# Fluorid-ionsko selektivna elektroda i određivanje fluorida-pregledni rad

**Cvitanović, Martina**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2019**

*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:167:439099

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-28**

*Repository / Repozitorij:*

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO TEHNOLOŠKI FAKULTET**

# FLUORID - IONSKO SELEKTIVNA ELEKTRODA I ODREĐIVANJE FLUORIDA - PREGLEDNI RAD

**ZAVRŠNI RAD**

**MARTINA CVITANOVIĆ**

**Matični broj: 368**

**Split, rujan 2019.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**

# FLUORID – IONSKO SELEKTIVNA ELEKTRODA I ODREĐIVANJE FLUORIDA - PREGLEDNI RAD

**ZAVRŠNI RAD**

**MARTINA CVITANOVIĆ**

**Matični broj: 368**

**Split, rujan 2019.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**

**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMISTRY**

# FLUORIDE – ION SELECTIVE ELECTRODE AND DETERMINATION FLUORIDE - REVIEW

**BACHELOR THESIS**

**MARTINA CVITANOVIĆ**

**Parent number: 368**

**Split, september 2019.**

**TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Sveučilište u Splitu**

**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**

**Preddiplomski studij Kemija**

**Znanstevno područje:** prirodne znanosti

**Znanstevno polje: kemija**

**Tema rada** je prihaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

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

**Pomoć pri izradi:** Josip Radić, mag. chem

# FLUORID – IONSKO SELEKTIVNA ELEKTRODA I ODREĐIVANJE FLUORIDA – PREGLEDNI RAD

Martina Cvitanović, 368

**Sažetak:**

Jedna od najvažnijih potenciometrijskih tehnika za praćenje fluorida 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 fluorid – ionsko selektivnih elektroda, a to su: elektrode s kristalnom membranom, elektrode s heterogenim membranama, elektrode sa nekristalnim membranama, elektrode s staklenom membranom, elektrode s mobilnim prenosiocem, elektrode za plinove i enzimske elektrode.

U ovom radu dat je pregled novije literature za flourid ionsko selektivnu elektrodu (FISE) i određivanja fluorida fluorid- ionsko selektivnim elektrodama.

**Ključne riječi:** potenciometrija, fluorid-ionsko selektivna elektroda, određivanje fluorida

**Rad sadrži:** 24 stranice, 8 slika, 24 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Izv.prof.dr.sc. Josipa Giljanović -predsjednik
2. Doc.dr.sc. Ante Prkić -član
3. Prof.dr.sc. Marija Bralić -član-mentor

**Datum obrane:** 30. rujna 2019.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf formatu) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35

**BASIC DOCUMENTATION CARD**

**BACHELOR THESIS**

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Undergraduate study of Chemistry**

**Scienttific area:** natural sciences

**Scientific field:** chemistry

**Thesis subject** was approved by Fculty Council of Faculty of Chmistry and Technology session no.3

**Mentor:** PhD. Marija Bralić, full professor

**Technical assistance:** Josip Radić, MSc

# FLUORIDE – ION SELECTIVE ELECTRODE AND DETERMINATION FLUORIDE – REVIEW

Martina Cvitanović, 368

**Abstract:**

One of the main potenciometrics techniques for the fluorid determination are ion – selective electrodes. Those are electrodes that respond selectively to the particular ion in solution.

Nowdays, many types of the fluoride – ion selective electrodes are developed, such as: crystal membrane electrodes, heterogeneous membrane electrodes, non - crystalline membrane electrodes, glass membrane electrodes, mobile carrier electrodes, gas and enzyme electrodes.

This review describes recent literature on fluoride – ion selective electrodes and the determination of fluoride by fluoride-selective electrodes.

**Keywords:** potentiometry, fluoride-ion selective electrodes, determination of fluoride

**Thesis contains:** 24 pages, 8 figures, 24 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. associate prof. PhD Josipa Giljanović — chair person
2. assistant prof. PhD Ante Prkić — member
3. full prof. PhD Marija Bralić — supervisor

**Defence date:** September 30th 2019.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in** Library of Faculty of Chemistry and Tehnology Split, Ruđera Boškovića 35

*Završni rad je izrađen u Zavodu za kemiju okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr.sc. Marije Bralić , u razdoblju od svibnja do rujna 2019.godine.*

*ZAHVALA*

*Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Mariji Bralić na strpljenju, pomoći i vodstvu pri izradi završnog rada.*

*Također zahvaljujem asistentu Josipu Radiću, mag.chem. na doprinosu i pomoći prilikom izrade završnog rada.*

*Hvala kolegama što su obogatili ovaj dio mog života, posebno kolegici Klari Pašalić koja mi je bila podrška u svim trenutcima.*

*Na kraju neizmjerno hvala mojoj obitelji na strpljenju, razumijevanju, podršci koje mi nikad nije manjkalo, posebno ne tijekom studiranja, a najviše im se zahvaljujem što su vjerovali u mene kad ja baš i nisam.*

**ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:**

Pregledati literaturu dosadašnjeg razvoja fluorid –ionsko selektivnih elektroda i metoda određivanja fluorida.

**SAŽETAK**

Jedna od najvažnijih potenciometrijskih tehnika za praćenje fluorida 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 fluorid – ionsko selektivnih elektroda, a to su: elektrode s kristalnom membranom, elektrode s heterogenim membranama, elektrode sa nekristalnim membranama, elektrode s staklenom membranom, elektrode s mobilnim prenosiocem, elektrode za plinove i enzimske elektrode.

U ovom radu dat je pregled novije literature za fluorid – ionsko selektivne elektrode i određivanja fluorida fluorid- ionsko selektivnim elektrodama.

**Ključne riječi:** *potenciometrija, fluorid-ionsko selektivne elektrode, određivanje fluorida*

**SUMMARY**

One of the main potenciometrics techniques for the fluorid determination are ion – selective electrodes. Those are electrodes that respond selectively to the particular ion in solution.

Nowdays, many types of the fluoride – ion selective electrodes are developed, such as: crystal membrane electrodes, heterogeneous membrane electrodes, non - crystalline membrane electrodes, glass membrane electrodes, mobile carrier electrodes, gas and enzyme electrodes.

This review describes recent literature on flouride – ion selective electrodes and the determination of fluoride by fluoride-selective electrodes.

