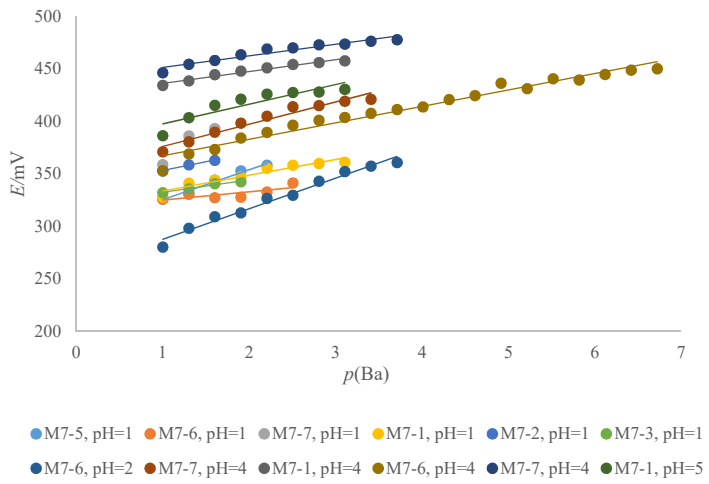
Zbog bolje vidljivosti promjene potencijala pri promjeni koncentracije barijevih iona u odnosu na povećanje masenog udjela nanočestica prikazani su idući grafovi (slike 4.9. – 4.12.).



Slika 4.9. Grafički prikaz odziva sulfatno ionsko-selektivne membrane na barijeve ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima $w(Fe_3O_4)$= 0,25 % pri različitim pH vrijednostima

U ovom grafičkom prikazu za membrane s masenim udjelom nanočestica magnetita od $w(Fe_3O_4)$= 0,25 % najveći broj odziva promjene potencijale imale su pri pH = 1 i pH = 5.

Pri pH = 1 nagibi krivulja promjene potencijala u ovisnosti o koncentraciji barijevih iona kretali su se od 8,33 – 12,76 mV dek^{-1} dok su se povećavanjem pH na pH = 5 poboljšali nagibi krivulja koji su se kretali od 6,78 – 17,72 mV dek^{-1}. Ističu se krivulje membrane M4-1 koja je imala nagib pravca od 17,72 mV po dekadi uz korelacijski faktor od R^2 = 0,9680 i M4-2 uz nagib krivulje od 8,504 mV po dekadi uz korelacijski faktor R^2 = 0,9981 pri pH =5. Povećanjem pH na pH = 5 došlo je do poboljšanja linearnosti kao i koncentracijskog područja rada. Kod Membrane M4-1 s masenim udjelom $w(Fe_3O_4)$ = 0,25 % područje linearnosti pri pH = 1 kretalo se od 1,39·10^{-2} - 1·10^{-2} mol L^{-1} dok se pri pH = 5 znatno proširilo na 2,37·10^{-3} - 1·10^{-2}



Slika 4.10. Grafički prikaz odziva sulfatno ionsko-selektivne membrane na barijeve ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima $w(Fe_3O_4)$= 0,5 % pri različitim pH vrijednostima

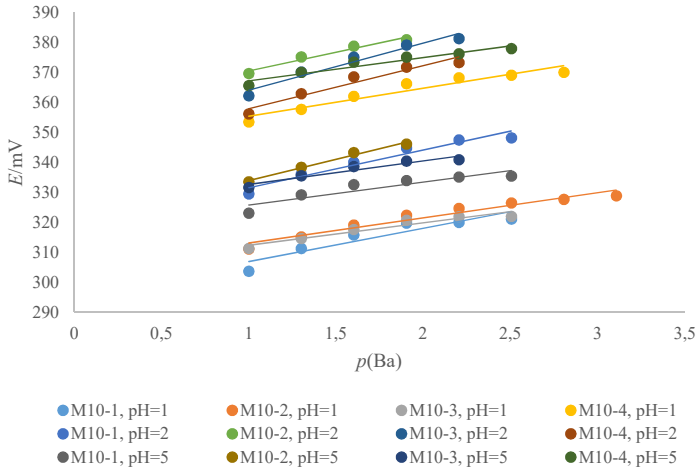
Membrane s povećanim masenim udjelom magnetita od $w(Fe_3O_4)$= 0,5 % imale su veći broj odziva promjene potencijala s boljim nagibima pravaca kroz cijelo pH područje u eksperimentu s nanočesticama magnetita pri potenciometrijskom određivanju barijevih iona.

Pri pH = 1 isticala se membrana M7-5 kod koje je zabilježena promjena potencijala iznosila 28,63 mV po dekadi uz korelacijski faktor od 0,9821 koja je vrlo blizu teoretskog Nernstovog nagiba potencijala za dvovalentne ione. Membrana M7-3 pokazala je nagib pravca

od 24,81 mV po dekadi. Pri pH = 2 membrana M7-6 imala je promjenu potencijala od 27,32 i korelacijski faktor od 0,9685.

Povećavanjem pH vrijednosti opada broj odziva membrana kao i nagibi pravaca koji su se pri pH = 4 za membrane s 0,5% magnetita kretale od 11,90 – 15,64 mV dek^{-1} s korelacijskim faktorima u rasponu od 0,9274 – 0,97710. Pri pH = 5 samo je membrana M7-1 imala odziv s nagibom pravca od 12,32mV po dekadi i korelacijskim faktorom 0,7855.

Ponovno možemo vidjeti da povećanjem pH vrijednosti uz isti maseni udio nanočestica magnetita u ovom slučaju do pH = 4 povećava se koncentracijsko područje rada pa se tako ističe membrana M7-6 pri pH =4 s odzivom promjene potencijala u koncentracijskom području od $5{,}08 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}.



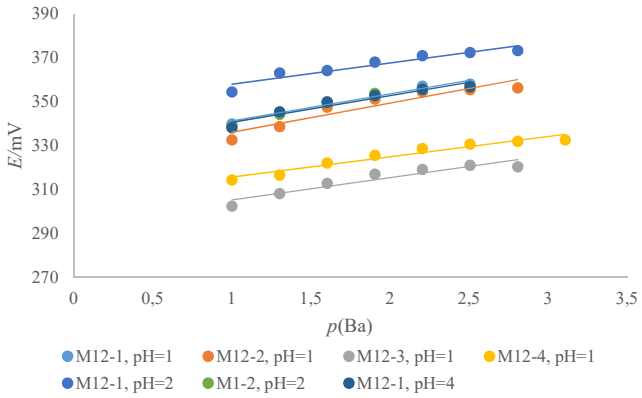
Slika 4.11. Grafički prikaz odziva sulfatno ionsko-selektivne membrane na barijeve ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima $w(Fe_3O_4)$= 0,75 % pri različitim pH vrijednostima

Membrane s masenim omjerom magnetita od $w(Fe_3O_4)$= 0,75 % imale su velik broj odziva promjene potencijala pri pH = 1, pH =2 i pH =5 dok nisu pokazale nikakav odziv pri pH = 4.

Pri pH = 1 nagibi pravaca su se kretali od 7,45 – 11,11 mV dek^{-1} s korelacijskim faktorima od 0,8638 – 0,9476, pri pH = 2 nagibi pravaca su iznosili od 12,424 – 15,679mV dek^{-}

[1] s korelacijskim faktorima od R^2 = 0,9411 – 0,9599, a pri pH = 5 nagibi pravaca su se kretali od 7,76 – 14,18 mV dek^{-1} uz korelacijske faktore R^2 = 0,8342 -0,9857.

Iz spomenutih podataka koji su također prikazani u tablici 4.3. može se uočiti kako su najbolji rezultati nagiba pravaca za ovaj udio nanočestica magnetita od 0,75% zabilježeni pri pH = 2 . Također ove membrane su kroz cijelo pH područje imale dobru linearnost iako se nisu isticale s povećanjem koncentracijskog područja rada kao prethodne membrane.



Slika 4.12. Grafički prikaz odziva sulfatno ionsko-selektivne membrane na barijeve ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima $w(Fe_3O_4)$ = 0,8 % pri različitim pH vrijednostima

Membrane s masenim omjerom magnetita od $w(Fe_3O_4)$= 0,8 % imale su najslabiji broj odziva kao i nagibe pravaca.

Pri pH = 1 promjena potencijala je iznosila od 10,18 – 13,25 mV po dekadi uz korelacijske faktore od 0,8885 – 0,9669, pri pH = 2 nagib krivulje iznosio je 9,70 – 12,42 mV po dekadi uz R^2 = 0,9330 – 0,9599, a pri pH =4 samo je membrana M12-1 imala nagib krivulje od 14,08 mV po dekadi uz korelacijski faktor od 0,9330. Iz dobivenih podataka vidi se neznatno poboljšao nagib krivulje povećavajući pH.

Također je vidljivo da se ni nagibi krivulja kao ni linearnost ništa znatno ne poboljšavaju u odnosu na prethodne membrane s masenim udjelom magnetita od od 0,5 % i 0,75%.

Općenito najbolje rezultate imale su membrane s masenim udjelom magnetita od $w(Fe_3O_4)$ = 0,5% magnetita i $w(Fe_3O_4)$ = 0,75% magnetita kod kojih je vidljivo da se

povećavanjem masenog udjela nanočestica u membrani povećava broj odziva te se povećavanjem pH vrijednosti poboljšava linearnost i proširuje koncentracijsko područje rada.

Iz svih do sada eksperimentalno dobivenih podataka nažalost možemo zaključiti da nijedna do sada laboratorijski pripravljena membrana za potenciometrijsko određivanje barijevih iona sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 uz različiti dodatak nanočestica magnetita $w(Fe_3O_4)$ = 0,25 – 1 %, hematita $w(\alpha\text{-}Fe_2O_3)$ = 0,5 % i mješavine aluminijeva oksida $w(Al_2O_3)$ = 0,25 % i cinkova oksida w(ZnO) = 0,25 % nije pokazala osjetljivost na promjenu koncentracije barijevih iona u otopini barijeva nitrata.

Međutim rezultati su dali dobre naznake za potenciometrijsko određivanje sulfatnih iona. Što više podatci daju naslutiti da proširenjem masenog udjela nanočestica u membrani i pH područja mogli bi dati dobre rezultate za potenciometrijsko određivanje sulfatnih iona s naglaskom unutar masenog udjela magnetita od 0,5 -0,7%.

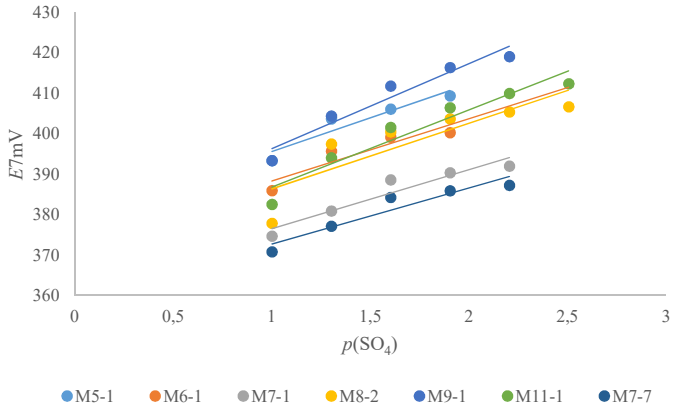
Do sada rezultate koje smo dobili za potenciometrijsko određivanje barijevih iona možemo objasniti pozitivnim nabojem Nernstovog difuzijskog sloja koji nastaje od željezovih kationa oslobođenih otapanjem željezova oksida u kiselom mediju što ide u prilog za nastavak eksperimenta pri potenciometrijskom određivanju sulfatnih iona.

Zbog gore navedenog, u nastavku ovog rada pristupilo se potenciometrijskom testiranju membrana na koncentracijsku promjenu sulfatnih iona u otopini bezvodnog natrijeva sulfata uz određene ideje o proširenju masenog udjela magnetita u membranama i proširenje pH područja.

4.1.3. Odziv pripremljene ISE na SO_4^{2-} ione u ovisnosti o pH

U nastavku su prikazani eksperimentalni rezultati odziva ionsko-selektivnih elektroda laboratorijske izrade sastava membrane $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima $w(Fe_3O_4)$ = 0,25 – 1,0 % (tablica 3.3.) na sulfatne ione u perklornoj kiselini pri pH = 2, pH = 1 i acetatnom puferu pri pH = 3, pH = 4, pH = 5.

Dobiveni odzivi ovisnosti potencijala o koncentraciji sulfatnih iona na različitim pH vrijednostima navedenima gore prikazani su na slikama 4.13. – 4.16..



Membrana	$BaSO_4$:Ag_2S:PTFE	$w(Fe_3O_4)$/%
M5-1	1:1:2	0,3
M6-1	1:1:2	0,4
M7-1,7	1:1:2	0,5
M8-2	1:1:2	0,6
M9-1	1:1:2	0,7
M11-1	1:1:2	0,8

Slika 4.13. Grafički prikaz odziva sulfatno ionsko-selektivne membrane na sulfatne ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima $w(Fe_3O_4)$ = 0,3 - 0,8 % pri pH = 2

Iako se iz prikazanih rezultata (tablica 4.3.) očekivalo da će membrane oznake M7 s masenim omjerom magnetita od 0,5 % dati odziv promjene potencijala na sulfatne ione pri pH = 1 ipak je samo membrana M7-7 dala loš odziv, a ostale uopće nisu, pa podatci nisu ni prikazani. Također ni membrane s masenim udjelom od 0,5 % hematita i smjesom aluminijeva oksida $w(Al_2O_3)$ =0,25 % i cinkova oksida $w(ZnO)$=0,25 % nisu dale dobre odzive kroz široko pH područje od pH = 1 - 5 pa podatci nisu ni prikazani.

Pri pH = 2 (slika 4.13. i tablica 4.4.) možemo vidjeti da membrane nisu imale dobar odziv bez obzira na maseni udio nanočestica magnetita koji se kretao od $w(Fe_3O_4)$ = 0,3 – 0,8 %. Membrana M5-1 s masenim udjelom magnetita od 0,3 % imala je nagib pravca od 16,74 mV dek^{-1} uz korelacijski faktor 0,8874 slično kao i membrana M6-1 s 0,4 % masenog udjela magnetita čiji je nagib pravca iznosio 15,41 mV dek^{-1} uz korelacijski faktor 0,8486. Vrijeme odziva za membranu M5-1 iznosilo je 20,3 minute dok je za M6-1 iznosilo 15,6 minuta.

