

Potenciometrijski senzori za određivanje željezovih(III) kationa

A. Paut,^a A. Prkić,^{a*} I. Mitar^b i L. Guć^b

^aSveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Ul. Ruđera Boškovića 35, 21 000 Split

^bSveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Ul. Ruđera Boškovića 33, 21 000 Split

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Sažetak

Elektrokemijski senzori imaju sposobnost pretvorbe elektrokemijske reakcije koja se odvija između analita i elektrode u analitički koristan signal. Potenciometrijski senzori, ionsko-selektivne elektrode, kao važan član obitelji elektrokemijskih senzora, u središtu su brojnih istraživanja već gotovo cijelo stoljeće. Njihov stalni razvoj te kombinacija s razvojem drugih znanstvenih i tehnoloških područja osigurali su im širok spektar primjene. Svojstva ionsko-selektivnih elektroda kao što su jednostavnost metode, niska cijena, mala veličina senzora, kratko vrijeme očitavanja signala i pouzdanost učinila su ih vrijednim konkurentima među brojnim sofisticiranijim metodama za određivanje koncentracije analita u širokom spektru različitih realnih uzoraka bez ili uz minimalnu obradu uzorka. S obzirom na široku distribuciju i visoku važnost željezovih(III) kationa u ljudskom organizmu ali i okolišu, postoji visoka potreba za razvojem analitičkih alata za njihovo brzo i efikasno određivanje. U ovom je radu predstavljen niz literaturnih izvora koji obrađuju razvoj potenciometrijskih senzora upotrijebljenih za određivanje željezovih(III) kationa s naglaskom na znanstvene radove objavljene u posljednjem desetljeću. Iz spomenutih literaturnih izvora uspoređeni su aktivni centri senzora, linearno dinamičko područje, granica detekcije te promjene potencijala u ovisnosti o koncentraciji analita. Također, utvrđeno je kako su Fe³⁺ kationi uspješno određeni u brojnim realnim uzorcima poput farmaceutskih pripravaka, bioloških uzoraka, različitim uzorcima vode (pitkoj, otpadnoj, mineralnoj...), prehrambenim proizvodima poput zelenog i crnog čaja i dr. Upravo zbog širokog linearnog područja, niske granice detekcije te širokog spektra realnih uzoraka u kojima ih je moguće primijeniti ionsko-selektivne elektrode perspektivni su kandidati za zamjenu nekih sofisticiranijih metoda za određivanje željezovih(III) kationa.

Ključne riječi

Željezovi(III) kationi, potenciometrija, ionsko-selektivne elektrode

1. Uvod

Željezo, kao četvrti najzastupljeniji element u Zemljinoj kori te šesti u svemiru, spada među nekoliko najraširenijih elemenata na svijetu. Široko je rašireno u različitim aspektima ljudskog života, bilo da je riječ o njegovoj ulozi unutar ljudskog organizma ili pak u okolišu. Naime, sastavni je dio svih stanica u ljudskom tijelu te ima važan utjecaj na procese transporta kisika, rasta i diobe stanica te brojne druge biološke procese nužne za funkcioniranje imunološkog sustava i stvaranje energije. Iako je željezo nužno za normalan razvoj i funkcioniranje ljudskog organizma, odstupanje od referentnih koncentracija u tijelu, bilo da se radi o višku ili manjku, utječe na razvoj brojnih poremećaja pa tako i bolesti.¹ Pretjerano skladištenje željeza u ljudskom organizmu može uzrokovati oštećenja jetre i bubrega,² dok njegov nedostatak ili nemogućnost adsorpcije dovode do pojave anemije. Prema tome, razvoj novih analitičkih alata za precizno mjerenje koncentracije željeza na selektivan i brz način bio bi od velike pomoći kao dijagnostički alat poremećaja rada ljudskog metabolizma te kao alat za istraživanje i bolje razumijevanje metabolizma željeza.² Osim unutar ljudskog organizma, željezo i njegovi spojevi imaju i važnu ulogu u industriji čelika, izradi vodovodnih cijevi, izradi boja i plastike. Često se događa da se željezo nađe u otpadnim vodama industrijskih pogona navedenih djelatnosti. Osim toga, s obzirom na to da se legure željeza upotrebljavaju kao spremnici i cjevovodi širom svijeta,

nerijetko se događa da je njegova povećana prisutnost u pitkoj vodi rezultat korozije vodovodnih cijevi.³ S obzirom na to da željezo ubrzava rast nekih bakterija koje energiju crpe od oksidacije željeza, pravodobna indikacija njihove povećane koncentracije u pitkim vodama od iznimne je važnosti.^{2,4}

Za određivanje koncentracije željeza u različitim uzorcima moguće je upotrebljavati potenciometrijske senzore, točnije: ionsko-selektivne elektrode. Glavni princip potenciometrijskih mjerenja je korelacija između sastava uzorka i veličine električnog potencijala formiranog između dviju elektroda, referentne i indikatorske. Osim dviju spomenutih elektroda, oprema potrebna za izravna potenciometrijska mjerenja uključuje uređaj za mjerenje potencijala visoke impedancije (milivoltmetar) koji osigurava mjerenja u uvjetima nulte struje.^{5,6} Referentna elektroda odgovorna je za pružanje stabilnog potencijala tijekom duljeg razdoblja, dok indikatorska elektroda pokazuje promjenjiv potencijal ovisno o aktivitetu određene vrste iona, primarnog iona ili analita.⁵ Potenciometrija se prvi put pojavila početkom dvadesetog stoljeća, a nagli razvoj doživljava nakon 1970-ih godina.⁵ Intenzitet razvoja potenciometrijskih senzora zadovoljava potrebu za brzim, jeftinim i točnim analizama te se danas upotrebljavaju u raznim aspektima ljudskog života, kao što su analize okoliša,⁷ kliničke analize⁸ te analize lijekova.⁷

U ovom radu predstavljeni su različiti potenciometrijski senzori upotrebljavani za određivanje željezovih(III) kationa. Pregledom literature istaknuti su radovi objavljeni u

* Autor za dopisivanje: izv. prof. dr. sc. Ante Prkić
e-pošta: prkic@ktf-split.hr

posljednjem desetljeću da bi se došlo do zaključka koja se vrsta ionsko-selektivne elektrode najčešće upotrebljava, koje materijale je moguće upotrebljavati za ulogu aktivnog centra kao i koje su vrijednosti linearno dinamičkog područja, granice detekcije te kolika je osjetljivost senzora. Navođenjem spomenutih svojstava senzora moguća je procjena svršishodnosti predstavljenog senzora.

2. Ionsko-selektivne elektrode

Ionsko-selektivne elektrode (ISE) jedna su od najbrže razvijajućih članova obitelji elektrokemijskih senzora.⁹ One u koordinaciji s referentnom elektrodom pretvaraju aktivitet iona analita u električni potencijal kao mjerljiv signal.¹⁰ Atraktivne karakteristike koje potencimetrijsku metodu čine pogodnijom u odnosu na neke druge metode su nerazaranje uzorka, jednostavnost metode, niska cijena opreme, mala veličina senzora te pravodobnost i pouzdanost dobivenih rezultata.⁹ Povijest elektrokemijskih senzora, tj. ISE, seže u rane godine 20. stoljeća, kad je otkrivena varijabilnost električnog potencijala tanke staklene membrane kao funkcija pH vrijednosti otopine uzorka.^{9,11} *Kolthoff i Sanders* su 1937. godine predstavili ISE temeljene na diskovima srebrova halida¹² te je njihovo otkriće poslužilo kao polazište za *Pungora*, koji je sa svojim suradnicima razvio elektrodu na bazi AgI, čime je postavljena osnova za prve komercijalne ISE u čvrstom stanju.¹³ Komercijalizacija ISE započela je 1960-tih godina s razvojem fluorid selektivne elektrode.¹⁴

Činjenica da se neprestano razvijaju i upotrebljavaju već gotovo cijelo stoljeće dokazuje njihovu isplativost. Tijekom dugog razdoblja razvoja, kombinacijom s inovacijama i napretkom u drugim tehnološkim i znanstvenim područjima, potencimetrijski senzori doživjeli su zavidna poboljšanja. Nedavna istraživanja stoga su usmjerena na brojne modifikacije ion-selektivnih elektroda, njihovu minijaturizaciju i nove tehnologije proizvodnje. Osobito su atraktivna poboljšanja u obliku elektroda priređenih sitotiskom (tzv. *screen printed electrodes*, SPE) koje mogu biti i dodatno modificirane (modificirane elektrode priređene sitotiskom, MSPE) te bežičnih elektroda.⁹

2.1. Sastav ionsko-selektivnih elektroda

Za lakše razumijevanje principa rada i odziva ionsko-selektivne elektrode važno je spomenuti i objasniti ulogu svih njezinih komponenti.