**Keywords:** *potentiometry, fluoride-ion selective electrodes, determination of fluoride*

**SADRŽAJ**

**UVOD**.....1

1. **OPĆI DIO**.....2
   - **1.1.** Potenciometrija.....2
     - **1.1.1.** Standarde (referentne) elektrode.....3
       - **1.1.1.1.** Standardna vodikova elektroda.....3
       - **1.1.1.2.** Standardna kalomel elektroda i elektroda Ag/AgCl.....4
   - **1.2.** Ionsko – selektivna elektroda.....5
   - **1.3.** Podjela ISE-a.....6
     - **1.3.1.** Elektroda s kristalnom membranom.....6
       - **1.3.1.1.** Homogene membrane.....7
       - **1.3.1.2.** Heterogene membrane.....7
     - **1.3.2.** Elektrode s nekristalnom membranom.....8
       - **1.3.2.1.** Elektrode s staklenom membranom.....8
       - **1.3.2.2.** Elektrode s mobilnim prenosiocem.....9
     - **1.3.3.** Specijalne ionsko – selektivne elektrode.....9
       - **1.3.3.1.** Elektrode za plinove.....9
       - **1.3.3.2.** Enzimske elektrode.....9
   - **1.4.** Mehanizam rada.....10
   - **1.5.** Fluor.....11
   - **1.6.** Fluorid – ionsko selektivna elektroda.....14
     - **1.6.1.** Vrijeme života FISE.....15
     - **1.6.2.** Utjecaj difuzije na dinamički odziv FISE.....16
     - **1.6.3.** Utjecaj acetatnog pufera na FISE.....17
     - **1.6.4.** Unutarnji elektrolitni kontakt s $LaF_3$ membranom.....18
2. **PREGLED NOVIJE LITERATURE ZA FISE**.....**19**
3. **PREGLED NOVIJE LITERATURE ODREĐIVANJA FLUORIDA FLUORID - IONSKO SELEKTIVNIM ELEKTRODAMA**.....**20**
4. **ZAKLJUČAK**.....**23**
5. **LITERATURA**.....**24**

# UVOD

## UVOD

Ionsko-selektivne elektrode (ISE) su idealni senzori kod analize industrijskih uzoraka ili pojedinačnih komponenti u tehnološkom procesu. Imaju nekoliko izvedbenih karakteristika koje im daju prednost pred ostalim tehnikama na polju procesne kontrole. Prilikom izbora za pojedinačnu primjenu ISE uzimamo u obzir raspoložive tehnike, mogućnost održavanja i servisiranja, stupanj vještine da se ovlada metodom, točnost i preciznost te troškove opreme. Bez obzira radi li se obojenim, viskoznim uzorcima ili suspenzijama soli ISE su podjednako dobre. Prihvaćene su u analitičkoj kemiji zbog svoje jednostavnosti prilikom mjerenja i jer u odnosu na druge tehnike skraćuju vrijeme analize. Elektroda selektivna na flouride jedna je od najčešće upotrebljenih ionsko-selektivnih elektroda u analitičkoj praksi.

Velika prednost ionsko-selektivne elektrode je njena selektivnost i vrlo brz odziv kod najmanje promjene koncentraije ispitivane otopine. Promjena pH, osim kod nekih iznimki, negativno utječe na točnost ionsko-selektivne elektrode, što se negativno reflektira pri njihovoj praktičnoj primjeni. Brojnim ispitivanjima utvrđeno je da prisutnost uobičajenih ionskih vrsta u otopini negativno utječe na točnost, brzinu odziva, kao i vijek trajanja ionsko-selektivne elektrode.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1.Potenciometrija

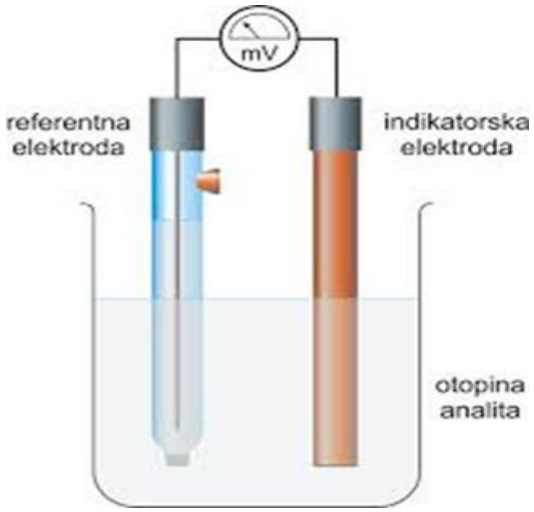
Analitičke metode koje se temelje na mjerenju potencijala nazivaju se potenciometrijske metode. Potenciometrija je metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Mjerenje napona ćelije provodi se tako da kroz ćeliju ne teče struja.[1]

Razlika potencijala između elektroda ćelije mjeri se pomoću osjetljivih mjernih uređaja potenciometra i voltmetra. Potenciometrijska mjerenja provodimo uz upotrebu dviju elektroda: referentne i indikatorske. [1]

Kao referentne elektrode najčešće se koriste kalomel i srebro/srebrov klorid elektroda.

Dvije su temeljne vrste indikatorskih elektroda: kovinske elektrode i selektivne (membranske) elektrode. Kod kovinskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina posljedica je redoks reakcije na elektrodi. Kod membranskih elektroda potencijal elektrode proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina. [2]

Razlikujemo direktno i indirektno potenciometrijsko mjerenje. Direktna potenciometrija iz podataka o potencijalu indikatorske elektrode određuje koncentraciju iona u ispitivanoj otopini. Indirektna potenciometrija određuje koncentraciju i predstavlja samo procjenu aktivnosti ili slobodne molarne koncentracije.




**Slika 1.** *Elektrolitska ćelija s parom elektroda*

### 1.1.1. Standardne (referentne) elektrode

Referentne elektrode imaju stalan potencijala tijekom elektroanalitičkog postupka, pa služe kao standard prema kojem mjerimo potencijala druge elektrode (radne ili indikatorske). [2]

Vrste referentnih elektroda:

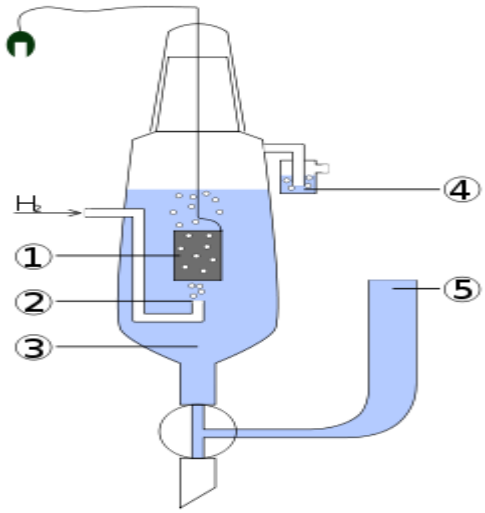
- Standardna vodikova elektroda
- Kalomel elektroda $Hg/Hg_2Cl_2$
- Elektroda srebro/srebrov klorid Ag/AgCl

#### 1.1.1.1 Standardna vodikova elektroda

Standardna vodikova elektroda sastoji se od elektrode od spužvaste platine uronjene u otopinu vodikovih iona aktiviteta 1 kroz koju se propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa. Standardna vodikova elektroda u članku dogovorno se prikazuje uvijek lijevo: $2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow H_2(g)$

Redoks-potencijal standardne vodikove elektrode, pri svim temperaturama, dogovorno je uzet kao 0,000 V.