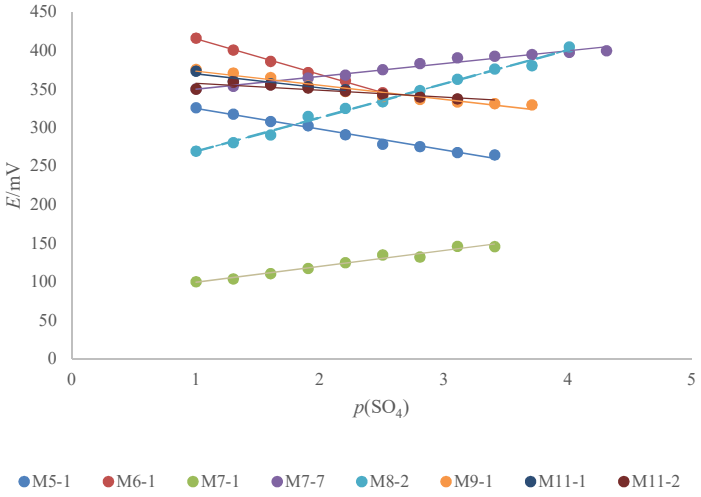
Membrane oznake M7 s 0,5 % masenog udjela magnetita za koje se očekivalo da će imati bolji odziv promjene potencijala na sulfatne ione s obzirom na membranu M7-5 koja je pokazala promjenu potencijala u odnosu na koncentraciju barijevih iona od 28,63 mV po dekadi s koeficijentom korelacije R^2 = 0,9821 u jako kiselom mediju, pri pH = 2 imale su nagib krivulje od 13,85 – 14,65 mV po dekadi kao i membrana M8-2 s 0,6 % udjela magnetita koja je imala nagib krivulje od 16,22 mV po dekadi. Međutim za razliku od membrane M8-2, membrane oznake M7-1 i M7-7 imale su nešto bolju linearnost čiji se koeficijent korelacije R^2 kretao od 0,9009 – 0,9109. Vrijeme odziva za M7 membrane kretalo se oko 13 minuta dok je za membranu M8-2 iznosilo 4,5 minuta.

Malo bolji odziv promjene potencijala u odnosu na koncentraciju sulfatnih iona dala je membrana M9-1 s masenim udjelom magnetita od 0,7 % s nagibom pravca od 21,06 mV dek^{-1} uz korelacijski faktor 0,9367 i membrana M11-1 s masenim udjelom od 0,8 % magnetita s nagibom pravca od 19,13 mV dek^{-1} s korelacijskim faktorom R^2 = 0,9253. Vrijeme odziva kretalo se od 6,2 do 7,7 minuta.

Prema već spomenutom radu [49] pri prisutnosti nanočestica željezova oksida (Fe_xO_y) u jako kiselom mediju dolazi do stvaranja hidronijevih iona (H_3O^+) iz perklorne kiseline ($HClO_4$) koji sa željezovim oksidom tvore komplekse $FeCl^{2+}$ i $FeCl_2^{2+}$ i čini membranu pozitivno nabijenom, to ovdje nije slučaj. Možemo zaključiti da je do dovoljno pozitivnog

naboja membrane pridonio i sam sastav membrane za određivanje klorida koji je sadržavao srebrov klorid AgCl kao i sastav nanočestica željezova oksida.

U našem slučaju. očito je da membrana ima pozitivan naboj od Nernstovog difuzijskog sloja koji nastaje od željezovih kationa oslobođenih otapanjem željezova oksida odnosno magnetita u kiselom mediju, ali treba pronaći dobar omjer udjela nanočestica magnetita i pH područje da bi membrana bila dovoljno pozitivna kako bi privukla hidrofilne ione sulfata iz otopine natrijeva sulfata.



Membrana	**$BaSO_4$:Ag_2S:PTFE**	***w*(Fe_3O_4)/%**
M5-1	1:1:2	0,3
M6-1	1:1:2	0,4
M7-1,7	1:1:2	0,5
M8-2	1:1:2	0,6
M9-1	1:1:2	0,7
M11-1,2	1:1:2	0,8

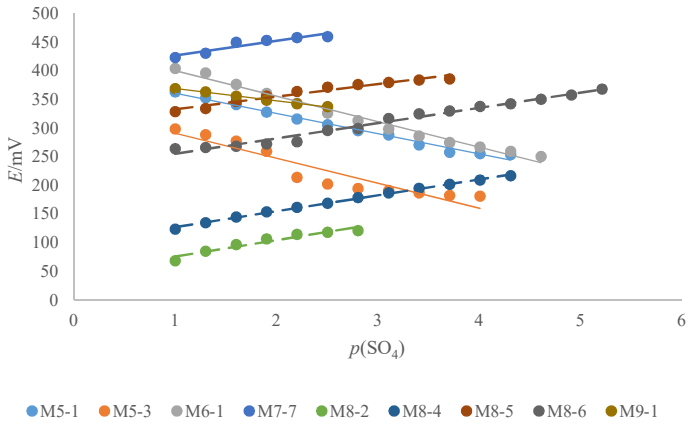
Slika 4.14. Grafički prikaz odziva sulfatno ionsko-selektivne membrane na sulfatne ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima *w*(Fe_3O_4) = 0,3 - 0,8 % pri pH = 3

U acetatnom puferu pri pH = 3 nagibi krivulja se znatno mijenjaju. Membrane oznake

M5-1 s masenim udjelom magnetita od 0,3 %, M6-1 s masenim udjelom od 0,4 % magnetita, M9-1 s masenim udjelom magnetita od 0,7 % te M11-1 i M11-2 s masenim udjelom magnetita od 0,8 % ne pokazuju dobre odzive već su promijenile i smjer nagiba pravca. Samo su membrane M7 i M8 zadržale smjer nagiba pravca.

Za razliku od pH = 2 , sada membrane M7 s 0,5 % magnetita u acetatnom puferu pri pH = 3, imaju bolju promjenu potencijala prema promjeni koncentracije sulfatnimh iona. Membrana M7-7 pokazala je promjenu potencijala od 16,60 mV po dekadi, dok je membrana M7-1 pokazala nešto bolju promjenu potencijala od 20,54 mV po dekadi dok su im korelacijski faktori R^2 bili slični od 0,9713 – 0,9717. Vrijeme odziva im se kretao oko 6 minuta.

Membrana M8-2 izmjerila je promjenu potencijala od 43,83 mV dek^{-1} uz korelacijski faktor R^2 = 0,9925 uz nešto šire koncentracijsko područje odziva od $1{,}90 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} od ostalih membrana. Vrijeme odziva iznosilo je 6,3 minute.



Membrana	**$BaSO_4$:Ag_2S:PTFE**	***w*(Fe_3O_4)/%**
M5-1,3	1:1:2	0,3
M6-1	1:1:2	0,4
M7-7	1:1:2	0,5
M8-2,4,5,6	1:1:2	0,6
M9-1	1:1:2	0,7

Slika 4.15. Grafički prikaz odziva sulfatno ionsko-selektivne membrane na sulfatne ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima *w*(Fe_3O_4) = 0,3 - 0,8 % pri pH = 4

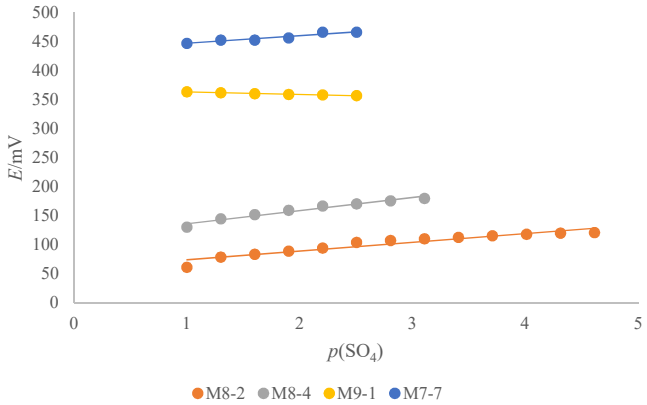
Pri pH = 4 iz prikazanih grafičkih podataka za razliku od onih na pH = 3 (slika 4.15.) možemo vidjeti da se javlja veći broj odziva membrana na promjenu koncentracije sulfatnih iona. I dalje su loši odzivi za membrane s masenim udjelom magnetita od $w(Fe_3O_4)$ = 0,3, 0,4, 0,7 i 0,8 %. Membrana s 0,5 % magnetita M7-7 pokazala je nagib krivulje od 25,48 mV dek^{-1} s lošijom linearnosti uz korelacijski faktor od R^2 = 0,8906 uz vrijeme odziva od 4,2 minute..

Ipak membrane M8 i to njih četiri M8-2, M8-4, M8-5, M8-6 sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 obogaćene nanočesticama magnetita u masenom omjeru od 0,6 % pokazale su dobar linearan odziv promjene potencijala u odnosu na promjenu koncentracije sulfatnih iona s nagibom krivulje od 22,01 – 28,65 mV po dekadi uz korelacijske faktore R^2 od 0,9800 do 0,9978 (tablica 4.3).

M8-2 membrana izmjerila je promjenu potencijala na sulfatne ione od 28,65 mV po dekadi uz korelacijski faktor R^2 = 0,9332. Membrana M8-4 izmjerila je promjenu potencijala od 28,48 mV po dekadi uz korelacijski faktor R^2 = 0,9978. Membrana M8-5 pokazala je promjenu potencijala od 22,01 mV dek^{-1} s korelacijskim faktorom od 0,9566, te membrana M8-6 koja je pokazala promjenu potencijala od 26,68 mV dek^{-1} s korelacijskim faktorom od 0,9800. Vrijeme odziva za ove membrane kretalo se od 3,6 – 3,9 minuta.

Membrana M8-2 pokazala je linearnost unutar $2{,}45\cdot10^{-2}$ – $1{,}00\cdot10^{-2}$ mol L^{-1} koncentracijskog područja s granicom detekcije od $6{,}84\cdot10^{-4}$ mol L^{-1}. Membrana M8-4 pokazala je nagib pravca od 28,48mV uz najbolju linearnost u koncentracijskom području od $4{,}88\cdot10^{-5}$ - $1{,}00\cdot10^{-2}$ mol L^{-1} uz granicu detekcije od $4{,}40\cdot10^{-5}$ mol L^{-1}. Membrana M8-5 koja je imala najlošiji nagib krivulje pokazala je linearnost u području od $1{,}10\cdot10^{-3}$ - $1{,}00\cdot10^{-2}$ mol L^{-1} s granicom detekcije od $1{,}16\cdot10$-4 mol L^{-1}·dok je membrana M8-6 imala najnižu granicu detekcije koja je iznosila $4{,}46\cdot10^{-6}$ mol L^{-1}, a koncentracijsko područje se kretalo od $1{,}52\cdot10^{-5}$ - $1{,}00\cdot10^{-2}$ mol L^{-1} ipak je imala lošiji nagib i linearnost u odnosu na najbolju elektrodu M8-4.

Možemo reći da smo našli dobar omjer nanočestica od $w(Fe_3O_4)$ = 0,6 % magnetita u membrani pri pH = 4 koje su dale dovoljno pozitivan naboj membrani da bi privukla hidrofilne sulfatne ione. Odnosno da smo pronašli odgovarajuću iosko-selektivnu elektrodu za potenciometrijsko određivanje sulfata membranskog sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 uz 0,6 % nanočestica magnetita pri pH = 4.



Membrana	$BaSO_4$:Ag_2S:PTFE	$w(Fe_3O_4)$/%
M7-7	1:1:2	0,5
M8-2,4	1:1:2	0,6
M9-1	1:1:2	0,7

Slika 4.16. Grafički prikaz odziva sulfatno ionsko-selektivne membrane na sulfatne ioneobogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima $w(Fe_3O_4)$ = 0,3 - 0,8 %, pri pH = 5

Pri pH = 5 znatno se smanjio broj membrana koje su imale odziv na promjenu koncentracije sulfatnih iona. Samo su membrane s masenim udjelom nanočestica od 0,5 % magnetita i 0,6 % magnetita davale odziv s lošim nagibom krivulje.

Membrana M7-7 imala je nagib krivulje od 13,19 mV po dekadi uz korelacijski faktor od 0,9199, dok su membrane M8 imale nagib krivulje koji se kretao od 15,08– 22,43 mV dek^{-1} uz pripadajuće korelacijske faktore od 0,9113 – 0,9612 (tablica 4.2.). Vidimo da je došlo do lošijeg nagiba pravca kao i linearnosti pravaca. Membrana M8-2 imala je vrijeme odziva od 6,9 minuta.

Smatramo kako povećavanje pH vrijednosti veće od pH =4 dovodi do toga da kationi željeza reagiraju s hidroksid ionima i tvore teško topljiv željezov hidroksid ili bolje rečeno željezov oksid hidroksid kompleks. Ovaj talog blokira aktivna mjesta na membrani što uzrokuje gubitak njenog odziva.

Zato i smatramo da je došlo do opadanja broja odziva membrana pri pH = 5 kao i razlog

zašto nismo testirali membrane na pH veće od pH = 5.

Svi izračunati nagibi pravaca uz pripadajuće korelacijske faktore za prikazane membrane pri zadanim pH nalaze se u idućoj tablici 4.4..

Tablica 4.4. Prikaz nagiba pravca i korelacijskog faktora za odzive ionsko-selektivne membrane sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 na sulfatne ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima $w(Fe_3O_4)$=0,3 - 0,7 % pri pH = 2 - 5

Membrana	pH = 2		pH = 3		pH = 4		pH = 5	
	Nagib pravca /mV dek^{-1}	R^2	Nagib pravca /mV dek^{-1}	R^2	Nagib pravca /mV dek^{-1}	R^2	Nagib pravca /mV dek^{-1}	R^2
M5-1	16,743	0,8874						
M5-2			-26,797	0,9835	-35,345	0,9875		
M5-3					-43,469	0,8842		
M6-1	15,414	0,8486	-46,270	0,9975	-44,569	0,9845		
M7-1	14,650	0,9109	20,541	0,9713				
M7-7	13,852	0,9009	16,600	0,9717	25,484	0,8906	13,193	0,9199
M8-2	16,221	0,7305	43,828	0,9925	28,652	0,9332	15,082	0,9113
M8-4					28,476	0,9978	22,431	0,9612
M8-5					22,009	0,9566		
M8-6					26,676	0,9800		
M9-1	21,061	0,9367	-18,303	0,9505	-21,384	0,9968	-4,423	0,9907
M11-1	19,134	0,9253	-18,271	0,8971				
M11-2			-8,926	0,7594				

Iz prikazanih odziva ovisnosti potencijala o koncentraciji sulfatnih iona u otopini bezvodnog natrijeva sulfata u odnosu na pH vrijednosti na slikama 4.13. – 4.16. uočava se opadanje broja senzora koje su imali odziv na promjenu koncentracije sulfatnih iona, međutim povećava se broj senzora koji su imali dobar linearan odziv na sulfatne ione. Odnosno kako i maseni udio nanočestica ima veliku ulogu na sam odziv membrane.

