Fosfat ionsko-selektivne elektrode - pregledni rad

Konjevoda, Andrej

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:611501

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

FOSFAT - IONSKE SELEKTIVNE ELEKTRODE – PREGLEDNI RAD

ZAVRŠNI RAD

ANDREJ KONJEVODA

Mat. Br. 1416

Split, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

STRUČNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKA TEHNOLOGIJA I MATERIJALI

FOSFAT-IONSKE SELEKTIVNE ELEKTRODE – PREGLEDNI RAD

ZAVRŠNI RAD

ANDREJ KONJEVODA

Mat. Br. 1416

Split, rujan, 2016

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

PROFFESIONAL STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL TECHNOLOGY AND MATERIALS

PHOSPHATE ION - SELECTIVE ELECTRODES – REVIEW

BACHELOR THESIS

ANDREJ KONJEVODA

Parent number: 1416

Split, September, 2016

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Stručni studij kemijske tehnologije, smjer Kemijska tehnologija i materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na IV sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Marija Bralić

FOSFAT-IONSKO SELEKTIVNE ELEKTRODE – PREGLEDNI RAD

Andrej Konjevoda, 1416

Sažetak:

Fosfor i fosforovi spojevi predstavljaju jedan od glavnih ekoloških problema današnjice. Prekomjernim ispuštanjem fosfata u prirodne recipijente dolazi do pojave procesa eutrofikacije koja uzrokuje narušavanje prirodne ravnoteže. Zbog toga je danas veliki interes znanosti stavljen na proučavanje i razvijanje analitičkih tehnika za praćenje fosfata u okolišu.

Jedna od najvažnijih potenciometrijskih tehnika za praćenje fosfata su ionsko-selektivne elektrode. To su elektrode čiji je potencijal ovisan o koncentraciji samo jedne, određene ionske vrste u otopini.

Danas su razvijeni razni tipovi fosfat-ionsko selektivnih elektroda, a to su: metal-metalni fosfat elektrode, elektrode s kristalnom membranom, elektrode s heterogenim membranama, elektrode s tekućim membranama, redoks elektrode i enzimske elektrode.

U ovom radu dat je pregled razvoja tih tipova elektroda, njihove priprave te osnovne karakteristike kao što su odziv i granice detekcije.

Ključne riječi:

Rad sadrži: 26 stranica, 4 slike, 22 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. doc. dr. sc. Marijo Buzuk – predsjednik

2 .doc. dr.sc. Maša Buljac – član

3. izv .prof. dr. sc. Marija Bralić – član-mentor

Datum obrane: (30. rujna 2016.)

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Teslina 10 (Ruđera Boškovića 33).

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Proffesional study of chemical technology

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved on IV session by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology,

Mentor: Associate prof. Marija Bralić

PHOSPHATE ION-SELECTIVE ELECTRODES – REVIEW

Andrej Konjevoda, 1416

Abstract:

Phosphorus and his compounds represent one of the main environmental problems nowdays. Excessive discharge of phosphorus in natural recipients leads to an appearance of the process of eutrophication., causing disruption of the natural balance. Therefore, great interest in science today is placed on the studying and developing analytical techniques for the environmental phosphate monitoring.

One of the main potentiometric techniques for the phosphate monitoring are ion-selective electrodes. Those are electrodes that respond selectively to the particular ion in solution.

Nowdays, many types of the phosphate-ion selective electrodes are developed, such as: metal-metal phosphate electrodes, solid-state membrane electrodes, heterogeneous membrane electrodes, liquid ion-exchange electrodes, redox electrodes and enzyme electrodes.

This review describes the development of these types of electrodes, their preparation and the basic characteristics such as the response and the limits of detection.

Keywords:

Thesis contains: 26 pages, 4 figures, 22 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Marijo Buzuk, assistant prof. – chair person
2. Maša Buljac, assistant prof. – member
3. Marija Bralić, associate prof. – supervisor

Defence date: (September 30 2016.)

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Teslina 10 (Ruđera Boškovića 33).

Završni rad je izrađen u Zavodu za kemiju okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marije Bralić u razdoblju od travnja do rujna 2016. godine.

Zahvaljujem se mentorici, izv. prof. dr. sc. Mariji Bralić na predloženoj temi, stručnoj pomoći, savjetima i uloženom trudu tijekom izrade ovog završnog rada. Također se zahvaljujem svim nastavnicima i kolegama koji su mi na bilo koji način pomogli tijekom studiranja te pri izradi ovog rada.

Također, veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima na nesebičnoj podršci tijekom školovanja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pregledati literaturu dosadašnjeg razvoja fosfat ionsko-selektivnih elektroda

SAŽETAK:

Fosfor i fosforovi spojevi predstavljaju jedan od glavnih ekoloških problema današnjice. Prekomjernim ispuštanjem fosfata u prirodne recipijente dolazi do pojave procesa eutrofikacije koja uzrokuje narušavanje prirodne ravnoteže. Zbog toga je danas veliki interes znanosti stavljen na proučavanje i razvijanje analitičkih tehnika za praćenje fosfata u okolišu.

Jedna od najvažnijih potenciometrijskih tehnika za praćenje fosfata su ionsko-selektivne elektrode. To su elektrode čiji je potencijal ovisan o koncentraciji samo jedne, određene ionske vrste u otopini.

Danas su razvijeni razni tipovi fosfat-ionsko selektivnih elektroda, a to su: metal-metalni fosfat elektrode, elektrode s kristalnom membranom, elektrode s heterogenim membranama, elektrode s tekućim membranama, redoks elektrode i enzimske elektrode.

U ovom radu dat je pregled razvoja tih tipova elektroda, njihove priprave te osnovne karakteristike kao što su odziv i granice detekcije.

Ključne riječi: *Fosfat ionsko selektivna elektroda, fosfat, okoliš, potenciometrija*

SUMMARY:

Phosphorus and his compounds represent one of the main environmental problems nowdays. Excessive discharge of phosphorus in natural recipients leads to an appearance of the process of eutrophication., causing disruption of the natural balance. Therefore, great interest in science today is placed on the studying and developing analytical techniques for the environmental phosphate monitoring.

One of the main potentiometric techniques for the phosphate monitoring are ion-selective electrodes. Those are electrodes that respond selectively to the particular ion in solution.

Nowdays, many types of the phosphate-ion selective electrodes are developed, such as: metal-metal phosphate electrodes, solid-state membrane electrodes, heterogeneous membrane electrodes, liquid ion-exchange electrodes, redox electrodes and enzyme electrodes.

This review describes the development of these types of electrodes, their preparation and the basic characteristics such as the response and the limits of detection.

Key words: *Phosphate ion selective electrode, phosphate, environment, potentiometry*

