



**Mađarska-Srbija**

IPA prekogranični program

**WW 2012**



# **Primena hemijskih senzora u analizi voda**

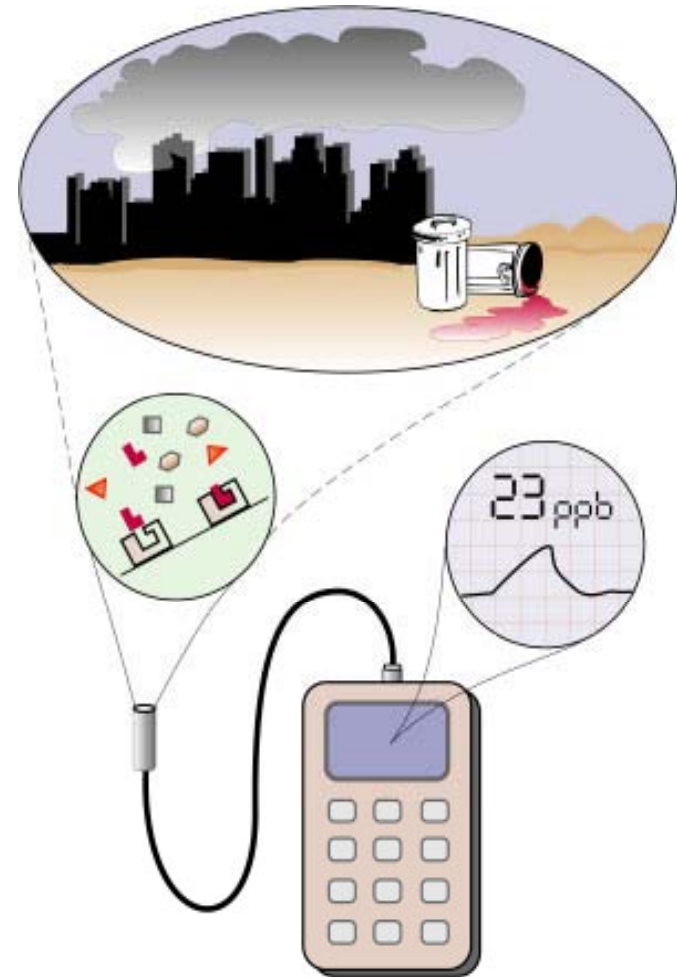
*Valéria Guzsvány*

*Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine  
Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu*

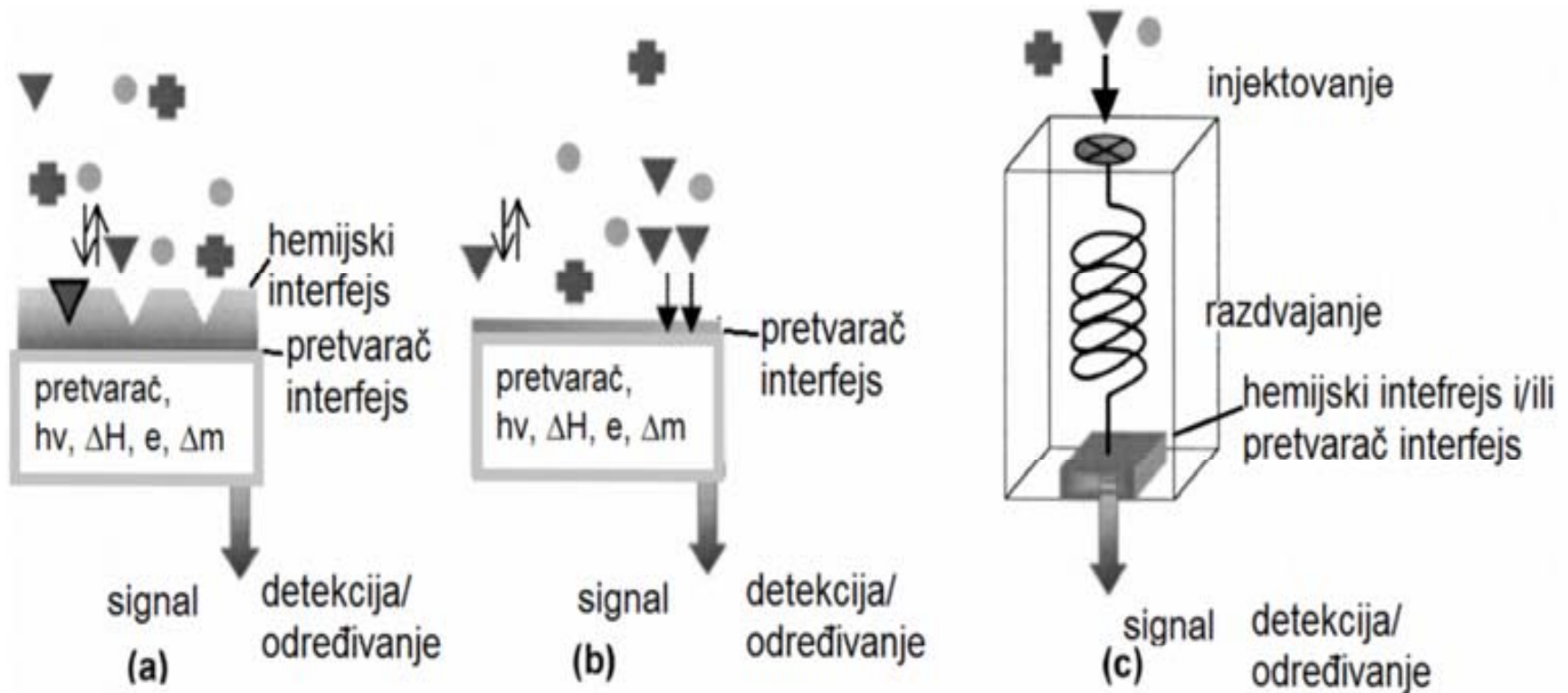
**Hemijski senzori su uređaji za konvertovanje hemijske veličine u električni signal.**

Svaki hemijski senzor se sastoji od **selektivnog receptora** (hemijskog interfejsa) i **specifičnog prenosnika signala** (pretvarača interfejsa) u realnom ili aproksimativno realnom vremenu.

Biohemijski senzori ili biosenzori su podgrupa hemijskih senzora kod kojih se kao **receptorski elementi koriste biološki aktivni materijali**: enzimi, antitela, tkiva, organelle, DNK fragmenti itd.



Tri vrsta "hemijskih senzora": a) pravi hemijski senzor, b) fizički senzor za hemijsku analizu i c) Lab-on-a-chip senzori (na osnovu Stetter i sar., 2003)



## Primeri primene i tržišta hemijskih senzora (*Stetter i sar., 2003*)

Tržište/primena	Primeri ciljnih hemijskih jedinjenja ili grupa
Automobili	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CO, NO <sub>x</sub> , HCs,
Hrana	bakterije, antibiotic, pesticidi, mikotoksini, vlaga, pH, CO <sub>2</sub>
Poljoprivreda	NH <sub>3</sub> , amini, vlaga, CO <sub>2</sub> , pesticidi
Medicina	O <sub>2</sub> , glukoza, urea, CO <sub>2</sub> , pH, Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cl <sub>2</sub> , biomolekuli, H <sub>2</sub> S
Tretmani voda	pH, Cl <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, fosfati, odabrani metalni joni, NH <sub>3</sub>
Životna sredina	SO <sub>x</sub> , CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , HCs, NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, pH, odabrani metali, organski toksini, bakterije
Industrijska bezbednost	Kontrola vazduha zatvorenih prostoriya, toksični gasovi, zapaljivi gasovi, O <sub>2</sub>
Petrohemija	HCx, konvencionalni zagađivači
Vojska	Eksplozivi, goriva

# Senzori u analizi voda

- *Joni neophodni i korisni za zdravlje* ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $F^-$  i dr.) i *zagađivači voda* (joni toksičnih metala ( $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Cr^{6+}$  i dr.), pesticidi, deterdženti, ulja i dr).
- Često su prisutni i *specifični zagađivači* koji su svojstveni za određene lokalitete. Oni mogu biti *prirodnog porekla* (npr. arsen, olovo, bakar, i dr.), zbog *prisustva antropogenih faktora*, ali se mogu javiti i *usled havarija* (cijanid, uranijum, industrijski muljevi i dr.). Lako se može uočiti da je veoma veliki broj onih hemikalija čije koncentracije treba da se mere/prate u različim vodama.
- Poznato je i to da različite vode (površinske i podzemne) imaju različit i često promenljiv sastav, zbog čega je njihov *matriks* različit. Detekcija i/ili određivanje ciljnih analita u takvim sistemima je zahtevan zadatak.

# Prednost senzora

- Pored laboratorijske primene omogućavanju **terenska, in situ i on-line merenja**,

- Na osnovu njihove pogodne kombinacije u **senzorske nizove** brzo realizuju procenu stanja vodenog sistema

**Daju odzive u realnom ili aproksimativno realnom vremenu**, što omogućava i brze intervencije.

Zbog **niske cene** oni su pristupačni i mogu da predstavljaju prvu kontrolnu liniju svakog ispitivanog vodenog sistema.

Uglavnom **ne zahtevaju složene pripreme uzoraka**, i zbog toga štede vreme i novac.

Pogodni su za **protočne analize**, neki od njih mogu da se primene i za **kontinualni monitoring**.

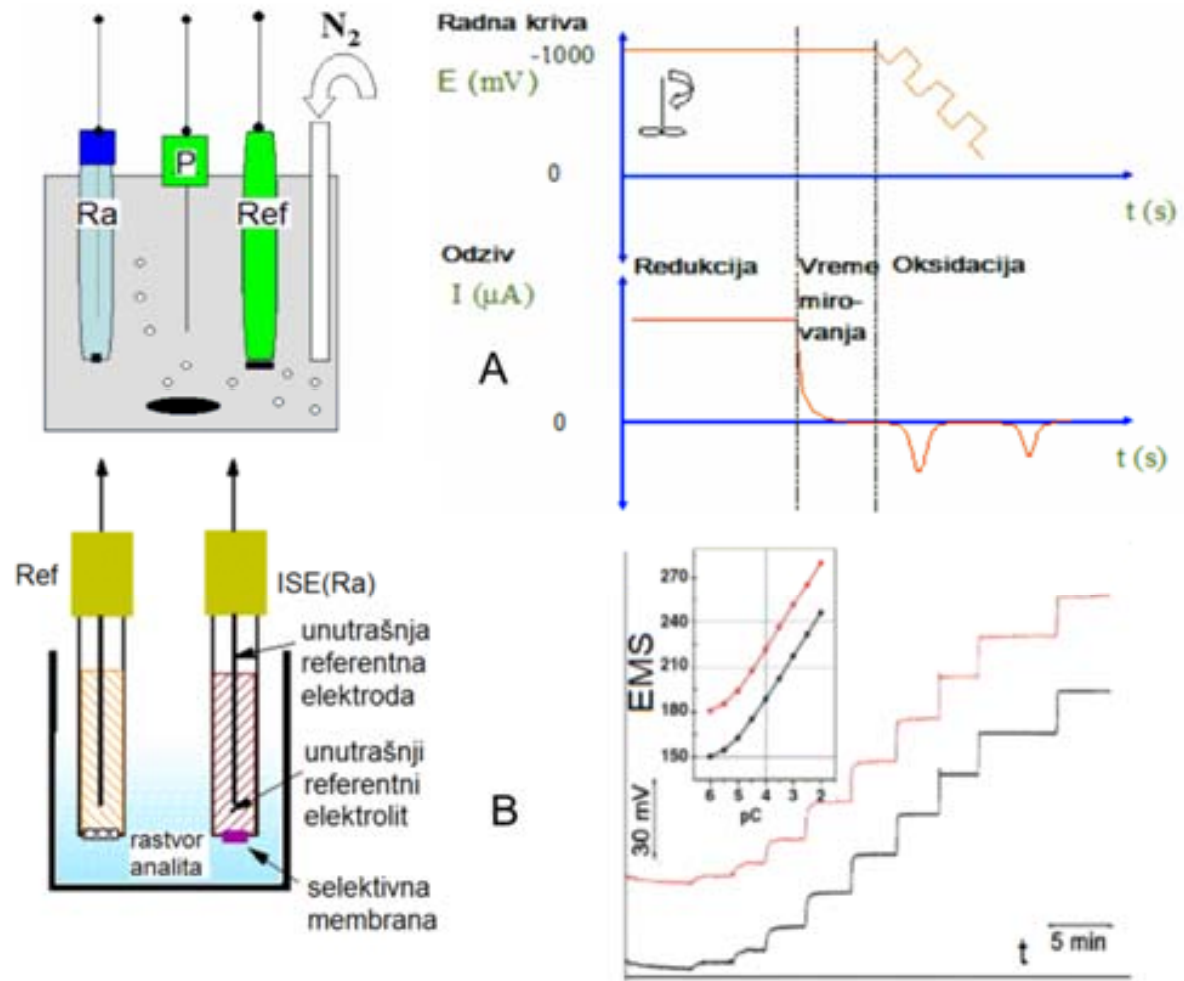
Mogu biti stacionirani, ali se lako mogu preneti i na narednu lokaciju istraživanja.

