

Potenciometrijsko određivanje fluorida u realnim uzorcima meda s otoka Hvara

Pedišić, Elena

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:167:421827>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FLUORIDA U REALNIM
UZORCIMA MEDA S OTOKA HVARA**

ZAVRŠNI RAD

Elena Pedišić

0125166223

Split, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
ZAŠTITA OKOLIŠA

POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FLUORIDA U
REALNIM UZORCIMA MEDA S OTOKA HVARA

ZAVRŠNI RAD

Elena Pedišić

0125166223

Split, rujan 2023.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

**POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF FLUORIDES IN
REAL SAMPLES OF HONEY FROM HVAR ISLAND**

BACHELOR THESIS

Elena Pedišić

0125166223

Split, September 2023

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet
Prijediplomski studij Kemijske tehnologije- Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Mentor: Doc.dr.sc. Maša Buljac

Komentor: Doc.dr.sc. Josip Radić

**POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FLUORIDA U REALNIM UZORCIMA MEDA S
OTOKA HVARA**

Elena Pedišić, 0125166223

Sažetak: Fluoridi su spojevi koji se nalaze u malim koncentracijama u medu. Fluor je jedan od biogenih elemenata, ali u velikoj koncentraciji može izazvati zdravstvene probleme. U ovom radu je pomoću ionsko-selektivne elektrode, kao jednog od najpreciznijih alata za određivanje iona u otopinama, određivan udio fluorida u sedam različitih uzoraka meda s otoka Hvara. Dobivene koncentracije su se kretale od 68,67 do 324,40 µg fluorida po kilogramu meda, i nisu prelazile dozvoljene granice dnevnog unosa od 0,05 mg fluorida po kilogramu tjelesne mase kao što je određeno prema standardima Europske agencije za sigurnost hrane.

Gljučne riječi: med, potencijometrija, FISE, fluoridi

Rad sadrži: 49 stranica, 15 slika, 18 tablica, 0 priloga, 19 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

- | | |
|---|-------------|
| 1. Izv. prof. dr. Ivana Generalić Mekinić | predsjednik |
| 2. Doc. dr. sc. Josip Radić | komentor |
| 3. Doc. dr.sc. Maša Buljac | mentor |

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Undergraduate study of chemical engineering- Environmental protection

Scientific area: Natural sciences

Scientific field: Chemistry

Supervisor: Maša Buljac, PhD, assistant professor

Co-supervisor: Josip Radić, PhD, assistant professor

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF FLUORIDES IN REAL SAMPLES OF HONEY FROM HVAR ISLAND

Elena Pedišić, 0125166223

Abstract: Fluorides are compounds found in low concentrations in honey. Fluorine is one of the biogenic elements, but in high concentration it can cause health problems. In this work, the ion-selective electrode, one of the most precise instruments for the determination of ions in solutions, was used to determine the fluoride content in seven different honey samples from Hvar island. The concentrations determined ranged from 68.67 to 324.40 µg of fluoride per kilogram of honey and did not exceed the acceptable daily intake level of 0.05 mg of fluoride per kilogram of body weight established by the European Food Safety Agency.

Keywords: honey, potentiometry, FISE, fluorides

Thesis contains: 49 pages, 15 figures, 18 tables, 0 supplements, 19 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

1. Ivana Generalić Mekinić, PhD associate professor chair person
2. Josip Radić, PhD, assistant professor co-supervisor
3. Maša Buljac, PhD, assistant professor supervisor

Defence date: (Employee of Student office fulfill the date after successfully defended thesis)

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library

Završni rad je izrađen u Zavodu za kemiju okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc.dr.sc. Maše Buljac i komentorstvom doc.dr.sc. Josipa Radića, u veljači 2023. godine.

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Maši Buljac i doc. dr. sc. Josipu Radiću na pomoći, smjernicama, vodstvu i strpljenju u izradi Završnog rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Zadatak završnog rada je bio odrediti udio fluorida pomoću fluoridne ionsko-selektivne elektrode u sedam različitih uzoraka meda s otoka Hvara.

SAŽETAK

Fluoridi su spojevi koji se nalaze u malim koncentracijama u medu. Fluor je jedan od biogenih elemenata, ali u velikoj koncentraciji može izazvati zdravstvene probleme. U ovom radu je pomoću ionsko-selektivne elektrode, kao jednog od najpreciznijih alata za određivanje iona u otopinama, određivan udio fluorida u sedam različitih uzoraka meda s otoka Hvara. Dobivene koncentracije su se kretale od 68,67 do 324,40 μg fluorida po kilogramu meda, i nisu prelazile dozvoljene granice dnevnog unosa od 0,05 mg fluorida po kilogramu tjelesne mase kao što je određeno prema standardima Europske agencije za sigurnost hrane.

ABSTRACT

Fluorides are compounds found in low concentrations in honey. Fluorine is one of the biogenic elements, but in high concentration it can cause health problems. In this work, the ion-selective electrode, one of the most precise instruments for the determination of ions in solutions, was used to determine the fluoride content in seven different honey samples from Hvar island. The concentrations determined ranged from 68.67 to 324.40 μg of fluoride per kilogram of honey and did not exceed the acceptable daily intake level of 0.05 mg of fluoride per kilogram of body weight established by the European Food Safety Agency.

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. FLUORIDI U OKOLIŠU	3
1.2. MED	4
1.2.1. Proizvodnja i vrste meda	4
1.2.2. Fizikalna i kemijska svojstva meda	6
1.3. FLUORIDI U MEDU	7
1.4. POTENCIOMETRIJA	8
1.5. ION SELEKTIVNE ELEKTRODE.....	10
1.5.1. Membrane.....	10
1.6. FLUORID IONSKO- SELEKTIVNA ELEKTRODA	11
1.7. KRATKI LITERATURNI PREGLED	11
2. EKSPERIMENTALNI DIO	13
2.1. KEMIKALIJE	14
2.2. PRIPRAVA OTOPINA	14
2.2.1. Priprava 500 mL 0,1 molL ⁻¹ EDTA	14
2.2.2. Priprava puferne otopine (TISAB)	14
2.2.3. Priprava otopine za razrijeđenje	14
2.2.4. Priprava otopine NaF.....	15
2.2.5. Priprava otopina za krivulju umjeravanja	15
2.2.6. Priprava i mjerenje potencijala uzorcima meda	15
2.2.7. Određivanje potencijala uzoraka metodom standardnog dodatka	15
3. REZULTATI I RASPRAVA	17
3.1. KRIVULJA UMJERAVANJA	19
3.2. MJERENJE ELEKTRIČNOG POTENCIJALA U UZORCIMA MEDA.....	20
4. ZAKLJUČAK	48
5. LITERATURA	50

UVOD

Med je prirodna slatka tekućina koju proizvode pčele tako da sakupe nektar, odnesu ga u košnicu i raznim procesima ga pretvaraju u jestivi proizvod.¹ Med je jedna od najljekovitijih prirodnih tvari. Stoljećima je bio upotrebljavan kao lijek ili zaslađivač. Zvali su ga nektarom, ili hranom bogova. Med u svom sastavu sadrži razne korisne organske molekule: šećere, bjelančevine, enzime, ali i vitamine i minerale. Međutim, med sadrži i fluoride.²

Fluoridi su spojevi koji mogu biti štetni za ljudski organizam jer mogu prouzrokovati fluorozu kostiju, oštećenje zubi i ostale zdravstvene tegobe.³ U medu u pravilu ne bi trebalo očekivati zanačajnije koncentracije fluora.⁴

Fluoridi se lako mogu odrediti potenciometrijom, pomoću fluoridne ionsko-selektivne elektrode. Ionsko-selektivne elektrode (ISE) su moderni analitički alati za brzo i točno određivanje koncentracije iona u širokom rasponu laboratorijskih i terenskih primjena. Fluoridnom ionsko-selektivnom elektrodom mogu se odrediti koncentracije fluorida do 10^{-6} mol L⁻¹, pa i niže, uz kontrolu koncentracije hidroksidnih iona te kontrolu ionske jakosti otopina.³

1. OPÍDIO

1.1. FLUORIDI U OKOLIŠU

Fluor se u elementarnom stanju javlja kao žuti plin koji je korozivan i toksičan. Međutim, u prirodi se jako rijetko nalazi u elementarnom stanju. Fluor kao jako elektronegativan element se povezuje s mnogo elemenata stvarajući fluoridae, pa ga stoga u okolišu najčešće nalazimo u tom obliku. Vulkanske erupcije, šumski požari i morski aerosoli su također prirodni izvori fluorovih spojeva, ali najčešće se nalazi u tlu blizu vulkana i geizira i u Zemljinoj kori u obliku minerala fluorspara, kriolita i fluorapatita zbog kojih fluoridi dospjevaju u podzemne vode.

Navedeni minerali fluora su bitni jer se koriste kao sirovine u anorganskoj kemijskoj industriji. Na primjer fluorspar (CaF_2) se koristi za proizvodnju fluorovodične kiseline i kriolita. U organskoj kemijskoj industriji se koristi za proizvodnju klorofluorouglijaka, hidroklorofluorouglijaka i hidrofluorouglijaka, kao i teflona, perfluoriranih spojeva i umjetnih gnojiva. Nuklearna industrija također koristi fluor, u elementarnom obliku za obogaćivanje urana. Fluorida ima i u zraku, biljkama i životinjama. Neke tropske biljke akumuliraju fluor u obliku fluoracetata kao prirodni toksin koji služi kao obrambeni mehanizam protiv životinja. Biljke kao što su čajevac i soja sadrže fluoridae u koncentracijama koje nisu opasne.⁵

U ljudskom tijelu fluor se nalazi u zubima i kostima te ima velik značaj za stvaranje zubne cakline i sprječavanje kalcifikacije tkiva ako se uzima u malim dozama. Međutim, prekomjeran unos fluorida može uzrokovati fluorozu kostiju, oštećenja živčanog sustava, štitnjače pa čak i paralizu.³ Fluorid se također nalazi u namirnicama koje konzumiramo. Mlijeko i morski mekušci sadrže najviše fluorovih spojeva, zatim žitarice, jaja i krumpir. Fluor se često nalazi u lijekovima jer omogućuje veću metaboličku stabilnost i biološku aktivnost. Također se nalazi u agrokemikalijama jer poboljšava topljivost u vodi i metaboličku stabilnost aktivnih komponenata.

Zbog umjetnih gnojiva i pesticida fluorovi spojevi dospjevaju u tlo. Biljke mogu fluorove spojeve apsorbirati iz zraka ili iz tla i pretvoriti u fluoracetat koji je toksičan za životinje.⁵

Također, fluor dolazi u okoliš preko otpada industrijskih procesa. Najčešći industrijski onečišćivači su aluminijska, cementna industrija, keramička industrija i industrija pesticida i herbicida koje otpuštaju fluor u obliku lebdećih čestica. Također, industrije koje zagađuju su rafinerije nafte i farmaceutska industrija. Posljedica onečišćenja ovakvih

industrija je povećana koncentracija fluorovih spojeva u okolišu što može uzrokovati oštećenja i deformacije kod životinja. Fluor utječe na metabolizam, respiraciju i ionsku izmjenu u stanicama. Može uzrokovati apoptozu ili nekrozu stanice.⁶

S druge strane plinoviti fluorovi spojevi (CFC-i) koji se često koriste kao rashladni plinovi i otapala zbog svojstava kao kemijska stabilnost i mala zapaljivost, imaju loš utjecaj na ozonski sloj. HFC-i ne uništavaju ozonski sloj kao CFC-i ali znatno doprinose globalnom zatopljenju zato što apsorbiraju infracrveno zračenje. Perfluoroalkilni spojevi se bioakumuliraju i nisu biorazgradivi. Najčešće se akumuliraju u morskim organizmima zbog toga što morski organizmi ne napuštaju određena područja dok kopneni organizmi to rade.⁵

1.2. MED

Prema Pravilniku o medu (NN 53/2015) med je prirodno sladak proizvod što ga medonosne pčele (*Apis mellifera L.*) proizvode od nektara medonosnih biljaka ili sekreta živih dijelova biljaka ili izlučevina kukaca koji sišu na živim dijelovima biljaka, koje pčele skupljaju, dodaju mu vlastite specifične tvari, pohranjuju, izdvajaju vodu i odlažu u stanice saća do sazrijevanja.¹

1.2.1. *Proizvodnja i vrste meda*

Med nastaje u pčelinjim saćama. Prvo pčela sakupi nektar pomoću rila i pohrani ga u svom mednom mjehuru. Taj nektar ima visok udio vode (oko 70%). Jedna pčela može obići 1500 cvjetova da napuni svoj medni mjehur. U mednom mjehuru se nektar obogaćuje sa enzimima invertazom i amilazom koji razdvajaju lance polisaharida (saharoze i škroba) u jednostavnije monosaharide (glukozu i fruktozu). Pčele taj nektar donesu u košnicu gdje ga izbacuju iz mednog mjehura uz svoje izlučevine koje ga čine gušćim. Pčele takav med pohranjuju u saćama i koriste ga kao hranu za ličinke. Temperatura u košnici dostiže do 35°C što uzrokuje isparavanje vode i podiže viskoznost meda, a visoka temperatura i visoka koncentracija šećera sprječava stvaranje mikroorganizama. Pčele zatvaraju saće sa slojem voska.^{7,8}

Med se sakuplja tako da se košnica otvori, upuhne se dim da bi se spriječilo stvaranje feromona i kako bi pčele bile manje agresivne, zatim se saće izvade i skida se sloj pčelinjeg voska pomoću noža koji se grije u toploj vodi. Nakon toga se saće stavljaju u centrifugu bez da se oštete. Centrifugalna sila izbacuje med iz saća na stjenku vrcaljke. Silom gravitacije med se cijedi u spremnike.⁸ Nakon toga se med pročišćava od peluda i voska tako da se zagrijava na temperaturu od 60-70°C da bi se smanjila viskoznost. Inače se to zagrijavanje vrši kratkotrajno, za velike količine meda u industrijskim postrojenjima. Zatim se može pasterizirati na 72°C, ali samo one vrste meda koje imaju više od 19 % vode ili one koji su prirodno skloni fermentaciji. Nakon toga se filtrira da bi se spriječila kristalizacija i da bi se uklonile nečistoće. Makro filtri su najčešće izrađeni od najlona propuštaju čestice 10-100 mikrometara, uklanjaju prašinu, mjehuriće zraka i kristale. Mikrofiltracijom se uklanjaju i mikroorganizmi. Dugo skladištenje meda može dovesti do fermentacije stoga i stvaranja nepoželjnih spojeva, kao furfural i 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF) kroz Maillardovu reakciju. Prisutnost ovih molekula ukazuje na to je li med dugo stajao ili je bio izložen visokim temperaturama.⁷

Prema podrijetlu meda razlikujemo cvjetni med i medljikovac. Cvjetni med je dobiven od nektara biljaka dok se medljikovac dobiva od izlučevina kukaca ili izlučevina živih dijelova biljaka. Vrste meda prema načinu proizvodnje su med u saću, med sa saćem, cijedeni, vrcani, prešani i filtrirani med. Med u saću je onaj med koji dolazi iz pčelinjih saća ili satnih osnova izgrađenih od pčelinjeg voska, dok je med sa saćama onaj med koji sadrži saće ili satne osnove.¹

Pekarski med je med koji se koristi u industriji ili kao sastojak hrane koja se potom prerađuje.¹

Med ima ljekovita svojstva zbog visokog sadržaja antioksidansa što se uglavnom pripisuje prisutnosti fenola. Također, med djeluje protuupalno na ljudski organizam i pozitivno djeluje na ljude oboljele od dijabetesa. Ako stanice dožive oksidativni stres, to može uzrokovati oštećenja lipida, bjelančevina i nukleinskih kiselina, što može dovesti do razvitka raznih bolesti, kao što su rak, kardiovaskularne smetnje i poremećaji metabolizma. Stoga se konzumiranjem meda i ostalih namirnica bogatih antioksidansima smanjuje oksidacijski stres i inhibira nastanak slobodnih radikala.²

1.2.2. Fizikalna i kemijska svojstva meda

Fizikalna svojstva meda su viskoznost, kristalizacija, higroskopnost, indeks loma i optička aktivnost, specifična masa i električna vodljivost. Na neko fizikalno svojstvo mogu utjecati pojedine kemijske tvari prisutne u medu.