Prema tablici 4.3. koja prikazuje nagibe pravaca i korelacijske faktore membrana prema promjeni koncentracije barijevih iona M7-1 membrana s nagibom krivulje 28,64 mV dek^{-1} i korelacijskim faktorom iznosa 0,9821 dala je naslutiti da bi membrane M7 (tablica 3.3.) istog sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 uz dodatak nanočestica $w(Fe_3O_4)$ = 0,5 % pri pH = 1 mogle dati linearan odziv na sulfatne ione. Međutim niti jedna membrana pri pH = 1 osim M7-7 s nagibom pravca 8,8506 mV dek^{-1} i korelacijskim faktorom 0,6511 nije dala odziv prema sulfatnim ionima pa rezultati nisu ni prikazani.

Iz tablice 4.4. i slika 4.13.- 4.16. vidljivo je da membrane sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 uz dodatak nanočestica w(Fe_3O_4) = 0,5 % nemaju dobar odziv u kiselom mediju pa tako ni pri pH = 2. Membrane M7-1 s nagibom krivulje 14,650 mV dek^{-1} i korelacijskim faktorom 0,9109 i M9-1 s nagibom krivulje 21,061 mV dek^{-1} i korelacijskim faktorom 0,9367 daju naslutiti da bi se unutar omjera w(Fe_3O_4) = 0,5 - 0,7 % dodanih nanočestica magnetita mogla pronaći odgovarajuća membrana.

Povećavanjem pH na vrijednost pH = 3 poboljšava se odziv membrana s masenim udjelom nanočestica w(Fe_3O_4) = 0,5 %. Najbolji odziv imala je pripravljena M7-1 membrana s nagibom pravca od 20,541 mV po dekadi uz korelacijski faktor 0,9713 u koncentracijskom području $1{,}74\cdot10^{-3}$ – $1{,}00\cdot10^{-1}$ mol L^{-1}, granicom detekcije $2{,}49\cdot10^{-4}$ mol $L.^{-1}$

Pri pH = 3 javlja se i odziv membrane M8-2 s masenim udjelom nanočestica w(Fe_3O_4) = 0,6 % čiji nagib pravca iznosi 43,828 mV po dekadi s korelacijskim faktorom 0,9925.

Nagibi pravaca i odzivi membrana u odnosu na promjenu koncentracije sulfatni iona na pH = 4 znatno se mijenjaju. Pripravljena M7-7 membrana s masenim udjelom nanočestica w(Fe_3O_4) = 0,5 %. je jedina imala odziv s nagibom pravca 25,484 mV po dekadi i korelacijskim faktorom 0,8906.

Membrane M8-2, M8-4, M8-5 i M8-6 sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 uz dodatak nanočestica w(Fe_3O_4) = 0,6 % pri pH = 4 imale su traženi linearan odziv na promjenu koncentracije sulfatnih iona. Odnosno možemo reći da smo pronašli odgovarajuću ionsko-selektivnu membranu za potenciometrijsko određivanje sulfatnih iona uz dodatak od 0,6% nanočestica magnetita pri pH = 4. U tablici 4.3. u nastavku prikazane su karakteristike membrana koje su imale najbolji odziv pri pH = 4.

Dobiveni odzivi ovisnosti potencijala o koncentraciji sulfatnih iona analizirani su korištenjem metode linearne regresije i funkcije LINEST (Microsoft Excel). Granica kvantifikacije ili određivanja (GK), predstavlja najmanju koncentraciju analita koja se može kvantitativno odrediti, a granica detekcije ili dokazivanja (GD), predstavlja najmanju moguću koncentraciju analita koja se može detektirati, ali ne i kvantitativno odrediti.

Tablica 4.5. Prikaz karakteristika membrana M8-2, M8-4, M8-5 i M8-6 koje su imale najbolji odziv na sulfatne ione u acetatnom puferu pri pH = 4

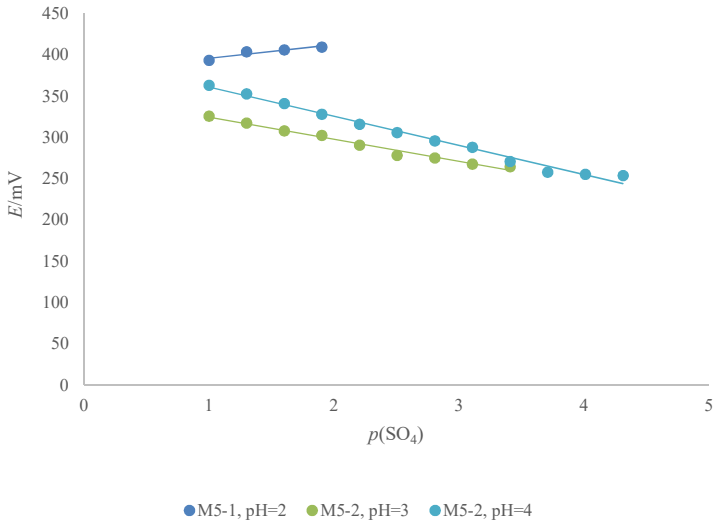
Oznaka membrane	Linearno dinamičko područje /mol L^{-1}	Granica detekcije /mol L^{-1}	Granica kvantifikacije /mol L^{-1}	Nagib pravca /mV dek^{-1}	Koeficijent korelacije R^2
M8-2	$2{,}45\cdot10^{-2}$ – $1{,}00\cdot10^{-2}$	$6{,}84\cdot10^{-4}$	$2{,}45\cdot10^{-2}$	28,652	0,9332
M8-4	$4{,}88\cdot10^{-5}$ - $1{,}00\cdot10^{-2}$	$4{,}40\cdot10^{-5}$	$4{,}88\cdot10^{-5}$	28,476	0,9978
M8-6	$1{,}52\cdot10^{-5}$ - $1{,}00\cdot10^{-2}$	$4{,}46\cdot10^{-6}$	$1{,}52\cdot10^{-5}$	26,676	0,9800

Iz tablice 4.5. i slike 4.15. vidljivo je da membrana laboratorijske pripreme M8-4 ima najbolji odziv na sulfatne ione u kiselom mediju acetatnog pufera pri pH = 4 s linearnim odzivom u koncentracijskom području $4{,}88\cdot10^{-5}$ - $1{,}00\cdot10^{-2}$ mol L^{-1}, granicom dokazivanja od $4{,}40\cdot10^{-5}$ mol L^{-1} s nagibom pravca od 28,476 mV po dekadi i koeficijentom korelacije 0,9978. Membrana M8-4 sastoji se od $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE u masenom omjeru 1:1:2 uz dodatak $w(Fe_2O_3)$ = 0,6 %, a životni vijek membrane bio je 2 mjeseca.

Na idućim grafovima prikazane su membrane (tablica 4.3.) u odnosu na maseni udio nanočestica magnetita $w(Fe_2O_3)$ = 0,3 %, $w(Fe_2O_3)$= 0,4 %, $w(Fe_2O_3)$ = 0,5 %, $w(Fe_2O_3)$ =0,6 %, $w(Fe_2O_3)$ = 0,7 %, $w(Fe_2O_3)$ = 0,8 % .

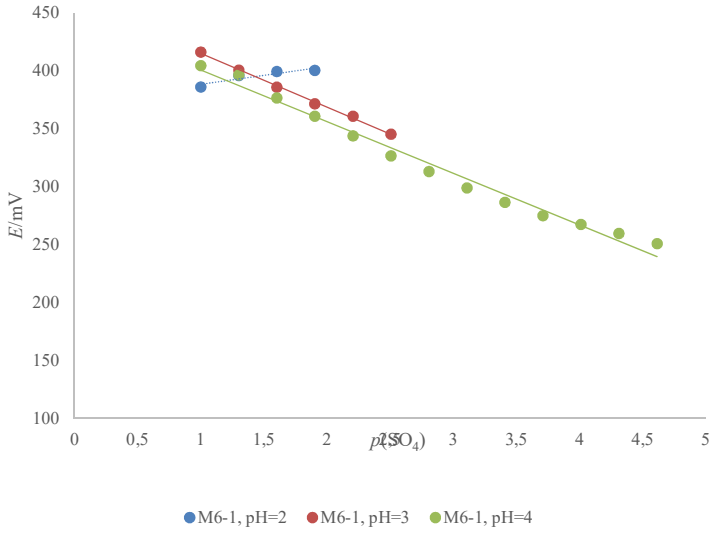
4.1.4. Odziv pripremljene ISE na SO_4^{2-} ione u ovisnosti o masenom udjelu nanočestica magnetita

Na slikama 4.17. – 4.22. prikazani su odzivi potencijala sulfatno selektivne membrane na sulfatnie ione sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE u masenom omjeru 1:1:2 uz dodatak različitih masenih udjela magnetita $w(Fe_2O_3)$=0,3 – 0,8 % kako bi se lakše vidjele promjne koje su ujecale na odziv elektrode u odnosu na udio nanočestica u membrani.



Slika 4.17. Grafički prikaz odziva sulfatno ionsko-selektivne membrane na sulfatne ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima $w(Fe_3O_4)$= 0,3 % pri različitim pH vrijednostima

Membrane s masenim omjerom nanočestica magnetita od 0,3 % imale su loš odziv s promjenom potencijala na koncentraciju sulfatnih iona. Samo je membrana M5-1 pokazala promjenu potencijala od 16,74 mV po dekadi s korelacijskim faktorom od R^2 = 0,8874 pri pH = 2 u kratkom koncentracijskom području. Povećavanjem pH, membrane su promijenile smjer nagiba pravaca pa je tako membrana M5-2 pri pH = 3 imala nagib pravca od -26,80mV dek^{-1} , a pri pH = 4 od -35,34 mV dek^{-1}.



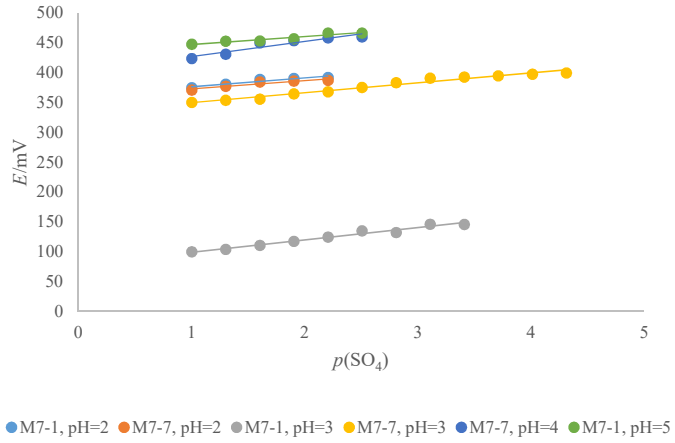
Slika 4.18. Grafički prikaz odziva sulfatno ionsko- elektivne membrane na sulfatne ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima $w(Fe_3O_4)$ = 0,4 % pri različitim pH vrijednostima

Membrane s masenim omjerom magnetita od 0,4% također nisu imale dobre odzive promjene potencijala u odnosu na promjenu koncentracije sulfatnih iona. Ove membrane imale su slične odzive kao i prethodne membrane (slika 4.17.) s masenim udjelom magnetita od 0,3 %. Jedino je membrana M6-1 pokazala odziv promjene potencijala od 15,41 mV dek^{-1} uz korelacijski faktor R^2 = 0,8486 pri pH = 2 u vrlo kratkom koncentracijskom području dok su pri pH = 3 i pH = 4 promijenile smjer. Membrana M6-1 pri pH =3 pokazala je promjenu potencijala od -46,27 mV po dekadi dok je pri pH = 4 imala promjenu potencijala od - -44,57 mV po dekadi.

Iz slika 4.17. i 4.18. možemo vidjeti kako elektrode s membranama koje su obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima od 0,3 % i 0,4 % jedino imaju odziv na sulfatne ione pri pH = 2 iako s lošim nagibima krivulja i u kratkom koncentracijskom području. Za M5-1 nagib krivulje je iznosio 16,74 mV po dekadi dok je za M6-1 nagib krivulje iznosio 15.41 mV po dekadi.

Podatci za prikazane nagibe pravaca i korelacijske faktore nalaze se u tablici 4.4..

Povećavanjem pH vrijednosti na pH = 3 i pH = 4 ove elektrode s masenim udjelom od 0,3 % i 0,4 % magnetita u membrani nisu imale značajan odziv prema promjeni koncentracije sulfatnih iona, ali su imale bolju linearnost s korelacijskim faktorima od 0,9845 – 0,9975.



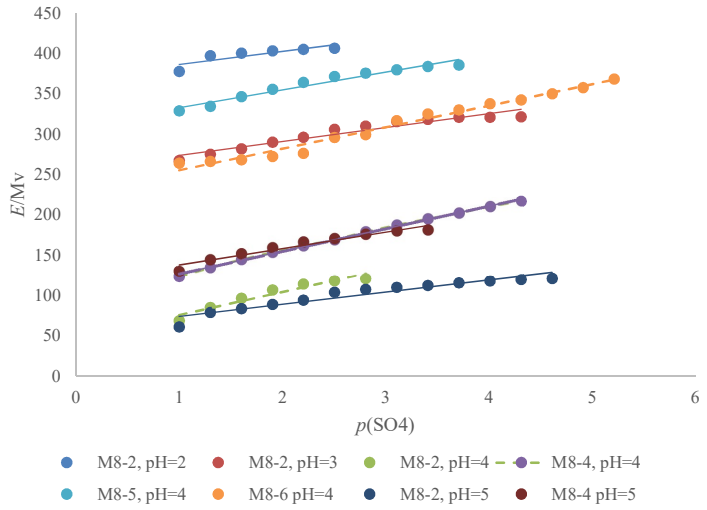
Slika 4.19. Grafički prikaz odziva sulfatno ionsko-selektivne membrane na sulfatne ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima $w(Fe_3O_4)$ = 0,5 % pri različitim pH vrijednostima

Od prikazanih membrana (slika 4.19.) s masenim udjelom magnetita od 0,5 % najviše se očekivalo u smislu linearne promjene potencijala u odnosu na promjenu koncentracije sulfatnih iona jer su pokazale loš odziv na barijeve ione s nagibom krivulje od 28,63 mV po dekadi uz korelacijski faktor od 0,9821 (M7-5) što je blizu teoretskom Nernstovom nagibu od 29,1mV za dvovalentne ione (tablica 4.3.).

Ove membrane su imale nagib krivulja koji se kretao od 13,85 – 20,54 mV po dekadi pri pH = 2 i pH = 3. Nešto bolji nagib krivulje je bio pri pH = 4 u iznosu od 25,48 mV dek^{-1}, međutim ponovno lošiji pri pH = 5 u iznosu od 13,19 mV dek^{-1} dok u protivnom ove membrane nisu davale nikakav odziv na barijeve ione pri ovim pH vrijednostima (tablica 4.1 i tablica 4.3.)

