

# Elektrokemijski senzorji Cu/ESO za sprotno spremljanje nitratov in nitritov v hidroponskih sistemih: pregled stanja in razvojnih izzivov

Urša Tiringer<sup>1\*</sup>, Martin Rozman<sup>1</sup>, Miha Lukšič<sup>1</sup>

Univerza v Ljubljani, <sup>1</sup>Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Večna pot 113, 1000 Ljubljana, Slovenija  
E-pošta: [ursa.tiringer@fkkt.uni-lj.si](mailto:ursa.tiringer@fkkt.uni-lj.si)

**Povzetek.** Zaprti hidroponski sistemi omogočajo visoko učinkovitost rabe vode in gnojil, vendar njihovo upravljanje še vedno večinoma temelji na meritvah pH in električne prevodnosti. Tak pristop ne omogoča neposrednega spremljanja nitratov ( $\text{NO}_3^-$ ) in nitritov ( $\text{NO}_2^-$ ), ki sta ključna parametra za rast rastlin, stabilnost hranilne raztopine in okoljsko varnost sistema. Članek kritično obravnava elektrokemijske pristope za detekcijo  $\text{NO}_3^-$  in  $\text{NO}_2^-$  s poudarkom na z bakrom modificiranih elektrodah iz steklastega ogljika (Cu/ESO; v angleški literaturi Cu/GCE). Primerjamo klasične referenčne metode in elektrokemijske alternative ter analiziramo mehanizme elektrodepozicije Cu, nastanek nanostruktur, pH-odvisnost redukcijskih poti in vpliv morfologije na analitski odziv. Izpostavimo razliko med rezultati, doseženimi v poenostavljenih laboratorijskih medijih, in zahtevnejšo uporabo v realnih hidroponskih raztopinah. Cu-nanostrukture znižajo prenapetost redukcije nitrata in nitrita ter izboljšajo občutljivost voltametričnih metod. Elektrokemijska impedančna spektroskopija (EIS) je predvsem komplementarna tehnika za spremljanje stanja elektrode in medfaznih procesov, medtem ko neposredna kvantifikacija  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  v večionskih hidroponskih matricah še ni zadostno validirana. Za prehod senzorjev Cu/ESO v realne hidroponske sisteme bodo ključni validacija v dejanskih hranilnih raztopinah, standardizirano poročanje merilnih pogojev, kompenzacija vplivov pH, temperature, kisika in interferentov ter primerjava z referenčnimi metodami, kot je ionska kromatografija.

**Ključne besede:** hidroponski sistem, nitrat, nitrit, Cu/ESO, elektrokemijska impedančna spektroskopija

## Cu/GCE Electrochemical Sensors for Online Monitoring of Nitrate and Nitrite in Hydroponic Systems: Current Status and Development Challenges

Closed-loop hydroponic systems enable efficient use of water and fertilizers, but routine monitoring of nutrient solutions is still largely based on pH and electrical conductivity measurements. Such parameters do not provide direct information on nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) and nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ), which are important indicators of plant nutrition and nutrient solution stability.

This review evaluates electrochemical approaches for nitrate and nitrite monitoring, with particular emphasis on copper-modified glassy carbon electrodes (Cu/GCE). Conventional analytical methods are compared with electrochemical alternatives suitable for online applications. The review discusses copper electrodeposition, the formation of Cu nanostructures, electrochemical reduction mechanisms, voltammetric detection methods, and the role of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Particular attention is given to the influence of electrode morphology, pH, dissolved oxygen, and matrix composition on sensor performance.

Copper nanostructures improve the electrochemical response towards nitrate and nitrite and represent a promising basis for sensor development. EIS is particularly useful for

monitoring electrode condition and interfacial processes, although its direct application for selective nitrate and nitrite quantification in complex hydroponic matrices remains insufficiently validated.

The review highlights that most published Cu-based sensors have been evaluated in simplified laboratory media, whereas validation in real hydroponic nutrient solutions is still limited. Future research should therefore focus on long-term stability, interference effects, standardized testing protocols, and validation under realistic operating conditions. Cu/GCE sensors offer a favourable compromise between analytical performance, reproducibility, regenerability, and suitability for integration into online hydroponic monitoring systems. Their successful implementation will depend not only on advances in electrode materials but also on robust validation and integration with modern monitoring and control systems.

**Keywords:** hydroponics, nitrate, nitrite, Cu/GCE, electrochemical impedance spectroscopy

## 1 UVOD

Hidroponski sistemi postajajo pomemben del sodobnega preciznega kmetijstva, saj omogočajo natančno upravljanje hranil, učinkovito rabo vode ter visoko stopnjo avtomatizacije. Ključni element takšnih sistemov

Prejet: 18. junij, 2026

Odobren: 7. september, 2026



Avtorske pravice: © 2026  
Creative Commons Attribution 4.0  
International License

je zanesljivo spremljanje kemijske sestave hranilne raztopine v realnem času. Med najpomembnejše parametre sodita nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) in nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ), katerih koncentracija neposredno vpliva na rast rastlin, stabilnost hranilne raztopine in okoljsko varnost sistema. Razvoj miniaturiziranih elektrokemijskih senzorjev je zato pomembno raziskovalno področje na presečišču elektrokemije, senzorike, merilnih sistemov in digitalnega kmetijstva [3–5].

V večini komercialnih hidroponskih receptur je nitrat glavna dušikova oblika, medtem ko je nitrit praviloma nezaželen intermediat. V dobro vodenih sistemih ostaja njegova koncentracija nizka in prehodna, vendar se lahko zaradi mikrobne aktivnosti, neravnovesja med  $\text{NH}_4^+$  in  $\text{NO}_3^-$ , lokalnega pomanjkanja kisika ali kontaminacije sistema hitro pojavi kot fitotoksičen in analitsko moteč člen dušikovega cikla [6, 7]. Prav zato spremljanje obeh vrst ni pomembno le za prehrano rastlin, temveč tudi za zgodnje zaznavanje procesnih odstopanj v zaprtem hidroponskem krogu.

Kljub temu je v praksi nadzor hranilne raztopine še vedno pogosto reduciran na pH in električno prevodnost (EC), ki odražata skupno ionsko stanje, ne pa koncentracije posameznih analitov [1, 2]. Zanimiv kontrast ponuja nedavno poročilo o skoraj realnočasovnem optičnem spremljanju nitrata v zaprtih hidroponskih sistemih, kjer je avtomatsko vzorčenje omogočilo uspešno vodenje dušika [2]. Takšni pristopi potrjujejo, da je ionsko-specifičen nadzor izvedljiv; elektrokemijski senzorji pa so privlačna alternativa zaradi miniaturizacije, nizke porabe energije, enostavne integracije v tokovne celice in potencialno nižjih stroškov [1, 10, 11].

Namen tega preglednega članka je trojen: (i) kritično primerjati klasične in elektrokemijske pristope za določanje  $\text{NO}_3^-$  in  $\text{NO}_2^-$ , (ii) analizirati prednosti in omejitve Cu-modificiranih elektrod iz steklastega ogljika (Cu/ESO) za uporabo v hidroponskih sistemih ter (iii) opredeliti ključne raziskovalne vrzeli, ki še preprečujejo zanesljivo dolgoročno uporabo teh senzorjev v realnih hranilnih raztopinah. Poseben poudarek je namenjen razlikam med rezultati, pridobljenimi v poenostavljenih laboratorijskih medijih, in zahtevami dejanskih recirkulacijskih hidroponskih sistemov.