Naime, ISE se obično sastoje od ion-selektivne membrane uklopljene u tijelo elektrode s unutarnjim čvrstim ili tekućim kontaktom. Unutarnji kontakt odnosi se na kontakt između ion-selektivne membrane i elektroničkog vodiča.¹⁵ One s tekućim kontaktom, iako su komercijalno dostupne i široko distribuirane u rutinskoj laboratorijskoj praksi (pr. pH elektroda), imaju neke ozbiljne nedostatke koji ograničavaju njihov budući razvoj. Unutarnja otopina osjetljiva je na promjene temperature i tlaka u uzorku i okolini, što može uzrokovati njihovo isparavanje. Budući da je ionska jakost unutarnje otopine i otopine uzorka različita, može doći do promjena volumena zbog osmotskog tlaka, što re-

zultira deformacijama ion-selektivne membrane. Njihova minijaturizacija, iako je moguća, vrlo je ograničena, s obzirom na to da je iznimno teško smanjiti volumen unutarnjeg elektrolita na volumen manji od jednog mililitra.^{10,16}

Da bi se spomenuta ograničenja prevladala, razvijene su ISE s čvrstim kontaktom i to zamjenom unutarnjeg tekućeg elektrolita s čvrstim pretvornikom, što ih čini povoljnijima za skladištenje i minijaturizaciju uz zadržavanje učinkovitosti određivanja analita. Ta vrsta elektrode zahtijeva sloj za pretvorbu ionskog naboja u električni, ionsko selektivnu membranu i električni vodič.¹⁷ Stoga se sastoje od spomenute električki vodljive komponente prekrivene slojem pretvornika te senzorskog sloja (membrane) na vrhu sloja pretvornika.^{17,18}

Iako su sve navedene komponente potrebne, srce i glavni dio svake ion-selektivne elektrode je membrana koja sadrži aktivni centar koji ima sposobnost prepoznavanja iona od interesa.¹⁹ Postoji mnogo različitih materijala koje je moguće upotrebljavati u tu svrhu, a njihov izbor ovisi isključivo o vrsti analita koji je potrebno odrediti. Neki od spomenutih u literaturi su: teško topljive soli,¹⁸ ionofore¹⁵ ili bioreceptori poput enzima, antitijela, aptamera, peptida ili čak cijelih stanica.²⁰

Uz navedene komponente, valja istaknuti i nosač (matricu) ionsko-selektivne elektrode. Neki od upotrebljivanih nosača koji se često spominju u literaturi su: poli(vinil)klorid (PVC),⁴ ugljični prah,²¹ politetrafluoroetilen (PTFE).²² Uz spomenuto, elektroda može biti i priređena sitotiskom.

2.2. Karakteristike ionsko-selektivnih elektroda

Nakon što se utvrdi sastav ionsko-selektivne elektrode i promjena potencijala u ovisnosti o promjeni aktiviteta analita, zadovolje uvjeti Nernstove jednadžbe, potrebno je definirati svojstva senzora da bi se utvrdila mogućnost njegove šire primjene. Najčešće definirana svojstva senzora navedena su i objašnjena u nastavku teksta.

Kalibracijska krivulja (krivulja umjeravanja) je dijagram izlaznog signala (potencijala) kao funkcije aktiviteta analita. Uzimajući u obzir Nernstovu jednadžbu, primjetno je da potencimetrijske ion-selektivne elektrode imaju linearni odziv kad se grafički prikaže promjena potencijala kao funkcija logaritamske vrijednosti aktiviteta analita.²³ *Osjetljivost* se prikazuje kao nagib kalibracijske krivulje²³ te je važno napomenuti kako, prema IUPAC-u, Nernstov odziv ukazuje na idealnu osjetljivost, ali ne nužno i selektivnost.²⁴ *Selektivnost* ISE je sposobnost određivanja koncentracije analita bez obzira na prisutnost i utjecaj nekih drugih ionskih vrsta u uzorku.¹⁸ *Granica detekcije* (GD) općenito je definirana kao najmanja koncentracija analita koju je u uzorku moguće detektirati uz odgovarajuću točnost. Ona je, prema IUPAC-u, za potencimetrijska mjerenja definirana drugačije u odnosu na ostale metode upravo zbog spomenutog logaritamskog odziva. Naime, određuje se grafički te predstavlja sjecište ekstrapoliranih pravaca linearnih segmenata kalibracijske krivulje.²⁴ Za većinu ionsko-selektivnih elektroda njezina vrijednost je oko $(1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1})$.⁷ *Linearno dinamičko područje* (LDP) definirano je kao raspon u kojem vrijednosti potencijala

na kalibracijskoj krivulji ne odstupaju više od 2 mV od linearnosti.⁷ Uz spomenuta, neka od rjeđe definiranih svojstava su: *reproducibilnost* i *histereza*, *pH radno područje* te životni vijek senzora.

3 Potenciometrijski senzori za određivanje željezovih(III) kationa

3.1. Ionsko-selektivne elektrode s polimernim nosačima

Velik broj objavljenih radova u kategoriji potenciometrijskih senzora za određivanje željezovih kationa odnosi se na PVC membrane. One, osim PVC matrice, obično sadrže ionoforu, plastifikatore i lipofilne aditive, te ju je moguće umetnuti u tijelo elektrode s unutarnjim čvrstim ili tekućim kontaktom. Najvažnija komponenta je upravo ionofora koja je odgovorna za selektivno vezanje primarnog iona ili analita, dok je uloga plastifikatora optimizacija fizičkih karakteristika membrane, npr. povećanje pokretljivosti aktivnih vrsta te osiguravanje dobre ionske vodljivosti.⁴ Najčešće upotrebljavani plastifikatori u literaturi su: dioktil ftalat (DOP), dioktil sebakat (DOS), 2-nitrofenil oktil eter (o-NPOE), nitrobenzen (NB), dioktilfenilfosfat (DOPP), dibutil ftalat (DBP) i trikrezil fosfat (TCP). Uloga lipofilnih aditiva je poboljšanje nekih od najvažnijih svojstava membrana, kao što su selektivnost, stabilnost i vrijeme odziva. Najčešće upotrebljavani aditivi u literaturnim izvorima su: tetradodecilamonijev tetrakis(4-klorofenil)borat (TDATpClPB), kalijev tetrakis(4-klorofenil)borat (KTPClPB), natrijev tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borat i natrijev tetrafeni-

lborat (NaTPB). Uobičajen pristup u istraživanju primjene PVC membrana usmjeren je na pronalaženje najprikladnijeg omjera svih komponenti uključenih u njezin sastav koji će pokazati zadovoljavajući odgovor prema ionima analita. Karakteristike nekih ionsko-selektivnih elektroda s polimernim nosačima, dizajniranih primarno za određivanje željezovih(III) kationa potenciometrijskom metodom istaknute su u tablici 1. Prikazani literaturni izvori temelje se na otkrićima objavljenim u posljednjem desetljeću. Tablica 1 detaljno prikazuje vrstu aktivnog centra senzora, njegov nosač i vrstu unutarnjeg kontakta te karakteristike senzora poput kalibracijske krivulje, linearnog dinamičkog područja te granice detekcije.

*Gupta i sur.*²⁵ kao aktivni centar senzora predviđenog za određivanje željezovih(III) kationa predložili su metomil u PVC matrici. Među jedanaest različitih sastava membrana koje su testirane, membrana s 1 % masenog udjela ionofore, 33 % PVC-a, 1 % NaTPB i 65 % DOP-a pokazala je nagib od 21,2 mV dec⁻¹ te linearno dinamičko područje u rasponu od 9,1 · 10⁻⁶ do 10⁻¹ mol l⁻¹.