Pri pH = 3 najbolja je linearnost s korelacijskim faktorima od 0,9713 -0,9717 te i najšire koncentracijsko područje odziva. Za membranu M7-1 s promjenom potencijala od 20,54 mV

dek^{-1} koncentracijsko područje iznosilo je od $1{,}74 \cdot 10^{-3}$ – $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ mol L^{-1}, a za membranu M7-7 s promjenom potencijala od 16,60 mV dek^{-1} koncentracijsko područje rada kretalo se od $1{,}69 \cdot 10^{-4}$ – $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ mol L^{-1}



Slika 4.20. Grafički prikaz odziva sulfatno ionsko-selektivne membrane na sulfatne ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima $w(Fe_3O_4)$ = 0,6 % pri različitim pH vrijednostima

Sa slike 4.20. možemo vidjeti da su membrane oznake M8 koje sadrže 0,6 % masenog udjela nanočestica magnetita imale odziv kroz široko područje pH vrijednosti.

Na pH = 2 nagib pravca iznosio je 16,22 mV po dekadi uz korelacijski faktor R^2 = 0,7305. Na pH =3 došlo je do veće promjene u nagibu pravca koji je iznosio 43,83 mV dek^{-1} uz korelacijski faktor 0,9925. Pri pH = 5 nagibi pravaca imali su vrijednost od 15,08 – 22,43 mV po dekadi uz R^2 = 0,9113 – 0,9612. Vidimo da se povećanjem pH vrijednosti do pH = 4 poboljšava nagib pravca kao i linearnost odziva. Nakon pH = 4 opada nagib pravca, ali relativno dobra linearnost ostaje.

Međutim ove ionsko-selektivne membrane na sulfatne ione obogaćene s 0,6 % nanočestica magnetita oznake M8 imale su najbliži nagib pravca teoretskoj vrijednosti Nernstovog nagiba pravca za dvovalentne ione (29,1 mV) odnosno traženu linearnu promjenu

potencijala u odnosu na koncentracijsku promjenu sulfatnih iona pri pH = 4. Čak četiri membrane M8-2, M8-4, M8-5, M8-6 imale su dobar odziv promjene potencijala, a najbolje su imale vrijednost nagiba krivulje od 26,68 – 28,65 mV po dekadi uz korelacijske faktore R^2 = 0,9800 – 0,9978 (tablica 4.3. i slika 4.20.).

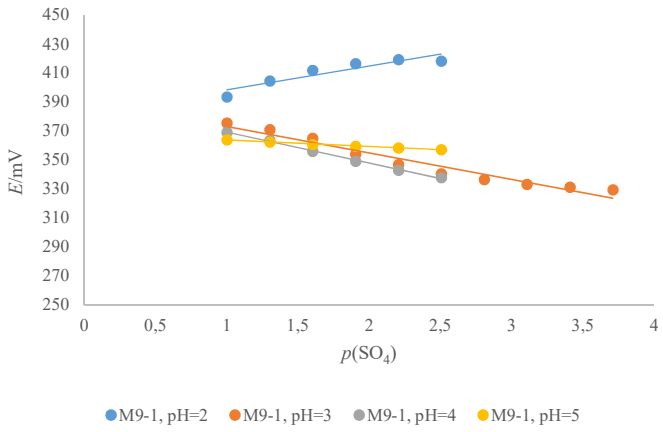
Membrana M8-4 sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE u masenom omjeru 1:1:2 uz dodatak masenog udjela magnetita $w(Fe_2O_3)$ = 0,6 % ima najbolji odziv promjene potencijala u odnosu na promjenu koncentracije sulfatnih iona s nagibom pravca od 28,5 mV po dekadi uz korelacijski faktor R^2 = 0,9978 s linearnim odzivom unutar područja od $4{,}88 \cdot 10^{-5}$ do $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} uz granicu detekcije od $4{,}40 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} (tablica 4.5.).

Povećavanjem pH na pH = 5 kao što je već rečeno opada nagib pravca promjene potencijala za dvovalentne ione pa za M8-4 iznosi 22,42mV po dekadi uz korelacijski faktor 0,9612 ,a linearno koncentracijsko područje kretalo se od $2{,}62 \cdot 10^{-3}$ - $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}.

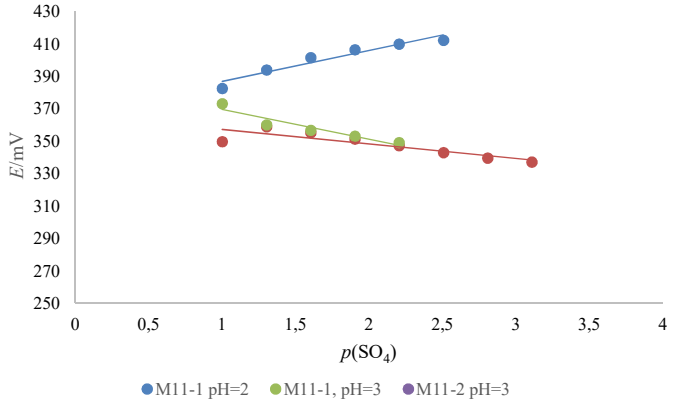
Možemo reći da smo pri pH = 4 pronašlli traženu ion-selektinu membranu za određivanje sulfatnih iona koja ima dobru selektivnost prema sulfatnim ionima u odnosu na barijeve ione za područje od pH = 1 – 5.

Vidimo da se povećavanjem masenog udjela nanočestica magnetita poboljšao odziv promjene potencijala prema sulfatnim ionima do značajnog udjela od 0,6 % magnetita kao i poećanjem pH da se povećavala linearnost do značajnog rezultata pri pH =4.

U nastavku slike 4.21. i 4.22. prikazuju membrane s masenim postotkom magnetita od 0,7 % i 0,8 %. Vidljivo je da nema membrana s dobrim nagibom krivulje koji bi ukazivao na njihovu reakciju sa sulfatnim ionima iz otopine.



Slika 4.21. Grafički prikaz odziva sulfatno ionsko-selektivne membrane na sulfatne ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima $w(Fe_3O_4)$ = 0,7 % pri različitim pH vrijednostima



Slika 4.22. Grafički prikaz odziva sulfatno ionsko-selektivne membrane na sulfatne ione obogaćene nanočesticama magnetita u masenim omjerima $w(Fe_3O_4)$ = 0,8 % pri različitim pH vrijednostim

Membrane s masenim udjelom magnetita od 0,7 % oznake M9 nisu pokazale značajan odziv prema sulfatnim ionima. Samo je membrana M9-1 pri pH = 2 imala promjenu potencijala od 21,06 uz korelacijski faktor od R^2 = 0,9367. U pH području od pH = 3 -5 nisu iale dobar nagib pravca prema promjeni koncentracije sulfatnih iona već su promjenile i smjer kretanja (slika 4.21).

Za membrane oznake M11 s masenim udjelom magnetita od 0,8 % samo je membrana oznake M11-1 imala nagib pravca od 21,06 mV uz korelacijski faktor od 0,9253 pri pH =2, dok je već pri pH = 3 promjenila smjer,a pri pH = 4 i 5 uopće nje imala odziv.

Iz slika 4.17. - 4.22. vidljivo je da dodatak nanočestica ima veliki utjecaj na selektivnost odziva membrana na sulfatne ione. Povećavanjem masenog postotka nanočestica magnetita od $w(Fe_3O_4)$ = 0,3- 0,6 % imao je pozitivan utjecaj jer se povećao broj membrana s dobrim odzivima na promjenu koncentracije sulfatnih iona u otopini, te na linearnost i proširenje koncentracijskog područja.

Naime samo membrane sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 s $w(Fe_3O_4)$ = 0,6 % imale su dobar linearan odziv prema koncentraciji sulfatnih iona. Najbolji odziv imale su membrane M8-2, M8-4 i M8-6. Iako je membrana M8-2 imala nagib krivulje od 28,652, ipak je imala i nešto lošiji korelacijski faktor R^2 = 0,9332 i kraće koncentracijsko područje rada od $2{,}45 \cdot 10^{-2}$ do $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}. Membrana M8-4 s nagibom krivulje od 28,476 mV po dekadi i koeficijentom korelacije 0,9978 u koncentracijskom području od $4{,}88 \cdot 10^{-5}$ do $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} imala je najbolji odziv prema koncentraciji sulfatnih iona što se dobro slaže s teoretskim Nernstovim nagibom za dvovalentne ione te se pristupilo njenoj karakterizaciji (slika 4.20. i 4.23.).

4.1.5. Karakterizacija membrane M8-4

Za karakterizaciju elektrode M8-4 koja ima sastav omjera $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 uz dodatak nanočestica magnetita u masenom udjelu od $w(Fe_3O_4)$ = 0,6 % određena je ponovljivost mjerenja.

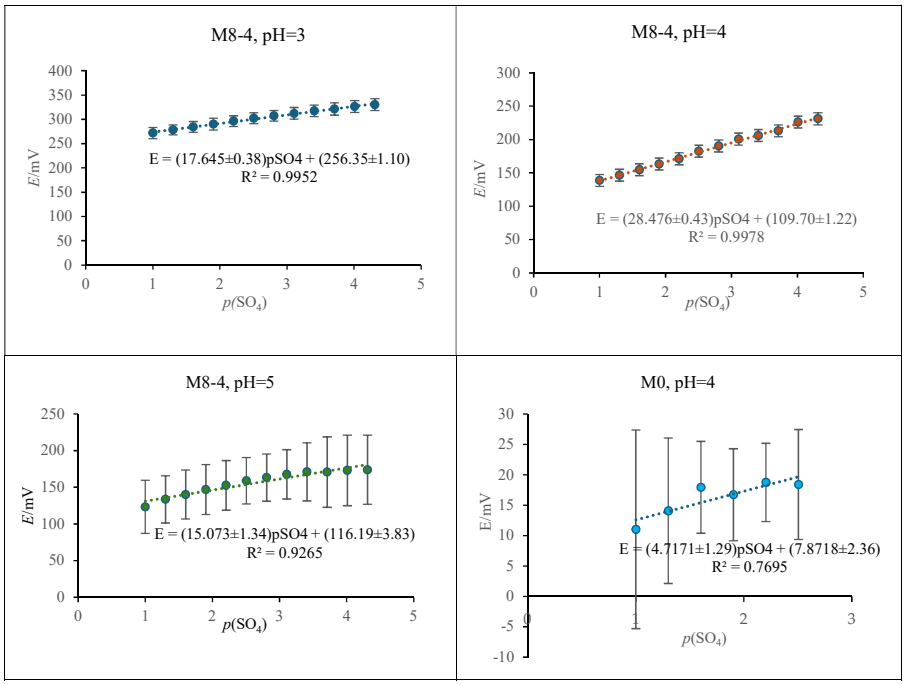
Ponovljivost mjerenja membrane M8-4 napravljena je u pet ponavljanja za pH područje od pH = 3 - 5. Dobiveni eksperimentalni podaci prikazani su na slici 4.23. Prikazani grafovi su dobiveni korištenjem linearne regresije u programu Microsoft Excell.

Linije trenda dobivene su na temelju srednjih vrijednosti promjene potencijala iz pet neovisnih mjerenja za membranu M8-4 na pH =3, pH = 4 i pH = 5. dok trake pogreške „eng. *error bar*" predstavlja odgovarajuće standardne devijacije iz istih mjerenja. Za referentu membranu M0 koja ima isti sastav udjela $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2, ali bez prisustva nanočestica napravljeno mjerenje od također pet ponavljanja na pH = 4.

Iz ponovljivosti rada elektrode s membranom M8-4 (slika 4.23.) pri pH = 3, pH = 4, pH= 5 i usporedbom s membranom M0 koja ne sadrži nanočestice može se zaključiti da prisutnost nanočestica magnetita ima pozitivan učinak na rad membrane. Membrana M0 koja ne sadrži nanočestice magnetita pokazala je prilično slab odgovor na sulfatne ione.

Također je vidljivo da pri pH = 3 nije dobar odziv na sulfatne ione iako rezultati odziva imaju dobru ponovljivost, dok kod pH = 5 odziv se još više pogoršava kao i ponovljivost rezultata odziva prema sulfatnim ionima.

Povećavanjem masenog udjela nanočestica na $w(Fe_3O_4)$ = 0,7 - 0,8 % (slika 4.17. i 4.18.) nije imalo pozitivnog utjecaja odnosno opada broj odziva na sulfatne ione i linearan odziv membrana s nagibom krivulje od 28,476 mV dek^{-1} na 19,13 mV dek^{-1}.



Slika 4.23. Grafički prikaz odziva sulfatno ionsko-selektivne membrane M8 - 4 i obogaćene nanočesticama magnetita u masenom omjeru $w(Fe_3O_4)$ = 0,6 % pri pH = 3 ,pH = 4, pH = 5 i referentne membrane M0 na sulfatne ione pri pH = 4

Selektivnost je također jedna od važnih karakteristika ionsko-selektivnih elektroda koja nam govori o mogućnosti određivanja koncentracije primarnog iona u prisustvu iona koji mogu utjecati na odziv signala.

Ispitivanje selektivnosti provedeno je upotrebom *„Match potential method"* odnosno metodom miješanih otopina (MPM), [125], [126] predloženom prema IUPAC. Metoda se sastoji od dva koraka.

U prvom koraku, u referentnu otopinu c_A sulfatnih iona $c(SO_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1} je dodan određeni volumen sulfatnih iona čime se postigla povećana željena koncentracija c_A' sulfatnih iona $c(SO_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} te je zabilježena promjena potencijala (ΔE_1).

U drugom koraku u referentnu otopinu je dodana 0,1 mol L^{-1} otopina interferirajućeg iona sve dok se vrijednost potencijala nije promijenila kao i u prvom koraku (ΔE_2), odnosno dok nije bilo $\Delta E_1 = \Delta E_2$. Koncentracija dodanog referenta iznosi c_B. Iz dobivenih vrijednosti

koncentracija, izračunat je koeficijent selektivnosti prema jednadžbi (4.1):

$$K_{AB}^{pot} = \frac{c_A^{/} - c_A}{c_B} \qquad (4.1)$$

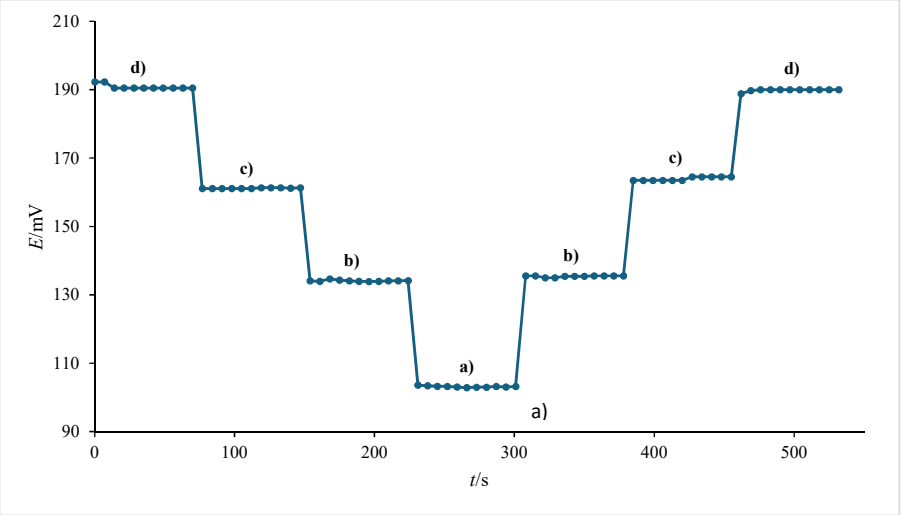
Rezultati ispitivanja selektivnosti na određene katione i anione prikazani su u idućoj tablici 4.6.