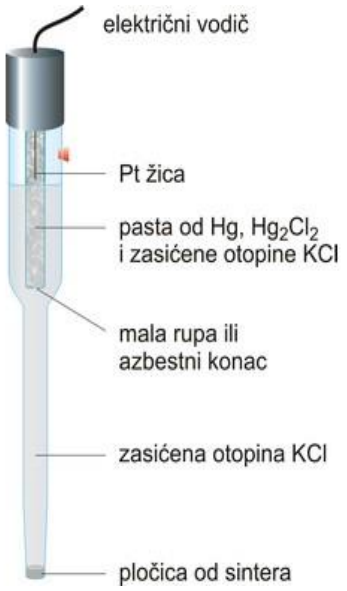
Elektrodni potencijal je električni potencijal elektrokemijske ćelije u kojoj je ispitivana elektroda spojena kao katoda, a standardna vodikova elektroda ($E$ = 0,000 V) kao anoda. Na katodi se uvijek događa redukcija a na anodi oksidacija. Elektrodni potencijal je po definiciji redukcijski potencijal.[3]



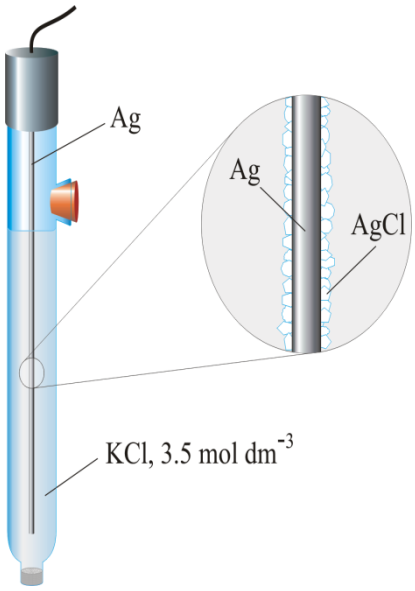

**Slika 2.** *Standardna vodikova elektroda*

### 1.1.1.2 Kalomelova elektroda i elektroda srebro/srebrov klorid

Elektrode drugog reda jesu metalne elektrode kojima je ravnotežni potencijal funkcija koncentracije aniona u otopini. Primjer su srebro/srebrov klorid i kalomelova elektroda. U obiju je elektroda metal prekriven svojom teško topljivom soli i uronjen u otopinu koja sadrži isti anion kao i teško topljiva sol. Na taj način je koncentracija kationa metala, odnosno elektrodni potencijal, određena koncentracijom aniona preko produkta topljivosti teško topljive soli.[3]




**Slika 3.** *Kalomelova elektroda*




**Slika 4.** *Elektroda srebro/srebrov klorid*

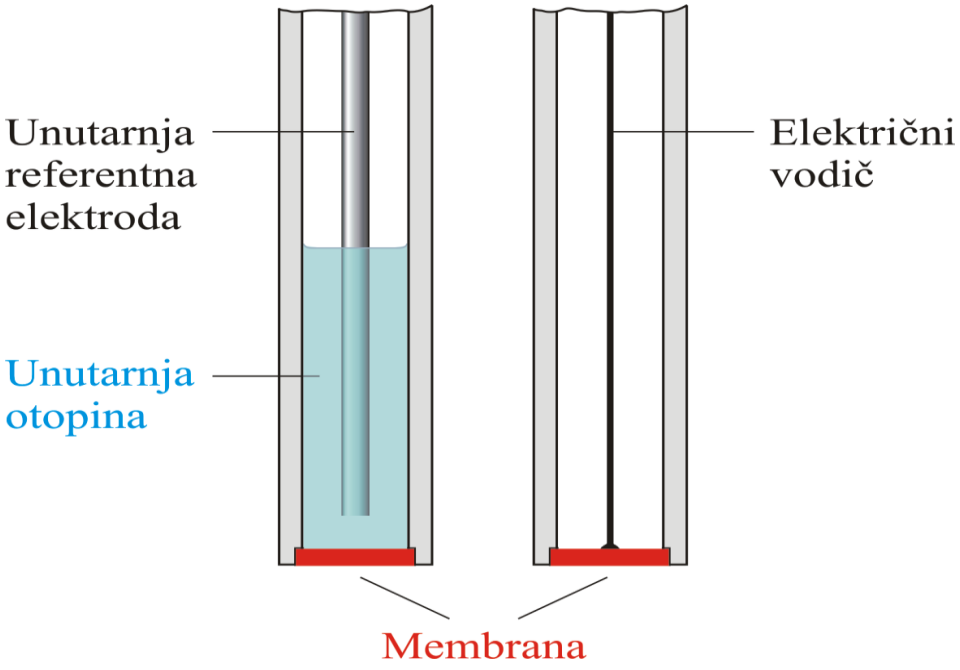
### 1.2. Ionsko-selektivne elektrode

Ionsko-selektivne elektrode su vrsta kemijskih potenciometrijskih senzora koja služi za selektivno odeđivanje samo jedne molekulske ili ionske vrste prisutne u otopini. Kao element za prepoznavanje određivane vrste služi ionsko selektivna membrana, koja je njčešće izrađena od stakla ili polimernog materijala i uz referentnu elektrodu omogućuje pretvaranja kemijske reakcije u električni potencijal. Ove eleketrode su dokazano vrlo dobre za mjerenje koncentracije hranjivih soli u tlu kao što su: $NO_3^-$, K, Na, Mg i Cl.[4]

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 intezivnog istraživanja mehanizma ionsko-selektivni 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, s to su: brzi odziv, jednostavna upotreba u analitičkom postupku, niska nabavna cijena, rad bez utjecaja boje i mutnoće, vrlo široko koncentracijsko područje.[5]

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 %.[6]




**Slika 5.** *Ionsko-selektivna elektroda*

### 1.3. 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.*

#### 1.3.1.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 sadražane u membrani.[6]

Ove elektrode mogu imati homogene i heterogene membrane.

### 1.3.1.1. Homogene membrane

Homogene membrane sadrže kristalnu supstancu jednog spoja i homogene smjese spojeva ili mogu biti monokristalne pločice (npr. $LaF_3$). Često se izrađuju membrane od smjese dviju 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 izrađena od $Ag_2S$ selektivna za ione $Ag^+$, $Cl^-$, $I^-$, $Hg_2^{2+}$ i druge ione koji tvore teško topljive sulfide.