## 2 NITRAT IN NITRIT V HIDROPONSKIH SISTEMIH TER NJUN OKOLJSKI POMEN

V hidroponskih sistemih tla nadomesti hranilna raztopina, rastline pa so bodisi neposredno v raztopini bodisi podprte z inertnim substratom, kot so kamena volna, kokosova vlakna ali perlit [3–5]. Ker rastlina hranila prejema neposredno iz vodne faze, so majhne spremembe v sestavi raztopine hitreje prevedene v fiziološki odziv kot pri talnem gojenju. To velja zlasti za dušik, kjer je nitrat praviloma prevladujoča oblika, amonij pa je navadno prisoten v precej nižjem deležu ali

pa je popolnoma odsoten, odvisno od pridelovalne strategije [3–5].

V zaprti hidroponiki so koncentracije nitrata pogosto v območju nekaj do več deset  $\text{mmol L}^{-1}$ , medtem ko mora nitrit ostati bistveno nižji. Klasični agronomski cilj torej ni približanje koncentracij pitne vode, temveč stabilno delovanje hranilne raztopine z minimalnim kopičenjem nezaželenih intermediatov [1–7]. Zgodnje delo Padgett in Leonarda je pokazalo, da lahko v amonijevih hranilnih raztopinah nitrifikacijski mikroorganizmi povzročijo pojav nitrata še pred zaznavnim porastom nitrata, kar potrjuje, da je  $\text{NO}_2^-$  uporaben indikator mikrobne pretvorbe in procesne nestabilnosti [6].

Z zdravstvenega in okoljskega vidika so pomembne tudi regulativne vrednosti za pitno vodo. WHO navaja smerno vrednost 50  $\text{mg L}^{-1}$  za nitrat (kot  $\text{NO}_3^-$ ) in 3  $\text{mg L}^{-1}$  za nitrit (kot  $\text{NO}_2^-$ ), pri sočasni prisotnosti obeh pa priporoča, da vsota razmerij koncentracij in njihovih smernih vrednosti ne preseže 1 [8]. Revidirana direktiva EU za vodo, namenjena za prehrano ljudi, določa 50  $\text{mg L}^{-1}$  nitrata in 0,50  $\text{mg L}^{-1}$  nitrita na pipi uporabnika, pri čemer mora biti na izstopu iz priprave vode koncentracija nitrita  $\leq 0,10 \text{ mg L}^{-1}$  [9]. Te vrednosti se ne uporabljajo neposredno za formulacijo hidroponske hranilne raztopine, so pa ključne za presojo okoljskega tveganja ob izpustih, mešanju z reciklirano vodo ali uporabi odpadnih tokov v urbanem kmetijstvu [8–10].

Za hidroponske aplikacije je zato pomembno dvojje: natančno spremljanje nitrata kot agronomskega kontrolnega parametra ter zanesljivo odkrivanje nitrita kot opozorilnega analita za mikrobiološko ali elektrokemijsko nestabilnost sistema. Prav ta kombinacija agronomskega in varnostnega pomena upravičuje razvoj ionsko specifičnih senzorjev, ki presegajo informacije, dostopne iz meritev pH in EC.

## 3 REFERENČNE ANALITSKE METODE IN NJIHOVE OMEJITVE ZA ON-LINE HIDROPONIKO

Laboratorijsko določanje nitrata in nitrita temelji predvsem na ionski kromatografiji (IC), visokotekočinski kromatografiji (HPLC/UPLC), UV-Vis-kolorimetriji z Griessovim reagentom, kemiluminiscenci in, v zahtevnejših primerih, na masni spektrometriji [11–14]. IC ostaja ena najboljših referenčnih metod za večionske vodne matrike, saj omogoča ločevanje nitrita, nitrata in drugih anionov z dobro natančnostjo tudi v prisotnosti velikega presežka spremljajočih ionov [11, 12]. HPLC/UPLC in kemiluminiscenčni pristopi lahko dosežejo zelo nizke meje zaznave, vendar so praviloma vezani na bolj kompleksno instrumentacijo [13, 14].

Za potrebe hidroponike so te metode dragocene kot referenčni analitični standard, vendar manj primerne za kontinuirano spremljanje v pridelovalni enoti. Zahtevajo vzorčenje, pogosto razredčenje ali pripravo vzorca,

Tabela 1. Primerjava referenčnih in elektrokemijskih pristopov za določanje nitrata in nitrita v hidroponskih sistemih.

| Metoda                        | Selektivnost   | Prednosti                                                                               | Glavne omejitve v hidroponiki                                                             | On-line primernost | Vir              |
|-------------------------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------|
| Ionska kromatografija (IC)    | Visoka         | Referenčna metoda; dobro ločevanje več anionov; robustnost v večionskih matricah        | Off-line analiza; zahteva vzorčenje, pripravo vzorca in specializirano instrumentacijo    | Nizka              | [11, 12]         |
| HPLC/UPLC/kemiluminiscenca    | Visoka         | Zelo nizke meje zaznave; dobra specifičnost                                             | Kompleksna aparatura; večja operativna zahtevnost; težja integracija v pridelovalno enoto | Nizka              | [13, 14]         |
| UV-Vis z Griessovim reagentom | Srednja        | Enostavna in cenovno dostopna laboratorijska metoda; posebej uporabna za nitrit         | Nitrati zahtevajo predhodno redukcijo; občutljivost za pripravo vzorca in barvne motilce  | Nizka              | [11]             |
| Potenciometrični ISE          | Srednja        | Nizka poraba energije; enostavna integracija; kontinuirano merjenje                     | Membranski drift; križna občutljivost; vpliv ionske jakosti in temperature                | Srednja            | [1, 15]          |
| Voltometrija/amp erometrija   | Srednja-visoka | Občutljiv faradski odziv; možnost miniaturizacije; regeneracija Cu-površine             | Močna odvisnost od stanja površine, pH, kisika in interferentov                           | Srednja-visoka     | [16-18]          |
| EIS                           | Nizka-srednja  | Odlično diagnostično orodje; občutljivo za medfazne spremembe; nizka amplituda merjenja | Signal ni samodejno analitno selektiven; zahtevna interpretacija; potreba po modeliranju  | Dopolnilna         | [16, 33, 39, 40] |

Opomba: Ocene on-line primernosti so kvalitativne in povzemajo zahteve glede avtomatizacije, robustnosti ter obdelave vzorca.

usposobljeno osebje in redno servisiranje instrumentacije. Poleg tega pogosto ne omogočajo neposredne integracije v zaprte recirkulacijske zanke brez dodatnih avtomatiziranih modulov za vzorčenje in čiščenje [1, 2, 11–14]. Iz tega razloga vsaka nova elektrokemijska platforma potrebuje dve ravni validacije: najprej kalibracijo v poenostavljenem mediju, nato pa primerjavo z referenčno metodo, zlasti IC, v dejanskih hranilnih raztopinah.

Primerjalni pregled glavnih metod in njihove ustreznosti za sprotno hidroponsko spremljanje je zbran v tabeli 1.