Tablica 4.6. Koeficijenti selektivnosti određeni MPM metodom za ionsko-selektivnu membranu M8-4

Interferent B	koeficijent selektivnosti $\log K_{A,B}^{pot}$
PO_4^{3-}	-3,48
CO_3^{2-}	-3,54
Mg^{2+}	-3,40
Ca^{2+}	-3,37
Sr^{2+}	-3,36
Pb^{2+}	-3,25

Što je koeficijent selektivnosti negativniji to membrana može tolerirati veću koncentraciju interferirajućeg iona u otopini. Iz tablice 4.6. je vidljivo prema koeficijentima selektivnosti da najmanji utjecaj imaju koncentracije magnezijevih i karbonatnih iona na sulfatnu ionsko-selektivnu membranu M8-4. Ostali koeficijenti selektivnosti za odabrane interferirajuće ione također su niski te indiciraju visoku selektivnost membrane M8-4 na sulfatne ione.

Reverzibilnost elektrode također je jedna od važnih karakteristika ion-selektivnih elektroda kao i vrijeme odziva posebno za analitičke primjene jer različiti uvjeti kao miješanje, ionska jakost, sastav i koncentracija ispitivanih otopina mogu utjecati na eksperimentalno vrijeme odziva elektrode. Na slici 4.24. prikazana je reverzibilnost ionsko-selektivne elektrode M8 - 4 za koncentracije sulfatnih iona od $1 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} do $1 \cdot 10^{-5}$mol L^{-1}.



Slika 4.24. Grafički prikaz reverzibilnosti za ionsko-selektivnu elektrodu M8-4 pri različitim kocentracijama sulfatnog iona : a) $1 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}, b) $1 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}, c) $1 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1}, d) $1 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} $1 \cdot 10^{-2}$

Eksperiment je proveden tako što su se pripremile četiri otopine sulfatnih iona koncentracije $1 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}, $1 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}, $1 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1}, $1 \cdot 10^{-5}$mol L^{-1}. Elektroda M8-2 je prvo uronjena u najkoncentriraniju otopinu i u pravilnim vremenskim razmacima praćena je promjena potencijala. Elektroda se ispire destiliranom vodom i uranja u sljedeću koncentraciju sulfatnih iona u nizu i ponavlja mjerenje. Nakon najrazrjeđenije otopine sulfatnih iona $1 \cdot 10^{-5}$mol L^{-}proces se ponavlja u obrnutom smjeru.

Iz prikaza krivulje ovisnosti potencijala o vremenu (slika 4.24.) vidljivo je da M8-4 membrana ima nešto brži odziv u smjeru povećanja koncentracije sulfata u odnosu na smjer smanjenja koncentracije.

Stacionarni potencijal se brže postizao za veće koncentracije i iznosio je oko 21 sekundu, a kod nižih koncentracija trebalo je oko 1 minutu.

Iz reverzibilnosti elektrode (isti postupak u suprotnom smjeru) bilo je vidljivo da su vrijednosti potencijala neznatno niže kada se izvodi niz iz niže koncentracije prema višoj koncentraciji. Odnosno za koncentraciju sulfata $1 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1} promjena potencijala je iznosila 161,3mV dek^{-1} kada je niz izvođen iz niže koncentracije prema višoj, dok je na toj istoj koncentraciji promjena potencijala iznosila 168,7mV dek^{-1} kada je niz izvođen u obrnutom

Commented [K4]: Ovo nije vidljivo iz grafa – možda da je brži odziv u smjeru povećanja koncentracije u odnosu na smjer smanjenja koncentracije?
Svakako predlažem da opišete kako ste ta vremena odredili

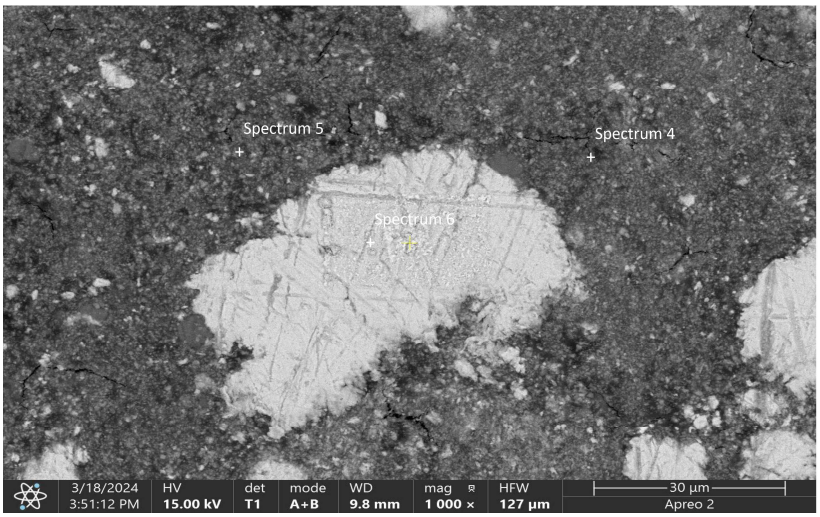
Commented [K5]: Izrazite kvantitativno

smjeru.

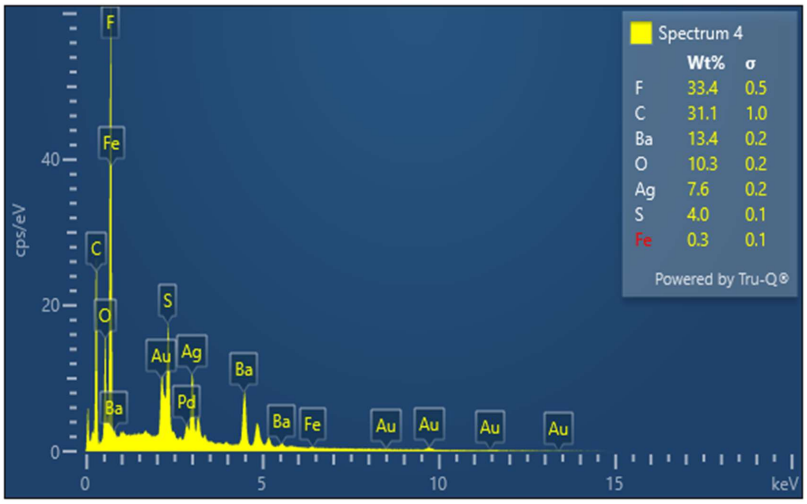
Rezultati su pokazali da su potenciometrijski odgovori elektrode reverzibilni i da naša nova sulfatna ionsko-selektivna elektroda laboratorijske izrade M8-4 ima dobru reproducibilnost.

Membrana M8-4 koja je imala najbolji odziv analizirana je pretražnim elektronskim mikroskopom (eng. *Scanning Electron Microscope* - SEM) Na slici 4.25. prikazana je morfologija i kompozicija membrane M8-4 analizirana SEM tehnikom uz T1 detektor pri 15kV.

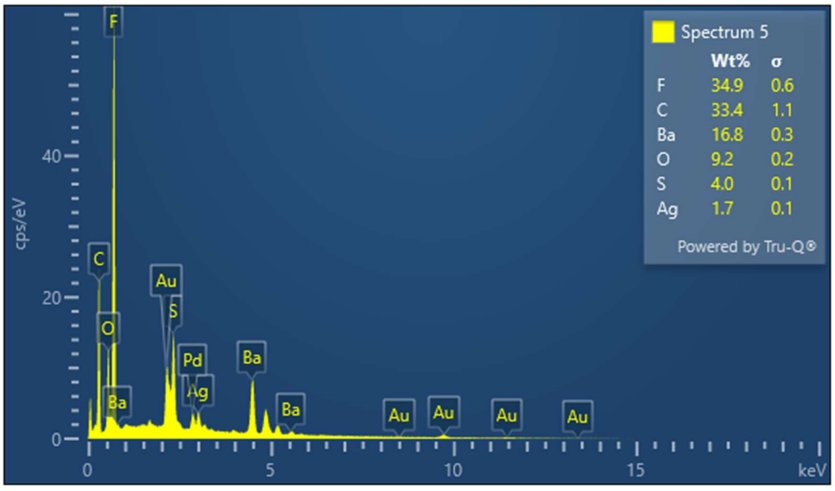
Vidljiv je jasan kontrast između različitih faza. Posebno svijetlo područje pokazuje Z-kontrast u usporedbi s crnim područjem. Analiza EDS točaka otkrila je da je bijelo područje bogato srebrom (slika 4.26.), dok je crno područje sastav barijevog sulfata, politetrafluoretilena i tragova željezova oksida (slike 4.26. i 4.248).



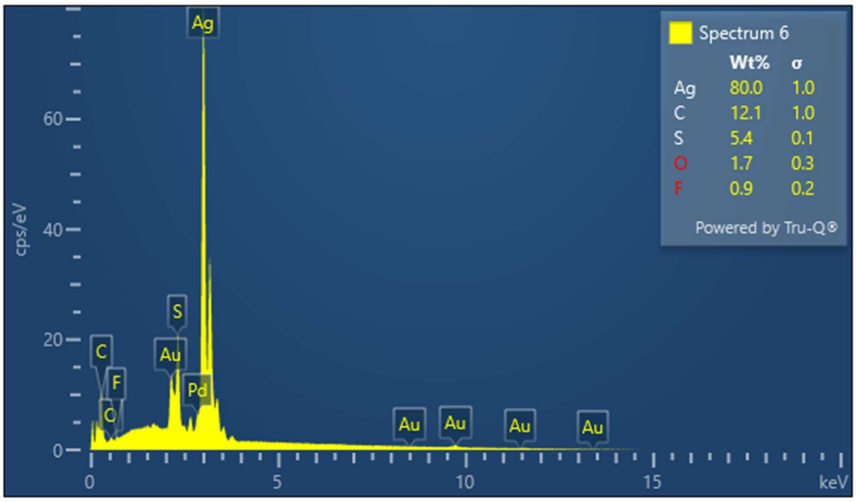
Slika 4.25. SEM snimka površine M8-4 membrane nakon korištenja uporabom T1 detektora za Z-kontrast



Slika 4.26. Prikaz spektra membranskog sastava označenom kao Spectrum 4 na slici 4.25.



Slika 4.27. Prikaz spektra membranskog sastava označenom kao Spectrum 5 na slici 4.25.



Slika 4.28. Prikaz spektra membranskog sastava označenom kao Spectrum 6 na slici 4.25.

Iz umetnutih tablica na slikama 4.26. - 4.28. vidljivo je da je membrana kemijskog sastav od floura i ugljika u atomskom omjeru 2:1, zapravo 4:2 što odgovara sastavu politetrafluoretilena koji je glavni dio membrane (oko 50 %). Prisutnost barija, kisika, srebra i sumpora pripada barijevom sulfatu odnosno srebrovom sulfidu.

Nizak sadržaj Fe može se opisati kao „iscrpljena“ membrana i gubitak odgovarajućeg odgovora na sulfat. Prema ovim dobivenim podatcima SEM - EDS-om koji se slažu s eksperimentalnim dijelom prethodno prikazanim za sulfatno ionsko-selektivnu membranu laboratorijske izvedbe M8-4 nanočestice magnetita imaju važan, snažan, selektivan i pozitivan utjecaj na odgovor membrane (slike 4.25. - 4.28.).

4.1.6. Određivanje koncentracije SO42- iona u realnom uzorku otpadne vode potenciometrijskim mjerenjem membranom M8-4 u usporedbi s ionskom kromatografijom

Potenciometrijsko određivanje koncentracije sulfatnih iona membranom M8-4 uspoređeno je s koncentracijom sulfatnih iona dobivena metodom ionske kromatografije (HIC - 20A SUPER, Shimadzu, Japan) na istom realnom uzorku otpadne vode.

Commented [K6]: U metodologiji opišite otkud je ta voda, je li uzorak nekako obrađen prije mjerenja itd.

Uzorak komunalne otpadne vode uzorkovali su uzorkivači s NZZJZ splitsko – dalmatinske županije akreditiranom metodom za 24 satno kompozitno uzorkovanje.

Uzorak je dostavljen u akreditiranom laboratoriju za otpadne vode gdje je pripremljen za daljnju analizu. Homogenizirani uzorak je zakiseljen na pH = 4 za potenciometrijsko mjerenje koncentracije sulfatnih iona elektrodom koja sadrži membranu M8-4.

Dobiveni rezultati su prikazani u tablici 4.7. sa standardnom i relativnom standardnom devijacijom.

Tablica 4.7. Određivanje koncentracije sulfatnih iona u istom realnom uzorku otpadne vode potenciometrijski membranom M8-4 i ionskom kromatografijom

Rezultati	Ionska kromatografija $[SO_4^{2-}]$/mg L^{-1}	M8-4 $[SO_4^{2-}]$/mg L^{-1}
	1440	1525
	1470	1512
	1470	1475
	1490	1463
	1370	1427
	1450	1415
	1480	
	1490	
Srednja vrijednost	1457	1469
Standardna devijacija	37.026	44.17
Relativna standardna devijacija	2.50	3.01

Iz tablice 4.7. vidimo da se rezultati određivanja koncentracije sulfata u realnom uzorku komunalne otpadne vode dobiveni potenciometrijskim mjerenjem M8-4 membranom i ionskom kromatografijom jako dobro slažu s relativnom standardnom devijacijom RSD nižom od 5.

Da bi se uopće mogli usporediti rezultati ove dvije različite metode napravljen je T - test varijance i F - test (Microsoft Excel). Ovim testovima je potvrđena mogućnost uspoređivanja rezultata koncentracije sulfatnih iona u uzorku iste otpadne vode dobivenih putem dvije različite tehnike, potenciometrijski i ionskom kromatografijom.

F - test jednakosti varijanci korišten je kako bi se utvrdilo jesu li varijance ovih dviju metoda statistički jednake, odnosno postoje li razlike [127] te koji se T – test u nastavku može kkoristiti . Podatci su prikazani u tablici 4.8.