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 2

1.1. Ionsko-selektivne elektrode 2

1.2. Podjela ISE-a 3

1.2.1. Elektrode s kristalnom membranom 3

1.2.1.1. Homogene membrane 4

1.2.1.2. Heterogene membrane 4

1.2.2. Elektrode s nekristalnom membranom 5

1.2.2.1. Elektrode sa staklenom membranom 5

1.2.2.2. Elektrode s mobilnim prenosiocem 6

1.2.3. Specijalne ionsko-selektivne elektrode 6

1.2.3.1. Elektrode za plinove 6

1.2.3.2. Enzimske elektrode (biosenzori) 7

1.3. Mehanizam rada 7

1.4. Fosfor 9

1.4.1. Fosfor u okolišu 10

1.5. Fosfat – ionsko selektivne elektrode 11

1.5.1. Metal-metalni fosfat elektrode 11

1.5.1.1. Živa – živin (I) fosfatna elektroda 12

1.5.1.2. Živa – živin (I) hidrogenfosfatna elektroda 12

1.5.1.3. Srebro – srebrov fosfat elektrode 13

1.5.1.4. Olovov amalgam – olovov hidrogenfosfatna elektroda 14

1.5.2. Elektrode s kristalnom membranom 14

1.5.2.1. Elektrode bazirane na srebrovom fosfatu 15

1.5.2.2. Elektrode bazirane na kompleksu metalnog fosfata 16

1.5.2.3. Elektrode bazirane na dvovalentnom metalnom fosfatu 17

1.5.2.4. Olovov sulfid – srebrov sulfid membrane 17

1.5.3. Elektrode s heterogenim membranama 18

1.5.4. ISE s tekućim membranama 18

1.5.5. Redoks elektrode 19

1.5.6. Enzimske elektrode 20

1.5.6.1. Alkalni fosfatni sustav 20

1.5.6.2. Kiseli fosfatni sustav 21

1.5.7. Elektroda s ugljikovim nanocjevčicama 21

2. PREGLED FOSFAT IONSKO-SELEKTIVNIH ELEKTRODA PRIPRAVLJENIH NA KEMIJSKO-TEHNOLOŠKOM FAKULTETU SVEUČILIŠTA U SPLITU 23

3. ZAKLJUČAK 24

4. LITERATURA 25

UVOD

Fosfati su u prirodi prisutni u raznim kemijskim oblicima, te su široko rasprostranjeni u stijenama, tlima, oceanima i kopnenim vodama. Količina fosfornih spojeva u okolišu se stalno povećava ljudskim djelovanjima kao što su: primjena mineralnih gnojiva i nekontrolirano ispuštanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda zagađenih deterdžentima koji predstavljaju važan izvor fosfata. Prekomjernim povećanjem količine fosfornih spojeva u okolišu dolazi do ekoloških problema, kao što je proces eutrofikacije, koja uzrokuje odumiranje vodenih ekosustava. Kako bi se spriječila ta pojava koja može dovesti do ekološke katastrofe, u mnogim područjima znanosti i tehnologije imperativ je praćenje razine fosfata u okolišu te razvoj novih metoda za njihovo određivanje. U svrhu određivanja fosfata razvijene su mnoge analitičke metode, ali danas se najviše razvijaju ionsko-selektivne elektrode (ISE). ISE su prihvaćene u analitičkoj kemiji zbog svoje jednostavnosti prilikom mjerenja, niske cijene i kratkom vremenu analize u odnosu na druge tehnike. Fosfat ionsko-selektivne elektrode koriste senzore temeljene na elektrodama s kristalnom membranom, elektrodama s homogenim ili heterogenim membranama, elektrodama s tekućim membranama itd. Bez obzira o kojem se senzorskom obliku radi, potencijalni odziv fosfat ISE-a ovisi o pH vrijednosti otopine te o prisustvu drugih iona koji mogu interferirati. Unatoč nepostojanju prikladne ISE za određivanje fosfata, mnoge vrste fosfat ISE-a su konstruirane i ispitivane u direktnom potenciometrijskom određivanju fosfata. U ovom radu opisane su neke od tih vrsta.

1. OPĆI DIO

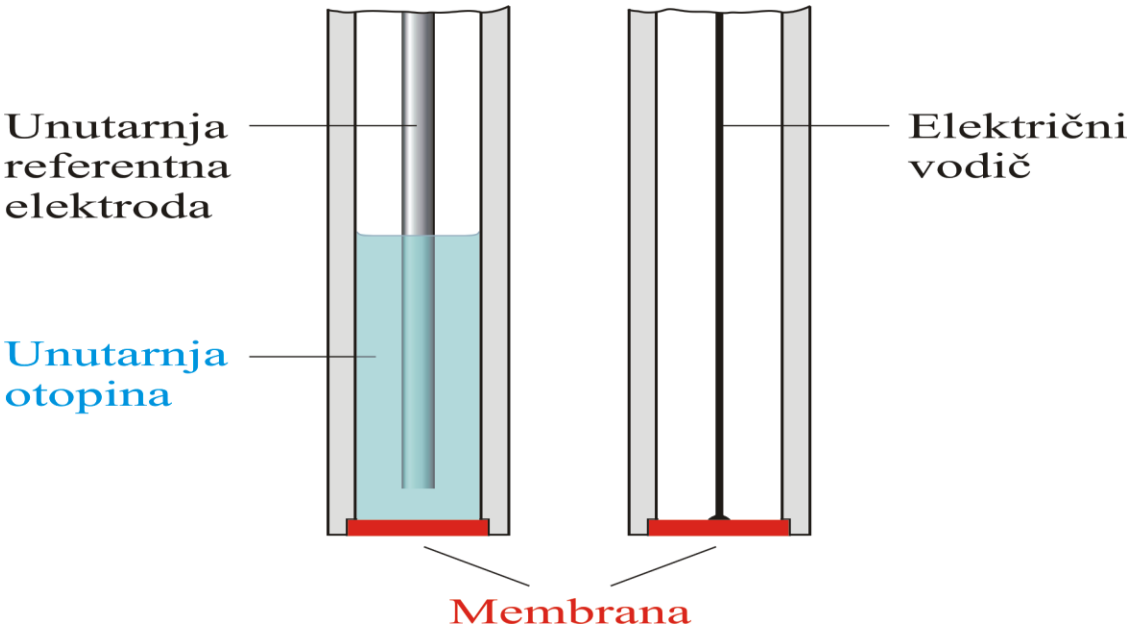
1.1. Ionsko-selektivne elektrode

Ionsko-selektivne elektrode su vrsta kemijskih potenciometrijskih senzora koja služi za selektivno određivanje samo jedne molekulske ili ionske vrste prisutne u otopini. Kao element za prepoznavanje određivane vrste služi ionsko selektivna membrana, koja je najčešće izrađena od stakla ili polimernog materijala i uz referentnu elektrodu omogućuje pretvaranje kemijske reakcije u električni potencijal. Ove elektrode su dokazano vrlo dobre za mjerenje koncentracije hranjivih soli u tlu kao što su: NO_3, K, Na, Ca, Mg i Cl, ali njihova učinkovitost je manja kod praćenja fosfata.[1]

Od kraja 1960-ih ionsko-selektivne elektrode spadaju u jedne od najznačajnijih senzora u analitičkoj kemiji. Najbolji dokaz za to su brojne istraživačke studije napisane na tu temu. Razvoj novih materijala i konstrukcija elektroda doveo je do intenzivnog istraživanja mehanizma ionsko-selektivnih elektroda kao i do njihove opsežne praktične primjene u kliničkoj kemiji i kemiji okoliša.

Danas spadaju u jedne od najšire upotrebljavanih kemijskih senzora u medicinskim, ekološkim i industrijskim analizama. Razlog tome su njihove brojne prednosti u odnosu na druge analitičke senzore, a to su: brzi odziv, jednostavna upotreba u analitičkom postupku, niska nabavna cijena, rad bez utjecaja boje i mutnoće, vrlo široko koncentracijsko područje.[2]

ISE su najpraktičnije za analizu onih kemijskih vrsta za koje je potrebna točnost veća od ± 2% u odnosu na koncentraciju. U industrijskim sustavima gdje su temperaturne razlike vrlo izražene postiže se točnost od ± 5 % do ±10 %.[3]



Slika 1. Ionsko-selektivna elektroda

1.2. Podjela ISE-a

Ionsko-selektivne elektrode spadaju u skupinu membranskih elektroda i mogu se podijeliti na: elektrode s kristalnom membranom i elektrode s nekristalnom membranom.

1.2.1. Elektrode s kristalnom membranom

Elektrode s kristalnom membranom imaju membranu koja sadrži teško topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Selektivnost ovih membrana je u ovisnosti o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli. Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Ove elektrode su selektivne na ione sadržane u membrani.[4]

Ove elektrode mogu imati homogene i heterogene membrane.

1.2.1.1. Homogene membrane

Homogene membrane sadrže kristalnu supstancu jednog spoja (npr. Ag_2S), homogene smjese spojeva (npr. AgI/Ag_2S) ili mogu biti monokristalne pločice (npr. LaF_3). Često se izrađuju membrane od smjese dviju (rijetko više) kristalnih tvari od kojih je, redovito, samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane.

Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koji s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Tako je membrana izgrađena od Ag_2S selektivna za ione Ag^+, Cl^-, I^-, Hg_2^{2+} i druge ione koji tvore teško topljive sulfide.
U vodljivim membranama (onima s Ag solima) električni kontakt se može ostvariti izravno preko metalnog vodiča s unutarnjom stranom membrane.

1.2.1.2. Heterogene membrane

Kod heterogenih membrana aktivna tvar je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Kao nosivi materijal najčešće se koristi silikonska guma ili polimerni materijali na bazi poli(vinil-klorida), polietilena i poli(dimetil-silokana).