#### 4 ELEKTROKEMIJSKE STRATEGIJE ZA ZAZNAVANJE $\text{NO}_3^-$ IN $\text{NO}_2^-$ TER IZBOR MATERIALA ELEKTRODE

Elektrokemijske metode zajemajo potenciometrijo, amperometrijo, različne oblike voltometrije ter elektrokemijsko impedančno spektroskopijo [15–18]. Potenciometrični ionsko selektivni senzorji za nitrat so energijsko varčni in enostavni za integracijo, vendar jih pogosto omejujejo membranski drift, preobčutljivost za ionsko jakost ter križna občutljivost v kompleksnih matrikah [1, 15]. Voltometrija in amperometrija merita faradski tok, zato praviloma omogočata bolj neposredno

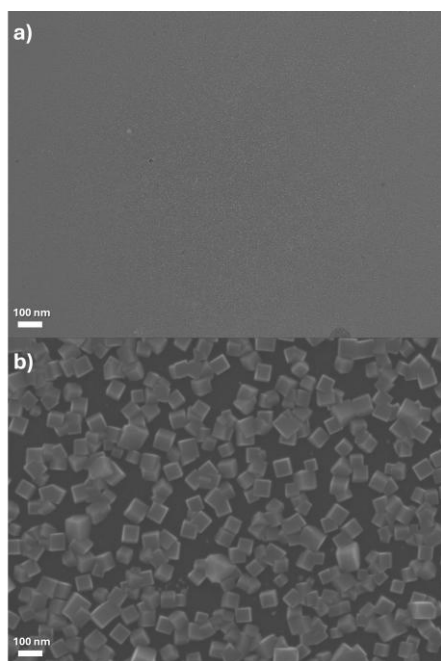
povezavo z elektrokatalitično aktivnostjo elektrode, vendar sta občutljivi za stanje površine, obraščanje oziroma pasivacijo (angl. fouling) in pogoje polarizacije [11, 16–18].

Med kovinskimi modifikatorji za nitratno/nitritno senzoriko so najpogostejše uporabljeni Cu, Ag, Au in Pd. Baker izstopa zaradi nizke cene, enostavne elektrodepozicije in ugodne katalitske aktivnosti za prve redukcijske korake nitrata in nitrita [10, 16, 19, 27, 32]. Njegova glavna pomanjkljivost je kemijska in elektrokemijska nestabilnost: površina Cu lahko oksidira, se raztaplja ali pasivira, kar otežuje dolgoročno delovanje v realnih vodnih sistemih. Kljub temu je prav možnost hitre regeneracije z anodnim raztapljanjem in ponovno depozicijo pomembna prednost Cu-osnovanih senzorjev v primerjavi z bolj inertnimi, vendar dražjimi plemenitimi kovinami [18, 29].

Kot nosilec Cu je elektroda iz steklastega ogljika zlasti zanimiva zaradi širokega potencialnega okna, mehanske stabilnosti, nizkega ozadja, dobre polirljivosti in razmeroma enostavne standardizacije površine. V tem pregledu za takšno platformo uporabljamo oznako Cu/ESO, čeprav je v mednarodni literaturi pogosteje uporabljena oznaka Cu/GCE (angl. glassy carbon electrode) [17–19]. V nadaljevanju uporabljamo

slovensko oznako Cu/ESO, pri čemer obe oznaki označujeta enak tip elektrode. Pomembno pa je poudariti, da številni najbolj citirani rezultati za Cu-nanostrukture izhajajo iz sistemov na ogljikovem papirju, ITO- ali sitotiskanih elektrodah, kjer so hrapavost, poroznost, omočenje in tokovna porazdelitev bistveno drugačni. Zato prenos rezultatov iz teh substratov na Cu/ESO ni samoumeven in zahteva eksperimentalno preverjanje [26–31].

Ilustrativen primer, kako močno elektrodepozicija Cu spremeni površino elektrode iz steklastega ogljika, prikazuje slika 1. Ta nazorno pokaže, kako morfologija Cu-filma poveča hrapavost, število aktivnih mest in potencial za masni prenos.



Slika 1. SEM ESO pred Cu-elektrodepozicijo (a) in po njej (b).

## 5 ELEKTRODEPOZICIJA CU NA ELEKTRODO IZ STEKLASTEGA OGLJIKA

Elektrodepozicija bakra na steklastem ogljiku je ključni pripravljalni korak, saj neposredno določa gostoto aktivnih mest, hrapavost površine, adhezijo filma in ponovljivost poznejšega senzorskega odziva. Študija García-Rodrígueza in sod. je pokazala, da se Cu na steklastem ogljiku in visokoorientiranem pirolitičnem grafitu odlaga po večstopenjskem mehanizmu, ki vključuje prehoda  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$  in  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ , pri čemer se položaji vrhov in histerezni pojavi razlikujejo glede na substrat [19]. Steklasti ogljik praviloma nudi več aktivnih nukleacijskih mest in vodi do hitrejše tvorbe gostejših Cu-nanostruktur kot bolj urejene grafitne površine [19–22].

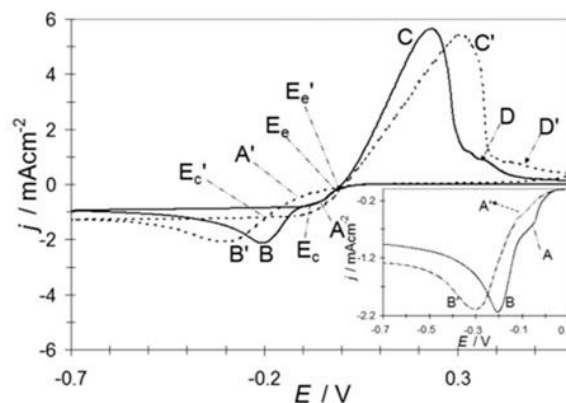
Kronoamperometrični odzivi pri potencialnih stopnjah so skladni s klasičnim modelom 3D-nukleacije in rasti. Pri nižjih prenapetostih pogosto prevladuje instantna nukleacija, pri višjih pa progresivna nukleacija

z nastajanjem novih jeder med samim procesom odlaganja [20–22]. Ko je katodna prenapetost previsoka, se začne sočasna evolucija vodika. Ta sicer lahko poveča poroznost in aktivno površino, vendar hkrati poslabša homogenost, mehansko stabilnost in adhezijo filma [23–25]. Posledica je navidezno izboljšan začetni signal, ki pa se pri zaporednih cikli hitro degradira.

Z vidika senzorike zato "najbolj hrapava" površina ni nujno tudi najboljša. Koristen Cu-film mora združevati tri lastnosti: dovolj veliko elektrokemijsko aktivno površino, dobro električno povezanost z ogljikovim nosilcem in dovolj počasno degradacijo, da omogoča vsaj več zaporednih meritev ali nadzorovano regeneracijo [18, 19, 25]. Pri interpretaciji literature je treba dodatno paziti na referenčno elektrodo: poročani depozicijski potenciali so pogosto navedeni proti SCE, Ag/AgCl ali RHE, zato absolutne vrednosti med deli niso neposredno primerljive brez ustrezne pretvorbe [34, 45].

Praktični sklep je, da mora vsak Cu/ESO-senzor poleg analitske kalibracije vsebovati tudi natančno definiran depozicijski protokol: sestavo elektrolita, čas depozicije, potencial, način aktivacije ter morebitni regeneracijski korak. Brez tega je medlaboratorijska primerjava pogosto bolj primerjava postopkov priprave kot dejanskih senzorskih materialov.

Tipični voltametrični odziv Cu-elektrodepozicije na steklastem ogljiku in visokoorientiranem pirolitičnem grafitu je prikazan na sliki 2, ki ponazarja razliko med substratoma ter pomen izbire nosilca za nadaljnjo senzorsko uporabo.