Tablica 4.8. Reultati F - testa za usporedbu dobivenih varijanci dviju različitih tehnika, potenciometrijskom metodom membranom M8-4 i ionskom kromatografijom

	Variable 1	Variable 2
Srednja vrijednost	1469,251735	1457,438
Varijanca	1951,722457	1566,817
Broj mjerenja	6	8
df	5	7
F	1,245660789	
P (*F* ≤ *f*)	0,381108937	
F(kritična)	3,971523151	

Za nul-hipotezu F - testa uzeta je istinitost (eng. *„true“*) odnosno da su varijance uspoređenih uzoraka jednake. Podatci su pokazali da pripadaju istoj skupini varijanci s obzirom na to da je za obje tehnike vrijednost *p* je iznosila $p > 0,05$ i $F < F$(kritičnog), te je vrijednost F koja je iznosila 1,245660789 blizu 1, što je vidljivo iz tablice 4.68. Vrijednost *p* – vjerojatnost (eng. *„probability“)* ukazuje da je vjerojatnost slučajnog i netočnog rezultata niža od 5 %.

Tablica 4.9. Rezultat T - testa za usporedbu koncentracija sulfatnih iona dobivenih potenciometrijskom metodom membranom M8-4 i ionskom kromatografijom

	Variable 1	Variable 2
Srednja vrijednost	1469,252	1457,4375
Varijanca	1951,722	1566,816964
Broj mjerenja	6	8
„Pooled Variance“	1727,194	
Hipoteza srednjih razlika	0	
df	12	
t Stat	0,526371	
P(T<=t) jedan krak	0,304111	
t kritičan jedan krak	1,782288	
P(T<=t) dva kraka	0,608223	
t kritičan dva kraka	2,178813	

U tablici 4.9. prikazani su rezultati T - testa za određivanje koncentracije sulfatnih iona iz istog uzorka komunalne otpadne vode potenciometrijskim mjerenjem membranom M8-4 i ionskom kromatografijom da bi se utvrdilo postoji li statistički značajna razlika između dvije aritmetičke sredine.

Može se vidjeti da je *p*-vrijednost iznosila 0,608223 što je veće od 0,05 te je $t < t$ (kritičnog). Na temelju navedenog može se zaključiti da nema statistički značajne razlike u rezultatima određivanja koncentracije sulfatnih iona u uzorku otpadne vode potenciometrijskim mjerenjem membranom laboratorijske izrade M8-4 i ionsko kromatografijom.

Kako bi se mogli u konačnici usporediti rezultati na istom uzorku dobiveni s dvije različite metode potrebno je odrediti procjenu mjerne nesigurnosti rezultata, odnosno interval unutar kojeg se s određenom vjerojatnošću nalazi rezultat pojedine metode. Procjena mjerne nesigurnosti određena je po GUM metodi.

Da bi se odredila procjena mjerne nesigurnosti, na početku je bilo potrebno odrediti specifikaciju mjernog rezultata, odrediti izvore nesigurnosti te komponente nesigurnosti koji su prikazani u tablici 4.10.

Tablica 4.10. Čimbenici koji doprinose procjeni mjerne nesigurnosti i njihove standardne nesigurnosti

	Ionska kromotagrafija		Ionsko-selektivna elektroda M8-4	
Sastavnica	Standardna nesigurnost $u(x)$	Kvadrat relativne nesigurnosti $[u(x)/x]^2$	Standardna nesigurnost $u(x)$	Kvadrat relativne nesigurnosti $[u(x)/x]^2$
Čistoća standarda	0.0075	$5.4573 \cdot 10^{-5}$	0.0075	$5.4573 \cdot 10^{-5}$
Vol. odmjerne tikvice 100 mL	0.0830	$6.8924 \cdot 10^{-7}$	0.0830	$6.8923 \cdot 10^{-7}$
Vol. odmjerne tikvice 50 mL	0.0476	$8.3540 \cdot 10^{-7}$	-	-
Konduktometar	-	-	0.0577	0.3334
Vol. pipete 50 mL	-	-	0.0415	$6.8924 \cdot 10^{-7}$
Vol. pipete 25 mL	-	-	0.0229	$8.3664 \cdot 10^{-7}$
Vol. pipete 2 mL	0.0059	$8.6892 \cdot 10^{-6}$	0.0059	$8.6892 \cdot 10^{-6}$
Vol. pipete 5 mL	0.0092	$3.3559 \cdot 10^{-6}$	-	-
Vol. pipete 10 mL	0.0130	$1.6892 \cdot 10^{-6}$	-	-
Vol. pipete 1 ml	0.0047	$2.1716 \cdot 10^{-5}$	0.0047	$2.1716 \cdot 10^{-5}$
Kalibracija	0.0783	$6.8063 \cdot 10^{-4}$	0.0208	$5.5224 \cdot 10^{-5}$
Ponovljivost	0.2799	$9.2204 \cdot 10^{-5}$	0.0053	$2.8428 \cdot 10^{-5}$

Sastavljena mjerna nesigurnost se računa iz pojedinačnih sastavnica nesigurnosti prema izrazu:

$$u_c(c_0) = c_0 \sqrt{\sum_i \left[\frac{u(x_i)}{x_i} \right]^2} \qquad (4.2)$$

Iz pojedinačnih sastavnica prema određenim pravilima GUM-a s obzirom jesu li podatci dobiveni eksperimentalno kao sastavnice A-vrste i/ ili iz različitih specifikacija kao satavnice B-vrste određuje se standarna nesigurnost. Obuhvačajući sve sastavnice s pripadajućim standarnim nesigurnostima pristupa se računanju sastavljene mjerne nesigurnosti.

Proširena mjerna nesigurnost se računa množenjem sastavljene mjerne nesigurnosti $u_c(c_0)$ s obuhvatnim faktor *k*. Proširena mjerna nesigurnost određivanja sulfatnih iona izračunata je uz uz obuhvatni faktor $k = 2$ koji obuhvaća vjerojatnost od 95 % prema izrazu,[63], [62], [64], [61]:

$$U_c(c_0, \text{koncentracija sulfata}) = u_c(c_0, \text{koncentracija sulfata})\, k,\ k = 2 \qquad (4.3)$$

Uzimajući u obzir gore navedene izraze za mjernu nesigurnost, procjena proširene mjerne nesigurnosti uz obuhvatni faktor $k = 2$ za određivanje sulfatnih iona u realnom uzorku otpadne vode ionskom kromatografijom iznosi $c(SO_4^{2-}) = (29{,}15 \pm 1{,}7)$ mg L^{-1}. Konačni rezultat imao je 50 puta veću vrijednost zbog faktora razrjeđenja pa bi koncentracijsko područje sulfatnih iona za ionsku kromatografiju iznosilo od 0,0143 do 0,0161 mol L^{-1}.

U istom uzorku otpadne vode potenciometrijskim mjerenjem negativnog logaritma koncentracije sulfatnih iona proširena mjerna nesigurnost s 95 % vjerojatnosti ($k = 2$) iznosila je $(1469 \pm 0{,}06)$ mg L^{-1} odnosno od 0,0135 do 0,017 mol L^{-1} što u konačnici daje širi raspon za koncentraciju sulfatnih iona izraženih u mg L^{-1} nego li s ionskom kromatografijom.

Može se reći da novi senzor ima jako dobru ponovljivost s relativnom standardnom devijacijom RSD = 3,01 % bez potrebnog koraka razrjeđivanja uzorka koji uzrokuje pogreške prilikom mjerenja u usporedbi sa skupom ionskom kromatografijom.

Konačno ionsko kromatografska metoda bila bi prikladnija za vrlo niske koncentracije sulfata pri čijem određivanju nije potreban korak razrjeđenja koji povećava mogućnost unošenja pogreške u konačni rezultat, dok nova potenciometrijska metoda bila bi prikladnija za brzo i jeftino izravno mjerenje šireg raspona koncentracije sulfata u laboratoriju i na terenu.

Uspoređujući dobivene rezultate koncentracije sulfatnih iona koji su prikazani u tablici 4.5. i rezultate procjene proširene mjerne nesigurnosti, može se reći da se nova ionsko-selektivna elektroda M8-4 dobro uklapa u raspon dobiven procjenom proširene mjerne

nesigurnosti ionskom kromatografijom. Važno je istaknuti da su obje metode dale potpuno usporedive rezultate i procjene mjerne nesigurnosti.

Ovo potvrđuje da je nova membrana M8-4 jednostavne laboratorijske izvedbe sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 i obogaćena nanočesticama magnetita $w(Fe_3O_4)$ = 0,6 % vrlo selektivan, robustan i upotrebljiv senzor za određivanje sulfatnih iona.

5. ZAKLJUČCI

U eksperimentalnom provedenom radu pri razvoju ionsko-selektivne membrane za određivanje sulfata primjenom barijeva sulfata i vodljivih nanočestica mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Za izradu ionsko-selektivnog senzora za određivanje sulfatnih iona jedan od ključnih čimbenika bilo je optimirati sastav između praha barijevog sulfata, srebrova sulfida i polimera s nanočesticama metalnih oksida što je i postignuto

Commented [K7]: Ovo mi je nejasno. Optimirati sastav?

- Prilikom izrade membrana dokazano je da membrane bez komponente Ag_2S nemaju stabilan i koristan odziv već da postaju krhke pa se ljušte i pucaju

- Ionsko-selektivne membrane sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 uz dodatak nanočestica hematita $w(\alpha\text{-}Fe_2O_3)$ = 0,5 %, i smjese cinkova oksida $w(ZnO)$ = 0,25 % s aluminijevim oksidom $w(Al_2O_3)$ = 0,25 % te magnetita u masenim omjerima $w(Fe_3O_4)$ = 0,25 %, 0,5 %, 0,75 % i 1 % pri pH = 1, pH = 2, pH = 4 i pH = 5 nisu imale odziv na barijeve ione.

- Najbolji odziv prilikom određivanja koncentracije barijevih iona imala je membrana M7 - 5 sastava BaSO4:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 uz dodatak nanočestica magnetita 0,5 % uz promjenu potencijala od 28,63 mV po dekadi i korelacijskim faktorom 0,9821 što je daljnje istraživanje usmjerilo prema uporabi membrana ovog sastava uz dodatak različitih masenih udjela magnetita na odziv promjene koncentracije sulfatnih ion.

- Ionsko-selektivna elektroda jednostavne laboratorijske izrade s membranom M8-4 sastava $BaSO_4$:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 obogaćena s magnetitom u masenom omjeru $w(Fe_3O_4)$ = 0,6 % odgovarajući je potenciometrjski senzor za određivanje sulfatnih iona pri pH = 4.

- U opisanoj laboratorijskoj metodi novo izvedeni senzor ima linearan Nernstov odziv u koncentracijskom području $c(SO_4^{2-})$ = $4.88 \cdot 10^{-5}$ - $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}, granicom detekcije od $4{,}40 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} s promjenom potencijala od 28,476 mV po dekadi i koeficijentom korelacije 0,9978.

- Dodavanjem nanočestica magnetita poboljšao se odziv ionsko-selektivne elektrode te se povećala selektivnost i linearno-dinamičko područje za određivanje sulfatnih

iona.

- Membrana M8-4 pokazala je veliku selektivnost i osjetljivost. Dobiveni niski koeficijenti selektivnosti za odabrane interferirajuće ione dokazuju visoku selektivnost membrane M8 - 4 na sulfatne ione.

- Membrana M8-4 pokazala je dobru reproducibilnost (obnovljivost) jer je prilikom dokazivanja reverzibilnosti u području koncentracije sulfatnih iona od $1 \cdot 10^{-2}$ do $1 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} i obrnutom smjeru imala izmjerene vrijednosti potencijala približno jednakih vrijednosti.

- Potenciometrijsko mjerenje koncentracije sulfatnih iona ISE membranom M8-4 sa standardnim odstupanjem RSD = 3,01 % ponovljivosti u usporedbi s mjerenjima dobivenim ionskom kromatografijom u istom realnom uzorku otpadne vode pokazuje odlično slaganje rezultata što je potvrđeno F - testom, T –testom i procjenom mjerne nesigurnosti metoda.

- Izrada pripremljenih membrana je jednostavna i niske je cijene u usporedbi s metodom ionske kromatografije

- Prilikom određivanja koncentracije sulfatnih iona nije potreban korak razrjeđivanja kao što je to često u uzorcima otpadnih voda kod skupih kromatografskih metoda što upućuje da je potenciometrijsko mjerenje M8-4 membranom pogodno za brzo monitoriranje, kako u laboratorijskim uvjetima, tako i na terenu

- Karakterizacija površine pripremljenih membrana koje su korištene za izradu ISE moguća je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM)

- Opisana potenciometrijska metoda je jednostavna, brza, ne zahtijeva predobradu uzorka i pogodna za izravno određivanje sulfata u površinskim vodama, vodama za piće, otpadnim i industrijskim vodama te farmaceutskim pripravcima.

6. LITERATURA

1. WHO Guidelines for Drinking-Water Quality: Second Addendum. *World Heal. Organ. Press* **2008**, *1*, 17–19.

2. Van Der Aa, M. Classification of Mineral Water Types and Comparison with Drinking Water Standards. *Environ. Geol.* **2003**, *44*, 554–563, doi:10.1007/s00254-003-0791-4.

3. Nezamzadeh-Ejhieh, A.; Esmaeilian, A. Application of Surfactant Modified Zeolite Carbon Paste Electrode (SMZ-CPE) towards Potentiometric Determination of Sulfate. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *147*, 302–309, doi:10.1016/j.micromeso.2011.06.026.

4. Firouzabadi, S.; Razavipanah, I.; Zhiani, R.; Ghanei-Motlagh, M.; Salavati, M.R. Sulfate-Selective Electrode Based on a Bis-Thiourea Ionophore. *Monatshefte fur Chemie* **2013**, *144*, 113–120, doi:10.1007/s00706-012-0785-6.

5. Cacho, F.; Masac, J.; Zakhar, R.; Beinrohr, E. Indirect Electrochemical Determination of Sulfates in Mineral Water by a Flow-through System. *Talanta* **2020**, *207*, doi:10.1016/j.talanta.2019.120281.

6. Prasad, R.; Shivay, Y.S. Sulphur in Soil, Plant and Human Nutrition. *Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. B - Biol. Sci.* **2018**, *88*, 429–434, doi:10.1007/s40011-016-0769-0.

7. Denis, W. Sulfates in Blood. *J. Biol. Chem.* **1921**, *49*, 311–317, doi:10.1016/s0021-9258(18)85968-3.

8. Markovich, D. Physiological Roles and Regulation of Mammalian Sulfate Transporters. *Physiol. Rev.* **2001**, *81*, 1499–1533, doi:10.1152/physrev.2001.81.4.1499.

9. Štambuk-Giljanović, N. The Quality of Water Resources in Dalmatia. *Environ. Monit. Assess.* **2005**, *104*, 235–268, doi:10.1007/s10661-005-1614-8.

10. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) Environmental Protection Agency Semiannual Regulatory Agenda. **2003**, 1–172.

11. Pravilnik o Zdravstvenoj Ispravnosti Vode Za Piće Available online: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_04_47_1593.html (accessed on 5 April 2024).