Heterogene membrane pripravljaju se prešanjem aktivnog materijala pomiješanog sa silikonskom gumom (ili drugim nosivim materijalom). Nakon stvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača. Električni kontakt se ostvaruje preko unutrašnje elektrolitne otopine i unutrašnje referentne elektrode.[5]

Ove elektrode se moraju prije upotrebe kondicionirati u otopini iona za koje su selektivne. Membrana je mehanički osjetljivija od homogenih čvrstih membrana i zahtjeva pažljiviji rad.

1.2.2. Elektrode s nekristalnom membranom

Elektrode s nekristalnom membranom sadrže ionske ili nenabijene tvari kao aktivne komponente membrana. Inaktivni nosač membrane može biti porozan (npr. mikroporozni filtar) ili neporozan (npr. staklo, PVC).[6]

1.2.2.1. Elektrode sa staklenom membranom

Staklena membrana je tanki komadić stakla specijalnog kemijskog sastava. Pouzdana je do pH 12, a one od litijevog stakla i iznad pH 12. Na suha stakla pH ne utječe pa se staklena membrana prije mjerenja mora umočiti u vodu. Uranjanjem u vodenu otopinu membrana hidratizira, što je popraćeno zamjenom jednovalentnih kationa stakla s protonima iz otopine. Ovaj proces za posljedicu ima pojavu potencijala membrane, koji ovisi o konstanti ravnoteže reakcije izmjene. Ovisno o sastavu stakla može se postići selektivnost za monovalentne katione kao što su Na^+, K^+, Ag^+, NH_4^+ itd., a selektivnost ovih membrana je ovisna o konstanti izmjene iona staklo/otopina i pokretljivosti iona u membrani.[7]

Slika 2. Elektroda sa staklenom membranom

1.2.2.2. Elektrode s mobilnim prenosiocem

Ove elektrode se još nazivaju i elektrode s tekućom membranom, a mogu se svrstati u tri skupine:

- membrane koje sadrže pozitivno nabijeni mobilni prenosilac (npr. kvaternu amonijevu sol) kao aktivnu tvar membrane, otopljenu u prikladnom otapalu, osjetljive su na promjenu aktiviteta aniona.

- membrane koje sadrže negativno nabijeni mobilni prenosilac (npr. $(RO)_2PO$- ili tetra-p-klorfenilborat) otopljen u prikladnom organskom otapalu kao aktivnu komponentu membrane, osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa.

- membrane koje sadrže nenabijeni mobilni prenosilac otopljen u prikladnom otapalu kao aktivnu komponentu membrane (npr. antibiotik valinomicin u difenil-eteru koji gradi kompleks s K^+ ili visoko selektivni ligand za Ca^{2+}otopljen u nitrofenil-oktil eteru). Ovakve membrane osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa.

1.2.3. Specijalne ionsko-selektivne elektrode

Ove elektrode obično sadrže dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitne otopine.

1.2.3.1. Elektrode za plinove

Ove elektrode sadrže dvije membrane. Između hidrofobne, za plin propusne membrane i membrane selektivne za ione (najčešće staklena membrana pH elektrode) nalazi se tanki sloj elektrolitne otopine, u kojoj interakcijom s određenim plinom nastaju ioni koji utječu na potencijal elektrode.

1.2.3.2. Enzimske elektrode (biosenzori)

Princip rada ovih elektroda temeljen je na specifičnom katalitičkom djelovanju enzima za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste. Prostor između osjetljive površine selektivne elektrode i dijafragme ispunjen je materijalom u kojem je imobiliziran enzim. Katalitičkim djelovanjem enzima na određenu molekulsku vrstu, koja difundira u taj prostor iz ispitivanog uzorka, nastaje produkt na koji je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva.

1.3. Mehanizam rada

Potencijal ionsko-selektivnih elektroda ovisi o aktivitetu samo jedne molekulske ili ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Razlika potencijala kod ISE-a najčešće nastaje na dodirnoj površini elektroda-otopina i posljedica je zamjene iona iz otopine i iona u površinskom dijelu membrane.

Potencijal selektivnih elektroda može se uspostaviti i na druge načine. Tako na dodirnoj površini između dviju elektrolitnih faza različitih sastava može nastati difuzijski potencijal, koji je posljedica razlike u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu između dviju faza.

Membrane nisu dvodimenzionalna sita koja propuštaju samo jednu vrstu iona. To su tijela koja imaju određenu debljinu, i zbog toga dolazi do izmjene iona na obje strane membrane između dva elektrolita što za posljedicu ima nastanak razlike potencijala. Nastala razlika potencijala ovisi o broju aktivnih iona koji prelaze fazu u jednom i drugom smjeru. Aktivni ioni u većem broju prelaze iz faze u kojoj im je aktivitet veći u fazu u kojoj im je aktivitet manji. Kada je razlika potencijala tolika da uzrokuje jednake brzine prijelaza iona uspostavlja se dinamička ravnoteža.

Ako pretpostavimo da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno pomoću idealne membrane, razlika potencijala na membrani pri kojoj se uspostavlja dinamička ravnoteža iskazuje se sljedećom relacijom:

$$E_m = \frac{RT}{z_j F} ln \frac{a_j}{a_{j,r}}$$

Gdje je: a_j – aktivitet aktivnih iona na jednoj strani membrane,

$a_{j,r}$ – aktivitet istih iona na drugoj strani membrane,

z_j – naboj aktivnih iona,

F – Faradayeva konstanta

R – opća plinska konstanta

T - temperatura

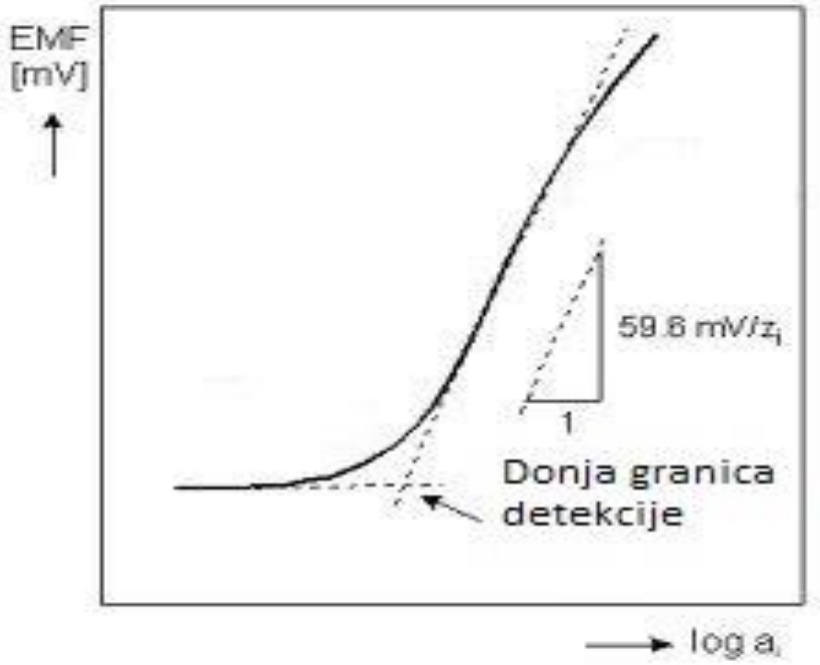
Dakle prikazujemo ga istom relacijom kao i za redoks-sustav iako je način uspostavljanja potencijala različit (na membrani izmjena iona, na kovini redoks-reakcija). Za membranske elektrode kojima se potencijal mijenja u skladu s gornjom relacijom kaže se da imaju Nernstov odziv.