Viskoznost ili koeficijent unutarnjeg trenja je trenje nastalo pri strujanju fluida. Ovisi o količini vode, veličini kristala i biljkama od kojih potječe med. Što je količina vode veća, med je manje viskoznan. Higroskopnost je fizikalno svojstvo neke tvari da upija vlagu iz okoline. Ako med upije previše vode može fermentirati što nije poželjno. Visok udjel fruktoze čini med higroskopnim.

Indeks loma je fizikalna veličina koja opisuje međudjelovanje svjetlosti i optički prozirne tvari. Ovisi o udjelu vode u medu. Optički aktivne tvari su tvari koje zakreću ravninu polarizirane svjetlosti. Svjetlost se može zakretati u desno ili u lijevo. Glukoza i disaharidi zakreću ravninu polarizirane svjetlosti u desno dok ju fruktoza zakreće u lijevo. Nektarni med sadrži povećanu količinu fruktoze stoga njegova vodena otopina zakreće ravninu polarizirane svjetlosti u lijevo, dok medljikovac koji sadrži oligosaharide zakreće ravninu polarizirane svjetlosti u desno.⁹

Električna vodljivost je fizikalno svojstvo koje ovisi o udjelu mineralnih tvari i kiselina u medu; što je ovaj udio veći, veća je i električna vodljivost meda. Prema Pravilniku o medu (NN 53/2015) električna vodljivost u medljikovcu, medu od kestena i njegove mješavine mora biti najmanje 0,8 mS/cm osim u medu od planike, vrijesa, eukaliptusa, lipe, vrijeska, manuke i čajevca. Za sve ostale medove vrijedi najviše 0,8 mS/cm.¹

Med se uglavnom sastoji od različitih šećera, kao i drugih tvari kao što su organske kiseline, enzimi i krute čestice koje dospijevaju u med tijekom njegova nastajanja. Ugljikohidrati su najzastupljenija tvar u medu (73-83 %). Glukoza i fruktoza čine prosječno 88-95 % ukupnih ugljikohidrata u medu, te daju medu slatkoću, energetske vrijednosti i najviše utječu na njegova fizikalna svojstva kao što su viskoznost, gustoća, sklonost kristalizaciji, higroskopnost te mikrobiološku aktivnost. Od disaharida zastupljeni su saharoza, maltoza i izomaltoza, a od polisaharida škrob i razni dekstrini.

Voda je poslije ugljikohidrata drugi najzastupljeniji sastojak meda i njezin se udio kreće između 13 % i 25 %. Udio vode značajno utječe na pojedina fizikalna svojstva meda kao što su kristalizacija, viskoznost, specifična težina.

Razmjerno je mali broj bjelančevina u medu te one češće prelaze u oblik aminokiseline. Bjelančevine se nalaze u medu zbog pčelinih žlijezda slinovnica tijekom prerade medljike ili nektara. Najučestalije bjelančevine u medu su globulin, albumin i pepton. Bjelančevine utječu na neke fizikalne parametre kao što su kristalizacija, tamnjenje, stvaranje zračnih mjehurića ili pjene.

Od enzima u medu su najzastupljeniji invertaza, amilaza, glukoza oksidaza, dijastaza i katalaza. Dio enzima dopiše u med zbog prerade nektara u pčelinjem mednom mjehuru, a drugi dopiše iz biljaka njihova peluda ili nektara.

Vitamini su slabo zastupljeni u medu, a glavni izvor vitamina u medu je pelud. Najviše ima vitamina B skupine, a iza njih po zastupljenosti slijede vitamin C i vitamin K. Vitamin C se nalazi u saću ali se gubi tijekom prerade. Mineralnih tvari ima relativno malo u medu 0,1 %-1,5 %, a najčešći minerali su kalij, kalcij, natrij, fosfor, klor i magnezij.²

1.3. FLUORIDI U MEDU

Nema mnogo informacija o količini fluorida u medu. Mayer, Lunden i Weinstein¹⁰ su u svom istraživanju koje je provedeno od 1984. do 1986. pratili utjecaj koncentracije fluorida na različitim lokacijama u SAD-u. Njihovo istraživanje je pokazalo da različite koncentracije fluorida na različitim lokacijama istraživanja, nisu imale utjecaj na radnu populaciju pčela niti na životni ciklus i ciklus razmnožavanja.

Laurema i Varis¹¹ su također istraživali utjecaj fluorida u medu na različitim lokacijama u Finskoj. Ovo istraživanje je pokazalo da gnojivo utječe na količinu fluorida u slučajevima kada se med proizvodi na intenzivno kultiviranim poljoprivrednim površinama. Međutim te koncentracije nisu bile pre visoke da bi ugrozile pčelinje zajednice. Veće količine fluorida u medu su bile zabilježene zbog biljaka koje su rasle u blizini tvornica. Najviše detektirane koncentracije fluorida ne utječu na ljudsko zdravlje.

1.4. POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija je analitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između dviju elektroda u elektrokemijskoj ćeliji u ravnotežnim uvjetima, to jest, u uvjetima u kojima kroz elektrokemijsku ćeliju ne protječe struja ili protječe u zanemarivo malim količinama. Svi procesi u elektrokemiji se odvijaju na dodirnoj površini dviju faza, čvrste i tekuće i sa reakcijama koje su reverzibilne. Na dodirnoj površini postoji razlika potencijala, koja predstavlja signal, koji se mjeri s potenciometrom i voltmetrom.¹²

Razlika potencijala se mjeri s dvije vrste elektroda: indikatorskom i referentnom. Referentna i indikatorska elektroda zajedno sa otopinom u kojoj su uronjene čine elektrokemijski članak.¹³ Kada se elektroda, odnosno platinasta žica uroni u otopinu počne se odvijati kemijska reakcija koja se odvija do uspostavljanja dinamičke ravnoteže. Kada se uspostavi ravnoteža nastaje razlika potencijala zbog razdvajanja naboja. Pozitivno nabijeni ioni se sakupljaju na jednoj strani granične površine, dok se na drugoj sakupljaju negativno nabijeni ioni. Oni stvaraju električni dvosloj u kojem se stvara razlika potencijala.¹⁴

Ako elektrokemijska ćelija sadrži dvije redoks elektrode onda je to galvanski članak. Mjerljiva razlika potencijala u galvanskom članku je elektromotorna sila. Elektrodni potencijal je elektromotorna sila galvanskog članka koji sadrži standardnu vodikovu elektrodu i drugu redoks elektrodu. Nernstovom jednadžbom se iskazuje odnos elektrodnog potencijala u odnosu na aktivitet. Elektromotorna sila ovisi o Gibbsovoj energiji koja se računa mjerenjem elektromotorne sile galvanskog članka, a iz jednadžbe se određuje količina naboja koji je prešao s jedne elektrode na drugu.^{12,13}

Međutim, elektrodni potencijal može biti miješani. To se događa u slučaju kada elektrolitna otopina sadrži dva redoks sustava s malim jakostima struje. Katoda u ovakvim sustavima reducira reduciran oblik jednog redoks sustava, dok anoda oksidira reduciran oblik drugog redoks sustava, s time da sustav ne postiže ravnotežu. Dakle, u ovakvom slučaju postoje dvije ili više ionskih vrsta koje se izmjenjuju. Te ionske vrste imaju jako različite aktivite.

Indikatorska elektroda mjeri razliku vrijednosti aktiviteta, to jest koncentraciju analita. Promjena koncentracije analita uzrokuje pojavu električnog potencijala na dodirnoj površini između indikatorske elektrode i analita. Taj stvoreni potencijal je proporcionalan

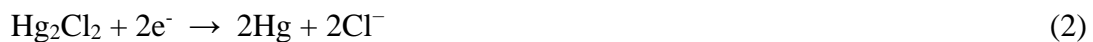
promjeni koncentracije analita u otopini. Indikatorske elektrode mogu biti kovinske i selektivne. Kod kovinskih elektroda nastala razlika potencijala je rezultat redoks reakcije na dodirnoj površini, dok je kod selektivnih elektroda nastala razlika potencijala rezultat ionske izmjene, apsorpcije i ostalih procesa.

Referentne elektrode ne mijenjaju svoj potencijal tijekom mjerenja to jest, potencijal im ne ovisi o koncentraciji iona. Njihov sastav i odziv je konstantan. Postoji više vrsta referentnih elektroda poput standardne vodikove elektroda, kalomel elektrode $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, te elektrode srebro - srebrov klorid Ag/AgCl .

Standardna vodikova elektroda (SHE) se sastoji od platine na kojoj je adsorbiran plinoviti vodik i koja je uronjena u otopinu vodikovih iona. Molekule plinovitog vodika disociraju u otopini prije elektrolize jer platina djeluje kao katalizator. Elektrodni potencijal ove elektrode je elektromotorna sila koja se mjeri kao razlika između potencijala katode i anode to jest, referentne i standardne elektrode. Standardni redukcijski potencijal joj iznosi 0,00 V, zato je međunarodnom konvencijom odabrana kao referentna elektroda. Redoks sustav ove elektrode se prikazuje kao¹²⁻¹⁴



Kalomel elektroda (SCE) se sastoji od živinog klorida u obliku paste u kojoj je par kapi tekuće žive, otopljena u zasićenoj otopini KCl. Standardni redukcijski potencijal joj iznosi +0,244 V. Ovakve elektrode mogu biti s većom ili manjom dodirnom površinom ovisno o jakosti struje koja prolazi člankom. Ako je jakost struje velika elektroda ima veću površinu i stabilniji potencijal. Zbog male topljivosti žive može se lako regulirati koncentracija Hg_2^{2+} iona. Redoks sustav se prikazuje kao



Ag/AgCl elektroda se sastoji od srebrne žice koja je obložena srebrovim kloridom i uronjena u zasićenu otopinu KCl ili AgCl. Aktivitet Ag^+ iona je reguliran koncentracijom Cl^- iona. Standardni redukcijski potencijal joj iznosi +0,222 V. Redoks sustav se prikazuje kao^{13,14}



1.5. ION SELEKTIVNE ELEKTRODE

Ion selektivne elektrode su one elektrode čiji je potencijal ovisan o koncentraciji određenog iona u otopini i služe za određivanje koncentracije te vrste iona. Razlika potencijala na dodirnoj površini elektrode i otopine posljedica je ionske izmjene iona iz otopine i iona u površinskom dijelu materijala membrane. Kod ovakvih elektroda ioni prolaze kroz granicu elektroda-otopina u oba smjera pri čemu nastaje razlika potencijala koja se može mjeriti kada se postigne dinamička ravnoteža.¹⁴ Što je brzina izmjene iona veća to je razlika potencijala veća. Ovakve elektrode su najraširenije jer su relativno jeftine, primjenjive su u širokom koncentracijskom području te imaju dobar odziv.¹²

1.5.1. Membrane

Membrana je tanak sloj materijala kojim se odvajaju tekuće faze elektrode i otopine. Membrana može biti izrađena od čvrstog, tekućeg ili polutekućeg materijala. Ovisno o veličini pora membrane mogu biti neselektivne membrane velikih pora, semipermeabilne membrane, perm selektivne membrane, membrane veće debljine u kojima se razlika potencijala uspostavlja zbog interakcije membrane i određene vrste u otopini. Kod neselektivnih membrana velikih pora razlika u koncentraciji uzrokuje difuzijski potencijal, ali nema miješanja otopina. Semipermeabilne membrane propuštaju ione samo određene veličine. To selektivno propuštanje iona uzrokuje razliku potencijala. Perm selektivne membrane stvaraju razliku potencijala kao rezultat kemijske interakcije određene molekulske vrste u otopini i u materijalu membrane. Još se zovu ionsko-selektivne membrane. Posljednje membrane su staklene membrane kojima se razlika potencijala uspostavlja zbog interakcije materijala membrane i određene vrste iona u otopini. One su također ionsko-selektivne elektrode.

Na ionsko-selektivne elektrode mogu utjecati i drugi ioni koji su prisutni u otopini, zbog toga se uvodi koeficijent selektivnosti. To je koeficijent koji daje podatak o tome koliko ISE može diferencirati između različitih vrsta iona. Jedna od metoda kojom se određuje jest metoda miješanih otopina. Elektroda se uroni u otopinu konstantnog aktiviteta interferirajuće ionske vrste, zatim elektroda mjeri potencijal na temelju aktiviteta tražene ionske vrste. Što je koeficijent selektivnosti manji to je selektivnost elektrode prema

interferencijskim ionima veća. Svaka ISE ima svoju granicu detekcije koja označava najmanju moguću koncentraciju ispod koje elektroda više ne može mjeriti razliku potencijala.

1.6. FLUORIDNA IONSKO- SELEKTIVNA ELEKTRODA

Fluoridna ionsko-selektivna elektroda ili FISE je elektroda izrađena od lantanovog fluorida, s malom količinom europija. Ima čvrstu membranu kojoj aktivni centri nisu pokretljivi. Pošto lantanov fluorid ima malu konstantu topljivosti njegova energija kristalne rešetke je veća, dok fluorid stvara šupljine koje ostvaruju električnu provodnost. Hidroksidni ioni mogu prodirati i izazvati otpuštanje fluoridnih iona zato se ne smije raditi pri visokim pH. Ova elektroda može s vremenom davati sve slabiji odziv pa se mora obnoviti ponovnim punjenjem. Ako je prisutan acetatni pufer to može utjecati na krivulju kalibracije. Lantan acetat kompleks stvara talog koji može prouzročiti istiskivanje fluoridnih aniona kroz membranu.¹²

Ovakve elektrode su korisne za određivanje fluorida u hrani i piću, ali također i u otpadnim vodama, morskoj vodi, vodi za piće, zraku i ispušnim plinovima.