Slika 2. Značilen cikličnovoltametrični odziv elektrodepozicije Cu na steklastem ogljiku in visokoorientiranem pirolitičnem grafitu v perkloratnem mediju (prirejeno po [19]). Slika poudari razliko v nukleaciji in rasti depozita glede na substrat.

## 6 NAPREDNE CU-NANOSTRUKTURE IN KOMPOZITI

V zadnjih letih se je pokazalo, da analitska uspešnost Cu-osnovanih senzorjev ni odvisna samo od prisotnosti kovine, temveč predvsem od njene morfologije in elektronske sklopitve z nosilcem. Cu-nanolističi, dendritične in "micro-flower" strukture ter Cu-nanodelci na redukcijsko aktivnih ogljikovih kompozitih povečajo

specifično površino, izboljšajo lokalni masni prenos in pogosto znižajo upor prenosa naboja [26–31]. Hkrati kompoziti z rGO, MWCNT ali Au-modificiranimi plastmi omogočijo boljši transport elektronov in mehansko stabilizacijo kovinskih delcev [26, 28, 31].

Tabela 2 povzema reprezentativne Cu-osnovane platforme, ki so relevantne za nitrate in nitrite. Ključna ugotovitev ni le v tem, da skoraj vse dosegajo nizke meje zaznave, temveč predvsem v dejstvu, da je večina validiranih v poenostavljenih vodnih matrikah. To pomeni, da uspešna detekcija v deionizirani ali blago pufrani vodi še ne zagotavlja enakega delovanja v recirkulirajoči hidroponski raztopini z visoko vsebnostjo  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , fosfata, sulfata, klorida in raztopljenega kisika [1, 2, 29–31].

Za Cu/ESO-raziskave je zato zlasti pomembna razmejitev med dvema ciljema. Če je cilj doseči najnižjo mejo zaznave v čisti vodi, so kompleksni nanokompoziti pogosto odlična izbira. Če je cilj robusten on-line senzor v recirkulacijskem sistemu, pa postanejo enako pomembni tudi preprostost priprave, regenerabilnost, medserijska ponovljivost in odpornost proti obraščanju in pasivaciji. V tem kontekstu imajo enostavnejše, reproducibilno elektrodeponirane Cu-plasti na ESO še vedno veliko prednost pred bolj arhitekturno zahtevnimi

kompoziti. Čeprav številne napredne Cu-nanostrukture dosegajo izjemno nizke meje zaznave in visoke občutljivosti, trenutna literatura ne ponuja dovolj dokazov, da bi v realnih hidroponskih sistemih dolgoročno presegale enostavnejše in bolj reproducibilne Cu/ESO-platforme. Pri praktični uporabi so poleg občutljivosti enako pomembni tudi regenerabilnost, medserijska ponovljivost, odpornost proti obraščanju in stabilnost kalibracije skozi čas.

## 7 MEHANIZMI ELEKTROKEMIJSKE REDUKCIJE NITRATOV IN NITRITOV NA BAKRU

Elektrokemijska redukcija nitrata na bakru je večstopenski proces, v katerem so hitrost, produktna porazdelitev in analitski signal odvisni od pH, potenciala, adsorpcije intermediatov in strukture površine [32–38]. V kislih do rahlo kislih medijih se redukcija pogosto začne s pretvorbo nitrata v nitrit, ki mu sledi nadaljnja redukcija v adsorbirani NO in nato v bolj reducirane produkte. V poenostavljeni obliki lahko ključne reakcijske korake zapišemo takole:

Tabela 2. Reprezentativne Cu-osnovane elektrodne platforme za elektrokemijsko detekcijo nitrata in nitrita.

| Platforma                                  | Analit(i)         | Glavna tehnika                | Ključna prednost                                                                 | Glavna omejitev za hidroponiko                                                                 | Vir  |
|--------------------------------------------|-------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| In-situ CuNP/BDD                           | $NO_3^-$          | LSV / CV                      | Regenerabilna Cu-površina; dober kompromis med občutljivostjo in ponovljivostjo  | Potrebuje skrbno nadzorovan regeneracijski cikel in podporni elektrolit                        | [18] |
| Cu/rGO kompozit                            | $NO_3^-$          | Voltametrija                  | Izboljšan elektronski transport in večja aktivna površina                        | Kompozitna priprava je zahtevnejša; validacija večinoma v poenostavljenih vodah                | [26] |
| Cu/MWCNT/rGO                               | $NO_3^- / NO_2^-$ | Pulzna voltametrija           | Možnost simultane določanja obeh analitov in visoka občutljivost                 | Kompleksna arhitektura otežuje standardizacijo in obnovo površine                              | [28] |
| Cu mikrostrukture tipa "micro-flower"/SPCE | $NO_3^-$          | LSV                           | Velika gostota aktivnih mest; nizka cena tiskane platforme                       | Dokazana predvsem v vodnih vzorcih; omejeni podatki o dolgotrajni stabilnosti                  | [29] |
| Cu nanolističi/ogljikov papir              | $NO_2^-$          | Nizkopotencialna voltametrija | Visoka občutljivost pri nitritu in ugoden masni prenos                           | Nosilec ni neposredno primerljiv z ESO; mehanska in procesna integracija ostajata odprti       | [30] |
| CuNPs/Au-rGO/GCE                           | $NO_3^-$          | Pulzna voltametrija           | Visoka občutljivost in uspešna demonstracija v realnih vodnih vzorcih            | Kompozitni sistem je materialno in pripravljeno zahtevnejši od preprostega Cu/ESO              | [31] |
| CuNP/PANI/IIP                              | $NO_3^-$          | EIS                           | Impedančni odčitek s selektivno plastjo; dokaz, da je EIS lahko analitska metoda | Selektivnost temelji na dodatni funkcionalni plasti, ne na Cu samem; ni hidroponsko validirano | [40] |

Okrajšave: BDD – borom dopiran diamant; rGO – reducirani grafenski oksid; MWCNT – večstenske ogljikove nanocevke; SPCE – sitotiskana ogljikova elektroda; GCE/ESO – elektroda iz steklastega ogljika; IIP – ionsko odtisnjeni polimer; PANI – polianilin

- (1)  $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$
- (2)  $\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$
- (3)  $2\text{NO}_{\text{ads}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- (4)  $\text{NO}_{\text{ads}} + 5\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

V alkalnem mediju je zapis reakcij drugačen, ker protonski vir postane voda, pomembnejša pa postane tudi vloga adsorbiranega vodika. V teh pogojih so pogosto opaženi nitrit, hidroksilamin in amoniak, medtem ko je popolna redukcija do  $\text{N}_2$  pogosto manj selektivna [32, 34–37]. Za senzorsko uporabo je bistveno predvsem to, da Cu zniža prenapetost prvih redukcijskih korakov in stabilizira adsorbirane intermediate učinkoviteje kot goli ogljikovi nosilci.

Površinska kristalografska usmerjenost dodatno vpliva na aktivnost. Študije na Cu(100) in Cu(111) so pokazale, da sta začetni potencial in potek redukcije izrazito strukturno občutljiva [34, 38]. Cu(111) lahko omogoči zgodnejši začetek redukcije nitrata, medtem ko je Cu(100) pogosto učinkovitejši v nadaljnji redukciji nitrita in nastanku bolj reduciranih produktov, zlasti v alkalnem mediju [34]. Nanostrukturirane Cu-površine zato ni smiselno obravnavati zgolj kot "več površine"; pomembna je tudi razporeditev izpostavljenih faset, defektnih mest in lokalno spremenjenih oksidacijskih stanj  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$  [35–38].