U vodljivim membranama (onima sa Ag solima) električni se kontakt može ostvariti izravno preko metalnog vodiča s unutarnjom stranom membrane.

### 1.3.1.2. Heterogene membrane

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

Heterogene membrane se pripravljaju prešanjem aktivnog materijala pomiješanog sa silikonskom gumom. Nakon stvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača. Električni kontakt se ostvaruje preko unutrašnje elektrolitne otopine i unutrašnje referentne elektrode.[7]

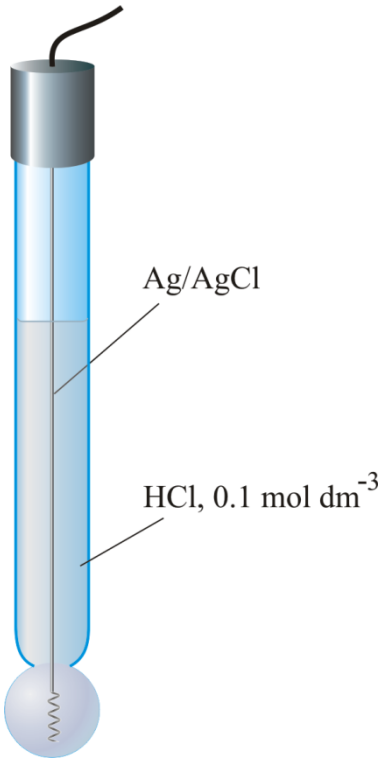
Ove elektrode se moraju prije upotrebe kondicionirati u otopinu iona za koje su selektivne. Membrana je mehanički osjetljivija od homogenih čvrstih membrana i zahtjeva pažljiviji rad.

### 1.3.2. 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).[7]

#### 1.3.2.1. Elektrode sa staklenom membranom

Staklena membrana je tanki komadić stakla specijalnog kemijskog sastava. Pouzdana je do pH 12, 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 rekcije izmjene. Ovisno o sastvu 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.[8]




**Slika 6.** *Elektroda sa staklenom membranom*

#### 1.3.2.2. 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 otopljen u pikladnom organskom otapalu, osjetljive su na promjenu aktiviteta aniona.
- membrane koje sadrže negativno nabijeni mobilni prenosilac otopljen u pikladnom organskom otapalu, osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa.
- membrane koje sadrže nenabijeni mobilni prenosilac otopljen u prikladnom otapalu kao aktivnu komponentu membrane. Ovakve membrane osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa.

### 1.3.3. Specijalne ionsko-selektivne elektrode

Ove elektrode obično sadrže dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitne otopine.[8]

#### 1.3.3.1. 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.[8]

#### 1.3.3.2. 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.

### 1.4. 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 smo jednu vrstu iona. To su tijela koja imaju određenu debljinu, i zbog toga dolazi do izmjene iona na obje strne membrane između dva elektrolita što za posljedicu ima nastanak razlike potencijala. Nastala razlika potencijala ovisi o broju prelaza iz faze u kojoj im je aktivitet veći u fazu u kojoj im je aktiviet manji. Kada je razlika potencijala tolika da uzrokuje jednake brzine prijelaza iona uspostavlja se dinmička ravnoteža.[9]

Ako pretpostavimo da je selektivno ponašanje granične površine ostavareno 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 starni 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 potencijala mijenja u skladu s gornjom relacijom kaže se da imaju Nernstov odziv.

U idelnom slučaju ISE su selektivne samo za jednu određenu ionsku vrstu. Međutim u praksi 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 ekstermni 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:

$$E = \text{konst.} \pm 2.303\frac{RT}{z_j F} log(a_j + \sum K_{ij}^{Pot}\, a_j^{zi/zj})$$

Ionsko-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.[9]

### 1.5. Fluor

Fluor je element kojeg u prirodi ima u tlu, vodi i u biljnim i životinjskim tkivima. Kod čovjeka ga ima u takozvanim tvrdim tkivima (zubi i kosti) te u krvi. Iz organizma se izlučuje znojem i mokraćom, otprilike 3 mg dnevno. Nije lako reći kolika je dnevna potreba za tim elementom s obzirom na to da postoje razilaženja u mišljenjima. Općenito, smatra se da je odraslim osobama potrebno od 1,5 do 4 mg dnevno, dok je za adolescente maksimalna dnevna doza 2,5 miligrama.

Biološka funkcija fluora je najizraženija u kostima i zubima u čijoj mineralizaciji sudjeluje. Pretpostavlja se da je čak 95 posto ukupnog fluora u ljudskom organizmu

upravo u kostima i zubima. U kostima pospješuje proces taloženja kalcija, koji povećava otpornost tkiva.

Osim što fiksira kalcij, fluor sprečava njegovo taloženje u mekim tkivima, primjerice na ligamentima zglobova, čime se mogu izbjeći kalcifikacije tkiva. U zubima sudjeluje u mineralizaciji zubne cakline tijekom razvoja zuba kod djece te ih čini tvrdim i otpornim.

U tom procesu mineralizacije, u kojem se stvara zubna caklina, fluor se pretvara u fluor apatit - mineral koji je puno otporniji na djelovanje kiseline koja se stvara u ustima nakon obroka. Ta kiselina, naime, potiče demineralizaciju cakline jer izaziva raspadanje minerala u njoj, no fluor apatit učinkovito je štiti. U odrasloj dobi fluor pospješuje remineralizaciju cakline koja je stalno izložena agresivnom djelovanju kiseline te smanjuje formiranje plaka blokirajući bakterijski mehanizam koji uzrokuje njegov nastanak.

Manjak fluora može dovesti do ozbiljnih problema u ljudskom organizmu, ali postoji i naličje: dugotrajno uzimanje fluora ili uzimanje doza većih od preporučenih može izazvati neke ozbiljne bolesti kao što je dentalna fluoroza. Ta bolest pogađa zubni aparat, i to tijekom faze u kojoj se stvara caklina na trajnim zubima, što znači da najčešće obolijevaju djeca između dvije i tri godine, ali mogu oboljeti i djeca sve do osme godine.

Predoziranje fluorom uzrokuje i skeletnu fluorozu, kod koje dolazi do povećane tvrdoće kostiju, što uzrokuje bolove u zglobovima, otežane pokrete i hod te ukočenost zglobova. Bolest se može razviti u djetinjstvu i stvarati probleme tijekom cijelog života. Višak fluora može uzrokovati i neurološke probleme, odnosno probleme u funkcioniranju mozga i središnjeg živčanog sustava. Može izazvati kognitivni deficit, teškoće u koncentraciji i pamćenju, a može biti i neurotoksičan te kod najtežih slučajeva dovesti do paralize.