Često sadrže i odašiljač signala, i tako mogu obezbediti i centralizovanu bazu podataka (a posle i arhive), koja nastaje i koja se obogaćuje po unapred zadatim algoritmima.

# Izbor pogodnog senzora

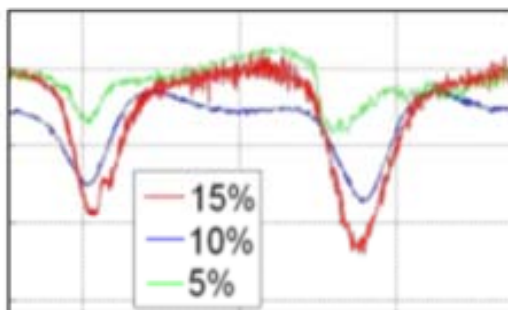
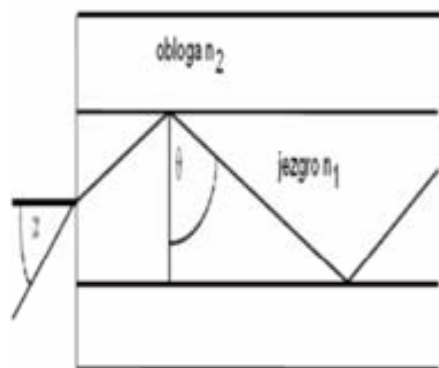
- Najčešće primenejni hemijski senzori u analiza voda su **potenciometrijski i voltometrijski elektrohemijski senzori i optički senzori na bazi optičkih vlakana i optodnih membrana**
- Izbor pogodnog senzora uvek zavisi od prirode ciljnog analita, tipa matriksa voda, i od uslova rada (temperatura, pH, suspendovane materije, pristupačnost, protok i dr.) pri kojima senzor treba da daje pouzdane rezultate.
- Mnogi metali, rastvoreni gasovi, i organska jedinjenja su elektro-(redoks procesi) ili foto-(UV, IR, vis, fluorescencija, fosforescencija, hemiluminescencija) aktivna, a neki od njih stupaju u interakciju sa receptorskim punjenjem senzora i prouzrokuju pojavu ili gašenje signala. Sve ove pojave se koriste kao osnova za generisanje analitičkog signala, pri čemu su prvi direktni, a ovi drugi indirektni hemijski senzori.

# Konfiguracija i princip rada voltametrijskih senzora (A) i potenciometrijskih senzora (B)

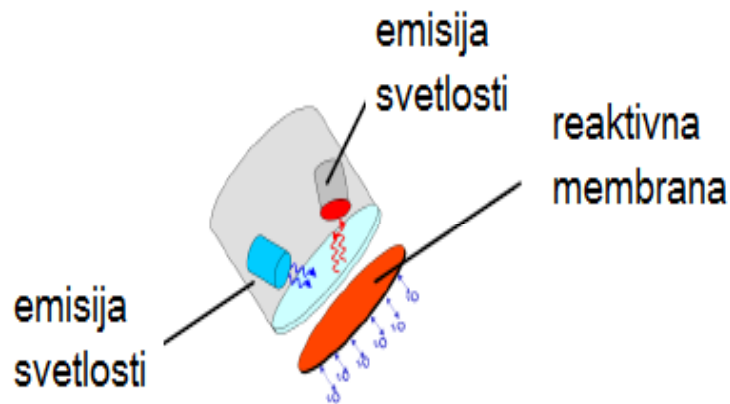




# Konfiguracija i princip rada senzora na bazi optičkih vlakana (A), optodni senzori (B)



A



B

PONSEL OPTOD® Luminescence technology



Primeri primene hemijskih senzora na bazi optičkih vlakana, potenciometrijskih i voltametrijskih senzora u analizi voda (*Pretsch, 2006, Linder i sar., 2012, Švancara i sar., 2012, Wolfbeis, 2005*)

Ciljni analit	Senzorska tehnika	Granica detekcije
Ksileni (p, o, & m)	FOCS probe	0,13 $\mu\text{g cm}^{-3}$
Benzen	FOCS probe	0,38 $\mu\text{g cm}^{-3}$
Toluen	FOCS probe	0,30 $\mu\text{g cm}^{-3}$
1,2,4-Trimetilbenzene	FOCS probe	0,10 $\mu\text{g cm}^{-3}$
Etil benzen	FOCS probe	0,10 $\mu\text{g cm}^{-3}$
Pb <sup>2+</sup>	Voltametrija	9,4 $10^{-9}$ mol L <sup>-1</sup>
Tl <sup>+</sup>	Voltametrija	2,3 $10^{-10}$ mol L <sup>-1</sup>
Co <sup>2+</sup>	Voltametrija	1,0 $10^{-10}$ mol L <sup>-1</sup>
Ni <sup>2+</sup>	Voltametrija	1,0 $10^{-10}$ mol L <sup>-1</sup>
Hg <sup>2+</sup>	Voltametrija	7,4 $10^{-9}$ mol L <sup>-1</sup>
Cd <sup>2+</sup>	Voltametrija	5,5 $10^{-9}$ mol L <sup>-1</sup>
Terbutrin	Voltametrija	0,4 $10^{-10}$ mol L <sup>-1</sup>
Desmetrine	Voltametrija	5,1 $10^{-9}$ mol L <sup>-1</sup>
K <sup>+</sup>	Potenciometrija	5 $10^{-9}$ mol L <sup>-1</sup>
Pb <sup>2+</sup>	Potenciometrija	6 $10^{-11}$ mol L <sup>-1</sup>
Cd <sup>2+</sup>	Potenciometrija	1 $10^{-10}$ mol L <sup>-1</sup>
Cs <sup>+</sup>	Potenciometrija	8 $10^{-9}$ mol L <sup>-1</sup>
I <sup>-</sup>	Potenciometrija	1 $10^{-9}$ mol L <sup>-1</sup>

# Voltametrijski uređaji



3000



10 000

# Uporedne tehnike HPLC-DAD i IPC-MS

80 000



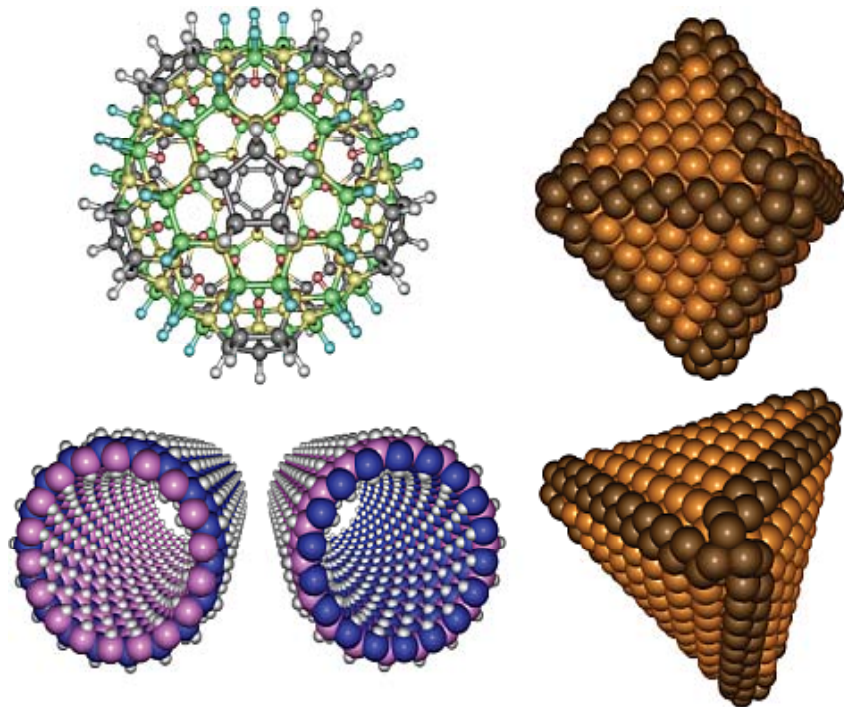
AAS, ICP-MS

# Kakvi su savremeni senzori?

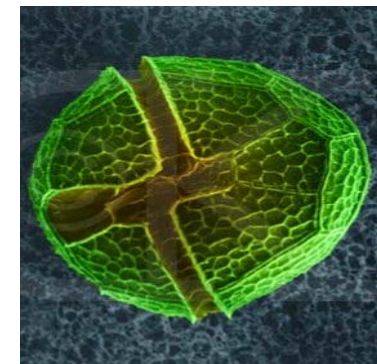
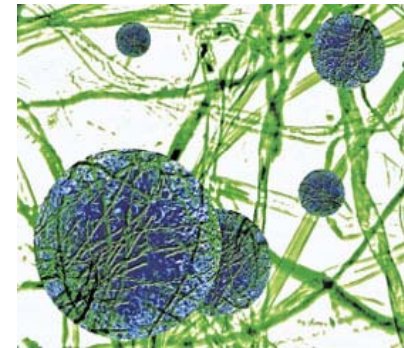
- Novi materijali
- Minijaturizovani
- Multianalitni sistemi
- Prenosne platforme
- Brzi odzivi
- Brz prenos signala