U idealnom slučaju ISE su selektivne samo za jednu određenu ionsku vrstu. Međutim u praski ne postoje idealne ISE, tako da na njihov potencijal utječu i druge ionske vrste prisutne u otopini. U slučaju kad je omjer interferirajućih iona relativno nizak u odnosu na ione koji se određuju, utjecaj drugih ionskih vrsta se može zanemariti. Mogući su također ekstremni slučajevi kod kojih je ISE više osjetljivija na interferirajuće ione, nego na ione koji se određuju. Takve elektrode se mogu upotrijebiti samo ako su interferirajući ioni prisutni u tragovima ili ako uopće nisu prisutni. Takvi ioni iz otopine se mogu ukloniti kompleksiranjem ili taloženjem. Sposobnost ISE-a da razlikuju različite vrste iona u istoj otopini koje određuju izražava se koeficijentom selektivnosti. On opisuje selektivnost elektrode za ion (i) u odnosu na ion (j) i izražava se Nickolsky-Eisenman jednadžbom:

$$E = konst. \pm 2.303 \left(\frac{RT}{z_i F}\right) \log\left(a_i + \sum K_{ij}^{Pot} a_j^{zi/zj}\right)$$

Ion selektivne elektrode imaju svoju granicu detekcije. To je koncentracija određivanih iona kod koje elektroda više ne može pratiti promjenu potencijala. Granica

detekcije definirana je sjecištem ekstrapoliranih linearnih pravaca kalibracijske krivulje. U praksi za većinu ISE-a ona iznosi 10^{-5}-10^{-6}M. [8]



Slika 3. Ovisnost potencijala o logaritmu aktiviteta

1.4. Fosfor

Fosfor je jedan od glavnih nutrijenata potreban biljkama za pravilan rast i razvoj. Nalazi se u svim živim organizmima, u vodi i tlu. Jedan je od esencijalnih elemenata za mnoge fiziološke procese iskorištenja energije u biljnim i životinjskim organizmima. Fosfor ima važnu ulogu u procesima: fotosinteze, respiracije, proizvodnji energije, staničnoj diobi, te u sijanju i proizvodnji voća. Osnovni je element u izgradnji aminokiselina, proteina, nukleinskih kiselina DNA i RNA. Fosfor ima važnu ulogu u procesima fotosinteze i respiracije jer je strukturni dio spojeva ATP i ADP koji služe kao glavni izvori energije za stanice živih organizama. Uslijed nedostatka fosfora tijekom tih procesa pretvorba šećera u energiju neće biti ostvarena i šećeri će se nakupiti

u biljnom tkivu. Zbog toga će biljka imati manjak energije i svi biogeni procesi biljke (rast, cvjetanje…) će uslijed toga biti ograničeni.[3]

Najveći izvor fosfora su detergenti, tako da s industrijskim i kanalizacijskim otpadnim vodama dolazi 90 % od ukupnog sadržaja fosfora u okolišu. Izlijevanje otpadnih voda s prevelikom količinom fosfora u prirodne vode jako je štetno jer dovodi do procesa eutrofikacije.

Eutrofikacija je proces obogaćivanja prirodnih voda hranjivim tvarima koja može biti prirodni proces, ali je najčešće uzrokovan ljudskom djelatnošću (izlijevanje otpadnih voda u prirodne recipijente, ispiranje poljoprivrednih zemljišta).[9] Zbog povećanja hranjivih tvari u prirodnim vodama dolazi do prekomjernog razvoja algi, koje sve više prekrivaju vodenu površinu. Uslijed toga prodiranje svjetlosti i kisika u niže slojeve je smanjeno zbog čega dolazi do ugibanja živih organizama u vodi. Njihovim raspadanjem količina hranjivih tvari u vodi dodatno se povećava što dovodi do narušavanja prirodne ravnoteže.

1.4.1. Fosfor u okolišu

Fosfor se u okolišu nalazi u obliku anorganskih ili organskih spojeva u stijenama, tlu i vodi. Zbog velike reaktivnosti kao elementarna tvar se ne pojavljuje. Fosfor je u okolišu najčešće predstavljen u obliku soli fosforne kiseline: ortofosfati ($H_2PO_4^{3-}$, HPO_4^{3-}, PO_4^{3-}) i kondenzirani polifosfati u netopivim anorganskim spojevima ili kao komponenta organske molekule. Tipični anorganski spojevi fosfora su: apatit - $Ca_{10}(PO_4)_6(F,OH)_2$), kalcijev fosfat – $Ca_3(PO_4)_2$ i željezov(III)fosfat – ($FePO_4$). Fosfati u okoliš dospijevaju iz raznih izvora. Velike količine polifosfata potječu iz deterdženata, a ortofosfati iz mineralnih gnojiva ispiranjem poljoprivrednih tala dospijevaju u površinske vode. Organski fosfor dospijeva u tlo i vode ugibanjem biljaka, a u prirodne vode ekskrecijom i ugibanjem životinja te iz otpadnih voda. Anorganski spojevi fosfora postaju topljivi u kiselom mediju (voda s otopljenim CO_2) i jedino ga u tom stanju biljke mogu koristiti za rast i razvoj. Dakle, u kružnom toku fosfora svi netopljivi spojevi moraju prijeći u topljive spojeve, a organski fosfor u mineralni fosfor kako bi ga biljke mogle koristiti. Kopnene vode ispiru stijene i tako fosfati stižu u oceane gdje se uključuju u proces primarne organske proizvodnje. Biljke i alge uzimaju otopljeni

fosfor za svoj razvoj, životinje koje se hrane biljkama dobivaju fosfor od biljaka, a mesojedi fosfor dobivaju od biljojeda i tako se širi hranidbeni lanac. Čovjek vraća fosfor u kopnene tokove kruženja ulovom ribe. Ugibanjem bilo koje od karika u lancu fosfor se ponovno vraća u zemlju ili vodu te se ciklus nastavlja. Čovjek svojim djelatnostima uvelike narušava taj prirodni kružni ciklus fosfora. Te djelatnosti uključuju sječu tropskih kišnih šuma, konzumiranje hrane kontaminirane fosforom i uporabom proizvoda koji sadrže fosfor kao što su umjetna gnojiva i deterdženti. Uporaba deterdženata je posebno opasna za prirodnu ravnotežu jer ti proizvodi završavaju u komunalnim i industrijskim otpadnim vodama. Ispuštanje takvih voda u prirodne recipijente potencira razne štetne pojave (eutrofikaciju) što može dovesti do katastrofalnih posljedica za živi svijet i okoliš.

1.5. Fosfat – ionsko selektivne elektrode

Ionsko-selektivne elektrode imaju mnoge prednosti u odnosu na spektrofotometrijske metode. Međutim, njihova efikasnost pri mjerenju fosfata je vrlo slaba za razliku od važnih nutrijenata (NO_3, K, Na, Ca, Mg i Cl) za čije su mjerenje vrlo djelotvorne. Naime zbog visoke hidratacijske energije fosfata, ionsko-selektivne membrane imaju vrlo malu selektivnost za fosfate. Zbog toga je prilikom izrade fosfat ionsko-selektivnih elektroda najbitnija stavka odabir materijala koji će biti dovoljno osjetljiv na fosfatne ione.

Najčešći tipovi fosfat ionsko-selektivnih elektroda su elektrode s tekućom membranom i elektrode bazirane na netopljivim fosfatima. Uz njih fosfatne elektrode mogu biti i redoks elektrode te enzimske elektrode. Odziv fosfatnih elektroda jako ovisi o pH vrijednosti zbog intenzivne protonacije fosfatnih iona.[10]

1.5.1. Metal-metalni fosfat elektroda

Ova vrsta elektroda se uglavnom sastoji od metalne elektrode presvučene s teško topljivom fosfatnom soli tog metala. Fosfatni ioni u otopini utječu na aktivitet metalnih iona uz površinu elektrode te elektrodni potencijal ovisi o aktivitetu fosfatnih iona u otopini zbog međudjelovanja metalnih i fosfatnih iona.

Primjeri ovog tipa elektroda su: živa – živin (I) fosfat, živa – živin (I) hidrogenfosfat i srebro – srebrove fosfatne elektrode. Selektivnost elektroda ovog tipa ovisi o topljivosti produkata metalnih iona i aniona. Prema tome, anioni koji stvaraju teško topljive soli sa živom ili srebrom trebali bi izazivati velike interferencije pri radu ovih elektroda. Najčešći ioni koji stvaraju teško topljive soli sa živom ili srebrom su halidni ioni kao što su: S^{2-}, I^-, Cl^-, Br^- i to je glavni razlog koji ove elektrode ograničava za analize prirodnih i industrijskih uzoraka.

1.5.1.1. Živa – živin (I) fosfatna elektroda

De Vries i Cohen su 1987. g. pripremili živin (I) fosfat u razrijeđenoj dušičnoj kiselini reakcijom otopine natrijevog hidrogenfosfata i živinog (I) nitrata.[11] Elektrode pripravljene od ovog materijala testirane su u fosfatnoj kiselini s referentnom vodikovom elektrodom. Potencijal koji su pokazale nije bio niti reproducibilan niti konstantan i u nekim slučajevima primijećeno je da sol dobiva bijelu boju nakon nekoliko dana. Potencijal u 0.2 mol L^{-1} fosfatne kiseline mijenjao se u rasponu od 12 do 18 mV u 7 dana.
Iz tih podataka vidljivo je da elektrode nisu stabilne za mjerenja u jako kiselim uvjetima, vjerojatno zbog toga što dolazi do prijelaza soli u živin (I) hidrogenfosfat.