Koliko god zvučalo neobično, glavni izvor fluora je pitka voda, i to zahvaljujući fluoridiranju, postupku dodavanja fluorura (soli fluor-hidrične kiseline) u vodu do maksimalnih 1,5 g po litri.

Fluora ima i u mnogim namirnicama, primjerice čaju (čak i onom bez teina) ili grožđicama te u nešto manjoj količini u krumpiru (naročito ako se jede kuhan i neoguljen), žitaricama, soku od naranče, u medu, špinatu i mrkvi.

Ima ga i u proizvodima životinjskog porijekla, poput jaja i sira, u junetini te u ribi (oslić, tuna konzervirana u ulju, losos) i plodovima mora.[10]



| Hrana sa najviše fluorida | |
|---|---|
| *Vrsta namirnica* | *Količina u mg* |
| Čaj, 100 ml | 0.1-0.6 mg |
| Sardine sa kostima, 100 g | 0.2-0.4 mg |
| Sok od grožđa, 100 ml | 0.02-0.28 mg |
| Riba bez kostiju Fish, 100 mg | 0.01-0.17 mg |
| Piletina, 100g | 0.06-0.10 mg |

**Slika 7.** *Hrana sa najviše flourida*

### 1.6. Flourid - ionsko selektivna elektroda

Prve ioonsko-selektivne elektrode s heterogenim membranama pripravili su Pungor i Hollos – Rokosingi još 1961.godine, a ionsko-selektivne elektrode s membranom od kristalnog materijala pripravili su Frant i Ross.[11 4]

Za flourid-ionsko selektivnu elektrodu (FISE) koristili su se monokristali lantanovog flourida. Kako monokristal lantanovog flourida nema zadovoljavajuću vodljivost dopiran je s ionima europija. Produkt topljivosti svježe istaloženog lantanovog flourida kod ionske jakosti, I=0.08 $molL^{-1}$, $K_{sp}$ ($LaF_3$) = $10^{-17,9}$ $mol^4L^{-4}$. Stajanjem $LaF_3$ mijenja konstantu produkta topljivosti $K_{sp}$ ($LaF_3$) = $10^{-24,7}$ $mol^4L^{-4}$ . Razlika u konstanti produkta topljivosti posljedica je različite energije kristalne rešetke koja je mnogo veća kod svježe istaloženih polikristaličnih materijala nego kod monokristala.

Konstanta produkta topljivosti umnožak je ravnotežnih koncentracija iona taloga podignutih na potenciju svog stehiometrijskog faktora u ravnotežnoj jednadžbi.[12]

Za bilo koji spoj opće formule $A_aB_b$

$$A_aB_b(s) \rightarrow aA^+ + bB^-$$

Konstanta produkta topljivosti iznosi

$$K_{sp}(A_aB_b) = [A^+]^a \cdot [B^-]^b$$

Topljivost, kao i sve konstante ravnoteže ovisi o temperaturi. Što je manja vrijednost konstante produkta topljivosti, to je manja topljivost tvari.

Ova elektroda pokazuje odziv u skladu s Nernstovim izrazom za monovalentne aktivne ione u neutralnoj i slano kiseloj sredini unutar koncentracijskog područja flourida od $10^{-1}$ do $10^{-6}$ mol $L^{-1}$.[12]

Donja granica detekcije ove elektrode može biti i niža, čak do koncentracije flourida $10^{-7}$ $molL^{-1}$ za ionsku jakost otopine I=2 mol $L^{-1}$.

Zapažena je interferencija hidroksidnih iona na odziv FSIE. Frant i Ross smatrali su da selektivnost prema hidroksidnim ionima može biti karakterizirana koeficijentom selektivnosti $K^{pot}(F^-, OH^-)$ = 0,1. Utvrđeno je da se koeficijent selektivnosti mijenja u ovisnosti o koncentraciji fluoridnih iona i o vremenu. Ovisnost o vremenu je izraženija u lužnatim otopinama, u čemu važnu ulogu ima prodiranje $OH^-$ u kristalnu rešetku lantanovog trifluorida. Posljedica prodiranja tih iona je oslobađanje $F^-$ iona, njihova

difuzija u otopinu i promjena potencijala. Kod ispitivanja odziva ove elektrode utvrđeno je da se stabilan potencijal postiže za 0,5 sekundi kod visokih koncentracija, dok se kod koncentracija fluorid $10^{-6}$ mol $L^{-1}$ stabilan potencijal uspostavlja u vremenu od 3 minute. Frant i Ross preporučili su kao najpogodniji pH za mjerenje s ovom elektrodom pH = 5-5,5 uz primjenu TISAB-pufera. Elektroda ima vrlo široku primjenu u praktičnim analitičkim određivanjima kao i kod proučavanja mehanizma reakcije stvaranja flouridnih kompleksa.[11]

Primjena FISE u praktičnim analizama:

- Određivanje $F^-$ iona u anorganskim supstancama dimećoj $HNO_3$, fluorsilicijevoj kiselini, metalnim oksidima, fosfatima, mineralima i stijenama.
- Određivanje $F^-$ iona u organskim supstancama
- Određivanje $F^-$ iona u okolišu: zraku, ispušnim plinovima, vodi za piće, otpadnim vodama i morskoj vodi
- Određivanje $F^-$ iona u biologiji, medicini i industrijskoj hrani; posebice u uzorcima kao što su: kosti, zubi, serum, urin, pasta za zube, biljke, pića...

Primjena FISE kod proučavanja kinetike nekih reakcija:

- Reakcije ionizacije HF
- Računanje konstanti stabilnosti za reakcije različitih kationa s $F^-$ ionima
- Proučavanje mehanizma reakcije između Fe(III) iona i $F^-$ iona u fluoridnom mediju
- Ispitivanje kinetike nastajanja kompleksa $MF_n^{(3-n)+}$

U posljednjih 15-ak godina ova elektroda je našla svoju primjenu i u protočnoj analizi.[12]

### 1.6.1. Vrijeme života FISE

Tijekom upotrebe elektrodni odziv slabi, postaje sve sporiji i elektroda je na kraju neprikladna za upotrebu. Brzinu promjene odziva može se uočiti već 1 do 6 mjeseci poslije kupnje. Dužim korištenjem odzivno vrijeme postaje deset puta duže od uobičajenog.[13]