1.7. KRATKI LITERATURNI PREGLED

Prema Panelu o dijetetskim proizvodima, prehrani i alergijama Europske agencije za sigurnost hrane¹⁵ adekvatan dnevni unos fluorida je 0,05 mg po kilogramu tjelesne mase, a uključuje prehrambene i neprehrambene proizvode. Prema Panelu za kontaminante u hrani koji djeluje u sklopu EFSA količina fluorida u namirnicama životinjskog podrijetla zanemarivo je malena i nije napravljeno daljnje istraživanje. Prema Direktivi 91/414/EEC adekvatan dnevni unos sulfidnog fluorida je 0,014 mg dnevno po kilogramu tjelesne mase.¹⁶

Finsko istraživanje¹¹ je pokazalo da je najmanja koncentracija fluorida 25 µg fluorida po kilogramu meda, dok je najveća koncentracija 550 µg fluorida po kilogramu meda. Ovo istraživanje je također pokazalo da količina fluorida u biljkama može biti povećana zbog umjetnih gnojiva, međutim te povećane koncentracije su u granicama dopuštenog. Istraživanje iz SAD-a¹⁰ koje je provedeno kroz tri godine, pokazalo je da je najmanja

koncentracija fluorida u medu 0,3 ppm, a najveća koncentracija fluorida u medu 1,2 ppm. Istraživanje iz Poljske¹⁷ je pokazalo da je najniža koncentracija fluorida u medu 0,019 mg fluorida po kilogramu meda, a najveća koncentracija iznosi 0,384 mg fluorida po kilogramu meda. U prosjeku je med od heljde imao najviše koncentracije fluorida, a med od uljane repice najmanje koncentracije. Istraživanje iz Italije⁴ je pokazalo da je najmanja koncentracija fluorida prisutna u medu od čička u koncentraciji manjoj od 25 µg po kilogramu medu, dok je najviša koncentracija fluorida prisutna u medu od eukaliptusa u koncentraciji od 363 µg po kilogramu meda.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. KEMIKALIJE

Korištene su slijedeće kemikalije tijekom izvođenja eksperimenta:

- Natrijev fluorid, (NaF), Kemika, Zagreb
- Natrijev hidroksid, (NaOH), Kemika, Zagreb
- EDTA, (Komplekson III, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \times H_2O$), Kemika, Zagreb
- Octena kiselina, (CH_3COOH), Kemika, Zagreb
- Natrijev klorid (NaCl), Kemika, Zagreb

2.2. PRIPRAVA OTOPINA

2.2.1. Priprava 500 mL $0,1 \text{ molL}^{-1}$ EDTA

Otopljeno je 18,612 g osušenog EDTA u 500 mL destilirane vode.

2.2.2. Priprava puferne otopine (TISAB)

U 300 mL prethodno pripremljene otopine EDTA je otopljeno 58 g NaCl, 37 g NaOH i 57 mL CH_3COOH . Dodatkom octene kiseline koncentracije $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ u malim obrocima, pH otopine se snizio do vrijednosti 5,54. Ta otopina je prenesena u odmjernu tikvicu od 2 L i nadopunjena destiliranom vodom do oznake.

2.2.3. Priprava otopine za razrjeđenje

Uzeto je 50 mL TISAB otopine i razrijeđeno je u 100 mL destilirane vode nadopunjavanjem do oznake u odmjernoj tikvici.

2.2.4. *Priprava otopine NaF*

NaF se suši dva sata u sušioniku pri 110°C, nakon hlađenja u eksikatoru, izvaže se 0,2100 g te se otopi u 50 mL otopine za razrjeđenje. Niže koncentracije NaF pripremljene su razrjeđenjem primarne koncentracije NaF.

2.2.5. *Priprava otopina za krivulju umjeravanja*

50 mL otopine NaF se pripremi i FISE elektroda se uronila i očitana se vrijednost električnog potencijala. Odpipetirano je 40 mL te otopine i dodano 40 mL otopine za razrjeđenje pa se ponovno očitana vrijednost električnog potencijala. Isti postupak se ponovio još osam puta. Na ovaj način su određene vrijednosti električnog potencijala u 10 otopina različitih vrijednosti koncentracija fluoridnih iona.

2.2.6. *Priprava i mjerenje potencijala uzorcima meda*

Svaki od prethodno izvaganih uzoraka meda (između 20-25 g) je otopljen u 50 mL otopine TISAB-a u odmjernoj tikvici.

2.2.7. *Određivanje potencijala uzoraka metodom standardnog dodatka*

Uzeto je 20 mL svakog uzorka i očitana je vrijednost potencijala pomoću FISE elektrode. Zatim je dodano 300 µL otopine standarda koja je razrijeđena do $1 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ i ponovno je očitana vrijednost električnog potencijala. Postupak se ponavljao dok se vrijednosti elektročnog potencijala nisu ustalile.

Ponovno je uzeto 20 mL svakog uzorka i očitana je vrijednost potencijala pomoću FISE elektrode. Dodano je 20 µL otopine standarda koja je razrijeđena do $1 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ i ponovno se očitavala vrijednost električnog potencijala. Postupak se ponavljao dok se vrijednosti električnog potencijala dva susjedna mjerenja nisu izjednačila.

Iz jednadžbe za apcisu i ordinatu se izvukla jednadžba za maseni udio fluorida u medu.^{3,18,19}

$$\frac{c_s V_s}{-c_A} + \frac{10^{\frac{|\Delta E|}{S}} (1 + \frac{V_s}{V_a})}{1} = 1 \quad (4)$$

c_s – koncentracija standardne otopine

V_s – zbroj volumena standarda

V_a – početni volumen analita

ΔE – razlika konačnog i početnog potencijala

S – nagib krivulje umjerenja

c_A - nultočka

Nultočka krivulje predstavlja negativnu vrijednost koncentracije fluorida u ispitivanom alikvotu.

Pomoću tog podatka se zatim izračuna masena koncentracija fluorida pomoću formule:

$$\gamma = c \cdot M \quad (5)$$

Iz toga se zatim izračuna masa fluorida pomoću formule:

$$m(\text{fluorida}) = \gamma \cdot V, \text{ u kojoj vrijednost volumena iznosi } 0,05 \text{ L} \quad (6)$$

Nakon toga se maseni udio fluorida u pojedinom uzorku se izračuna pomoću formule:

$$\omega = \frac{m(\text{fluorida, g})}{m(\text{meda, g})} \cdot 10^9 [\mu\text{g/kg}] \quad (7)$$

3. REZULTATI I RASPRAVA

Pomoću FISE je određena koncentracija fluorida u 7 različitih uzoraka meda. Vrsta meda i lokacije s kojih potječu su prikazane Tablicom 1. Prvo se odredila krivulja umjeravanja tako da se pripremila otopina TISAB-a otapanjem NaCl, NaOH i CH₃COOH u otopini EDTA. Nakon toga je dodan NaF i izmjeren električni potencijal otopine koncentracije 0,1000 mol L⁻¹ fluoridnih iona. Zatim se odpipetiralo 40 mL te otopine, pa dodalo 40 mL otopine za razrijeđenje i potom mjerio električni potencijal, a taj postupak je ponavljan još osam puta. Rezultati su prikazani Tablicom 2. i Slikom 1. Nakon toga je metodom standardnog dodatka određena koncentracija fluorida tako da se uzelo 20 mL uzoraka meda koji su bili otopljeni u otopini za razrijeđenje te dodavalo 300 µL standardne otopine razrijeđene na koncentraciju 1·10⁻⁴ mol L⁻¹ i mjerio se električni potencijal. Rezultati mjerenja su prikazani u Tablicama 3-9 i Slikama 2-8. Nakon toga se ponovno odpipetiralo 20 mL otopine meda i dodavalo se 20 µL standardne otopine razrijeđene na koncentraciju 1·10⁻³ mol L⁻¹ i mjerio se električni potencijal. Rezultati su prikazani Tablicama 10 do 16 i Slikama 9 do 15.

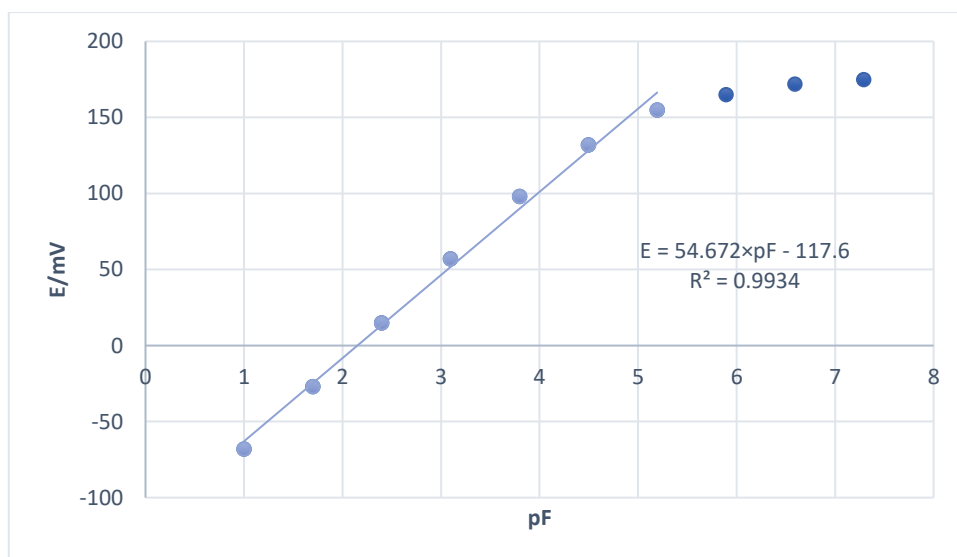
Tablica 1. Ispitivani uzorci meda.

UZORAK BR.	VRSTA MEDA	LOKACIJA
1	Miješani	Milna, Hvar
2	Kadulja	Vrisnik, Hvar
3	Miješani	Ivan Dolac, Hvar
4	Miješani	Svirće-Vrbanj, Hvar
5	Vrijesak	Zastražišće, Hvar
6	Kadulja	Zastražišće, Hvar
7	Ružmarin	Otok Šćedro

3.1. KRIVULJA UMJERAVANJA

Tablica 2. Podatci za krivulju umjeravanja za standardnu otopinu NaF.

c / molL^{-1}	pF	E / mV
0,1	1	-68
0,02	1,69897	-27
0,004	2,39794	15
0,0008	3,09691	57
0,00016	3,79588	98
0,000032	4,49485	132
0,0000064	5,19382	155
0,00000128	5,89279	165
0,000000256	6,59176	172
5,12E-08	7,29073	175



Slika 1. Krivulja umjeravanja za standardnu otopinu NaF.

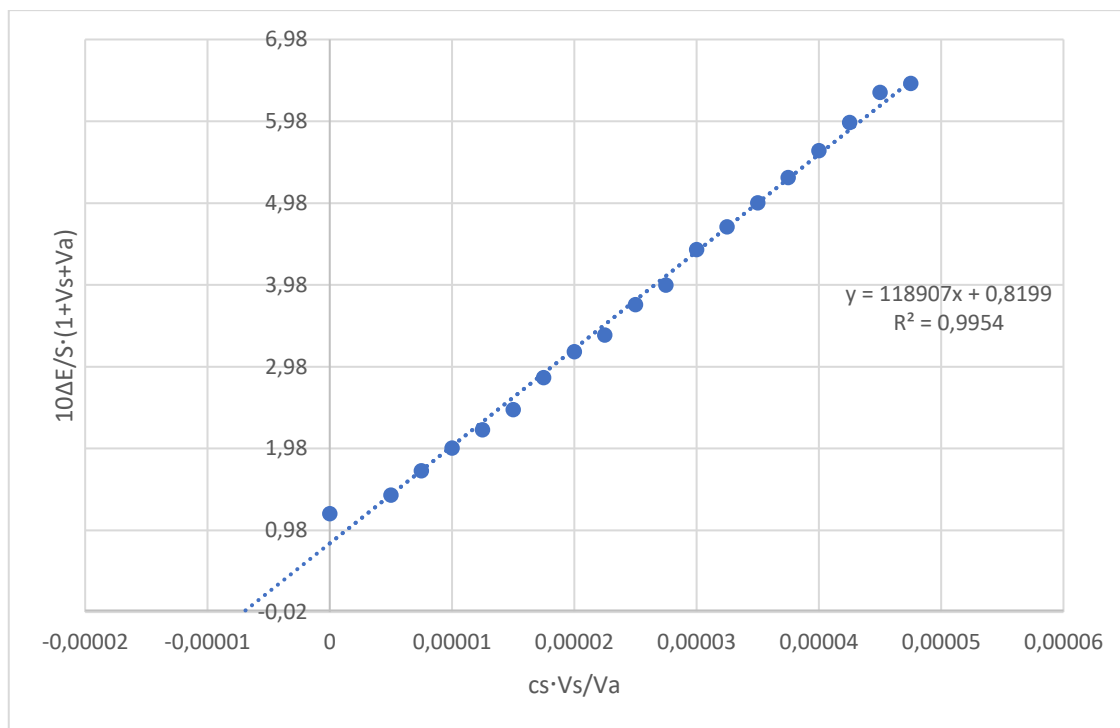
Slika prikazuje graf u kojemu je krivulja umjeravanja za otopinu TISAB-a. Nagib krivulje umjeravanja je uzet od -68,0 mV do 155,0 mV, i on je iznosio 54,672 mV po koncentracijskoj dekadi.

3.2. MJERENJE ELEKTRIČNOG POTENCIJALA U UZORCIMA MEDA

Podaci o mjerenjima sedam uzoraka meda vršenih uz sukcesivni dodatak 300 μL otopine standarda koncentracije $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ u ispitivani alikvot prikazani su Tablicama 3.-9., a grafički prikazi određivanja koncentracije fluorida primjenjenom metodom standardnog dodatka Slikama 2.-8.

Tablica 3. Rezultati mjerenja u miješanom medu iz Milne s otoka Hvara (uzorak 1) sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) volumena 300 μL .

$V(\text{NaF})/\text{mL}$	E/mV	x $c_s \cdot V_s/V_a$	y $10\Delta E/S \cdot (1+V_s/V_a)$
0,0	165	0	
1,0	161	0,000005	1,183486247
1,5	158	0,0000075	1,410018874
2,0	154	0,00001	1,708469801
2,5	151	0,0000125	1,983644941
3,0	149	0,000015	2,207015504
3,5	147	0,0000175	2,454326348
4,0	144	0,00002	2,845409306
4,5	142	0,0000225	3,161329286
5,0	141	0,000025	3,366009839
5,5	139	0,0000275	3,73655099
6,0	138	0,00003	3,975226591
6,5	136	0,0000325	4,409371229
7,0	135	0,000035	4,68748611
7,5	134	0,0000375	4,981368704
8,0	133	0,00004	5,291860918
8,5	132	0,0000425	5,619847915
9,0	131	0,000045	5,966260275
9,5	130	0,0000475	6,332076266
10,0	130	0,00005	6,441249995



Slika 2. Grafički prikaz određivanja koncentracije fluorida metodom standardnog dodatka u miješanom medu iz Milne s otoka Hvara sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) volumena $300 \mu\text{L}$.