Učinak sastava membrane, kao i prirode i količine dodanog plastifikatora (DOS, DPB, o-NPOE i DOP) testiran je na šest membrana upotrebljivanih za određivanje željezovih(III) kationa, a objavili su ih *Ozer i sur.*²⁶ Autori su razvili novu minijaturiziranu elektrodu s čvrstim unutarnjim kontaktom i željezovim(II) ftalocijaninom kao neutralnim nosačem. Među šest testiranih membrana različitog sastava najbolje rezultate pokazala je ona s 32 % masenog udjela PVC-a, 64 % DOS-a, 3 % željezova(II) ftalocianina i 1 % kalij tetrakis(*p*-klorofenil)borata. Zabilježen

Tablica 1 – Pregled literature potenciometrijskih senzora s polimernim nosačem za određivanje željezovih(III) kationa
Table 1 – Literature review of potentiometric sensors with a polymer support for the determination of iron(III) cations

Aktivni centar	Nosač/kontakt	LDP (preračunato) / mol l ⁻¹	GD (preračunato) / mol l ⁻¹	Nagib / mV dec ⁻¹	Ref.
S-metil (N-metilkarbamoiloksi)tioacetimidat (Metomil)	PVC/tekući	9,1 · 10 ⁻⁶ – 1 · 10 ⁻¹	–	21,2	25
željezov(II) ftalocijanin	PVC/čvrsti	1 · 10 ⁻⁶ – 1 · 10 ⁻¹	1,8 · 10 ⁻⁷	26,04 ± 0,95	26
(E)-N'-(2-hidroksinaftalen-3-il)metilen)benzohidrazid	PVC/tekući	5 · 10 ⁻⁹ – 1 · 10 ⁻²	1 · 10 ⁻⁹	19,9v ± 0,3	27
9-etilacetaonafto(1,2-B)kinoksalin (EANQ)	PVC/tekući	2,3 · 10 ⁻⁷ – 5 · 10 ⁻²	9,6 · 10 ⁻⁸	19,5 ± 0,3	28
N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-1,4-diaza-1,3-butadien	PVC/tekući	1 · 10 ⁻⁶ – 1 · 10 ⁻²	4,5 · 10 ⁻⁷	19,9 ± 0,3	29
norfloksacin (NOR)(el I)	PVC/tekući	1 · 10 ⁻⁵ – 1 · 10 ⁻¹	(5 ± 1) · 10 ⁻⁶	19,58 ± 0,2	30
NOR(el II)	PVC/tekući	1 · 10 ⁻⁵ – 1 · 10 ⁻¹	(5 ± 1) · 10 ⁻⁶	19,27 ± 0,2	30
piperin	PVC/tekući	1 · 10 ⁻⁴ – 1	6 · 10 ⁻⁵	20,5	31
5-(4-karboksifenil)-10,15,20-tris(4-fenoksifenil)-porfirin	PVC/tekući	10 ⁻⁷ – 10 ⁻¹	(8,6 ± 0,4) · 10 ⁻⁸	21,6	32
Schiffov bazni ligand	PVC/čvrsti	3 · 10 ⁻⁶ – 1,3 · 10 ⁻²	1,2 · 10 ⁻⁶	19,5	33
morin-Fe ²⁺ Schiffova baza	PVC/čvrsti	1 · 10 ⁻⁶ – 1 · 10 ⁻¹	4,5 · 10 ⁻⁷	56,14 ± 0,22	34
2-hidroksimetil-15-kruna-5	PVC/čvrsti	8 · 10 ⁻⁶ – 1 · 10 ⁻¹	1,2 · 10 ⁻⁶	–34,6	35
benzo-18-krunski-6 eter (b-18C-6)	PVC/tekući	1 · 10 ⁻⁶ – 1 · 10 ⁻¹	8 · 10 ⁻⁷	19,51 ± 0,10	4
18 kruna 6	PVC/–	1 · 10 ⁻⁵ – 1 · 10 ⁻²	5 · 10 ⁻⁶	70,2 ± 2,81	36
(E)-3-((2(2-(2-aminoetilamino)etilamino)etilimino)metil)-4H-kromen-4-on (IFE(III))	PVC/tekući	1 · 10 ⁻⁶ – 1 · 10 ⁻²	5 · 10 ⁻⁷	16	37
željezov(III) fosfat	PTFE/čvrsti	3,97 · 10 ⁻⁵ – 10 ⁻²	2,41 · 10 ⁻⁵	–20,53 ± 0,63	38
željezov(III) fosfat	PTFE/čvrsti	1,2 · 10 ⁻⁶ – 10 ⁻²	1,01 · 10 ⁻⁶	–19,75	39

je nagib od $26,04 \pm 0,95 \text{ mV dec}^{-1}$ u linearnom rasponu $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$.

*Yari i sur.*²⁷ su u svojem istraživanju predstavili dizajn i primjenu nove PVC elektrode na bazi (E)-N'((2-hidroksifitalen-3-il) metilen benzohidrazida kao pouzdanog sredstva za kompleksiranje Fe^{3+} kationa. Ispitano je deset membrana različitog sastava te je najpovoljniji odgovor pokazala elektroda s 30 % masenog udjela PVC-a, 64 % plastifikatora (NB) i 3 % aditiva. Za predstavljenu membranu, u linearnom rasponu od $5 \cdot 10^{-9}$ do $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, zabilježen je nagib ovisnosti promjene potencijala o koncentraciji željezovih(III) kationa u iznosu od $19,9 \pm 0,3 \text{ mV dec}^{-1}$. Mogućnost šire primjene takvog senzora ispitana je određivanjem kationa željeza u vodovodnoj, mineralnoj, riječnoj i otpadnoj vodi. Rezultati potencimetrijskih mjerenja pokazali su visoko podudaranje s onima dobivenim metodom atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS).

Aktivnu komponentu EANQ sintetizirali su *Mizani i sur.* te ga upotrijebili za konstrukciju PVC membrane u svrhu proizvodnje senzora selektivnog prema željezovim(III) kationima.²⁸ Autori su u svojem radu predstavili čak šesnaest membrana različitog sastava među kojima je elektroda s masenim udjelom od 33 % PVC-a, 58 % o-NPOE, 4 % NaTPB i 5 % EANQ pokazala najbolji odgovor prilikom određivanja željezovih(III) kationa uz nagib od $19,5 \pm 0,3 \text{ mV dec}^{-1}$ u linearnom dinamičkom području od $2,3 \cdot 10^{-7}$ do $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, dok je granica detekcije iznosila $9,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$.

*Wang i sur.*²⁹ predstavili su potencimetrijski senzor za određivanje iona Fe^{3+} na bazi N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-1,4-diaza-1,3-butadiena ugrađenog u PVC matrici. Membrana s masenim udjelom od 33 % PVC-a, 66 % DOS-a i 1 % ionofore pokazala je linearno dinamičko područje između $1 \cdot 10^{-6}$ i $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ s nagibom od $19,9 \pm 0,3 \text{ mV dec}^{-1}$ i granicom detekcije od $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$.

*Saber i sur.*³⁰ predstavili su visoko selektivnu i osjetljivu membransku elektrodu za brzo praćenje razine Fe^{3+} u tragovima na temelju NOR-a. Ionofora je ugrađena u PVC nosač uz dodatak dvaju različitih plastifikatora: o-NPOE ili DOP. Ionsko-selektivna elektroda konstruirana s o-NPOE pokazala je nagib od $19,58 \pm 0,2 \text{ mV dec}^{-1}$ s linearnim dinamičkim područjem od $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ i granicom detekcije $(5 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. Isti linearni raspon i granica detekcije utvrđeni su za elektrodu s DOP-om kao plastifikatorom, dok je zabilježen nagib u iznosu od $19,27 \pm 0,2 \text{ mV dec}^{-1}$. Oba senzora pokazala su mogućnost primjene za određivanje Fe^{3+} u realnim uzorcima.

*Haputhanthri i sur.*³¹ predložili su uporabu piperina kao neutralne ionofore za određivanje kationa željeza. Prikazana elektroda pokazala je linearno dinamičko područje od $1 \cdot 10^{-4}$ do 1 mol l^{-1} i nagib od $20,5 \text{ mV dec}^{-1}$. Utvrđeno je da je donja granica detekcije $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. *Vlascici i sur.*³² konstruirali su membranu omjera ionofor : PVC : plastifikator = 1 : 33 : 66 te je ona ugrađena u tijelo elektrode po Fluki. Tri različita porfirina upotrijebljena su kao ionofore, a među njima je 5-(4-karboksifenil-10,15,20-tris(4-fenoksifenil)-porfirin plastificiran bis(2-etilheksil)sebakatom pokazao najbolje karakteristike odziva prema željezovim(III)

kationima. Linearno dinamičko područje za tu elektrodu bilo je od 10^{-7} do $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ i nagib od $21,6 \text{ mV dec}^{-1}$. Granica detekcije uspostavljena je na točki presjeka ekstrapolirane linearne razine srednjeg raspona i konačne niske razine koncentracije segmenata kalibracijske krivulje i iznosila je $(8,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$.