Za analitske aplikacije je produktna selektivnost manj pomembna kot reproduktibilnost toka v izbranem potencialnem oknu. Kljub temu razumevanje mehanizma pomaga pojasniti, zakaj isti analit na različnih Cu-površinah povzroči različne vršne potenciale, zakaj se nitrit včasih obnaša kot intermediat, drugič pa kot neposredni analit, in zakaj lahko sprememba pH ali vsebnosti kisika poruši navidezno dobro kalibracijo.

## 8 VOLTAMETRIČNE METODE: OD MEHANISTIČNEGA VPOGLEDA DO KVANTIFIKACIJE

Ciklična voltametrija (CV) ostaja temeljna tehnika za razumevanje obnašanja Cu/ESO-elektrod. Uporablja se za optimizacijo depozicije, identifikacijo redoks prehodov  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$ , določitev delovnega okna in zaznavanje sprememb po izpostavitvi nitratu ali nitritu [18, 19, 29, 32, 33]. Sama po sebi praviloma ni najbolj občutljiva za kvantifikacijo, je pa nepogrešljiva pri razvoju senzorja, ker razkrije pasivacijo površine, pojav stranskih reakcij in vpliv podpornega elektrolita.

Linearno preletna voltametrija (LSV) je pri Cu-osnovanih nitratnih senzorjih pogosto najuporabnejši kompromis med analitsko enostavnostjo in občutljivostjo. Številne platforme uporabljajo cikel "depozicija Cu–meritev–anodna regeneracija", s čimer se pred vsakim ciklom vzpostavi podobno začetno stanje površine [18, 29]. Tak protokol je zlasti uporaben, ko se Cu med meritvijo delno pasivira ali ko adsorbirani intermedii zmanjšujejo odziv v naslednjem ciklu.

Diferencialna pulzna voltametrija (DPV) in kvadratnovalovna voltametrija (SWV) praviloma izboljšata razmerje signal–šum in lažje ločita odzive nitrata in nitrita, zlasti na nanostrukturiranih Cu-kompozitih [28, 31]. To je pomembno v primerih, ko želimo simultano določanje obeh analitov ali ko je treba razlikovati med nitritom kot dejanskim analitom in nitritom kot intermediatom nitratne redukcije. Pri nitritu je treba dodatno poudariti, da ga številne platforme določajo anodnooksidacijsko pri pozitivnih potencialih, medtem ko Cu-nanostrukture omogočajo tudi nizkopotencialno katodno zaznavanje, kar lahko zmanjša interferenco nekaterih oksidabilnih komponent [17, 30].

Za realne hidropnske sisteme pa je ključno vprašanje operativna robustnost. Večina objavljenih voltametričnih kalibracij temelji na dodanem podpornem elektrolitu, kontroliranem pH in pogosto tudi na deaeraciji. V recirkulacijski hranilni raztopini je tak režim težje vzdrževati, ker so prisotni raztopljeni kisik, spremenljiva ionska jakost, temperaturna nihanja ter adsorpcijsko aktivni anioni, predvsem klorid in fosfat [1, 15, 29, 36, 37, 45]. Dobro voltametrično platformo zato ne določa le strmina kalibracijske premice, ampak tudi sposobnost stabilnega delovanja v nepopolno kontroliranem mediju.

## 9 ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANČNA SPEKTROSKOPIJA (EIS) PRI ZAZNAVANJU NITRATOV IN NITRITOV

EIS meri kompleksno impedanco elektrodnega sistema v odvisnosti od frekvence in omogoča ločevanje prispevkov raztopinskega upora ( $R_s$ ), upora prenosa naboja ( $R_{ct}$ ), dvoslojne kapacitivnosti oziroma neidealne kapacitivnosti ( $C_{dl}/CPE$ ) ter difuzijskih pojavov, opisanih z Warburgovim elementom [39, 45]. V kontekstu Cu/ESO-senzorjev je to izjemno dragoceno, ker EIS zazna spremembe, ki jih klasična voltametrija pogosto pokaže šele posredno: zgostitev ali razpad filma, nastanek oksidnih faz, spremembo hrupavosti in zgodnjo stopnjo površinskega obraščanja.

Po elektrodepoziciji Cu se na ogljikovem nosilcu običajno zmanjša  $R_{ct}$  in poveča efektivna kapacitivnost medfazne plasti, kar je skladno s povečano aktivno površino in z izboljšanim elektronskim transportom [16, 19, 27, 39, 41]. Iz tega razloga je EIS odlično diagnostično orodje za spremljanje rasti in staranja senzorja. V nekaterih primerih jo lahko uporabimo tudi kot analitski signal, na primer v ionsko odtisnjenih polimernih plasteh ali pri sistemih, kjer analit neposredno spremeni adsorpcijo oziroma prenos naboja [33, 40].

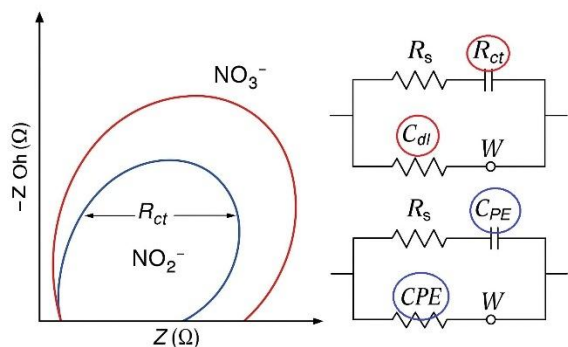
Kljub temu je treba pri hidropnskih aplikacijah ohraniti znanstveno previdnost. Impedančni odziv Cu/ESO v večionski raztopini ni samodejno ionsko selektiven. Parameter  $R_s$  sledi predvsem skupni prevodnosti in temperaturi raztopine,  $CPE/C_{dl}$  je občutljiv za celotno stanje medfaze,  $R_{ct}$  pa lahko odraža adsorpcijo več vrst hkrati. To pomeni, da spremembe v

impedančnem spektru ne moremo neposredno pripisati nitratom ali nitritom brez dobro definirane kemijsko selektivne plasti, ustreznega ekvivalentnega vezja in multivariatne kalibracije [16, 33, 39, 40, 45].

Pomembno je tudi, da se EIS v literaturi uporablja v različnih vlogah. Pri AgNP/AuSPE-sistemu za nitrat je služila predvsem za karakterizacijo modifikacije površine [16]. Pri imprinted CuNP/PANI-senzorju je bila dejanski analitski način odčitavanja [40]. Aouina in sod. pa so EIS uporabili za določitev difuzijskega koeficienta nitrata v nevtralni raztopini, in ne za neposredno selektivno senzoriko [33]. Te tri vloge ni smiselno mešati: EIS je lahko karakterizacijsko, diagnostično ali analitsko orodje, vendar vsaka od teh uporab zahteva drugačno interpretacijo.