1.5.1.2. Živa – živin (I) hidrogenfosfatna elektroda

Živin (I) hidrogenfosfat, Hg_2HPO_4, pripravljen je reakcijom razrijeđene fosforne kiseline i otopine živinog (I) nitrata. Elektrode pripravljene od ove soli korištene su samo u koncentriranim (10^{-3} – 4.0 mol kg^{-1}) otopinama fosforne kiseline pri 20-25°C.

Shatkay je 1989.g. izračunao da je koncentracija hidrogenfosfatnih iona na koju bi elektroda morala odgovoriti, gotovo konstantna pri vrijednosti 6.2 x 10^{-8} mol L^{-1} u rasponu testiranih koncentracija fosforne kiseline.[12] Elektrode pripravljene istovremeno slažu se u vrijednostima potencijala s razlikama od 1 mV u fosfornoj kiselini koncentracije 0.01 mol kg^{-1} i 0.2 mV pri većim koncentracijama. Unatoč konstantnom potencijalu ove elektrode imaju ograničenje, a to je da su podlože interferencijama od strane sulfida, jodida, bromida, tiocijanata, klorida i sulfata.

1.5.1.3. Srebro – srebrov fosfat elektrode

Postoji nekoliko primjera ovih elektroda koje su se razvijale u prošlosti.

Baldwin je izradio srebro – srebrov klorid elektrodu u fosfatnim otopinama bez klorida u otopini. Potencijali su postali konstantni unutar 1-2 sata, ali to vrijeme se može odnositi na zasićenje otopine s kristalnim srebrovim fosfatom prije nego odziv elektrode. Standardni potencijal ove elektrode iznosio je 487 mV pri 25°C.[13]

Tischner je proizveo srebro-srebrov fosfat referentnu elektrodu za upotrebu do 300°C za istraživanje korozije. Elektroda je pripravljena premazivanjem srebrne žice mokrim srebrovim fosfatom i sušenjem pri 150°C. Elektroda je bila reverzibilna kroz temperaturni raspon od 25 do 300°C i imala je gustoću struje od 500 Am^{-2}. Pojedinačno pripravljene takve elektrode slažu se u vrijednostima potencijala s razlikom od 1.5 mV. Dokazano je da u otopinama koje se sastoje od smjese 0.4 mol L^{-1} natrijevog dihidrogenfosfata i 0.4 mol L^{-1} natrijevog hidrogenfosfata pri pH 7-10 ove elektrode pokazuju blagi otklon od Nernstovog odziva.[14]

Houng je nanio komadić srebrovog fosfata na platinsku žicu. Na taj način stvorio je srebro –srebrov fosfat elektrodu. Elektroda je imala linearan odziv na log [K_2HPO_4] u rasponu 1-4 s promjenom potencijala od -24 mV po koncentracijskoj dekadi. U ovakvim otopinama udio PO_4^{3-} iona nije konstantan i to može biti odgovorno za otklon ovih elektroda od Nernstovog odziva. Elektrode su pokazale odziv na natrijev hidrogenkarbonat (-25 mV po koncentracijskoj dekadi) i na kalijev sulfat (-15 mV po koncentracijskoj dekadi), dok u otopinama kalijevog dihidrogenfosfata nisu pokazale odziv. Za ove ione na koje elektrode pokazuju odziv nije očekivano da će stvarati interferencije na bazi topljivih produkata srebrovih soli, ali je moguće da se interferencije dogode indirektno djelovanjem pH i električnog naboja iona.[15]

Ovih nekoliko primjera pokazuje kako su srebro – srebrov fosfat elektrode vrlo malo istražene. Također može se zaključiti da ove elektrode moraju biti testirane u

otopinama s raznolikim koncentracijama fosfata i kontroliranim pH uvjetima. Elektrode podliježu interferencijama od strane klorida, bromida, jodida, tiocijanata i sulfida te bi zato ti spojevi trebali biti odsutni prilikom analize. Zbog loše selektivnosti ove elektrode su ograničene za uporabu u analizi prirodnih i industrijskih uzoraka.

1.5.1.4. Olovov amalgam – olovov hidrogenfosfatna elektroda

Mason i Blum su elektrolizom pripravili dvofazni olovni amalgam koji se sastojao od Pb_2Hg u ravnoteži sa zasićenom otopinom olova u živi. Površina ovog amalgama je bila prekrivena sa slojem olovnog hidrogenfosfata dužine 1 mm. Amalgam je cijelo vrijeme čuvan izvan doticaja sa zrakom. Ovako pripravljena elektroda je korištena s referentnom vodikovom elektrodom za određivanje aktiviteta fosforne kiseline u otopini koncentracija između 0.01 i 10 mol/mg pri 25°C. Elektrode se slažu u vrijednostima potencijala s najvećom razlikom od 0.1 mV, a standardni potencijal ovih elektroda pri 25°C iznosio je 244.8 mV.[16] Kao što je već rečeno koncentracija hidrogenfosfatnih iona u otopini fosfatne kiseline je samo prividno konstantna, stoga ova mjerenja ne sadrže iscrpnu analizu odziva elektroda na fosfatne ione.

Za razliku od elektroda baziranih na živinom hidrogenfosfatu i srebrovom fosfatu, olovov hidrogenfosfat mnogo manje je podložan interferencijama halidnih iona, ali mnogo više sulfatnih i sulfidnih iona. Veliko ograničenje ovih elektroda za sveopću upotrebu u analitičkoj kemiji je to što se analiza mora vršiti u otopinama bez kisika.

1.5.2. Elektrode s kristalnom membranom

Membrane ovih elektroda obično su pripremljene miješanjem teško topljivih fosfatnih soli sa srebrovim sulfidom ili nekim drugim kohalogenidom, i prešanjem u tabletice. Kao fosfatne soli najčešće se upotrebljavaju: srebrov fosfat, olovov hidrogenfosfat, kompleksni metalni fosfati. Također isprobane su i elektrode bez kohalogenida.

1.5.2.1. Elektrode bazirane na srebrovom fosfatu

Membrane ovih elektroda pripravljaju se miješanjem srebrovog fosfata i srebrovog sulfida ili nekog drugog srebrovog kohalogenida te prešanjem tako dobivene smjese u tabletice. Tako proizvedene membrane mnogo su izdržljivije i djelotvornije za razliku od membrana od samog srebrovog fosfata koje pokazuju veliku lomljivost.
Također, izrađene su elektrode sa srebrovim fosfatom koji je nanešen na površinu grafita ili PTFE-a.

Novozamsky i van Riemsdijk su zaključili da se srebrov fosfat pogodan za izradu elektroda može dobiti samo dodavanjem otopine srebra na promiješanu fosfatnu otopinu.[17] Tijekom taloženja vrijednost pH mora biti između 7 i 9.5. Najbolji omjer srebrovog fosfata i srebrovog sulfida bi trebao biti 4:1. Taj omjer omogućuje izradu najizdržljivijih i najdugotrajnijih membrana s velikom selektivnošću. Sve ove elektrode pokazale su otklon od Nernstovog odziva na PO_4^{3-} ione (-13 do -16 mV po konc. dekadi), dok je elektroda Lavoslava Ružičke pokazala očekivani Nernstov odziv.
Još jedan oblik membrane pripravio je Van de Leest. On je na površinu ionski vodljivog spoja $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$ nanosio koncentriranu fosfatnu otopinu. Tanki površinski sloj koji je nastao je smjesa srebrovog fosfata i srebrovog jodida. Ova elektroda pokazala je promjenu potencijala od -30 mV po konc. dekadi pri pH 10 za što se pretpostavilo da je to odziv na hidrogenfosfatne ione. [18]

Sve ove elektrode podložne su interferencijama klorida, a interferencije bromida, jodida i tiocijanata mogu biti još veće. Omjer selektivnosti ovih elektroda na pojedine ione pri pH 9.4 je sljedeći: SCN^- (>100), SO_3^{2-} (>10), Cl^- (2.4), SO_4^{2-} ($5x10^{-3}$), NO_2^-, NO_3^-, CrO_4^{2-}, CH_3COO^- ($<10^{-3}$).