# Novi materijali: novi kompozitni materijali, nano materijali, novi polimeri

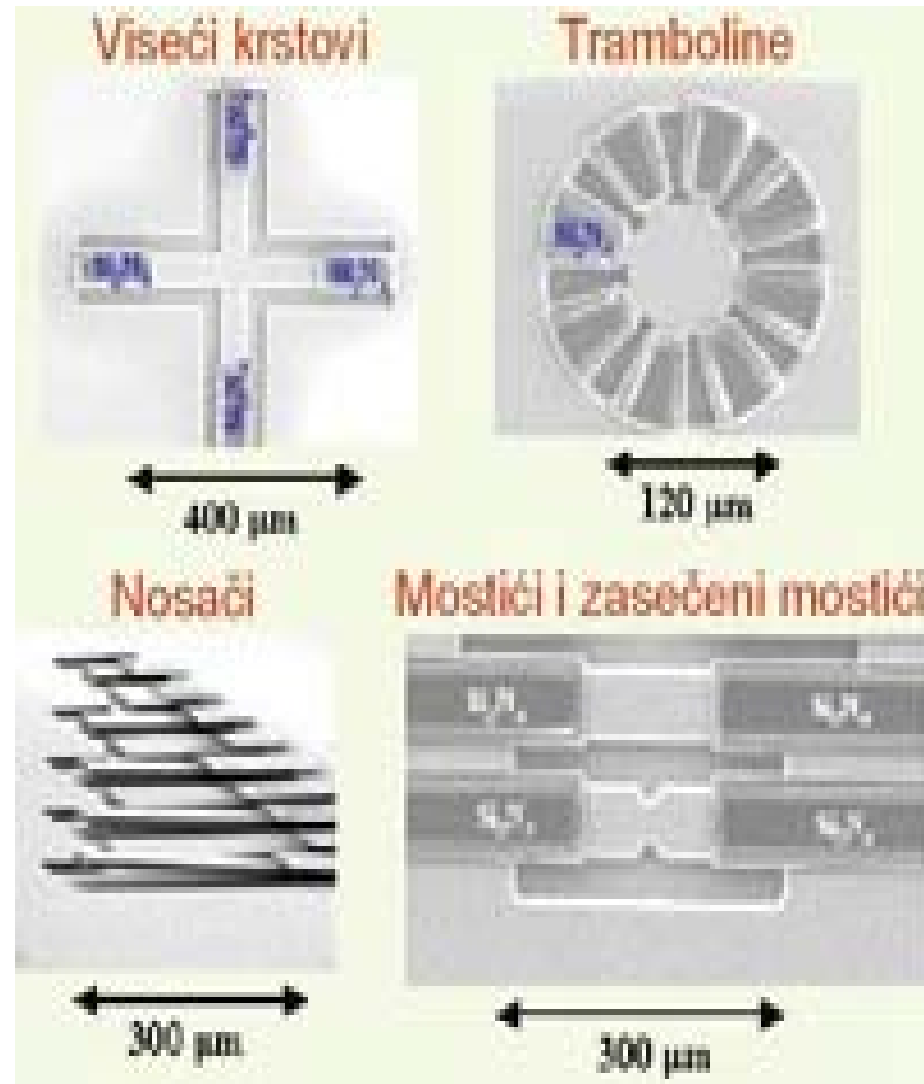
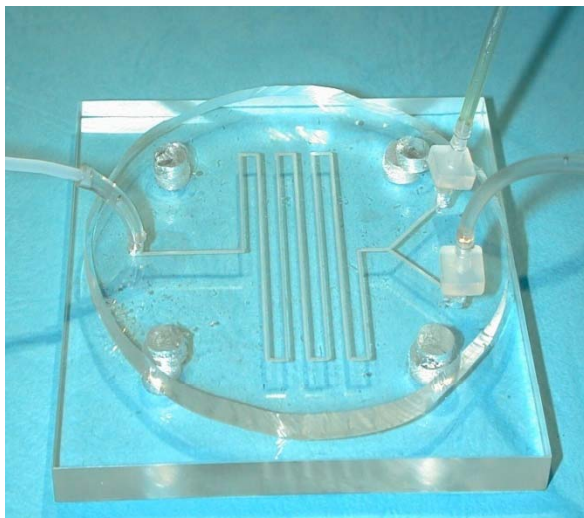
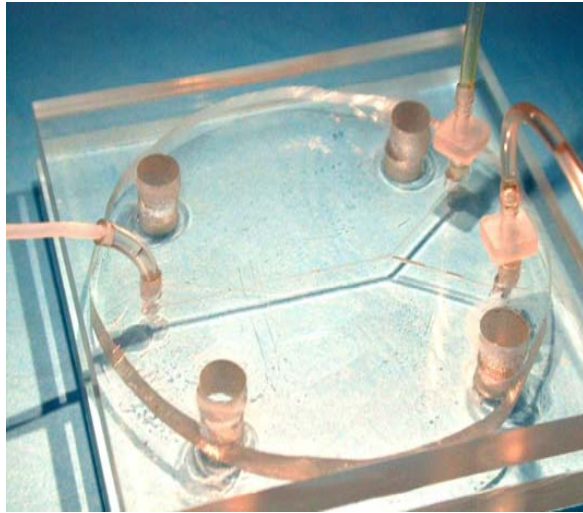
Ugljenični nano materijali



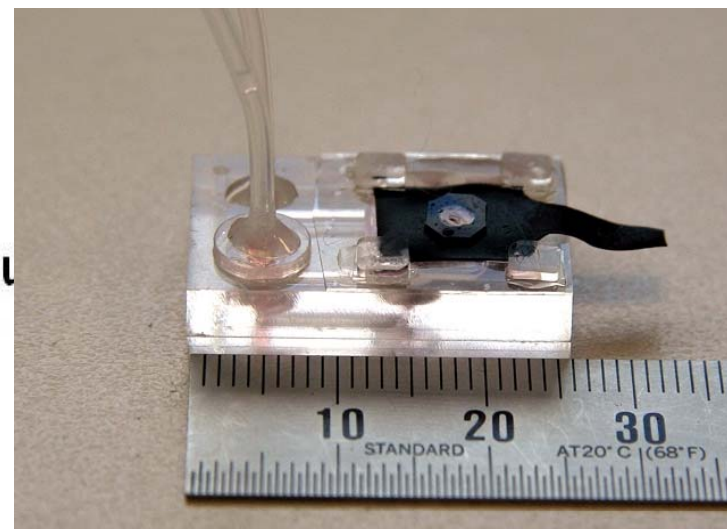
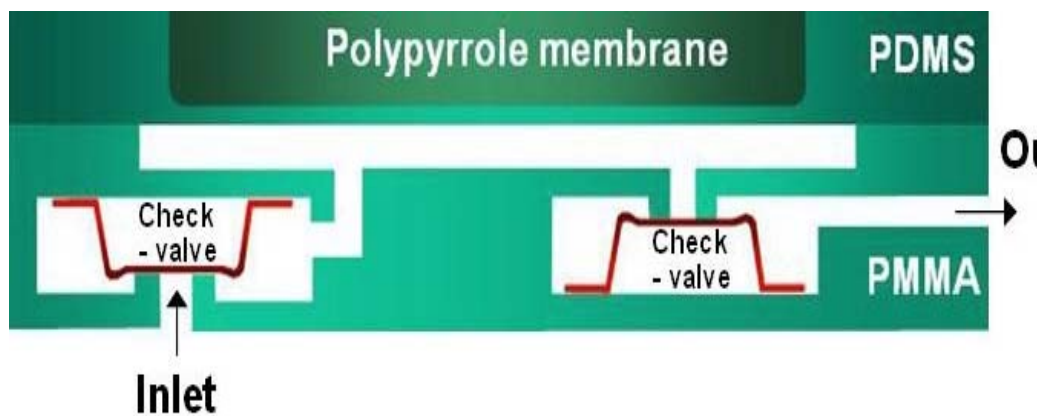
Q dot-kvantne tačke



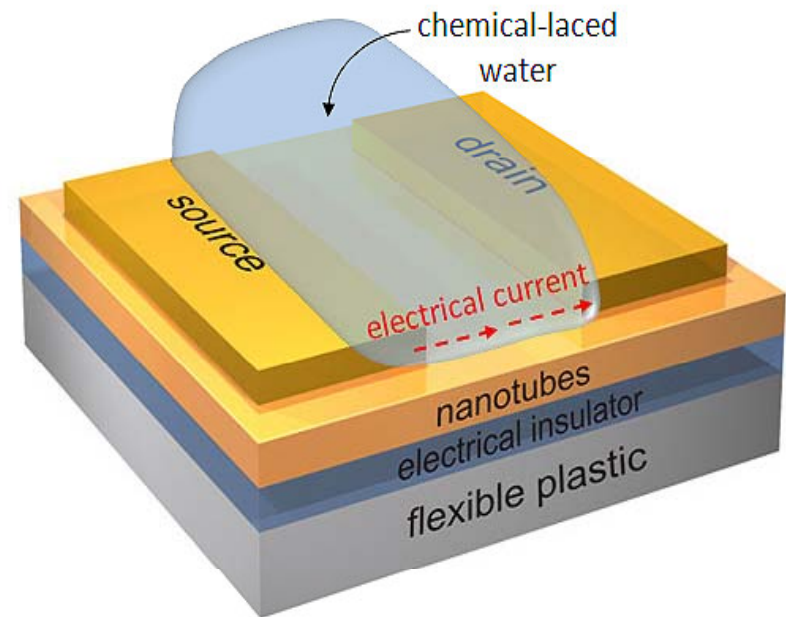
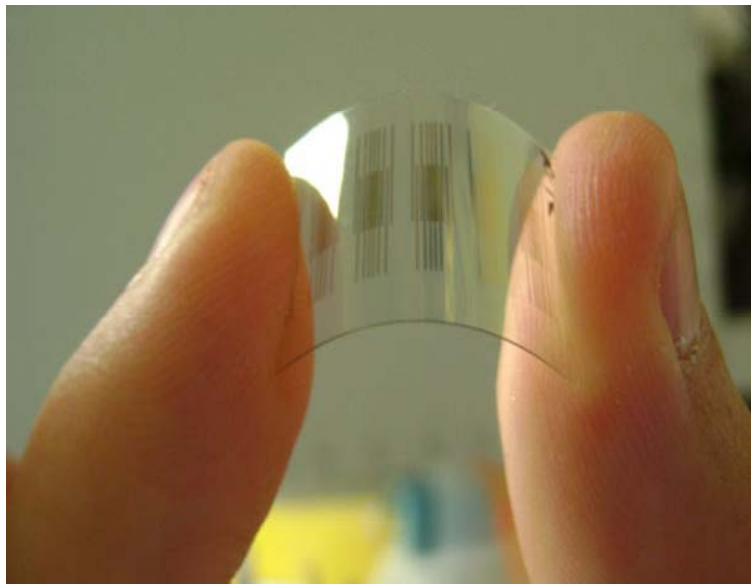
# Minijaturizovani polimerni sistemi (a), fotolitografijom izgrađeni sistemi(b)