Zato je v hidroponiki najbolj realistična vloga EIS trenutno dvojna: (i) spremljanje zdravja in stabilnosti Cu/ESO-elektrode med delovanjem ter (ii) dopolnilni merilni kanal v multimodalnem senzorju, kjer voltametrični odziv zagotavlja specifičnost, impedančni odziv pa informacijo o medfazi in obraščanju. Kot samostojna metoda za neposredno kvantifikacijo  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  v realni hranilni raztopini ostaja EIS obetavna, vendar še ne dovolj validirana.

Za lažjo interpretacijo je na sliki 3 prikazan shematski Nyquistov odziv za počasnejši nitratni in hitrejši nitritni proces na Cu/ESO z značilnima ekvivalentnima vezjema; prikaz je konceptualen in ne predstavlja univerzalnega modela za vse Cu/ESO-sisteme.



Slika 3. Shematski Nyquistovi odzivi za počasnejši nitratni in hitrejši nitritni proces na Cu/ESO z značilnima ekvivalentnima vezjema. Prikaz je konceptualen in služi razlagi razlik med  $R_{ct}$ ,  $CPE/C_{dl}$  ter difuzijskim prispevkom, ne pa kot univerzalen model za vse sisteme.

Prihodnji razvoj EIS-senzorike za hidroponiko bo verjetno temeljil na multimodalnih pristopih, kjer EIS ne

bo delovala kot samostojna metoda za določanje nitratov in nitritov, temveč kot dopolnilni kanal za spremljanje stanja elektrode, površinskega obraščanja in sprememb medfaznih procesov. Kombinacija voltametrije, EIS ter spremljanja pH, temperature in prevodnosti je trenutno najbolj realistična pot do robustnih senzorjev za uporabo v realnih hidroponskih sistemih.

## 10 INTEGRACIJA CU/ESO-SENZORJEV V ON-LINE MERILNE SISTEME

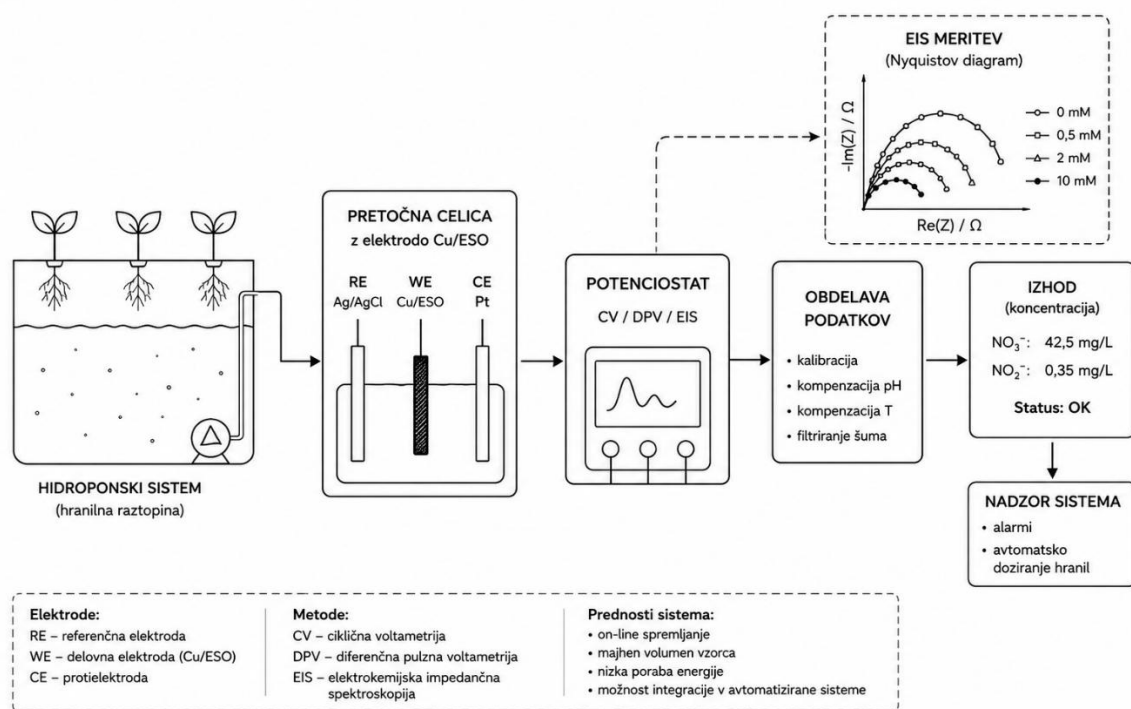
Elektrokemijski senzor je le en del celotnega merilnega sistema za spremljanje sestave hidroponske hranilne raztopine. Za praktično uporabo v sodobnih rastnih sistemih je treba Cu/ESO-elektrodo povezati z ustrezno merilno elektroniko, sistemi za zajem podatkov in komunikacijskimi moduli za prenos rezultatov v nadzorni sistem.

Tipična arhitektura on-line sistema vključuje pretočno merilno celico, potenciostat za izvajanje voltametričnih oziroma impedančnih meritev, mikrokrmilnik za zajem in obdelavo signalov ter komunikacijski modul za lokalni ali oddaljeni prenos podatkov. Takšna zasnova omogoča kontinuirano spremljanje stanja hranilne raztopine in povezavo z avtomatiziranimi sistemi za doziranje hranil.

Pomemben vidik razvoja je tudi obdelava signalov. Zaradi vpliva temperature, pH, ionske jakosti, raztopljenega kisika in staranja elektrode lahko surovi elektrokemijski signali vsebujejo pomembne sistematčne napake. Zato se vse pogosteje uporabljajo algoritmi za kompenzacijo motenj, večparameterska kalibracija in metode strojnega učenja, ki omogočajo robustnejšo oceno koncentracij posameznih ionov.

V prihodnosti bodo verjetno najuspešnejše multimodalne senzorske platforme, ki bodo združevale voltametrijo, elektrokemijsko impedančno spektroskopijo, meritve pH, električne prevodnosti in temperature v enoten nadzorni sistem. Tak pristop omogoča bistveno boljše zanesljivost kot uporaba posamezne merilne tehnike.

Slika 4 prikazuje konceptualno zasnovo on-line sistema za spremljanje koncentracije nitratov in nitritov v zaprtem hidroponskem krogu. Sistem vključuje pretočno merilno celico s Cu/ESO-elektrodo, potenciostat za izvajanje elektrokemijskih meritev, modul za obdelavo signalov ter nadzorni del, ki omogoča prikaz rezultatov in avtomatizirano upravljanje procesa.



Slika 4. Konceptualna zasnova on-line sistema za spremljanje nitratov in nitritov v hidroponski hranilni raztopini z uporabo Cu/ESO-senzorja, elektrokemijskih meritev in digitalne obdelave signalov.

## 11 MATRIČNI UČINKI, INTERFERENTI IN STABILNOST V REALNIH HIDROPONSKIH RAZTOPINAH

Realna hidroponska raztopina ni preprost vodni model, ampak dinamičen večionski sistem. Poleg nitrata in morebitnega nitrita vsebuje visoke koncentracije  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , fosfata, sulfata, klorida, bikarbonata ter pogosto tudi kelatirane mikroelemente, raztopljeni kisik in organske spojine iz koreninskih eksudatov [1, 2, 7]. Vsaka od teh komponent lahko spremeni elektrokemijski odziv Cu/ESO – bodisi neposredno, z adsorpcijo in tekmovanjem za aktivna mesta, bodisi posredno, preko spremembe lokalnega pH, ionske jakosti ali transportnih lastnosti medfazne plasti.