Interferencije ograničavaju upotrebu srebrov fosfat – srebrov sulfid elektroda u sveopćim analizama. Praktičnu primjenu ove elektrode pronašle su u određivanju aktivnosti alkalne fosfataze, pri čemu ona mora biti odijeljena od kloridnih iona.

1.5.2.2. Elektrode bazirane na kompleksu metalnog fosfata

Razvijene su dvije elektrode ovog tipa, a to su: tris (tiourea) bakrov(I)fosfat i srebrov (politioureaglutaraldehid) hidrogenfosfat, pomiješani sa srebrovim sulfidom. Najprije su Shu i Guilbault pripravili netopljivu hidrogenfosfatnu sol od srebrovog tiourea kompleksa, ali taj spoj je bio previše higroskopan za ugradnju u membrane. Zatim su molekule tiouree modificirane polimerizacijom s glutaraldehidom kako bi nastao politioureaglutaraldehid. Otopina tiouree je dodana otopini glutaraldehida i zagrijavana 2 sata. Zatim je dodana otopina srebrovog nitrata kako bi se stvorio kompleks srebra i PTG-a. Taj kompleks se istaložio dodatkom otopine natrijevog hidrogenfosfata. Osušeni fosfatni kompleks je pomiješan sa srebrovim sulfidom i ta smjesa je prešanjem oblikovana u tabletice. Tabletice su zatim spojene na krajeve staklene cijevi, koji su zatim popunjeni s otopinom pufera zasićenom srebrovim ionima. Elektrode su imale brz, reproducibilan i gotovo teoretski odziv na hidrogenfosfatne ione, ali nakon 3 dana pokazale su pogoršanje u radu. Selektivnost elektroda na pojedine ione rasla je u nizu: $OAc^- < ClO_4^- < NO_3^- < SO_4^{2-} < Cl^- < HPO_4^{2-}$. U pH području većem od 9 pojavljivale su se interferencije hidroksidnih i fosfatnih iona. Kako bi se izbjegla ta pojava potrebno je sniziti pH vrijednost za što je najbolje upotrijebiti acetatni pufer pH vrijednosti 6.[19]

Wilson i Pool kasnije su pripravili sličan tip elektrode. Postupak priprave je bio sljedeći. Otopina bakrovog(I)klorida i tiouree je dodana otopini natrijevog hidrogenfosfata, natrijevog dihidrogenfosfata i tiouree. Pri sniženoj temperaturi polako je nastajao bijeli talog. Isprani i osušeni talog zatim je pomiješan sa srebrovim sulfidom i prešanjem pod opterećenjem od 10 tona za 4 sata preoblikovan u tabletice. Tabletice su zatim zalijepljene na plastičnu cijev i ispolirane. Elektroda je punjena fosfatnim puferom. Kao unutarnja referentna elektroda koristi se ili staklena pH elektroda ili srebrna žica. Elektroda je imala brzi odziv na hidrogenfosfatne ione, ali taj odziv se nije mogao reproducirati jer je uskoro došlo do pogrešaka u radu elektrode. Poliranje je samo djelomično vratilo odziv. Primijećeno je da je vrijeme odziva duže pri većim

koncentracijama što je suprotno zajedničkom ponašanju većine elektroda. Nakon što je elektroda jednom bila izložena visokoj koncentraciji (10^{-2} mol L^{-1}), promjena potencijala pri nižim koncentracijama je smanjena na -20 mV po konc. dekadi. Pri pH 5 – 6.5 promjena potencijala varirala je između -45 i 60 mV po konc. dekadi. Pri pH 8 dobiveni su rezultati najbolje reproducibilnosti.[20]

Glavno ograničenje ovih elektroda je njihova nestabilnost pri radu. Naime ukoliko su elektrode izložene oksidiranim otopinama dolazi do oksidacije srebrovog sulfida pri čemu nastaje topljivi srebrov sulfat što narušava rad elektrode.

1.5.2.3. Elektrode bazirane na dvovalentnom metalnom fosfatu

Ove elektrode pripravljaju se kombinacijom slabo topljivog metalnog fosfata sa spojem ili smjesom spojeva koji mogu funkcionirati u membranama odgovarajućih elektroda. Kao fosfatni senzor najčešće se upotrebljava olovov hidrogenfosfat u kombinaciji sa olovovim sulfidom i srebrovim sulfidom. Ovako pripravljene elektrode pokazale su se djelotvornije od ostalih u ovoj skupini. Imaju promjenu potencijala od 28 mV po konc. dekadi i vrijeme odziva 1-5 minuta.

Ove elektrode podložne su interferencijama kloridnih iona. Naime zapaženo je stvaranje olovovog klorida na površini elektrode uz istodobno otapanje olovovog fosfata.

1.5.2.4. Olovov sulfid – srebrov sulfid membrane

Ove elektrode imaju približan Nernstov odziv za PO_4^{3-} ione u pH području od 7 do 9 što prilično dobro odgovara selektivnosti membranama koje sadrže olovov hidrogenfosfat. Jodidi imaju prilično velik interferencijski efekt s koeficijentom selektivnosti od 0.2 dok hidrogenkarbonati imaju koeficijent selektivnosti od 0.007. Nitrati, fluoridi i kloridi imaju vrlo mali interferencijski efekt. Ove elektrode se mogu koristiti za određivanje fosfata zbog ireverzibilne topljivosti olovovog sulfida. Naime zbog oksidacije dolazi do otapanja olovovog sulfida zbog čega se u otopinu otpušta više olovnih iona, nego što bi to bilo predviđeno iz topljivog produkta olovovog sulfida. Ukoliko je dovoljno olova otpušteno od membrane u otopinu doći će do nastajanja fosfata na površini membrane. Zbog toga je moguće ove elektrode smatrati ekvivalentnima onim elektrodama koje imaju olovov fosfat već ugrađen u membrani.[10]

1.5.3. Elektrode s heterogenim membranama

Da bi se formirale elektrode ovog tipa, teško topljiva sol metalnog fosfata se mora pomiješati s inaktivnim materijalom (silikonska guma, PVC). Nakon toga slijedi prešanje tako dobivene smjese pod visokim tlakom u tabletice debljine oko 5 mm. Nakon otvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača.
Vrlo veliki broj teško topljivih fosfatnih soli je korišten u izradi ovih membrana ($BiPO_4$, Ag_3PO_4, $CoHPO_4$, $AlPO_4$, $FePO_4$, $Cd_2(PO_4)_3$, $CrPO_4$, $Co_3(PO_4)_2$).

Iako je nekoliko od ovih membrana pokazalo adekvatan odziv, smatra se da ih općenito karakterizira loš odziv, manjak reproduciblinosti odziva te mala selektivnost na fosfate uz prisustvo nekih drugih aniona. Također za ove elektrode karakteristična su odstupanja od idealnog Nernstovog odziva. Smatra se da otapala od kojeg su lijevane membrane uvelike mijenjaju potencijal elektrode izmjeren pri određenoj konc. fosfata te utječu na promjene standardnog elektrodnog potencijala. Tako je npr. potencijal elektroda s membranama lijevanim od otopine cikloheksanona 100 do 200 mV veći od potencijala elektroda s membranama lijevanim od otopine tetrahidrofurana ili nitrobenzena. S obzirom na selektivnost i reproducibilnost pokazalo se da su najdjelotvornije elektrode s $BiPO_4$/PVC membranama.[10]

1.5.4. ISE s tekućim membranama

Membrane ovog tipa ISE načinjene su od materijala koji vrši izmjenu iona (aktivna tvar), sadržanom unutar pora nekog inertnog poroznog materijala. Isproban je velik broj ovakvih membrana, ali većina od njih je imala mali ili uopće nikakav odziv prema fosfatima. Čak i one elektrode koje su pokazale odziv prema fosfatima, mnogo su selektivnije na kloride, nitrate i neke jednostruko nabijene anione.

Kod ovih membrana kao aktivne tvari najčešće se koriste kvartarne amonijeve soli ili fosfatne soli. Za kvartarne amonijeve soli smatralo se da mogu biti korištene u izradi elektroda za određivanje gotovo svakog aniona. U slučaju dihidrogenfosfata selektivnost im se pokazala vrlo slaba. Ta pojava nije bila iznenađujuća zbog činjenice da aktivna tvar za određivanje fosfata nije bila u fosfatnom obliku.