# Minaturizovani –mikrofluidne pumpe



# Primer minijaturizovanog senzora senzora

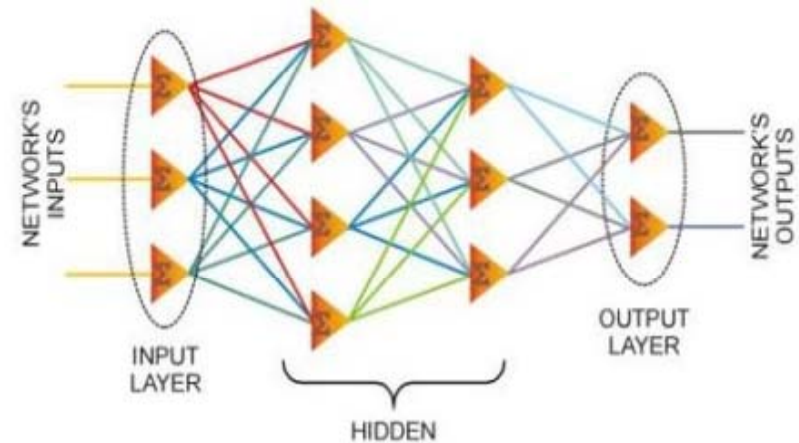
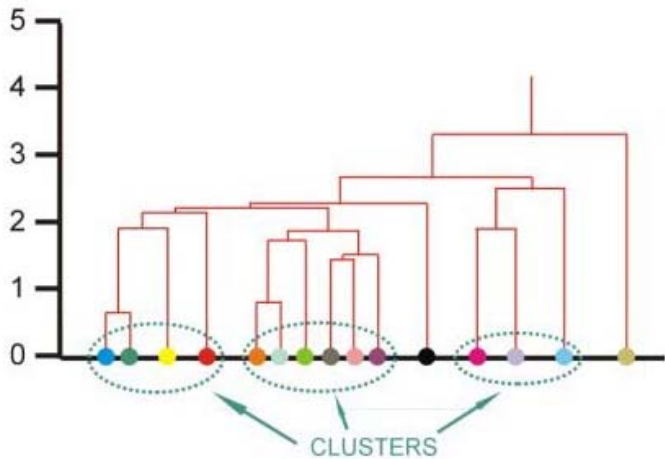
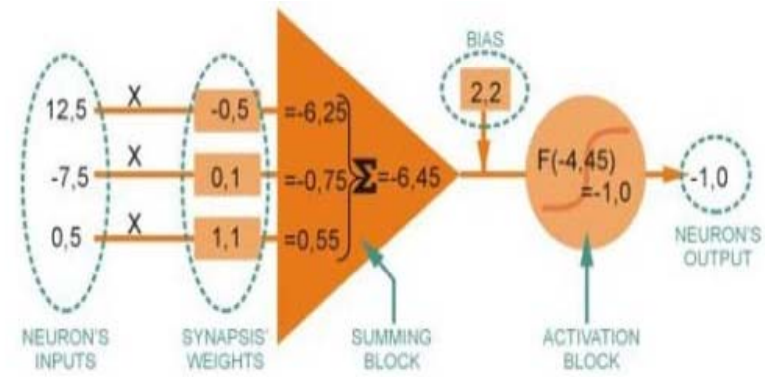
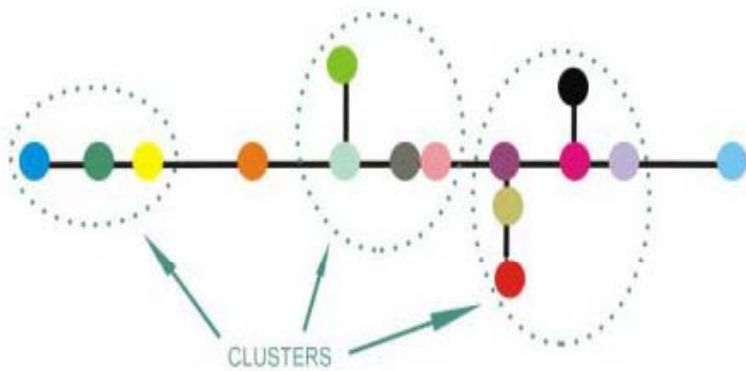


<http://news.stanford.edu/news/2009/september21/sensor-detect-explosives-092309.html>



# Multianalitni sistemi

## Klaster analiza i neuralne mreže



Različiti oblici dendograma

single neuron, b) feed-forward network

# Prenosne platforme-rad sa kopna

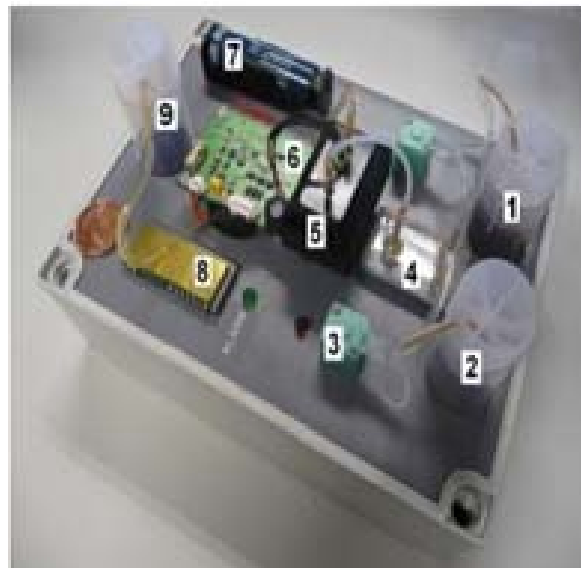


[http://www.merl.com/areas/LED\\_chemical\\_sensors/](http://www.merl.com/areas/LED_chemical_sensors/)

# Razvoj prenosne platforme-rad sa kopna



1990



2000



2010

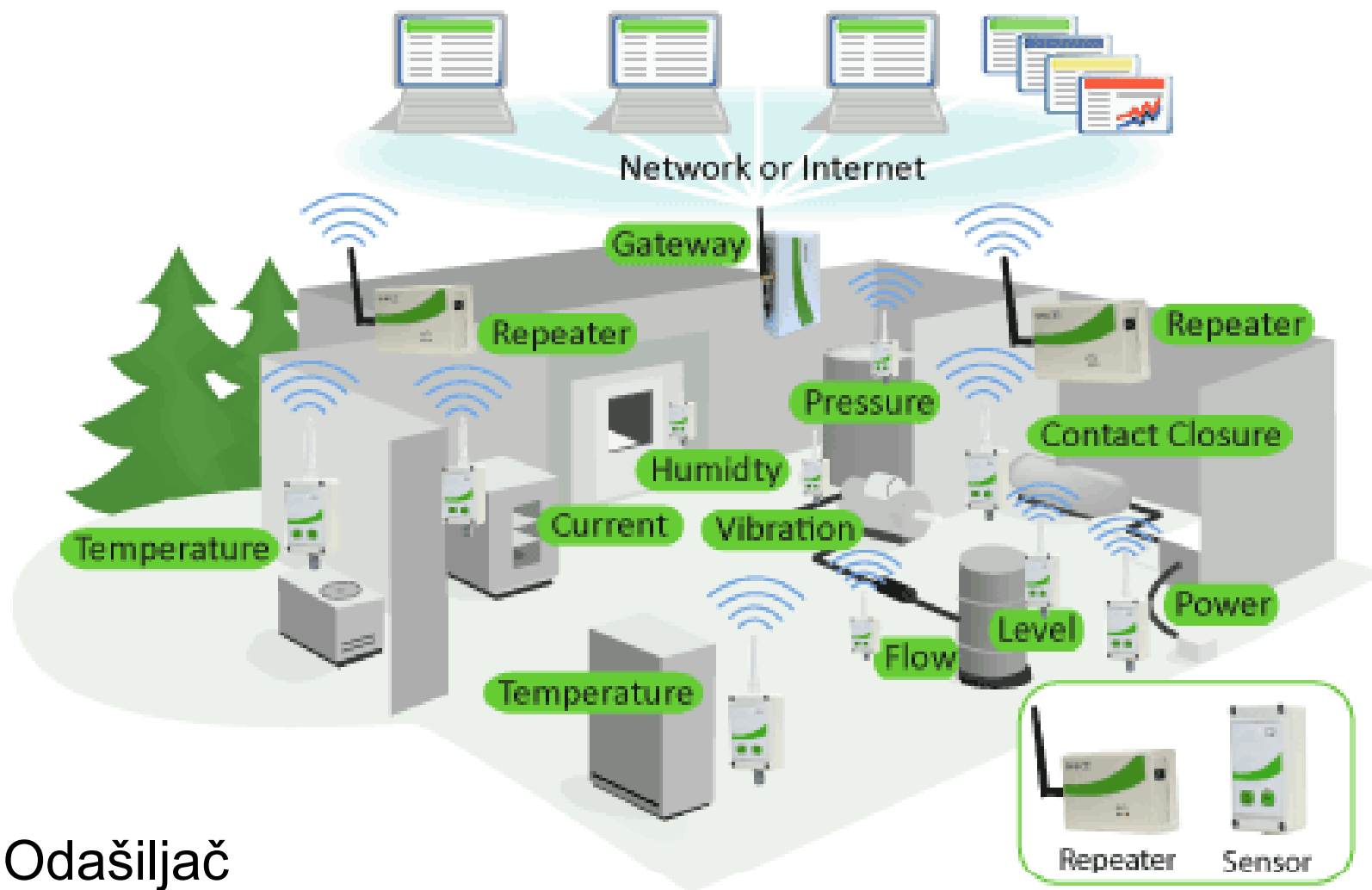
# Prenosne platforme za rad u vodi i robotika



<http://www.roboshoal.com/featured-items/robotic-design/>

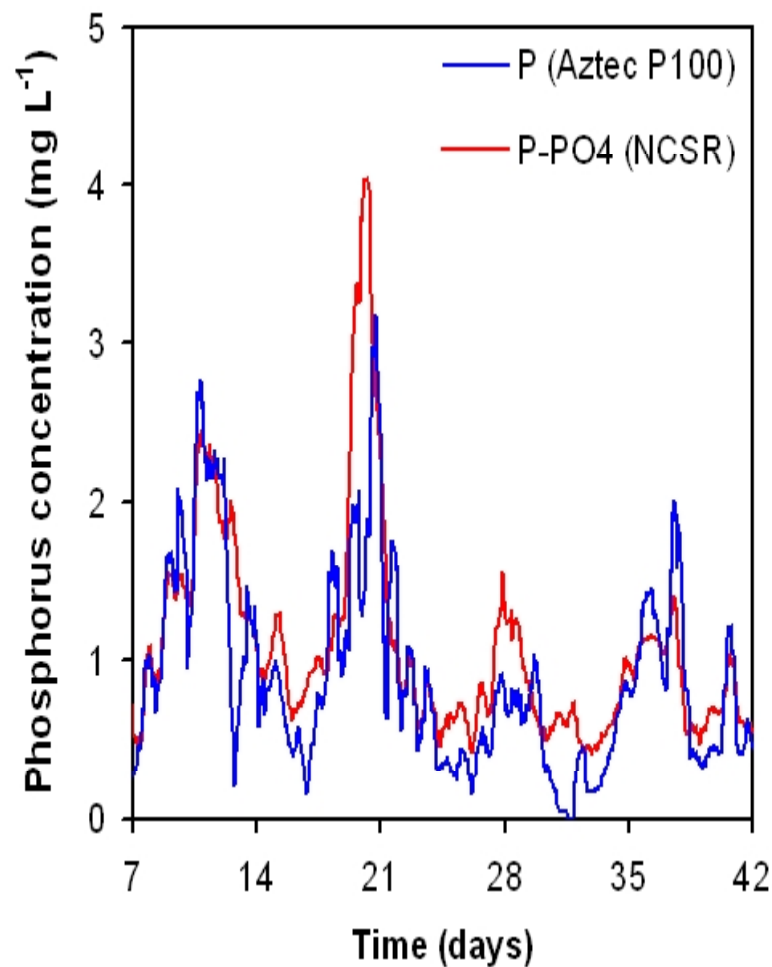
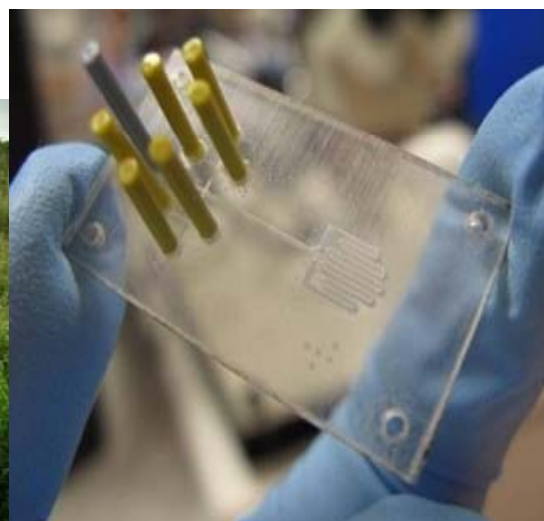