12. Saijo, Y.; Suzuki, Y.; Murata, M.; Akiyama, R.; Shimizu, M.; Shimotsuma, Y.; Miura, K. Separation and Determination of Sulfide Sulfur and Sulfate Sulfur in Soda Lime Silicate Glass. *J. Non. Cryst. Solids* **2021**, *571*, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2021.121072.

13. Ding, L.; Gong, P.; Xu, B.; Ding, Q. An Optical Fiber Sensor Based on Fluorescence Lifetime for the Determination of Sulfate Ions. *Sensors (Switzerland)* 2021, *21*, 1–13.

14. Chindaphan, K.; Wongravee, K.; Nhujak, T.; Dissayabutra, T.; Srisa-Art, M. Online Preconcentration and Determination of Chondroitin Sulfate, Dermatan Sulfate and Hyaluronic Acid in Biological and Cosmetic Samples Using Capillary Electrophoresis. *J. Sep. Sci.* **2019**, *42*, 2867–2874, doi:10.1002/jssc.201900053.

15. Ortiz-Tena, J.G.; Rühmann, B.; Sieber, V. Colorimetric Determination of Sulfate via an Enzyme Cascade for High-Throughput Detection of Sulfatase Activity. *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 2526–2533, doi:10.1021/acs.analchem.7b03719.

16. Lewenstam, A. Routines and Challenges in Clinical Application of Electrochemical

Ion-Sensors. *Electroanalysis* **2014**, *26*, 1171–1181, doi:10.1002/elan.201400061.

17. Murai, K.; Honda, H.; KAGAKU, S.O.-B.; 2020, undefined Visual Colorimetric Determination of Sulfate Ion in Water Using Coprecipitation Phenomenon of Potassium Permanganate and Barium Sulfate. *jstage.jst.go.jp*.

18. Wang, C.; Chen, R.; Zhang, R.; Zhang, N. Simple Spectrophotometric Determination of Sulfate Free Radicals. *Anal. Methods* **2018**, *10*, 3470–3474, doi:10.1039/c8ay01194j.

19. Su, C.; Gelius, S.S. An Improved Barium-Rhodizonate Method for Determination of Sulfate Ion in Biological Fluids. *Anal. Biochem.* **2020**, *598*, doi:10.1016/j.ab.2020.113703.

20. Ziółkowska, D.; Lamkiewicz, J.; Shyichuk, A. Determination of Sodium Dodecyl Sulfate by Means of Photometric Titration with O-Toluidine Blue Dye. *J. Surfactants Deterg.* **2018**, *21*, 751–756, doi:10.1002/jsde.12052.

21. Ansar, S.M.; Mudalige, T. Direct and Simultaneous Determination of Intra-Liposomal and External Sulfate in Liposomal Doxorubicin Formulations by Capillary Electrophoresis/Inductively Coupled Plasma-Tandem Mass Spectrometry (CE/ICP-MS/MS). *Int. J. Pharm.* **2019**, *561*, 283–288, doi:10.1016/j.ijpharm.2019.03.003.

22. Ahirrao, V.K.; Rane, V.P.; Patil, K.R.; Jadhav, R.A.; Bhamare, V.S.; Yadav, D.S.; Yeole, R.D. Identification of Monomethyl Sulfate and Sulfate Impurities in Zidebactam Using LC–MS and Application of Mixed-Mode Liquid Chromatography with Charged Aerosol Detection and Ion Chromatography for Quantification. *Chromatographia* **2020**, *83*, 219–228, doi:10.1007/s10337-019-03836-4.

23. Cappelle, D.; Lai, F.Y.; Covaci, A.; Vermassen, A.; Crunelle, C.L.; Neels, H.; van Nuijs, A.L.N. Assessment of Ethyl Sulphate in Hair as a Marker for Alcohol Consumption Using Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. *Drug Test. Anal.* **2018**, *10*, 1566–1572, doi:10.1002/dta.2410.

24. Alizadeh, T.; Zargr, F. Highly Selective and Sensitive Iodide Sensor Based on Carbon Paste Electrode Modified with Nanosized Sulfate-Doped α-Fe2O3. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *240*, doi:10.1016/j.matchemphys.2019.122118.

25. Novell, M.; Parrilla, M.; Crespo, A.; Rius, F.X.; Andrade, F.J. Paper-Based Ion-Selective Potentiometric Sensors. **2012**.

26. Shao, Y.; Ying, Y.; Ping, J. Recent Advances in Solid-Contact Ion-Selective Electrodes: Functional Materials, Transduction Mechanisms, and Development Trends. *Chem. Soc. Rev.* 2020, *49*, 4405–4465.

27. Kholmogorova, A.S.; Svintsova, E.A.; Neudachina, L.K.; Lebedeva, E.L.; Puzyrev, I.S. Potentiometric Determination of Palladium(II) in Aqueous Solutions Using a Modified Carbon-Paste Electrode. *J. Anal. Chem.* **2020**, *75*, 679–684, doi:10.1134/S106193482005007X.

28. Jozanović, M.; Sakač, N.; Karnaš, M.; Medvidović-Kosanović, M. Potentiometric Sensors for the Determination of Anionic Surfactants–A Review. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2021, *51*, 115–137.

29. Zuliani, C.; Diamond, D. Opportunities and Challenges of Using Ion-Selective Electrodes in Environmental Monitoring and Wearable Sensors. *Electrochim. Acta* **2012**, *84*, 29–34, doi:10.1016/j.electacta.2012.04.147.

30. Morawska, K.; Wardak, C. Application of Ionic Liquids in Ion-Selective Electrodes and Reference Electrodes: A Review. *ChemPhysChem* **2024**, *202300818*, doi:10.1002/cphc.202300818.

31. Cuartero, M.; Crespo, G.A. All-Solid-State Potentiometric Sensors: A New Wave for in Situ Aquatic Research. *Curr. Opin. Electrochem.* **2018**, *10*, 98–106, doi:10.1016/j.coelec.2018.04.004.

32. Paut, A.; Prkić, A.; Mitar, I.; Bošković, P.; Jozić, D.; Jakić, M.; Vukušić, T. Potentiometric Response of Solid-State Sensors Based on Ferric Phosphate for Iron(III) Determination. *Sensors* **2021**, *21*, 1–15, doi:10.3390/s21051612.

33. Liu, Y.; Zeng, X.; Waterhouse, G.I.N.; Jiang, X.; Zhang, Z.; Yu, L. Potential Stability Improvement in Pb2+ Ion Selective Electrodes by Applying Hydrophobic Polyaniline as Ion-to-Electron Transducer. *Synth. Met.* **2021**, *281*, doi:10.1016/j.synthmet.2021.116898.

34. Bobacka, J. Conducting Polymer-Based Solid-State Ion-Selective Electrodes. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 7–18, doi:10.1002/elan.200503384.

35. Bobacka, J.; Ivaska, A.; Lewenstam, A. ChemInform Abstract: Potentiometric Ion Sensors. *ChemInform* **2008**, *39*, doi:10.1002/chin.200817252.

36. Yin, T.; Qin, W. Applications of Nanomaterials in Potentiometric Sensors. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2013, *51*, 79–86.

37. Hassan, S.S.M.; Eldin, A.G.; Amr, A.E.G.E.; Al-Omar, M.A.; Kamel, A.H.; Khalifa, N.M. Improved Solid-Contact Nitrate Ion Selective Electrodes Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) as an Ion-to-Electron Transducer. *Sensors (Switzerland)* **2019**, *19*, 1–9, doi:10.3390/s19183891.

38. Mitar, I.; Guć, L.; Soldin, Ž.; Vrankić, M.; Paut, A.; Prkić, A.; Krehula, S. Rapid Microwave Method for Synthesis of Iron Oxide Particles under Specific Conditions. *Crystals* **2021**, *11*, doi:10.3390/cryst11040383.

39. Alterary, S.S. Construction of Novel Potentiometric Sensors Modified with Biogenically Synthesized Metal Oxide Nanoparticles for Sensitive Detection of the Opioid Agonist-Antagonist Nalbuphine Hydrochloride in Its Injection. *Heliyon* **2023**, *9*, e20510, doi:10.1016/j.heliyon.2023.e20510.

40. Wardak, C.; Morawska, K.; Paczosa-Bator, B.; Grabarczyk, M. Improved Lead Sensing Using a Solid-Contact Ion-Selective Electrode with Polymeric Membrane Modified with Carbon Nanofibers and Ionic Liquid Nanocomposite. *Materials (Basel).* **2023**, *16*, doi:10.3390/ma16031003.

41. Asefa, T.; Duncan, T.; Sharma, K.K. Recent Advances in Nanostructured Chemosensors and Biosensors. **2009**, doi:10.1039/b911965p.

42. George, J.M.; Antony, A.; Mathew, B. Metal Oxide Nanoparticles in Electrochemical

Sensing and Biosensing: A Review. *Microchim. Acta* **2018**, *185*, doi:10.1007/s00604-018-2894-3.

43. Radić, J.; Bralić, M.; Kolar, M.; Genorio, B.; Prkić, A.; Mitar, I. Development of the New Fluoride Ion-Selective Electrode Modified with FexOy Nanoparticles. *Molecules* **2020**, *25*, doi:10.3390/molecules25215213.

44. Baig, N.; Sajid, M.; Saleh, T.A. Recent Trends in Nanomaterial-Modified Electrodes for Electroanalytical Applications. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2019, *111*, 47–61.

45. Paut, A.; Prkić, A.; Mitar, I.; Gue, L.; Marciuš, M.; Vrankić, M.; Krehula, S.; Tomaško, L. The New Ion-Selective Electrodes Developed for Ferric Cations Determination, Modified with Synthesized Al and Fe−based Nanoparticles. *Sensors* **2022**, *22*, doi:10.3390/s22010297.

46. Ramasami, A.K.; Ravishankar, T.N.; Sureshkumar, K.; Reddy, M. V.; Chowdari, B.V.R.; Ramakrishnappa, T.; Balakrishna, G.R. Synthesis, Exploration of Energy Storage and Electrochemical Sensing Properties of Hematite Nanoparticles. *J. Alloys Compd.* **2016**, *671*, 552–559, doi:10.1016/j.jallcom.2016.02.050.

47. Kaushal, S.; Nanda, S.S.; Samal, S.; Yi, D.K. Strategies for the Development of Metallic-Nanoparticle-Based Label-Free Biosensors and Their Biomedical Applications. *ChemBioChem* **2020**, *21*, 576–600, doi:10.1002/cbic.201900566.

48. Peng, H.P.; Liang, R.P.; Qiu, J.D. Facile Synthesis of Fe3O4@Al2O3 Core-Shell Nanoparticles and Their Application to the Highly Specific Capture of Heme Proteins for Direct Electrochemistry. *Biosens. Bioelectron.* **2011**, *26*, 3005–3011, doi:10.1016/j.bios.2010.12.003.

49. Prkić, A.; Vukušić, T.; Mitar, I.; Giljanović, J.; Sokol, V.; Bošković, P.; Jakić, M.; Sedlar, A. New Sensor Based on AgCl Containing Iron Oxide or Zinc Oxide Nanoparticles for Chloride Determination. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2019**, *14*, 861–874, doi:10.20964/2019.01.71.

50. Hulanicki, A.; Glab, S.; Ingman, F. Chemical Sensors Definitions and Classification. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1247–1250, doi:10.1351/pac199163091247.

51. Joseph R. Stetter, William R. Penrose, S.Y. Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS 2003.

52. I. Piljac *Senzori Fizikalnih Veličina i Elektroanalitičke Metode*; MediaPrint, Zagreb, 2010;

53. Perret, B. Peter Gründler: Chemical Sensors. An Introduction for Scientists and Engineers. *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *392*, 21–22, doi:10.1007/s00216-008-2108-7.

54. Janata, J. *Principles of Chemical Sensors, Second Edition*; ISBN 9780387699301.

55. Meti, M.D.; Abbar, J.C.; Lin, J.; Han, Q.; Zheng, Y.; Wang, Y.; Huang, J.; Xu, X.; Hu, Z.; Xu, H. Nanostructured Au-Graphene Modified Electrode for Electrosensing of Chlorzoxazone and Its Biomedical Applications. *Mater. Chem. Phys.* **2021**, *266*, doi:10.1016/j.matchemphys.2021.124538.

56. Saputra, H.A. Electrochemical Sensors: Basic Principles, Engineering, and State of the

Art. *Monatshefte fur Chemie* **2023**, *154*, 1083–1100, doi:10.1007/s00706-023-03113-z.

57. Rahman, A.; Kumar, P.; Park, D.; Shim, Y. Electrochemical Sensors Based on Organic Conjugated Polymers. **2008**, 118–141.

58. Criscuolo, F.; Hanitra, M.I.N.; Taurino, I.; Carrara, S.; De Micheli, G. All-Solid-State Ion-Selective Electrodes: A Tutorial for Correct Practice. *IEEE Sens. J.* **2021**, *21*, 22143–22154, doi:10.1109/JSEN.2021.3099209.

59. Marija Kaštelan Macan *Kemijska Analiza u Sustavu Kvalitete*; Školska knjiga, Zagreb, 2003;

60. Prkić, A. *Razvoj Spektrofotometrijskih i Potenciometrijskih Metoda Za Određivanje Tiola*; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013;

61. Rasul, S.; Kajal, A.M.; Khan, A. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements. *J. Bangladesh Acad. Sci.* **2018**, *41*, 145–163, doi:10.3329/jbas.v41i2.35494.

62. JCGM JCGM 106: 2012, Guide 98-4 Uncertainty of Measurement - Part 4: Role of Measurement Uncertainty in Conformity Assessment. **2012**.

63. ISO/IEC Uncertainty of Measurement Part 3 : Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995). *ISO/IEC Guid. 98-32008* **2004**, 120.

64. De, N.; Of, R. G Uide Oiml G 1-100. **2010**, *2008*.

65. Scholz, F. Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications. *Electroanal. Methods Guid. to Exp. Appl.* **2010**, 1–359, doi:10.1007/978-3-642-02915-8/COVER.

66. 10. D. A. Skoog, D. M. West, J.F.H. *Osnove Analitičke Kemije*; Školska knjiga, Zagreb, 1999;

67. Vukušić, T. Razvoj i Primjena Membrana Za Ionsko- Selektivne Elektrode Na Bazi Srebrovih Soli Obogaćenih Nanočesticama Metala i Metalnih Oksida. **2021**.

68. Harvey, D. (DePauw U. *MODERN ANALYTICAL CHEMISTRY*; 2000; Vol. 67;.

69. M. Metikoš-Huković *Elektrokemija*; Elektrokemija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000;

70. Gründler, P. *Chemical Sensors*; Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 2010;

71. Harris, D.C. Quantitative Chemical Analysis. *W. H. Free. Company,New York* 2010.

72. Buzuk, M. Razvoj Senzora Za Određivanje Ionskih Vrsta u Vodenom Mediju. **2010**, 195.

73. Paut, A.; Prkić, A.; Mitar, I.; Guć, L. Potenciometrijski Senzori Za Određivanje Željezovih(III) Kationa. *Kem. u Ind.* **2023**, doi:10.15255/kui.2022.074.