Mertens i suradnici opisali su vrijeme odziva koje može biti od 1 do 10 min. Ako bi se elektroda kupovala nakon što pokazuje slabije odzivne karakteristike onda bi to bilo skupo za analizu, pa su Stahr i suradnici pokazali kako obnoviti komercijalnu izvedbu FISE koja je potpuno izgubila kontakt. Pokazalo se da elektroda gubi odziv zbog iscjeđenja ili ishlapljivanja unutrašnjeg elektrolita koji ostavruje kontakt. Obnovom istog elektroda ponovno pokazuje dobar odziv. Kao unutrašnji elektolit autori su upotrijebili: otopinu HCl, *c*(HCl) = 1M, pripravljenu s redestiliranom vodom zasićenom s $CaCl_2$. U otpinu su dodali 1-2 kapi otopine $AgNO_3$ *c*($AgNO_3$) = 1M. Jedan mililitar pripravljene otopine dodan je u tijelo elektrode. Karakteristike odziva obnovljene elektrode u potpunosti su usporedive s komercijalnom elektrodom iako može doći do paralelnog pomaka vrijednosti potencijala u pozitivnom ili negativnom smjeru.[13,14]

### 1.6.2. Utjecaj difuzije na dinamički odziv FISE

Hawkings i suradnici su pokušali protumačiti dinamički odziv FISE pomoću četiri odvojena čimbenika: difuzijom iona, nedefiniranim reakcijama, topljivošću $LaF_3$ membrane i kalibracijskim pomakom potencijala. Pretpostavili su da se električna ravnoteža uspostavlja veoma brzo kroz čvrstu membranu te da je sumarni spori odziv rezultat procesa na granici membrana – vanjska otopina. Kod razmatranog modela mogu nastati miješane soli na površini ili gel sloj La - kompleksa. Za brzinu odziva elektrode od značaja mogu biti i efekti izazvani statičkim slojem otopine. [15]




**Slika 8.** *Shematski prikaz granice faza membrana – otopina*

Ispitivana je i brzina odziva FISE i to za vremenski interval od 0,5 do > $10^{-4}$ min i koncentraciju fluorida od 0,7 ng $g^{-1}$ do 15 μg $g^{-1}$. Pokazalo se da vrijeme potrebno za postizanje ravnotežnog potencijala kod niskih koncentracija $F^-$ iona može biti od 2 do čak 10 sati.

Promjena potencijala FISE kod definiranih eksperimentalnih uvjeta može biti posljedica promjene debljine i sadržaja fluorida u La- kompleknom sloju na površini $LaF_3$ membrane (slika 8.). Svaka promjena sadržaja fluorida u otopini dovodi do reverzibilne promjene sastava graničnog sloja.

Kompleksnost odziva $LaF_3$ elektrode nameće ograničenje za njenu primjenu kod niskih koncentracija fluorida, ali uz kontrolirani kondicioniranje ova elektroda može uspješno biti primijenjena i kod niskih koncentracija $F^-$ iona.[15]

### 1.6.3. Utjecaj acetatnog pufera na FISE

Ispitivan je utjecaj acetatnog iona na odziv FISE. Eksperimentalno je utvrđeno da prisutnost acetata utječe na izgled krivulje kalibracije. Kod većih koncentracija acetata prisutnog u otopini područje linearnosti je smanjeno do pH vrijednosti 3,6.

Pretpostavljeno je da je mogući utjecaj od nastajanja lantan – acetat kompleksa ili od miješanja taloga $LaF_2Ac$ tj. Dolazi do izmjene iona na membrani.

$$LaF_3\,(s) + Ac^- \rightarrow LaF_2Ac\,(s) + F^-$$

Ovaj utjecaj može se smanjiti, a područje linearnosti povećati iznad pF 3,6 dodatkom male količine $La(NO_3)$ u otopinu ili dodatkom suviška nitrat – iona u otopinu.

### 1.6.4. Unutarnji elektrolitni kontakt s $LaF_3$ membranom

Od prvih radova Franta i Rossa veliki broj publikacija odnosi se na tumačenje odziva potencijala FISE uključujući mehanizam funkconiranja unutarnjeg kontakta sa selktivnom membranom. Kod komercijalno dostupnih fluoridnih ionsko–selektivnih elektroda kontakt između unutranje Ag/AgCl referentne elektrode ostvaren je preko tekućeg elektrolita. Unutrašnja elektrolitna otopina sadrži kloridne i fluoridne ione u određenim koncentracijama koje definiraju radni potencijal FISE.

Uočeno je da odziv komercijalne elektrode s vremenom postaje tromiji nakon čega potpuno nestaje. Gubitak kontakta između unutarnje referentne elektrode i osjetljive membrane rezultat je ispitivanja ili cijeđenja unutrašnje otopine. Međutim, ovaj način obnove nije se pokazao kao dobro rješenje.[11]

Ghosh i suradnici pripravili su ISE s izrađenu od kalcijevog fluorida. Kalcijev fluorid su pripravili u obliku kristala koji su dopirali s ionima europija. Cijela procedura nastajanja kristala i dopiranja izvođena je pri temperaturi od 1380°C. Kristal je kontrolirano hlađen, posebice se kontrolirao rast kristala čija je konačna debljina iznosila 40 nm a promjer 10 mm. Kao unutrašnje otopine koristili su otopine dušićne kiseline, kalijevog nitrata, kalcijevog klorida i kalijevog fluorida različitih koncentracija, kao i kombinacija ovih otopina u različitim omjerima. Kod svih unutrašnjih otopina kao unutarnju elektrodu koristili su platinsku elektrodu.[17]

Odziv elektrode prema kalcijevim ionima ispitan je uz korištenje unutrašnje topine koja je sadržavala ione kalcijevog klorida i kalcijevog flourida, promjena potencijala po dekadi koncentracije bila je 20 mV. Kada su kao unutrašnju otopinu koristili otopinu $CaCl_2$ koncetracije 0,1M pomiješanju s nekoliko kapi otopine $HNO_3$ koncentracije 0,01M dobivena je promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi 30 mV, međutim elektroda pokazuje slabu selektivnost. Bolji rezultati dobiveni su kada je kao unutrašnja otopina korištena otopina kalijevog fluorida, koncentracije 0,1M pomiješana s nekoliko kapi otopine $HNO_3$ koncentracije 0,01M.