# Brz prenos signala



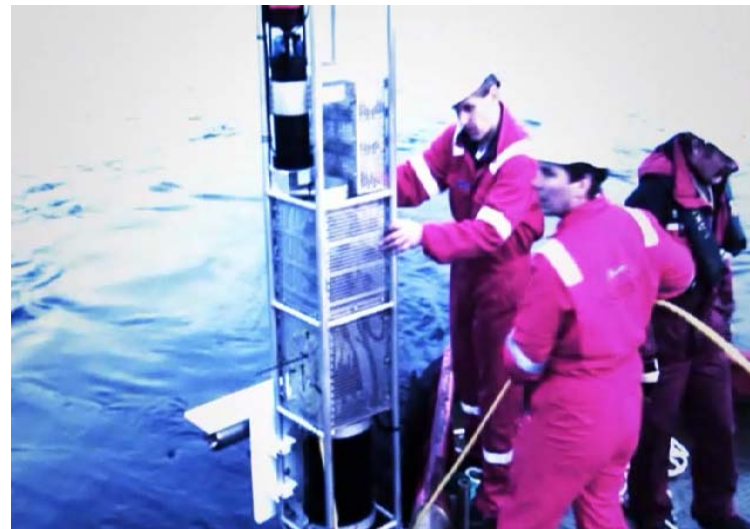
Odašiljač  
Prijemnik

# Primer 1. Autonomni monitoring nutritivnih elemenata u vodi

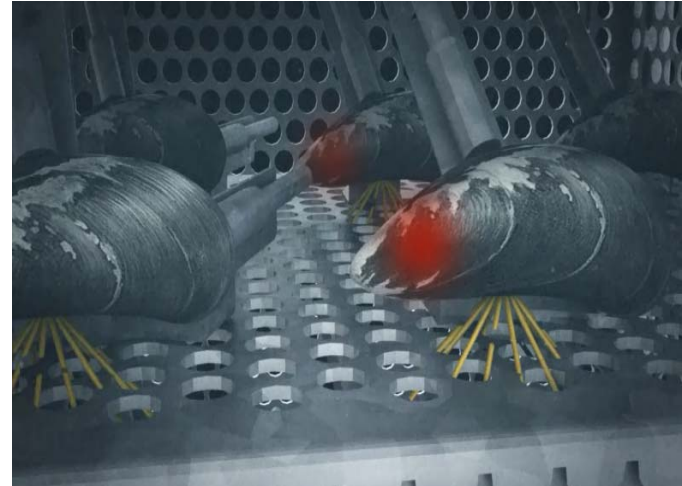


[http://www.merl.com/areas/LED\\_chemical\\_sensors/](http://www.merl.com/areas/LED_chemical_sensors/)

# Primer 2. Primena biohemijskog senzor za merenje havarija podvodnih naftovoda



## Primer 2. Primena biohemijskog senzor za merenje havarija podvodnih naftovoda



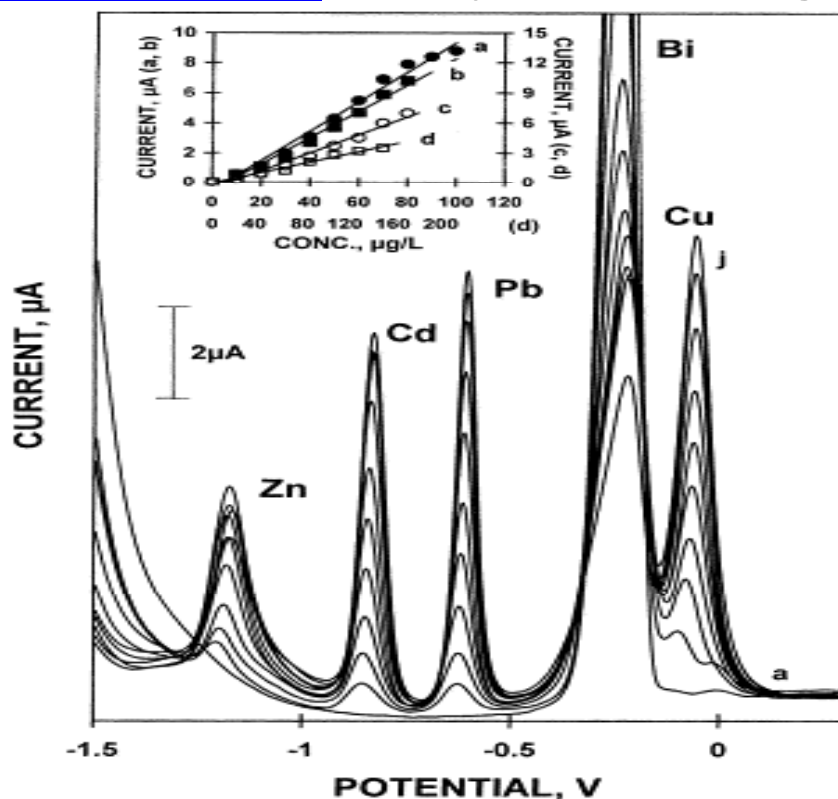


# Primer 3. Anodno inverziono voltometrijsko odredživanje nekih metala bizmut film elektrodom

Joseph Wang, Jianmin Lu, Ülkü Anik Kirgöz, Samo B Hocevar,

Bozidar Ogorevc [Analytica Chimica Acta](#)

[Volume 434, Issue 1](#), 25 April 2001, Pages 29–34



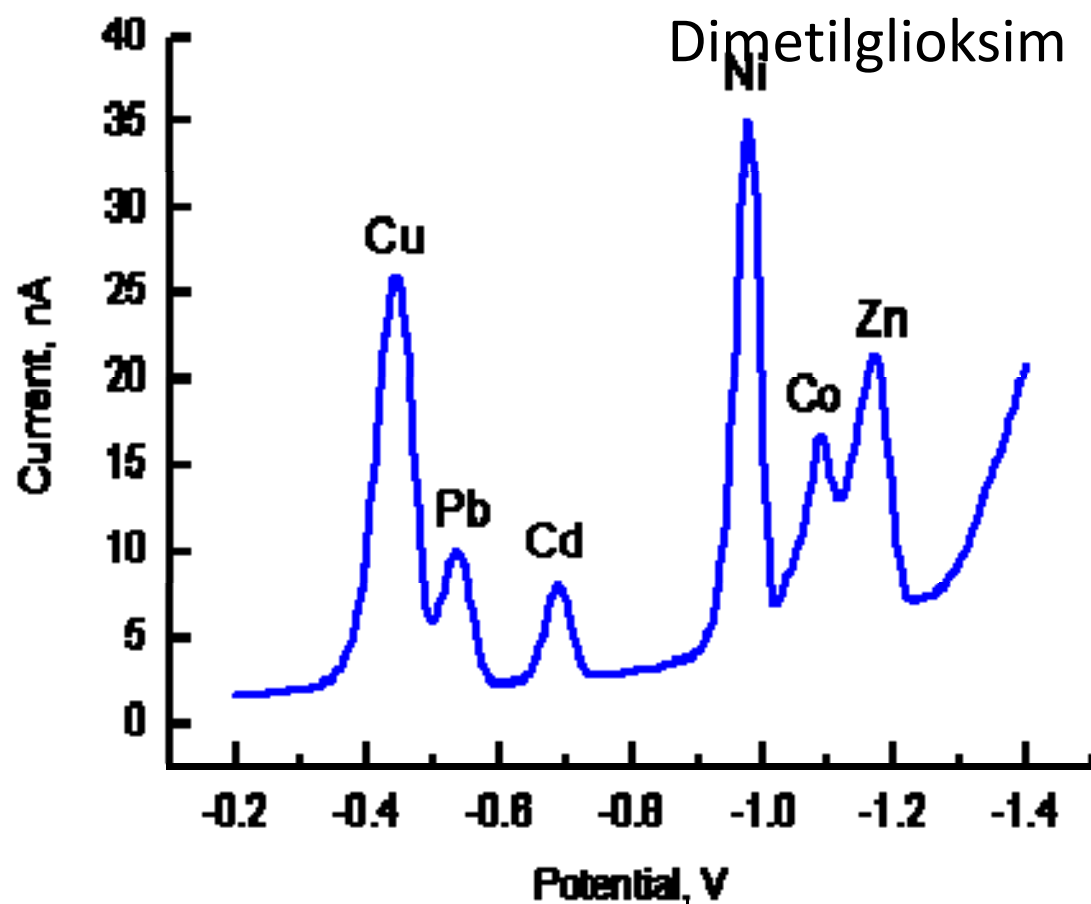
# Primer 4. Simultano određivanje odabranih metala primenom elektrode na pazi provodnog polimera i kompleksirajućih agenasa

Smeša kompleksirajućih agenasa

Dimetilglioksim , 8-hidroksihinolin , pH 9.4

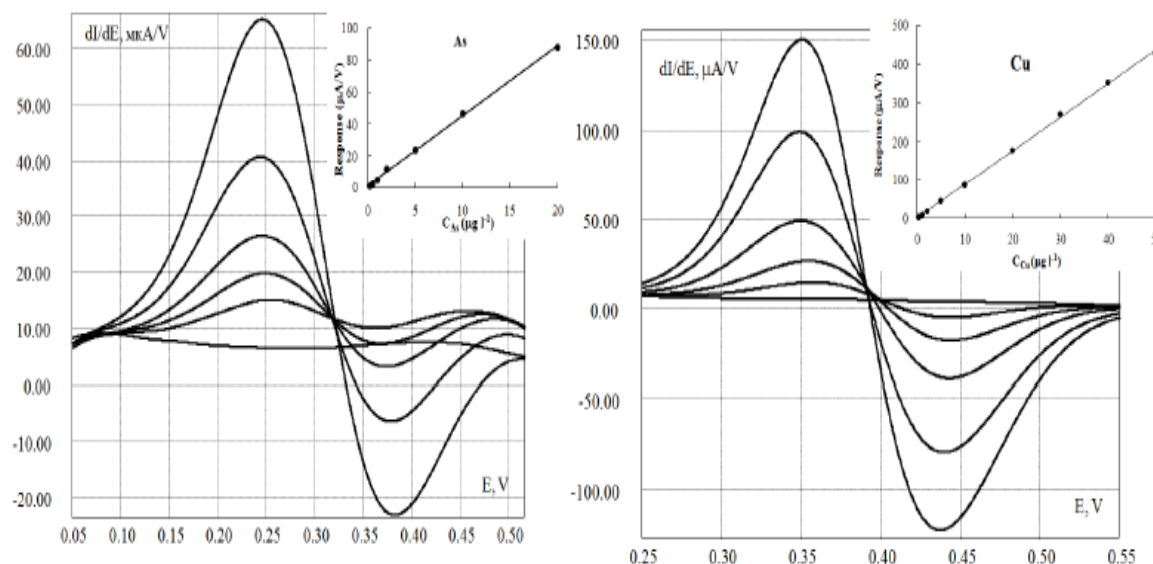
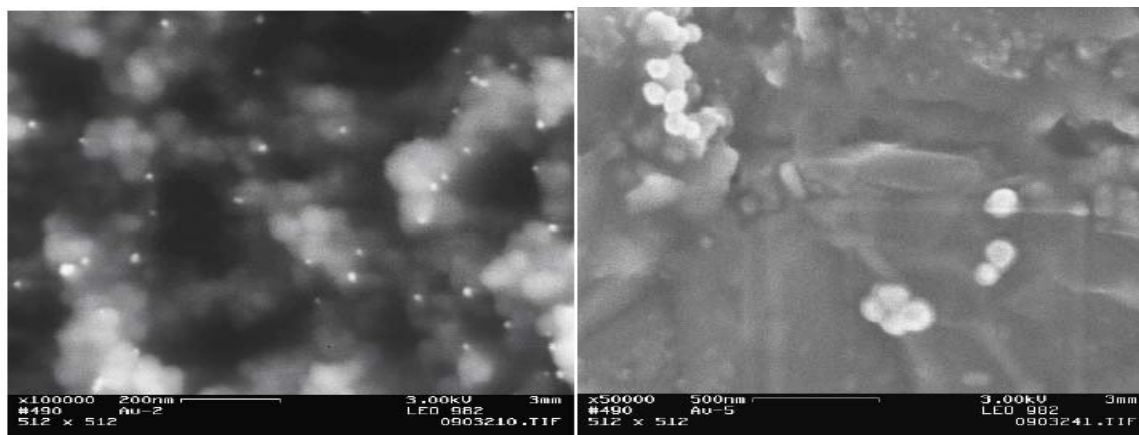
Cu, Pb, Cd, Ni, Co i Zn.