74. Harvey, D. (DePauw U. Modren Analytical Chemistry. *McGraw-Hill High. Educ.* 2000, 816.

75. D. A. Skoog, D. M. West, J.F.H. *Osnove Analitičke Kemije*; Školska knjiga, Zagreb,

1999;

76. A. Tavakoli M. Sohrabi, A.K. A Review of Methods for Synthesis of Nanostructured Metals with Emphasis on Iron Compounds 2007.

77. *Tehnical Specification ISO/TS 27687:2008*; ISO, Švicarska, 2008;

78. Banfield, J.F.; Zhang, H. Nanoparticles in the Environment. *Rev. Mineral. Geochemistry* **2001**, *44*, 1–58, doi:10.2138/rmg.2001.44.01.

79. Ivanković Marica Nanomaterijali i Nanoproizvodi – Mogućnosti i Rizici. **2011**, *32*, 23–28.

80. S. Anu Mary Ealia, M.P.S. A Review on the Classification, Characterisation, Synthesis of Nanoparticles and Their Application 2017.

81. Jamkhande, P.G.; Ghule, N.W.; Bamer, A.H.; Kalaskar, M.G. Metal Nanoparticles Synthesis: An Overview on Methods of Preparation, Advantages and Disadvantages, and Applications. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2019, *53*, 2019.

82. Chavali, M.S.; Nikolova, M.P. Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications in Nanotechnology. *SN Appl. Sci.* 2019, *1*.

83. Xiangqian Li, Huizhong Xu,Zhe-Sheng Chen, G.C. Biosynthesis OfNanoparticles by Microorganisms and Their Applications Xiangqian 2011.

84. Joudeh, N.; Linke, D. Nanoparticle Classification, Physicochemical Properties, Characterization, and Applications: A Comprehensive Review for Biologists. *J. Nanobiotechnology* **2022**, *20*, 1–29, doi:10.1186/s12951-022-01477-8.

85. Saba Hasan A Review on Nanoparticles: Their Synthesis and Types Saba 2015.

86. Khan, Y.; Sadia, H.; Zeeshan, S.; Shah, A.; Khan, M.N.; Shah, A.A.; Ullah, N.; Ullah, M.F.; Bibi, H.; Bafakeeh, O.T.; et al. Nanoparticles , and Their Applications in Various Fields of Nanotechnology : A Review. *Catalysts* **2022**, *12*, 1386.

87. López-Lorente, Á.I.; Mizaikoff, B. Recent Advances on the Characterization of Nanoparticles Using Infrared Spectroscopy. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2016**, *84*, 97–106, doi:10.1016/j.trac.2016.01.012.

88. Mallakpour, S.; Madani, M. A Review of Current Coupling Agents for Modification of Metal Oxide Nanoparticles. *Prog. Org. Coatings* **2015**, *86*, 194–207, doi:10.1016/j.porgcoat.2015.05.023.

89. Fernández-García, M.; Rodriguez, J.A. Metal Oxide Nanoparticles. *Encycl. Inorg. Chem.* **2005**, doi:10.1002/0470862106.ia377.

90. Hassanpour, P.; Panahi, Y.; Ebrahimi-Kalan, A.; Akbarzadeh, A.; Davaran, S.; Nasibova, A.N.; Khalilov, R.; Kavetskyy, T. Biomedical Applications of Aluminium Oxide Nanoparticles. *Micro Nano Lett.* **2018**, *13*, 1227–1231, doi:10.1049/mnl.2018.5070.

91. Takashi Shirai, Hideo Watanabe, M.F. and M.T. Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders. *Rev. Med. Chil.* **2001**, *129*, 581–582,

doi:10.4067/s0034-98872001000500017.

92. Ruiz JH, R.; Lopez SY, R. Synthesis of α-Al2O3 Nanopowders at Low Temperature from Aluminum Formate by Combustion Process. *J. Mater. Sci. Eng.* **2016**, *05*, doi:10.4172/2169-0022.1000305.

93. Klingshirn, C.F. ZnO: Material, Physics and Applications. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 782–803, doi:10.1002/cphc.200700002.

94. Kolodziejczak-Radzimska, A.; Jesionowski, T. Zinc Oxide-from Synthesis to Application: A Review. *Materials (Basel).* **2014**, *7*, 2833–2881, doi:10.3390/ma7042833.

95. Mitar, I.; Gućˊ, L.; Vrankić, M.; Paut, A.; Marciuš, M.; Prkić, A.; Krehula, S.; Mastelić, A.; Ramljak, J.; Ćurlin, P. The Effects of Surfactants and Essential Oils on Microwave−Assisted Hydrothermal Synthesis of Iron Oxides. *Crystals* **2022**, *12*, doi:10.3390/cryst12111567.

96. Campos, E.A.; Pinto, D.V.B.S.; de Oliveira, J.I.S.; Mattos, E. da C.; Dutra, R. de C.L. Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles - A Short Review. *J. Aerosp. Technol. Manag.* **2015**, *7*, 267–276, doi:10.5028/jatm.v7i3.471.

97. R. M. Cornell, U.S. The Iron Oxides The.

98. Wu, W.; Wu, Z.; Yu, T.; Jiang, C.; Kim, W.S. Recent Progress on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Surface Functional Strategies and Biomedical Applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16*, doi:10.1088/1468-6996/16/2/023501.

99. Ghosh Chaudhuri, R.; Paria, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2373–2433, doi:10.1021/cr100449n.

100. Shaban, S.M.; Kang, J.; Kim, D.H. Surfactants: Recent Advances and Their Applications. *Compos. Commun.* **2020**, *22*, 100537, doi:10.1016/j.coco.2020.100537.

101. Xing, L.; Kang, Y.; Zhou, Y.; Ye, Y.; Zhang, X.; Huang, Y.; Chen, C.T.A.; Qin, H. Determination of Sulfate in Seawater by a Novel All-Solid-State Sulfate Sensor with H2SO4 Doped Polyaniline as Sensitive Membrane. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2017**, *12*, 1506–1520, doi:10.20964/2017.02.52.

102. Matveichuk, Y. V.; Rakhman'ko, E.M.; Okaev, E.B. Effect of the Nature of a Quaternary Ammonium Salt and the Addition of a Neutral Carrier on Analytical Characteristics of Sulfate-Selective Electrodes. *J. Anal. Chem.* **2018**, *73*, 374–382, doi:10.1134/S1061934818040081.

103. Liu, Y.; Qin, Y.; Jiang, D. Squaramide-Based Tripodal Ionophores for Potentiometric Sulfate-Selective Sensors with High Selectivity. *Analyst* **2015**, *140*, 5317–5323, doi:10.1039/c5an00259a.

104. Ganjali, M.R.; Naji, L.; Poursaberi, T.; Taghizadeh, M.; Pirelahi, H.; Yousefi, M.; Yeganeh-Faal, A.; Shamsipur, M. Novel Sulfate Ion-Selective Polymeric Membrane Electrode Based on a Derivative of Pyrilium Perchlorate. *Talanta* **2002**, *58*, 359–366, doi:10.1016/S0039-9140(02)00289-8.

105. Soleymanpour, A.; Asl, E.H.; Nasseri, M.A. Chemically Modified Carbon Paste Electrode for Determination of Sulfate Ion by Potentiometric Method. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 1598–1604, doi:10.1002/elan.200503562.

106. Assirey, E.A. Development of a Highly Selective and Sensitive Sulfate—Polymeric Membrane Sensor Based on Nickel(II)–Dioxime Complex as Neutral Carrier. *Desalin. Water Treat.* **2016**, *57*, 3160–3167, doi:10.1080/19443994.2014.983985.

107. Hassaninejad-Darzi, S.K.; Rahimnejad, M.; Mirzapour-Armaki, M.; Izadi, P.; Peyghambarzadeh, S.M. Modification of Carbon Paste Electrode by Surfactant-Modified ZSM-5 Nanozeolite for Potentiometric Determination of Sulfate. *Desalin. Water Treat.* **2015**, *56*, 1622–1632, doi:10.1080/19443994.2014.951965.

108. Krugsheld, K.R.; Scholtens, E.; Mulder, G.J. Serum Concentration of Inorganic Sulfate in Mammals: Species Differences and Circadian Rhythm. *Comp. Biochem. Physiol. -- Part A Physiol.* **1980**, *67*, 683–686, doi:10.1016/0300-9629(80)90261-3.

109. Morais, I.P.A.; Rangel, A.O.S.S.; Souto, M.R.S. Determination of Sulfate in Natural and Residual Waters by Turbidimetric Flow-Injection Analysis. *J. AOAC Int.* **2001**, *84*, 59–64, doi:10.1093/jaoac/84.1.59.

110. Rossum, J.R.; Villarruz, P.A. Suggested Method for Turbidimetric Determination of Sulfate in Water. *J. AWWA* **1961**, *53*, 873–876, doi:10.1002/j.1551-8833.1961.tb00723.x.

111. Tabatabai, M.A. A Rapid Method for Determination of Sulfate in Water Samples. *Environ. Lett.* **1974**, *7*, 237–243, doi:10.1080/00139307409437403.

112. Dedkov, Y.M.; Korsakova, N. V.; Sychkova, V.A. New Metallochromic Indicator for Barium: Determination of Sulfate in Water and Soil Extracts. *J. Anal. Chem.* **2006**, *61*, 1154–1162, doi:10.1134/S1061934806120057.

113. Burakham, R.; Higuchi, K.; Oshima, M.; Grudpan, K.; Motomizu, S. Flow Injection Spectrophotometry Coupled with a Crushed Barium Sulfate Reactor Column for the Determination of Sulfate Ion in Water Samples. *Talanta* **2004**, *64*, 1147–1150, doi:10.1016/j.talanta.2004.05.001.

114. Vijayakumar, P.; Dawson, P.A. Analytical Methods for Quantitating Sulfate in Plasma and Serum. *Essays Biochem.* **2024**, *0*, 383–389, doi:10.1042/ebc20230092.

115. Mroczek, A.; Werner, G.; Wennrich, R.; Schrön, W. Investigation of Sulfur Release in ETV-ICP-AES and Its Application for the Determination of Sulfates. *Fresenius. J. Anal. Chem.* **1998**, *361*, 34–42, doi:10.1007/s002160050830.

116. Chattaraj, S.; Das, A.K. Indirect Atomic Absorption Spectrometric Determination of Sulfate in Human Blood Serum. *Analyst* **1992**, *117 3*, 413–416, doi:10.1039/an9921700413.

117. Clarot, I.; Chaimbault, P.; Hasdenteufel, F.; Netter, P.; Nicolas, A. Determination of Gentamicin Sulfate and Related Compounds by High-Performance Liquid Chromatography with Evaporative Light Scattering Detection. *J. Chromatogr. A* **2004**, *1031*, 281–287, doi:10.1016/j.chroma.2003.12.032.

118. Tazi, L.M.; Jayawickreme, S. Determination of Residual Dextran Sulfate in Protein Products by SEC-HPLC. *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2016**, *1011*, 89–93, doi:10.1016/j.jchromb.2015.12.031.

119. Favretto, D.; Nalesso, A.; Frison, G.; Viel, G.; Traldi, P.; Ferrara, S.D. A Novel and an Effective Analytical Approach for the LC-MS Determination of Ethyl Glucuronide and Ethyl Sulfate in Urine. *Int. J. Legal Med.* **2010**, *124*, 161–164, doi:10.1007/s00414-009-0376-1.

120. Babu, P.; Victor, X. V.; Nelsen, E.; Nguyen, T.K.N.; Raman, K.; Kuberan, B. Hydrogen/Deuterium Exchange-LC-MS Approach to Characterize the Action of Heparan Sulfate C5-Epimerase. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *401*, 237–244, doi:10.1007/s00216-011-5087-z.

121. Sánchez-Guijo, A.; Oji, V.; Hartmann, M.F.; Traupe, H.; Wudy, S.A. Simultaneous Quantification of Cholesterol Sulfate, Androgen Sulfates, and Progestagen Sulfates in Human Serum by LC-MS/MS. *J. Lipid Res.* **2015**, *56*, 1843–1851, doi:10.1194/jlr.D061499.

122. Huang, J.; Bathena, S.P.R.; Csanaky, I.L.; Alnouti, Y. Simultaneous Characterization of Bile Acids and Their Sulfate Metabolites in Mouse Liver, Plasma, Bile, and Urine Using LC–MS/MS. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2011**, *55*, 1111–1119, doi:10.1016/J.JPBA.2011.03.035.

123. Forni, G.; Malvagia, S.; Funghini, S.; Scolamiero, E.; Mura, M.; Della Bona, M.; Villanelli, F.; Damiano, R.; la Marca, G. LC-MS/MS Method for Simultaneous Quantification of Heparan Sulfate and Dermatan Sulfate in Urine by Butanolysis Derivatization. *Clin. Chim. Acta* **2019**, *488*, 98–103, doi:10.1016/J.CCA.2018.11.001.

124. Shu, C.; Chen, X.; Xia, T.; Zhang, F.; Gao, S.; Chen, W. LC–MS/MS Method for Simultaneous Determination of Serum p-Cresyl Sulfate and Indoxyl Sulfate in Patients Undergoing Peritoneal Dialysis. *Biomed. Chromatogr.* **2016**, *30*, 1782–1788, doi:10.1002/bmc.3753.

125. C, T.L.; R, R.A. Pure and Applied Chemistry. *Proc. Chem. Soc.* **1963**, *72*, 128–129, doi:10.1039/PS9630000125.

126. Union, I.; Pure, O.F.; Chemistry, A. ION-SELECTIVE ELECTRODES : RECOMMENDED Kri. *Pure Appl. Chem* **1995**, *67*, 507–518.

127. Meier, P.C.; Zünd, R.E. *Statistical Methods in Analytical Chemistry*; 2005; ISBN 9780471728412.

ŽIVOTOPIS

Karmela Zanki Kulazo rođena 14. ožujka 1979. u Splitu . Završila je osnovnu i srednju školu na otoku Visu. Diplomirala je pod mentorstvom dr. sc. Ante Jukića s radom pod nazivom Polimerna reološka poboljšavala mineralnih mazivih ulja na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu 2006.god.

2008. započinje s radom na Zavodu za javno zdravstvo Splitsko- dalmtinske županije u Splitu na Odjelu za vode gdje postaje voditelj Odsjeka za otpadne vode.

Članica je istraživačkog projekta koji financira HRZZ: UIP-2017-05-6282 „Razvoj novih membrana za ionsko-selektivne elektrode s dodatkom nanočestica metala i metalnih oksida“ u razdoblju 2018.-2023. pod vodstvom prof. dr. sc. Ante Prkića s Kemijsko-tehnološkog fakulteta.