Elektroda pripravljena od tercijarne amonijeve soli otopljene u fosfornoj kiselini pokazala je vrlo mali odziv, posebice kako se pH vanjskog medija povećavao.

Elektroda izrađena od primarnog amina kao aktivne tvari pokazala je Nernstov odziv prema hidrogenfosfatima pri pH 7.2. Aktivna tvar sastojala se otprilike od 50% slobodnog amina i 50% hidroklorida. Mogla se koristiti u direktnoj potenciometrijskoj analizi kao i pripravljena u otopini.

Elektroda izrađena od kvartarne fosfatne soli otopljene u dihidrogen fosfatu pokazala je bolju selektivnost i veći radni opseg nego elektrode s kvartarnim amonijevim solima, iako je ta selektivnost još uvijek slaba za praktične primjene.

Elektrode s trifenilen-dihidrogenfosfatom u organskom otapalu kao aktivnom tvari pokazale su relativno dobru selektivnost za dihidrogenfosfate (46-71 mV po konc. dekadi) ali samo pri višim koncentracijama ($>10^{-3}$ mol L^{-1}). Elektrode su postigle ravnotežni potencijal za oko 20 min.[10]

Iz analize svih ovih elektroda može se zaključiti da nijedna od njih nije pokazala pravu selektivnost za fosfate. Najbolji učinak dala je elektroda s kvartarnom fosforovom soli. Nijedna od ovih elektroda nije praktična za uporabu u sveopćim analizama.

1.5.5. Redoks elektrode

Ove elektrode su zapravo modificirane metal – metalni fosfat elektrode načinjene od metalne žice hermetički zatvorene u ćeliji, čiji potencijal ovisi o parcijalnom tlaku kisika i o koncentraciji fosfatnih iona u otopini. Željezo uronjeno u oksidiranu vodenu otopinu formira oksidni film na površini elektrode. Kako raste parcijalni tlak kisika u otopini, tako se sve više povećava i potencijal elektrode. Ukoliko se parcijalni tlak kisika u otopini održava konstantnim, tada potencijal elektrode ovsi samo o koncentraciji fosfatnih iona u otopini.[3]

Nakon ispitivanja ovih elektroda pokazalo se da je preciznost mjerenja u fosfatnoj otopini koncentracije 3.2×10^{-4} mol L^{-1} iznosila 1 mV unutar jednog dana i 2.1 mV iz dana u dan. Pokazalo se također da se rezultati dobiveni mjerenjem fosfatnih otopina koncentracija od 1.05×10^{-4} do 6.31×10^{-4} mol L^{-1} dobro slagali sa standardnom

kolorimetrijskom analizom. Ove elektrode su najčešće korištene za određivanje fosfata u ljudskom serumu pri pH 4.6 s tim da elektrode pri radu nisu pokazivale nikakve interferencije od strane nitrata do 10^{-1} mol L^{-1}. Kloridi i sulfati utječu na točnost odziva elektrode pri koncentracijama preko 10^{-3} mol L^{-1}.
Detaljan mehanizam rada ovih elektroda još uvijek je nepoznat i smatra se da imaju neke nedostatke. Naime, da bi elektroda pravilno radila mora se održavati konstantan parcijalni tlak kisika. Također rad elektrode vremenom slabi zbog formiranja oksidnog filma na njenoj površini te je linearni odziv na fosfate relativno uzak. [10]

1.5.6. Enzimske elektrode

Ove elektrode su konstruirane koristeći amperometrijske, a ne potenciometrijske elektrode. U ovim sustavima nekoliko enzimskih reakcija je grupirano zajedno u niz oblikovan da proizvodi elektrokemijski aktivne tvari u otopini. Nijedan od ispitivanih sustava nije se pokazao kao metoda za standardna analitička ispitivanja.

1.5.6.1. Alkalni fosfatni sustav

U ovom elektrodnom sustavu platinska elektroda je korištena kao amperometrijski senzor za količinu otopljenog kisika u otopini. Dva enzima, alkalna fosfataza i glukozna oksidaza, se nalaze na površini elektrode. U otopinu uzorka se dodaju glukoza-(6)-fosfat i magnezijev klorid. Glukoza-(6)-fosfat se pomoću katalitičkog djelovanja alkalne fosfataze uz $MgCl_2$ raspada na glukozu i fosfat. Glukoza tada reagira s otopljenim kisikom pomoću katalitičkog djelovanja glukozne oksidaze pri čemu nastaju glukozna kiselina i vodikov peroksid. Povećanje koncentracije fosfata u otopini djeluje inhibirajuće na alkalnu fosfatazu, uslijed čega opada produkcija glukoze, a raste koncentracija kisika u otopini, te dolazi do povećanja potencijala elektrode. Za svaku kalibraciju i analizu uzorka treba biti dodan točan iznos glukoze-(6)-fosfata u otopinu radnog pufera.[3]

Najčešći raspon detekcije fosfata bio je u intervalu od 10^{-4} do 10^{-3} mol L^{-1}.
Visoke koncentracije (>10^{-2} mol L^{-1}) cinkovih i kalcijevih iona inhibirale su reakciju. Tvari koje stvaraju kompleksne spojeve s magnezijevim ionom također su inhibirale reakciju npr. EDTA i amonijak. Uobičajeni anorganski anioni kao što su: kloridi, bromidi, jodidi i nitrati nisu imali nikakav utjecaj na odziv elektrode do koncentracija od 0.1 mol L^{-1}. Tvari koje stvaraju fosfatne estere, npr. etanol, smanjuju sposobnost

fosfata da inhibiraju djelovanje alkalne fosfataze i na taj način smanjuju osjetljivost elektrode na fosfate.[10]

Zbog svih tih faktora koji utječu na potencijal elektrode, kao i nestabilne kalibracijske krivulje, ova metoda nije pronašla standardnu primjenu u analizama uzoraka. [3]

1.5.6.2. Kiseli fosfatni sustav

Ova elektroda funkcionira na sličan način kao i ona u alkalnim fosfatnim sustavima, ali umjesto umjetnog enzima alkalne fosfataze, koriste se enzimi fosfataze prisutni u krumpiru. Da bi se pripravila ova elektroda, Clarkova plinska permeabilna oksidna elektroda se prekrije slojem imobilizirane glukozne oksidaze i kriškom krumpira. Prisutnost fosfata u uzorku inhibira stvaranje glukoze, a samim time i potrošnju kisika. Stoga potencijal elektrode raste s povećanjem koncentracije fosfora. Ova elektroda je dobro funkcionirala pri određivanju fosfata u umjetnim gnojivima te urinu.

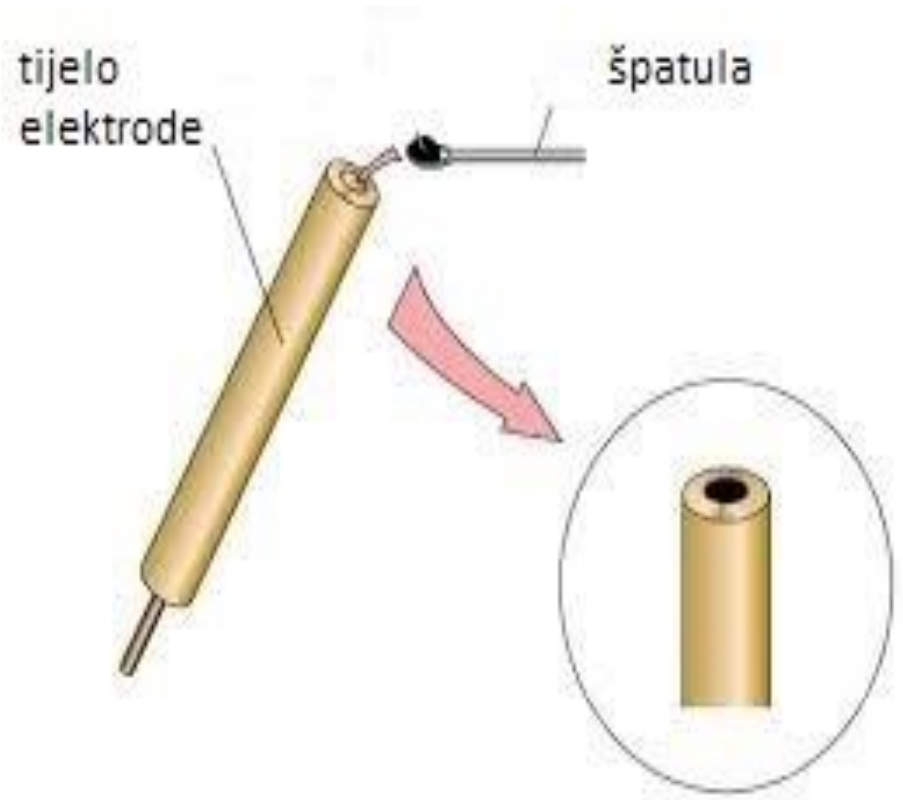
Općenito se za enzimske elektrode može reći da imaju nekoliko nedostataka. Koriste enzime koji su podložni raspadanju tijekom vremena, te su podložne inhibirajućem djelovanju tranzicijskih metalnih iona. Zbog potrebe da se u otopinu uzorka prije analize moraju dodati točne količine drugih tvari, ove elektrode nisu prikladne za kontinuirane analize fosfata u statičkim ili dinamičkim uzorcima.[3]