sub-nanomolarne koncentracije



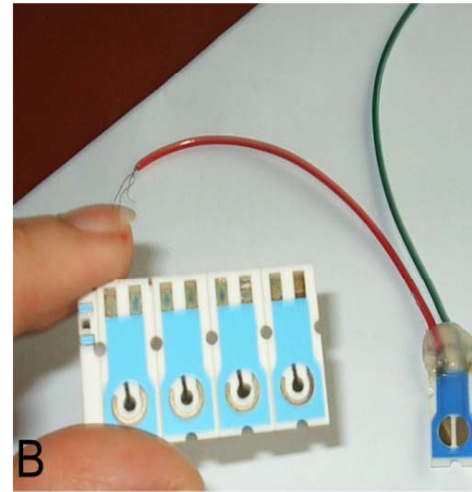
C. M. G. van den Berg et al i sar.

# Primer 5. Određivanje As(III) primenom nanočesticama zlata modifikovane elektrode od staklastog ugljenika

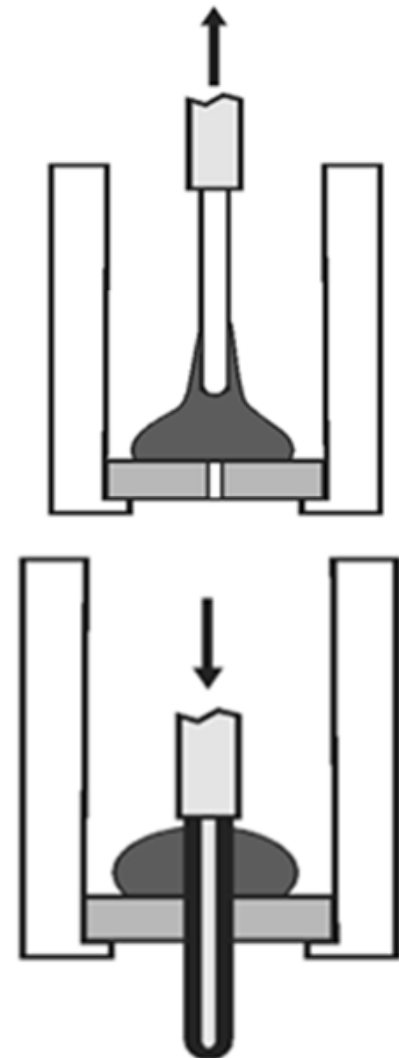


# Naša iskustva

Elektrodni sistemi: A) radna elektroda od staklastog ugljenika, srebro-hloridna referentna elektroda i platinska pomoćna elektroda (sa leva na desno), i B) tankoslojni elektrodni niz na bazi ugljenične radne elektrode (levo) kao i tankoslojni metalni dvoelektrodni senzor (desno)



Princip mehaničkog obnavljanja površine elektrode na bazi srebra amalgama konfiguracija pre merenja konfiguracija spremna za merenje



B. Bas

# Priprema elektrode od ugljenične paste



Prof. Dr Ivan Švancara és Prof. Dr Karel Vytras  
(University of Pardubice, Češka) poklon

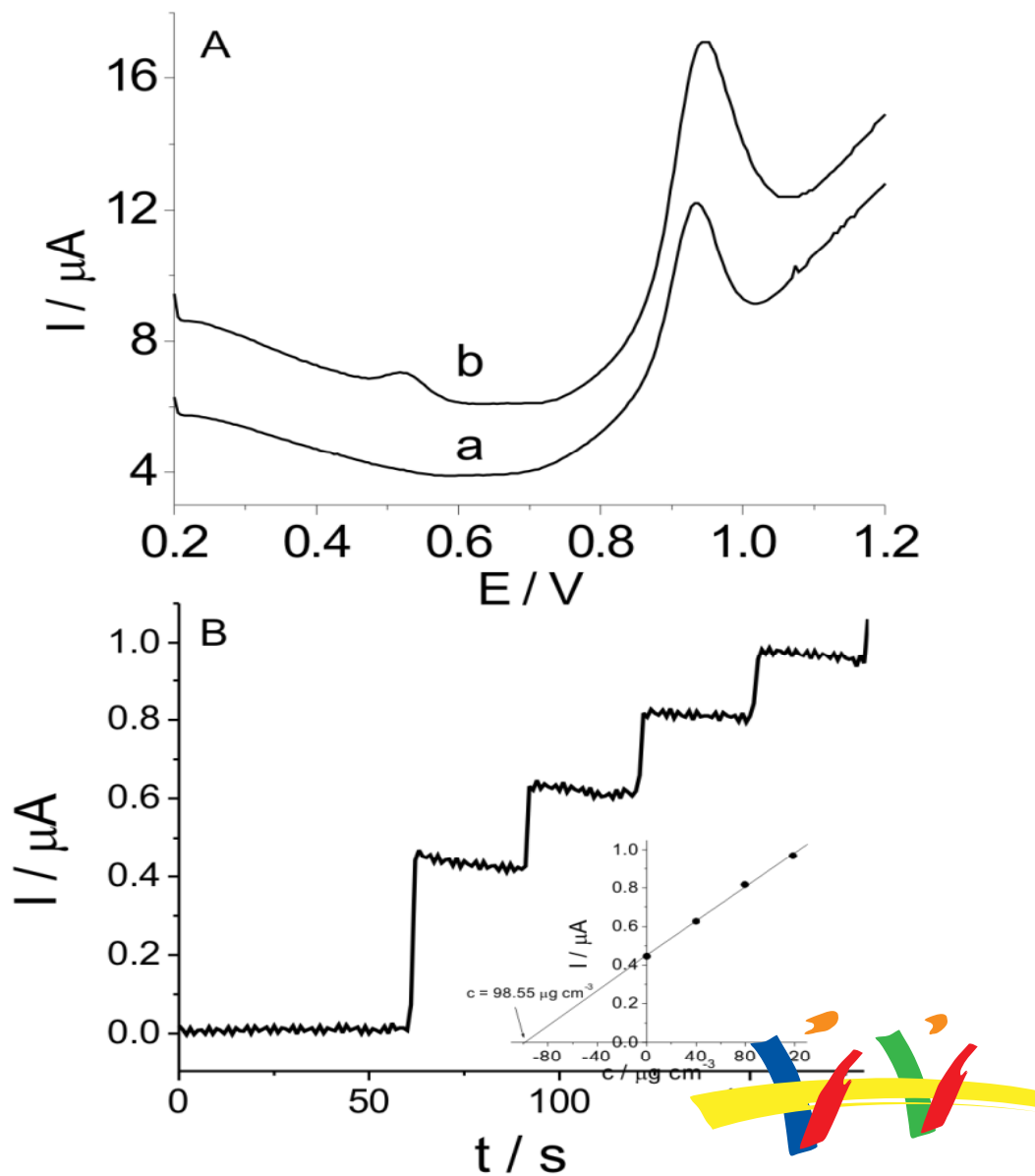
# Elektrode na bazi ugljenične paste (CPE)

- Ralph Norman Adams, 1958.
- Široko rasprostranjen
- Glavne komponente:
  1. grafitni prah (staklasti ugljenik, ugljenične nanocevi, ugljenična nanovlakna itd...)
  2. vezivne tečnosti (parafinsko ulje, silikonsko ulje, trikrezil fosfat, jonske tečnosti)

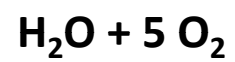
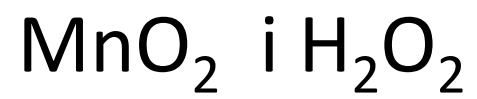


*grafitni prah*

**Primeri 6 i 7.** Primena elektrode na bazi ugljenične paste: A) oksidacioni signal karbendazima u odsustvu (a) i prisustvu b) derivata ciklodekstrina i B) određivanje koncentracije vodonik-peroksida primenom mangan(IV)-oksidom modifikovane elektrode