Simetrični tetradentatni ligand Schiffove baze kao aktivno središte membrane ugrađen u PVC matricu s čvrstim unutarnjim kontaktom predložili su *Bita i sur.*³³ Elektroda je pokazala nagib u skladu sa zahtjevima Nernstova izraza i to u iznosu od $19,5 \text{ mV dec}^{-1}$ s linearnim dinamičkim područjem $3 \cdot 10^{-6} - 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ te granicom detekcije od $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. Primjenjivost senzora ispitana je određivanjem željezovih(III) kationa u farmaceutskim, biološkim i vodenim uzorcima gdje su dobivene visoke vrijednosti podudaranja rezultata u usporedbi s AAS rezultatima. Čvrst kontakt postignut je uranjanjem platinastog diska u mješavinu ionofore, aditiva i PVC otopine u tetrahidrofuranu (THF). Morin- Fe^{2+} Schiff bazni kompleks upotrijebljen je kao ionofora u istraživanju koje su predstavili *Ozer i sur.*³⁴ Pripremili su novu minijaturiziranu PVC elektrodu sa spomenutom ionoforom i četiri različita plastifikatora (o-NPOE, DOS, DBP i DOP) za određivanje Fe^{3+} . Rezultati su pokazali da membrana sastavljena od PVC-a, DOS-a, ionofora i KTpCIPB-a s masenim udjelima od 32 %, 63,5 %, 5 %, 4 % i 0,5 %, redom, ima najšire linearno dinamičko područje od $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ i najnižu granicu detekcije od $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ sa super Nernstovim nagibom od $56,14 \pm 0,22 \text{ mV dec}^{-1}$. Predstavljena elektroda upotrijebljena je za određivanje kationa željeza u realnim uzorcima. Dobiveni potencimetrijski rezultati uspoređeni su s rezultatima optičke emisijske spektroskopije s induktivno-spregnutom plazmom(ICP-OES) i rezultati su bili podudarajući.

*Isildak i sur.*³⁵ predstavili su potpuno čvrstu PVC membranu s 2-hidroksimetil-15-kruna-5 ionoforom kao prikladan senzor za određivanje Fe^{3+} . Granica detekcije za taj senzor je $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ te je unutar linearnog dinamičkog područja $(8 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}) \text{ mol l}^{-1}$ prijavljen nagib od $-34,6 \text{ mV dec}^{-1}$.

*Badakhshan i sur.*⁴ također su izvjestili o uporabi krunskog etera kao ionofore za određivanje željezovih(III) kationa. Benzo-18-krunski-6 eter upotrijebljen je s kombinacijom različitih plastifikatora i lipofilnih dodataka u PVC matrici. Membrana izrađena od 4 mg b-18C-6, 30 mg PVC-a, 65,5 mg o-NPOE-a i 0,5 mg KTpCIPB-a pokazala je najbolje karakteristike prilikom određivanja kationa željeza uključujući Nernstov nagib od $19,51 \pm 0,10 \text{ mV dec}^{-1}$ i granicu detekcije od $8 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$. Predložena metoda validirana je AAS metodom.

*Khun i sur.*³⁶ također su kao ionoforu upotrebljavali krunski eter, ali u kombinaciji sa ZnO nanoštapićima i plastifikatorom DOPP u PVC matrici. Tako dizajnirani senzor pokazao je osjetljivost prema promjeni koncentracije željezovih(III) kationa u iznosu od $70,2 \pm 2,81 \text{ mV dec}^{-1}$ unutar linearnog dinamičkog područja između 10^{-5} i $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. *Mittal i sur.*³⁷ prijavili su uporabu drugih nanomaterijala u sastavu membrane selektivne prema željezovim(III) kationima, a riječ je o višestijenim ugljikovim nanocjevčicama (MW-CNT) koje se često upotrebljavaju za osiguravanje prijenosa naboja. *Mittal i sur.*³⁷ u svojim istraživanjima su uz spo-

menute nanocjevčice kao ionoforu upotrebljavali IFE(III) u PVC matrici uz dodatak plastifikatora i aditiva. Predloženi senzor je testiran na odziv prema željezovim(III) kationima. Među dvanaest različitih sastava membrane, elektroda s masenim udjelom od 3 % ionofore, 33 % PVC-a, 62 % o-NPOE-a, 2 % NaTBP-a i 0,5 % MWCNT-a pokazala je najpoželjnija svojstva linearnog dinamičkog područja u iznosu od $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-6}$ i nagiba od 16 mV dec^{-1} . Ta izvedba elektrode bila je s tekućim unutarnjim kontaktom.

Osim PVC-a, polimerni materijal koji je kod nekih istraživanja upotrijebljen kao nosač je i PTFE. Taložne ionsko-selektivne elektrode u svojim istraživanjima za određivanje željezovih(III) kationa prijavili su i Paut i sur.³⁸ upotrebljavajući elektrode na bazi FePO_4 i Ag_2S te PTFE koji je upotrijebljen kao nosač. Nakon testiranja petnaest različitih membrana, uočeno je kako membrana sastava $\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE} = 1 : 1 : 2$ pokazuje najbolji odziv uz nagib krivulje umjeravanja u iznosu od $-20,53 \pm 0,63 \text{ mV dec}^{-1}$ unutar linearnog dinamičkog područja u rasponu $3,97 \cdot 10^{-5} - 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ te granicom detekcije od $2,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. U naknadnom istraživanju Paut i sur.³⁹ predstavili su elektrode s masenim udjelom od 25 % FePO_4 , 25 % Ag_2S te 50 % PTFE-a uz dodatak 0,25 – 1 % različitih vrsta nanočestica. Nanočestice Al_2O_3 , $\gamma\text{-AlO(OH)}$, Fe_3O_4 te $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ upotrebljavane su da bi se poboljšala osjetljivost senzora, proširilo linearno dinamičko područje te snizila granica detekcije. Sve navedeno je postignuto dodatkom 0,25 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ te je predstavljeni senzor pokazao gotovo savršen Nernstov odziv prema željezovim(III) kationima u iznosu od $-19,75 \text{ mV dec}^{-1}$ u linearnom rasponu $1,2 \cdot 10^{-6} - 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ te granicom detekcije u iznosu od $1,01 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$.

Pregledom istraživanja predstavljenih u tablica 1 u čijem su fokusu PVC elektrode za određivanje željezovih(III) kationa, očita je raznolikost aktivnih centara koje je moguće upotrebljavati za spomenutu svrhu. Većina predstavljenih istraživanja koncipirana je tako da je nakon utvrđivanja pogodnog aktivnog centra njegov maseni udio kao i udio ostalih komponenti senzora postupno mijenjan te je na taj način konstruiran i testiran veći broj senzora na odziv prema željezovim(III) kationima. Među testiranim senzorima, onaj s najboljom osjetljivošću prema Fe^{3+} kationima izdvojen je te je obično upravo on upotrijebljen za određivanje analita u realnim uzorcima i to najčešće različitim uzorcima vode. Zadovoljavajuća osjetljivost određena je Nernstovim izrazom te se prilikom testiranja senzora određuje preko nagiba kalibracijske krivulje ovisnosti promjene potencijala o promjeni aktivnosti željezovih(III) kationa. Idealan nagib kalibracijske krivulje za trovalentne katione tako iznosi $\approx -19,73 \text{ mV dec}^{-1}$. Za senzore opisane u literaturnim izvorima^{4,28-33,38,39} očita je visoka, gotovo idealna osjetljivost, dok senzori^{26,34-36} pokazuju super Nernstov i senzor³⁷ supra Nernstov odziv. Kao što je već spomenuto, očekivana vrijednost granice detekcije za potenciometrijske senzore je reda veličine 10^{-6} te je iz podataka u tablici 1 očito da ih većina i zadovoljava očekivanja, dok su iznimne vrijednosti granice detekcije od $1 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ dosegli Yari i sur.²⁷ upotrebljavajući (E)-N'((2-hidroksifitalen-3-il) metilen benzohidrazid kao aktivni centar. Kad je riječ o samoj izvedbi senzora, kod većine je primijenjena izvedba tekućeg unutarnjeg kontakta i to unatoč brojnim prednostima koje je pokazao čvrsti unutarnji kontakt.