Ispitivan je odziv eleketrode prema fluoridnim ionima, te je dobivena promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi od 15 do 40 mV u području koncentracije fluorida $10^{-1}$ do $10^{-5}$ mol $L^{-1}$. Elektroda je bila testirana i na druge ione i pokazalo se da odziv elektrode ovisi o sastavu unutrašnje otopine.[17]

## 2. PREGLED NOVIJE LITERATURE ZA FISE

Neki autori[18] pripravili su novi fluorid ionsko selektivni senzor temeljen na kombinaciji jedinstvenih osobina grafenovog oksida a anionskom selektivnošću mataloporfirina. Elektroda je pripravljena iz smjese 27% PVC-a (poli vinil klorid), 54% NPOE-a (O-nitrophenyl octyl ether), 4% NaTPB-a (natrium tetraphenylborate) i 15% NbTPP-GO-a (Nb(V)-5-4-(aminophenyl)-10,15,20-triphenyl porphyrine-graphene oxide). Senzor pokazuje Nernstov odziv (58,3 mV po dekadi) u području koncentracija od 5,0 $\times 10^{-1}$ do 5,0 $\times 10^{-7}$ mol $L^{-1}$ s granicom detekcije od 8,0 $\times 10^{-8}$ mol $L^{-1}$. Odziv senzora stabilan je u području od 3,0 do 7,0. Također senzor temeljen na NbTPP-GO-a pokazuje selektivnost prema velikom broju aniona. Vrijeme života pripravljenog senzora je dugo (više od 1 tjedana), a vrijeme odziva je oko 20 s.[18]

Razvijena je nova FISE pripravljena od 70% $Ag_2S$, 10% $Cu_2S$ i 20% $CaF_2$. Linearna promjena potencijala je u području koncetracije od 1 $\times 10^{-6}$ do 1 $\times 10^{-1}$ mol $L^{-1}$ fluoridnog iona. Promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi fluorida za ovaj senzor iznosila je 26±2 mV. Nađeno je da promjena pH vrijednosti u području od 1 do 8 nema utjecaja na promjenu potencijala elektrode. Nije zabilježena interferencija kationa kao što su $K^+$, $Na^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ te aniona $Cl^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ i $PO_4^{3-}$. Životni vijek elektrode je više od 2 godine kada se koristi bar 4 do 5 puta dnevno, a vrijeme odziva je oko 60 s. Mjerenja su izvedena pri konstantnoj ionskoj jakosti i na sobnoj temperaturi. Elektroda je korištena za određivanje fluoridnog iona u gradskoj vodi Ankare i u bocama izvorske vode primjenom standardne metode određivanja.[19]

Bis (2-metilbenzaldehid) butan-2,3-dihidrazon (TDSB) je korištena kao nova N-N Schiffova baza koja ima ulogu izvrsnog ionskog nosača u pripravi senzora za La(III) membrane. Najbolje odzivne karakteristike dobivene su s membranom koja sadrži 30% PVC-a, 60% benzil aetata. 6% TDSB-a i 4% natrijeva tetrafenilborata. Ovaj senzor pokazuje vrlo dobru selektivnost prema ionima La(III) te drugih kationa, uključujući alkalijske, zemnoalkalijske, prijelazne i teške metalne ione. Predložena elektroda pokazuje nernstovsko ponašanje (s nagibom od 19,8 mV po dekadi) u širokom rasponu koncentracija (1 $\times 10^{-5}$ – 1 $\times 10^{-1}$ M). Granica detekcije senzora je 7,0 $\times 10^{-6}$ M. Senzor ima vrlo kratko vrijeme odziva, u cijelom rasponu koncentracija (približno 5 s), a može se koristiti najmanje 12 tjedana u području pH od 3,0 do 9,4. Predloženi senzor uspješno je primijenjen kao indikatorska elektroda za potenciometrijsku titraciju La (III) s

EDTA. Također je uspješno primijenjena u određivanju fluoridnih iona u tri preparata za ispiranje usta.[20]

## 3.PREGLED NOVIJE LITERATURE ODREĐIVANJA FLUORIDA FISE-om

- Koncentracija flourida u vodovodnoj vodi i komercijalnim napitcima

Zadatak istraživanja bio je izmjeriti koncentracije flourida u vodovodnoj vodi u sjevernom hrvatskom gradu Čazmi i u komercijalno dostupnim napitcima.

Koncentracija flourida određena je flourid-selektivnom elektrodom u uzorcima vode iz vodovoda i komercijalno dostupnih napitaka. Pritom je pH određen ion selektivnom elektrodom za vodik.

Sadržaj flourida u vodovodnoj vodi iznosio je 0,313 mg $F^-$/L. Od komercijalno dostupnih napitaka najveća koncentracija izmjerena je u gaziranoj mineralnoj vodi (0,34 – 1,5 mg $F^-$/L) te u ledenim čajevima (0,06 – 0,74 mg $F^-$/L). Negazirane vode i sokovi te gazirani sokovi imali su vrlo nizak sadržaj flourida. U gaziranim napitcima pH je iznosio od 2,36 do 2,68, a u sokovima od 3,68 do 3,64.

Može se zaključiti da bi niska koncentracija flourida u napitcima te kombinacija niskog pH i dodanih šećera mogla imati visoki potencijal. Rezultati ovog istaživanja mogli bi se iskoristiti za planiranje preventivnih mjera.[21]

- Određivanje flourida u plazmi

Ovaj postupak daje pouzdane rezultate u izuzetno malim rasponima mjerenja do 2,5 mg / L, pri čemu nagib elektrode znatno odstupa od Nernstovog ponašanja. U ovoj metodi nije potrebna kalibracija elektroda i potreban je samo jedan standard. Za jednu analizu dovoljno je 1 mL plazme. Osim 5% obogaćivanja svih uzoraka koncentriranim puferom za podešavanje ukupne ionske snage, daljnja priprema uzorka nije potrebna. Jednostavnost različitih pipetskih i analitičkih koraka, kao i procjena očitavanja, mogu ovu metodu učiniti visoko prikladnom za klinički laboratorij. Istraživanja točnosti i preciznosti metode dala su zadovoljavajuće rezultate. Oporavak u plazmi iznosio je 99,7%, čak iu malim mjernim rasponima.. S opisanim aparatima i eksperimentalnim postupcima, 18 analiza plazme dnevno

može se provesti čak i pri niskim koncentracijama $F^-$ u kojima je potrebno duže razdoblje stabilizacije elektroda. Skladištenje uzoraka plazme zamrznutih na - 20°C do 8 tjedana ne utječe na koncentraciju $F^-$.[22]

- Određivanje fluorida u krvi

Količina fluorida u cijeloj krvi, serumu ili plazmi određuje se fluorid–ionsko selektivnom elektrodom dodavanjem uzorak od 0,5 do 2,0 mL u 20 mL vode koja sadrži pufer i fluorid, 25 mg / L.

Koncentracija fluora u uzorak se izračunava iz dobivene razlike potencijala stanica zabilježene nakon uravnoteženja za 10 mm.

Prednost je u jednostavnosti, točnosti i visokoj preciznosti.