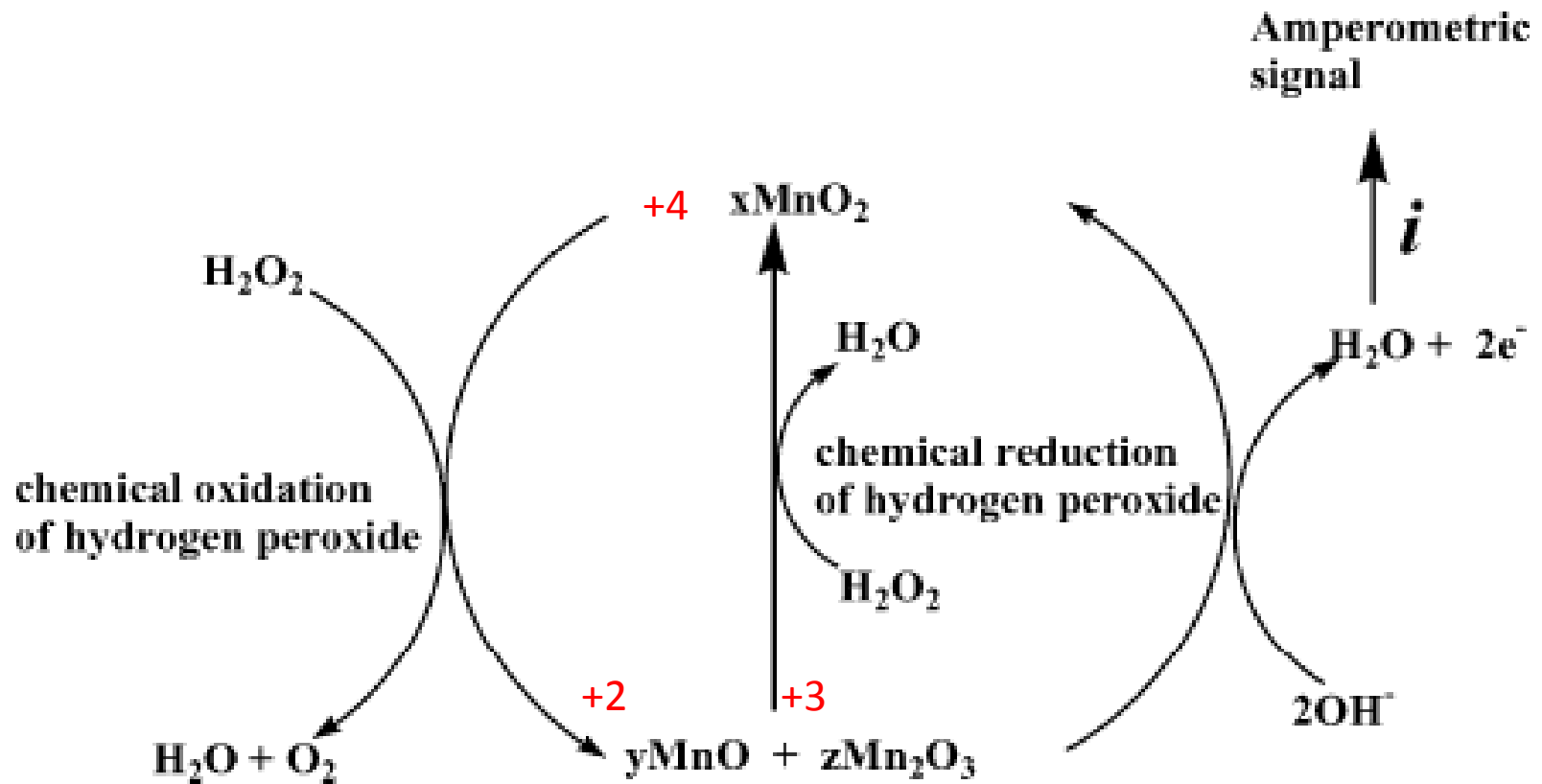






<http://www.youtube.com/watch?v=cCld16OKVaE>

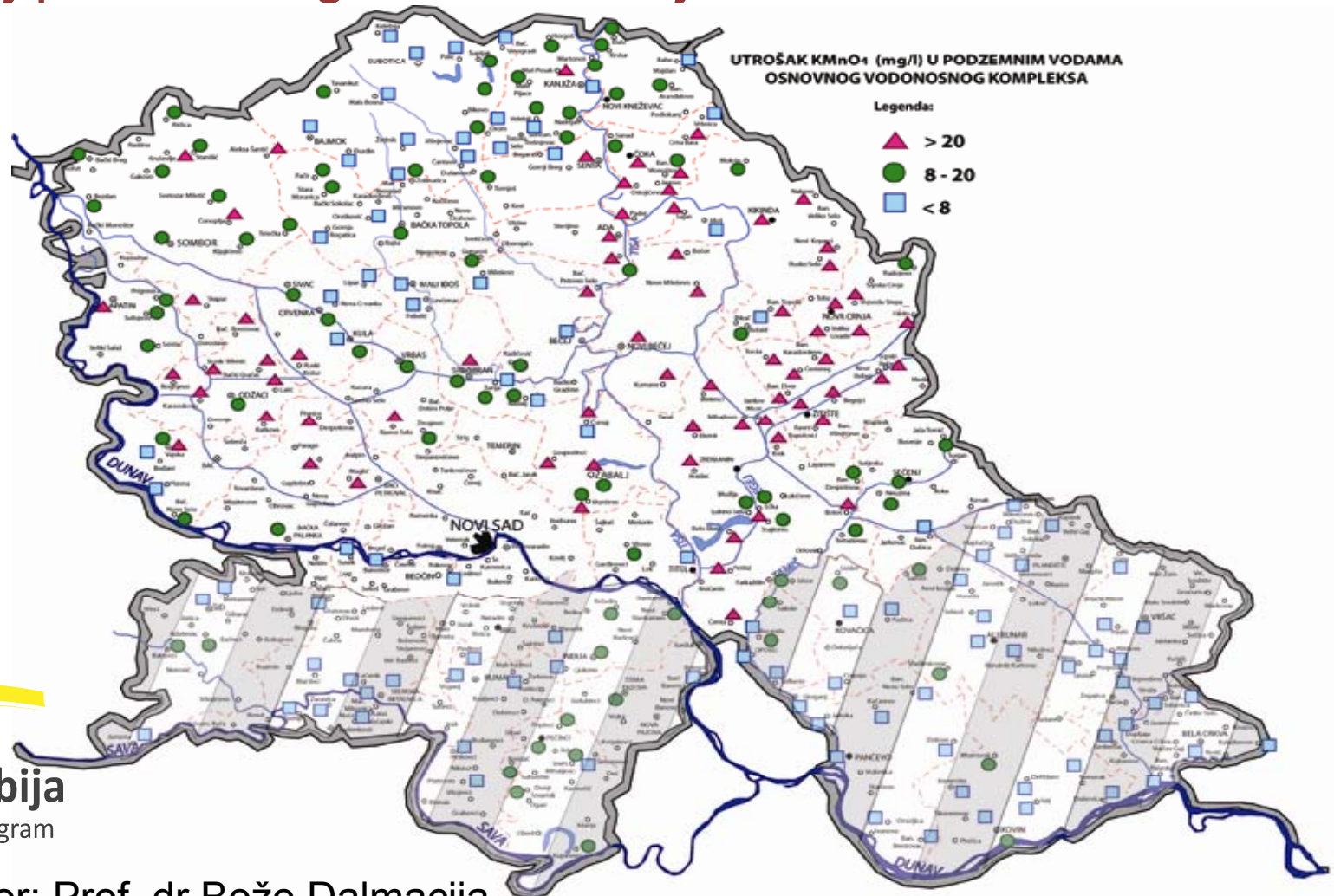
# Katalitički oksidacioni ciklus $\text{H}_2\text{O}_2$ na $\text{MnO}_2$ -CPE



Kurt Kalcher, 1994

# Određivanje $H_2O_2$ u odabranim uzorcima

## Sadržaj prirodne organske materije u vodenim resursima



**Mađarska-Srbija**  
IPA prekogranični program

Izvor: Prof. dr Božo Dalmacija

## FENTON proces

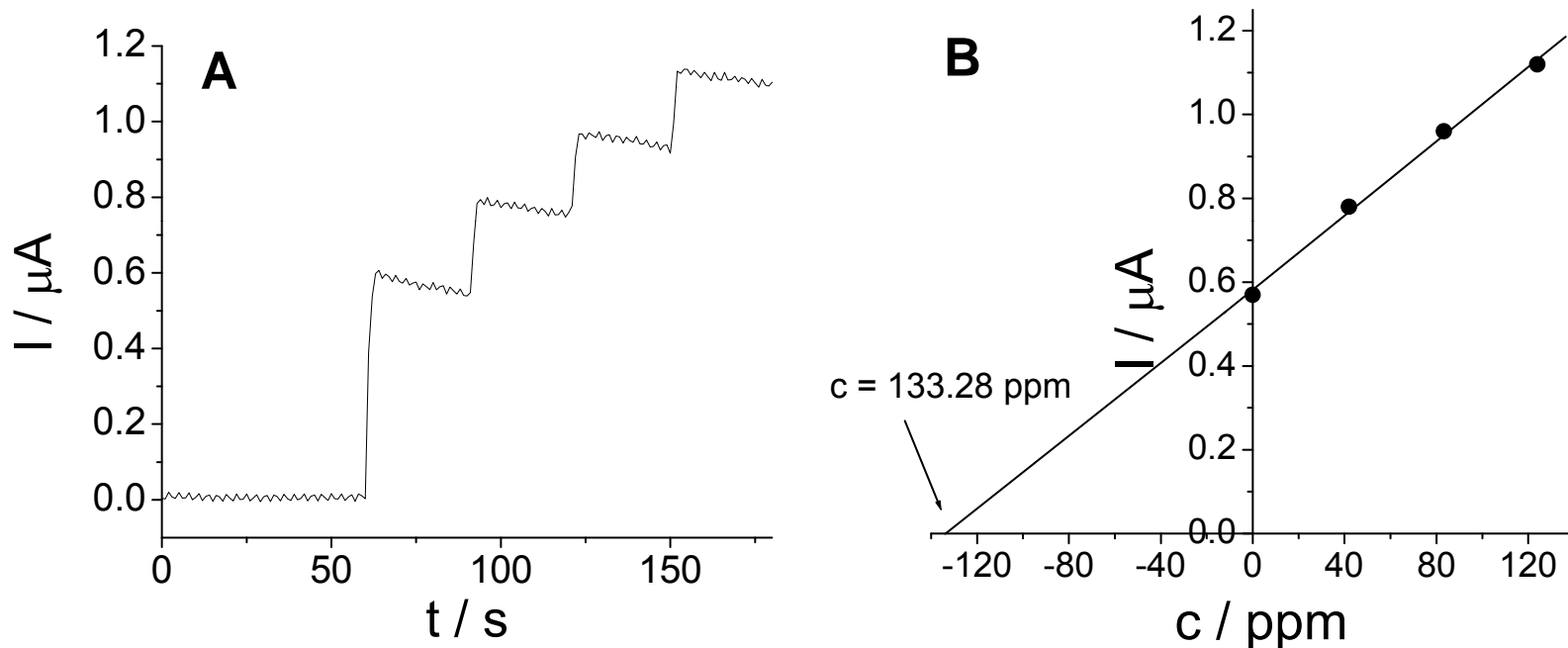
- Visoko efikasan oksidacioni postupak  
hatékonyságú oxidációs eljárás
- Fenton reagent- rastvor  $\text{H}_2\text{O}_2$  i Fe (II) (pH  
2.8-3.5)
- Reakcija:
  1.  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$
  2.  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OOH}\cdot + \text{H}^+$