Nul točka iznosi $-6,8953 \cdot 10^{-6}$ prema jednadžbi (4)

$$c(F^-) = 6,8953 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

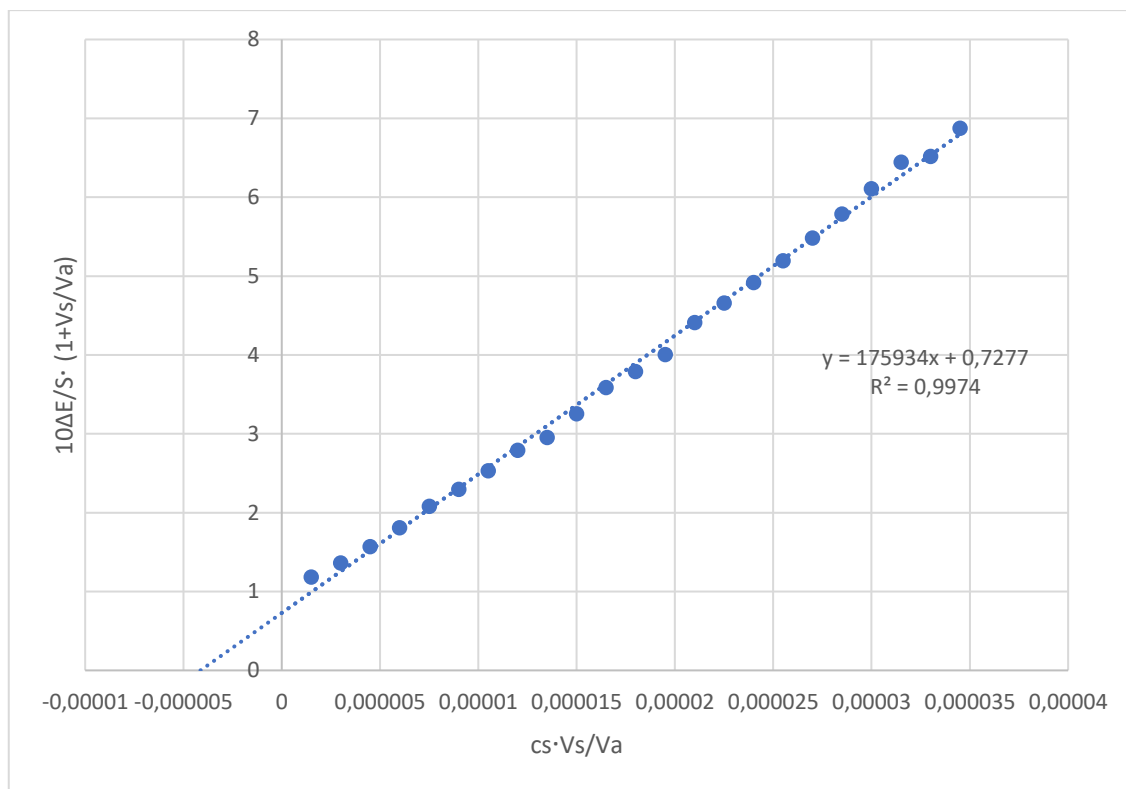
$$\gamma(F^-) = c(F^-) \cdot M(F^-) = 6,8953 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \cdot 18,99 \text{ g mol}^{-1} = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ g L}^{-1}$$

$$m(F^-) = \gamma(F^-) \cdot V(\text{aliquota}) = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ g L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 6,54 \cdot 10^{-6} \text{ g}$$

$$\omega(F^-) = \frac{m(F^-)}{m(\text{meda})} = \frac{6,54 \cdot 10^{-6} \text{ g}}{20,1820 \text{ g}} \cdot \frac{10^6 \mu\text{g}}{10^{-3} \text{ kg}} = 324,40 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$$

Tablica 4. Rezultati mjerenja u medu od kadulje iz Vrisnika s otoka Hvara (uzorak 2) sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) volumena 300 μL .

V(NaF)/mL	E/mV	x $c_s \cdot V_s/V_a$	y $10\Delta E/S \cdot (1+V_s/V_a)$
0,0	174	0	
0,3	170	0,0000015	1,183486247
0,6	167	0,000003	1,363018245
0,9	164	0,0000045	1,569441973
1,2	161	0,000006	1,806744497
1,5	158	0,0000075	2,079499053
1,8	156	0,000009	2,294261586
2,1	154	0,0000105	2,530711129
2,4	152	0,000012	2,791000811
2,7	151	0,0000135	2,950574001
3,0	149	0,000015	3,252864387
3,3	147	0,0000165	3,585498493
3,6	146	0,000018	3,788509959
3,9	145	0,0000195	4,002352346
4,2	143	0,000021	4,409433778
4,5	142	0,0000225	4,656837608
4,8	141	0,000024	4,917366925
5,1	140	0,0000255	5,191693152
5,4	139	0,000027	5,480521182
5,7	138	0,0000285	5,784591028
6,0	137	0,00003	6,104679529
6,3	136	0,0000315	6,441602158
6,6	136	0,000033	6,515928336
6,9	135	0,0000345	6,873738264



Slika 3. Grafički prikaz određivanja koncentracije fluorida metodom standardnog dodatka u medu od kadulje iz Vrisnika s otoka Hvara sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) volumena $300 \mu\text{L}$.

Nultočka iznosi $-4,1362 \cdot 10^{-6}$ prema jednadžbi (4)

$$c(F^-) = 4,1362 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

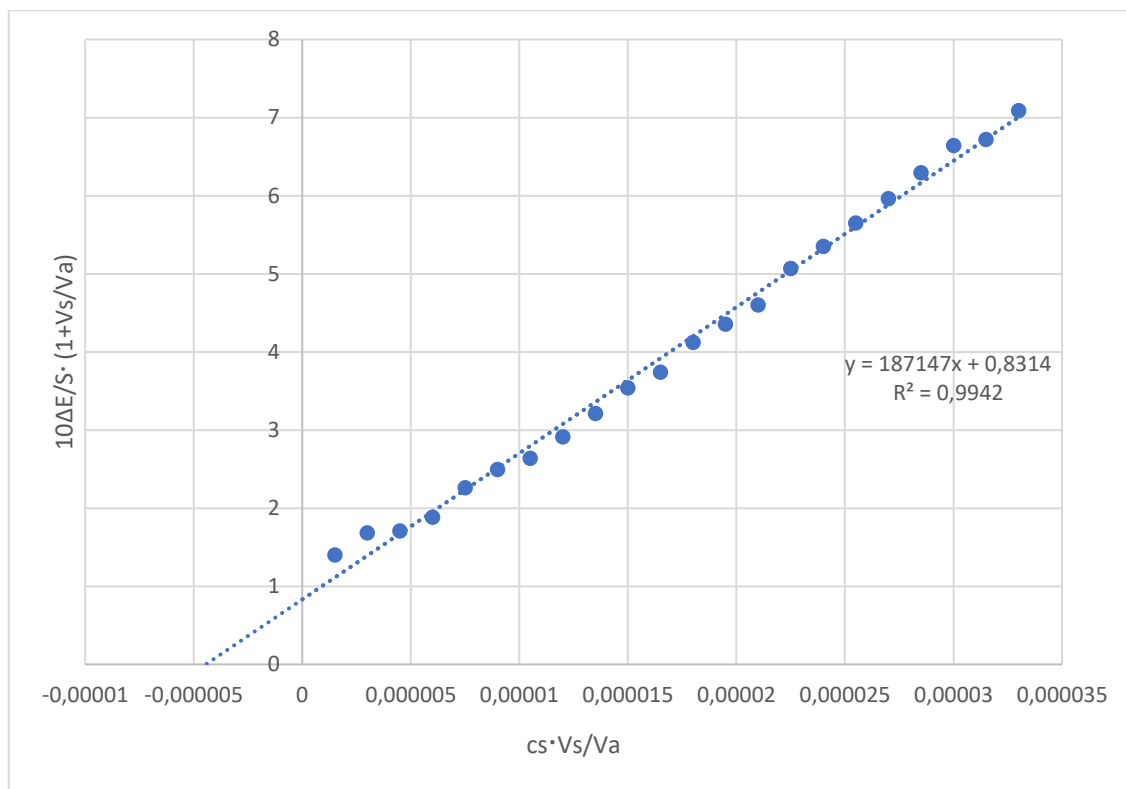
$$\gamma(F^-) = c(F^-) \cdot M(F^-) = 4,1362 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \cdot 18,99 \text{ g mol}^{-1} = 7,855 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$$

$$m(F^-) = \gamma(F^-) \cdot V(\text{aliquota}) = 7,855 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 3,927 \cdot 10^{-6} \text{ g}$$

$$\omega(F^-) = \frac{m(F^-)}{m(\text{meda})} = \frac{3,927 \cdot 10^{-6} \text{ g}}{20,6527 \text{ g}} \cdot \frac{10^6 \mu\text{g}}{10^{-3} \text{ kg}} = 190,15 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$$

Tablica 5. Rezultati mjerenja u miješanom medu iz Ivan Dolca s otoka Hvara (uzorak 3) sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) volumena 300 μL .

$V(\text{NaF})/\text{mL}$	E/mV	x $c_s \cdot V_s/V_a$	y $10 \Delta E/S \cdot (1 + V_s/V_a)$
0,0	177	0	
0,3	169	0,0000015	1,400639696
0,6	165	0,000003	1,682502385
0,9	165	0,0000045	1,707366952
1,2	163	0,000006	1,884462694
1,5	159	0,0000075	2,262248634
1,8	157	0,000009	2,495884829
2,1	156	0,0000105	2,639571186
2,4	154	0,000012	2,911057385
2,7	152	0,0000135	3,20987499
3,0	150	0,000015	3,538731122
3,3	149	0,0000165	3,739730861
3,6	147	0,000018	4,121450051
3,9	146	0,0000195	4,354085237
4,2	145	0,000021	4,599108216
4,5	143	0,0000225	5,066087672
4,8	142	0,000024	5,349512708
5,1	141	0,0000255	5,647947145
5,4	140	0,000027	5,962157828
5,7	139	0,0000285	6,2929498
6,0	138	0,00003	6,641168172
6,3	138	0,0000315	6,718691536
6,6	137	0,000033	7,088558158



Slika 4. Grafički prikaz određivanja koncentracije fluorida metodom standardnog dodatka u miješanom medu iz Ivan Dolca s otoka Hvara sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) volumena $300 \mu\text{L}$.

Nultočka iznosi $-4,4425 \cdot 10^{-6}$ prema jednadžbi (4)

$$c(F^-) = 4,4425 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

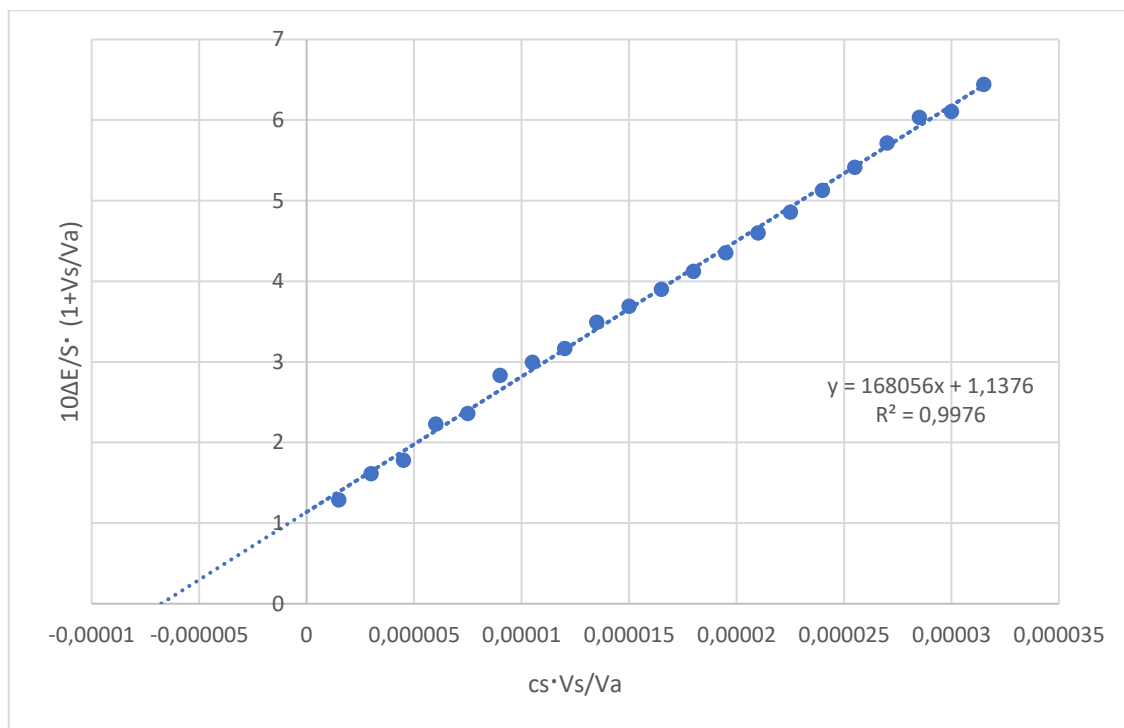
$$\gamma(F^-) = c(F^-) \cdot M(F^-) = 4,4425 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \cdot 18,99 \text{ g mol}^{-1} = 8,436 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$$

$$m(F^-) = \gamma(F^-) \cdot V(\text{aliquota}) = 8,436 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 4,218 \cdot 10^{-6} \text{ g}$$

$$\omega(F^-) = \frac{m(F^-)}{m(\text{meda})} = \frac{4,218 \times 10^{-6} \text{ g}}{21,4996 \text{ g}} \cdot \frac{10^6 \mu\text{g}}{10^{-3} \text{ kg}} = 196,20 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$$

Tablica 6. Rezultati mjerenja u miješanom medu između Svirča i Vrbanja s otoka Hvara (uzorak 4) sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) volumena 300 μL .

$V(\text{NaF})/\text{mL}$	E/mV	x $c_s \cdot V_s/V_a$	y $10\Delta E/S \cdot (1+V_s/V_a)$
0,0	175	0	
0,3	169	0,0000015	1,287492842
0,6	164	0,000003	1,613113347
0,9	162	0,0000045	1,780810365
1,2	157	0,000006	2,230235681
1,5	156	0,0000075	2,359560615
1,8	152	0,000009	2,832024152
2,1	151	0,0000105	2,995061816
2,4	150	0,000012	3,166885593
2,7	148	0,0000135	3,49196375
3,0	147	0,000015	3,690951762
3,3	146	0,0000165	3,900597626
3,6	145	0,000018	4,121450051
3,9	144	0,0000195	4,354085237
4,2	143	0,000021	4,599108216
4,5	142	0,0000225	4,857154269
4,8	141	0,000024	5,128890412
5,1	140	0,0000255	5,415016945
5,4	139	0,000027	5,716269086
5,7	138	0,0000285	6,033418679
6,0	138	0,00003	6,104679529
6,3	137	0,0000315	6,441602158



Slika 5. Grafički prikaz određivanja koncentracije fluorida metodom standardnog dodatka u miješanom medu između Svirča i Vrbanja s otoka Hvara sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) volumena $300 \mu\text{L}$.