Odstupanja su za 5 do 7 ponovljenih određivanja fluorida u rasponu od ± 1,7 do ± 2,4 g / L. [23]

- Određivanje fluorida u zubnoj pasti tijekom njenog starenja

Elektroda selektivna za fluoride primijenjena je za određivanje $Na_2FPO_3$ u pasti za zube. Utvrđeno je da tijekom starenja pasta za zube jedan dio $Na_2FPO_3$ hidrolizira a oslobođeni fluorid regira s abrazivnim sredstvima i prelazi u netopljivi kalcijev fluorid. Brzina prelaska fluorida u netopljivi talog ovisi o sastavu i o starosti paste za zube. Stoga je potenciometrijski ispitan udio fluorida u netopljivom dijelu zubnih pasti različitog sastava i starosti. Dobiveni podaci poslužili su za određivanje roka valjanosti zubnih pasti.[24]

- Određivanje slobodnih fluorida medu

Ovo određivanje pokazuje direktnost i jednostavanost ISE. Kvantifikacija je izvedena unutarnjom kalibracijom budući da je odsustvo bilo kakve interferencije matrice bilo očito. Predložena metoda uspješno je potvrđena u smislu LOD (granica detekcije), LOQ (granica kvantifikacije), linearnosti i osjetljivosti, preciznosti i sistemskih grešaka mjerenja, čineći je tako pikladnom za određivanje slobodnih fluorida u medu. Primijenjivost metode na stvarnim uzorcima je potvđena analiziranjem trideset uzoraka meda (čičak, eukaliptus, jagoda) iz raznih regija Sardinije.

Količina fluorida je niska u usporedbi sa opsegom definiranim iz literature. Između svih uzoraka čini se da je med od čička najbogatiji fluoridnim ionima. U toj vrsti je koncentracija u prosjeku 146 ± 3 μg $kg^{-1}$, što je više nego prosječna koncentracija kod meda čička (< 35 ± 3μg $kg^{-1}$) i eukaliptusa (57,1 ± 0,7 μg $kg^{-1}$). Dobiveni podaci sugeriraju da bi određivanje količine slobodnih fluoridnih iona u medu moglo imati značajnu ulogu u identificiranju botaničkog podrijetla meda, s obzirom na njegovo geografsko podrijetlo i stanje okoliša na datoj lokaciji. [25]

## 4. ZAKLJUČAK

1. Komercijalan fluorid ionsko-selektivna elektroda je s membranon od $LaF_3$ dopiranom s Eu i s unutarnjim elektrolitnim kontaktom.

2. Novije izvedbe elektrode su temeljene na membranama od smjese $CaF_2$, $Ag_2S$ i $Cu_2S$, te smjesi PVC-a, NPOE-a, NaTPB-a i NbTPP-GO-a

3. Također izvedene su i novije elektrode s unutarnjim elektrolitnima ili čvrstim kontaktom.

4. Pripravljena je i izvedba elektrode za protočno-injekcijska mjerenja.

5. Fluorid ionsko-selektivna elektroda je u interesu istraživača zbog svoje široke primjene.

## 5.LITERATURA


*1.* *https://urn.nsk.hr/wn:nbn:hr:139:911411*

*2. N.Đonlagić,* Elektroanalitičke metode, Tuzla

*3.* *https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=elektroda*

*4. S.V.Mapare, Pak-LamYu, A.Sarkar, S.C.Mukhopadhyay,* IEEE, (2014) str. 415

*5.S. Yu, F. Li, W.Qin,* Sensor.Actuat.B-Chem. 155 (2011) str.919

*6. R.Graovac,* Priprava i analitička primjena fosfat ionsko-selektivne elektrode, Diplomski rad, KTF, Split (2002)

*7. D.Carević,* PMF, Zagreb, Diplomski rad (1997.)

*8. A. Konjevoda,* Fosfat-ionske selektivne elektrode-pregledni rad, završni rad, KTF Split (2016.), str 5-6

*9. E.M.Enemchukwu,* Fabrication and use of new solid state phosphate ion selective lectrode for monitoring phoshorylation and dephosphorylation reactions, Doktorski rad, Sveučilište Južna Afrika (2012) str 64.

*10.https://zivim.gloria.hr/ucim/zastitnik-je-zuba-i-kostiju-a-njegov-visak-moze-izazvati-ozbiljnenuspojave/8626535/?fbclid=IwAR0XORD2ybxkEziOx7HO3rqR9r6KfZq00PiVN6yRNCJWVVCP1wuVVumfQ-k*

*11.M.S.Frant, J.W.Ross,* Electrode for sensing fluoride ion activity in solution, Anal. Chem. (1968) 935

*12. J.Koryta, Membrane Electrodes,* Naslov, Analy. Chem. Acta.61 (1972) doi: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021./ac60017a006

*13. H.M.stahr, P.F.Ross and W.Hyde,* Selective Fluoride Mechanism Studies Microchem 25 (1980) 232, doi: https://pubs.acs.org/abs/10.1021/ac00269a003?src=recsys&journalCode=ancham

*14. J.Martens, P.Van den Winkel and D.L Massart,* Effect of polishng the fluoride-selective electrode on the response time and sensitivity in flow system, Anal.Chem. 48 (1976) 272

*15. R.C. Hawkings, L.P.V.Corriveau and S.A.Kushenriuk* , Dynamic response of the fluoride ion –selective electrode, *Anal. Chem. Act.102 (1978) 61*

*16. T.Anfalt and D.Jagner,* A photometrics and potentiostatic investigation of the complex formation between fluoride and lanthanumalizarin complexon, *Anal. Chem. Acta 47 (1969), 483*

*17. M.Ghosh, M.R.Dhaneshwar, R.G.Dhaneshwar and B.Ghosh,* Analytical Control of Drug – Type Substances with Membrane Electrodes, *Analyst, 103 (1978) 768*

*18. https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23158301, (20.09.2019.)*

*19. https://www.scincedirect.com/science/aricle/pii/S0039914009006845 (20.09.2019.)*

*20. M.R.Ganjali, P.Matloobi, M.Ghorbani, P.Norouzi, and M.S.-Niasari,* La(III) Slective Membrane Sensor Based on a New N-N Schiff Base, *Bull. Korean Chem. Soc.26 (2005) 38-42*

*21. D.Mužinić, D.Vrček, A.I.Malčić, J.Matijević,* Koncentracija flourida u vodovodnoj vodi i komercijalnim napitcima, *www.ascro.hr*

*22.https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/236104/?fbclid=IwAR1Un2RQi9SVAU4jDlueEZxNNBXUt6rr_K2sfadSyo1OTwYuV3QCldpYG-E (21.9.2019.)*

*23. E. Kissa,* Determination of inorganic fluoride in blood with a fluoride ion-selective electrode. - *Clinical chemistry, 1987 - clinchem.aaccjnls.org*

*24. P.Ivanković,* Potenciometrijsko određivanje fluorida u zubnoj pasti tijekom njenog starenja, *PMF, Zagreb, diplomski rad*

*25. N.Spano , V. Guccini ,M. Ciulu , I. Floris ,V. M. Nurchi , A.Panzanelli ,* Free fluoride determination in honey by ion-specific electrode potentiometry: Method assessment, validation and application to real unifloral samples