Mađarska-Srbija

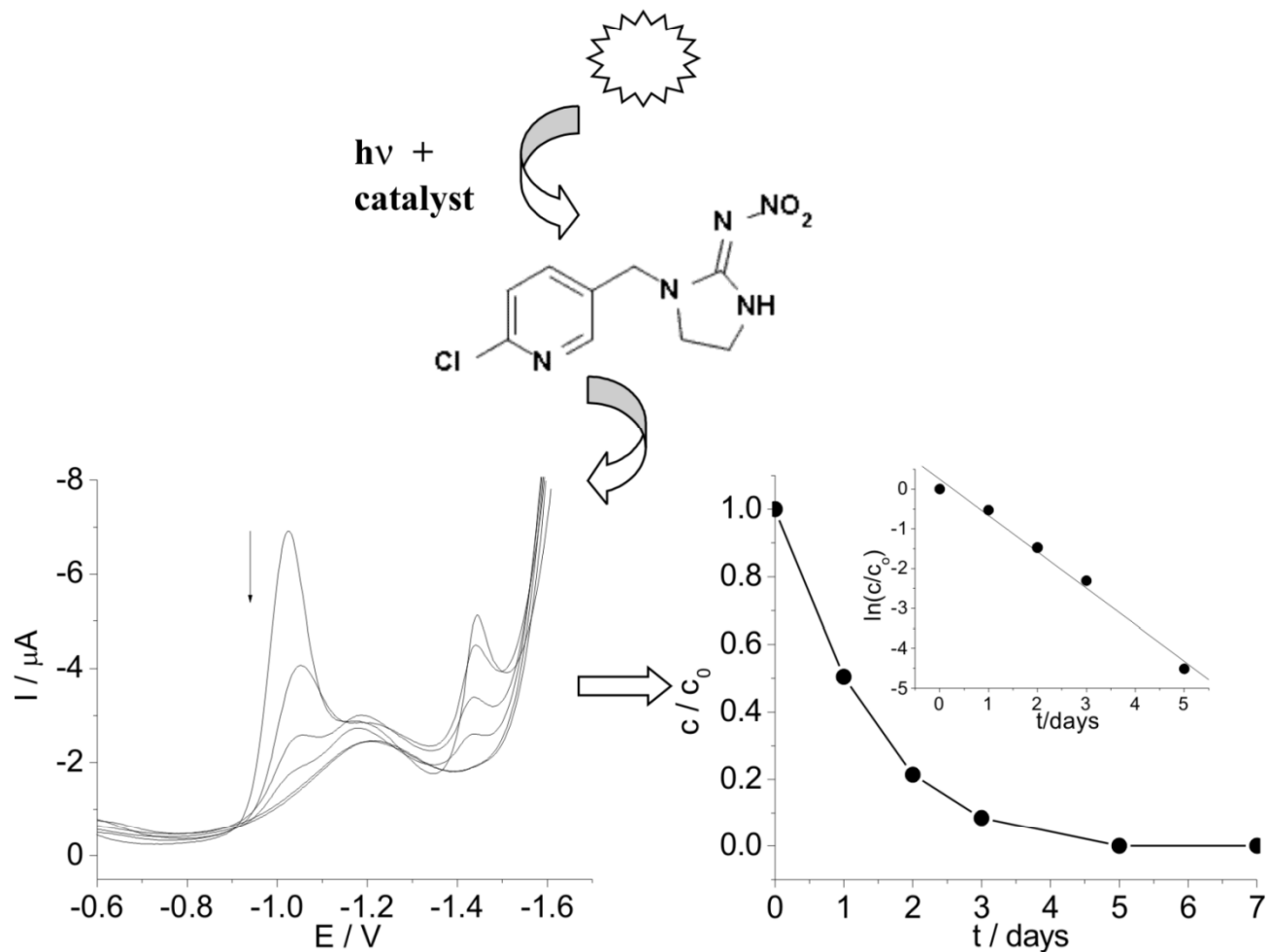
IPA prekogranični program

## Realni uzorak

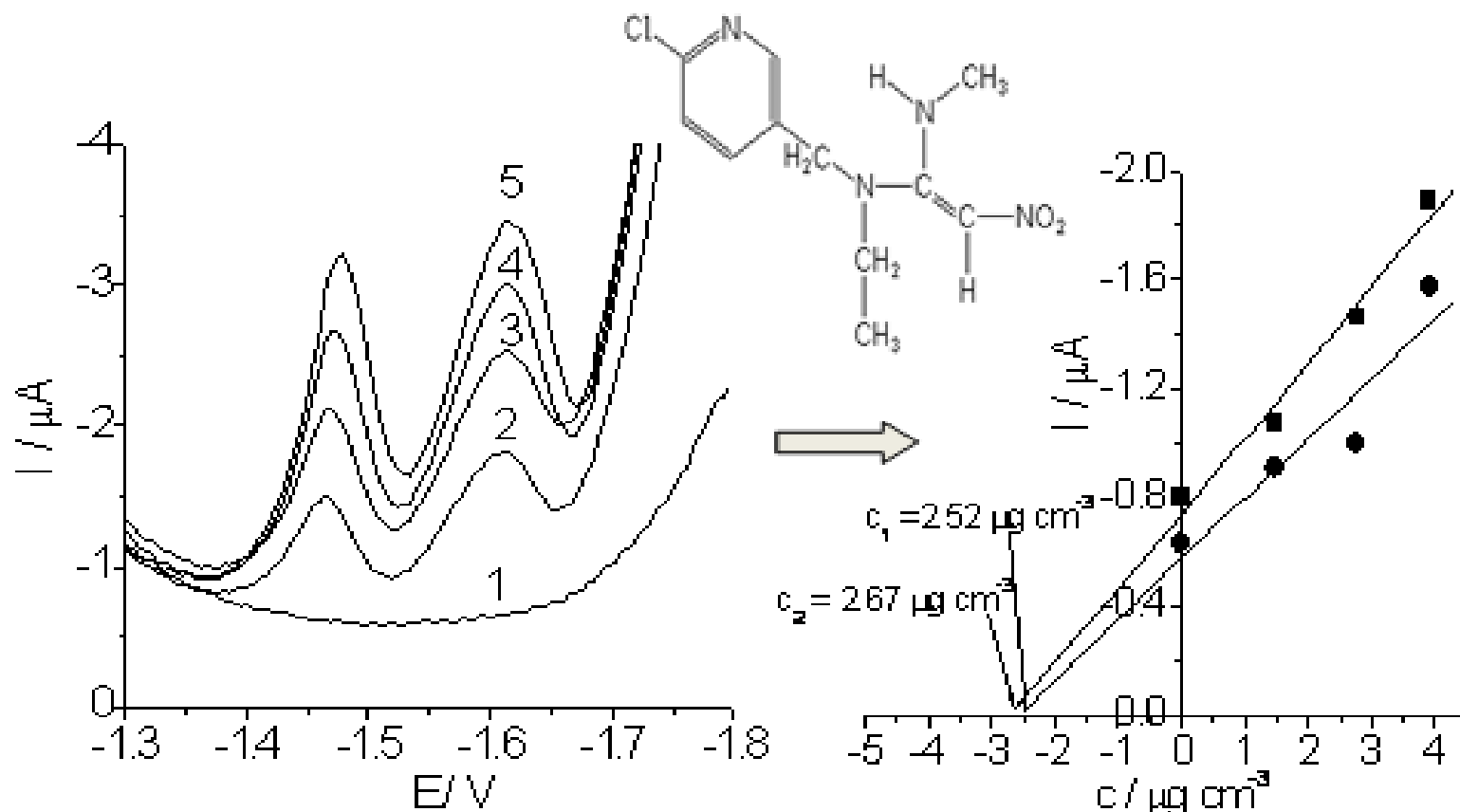


*Hidrodinamična amperometrija–podzemna voda sa početnom količinom dodatog  $\text{H}_2\text{O}_2$  (A) i odgovarajuća analitička kriva (B)*

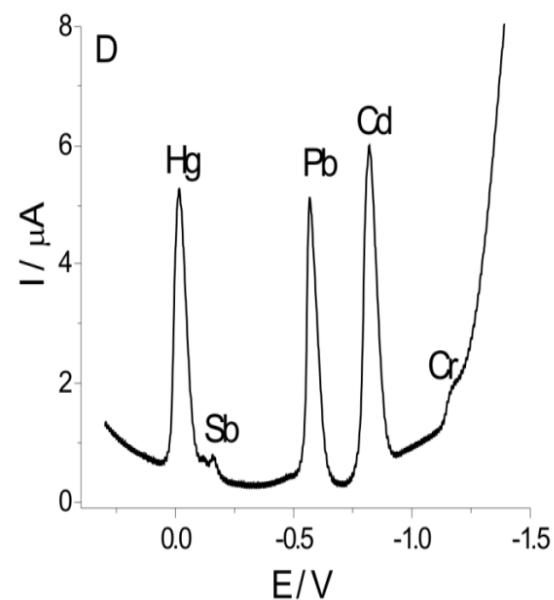
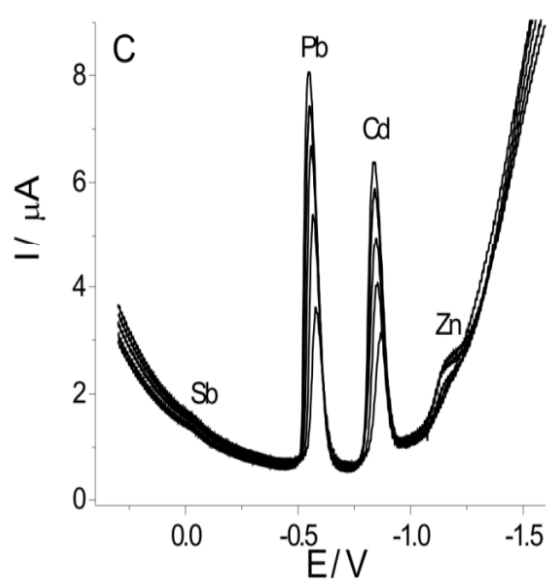
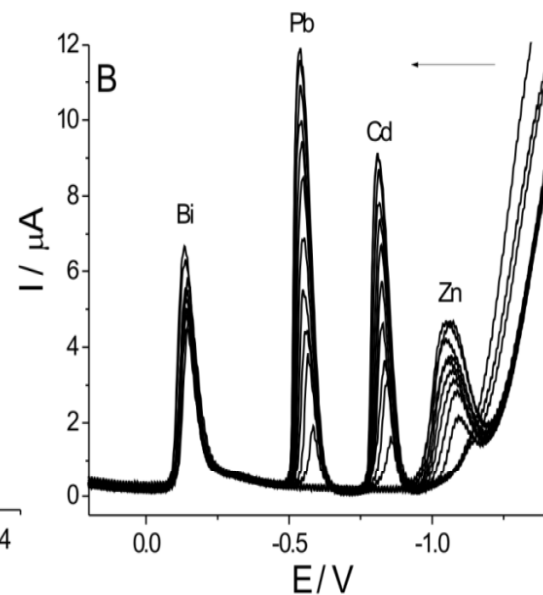
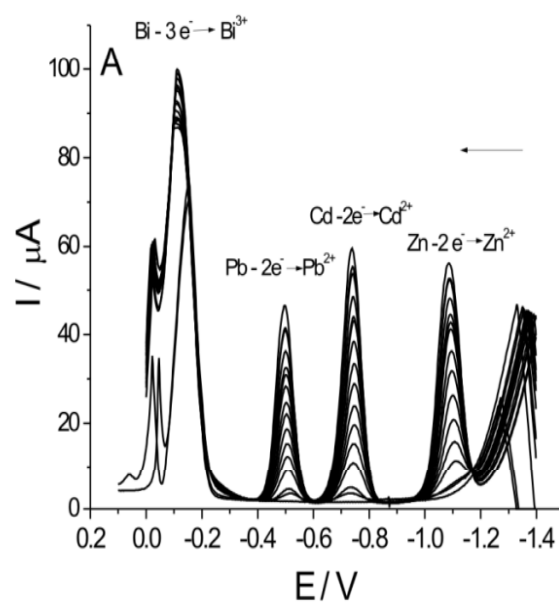
# Primer 7. Voltametrijsko praćenje fotokatalitičke degradacije imidakloprida primenom obnovljive srebro amalgamske elektrode u prisustvu $\text{TiO}_2$ katalizatora u vodenoj sredini



# Primer 8. Voltometrijsko određivanje imidakloprida primenom obnovljive srebrno amalgamske elektrode u Dunavskoj vodi



Primer 9. Primena BiFE za određivanje  $\text{Pb}^{2+}$   $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  u vodi primenom ćelije sa stalnom zapreminom (A) i primenom protočnog sistema (FIA) (B), kao i primena SbFE za FIA određivanje  $\text{Pb}^{2+}$   $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  (C), i za FIA detekciju  $\text{Hg}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$   $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  u smeši (D)





# ACKNOWLEDGEMENT

- This document has been produced with the financial assistance of the European Union (Projects: **HU-SRB/1002/121/075** Arsenic and ammonium in drinking water: implementation of a cross-border Platform for safe water-**ARSENICPLATFORM** and Development of new materials for application in environmentally friendly technologies for the cost-effective remediation of contaminated sites threatening cross-border regions **HU-SRB 1002/214/188 – MATCROSS**).
- The contents of this document are the sole responsibility of the University of Novi Sad Faculty of Sciences and can under no circumstances be regarded as reflecting the position of the European Union and/or the Managing Authority. Additionally, authors thank to the **CEEPUSIII network** (Cz-212) financial support.



**Mađarska-Srbija**

IPA prekogranični program

# Hvala na pažnji!

WW 2012



***Dobri susedi**  
zajedno stvaraju  
budućnost*



Novi Sad, septembar 2012.