Nul točka iznosi $-6,7692 \cdot 10^{-6}$ prema jednadžbi (4)

$$c(F^-) = 6,7692 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

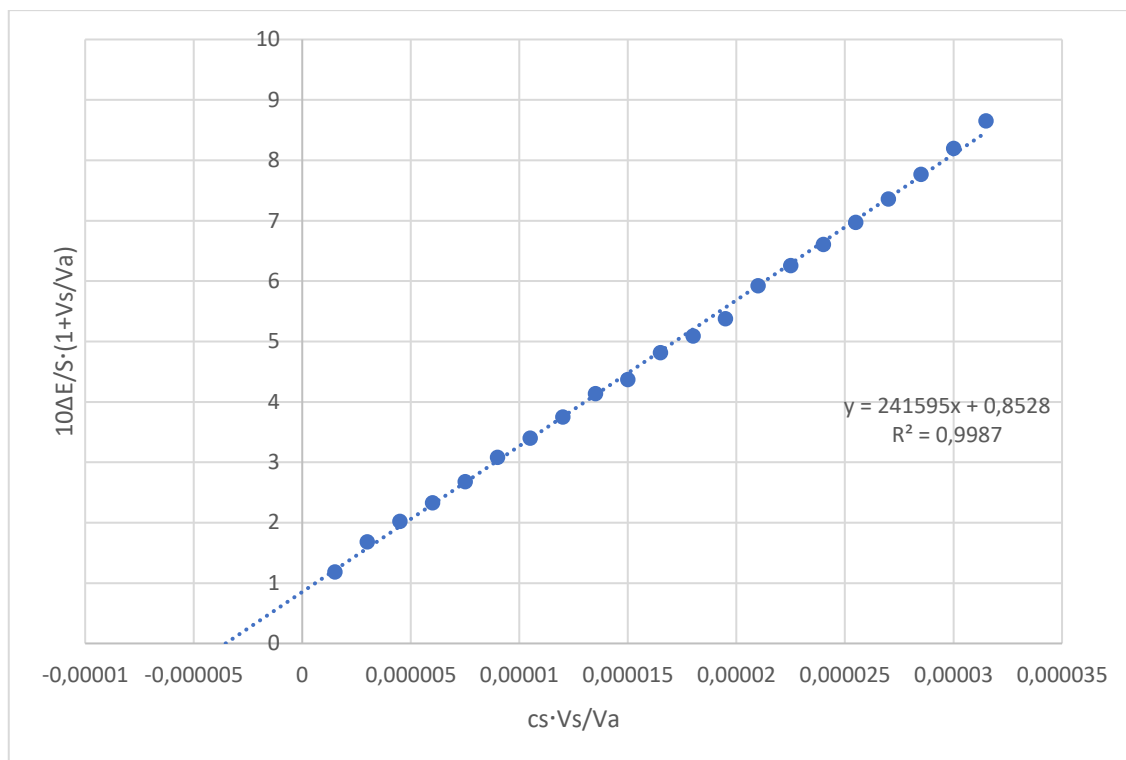
$$\gamma(F^-) = c(F^-) \cdot M(F^-) = 6,7692 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \cdot 18,99 \text{ g mol}^{-1} = 1,285 \cdot 10^{-4} \text{ g L}^{-1}$$

$$m(F^-) = \gamma(F^-) \cdot V(\text{aliquota}) = 1,285 \cdot 10^{-4} \text{ g L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 6,427 \cdot 10^{-6} \text{ g}$$

$$\omega(F^-) = \frac{m(F^-)}{m(\text{meda})} = \frac{6,427 \times 10^{-6} \text{ g}}{22,8256 \text{ g}} \cdot \frac{10^6 \mu\text{g}}{10^{-3} \text{ kg}} = 281,58 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$$

Tablica 7. Rezultati mjerenja u medu od vrijeska iz Zastrazišća s otoka Hvara (uzorak 5) sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) volumena 300 μL .

		x	y
V(NaF)/mL	E/mV	$c_s \cdot V_s/V_a$	$10^4 E/S \cdot (1+V_s/V_a)$
0,0	182	0	
0,3	178	0,0000015	1,183486247
0,6	170	0,000003	1,682502385
0,9	166	0,0000045	2,020645306
1,2	163	0,000006	2,326170606
1,5	160	0,0000075	2,677340145
1,8	157	0,000009	3,080906799
2,1	155	0,0000105	3,398429007
2,4	153	0,000012	3,747965545
2,7	151	0,0000135	4,132691073
3,0	150	0,000015	4,368190649
3,3	148	0,0000165	4,814876713
3,6	147	0,000018	5,087495759
3,9	146	0,0000195	5,37465938
4,2	144	0,000021	5,921318906
4,5	143	0,0000225	6,253551353
4,8	142	0,000024	6,603409691
5,1	141	0,0000255	6,971795554
5,4	140	0,000027	7,35965553
5,7	139	0,0000285	7,76798336
6,0	138	0,00003	8,197822244
6,3	137	0,0000315	8,650267259



Slika 6. Grafički prikaz određivanja koncentracije fluorida metodom standardnog dodatka u medu od vrijeska iz Zastrašišća s otoka Hvara sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) volumena $300 \mu\text{L}$.

Nultočka iznosi $-3,5298 \cdot 10^{-6}$ prema jednadžbi (4)

$$c(F^-) = 3,5298 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

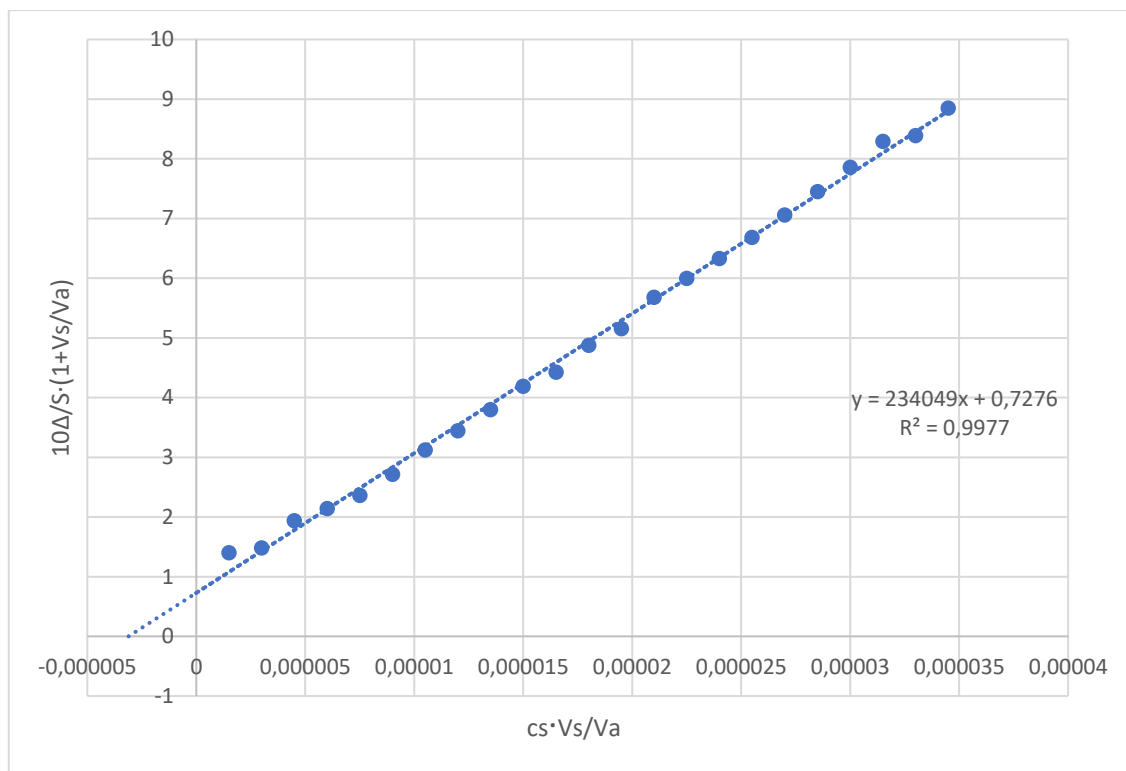
$$\gamma(F^-) = c(F^-) \cdot M(F^-) = 3,5298 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \cdot 18,99 \text{ g mol}^{-1} = 6,703 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$$

$$m(F^-) = \gamma(F^-) \cdot V(\text{aliquota}) = 6,703 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 3,351 \cdot 10^{-6} \text{ g}$$

$$\omega(F^-) = \frac{m(F^-)}{m(\text{meda})} = \frac{3,351 \times 10^{-6} \text{ g}}{21,3874 \text{ g}} \cdot \frac{10^6 \mu\text{g}}{10^{-3} \text{ kg}} = 156,71 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$$

Tablica 8. Rezultati mjerenja u medu od kadulje iz Zastrazišća s otoka Hvara (uzorak 6) sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) volumena 300 μL .

		x	y
V(NaF)/mL	E/mV	$c_s \cdot V_s / V_a$	$10 \Delta E / S \cdot (1 + V_s / V_a)$
0,0	181	0	
0,3	173	0,0000015	1,400639696
0,6	172	0,000003	1,482802388
0,9	166	0,0000045	1,937310724
1,2	164	0,000006	2,138257263
1,5	162	0,0000075	2,359560615
1,8	159	0,000009	2,715227034
2,1	156	0,0000105	3,123896196
2,4	154	0,000012	3,445196378
2,7	152	0,0000135	3,798842905
3,0	150	0,000015	4,188039614
3,3	149	0,0000165	4,42592004
3,6	147	0,000018	4,877679453
3,9	146	0,0000195	5,152999996
4,2	144	0,000021	5,677114426
4,5	143	0,0000225	5,995645085
4,8	142	0,000024	6,331074717
5,1	141	0,0000255	6,684267769
5,4	140	0,000027	7,056131791
5,7	139	0,0000285	7,44761954
6,0	138	0,00003	7,859731195
6,3	137	0,0000315	8,293516667
6,6	137	0,000033	8,38921109
6,9	136	0,0000345	8,849888811



Slika 7. Grafički prikaz određivanja koncentracije fluorida metodom standardnog dodatka u medu od kadulje iz Zastrazišća s otoka Hvara ($c_s = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) sukcesivnim dodatkom standarda volumena 300 μL .

Nultočka iznosi $-3,1087 \cdot 10^{-6}$ prema jednadžbi (4)

$$c(F^-) = 3,1087 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

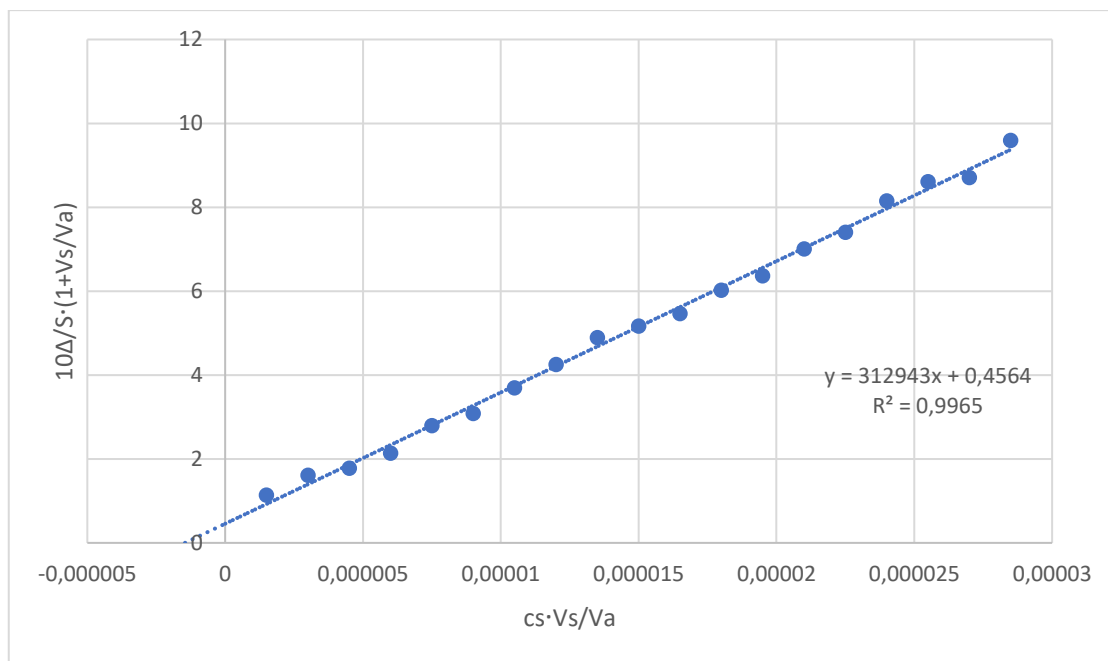
$$\gamma(F^-) = c(F^-) \cdot M(F^-) = 3,1087 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \cdot 18,99 \text{ g mol}^{-1} = 5,903 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$$

$$m(F^-) = \gamma(F^-) \cdot V(\text{aliquota}) = 5,903 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 2,952 \cdot 10^{-6} \text{ g}$$

$$\omega(F^-) = \frac{m(F^-)}{m(\text{meda})} = \frac{2,952 \times 10^{-6} \text{ g}}{21,1527 \text{ g}} \cdot \frac{10^6 \mu\text{g}}{10^{-3} \text{ kg}} = 139,55 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$$

Tablica 9. Rezultati mjerenja u medu od ružmarina s otoka Šćedra (uzorak 7) sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) volumena 300 μL .

$V(\text{NaF})/\text{mL}$	E/mV	x $c_s \cdot V_s/V_a$	y $10\Delta E/S \cdot (1+V_s/V_a)$
0,0	188	0	
0,3	185	0,0000015	1,134677417
0,6	177	0,000003	1,613113347
0,9	175	0,0000045	1,780810365
1,2	171	0,000006	2,138257263
1,5	165	0,0000075	2,792507536
1,8	163	0,000009	3,080906799
2,1	159	0,0000105	3,697088184
2,4	156	0,000012	4,252731865
2,7	153	0,0000135	4,890983047
3,0	152	0,000015	5,169693556
3,3	151	0,0000165	5,463331874
3,6	149	0,000018	6,020981261
3,9	148	0,0000195	6,360835458
4,2	146	0,000021	7,007799489
4,5	145	0,0000225	7,40099202
4,8	143	0,000024	8,151213378
5,1	142	0,0000255	8,605946905
5,4	142	0,000027	8,710051101
5,7	140	0,0000285	9,588756846



Slika 8. Grafički prikaz određivanja koncentracije fluorida metodom standardnog dodatka u medu od ružmarina s otoka Šćedra sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) volumena $300 \mu\text{L}$.