3.2. Ionsko-selektivne elektrode na bazi ugljičnih materijala i elektrode priređene sitotiskom

Osim prethodno spomenutih PVC elektroda, pregledom literature utvrđeno je da se za određivanje željezovih(III) kationa upotrebljavaju i elektrode na bazi ugljičnih materijala te SPE. Elektrode na bazi ugljičnih materijala u usporedbi s drugim elektrodama pokazale su brojne prednosti poput vrlo niskog omskog otpora, kratkog vremena odziva, jednostavnosti proizvodnje, jednostavnosti modifikacije te dugog životnog vijeka.⁴⁰ Upravo zbog spomenutog, ugljični materijali u obliku grafita, staklastog ugljika, dijamanta, fullerena, ugljičnih vlakana, nanocijevi itd. igraju važnu ulogu u razvoju elektrokemijskih senzora. Elektrode na bazi ugljika dostupne su u različitim oblicima. Najpoznatije ugljične elektrode su one koje uključuju staklasti ugljik (elektrode od staklastog ugljika, GCE), ugljičnu pastu (elektrode od ugljične paste, CPE), ugljična vlakna, sitotiskane ugljične trake, dijamant, pirolitički grafit, fullerene, grafit impregniran voskom, ugljikove nanocijevi, mrežasti stakleni ugljik i druge.⁴¹ U novijim istraživanjima sve su više prisutne SPE, koje su se intenzivno počele razvijati 1990-ih godina s obzirom na to da je ta tehnologija omogućila proizvodnju velikih količina iznimno jeftinih, a opet visoko pouzdanih jednokratnih senzora. Elektrode priređene sitotiskom su uređaji koji se proizvode tiskanjem različitih smjesa na različite vrste plastike ili keramičke podloge, a upravo sastav smjese koja se upotrebljava za ispis na elektrodu određuje selektivnost i osjetljivost prema određenom analitu.⁴² U tablici 2 prikazane su spomenute vrste senzora upotrebljavane za određivanje željezovih(III) kationa te njihove osnovne karakteristike.

Slično kao Mittala i sur.³⁷ (tablica 1), i Shariyati i sur.⁴³ te Ghohari i sur.⁴⁴ (tablica 2) prijavili su modifikaciju membrane selektivne prema željezovim(III) kationima s MWCNT-om. Shariyati i sur. i Ghohari i sur. u svojim su istraživanjima, osim MCWNT-a, upotrebljavali nanosilicijev dioksid te prijavili upotrebu modificiranih elektroda od ugljične paste (MCPE) za određivanje kationa željeza.^{43,44} Shariyati i sur.⁴³ upotrebljavali su TBADC kao ionoforu te je ona pomiješana i homogenizirana s MCWNT-ima, grafitnim prahom, parafinskim uljem i nanosilicijevim dioksidom, čija je uloga pomoć pri ekstrakciji iona na površini pripremljene CPE. Senzor s masenim udjelom od 4 % TBADC-a, 0,3 % nanosilike, 30 % parafinskog ulja, 62,7 % grafitnog praha i 3 % MWCNT-a pokazao je izvanredne karakteristike. Prilikom određivanja željezovih(III) kationa zabilježen je Nernstov nagib od $19,9 \pm 0,4 \text{ mV dec}^{-1}$ s linearnim dinamičkim područjem rasponu od $1 \cdot 10^{-9}$ do $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ i granicom detekcije $8 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$. Ghohari i sur.⁴⁴ pripremili su CPE s masenim udjelom od 5 % DAQ-a kao ionofore, 25 % parafinskog ulja kao veziva, 0,5 % nanosilike, 1 % MCWNT-a i 68,5 % grafitnog praha kao inertnog materijala (matrice). Novokonstruirani senzor pokazao je Nernstov odgovor prema Fe^{3+} s osjetljivošću u iznosu od $19,7 \pm 0,7 \text{ mV dec}^{-1}$ unutar linearnog područja između $1 \cdot 10^{-8}$ i $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Opisana homogena pasta pakirana je u vrh cijevi koji sadrži bakreni sloj za osiguravanje električnog kontakta.

Bandi i sur.⁴⁵ konstruirali su nove polimerne membrane (PME) upotrebljavajući tri različite ionofore te je proučen njihov odgovor na promjenu koncentracije željezovih(III)

Tablica 2 – Pregled literature potencimetrijskih senzora s nosačem od ugljičnih materijala te elektroda priređenih sitotiskom za određivanje željezovih(III) kationa

Table 2 – Literature review of potentiometric sensors with a support made of carbon materials and electrodes prepared by screen printing for the determination of iron(III) cations

Aktivni centar	Nosač/kontakt	LDP (preračunato) / mol l ⁻¹	GD (preračunato) / mol l ⁻¹	Nagib / mV dec ⁻¹	Ref.
di-tertbutilazokarboksilat (TBADC)	grafitni prah i parafinsko ulje/čvrsti	1 · 10 ⁻⁹ – 1 · 10 ⁻²	8 · 10 ⁻¹⁰	19,9 ± 0,4	43
1,4-diaminoantrakinona (DAQ)	grafitni prah i parafinsko ulje/čvrsti	1 · 10 ⁻⁸ – 1 · 10 ⁻²	5 · 10 ⁻⁹	19,7 ± 0,7	44
N-((3-metiltiofen-2-il)metilen)thiazol-2-amin	grafit/čvrsti	8,3 · 10 ⁻⁸ – 1 · 10 ⁻¹	2,3 · 10 ⁻⁸	19,5 ± 0,4	45
1-fenil-3-piridin-2-il-tiourea (PPT)	grafit/čvrsti	3 · 10 ⁻⁷ – 1 · 10 ⁻²	2 · 10 ⁻⁷	20,2 ± 0,8	46
2-metil-6-(4-metilencikloheks-2-e-1-il)hept-2-en-4-on (MMCHH) (el. I)	SPE	4,3 · 10 ⁻⁷ – 10 ⁻²	4,3 · 10 ⁻⁷	18,5 ± 0,9	47
MMCHH (el. II)	SPE	4,3 · 10 ⁻⁷ – 10 ⁻²	4,3 · 10 ⁻⁷	19,3 ± 0,5	47
MMCHH (el. III)	grafitni prah/–	1 · 10 ⁻⁷ – 10 ⁻²	1 · 10 ⁻⁷	19,1 ± 0,2	47
MMCHH (el. IV)	grafitni prah/–	1 · 10 ⁻⁷ – 10 ⁻²	1 · 10 ⁻⁷	19,8 ± 0,5	47
nano Fe(III)–Sud kompleks	SPE	2,5 · 10 ⁻⁹ – 1 · 10 ⁻²	2,5 · 10 ⁻⁹	19,73 ± 0,82	21
nano Fe(III)–Sud kompleks	ugljični prah	1 · 10 ⁻⁸ – 1 · 10 ⁻²	1 · 10 ⁻⁸	18,57 ± 0,32	21
Fe-fosfovolframat	SPE	1 · 10 ⁻⁷ – 2,5 · 10 ⁻²	1,57 · 10 ⁻⁷	19,20 ± 0,73	48

kationa. Osim PME, pripremljena je i obložena grafitna elektroda (CGE) istog sastava te su rezultati međusobno uspoređeni. Najpovoljnije karakteristike senzora postignute su s N-((3-metiltiofen-2-il)metilen)thiazol-2-aminom u CGE s obzirom na to da je zabilježeno najšire linearno dinamičko područje od $8,3 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, najniža granica detekcije u iznosu od $2,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ s Nernstovim nagibom od $19,5 \pm 0,4 \text{ mV dec}^{-1}$.

Motlagh i sur.⁴⁶ također su prijavili usporedbu između PME i CGE elektrode, ali s PPT-om kao aktivnim središtem za određivanje željezovih(III) kationa. Među 15 različitih sastava membrane s promjenom parametara omjera i prirode plastifikatora i aditiva, membrana s masenim udjelom od 30 % PVC-a, 64 % DBP, 2 % NaTPB i 5 % PPT upotrebljavana je u pripremi polimerne membrane (PME) i obloženih grafitnih elektroda. Dobiveni rezultati su: Nernstov nagib od $20,02 \pm 0,8$ (CGE) i $19,9 \pm 0,4$ (PME) mV dec^{-1} te linearno dinamičko područje za CGE $3 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, a za PME $6,9 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$.