Klorid je posebej pomemben interferent, ker se na Cu lahko specifično adsorbira, spremeni strukturo dvojne plasti in pospeši korozijske oziroma preureditvene procese. Fosfat lahko tekmuje za adsorpcijska mesta in vpliva na lokalno puferiranje, sulfati in bikarbonati pa spreminjajo ionsko okolje in s tem položaj vrhov ali parametre ekvivalentnega vezja [1, 29–31, 36, 37]. V močno aeriranih hidroponskih sistemih je dodatna težava raztopljeni kisik, ki se pri katodnih potencialih reducira in s tem prispeva k ozadju ter spreminja lokalne protonske tokove [1, 45].

Poleg klasičnih interferentov so za dolgoročno uporabo kritični še procesi degradacije. Cu se lahko oksidira v  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ , delno raztaplja ali prerazporedi; na površini se lahko kopičijo adsorbirani intermediati, organske snovi, mineralne obloge ali celo biofilmi. Vse

to vodi do povečanja  $R_{ct}$ , spremembe navidezne kapacitivnosti in slabše ponovljivosti voltametričnih signalov [41–43]. Prav zato senzor, ki v kratki enkratni meritvi deluje odlično, v krožni hidroponski rabi še ne pomeni zrele platforme.

Med uporabnimi strategijami za obvladovanje teh težav so: standardiziran regeneracijski cikel z anodnim raztapljanjem in ponovno depozicijo Cu [18], uporaba zaščitnih oziroma protiobraščevalnih plasti [42], tokovne celice z nadzorovanim hidrodinamičnim režimom, temperaturna kompenzacija ter spremljanje zdravja elektrode z EIS [39, 43]. V praksi bo verjetno najuspešnejša kombinacija zmerno kompleksne, dobro reproducibilne Cu/ESO-površine in pametne obdelave podatkov, ne pa ekstremno kompleksne nanostrukture brez robustnega protokola obnove.

## 12 RAZVOJNI ZEMLJEVID ZA Cu/ESO-SENZORJE V HIDROPONIKI

Naslednji razvojni korak ni več zgolj izboljšanje meje zaznave, temveč validacija v dejanskih recirkulacijskih hranilnih raztopinah. To vključuje primerjavo z referenčnimi metodami (zlasti IC), spremljanje odstopanja med serijami elektrod, določitev življenjske dobe, odziva na temperaturo in kisik ter preverjanje, ali se kalibracija ohrani med spreminjanjem razmerij med spremljajočimi ioni [1, 2, 11–14]. Za hidroponsko uporabo mora senzor preživeti dolgotrajno izpostavljenost raztopini, ne le enkratno analizo v laboratorijskem pufru.

Enako pomembna je standardizacija poročanja. V literaturi so še vedno pogoste nepopolne navedbe referenčne elektrode, depozicijskega časa, predobdelave površine ali sestave podpornega elektrolita. Za primerljivo znanost bi moral vsak članek o Cu/ESO-senzorju za nitrate/nitrite sistematično poročati vsaj: vrsto referenčne elektrode in pretvorbo potencialov, sestavo in pH medija, postopek poliranja GCE/ESO, pogoje elektrodepozicije, način regeneracije, temperaturo, stopnjo aeracije ter izbrani model ekvivalentnega vezja pri EIS [39, 45].

Verjetna prihodnost ni v eni sami tehniki, temveč v multimodalnih platformah. Pulzna voltametrija lahko prispeva specifično kvantifikacijo, EIS informacijo o stanju medfaze in obraščanju, dodatni senzorji za pH, EC in temperaturo pa nujno ozadje za modelno kompenzacijo. Tak podatkovni tok je primeren za kemometrične ali strojno-učne modele, ki bi lahko iz več parametrov hkrati napovedovali koncentracijo  $\text{NO}_3^-$  in opozarjali na nestabilnost elektrode [2, 16, 39, 44].

Kljub hitremu napredku na področju Cu-osnovanih elektrokemijskih senzorjev ostaja več pomembnih raziskovalnih izzivov. Večina objavljenih študij stabilnosti Cu-plasti temelji na kratkotrajnih laboratorijskih meritvah, medtem ko podatkov o večtedenskem ali večmesečnem delovanju v realnih hidropskih sistemih skoraj ni. Zato bodo prihodnje raziskave morale vključevati dolgoročno validacijo senzorjev v dejanskih hranilnih raztopinah.

Podobno ostaja vpliv interferentov le omejeno raziskan. Hidropske raztopine vsebujejo številne anione in katione, ki lahko vplivajo na elektrokemijski odziv Cu/ESO, zato bodo potrebne sistematične študije večionskih matric in njihovih učinkov na selektivnost ter stabilnost meritev.

Pomembno področje razvoja je tudi regeneracija elektrode. Čeprav je regeneracija Cu-površine z anodnim raztapljanjem in ponovno elektrodepozicijo že dokazana na laboratorijski ravni, bodo za praktično uporabo potrebni avtomatizirani regeneracijski postopki, združljivi z neprekinjenim delovanjem senzorja.

Pri elektrokemijski impedenčni spektroskopiji (EIS) ostaja odprto vprašanje neposredne kvantifikacije nitrata in nitrita. Večina dosedanjih raziskav EIS uporablja predvsem kot diagnostično in karakterizacijsko orodje, zato bo potrebna dodatna validacija za njeno uporabo kot samostojno analitsko metodo.

Naslednji izziv je integracija senzorjev v nadzorne sisteme. Trenutno literatura opisuje predvsem posamezne raziskovalne demonstracije, medtem ko so celoviti IoT-podprti ali industrijsko uporabni sistemi še redki. Podobno velja za obdelavo podatkov, kjer prevladujejo klasični kalibracijski pristopi, prihodnji razvoj pa bo verjetno temeljil na napredni kemometriji in metodah strojnega učenja.

Zelo spodbuden znak so tudi najnovejši mikrofabrikacijski pristopi. Leta 2026 je bila objavljena štirielektrodna platforma iz pirolitičnega steklastega ogljika, ki z redoksnim ojačanjem in ločenimi

funkcionalnimi elektrodami omogoča simultano ultraobčutljivo detekcijo nitrata in nitrita [44]. Taki sistemi kažejo smer prihodnjega razvoja, vendar ostaja odprto vprašanje, kako bodo delovali v agresivnejši, bolj prevodni in biološko aktivni hidropski matrici. Prav v tem prevodu iz demonstracije v realni proces je trenutno največja raziskovalna vrzel.

## 13 ZAKLJUČEK

Cu-osnovane elektrokemijske platforme so ena najbolj perspektivnih smeri za ionsko-specifično spremljanje nitrata in nitrita v hidropskih sistemih. Baker je poceni, enostavno ga je elektrodeponirati, na ogljikovih nosilcih pa lahko tvori zelo aktivne nanostrukture, ki učinkovito znižajo prenapetost redukcije in povečajo občutljivost voltametričnega odčitavanja [18, 26–31]. Med obravnavanimi platformami je Cu/ESO posebej zanimiv kompromis med analitsko zmogljivostjo, reproducibilnostjo priprave, možnostjo regeneracije in enostavnostjo integracije v on-line merilne sisteme.