Nultočka iznosi $-1,4584 \cdot 10^{-6}$ prema jednadžbi (4)

$$c(F^-) = 1,4584 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\gamma(F^-) = c(F^-) \cdot M(F^-) = 1,4584 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \cdot 18,99 \text{ g mol}^{-1} = 2,769 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$$

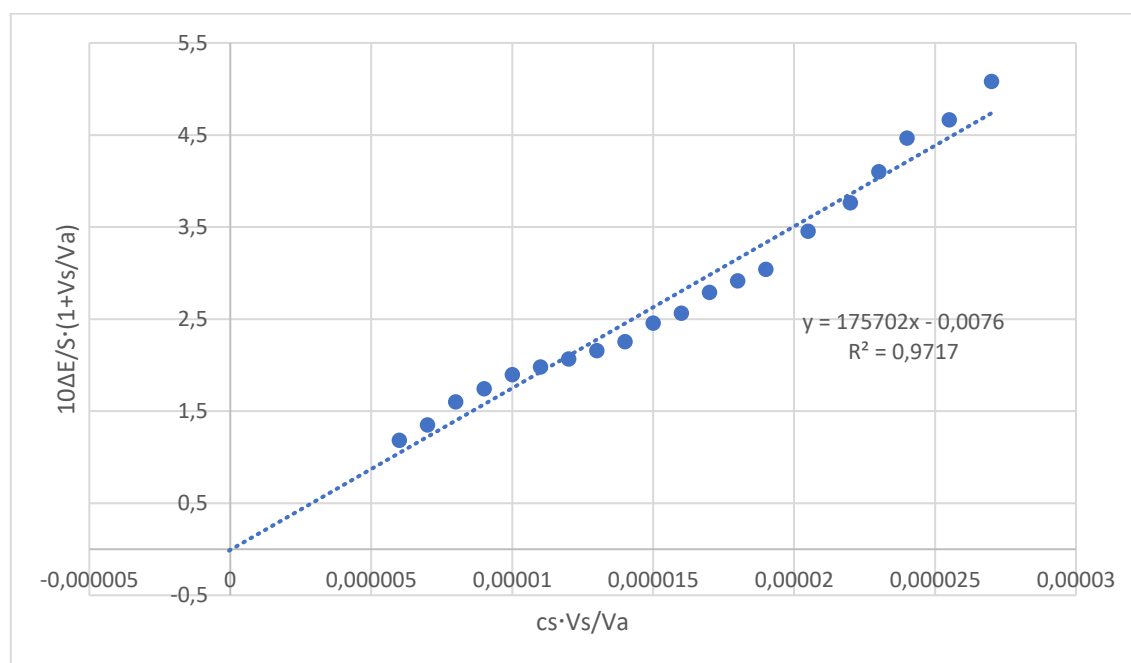
$$m(F^-) = \gamma(F^-) \cdot V(\text{aliquota}) = 2,769 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 1,385 \cdot 10^{-6} \text{ g}$$

$$\omega(F^-) = \frac{m(F^-)}{m(\text{meda})} = \frac{1,385 \times 10^{-6} \text{ g}}{20,1633 \text{ g}} \cdot \frac{10^6 \mu\text{g}}{10^{-3} \text{ kg}} = 68,67 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$$

Podaci o mjerenjima sedam uzoraka meda vršenih uz sukcesivni dodatak $20 \mu\text{L}$ otopine standarda koncentracije $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ u ispitivani alikvot prikazani su tablicama 10.-16., a grafički prikazi određivanja koncentracije fluorida primjenjenom metodom standardnog dodatka slikama 9.-15.

Tablica 10. Rezultati mjerenja u miješanom medu iz Milne s otoka Hvara (uzorak 1) sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) volumena $20 \mu\text{L}$.

$V(\text{NaF})/\text{mL}$	E/mV	$c_s \cdot V_s/V_a$	$10\Delta E/S \cdot (1+V_s/V_a)$
0	172	0	
0,12	168	0,000006	1,1834862
0,14	165	0,000007	1,3509324
0,16	161	0,000008	1,6003992
0,18	159	0,000009	1,7427736
0,20	157	0,00001	1,8978122
0,22	156	0,000011	1,9814095
0,24	155	0,000012	2,0686872
0,26	154	0,000013	2,1598072
0,28	153	0,000014	2,2549386
0,30	151	0,000015	2,4555277
0,32	150	0,000016	2,5636795
0,34	148	0,000017	2,7917273
0,36	147	0,000018	2,9146811
0,38	146	0,000019	3,0430471
0,41	143	2,05E-05	3,4562687
0,44	141	0,000022	3,7655457
0,46	139	0,000023	4,102489
0,48	137	0,000024	4,467389
0,51	136	2,55E-05	4,6641112
0,54	134	0,000027	5,0814331



Slika 9. Grafički prikaz određivanja koncentracije fluorida metodom standardnog dodatka u miješanom medu iz Milne s otoka Hvara sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) volumena $20 \mu\text{L}$.

Nultočka iznosi $4,3255 \cdot 10^{-8}$ prema jednadžbi (4)

$$c(F^-) = -4,3255 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

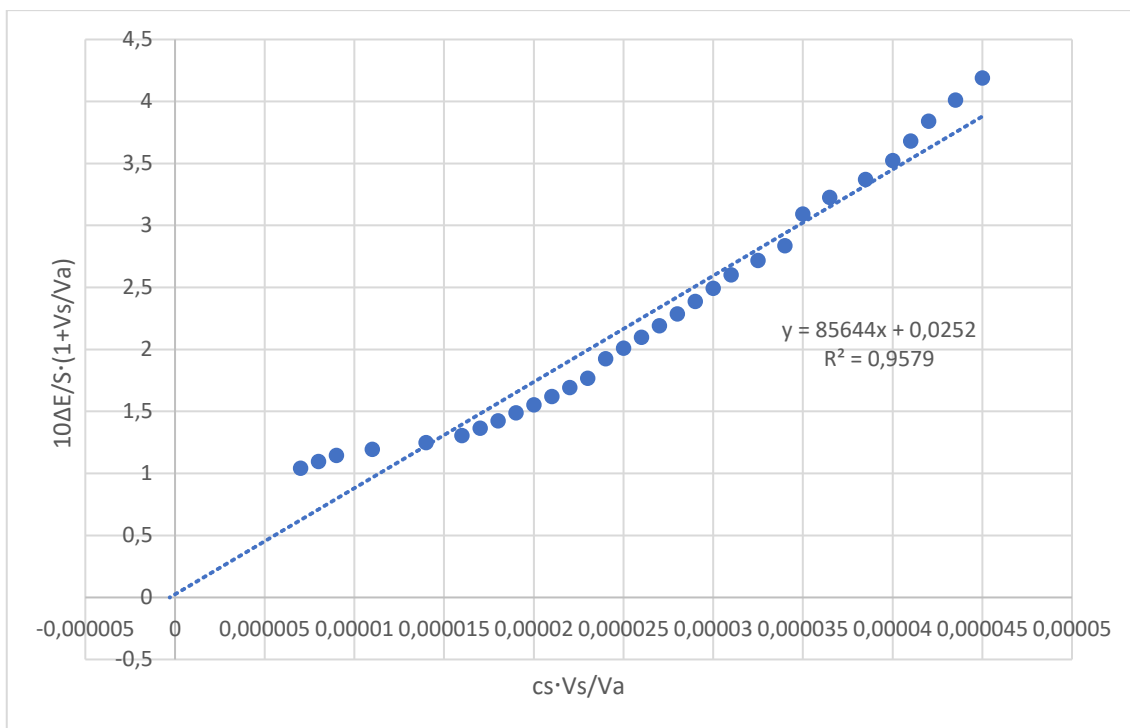
$$\gamma(F^-) = c(F^-) \cdot M(F^-) = -4,3255 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \cdot 18,99 \text{ g mol}^{-1} = -8,214 \cdot 10^{-7} \text{ g L}^{-1}$$

$$m(F^-) = \gamma(F^-) \cdot V(\text{aliquota}) = -8,214 \cdot 10^{-7} \text{ g L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = -4,107 \cdot 10^{-8} \text{ g}$$

$$\omega(F^-) = \frac{m(F^-)}{m(\text{meda})} = \frac{4,107 \cdot 10^{-8} \text{ g}}{20,1820 \text{ g}} \cdot \frac{10^6 \mu\text{g}}{10^{-3} \text{ kg}} = -2,035 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$$

Tablica 11. Rezultati mjerenja u medu od kadulje iz Vrisnika s otoka Hvara (uzorak 2) sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) volumena 20 μL .

$V(\text{NaF})/\text{mL}$	E/mV	$c_s \cdot V_s/V_a$	$10\Delta E/S \cdot (1+V_s/V_a)$
0,0	174	0	
0,14	173	0,000007	1,0430156
0,16	172	0,000008	1,095496712
0,18	171	0,000009	1,143754837
0,22	170	0,000011	1,194137623
0,28	169	0,000014	1,247972958
0,32	168	0,000016	1,305517742
0,34	167	0,000017	1,36436112
0,36	166	0,000018	1,424450571
0,38	165	0,000019	1,487185056
0,40	164	0,00002	1,552680942
0,42	163	0,000021	1,621059718
0,44	162	0,000022	1,692448212
0,46	161	0,000023	1,766978828
0,48	159	0,000024	1,924144534
0,50	158	0,000025	2,008874557
0,52	157	0,000026	2,097333679
0,54	156	0,000027	2,189685942
0,56	155	0,000028	2,286102596
0,58	154	0,000029	2,386762423
0,60	153	0,00003	2,491852064
0,62	152	0,000031	2,601566367
0,65	151	0,0000325	2,716108745
0,68	150	0,000034	2,837065436
0,70	148	0,000035	3,090874979
0,73	147	0,0000365	3,226948644
0,77	146	0,0000385	3,370635684
0,80	145	0,00004	3,522409247
0,82	144	0,000041	3,679234381
0,84	143	0,000042	3,841188756
0,87	142	0,0000435	4,010268419
0,90	141	0,000045	4,188793785



Slika 10. Grafički prikaz određivanja koncentracije fluorida metodom standardnog dodatka u medu od kadulje iz Vrisnika s otoka Hvara sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) volumena $20 \mu\text{L}$.

Nultočka iznosi $-2,942 \cdot 10^{-7}$ prema jednadžbi (4)

$$c(F^-) = 2,942 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

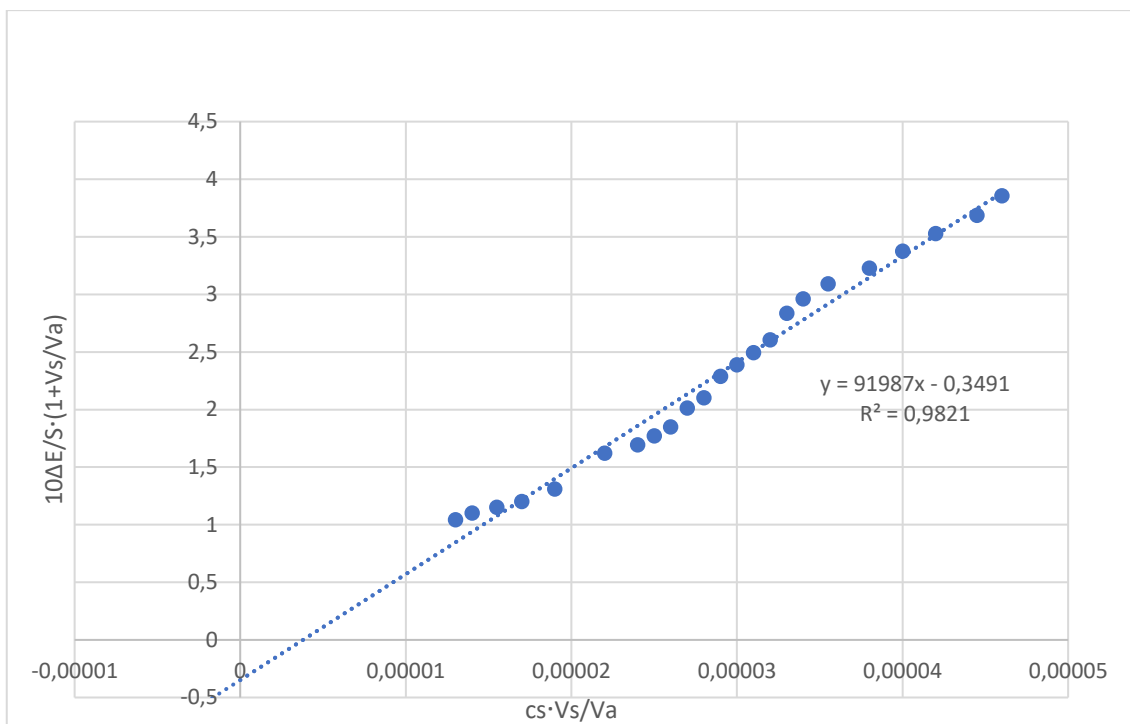
$$\gamma(F^-) = c(F^-) \cdot M(F^-) = 2,942 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \cdot 18,99 \text{ g mol}^{-1} = 5,588 \cdot 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$$

$$m(F^-) = \gamma(F^-) \cdot V(\text{aliquota}) = 5,588 \cdot 10^{-6} \text{ g L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 2,794 \cdot 10^{-7} \text{ g}$$

$$\omega(F^-) = \frac{m(F^-)}{m(\text{meda})} = \frac{2,794 \times 10^{-7} \text{ g}}{20,6527 \text{ g}} \cdot \frac{10^6 \mu\text{g}}{10^{-3} \text{ kg}} = 13,53 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$$

Tablica 12. Rezultati mjerenja u miješanom medu iz Ivan Dolca s otoka Hvara (uzorak 3) sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) volumena 20 μL .

$V(\text{NaF})/\text{mL}$	E/mV	$c_s \cdot V_s/V_a$	$10 \Delta E/S \cdot (1 + V_s/V_a)$
0,0	170	0	
0,26	169	0,000013	1,043016
0,28	168	0,000014	1,102024
0,31	167	0,0000155	1,150563
0,34	166	0,000017	1,20183
0,38	164	0,000019	1,30938
0,44	159	0,000022	1,61947
0,48	158	0,000024	1,694106
0,50	157	0,000025	1,770437
0,52	156	0,000026	1,848396
0,54	154	0,000027	2,012798
0,56	153	0,000028	2,101426
0,58	151	0,000029	2,288329
0,60	150	0,00003	2,389084
0,62	149	0,000031	2,494274
0,64	148	0,000032	2,604092
0,66	146	0,000033	2,835692
0,68	145	0,000034	2,960536
0,71	144	0,0000355	3,090875
0,76	143	0,000038	3,228508
0,80	142	0,00004	3,375514
0,84	141	0,000042	3,527497
0,89	140	0,0000445	3,68631
0,92	139	0,000046	3,854103



Slika 11. Grafički prikaz određivanja koncentracije fluorida metodom standardnog dodatka u miješanom medu iz Ivan Dolca s otoka Hvara sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) volumena $20 \mu\text{L}$.