Ali i sur.⁴⁷ su za određivanje željezovih(III) kationa prijavili SPE te CPE uz uporabu MMCHH-a kao ionofore. Istražen je dodatak različitih plastifikatora (o-NPOE, TCP, DOP, DBP i DOS) te su najbolji rezultati postignuti za elektrode s o-NPOE i TCP plastifikatorima. MSPE su sadržavale ionoforu, plastifikator, PVC i ugljični prah, dok su MCPE konstruirani od ionofore, plastifikatora i grafitnog praha. MCPE (elektroda I i elektroda II) s TCP odnosno o-NPOE pokazali su široke linearne raspone i nagibe u skladu sa zahtjevima Nernstovog izraza. MSPE (el. III i el. IV) također su pokazale vrlo dobre rezultate koji su detaljno prikazani u tablici 2.

Ali i sur.²¹ u svojem su se istraživanju usredotočili na sintezu nanokompleksa Fe(III)-Sud koji je zapravo kompleks željeza(III) i diazo boje (Sud(III), prema IUPAC-u, 1-((4-8fenil-

diazetil)fenil)diazetil)naftalen-2-ol)) i njegovu upotrebu za izradu modificiranih elektroda od ugljične paste (MCPE) i SPE za određivanje željezovih(III) kationa. Budući da je ionofora najvažnija senzorska komponenta u svakoj ion-selektivnoj elektrodi, pripremili su pet modificiranih CPE i SPE da bi odredili najbolji sastav elektrode. Mase ionofore Fe(III)-Sud u senzoru iznosile su 5, 7,5, 10, 12,5 i 15 mg. Rezultati testiranja pokazali su da su najveći (najbolji) Nernstov nagib i široko linearno dinamičko područje dobiveno sa 7,5 i 10 mg ionofore u MSPE i MCPE sensorima. Obje elektrode su pripremljene s TCP-om kao plastifikatorom te su zabilježeni rezultati nagiba od $19,73 \pm 0,82 \text{ mV dec}^{-1}$ te $18,57 \pm 0,32 \text{ mV dec}^{-1}$ za MSPE i MCPE, redom. Predloženi senzori primijenjeni su za određivanje Fe³⁺ u različitim uzorcima vode, a rezultati su uspoređeni s onima dobivenim AAS analizom.

Ali i sur.⁴⁸ prikazali su mogućnost određivanja željezovih(III) kationa pomoću SPE na bazi Fe-fosfovolframata i TCP-a kao plastifikatora. Radna elektroda sastavljena je od željezo-fosfovolframata, TCP-a, PVC-a i ugljičnog praha. Među sedam elektroda s različitom količinom ionofore, elektroda s 12,5 mg ionofore pokazala je najbolji odgovor s Nernstovim nagibom od $19,20 \pm 0,73 \text{ mV dec}^{-1}$, i linearnim dinamičkim područjem od $1 \cdot 10^{-7}$ do $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ te granicom detekcije $1,57 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$. Ta elektroda pokazala je dug vijek trajanja.

Uz publikacije koje se primarno bave razvojem ionsko-selektivnih elektroda za određivanje željezovih(III) kationa, one su također uspješno određene s nekim drugim selektivnim elektrodama, kao što je fluoridna ion-selektivna elektroda,⁴⁹ gdje su autori upotrebljavali nanočestice željezova oksida (Fe_xO_y) kao modifikaciju elektrode. U ranijoj literaturi opisana je mogućnost određivanja kationa željeza(III) bakrenom selektivnom elektrodom na bazi ta-

loga CuS i Ag₂S.⁵⁰ Istraživanje u kojem su autori također upotrebljavali Ag₂S kao prijenosnik naboja objavili su *Duzgun i sur.*⁵¹ te je kao aktivni centar upotrijebljena smjesa AgFeS₂-FeS_x. Elektroda je prilikom testiranja na određivanje željezovih(III) kationa pokazala linearni Nernstov nagib u iznosu od 18,7 ± 0,8 mV dec⁻¹ u koncentracijskom rasponu od 10⁻¹ do 10⁻⁵ mol l⁻¹ željezovih(III) kationa. Slično kao i kod rezultata prikazanih u tablici 1 za PVC elektrode, aktivni centri kod elektroda na bazi ugljičnih materijala te elektroda priredeni sitotiskom obuhvaćaju različite materijale. Svi senzori prikazani u tablici 2 pokazali su visoku osjetljivost prema željezovim(III) kationima, što je očito iz vrijednosti nagiba kalibracijske krivulje ovisnosti promjene potencijala o promjeni aktiviteta s obzirom na to da je ona u skladu sa zahtjevima Nernstova izraza. Za CPE je ustanovljeno da ih je vrlo jednostavno modificirati^{43,44} te se modifikacija primjenjuje upravo u svrhu razvoja senzora sa željenim, često i prethodno definiranim svojstvima.

4. Zaključak

Pregledom literaturnih izvora koji obrađuju razvoj i primjenu potenciometrijskih ionsko-selektivnih elektroda za određivanje željezovih(III) kationa u posljednjem desetljeću, uočeno je da su među brojnim vrstama elektroda najčešće upotrebljavane PVC elektrode i to u podjednakoj mjeri s unutarnjim tekućim ili čvrstim kontaktom. Osim PVC-a, kao nosač je često upotrebljavana i kombinacija grafitnog praha i parafinskog ulja, dok vrste aktivnog centra senzora obuhvaćaju širok spektar različitih materijala čiji izbor ovisi o analitu. Za sve prikazane elektrode, osim vrste aktivnog centra i nosača, prikazane su i karakteristike poput linearnog dinamičkog područja, granice detekcije te nagiba kalibracijske krivulje. Proučavanjem spomenutih vrijednosti uočeno je da većina senzora pokazuje vrijednosti granice detekcije reda veličine 10⁻⁷ mol l⁻¹, što je u skladu s očekivanjima za potenciometrijske senzore. Ipak, posebno se ističe senzor s TBADC-om kao aktivnim centrom s obzirom na to da je dosegnuo vrijednost granice detekcije do reda veličine 10⁻¹⁰ mol l⁻¹. Senzor sa spomenutim aktivnim centrom pokazao je i jedno među najširim linearnim dinamičkim područjima i to od čak sedam redova veličina. Sličan koncentracijski raspon određivanja analita pokazali su senzori s (E)-N'-((2-hidroksinaftalen-3-il)metilen)benzohidrazidom i N-((3-metiliofen-2-il)metilen)tiazol-2-aminom kao aktivnim centrima, dok je većini ostalih senzora LDP u rasponu od 5 redova veličina. Osim spomenutih vrijednosti, za utvrđivanje mogućnosti šire upotrebe predstavljenih senzora, definirane su i vrijednosti nagiba kalibracijskih krivulja s obzirom na to da upravo ta vrijednost svjedoči o osjetljivosti senzora prema trovalentnim kationima. Većina istraživanja u predstavljenim radovima konstruirana je tako da je ispitivano nekoliko elektroda različitih sastava te je ona s najpovoljnijim karakteristikama uzeta u obzir za određivanje željezovih(III) kationa u realnim uzorcima. S obzirom na to da ionsko-selektivne elektrode ne zahtijevaju posebnu predobradu uzoraka, Fe³⁺ kationi uspješno su određeni u brojnim realnim uzorcima, poput farmaceutskih pripravaka, ljudske krvi, pitke vode, otpadnih voda, mineralne vode, zelenog čaja, crnog čaja i dr. Upravo zbog širokog linearnog područja, niske granice detekcije te širo-

kog spektra realnih uzoraka u kojima ih je moguće primijeniti, ionsko-selektivne elektrode su perspektivni kandidati za zamjenu nekih sofisticiranijih metoda za određivanje željezovih(III) kationa.