1.5.7. Elektroda s ugljikovim nanocjevčicama

Ovakve elektrode izrađene su miješanjem grafitnog praha i odgovarajućeg tekućeg veziva smještenih u odgovarajuće dizajnirano tijelo elektrode.. Jednostavne su konstrukcije i nude obnovljivu površinu za razmjenu elektrona. Elektrode s ugljikovom pastom spadaju u posebnu skupinu heterogenih ugljik elektroda.

Osobito su popularne zbog niske cijene,te jer su pogodne za pripravu elektrode željenog sastava a time i unaprijed određenim svojstvima. Najveća mana koja ograničava uporabu ovih elektroda u praktičnoj analizi jest različitost svojstava ugljika od jedne do druge priprave. Naime ugljik može imati različita fizikalna, kemijska i

elektrokemijska svojstva prilikom priprava. Zbog tog razloga svaka se sonda mora kalibrirati posebno, što predstavlja znatan teret proizvođačima.[21]



Slika 4. Tijelo elektrode s ugljikovom pastom

2. PREGLED FOSFAT IONSKO-SELEKTIVNIH ELEKTRODA PRIPRAVLJENIH NA KEMIJSKO-TEHNOLOŠKOM FAKULTETU SVEUČILIŠTA U SPLITU

U laboratoriju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pripravljene su elektrode s membranama načinjenim od smjese različitih masenih udjela ugljikovih nanocjevčica, srebrova sulfida, srebrova fosfata te politetrafluoretilena.

Nakon istraživanja pokazalo se da elektrode s ugljikovom pastom koje sadrže 5% ugljikovih nanocjevčica, 65% grafita u prahu i 15 % ionske tekućine daju Nernstov odziv od -29,3 ± 0,4 mV u širokom rasponu koncentracija fosfata od $1^{\times} 10^{-1}$ do $1^{\times}10^{-6}$ mol L^{-1}. Elektroda je imala relativno kratko vrijeme odziva (20 s), a utvrđeno je i da je elektroda stabilna i nakon 2 mjeseca.

Elektroda koja je pokazala kvalitetan odziv prema fosfat ionima jest elektroda s membranom u kojoj je w(nanocjevčica) = 36,3 % i w(Ag_3PO_4) = 63,7 % . Navedena elektroda pripravljena je bez prešanja koristeći parafinsko ulje kao vezivo. Ova elektroda pokazuje linearan odziv prema fosfat ionima do koncentracije PO_4^{3-} ispod $1^{\times} 10^{-5}$ mol L^{-1}, uz promjenu potencijala od 15 mV po koncentracijskoj dekadi.

Također elektroda sastava: w(PTFE)= 50 %, w(Ag_2HPO_4)= 41,7 %, w(Ag)= 8,3% dala je kvalitetne rezultate. Odziv elektrode je linearan do koncentracija ispod $1x10^{-5}$ mol L^{-1}, a promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi je 13.1 mV.

Ostale pripravljene elektrode pokazuju linearan odziv do koncentracije fosfat iona do približno $1^{\times}10^{-5}$ mol L^{-1} ali pokazuju malu promjenu potencijala. Ova pojava bi se mogla objasniti time što su pripravljene elektrode jako krhke te je tijekom mjerenja voda prodirala kroz tijelo elektrode do površine membrane.[22]

3. ZAKLJUČAK

- U radu je dat osvrt na mnoge vrste do sad testiranih fosfat ionsko-selektivnih elektroda. Nijedna od tih elektroda nije dosegla komercijalnu proizvodnju, ali dosadašnji rad na njihovom razvoju daje naslutiti da će se uskoro postići dobra selektivnost za njihovu sveopću upotrebu u analizama.
- Elektrode bazirane na srebrovom fosfatu ili živinom hidrogenfosfatu imaju dobar učinak u halidnim otopinama, ali u drugim medijima se ne mogu koristiti za analize.
- Mehanizam rada enzimskih elektroda je vrlo složen.
- Elektrode s tekućim membranama imaju slabu selektivnost.
- Redoks elektrode, unatoč svojim nedostacima, imaju neke specifične značajke vrijedne daljnjeg istraživanja.
- Elektrode na bazi ugljikovih nanocjevčica pokazale su relativno dobar odziv s linearnom promjenom potencijala do koncentracije fosfatnih iona od $1x10^{-5}$ mol L^{-1}. Tijekom dužeg čuvanja na suhom nisu pokazale gubljenje odzivnih karakteristike, niti smanjenje granica detekcije.
- Izrada elektroda je jednostavna i relativno jeftina, te se selektvine membrane brzo i lako zamjenjuju. Zbog tih prednosti elektrode na bazi ugljikovih nanocjevčica predstavljaju najpovoljniji senzor za određivanje fosfata u odnosu na druge opisane vrste elektroda.

4. LITERATURA

1. *S. V. Mapare, Pak-LamYu, A. Sarkar, S. C. Mukhopadhyay*, IEEE, (2014), str. 415, DOI:101109/ICSensT.2013.6727686
2. *S. Yu, F. Li, W. Qin,* Sensor. Actuat.B-Chem. **155** (2011), str. 919
3. *R. Graovac*, Priprava i analitička primjena fosfat ion-selektivne elektrode, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, (2002)
4. *G. G. Guilbault, R.A. Durst, M.S. Frant*, Pure Apll. Chem. **48** (1976), str. 127
5. *D. Carević*, Diplomski rad, Prirodoslovno Matematički fakultet, Zagreb, (1997)
6. *I. Piljac*, Elektroanalitičke metode, RMC, Zagreb, (1995), str. 102
7. http://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html, Pristupljeno: 16.09.2016.
8. *E. M. Enemchukwu*, Fabrication and use of new solid state phosphate ion selective electrodes for monitoring phosphorylation and dephosphorylation reactions, Doktorski rad, Sveučilište Južna Afrika, (2012) str. 64
9. *N. Musulin*, Diplomski rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, (1996)
10. *D. Midgley*, Ion-Select. Electr. Rev., **8** (1986.), str. 25
11. *T. de Vries, D. Cohen*, J. Amer. Chem. Soc., **71** (1949), str. 1114
12. *A. Shatkay*, Anal. Biochem., **29** (1969), str. 311
13. *W. G. Baldwin*, Arkiv. Kemi, **31** (1970), str. 407
14. *H. Tischner, E. Wendler-Kalsch, H. Kaesche*, Corrosion, **36** (1980), str. 510
15. *K. H. Houng*, Bull. Inst. Chem., Acad. Sinica, **26** (1979), str. 31
16. *C. M. Mason, W. M. Blum*, J. Amer. Chem. Soc., **69** (1947), str. 1246
17. *I. Novozamsky, W. H. van Riemsdijk*, Anal. Chim. Acta, **85** (1976), str. 41
18. *R. E. Van de Leest*, Analyst, **101** (1976), str. 433
19. *F. R. Shu, G. G. Guilbault*, Anal. Lett., **5** (1972), str. 559
20. *A. C. Wilson, K. H. Pool*, Anal. Chim. Acta, **109** (1979), str. 149
21. *N. Bojorge, E. Alhadeff*, Graphite-Composites Alternatives for Electrochemical Biosensor, 2011. str.598, DOI: 10.5772/17957
22. *Danijela Nikolić,* Priprava i modifikacija ionsko-selektivnih elektroda s ugljikovim nanocjevčicama za određivanje fosfata, Završni rad, Kemijsko – tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, (2014), str. 44