Nultočka iznosi $3,795 \cdot 10^{-6}$ prema jednadžbi (4)

$$c(F^-) = -3,795 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

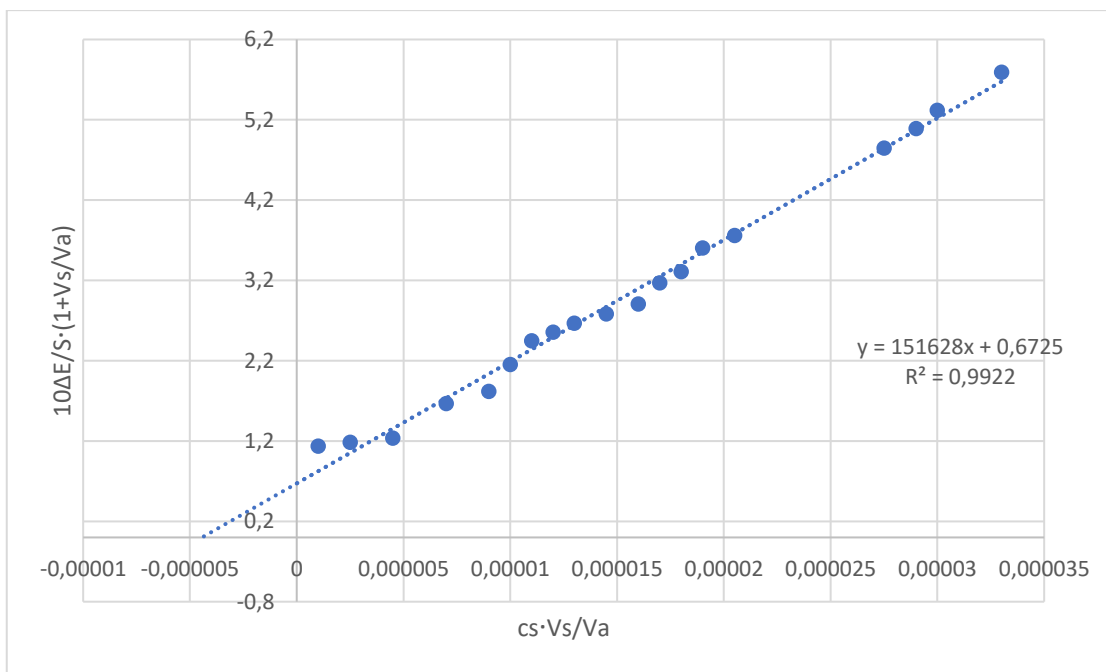
$$\gamma(F^-) = c(F^-) \cdot M(F^-) = -3,795 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \cdot 18,99 \text{ g mol}^{-1} = -7,207 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$$

$$m(F^-) = \gamma(F^-) \cdot V(\text{aliquota}) = -7,207 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = -3,603 \cdot 10^{-6} \text{ g}$$

$$\omega(F^-) = \frac{m(F^-)}{m(\text{meda})} = \frac{3,603 \times 10^{-6} \text{ g}}{21,4996 \text{ g}} \cdot \frac{10^6 \mu\text{g}}{10^{-3} \text{ kg}} = -167,60 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$$

Tablica 13. Rezultati mjerenja u miješanom medu između Svirča i Vrbanja s otoka Hvara (uzorak 4) sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) volumena 20 μL .

$V(\text{NaF})/\text{mL}$	E/mV	$c_s \cdot V_s/V_a$	$10 \Delta E/S \cdot (1+V_s/V_a)$
0,0	175	0	
0,02	172	0,000001	1,134677
0,05	171	0,0000025	1,18467
0,09	170	0,0000045	1,237481
0,14	163	0,000007	1,665097
0,18	161	0,000009	1,815937
0,20	157	0,00001	2,153405
0,22	154	0,000011	2,445841
0,24	153	0,000012	2,553576
0,26	152	0,000013	2,666054
0,29	151	0,0000145	2,783484
0,32	150	0,000016	2,907516
0,34	148	0,000017	3,16771
0,36	147	0,000018	3,307223
0,38	145	0,000019	3,601404
0,41	144	0,0000205	3,760011
0,55	138	0,0000275	4,848113
0,58	137	0,000029	5,091343
0,60	136	0,00003	5,318103
0,66	134	0,000033	5,791088



Slika 12. Grafički prikaz određivanja koncentracije fluorida metodom standardnog dodatka u miješanom medu između Svirča i Vrbanja s otoka Hvara sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) volumena $20 \mu\text{L}$.

Nultočka iznosi $-4,435 \cdot 10^{-6}$ prema jednadžbi (4)

$$c(F^-) = 4,435 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

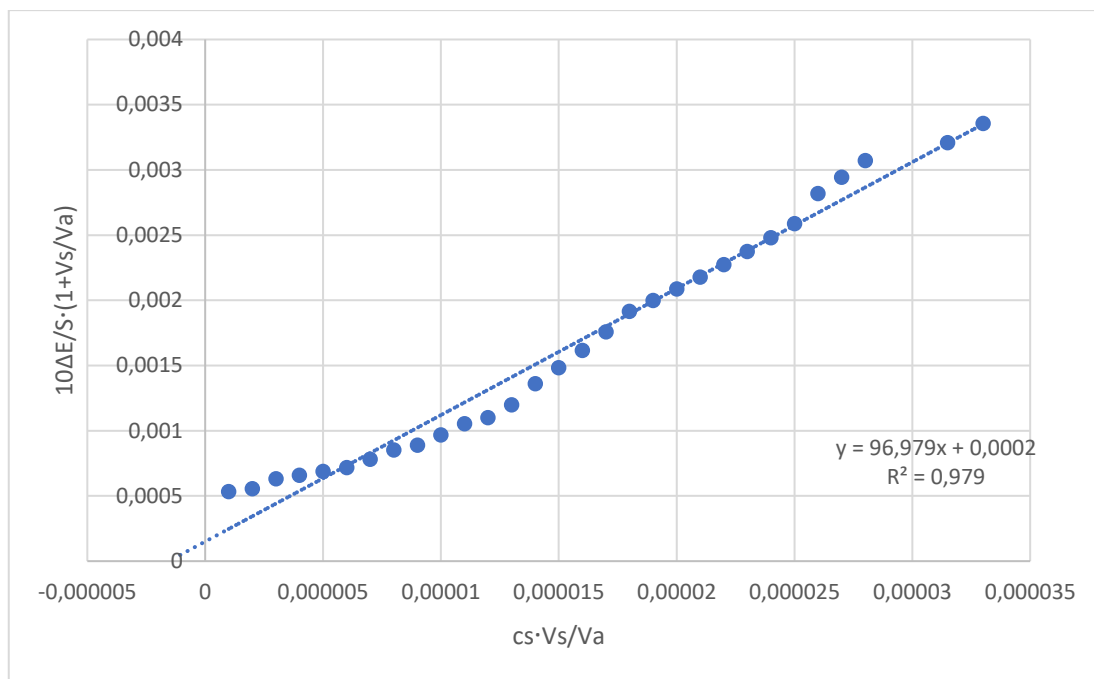
$$\gamma(F^-) = c(F^-) \cdot M(F^-) = 4,435 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \cdot 18,99 \text{ g mol}^{-1} = 8,422 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$$

$$m(F^-) = \gamma(F^-) \cdot V(\text{aliquota}) = 8,422 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 4,211 \cdot 10^{-6} \text{ g}$$

$$\omega(F^-) = \frac{m(F^-)}{m(\text{meda})} = \frac{4,211 \times 10^{-6} \text{ g}}{22,8256 \text{ g}} \cdot \frac{10^6 \mu\text{g}}{10^{-3} \text{ kg}} = 184,49 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$$

Tablica 14. Rezultati mjerenja u medu od vrijeska iz Zastrazišća s otoka Hvara (uzorak 5) sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) volumena 20 μL .

$V(\text{NaF})/\text{mL}$	E/mV	$c_s \cdot V_s/V_a$	$10\Delta E/S \cdot (1+V_s/V_a)$
0,02	179	0,000001	0,000532042
0,04	178	0,000002	0,000555483
0,06	175	0,000003	0,000630924
0,08	174	0,000004	0,00065872
0,10	173	0,000005	0,000687741
0,12	172	0,000006	0,000718039
0,14	170	0,000007	0,000781918
0,16	168	0,000008	0,00085148
0,18	167	0,000009	0,000888989
0,20	165	0,00001	0,000968074
0,22	163	0,000011	0,001054194
0,24	162	0,000012	0,001100629
0,26	160	0,000013	0,001198538
0,28	157	0,000014	0,001361298
0,30	155	0,000015	0,001482393
0,32	153	0,000016	0,001614258
0,34	151	0,000017	0,001757852
0,36	149	0,000018	0,001914217
0,38	148	0,000019	0,001998521
0,40	147	0,00002	0,002086537
0,42	146	0,000021	0,002178426
0,44	145	0,000022	0,00227436
0,46	144	0,000023	0,002374516
0,48	143	0,000024	0,002479081
0,50	142	0,000025	0,002588248
0,52	140	0,000026	0,002818456
0,54	139	0,000027	0,002942562
0,56	138	0,000028	0,003072129
0,63	137	0,0000315	0,003207399
0,66	136	0,000033	0,003356757



Slika 13. Grafički prikaz određivanja koncentracije fluorida metodom standardnog dodatka u medu od vrijeska iz Zastrazišća s otoka Hvara sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) volumena $20 \mu\text{L}$.

Nultočka iznosi $-2,062 \cdot 10^{-6}$ prema jednadžbi (4)

$$c(F^-) = 2,062 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

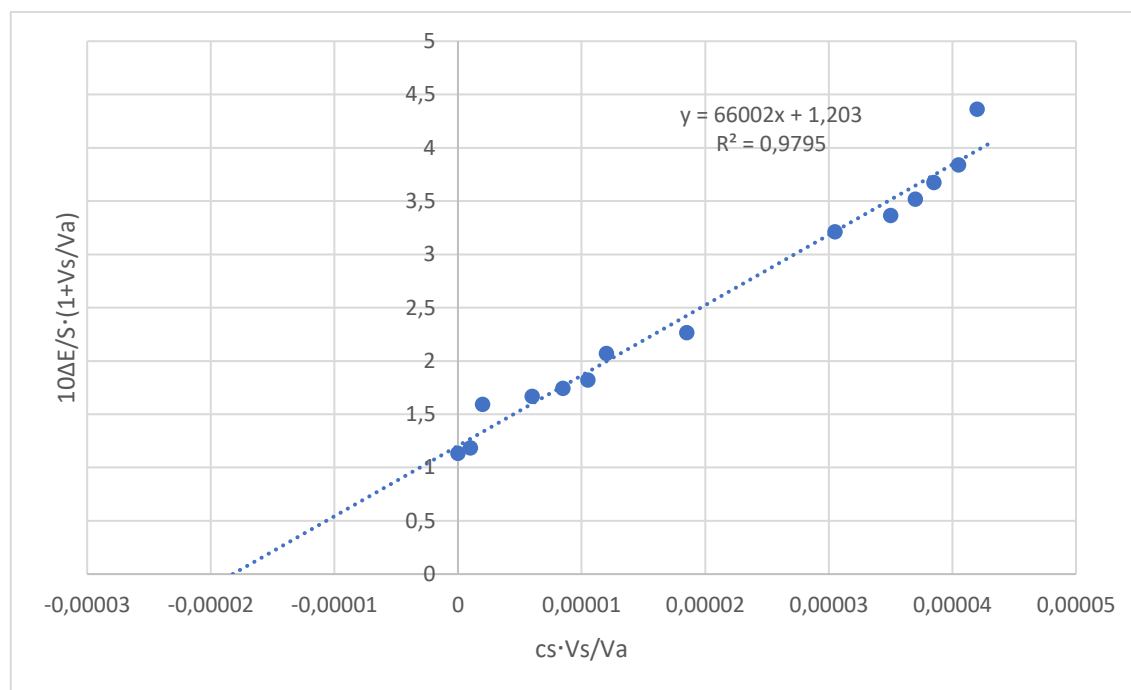
$$\gamma(F^-) = c(F^-) \cdot M(F^-) = 2,062 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \cdot 18,99 \text{ g mol}^{-1} = 3,916 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$$

$$m(F^-) = \gamma(F^-) \cdot V(\text{aliquota}) = 3,916 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 1,958 \cdot 10^{-6} \text{ g}$$

$$\omega(F^-) = \frac{m(F^-)}{m(\text{meda})} = \frac{1,958 \times 10^{-6} \text{ g}}{21,3874 \text{ g}} \cdot \frac{10^6 \mu\text{g}}{10^{-3} \text{ kg}} = 91,55 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$$

Tablica 15. Rezultati mjerenja u medu od kadulje iz Zastrazišća s otoka Hvara (uzorak 6) sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) volumena 20 μL .

$V(\text{NaF})/\text{mL}$	E/mV	x $c_s \cdot V_s/V_a$	y $10\Delta E/S \cdot (1+V_s/V_a)$
0,0	183	0	
0,02	180	0,000001	1,134677417
0,04	179	0,000002	1,184669733
0,12	172	0,000006	1,592452782
0,17	171	0,0000085	1,667583644
0,21	170	0,0000105	1,74363811
0,24	169	0,000012	1,822248376
0,37	166	0,0000185	2,07073335
0,42	164	0,000021	2,267181591
0,61	157	0,0000305	2,989240792
0,70	156	0,000035	3,212918433
0,74	155	0,000037	3,365757775
0,77	154	0,0000385	3,517321511
0,81	153	0,0000405	3,673927793
0,84	152	0,000042	3,839343805
0,86	149	0,000043	4,362696987



Slika 14. Grafički prikaz određivanja koncentracije fluorida metodom standardnog dodatka u medu od kadulje iz Zastrazišća s otoka Hvara sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) volumena 20 μL .

Nultočka iznosi $-1,823 \cdot 10^{-5}$ prema jednadžbi (4)

$$c(F^-) = 1,823 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

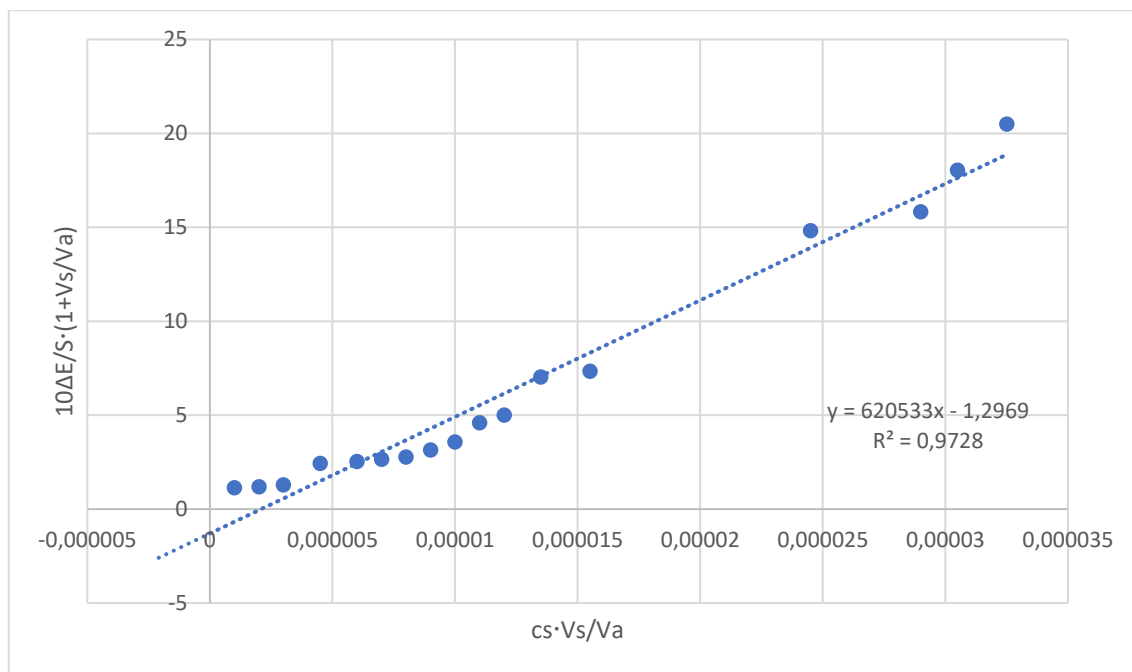
$$\gamma(F^-) = c(F^-) \cdot M(F^-) = 1,823 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \cdot 18,99 \text{ g mol}^{-1} = 3,461 \cdot 10^{-4} \text{ g L}^{-1}$$

$$m(F^-) = \gamma(F^-) \cdot V(\text{aliquota}) = 3,461 \cdot 10^{-4} \text{ g L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 1,731 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

$$\omega(F^-) = \frac{m(F^-)}{m(\text{meda})} = \frac{1,731 \times 10^{-5} \text{ g}}{21,1527 \text{ g}} \cdot \frac{10^6 \mu\text{g}}{10^{-3} \text{ kg}} = 818,335 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$$

Tablica 16. Rezultati mjerenja u medu od ružmarina s otoka Šćedra (uzorak 7) sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) volumena 20 μL .