ZAHVALA

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

Popis kratica

List of abbreviations

AAS	– atomska apsorpcijska spektrometrija – atomic absorption spectrometry
b-18C-6	– benzo-18-krunski-6 eter – benzo-18-crown-6 ether
DBP	– dibutil ftalat – dibutyl phthalate
EANQ	– 9-etilacetonafto[1,2-b]kinoksalin – 9-ethylacetonaphtho[1,2-b]quinoxaline
KTpCIPB	– kalijev tetrakis(4-klorofenil)borat – potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate
(M)CPE	– (modificirana) elektroda od ugljične paste – (modified) carbon paste electrode
(M)SPE	– (modificirana) printana elektroda – (modified) screen print electrode
TCP	– trikrezil fosfat – tricresyl phosphate
TDATpCIPB	– tetradodecilamonijev tetrakis(4-klorofenil)borat – tetradodecylamonium tetrakis(4-chlorophenyl)borate
DAQ	– 1,4-diaminoantrakinon – 1,4-diaminoanthraquinone
DOP	– dioktil ftalat – dioctyl phthalate
DOPP	– dioktilfenilfosfonat – dioctylphenylphosphonate
DOS	– dioktil sebakat – dioctyl sebacate
GCE	– elektroda od staklastog ugljika – glassy carbon electrode
ICP-OES	– optička emisijska spektroskopija s induktivno-spregnutom plazmom – optical emission spectroscopy with inductively coupled plasma
IFE(III)	– (E)-3-((2-(2-aminoetilamino)etilamino)etilimino)metil)-4H-kromen-4-on – (E)-3-((2-(2-aminoethylamino)ethylamino)ethylimino)methyl)-4H-chromen-4-one
MMCHH	– 2-metil-6-(4-metilencikloheks-2-e-1-il)hept-2-en-4-on – 2-methyl-6-(4-methylenecyclohex-2-e-1-yl)hept-2-en-4-one

MWCNT	– višestijene ugljikove nanocijevčice – multiwalled carbon nanotubes
NB	– nitrobenzen – nitrobenzene
NOR	– norfloksacin – norfloxacin
o-NPO	– 2-nitrofenil oktil eter – 2-nitrophenyl octyl ether
PME	– polimerne membrane – polymeric membranes
PPT	– 1-fenil-3-piridin-2-il-tiourea – 1-phenyl-3-pyridine-2-il-thiourea
TBADC	– di-tertbutilazokarboksilat – di-tetrabutylazocarboxylate
THF	– tetrahidrofuran – tetrahydrofuran

Literatura References

1. T. Vuk, Ispitivanje statusa željeza u dobrovoljnih davatelja krvi u Republici Hrvatskoj [Investigation of iron status in Croatian blood donors]. Sveučilište u Zagrebu, 2017.
2. M. Becuwe, P. Rouge, C. Gervais, D. Cailleu, M. Courty, A. Dassonville-Klimpt, P. Sonnet, E. Baudrin, Calix[4]arene-modified silica nanoparticles for the potentiometric detection of iron (III) in aqueous solution, *C. R. Chim.* **15** (2012) 290–297, doi: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2011.12.008>.
3. H. A. Zamani, M. T. Hamed-Mosavian, E. Hamidfar, M. R. Ganjali, P. Norouzi, A novel iron (III)-PVC membrane potentiometric sensor based on *N*-(2-hydroxyethyl) ethylenediamine-*N*, *N'*, *N''*-triacetic acid, *Mater. Sci. Eng. C* **28** (2008) 1551–1555, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.04.013>.
4. S. Badakhshan, S. Ahmadzadeh, A. Mohseni-Bandpei, M. Aghasi, A. Basiri, Potentiometric sensor for iron (III) quantitative determination: experimental and computational approaches, *BMC Chem.* **13** (2019) 131, doi: <https://doi.org/10.1186/s13065-019-0648-x>.
5. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006, str. 201–245.
6. J. Janata, *Principles of chemical sensors*, Springer Science & Business Media, New York, 2010, str. 138–144.
7. Ö. Isildak, O. Özbek, Application of Potentiometric Sensors in Real Samples, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **51** (2021) 218–231, doi: <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1711013>.
8. E. Zdrachek, E. Bakker, Potentiometric Sensing, *Anal. Chem.* **91** (2019) 2–26, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04681>.
9. Y. Z. Shao, Y. B. Ying, J. F. Ping, Recent advances in solid-contact ion-selective electrodes: functional materials, transduction mechanisms, and development trends, *Chem. Soc. Rev.* **49** (2020) 4405–4465, doi: <https://doi.org/10.1039/c9cs00587k>.
10. J. Hu, A. Stein, P. Bühlmann, Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes, *TrAC, Trends Anal. Chem.* **76** (2016) 102–114, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.11.004>.
11. K. H. Lubert, K. Kalcher, History of electroanalytical methods, *Electroanalysis* **22** (2010) 1937–1946, doi: <https://doi.org/10.1002/elan.201000087>.
12. I. Kolthoff, H. Sanders, Electric potentials at crystal surfaces, and at silver halide surfaces in particular, *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 416–420, doi: <https://doi.org/10.1021/ja01281a059>.
13. R. P. Buck, E. Lindner, Peer reviewed: tracing the history of selective ion sensors, *Anal. Chem.* **73** (2001) 88–97, doi: <https://doi.org/10.1021/ac012390t>.
14. M. Frant, J. W. Ross, Use of a total ionic strength adjustment buffer for electrode determination of fluoride in water supplies, *Anal. Chem.* **40** (1968) 1169–1171, doi: <https://doi.org/10.1021/ac60263a005>.
15. F. Faridbod, P. Norouzi, R. Dinarvand, M. R. Ganjali, Developments in the Field of Conducting and Non-conducting Polymer Based Potentiometric Membrane Sensors for Ions Over the Past Decade, *Sensors* **8** (2008) 2331–2412, doi: <https://doi.org/10.3390/s8042331>.
16. M. Cuartero, G. A. Crespo, All-solid-state potentiometric sensors: A new wave for in situ aquatic research, *Curr. Opin. Electrochem.* **10** (2018) 98–106, doi: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.04.004>.
17. E. Zdrachek, E. Bakker, Potentiometric Sensing, *Anal. Chem.* **91** (2019) 2–26, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04681>.
18. K. N. Mikkelson, *Ion-selective electrodes*, Vol. 81, Springer, Berlin, 2013., str. 5–31, doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36886-8>.
19. R. De Marco, G. Clarke, *ELECTRODES | Ion-Selective Electrodes*. In *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche, (Ed.), Elsevier: Amsterdam, 2009., str. 103–109, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-44452745-5.00848-0>.
20. J. Ding, W. Qin, Recent advances in potentiometric biosensors, *TrAC, Trends Anal. Chem.* **124** (2020) 115803, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115803>.
21. T. A. Ali, W. H. Mahmoud, G. G. Mohamed, Construction and characterization of nano iron complex ionophore for electrochemical determination of Fe(III) in pure and various real water samples, *Appl. Organomet. Chem.* **33** (2019) 17, doi: <https://doi.org/10.1002/aoc.5206>.
22. A. Prkic, J. Giljanovic, M. Bralic, Direct Potentiometric Determination of *N*-acetyl-*L*-cysteine (NAC) in Real Samples by Using “home made” Iodide ISE, *Int. J. Electrochem. Sc.* **6** (2011) 5388–5395.
23. F. Criscuolo, M. I. N. Hanitra, I. Taurino, S. Carrara, G. D. Micheli, All-Solid-State Ion-Selective Electrodes: A Tutorial for Correct Practice, *IEEE Sens. J.* **21** (2021) 22143–22154, doi: <https://doi.org/10.1109/JSEN.2021.3099209>.
24. R. P. Buck, E. Lindner, Recommendations for nomenclature of ionselective electrodes (IUPAC Recommendations 1994), *Pure Appl. Chem.* **66** (1994) 2527–2536, doi: <https://doi.org/10.1351/pac199466122527>.
25. V. K. Gupta, B. Sethi, N. Upadhyay, S. Kumar, R. Singh, L. P. Singh, Iron (III) Selective Electrode Based on *S*-Methyl *N*-(Methylcarbamoyloxy) Thioacetimidate as a Sensing Material, *Int. J. Electrochem. Sc.* **6** (2011) 650–663.
26. T. Ozer, I. Isildak, A New Fe (III)-Selective Membrane Electrode Based on Fe (II) Phthalocyanine, *J. Electrochem. Sci. Technol.* **10** (2019) 321–328, doi: <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00038>.
27. A. Yari, M. Bagheri, M. Ghazizadeh, A Novel Iron(III) Potentiometric Sensor Based on (E)-*N'*-((2-hydroxynaphthalen-3-yl)methylene)benzohydrazide, *Int. J. Electrochem. Sc.* **11** (2016) 6597–6608, doi: <https://doi.org/10.20964/2016.08.02>.
28. F. Mizani, M. R. Ganjali, F. Faridbod, S. Esmaeilnia, A Novel Iron(III) Selective Potentiometric Sensor Based on 9-Ethylacenaphtho [1,2-B]Quinoxaline, *Int. J. Electrochem.*

- Sc. **8** (2013) 10473–10486, doi: <https://doi.org/10.5012/bkcs.2011.32.10.3592>.
29. H. Wang, Z. Yan, S. Zhang, X. Wen, Y. Kang, Construction and performance characteristics of polymeric membrane electrode based on iPr2Ph-DAD for the selective determination of Fe³⁺ ion, *Desalin. Water Treat.* **57** (2016) 18120–18130, doi: <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1102087>.
30. A. L. Saber, A. M. Hameed, A. A. Sayqal, H. Alessa, A. Alharbi, Iron-selective Poly(Vinyl Chloride) Membrane Electrode Based on Norfloxacin as a Neutral Carrier, *Int. J. Electrochem. Sc.* **13** (2018) 10076–10087, doi: <https://doi.org/10.20964/2018.11.32>.
31. M. C. Haputhanthri, H. R. Perera, A Novel Potentiometric Ion Selective Electrode Based on Piperine for the Determination of Fe(III) Ions, *J. Anal. Chem.* **76** (2021) 129–134, doi: <https://doi.org/10.1134/s1061934821010032>.
32. D. Vlascici, E. Fagadar-Cosma, I. Popa, V. Chiriac, M. Gil-Agusti, A Novel Sensor for Monitoring of Iron(III) Ions Based on Porphyrins, *Sensors* **12** (2012) 8193–8203, doi: <https://doi.org/10.3390/s120608193>.
33. S. Bitar, S. O. Sadati, A. Soleymannpour, F. Amouzad, Highly Selective Solid Contact Sensor for Low Level Concentration Measurements of Iron(III) in Pharmaceutical and Biological Media, *J. Anal. Chem.* **73** (2018) 1202–1208, doi: <https://doi.org/10.1134/S106193481812002X>.
34. T. Ozer, I. Isildak, Potentiometric Studies of a New Solid-state Contact Iron(III)-Selective Electrode Based on Morin-Fe²⁺+ Schiff Base Complex., *Int. J. Electrochem. Sc.* **13** (2018) 11375–11387, doi: <https://doi.org/10.20964/2018.12.22>.
35. O. Isildak, O. Durgun, All-Solid-State PVC Membrane Fe (III) Selective Electrode based on 2-Hydroxymethyl-15-crown-5, *Int. J. Eng. Appl. Sci.* **2** (2015) 257963.
36. K. Khun, Z. H. Ibupoto, S. M. U. Ali, C. O. Chey, O. Nur, M. Willander, Iron ion sensor based on functionalized ZnO nanorods, *Electroanalysis* **24** (2012) 521–528, doi: <https://doi.org/10.1002/elan.201100494>.
37. S. K. Mittal, S. Kumar, N. Kaur, Enhanced Performance of CNT-doped Imine Based Receptors as Fe (III) Sensor Using Potentiometry and Voltammetry, *Electroanalysis* **31** (2019) 1229–1237, doi: <https://doi.org/10.1002/elan.201800100>.
38. A. Paut, A. Prkić, I. Mitar, P. Boskovic, D. Jozic, M. Jakic, T. Vukusic, Potentiometric Response of Solid-State Sensors Based on Ferric Phosphate for Iron(III) Determination, **21** (2021), doi: <https://doi.org/10.3390/s21051612>.
39. A. Paut, A. Prkić, I. Mitar, L. Guć, M. Marciuš, M. Vrankić, S. Krehula, L. Tomaško, The New Ion-Selective Electrodes Developed for Ferric Cations Determination, Modified with Synthesized Al and Fe− Based Nanoparticles **22** (2022) 297, doi: <https://doi.org/10.3390/s22010297>.
40. T. A. Ali, W. H. Mahmoud, G. G. Mohamed, Construction and characterization of nano iron complex ionophore for electrochemical determination of Fe(III) in pure and various real water samples, *Appl. Organomet. Chem.* **33** (2019), doi: <https://doi.org/10.1002/aoc.5206>.
41. B. Uslu, S. A. Ozkan, Electroanalytical application of carbon based electrodes to the pharmaceuticals, *Anal. Lett.* **40** (2007) 817–853, doi: <https://doi.org/10.1080/00032710701242121>.
42. O. D. Renedo, M. Alonso-Lomillo, M. A. Martínez, Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications, *Talanta* **73** (2007) 202–219, doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.03.050>.
43. M. Shariyati, H. A. Zamani, A. Dehnavi, M. R. Abedi, Construction of a Fe³⁺ Carbon Paste Electrode Based on Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNTs)/Nanosilica, *Int. J. Electrochem. Sci.* **9** (2014) 8320–8329.
44. H. Ghohari, H. A. Zamani, F. Joz-Yarmohammadi, M. Ebrahimi, M. R. Abedi, Application of 1,4-Diaminoanthraquinone as a New Sensing Material for Fabrication of a Iron(III)-Selective Modified Carbon Paste Electrode, *Russ. J. Electrochem.* **54** (2018) 747–754, doi: <https://doi.org/10.1134/s1023193518100038>.
45. K. R. Bandi, A. K. Singh, A. Upadhyay, Construction and performance characteristics of polymeric membrane electrode and coated graphite electrode for the selective determination of Fe³⁺ ion, *Mater. Sci. Eng. C* **36** (2014) 187–193, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.12.010>.
46. M. G. Motlagh, M. A. Taher, A. Ahmadi, PVC membrane and coated graphite potentiometric sensors based on 1-phenyl-3-pyridin-2-yl-thiourea for selective determination of iron(II), *Electrochim Acta* **55** (2010) 6724–6730, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.098>.
47. T. A. Ali, G. G. Mohamed, A. H. Farag, Electroanalytical studies on Fe (III) ion-selective sensors based on 2-methyl-6-(4-methylenecyclohex-2-en-1-yl) hept-2-en-4-one ionophore, *Int. J. Electrochem. Sci.* **10** (2015) 564–578.
48. T. A. Ali, A. A. Farag, G. G. Mohamed, Potentiometric determination of iron in polluted water samples using new modified Fe(III)-screen printed ion selective electrode, *J. Ind. Eng. Chem.* **20** (2014) 2394–2400, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.019>.
49. J. Radić, M. Bralić, M. Kolar, B. Genorio, A. Prkić, I. Mitar, Development of the New Fluoride Ion-Selective Electrode Modified with Fe(x)O(y) Nanoparticles, *Molecules* **25** (2020) 5213, doi: <https://doi.org/10.3390/molecules25215213>.
50. Y. Fung, K. Fung, Determination of iron (III) with a copper selective electrode, *Anal. Chem.* **49** (1977) 497–499, doi: <https://doi.org/10.1021/ac50011a040>.
51. E. Duzgun, M. Tastekin, O. Atakol, A new modified Fe(III)-selective solid membrane electrode, *Rev Anal Chem* **27** (2008) 83–90, doi: <https://doi.org/10.1515/REVAC.2008.27.2.83>.

SUMMARY

Potentiometric Sensors for Iron(III) Cations Determination

Andrea Paut,^a Ante Prkić,^{a*} Ivana Mitar,^b and Lucija Guć^b

Electrochemical sensors have the ability to convert the electrochemical reaction that occurs between the analyte and the electrode into a useful signal. Potentiometric sensors, ion-selective electrodes, an important member of the electrochemical sensor family, have been the focus of much research for almost a century. Their constant development and combination with the development of other scientific and technological fields have given them a wide range of applications. Properties of ion-selective electrodes, such as simplicity of method, low cost, small sensor size, fast response, and reliability, have made them valuable competitors of other methods for determining the concentration of analytes in different real samples with minimal or no pretreatment of the samples. Considering the wide distribution and great importance of iron(III) cations in the human body and environment, there is a great need to develop analytical tools for their rapid and efficient determination. This paper, presents different literature sources dealing with the development of potentiometric sensors for the determination of iron(III) cations, focusing on scientific papers published in the last decade. The active centre of the sensor, its linear dynamic range, the limit of detection, and the change in potential depending on the change in analyte concentration are shown. It has been found that Fe³⁺ cations can be determined successfully in numerous real samples, such as pharmaceutical preparations, biological samples, different water samples (drinking, waste, mineral...), food products such as green and black tea, etc. Thanks to the wide linear range, low detection limits, and a wide range of real samples in which they can be applied, ion-selective electrodes are promising candidates for replacing some more sophisticated methods for the determination of iron(III) cations.

Keywords

Ferric cations, potentiometry, ion-selective electrodes

^a University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Ruđera Boškovića 35, 21 000 Split, Croatia

^b University of Split, Faculty of Science, Ruđera Boškovića 33, 21 000 Split, Croatia

Review

Received October 25, 2022

Accepted December 12, 2022