$V(\text{NaF})/\text{mL}$	E/mV	x $c_s \cdot V_s/V_a$	y $10 \Delta E/S \cdot (1 + V_s/V_a)$
0,0	200	0	
0,02	197	0,000001	1,134677417
0,04	196	0,000002	1,184669733
0,06	194	0,000003	1,290067827
0,09	179	0,0000045	2,428889816
0,12	178	0,000006	2,537158656
0,14	177	0,000007	2,650247718
0,16	176	0,000008	2,766997476
0,18	173	0,000009	3,142767375
0,20	170	0,00001	3,569564894
0,22	164	0,000011	4,600344046
0,24	162	0,000012	5,009584447
0,27	154	0,0000135	7,023563119
0,31	153	0,0000155	7,336544128
0,49	136	0,0000245	14,81192303
0,58	135	0,000029	15,82756891
0,61	132	0,0000305	18,0380687
0,65	129	0,0000325	20,49722505



Slika 15. Grafički prikaz određivanja koncentracije fluorida metodom standardnog dodatka u medu od ružmarina s otoka Šćedra sukcesivnim dodatkom standarda ($c_s = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) volumena $20 \mu\text{L}$.

Nultočka iznosi $2,090 \cdot 10^{-6}$ prema jednadžbi (4).

$$c(F^-) = -2,090 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\gamma(F^-) = c(F^-) \cdot M(F^-) = -2,090 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \cdot 18,99 \text{ g mol}^{-1} = -3,969 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$$

$$m(F^-) = \gamma(F^-) \cdot V(\text{aliquota}) = -3,969 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = -1,984 \cdot 10^{-6} \text{ g}$$

$$\omega(F^-) = \frac{m(F^-)}{m(\text{meda})} = \frac{1,984 \times 10^{-6} \text{ g}}{20,1633 \text{ g}} \cdot \frac{10^6 \mu\text{g}}{10^{-3} \text{ kg}} = -98,397 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$$

Sumirani podatci masene koncentracije fluorida u ispitivanom alikvotu, mase fluorida te masenog udjela fluorida po kilogramu meda su prikazani u Tablicama 17. i 18. Kod uzoraka u koje je dodavano $300 \mu\text{L}$ standarda, najveću koncentraciju je imao miješani med iz Milne, dok kod uzoraka u koje je dodavano $20 \mu\text{L}$ standarda najveću koncentraciju je imao med od kadulje iz Zastrazišća.

Tablica 17. Izračunati podatci na temelju nultočke za uzorke u koje je dodavano 300 μL standarda.

Uzorak	$c(\text{F}^-)/\text{mol L}^{-1}$	$\gamma(\text{F}^-)/\text{g L}^{-1}$	$m(\text{F}^-)/\text{g}$	$\omega(\text{F}^-)/\mu\text{g kg}^{-1}$
1	$6,8953 \cdot 10^{-6}$	$1,309 \cdot 10^{-4}$	$6,54 \cdot 10^{-6}$	324,40
2	$4,1362 \cdot 10^{-6}$	$7,855 \cdot 10^{-5}$	$3,927 \cdot 10^{-6}$	190,15
3	$4,4425 \cdot 10^{-6}$	$8,436 \cdot 10^{-5}$	$4,218 \cdot 10^{-6}$	196,19
4	$6,7692 \cdot 10^{-6}$	$1,285 \cdot 10^{-4}$	$6,427 \cdot 10^{-6}$	281,58
5	$3,5298 \cdot 10^{-6}$	$6,703 \cdot 10^{-5}$	$3,351 \cdot 10^{-6}$	156,70
6	$3,1087 \cdot 10^{-6}$	$5,903 \cdot 10^{-5}$	$2,952 \cdot 10^{-6}$	139,55
7	$1,4584 \cdot 10^{-6}$	$2,769 \cdot 10^{-5}$	$1,385 \cdot 10^{-6}$	68,67

Tablica 18. Izračunati podatci na temelju nultočke za uzorake kojima je dodano 20 μL standarda.

Uzorak	$c(\text{F}^-)/\text{mol L}^{-1}$	$\gamma(\text{F}^-)/\text{g L}^{-1}$	$m(\text{F}^-)/\text{g}$	$\omega(\text{F}^-)/\mu\text{g kg}^{-1}$
1	$-4,3255 \cdot 10^{-8}$	$-8,214 \cdot 10^{-7}$	$-4,107 \cdot 10^{-8}$	-2,03
2	$2,942 \cdot 10^{-7}$	$5,588 \cdot 10^{-6}$	$2,794 \cdot 10^{-7}$	13,53
3	$-3,795 \cdot 10^{-6}$	$-7,207 \cdot 10^{-5}$	$-3,603 \cdot 10^{-6}$	-167,58
4	$4,435 \cdot 10^{-6}$	$8,422 \cdot 10^{-5}$	$4,211 \cdot 10^{-6}$	184,49
5	$2,062 \cdot 10^{-6}$	$3,916 \cdot 10^{-5}$	$1,958 \cdot 10^{-6}$	91,55
6	$1,823 \cdot 10^{-5}$	$3,461 \cdot 10^{-4}$	$1,731 \cdot 10^{-5}$	818,15
7	$-2,090 \cdot 10^{-6}$	$-3,969 \cdot 10^{-5}$	$-1,984 \cdot 10^{-6}$	-98,40

Iz obrađenih rezultata eksperimentalnih mjerenja može se zaključiti da rezultati udjela fluorida u ispitivanim uzorcima meda dobiveni predloženom metodom standardnog dodatka uz sukcesivni dodatak od po 20 μL standardne otopine koncentracije $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Tablica 18.) nisu relevantni s obzirom na negativne vrijednosti nekih udjela fluorida u medu kao i analitički neprihvatljive vrijednosti koeficijenta regresije pravca, pa kao takvi uzeti u obzir.

Od sedam uzoraka meda prikupljenim na geografskom području otoka Hvara uključujući otok Šćedro, miješani medovi (uzorak 1, 3 i 4) su pokazali različite koncentracije fluorida u rasponu od 196,19 do 324,40 μg po kilogramu meda. Isto tako uzorci meda od kadulje (uzorak 2 i 6) uzeti sa različitih lokacija na otoku Hvaru pokazali su koncentracije 190,15 i 139,55 μg po kilogramu meda.

Uspoređujući koncentracije različitih vrsta meda, med od vrijesaka (uzorak 5) i med od kadulje (uzorak 6) čiji su uzorci uzeti na istoj lokaciji na otoku Hvaru- Zastrazišće, određene su koncentracije od 156,70 i 139,55 μg po kilogramu meda. Iz dobivenih podataka nameće se zaključak da je koncentracija fluorida po kilogramu meda vezana za lokaciju, a ne samo za geografsko područje i vezana je koliko biljke od kojih potječe med sadrže apsorbiranog fluorida.

Eksperimentalni dio ovog rada je pokazao da su koncentracije fluorida najniže u medu od ružmarina s otoka Šćedra (uzorak 7), a najviše koncentracije fluorida u miješanom medu iz Milne (uzorak 1). Uspoređujući koncentracije medova analiziranih u ovom radu (Tablica 17.) sa prethodno navedenim radovima iz Finske¹¹, Italije⁴, SAD-a¹⁰ i Poljske¹⁷ vidljivo je da su koncentracije fluorida bile unutar raspona određenim tim istraživanjima. Najmanji koncentracijski raspon su imali medovi iz Poljske (od 19 do 384 μg fluorida po kilogramu meda) i Italije (od 25 do 363 μg fluorida po kilogramu meda) i oni su ujedno bili najbliži rezultatima dobivenim u ovom radu. Med iz Finske je imao raspon koncentracija fluorida od 25 do 550 μg fluorida po kilogramu meda, a med iz SAD-a je imao raspon koncentracija od 0,3 do 1,2 ppm. To su znatno veći rasponi pa uspoređujući te podatke s podacima iz ovog rada vidljivo je da koncentracije fluorida u ovom radu leže u nižem dijelu koncentracijskog raspona. Uspoređujući podatke iz Tablice 17. sa podacima službenih ispitivanja Europske agencije za sigurnost hrane¹⁵, čiji podatci govore da adekvatan dnevni unos fluorida iznosi 0,05 mg/ kg tjelesne mase, može se zaključiti da su koncentracije fluorida ispitivanih uzoraka u granicama dopuštenoga.

4. ZAKLJUČAK

Analizirano je sedam uzoraka meda. Metodom standardnog dodatka utvrđeno je da se količina fluorida u uzorcima kretala od 68,67 do 324,4 μg fluorida/kg meda (uz dodatak od 300 μL standardne otopine koncentracije $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Rezultati udjela fluorida u ispitivanim uzorcima meda dobiveni predloženom metodom standardnog dodatka uz dodatak od po 20 μL standardne otopine koncentracije $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nisu relevantni pa kao takvi ni uzeti u obzir. Uspoređujući istraživanja iz Finske¹¹, Poljske¹⁷, Italije⁴ i SAD-a¹⁰ s provedenim istraživanjem u ovom radu, vidljivo je da koncentracije fluorida u medu otprilike odgovaraju količinama koje su utvrđene prethodnim istraživanjima. Inače koncentracije fluorida u medu su vrlo male (ispod 1000 μL fluorida po kilogramu meda), i ovise o vrsti meda i geografskoj lokaciji. Ovakve koncentracije fluorida u medu nisu štetne za ljudsko zdravlje.

5. LITERATURA

1. Pravilnik o medu, Narodne novine (53/2015)
2. *J.W. White jr., L.W. Doner*- Honey compstion and properties, Beekeeping in the United States US Department of Agriculture, Science and Education Administration- 1980.
3. *M. Buljac , M. Bralić , I. Vrca , M. Kolar i J. Radić*, Potentiometric Determination of Free Fluoride Content in Wines from Dalmatia Region (Croatia)-A Comparative Study of Direct Potentiometry and Standard Addition Method, *Chemistry* **5** (1) (2023) 31-40 <https://doi.org/10.3390/chemistry5010003>.
4. *N. Spano, V. Guccini, M. Ciulu, I. Floris, V. M. Nurchi, A. Panzanelli, M. I. Pilo, G. Sanna*, Free fluoride determination in honey by ion-specific electrode potentiometry: Method assessment, validation and application to real unifloral samples, *Arab. J. Chem.*, **11** (4) (2018) 492-500 <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.010>
5. *J. Han, L. Kiss, H. Mei, A. M. Remete, M. Ponikvar- Svet, D. M. Sedgwick, R.Roman, S. Fustero, H. Moriwaki, V. A. Soloshonok*, Chemical Aspects of Human and Environmental Overload with Fluorine, *Chem. Rev.* **121** (8) (2021) 4678–4742 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.0c01263>.
6. *S. Guth, S. Hüser, A. Roth, G. Degen, P. Diel, K.Edlund, G. Eisenbrand, K.-H-Engel, B. Epe, T. Grune, V. Heinz, T. Henle, H.-U. Humpf, H. Jäger, H.-J. Joost, S.E. Kulling, A. Lampen, A. Mally, R. Marchan, D. Marko, E. Mühle, M.A. Nitsche, E. Röhrdanz, R. Stadler, C. van Thiel, S. Vieths, R.F. Vogel, E. Wascher, C. Watzl, U. Nöthlings, J.G. Hegenstler* - Toxicity of fluoride: critical evaluation of evidence for human developmental neurotoxicity in epidemiological studies, animal experiments and in vitro analyses, *Arch. of Toxicol.* **97** (2020) 1375-1415 <https://doi.org/10.1007/s00204-020-02725-2>.
7. <https://www.ift.org/news-and-publications/food-technology-magazine/issues/2017/june/columns/processing-how-honey-is-processed>, pristupljeno 5.7.2023.
8. *B.F. Detroy*- Honey removal processing and packaging, Beekeeping in the United States, US Department of Agriculture, Science and Education Administration- 1980.
9. *S. Yanniotis* - Effect of moisture content on the viscosity of honey at different temperatures, *J. of Food Eng.* **72** (4) (2006) 372-377 <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.12.017>.

10. D. F. Mayer, J. D. Lunden i L. H. Weinstein, Evaluation of fluoride levels and effects on honeybees, *Fluoride* **21** (3) (1986) 113-120
https://www.fluorideresearch.online/213/files/FJ1988_v21_n3_p113-120.pdf
11. S. Laurema, A-L. Varis, The fluoride content of Finnish honey, *A. F. Sci.*, **59** (5) (1987) 379-385 <https://doi.org/10.23986/afsci.72271>
12. I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Media Print-Tiskara Hrastić, Zagreb (2010), str. 211
13. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis_\(LibreTexts\)/23%3A_Potentiometry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis_(LibreTexts)/23%3A_Potentiometry), pristupljeno 2.7. 2023.
14. M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija*, Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije, Zagreb 2000.
15. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2013.3332>, pristupljeno 27.7. 2023.
16. [Review of the existing maximum residue levels for sulfuryl fluoride according to Article 12 of Regulation \(EC\) No 396/2005 - - 2021 - EFSA Journal - Wiley Online Library](https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/22239201), pristupljeno 27.7. 2023.
17. K. Janda, K. Jakubczyk, D. Styburski, B. Bosiacka, I. Gutowska, D. Chlubek, The influence of temperature on the content of fluoride in different types of honey, *Fluoride* **52** (3) (2019) 330-336
<https://www.fluorideresearch.online/epub/files/038.pdf>.
18. J. Radić, M. Buljac, B. Genorio, E. Gričar, M. Kolar, A Novel Reduced Graphene Oxide Modified Carbon Paste Electrode for Potentiometric Determination of Trihexyphenidyl Hydrochloride in Pharmaceutical and Biological Matrices, *Sensors* **21** (9) (2021) 2955 <https://doi.org/10.3390/s22239201>
19. J. Radić, D. Perović, E. Gričar, M. Kolar, Potentiometric Determination of Maprotiline Hydrochloride in Pharmaceutical and Biological Matrices Using a Novel Modified Carbon Paste Electrode, *Sensors* **22** (23) (2022) 9201
<https://doi.org/10.3390/s22239201>