Najpomembnejši sklep tega pregleda je, da dobra analitska zmogljivost v preprostih vodnih medijih še ni enaka uporabnosti v recirkulacijski hidropioniki. Za praktično implementacijo bo treba hkrati rešiti probleme selektivnosti v večionski matrici, dolgoročne stabilnosti Cu-plasti, vpliva kisika, klorida in fosfata ter standardizirane validacije proti referenčnim metodam. EIS ima pri tem velik potencial predvsem kot diagnostično in dopolnilno orodje; kot samostojna kvantitativna metoda za nitrate/nitrite v realnih hranilnih raztopinah pa zahteva bistveno več dokazov.

Analiza literature kaže, da je večina objavljenih Cu-osnovanih senzorjev za nitrate in nitrite validiranih v poenostavljenih laboratorijskih medijih, medtem ko ostaja validacija v realnih hidropskih raztopinah bistveno manj raziskana. Posledično glavni izziv razvoja teh senzorjev ni več doseganje čim nižje meje zaznave, temveč zagotavljanje stabilnega in ponovljivega delovanja v kompleksnih večionskih hidropskih sistemih. Prihodnje raziskave bi se morale zato bolj osredotočiti na validacijo v realnih vzorcih, dolgoročno stabilnost, vpliv interferentov ter standardizacijo eksperimentalnih protokolov kot zgolj na nadaljnje povečevanje občutljivosti elektrodnih materialov.

Kombinacija reproducibilne priprave Cu/ESO, pulzne voltametrije, spremljanja stanja površine z EIS ter večparametrsk obdelave podatkov je najbolj realistična razvojna pot do pametnih hidropskih senzorjev naslednje generacije. Uspešen prenos Cu/ESO-senzorjev iz laboratorija v komercialne hidropske sisteme bo zahteval sočasen napredek na področju elektrodnih materialov, merilne elektronike, digitalne obdelave signalov in validacije v realnih hranilnih raztopinah. Šele ob takšni validaciji bo mogoče preiti od obetavnih laboratorijskih demonstracij k zanesljivemu on-line spremljanju dušikovih spojin v sodobnem preciznem kmetijstvu.

## LITERATURA

- [1] Hong Y., Lee J., Park S., Kim J., Jang K.-J., "Next-Generation Nitrate, Ammonium, Phosphate, and Potassium Ion Monitoring System in Closed Hydroponics: Review on State-of-the-Art Sensors and Their Applications", *AgriEngineering*, 6(4), str. 4786–4811, 2024, <https://doi.org/10.3390/agriengineering6040274>
- [2] Jakobsen Ø. M., Kristiansen K. A., Schiefloe M., Jost A. I. K., "Monitoring and control of nitrate in closed-loop hydroponics", *Acta Horticulturae*, 1426, str. 283–292, 2025, <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2025.1426.39>
- [3] Chatterjee A., Ghosh P., Winkler B., Vijayaragavan V., Debnath S., Cichocki J., Trenkner M., Vanicela B., Riethmueller C., Walz M., Chandra S., Pal H., "Demystifying the integration of hydroponics cultivation system reinforcing bioeconomy and sustainable agricultural growth", *Scientia Horticulturae*, 341, čl. 113973, 2025, <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2025.113973>
- [4] Conversa G., Bonasia A., Lazzizzera C., Elia A., "Soilless Cultivation System, Electrical Conductivity of Nutrient Solution, and Growing Season on Yield and Quality of Baby-Leaf Oak-Leaf Lettuce", *Agronomy*, 11(6), čl. 1220, 2021, <https://doi.org/10.3390/agronomy11061220>
- [5] Sonneveld C., Voogt W., "Plant Nutrition of Greenhouse Crops", Springer, Dordrecht, 431 str., 2009, <https://doi.org/10.1007/978-90-481-2532-6>
- [6] Padgett P. E., Leonard R. T., "Contamination of Ammonium-Based Nutrient Solutions by Nitrifying Organisms and the Conversion of Ammonium to Nitrate", *Plant Physiology*, 101(1), str. 141–146, 1993, <https://doi.org/10.1104/pp.101.1.141>
- [7] Mielcarek A., Klobukowska K., Rodziewicz J., Janczukowicz W., Bryszewski K. Ł., "Water Nutrient Management in Soilless Plant Cultivation versus Sustainability", *Sustainability*, 16(1), čl. 152, 2024, <https://doi.org/10.3390/su16010152>
- [8] World Health Organization, "Chemical fact sheets: nitrate/nitrite", v: Guidelines for Drinking-water Quality: Fourth Edition Incorporating the First and Second Addenda, WHO, Geneva, 2022, <https://www.who.int/publications/m/item/chemical-fact-sheets--nitrate-nitrite>
- [9] European Parliament and Council of the European Union, "Directive (EU) 2020/2184 of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption (recast)", *Official Journal of the European Union*, L 435, str. 1–62, 2020, <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj>
- [10] Singh S., Anil A. G., Kumar V., Kapoor D., Subramanian S., Singh J., Ramamurthy P. C., "Nitrates in the environment: A critical review of their distribution, sensing techniques, ecological effects and remediation", *Chemosphere*, 287, čl. 131996, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131996>
- [11] Moorcroft M. J., Davis J., Compton R. G., "Detection and determination of nitrate and nitrite: a review", *Talanta*, 54(5), str. 785–803, 2001, [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00323-X](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00323-X)
- [12] Coviello D., Pascale R., Ciriello R., Salvi A. M., Guerrieri A., Contursi M., Scrano L., Bufo S. A., Cataldi T. R. I., Bianco G., "Validation of an Analytical Method for Nitrite and Nitrate Determination in Meat Foods for Infants by Ion Chromatography with Conductivity Detection", *Foods*, 9(9), čl. 1238, 2020, <https://doi.org/10.3390/foods9091238>
- [13] Kodamatani H., Yamazaki S., Saito K., Tomiyasu T., Komatsu Y., "Selective determination method for measurement of nitrite and nitrate in water samples using high-performance liquid chromatography with post-column photochemical reaction and chemiluminescence detection", *Journal of Chromatography A*, 1216(15), str. 3163–3167, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.01.096>
- [14] Mikuška P., Večeřa Z., "Simultaneous determination of nitrite and nitrate in water by chemiluminescent flow-injection analysis", *Analytica Chimica Acta*, 495(1–2), str. 225–232, 2003, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.08.013>
- [15] Gil R. L., Rodriguez-Lorenzo L., Espiña B., Queirós R. B., "All-Solid-State Potentiometric Sensor Based on Graphene Oxide as Ion-to-Electron Transducer for Nitrate Detection in Water Samples", *Chemosensors*, 12(6), čl. 86, 2024, <https://doi.org/10.3390/chemosensors12060086>
- [16] Ben Messaoud N., dos Santos M. B., Espiña B., Queirós R. B., "Development of electrochemical sensors based on silver nanoparticles electrodeposited on gold screen-printed electrodes: application to nitrate trace analysis in water", *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 13(1), str. 135–145, 2024, <https://doi.org/10.5194/jsss-13-135-2024>
- [17] Kozub B. R., Rees N. V., Compton R. G., "Electrochemical determination of nitrite at a bare glassy carbon electrode; why chemically modify electrodes?", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143(2), str. 539–546, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.09.065>
- [18] Welch C. M., Hyde M. E., Banks C. E., Compton R. G., "The Detection of Nitrate Using in-situ Copper Nanoparticle Deposition at a Boron Doped Diamond Electrode", *Analytical Sciences*, 21(12), str. 1421–1430, 2005, <https://doi.org/10.2116/analsci.21.1421>
- [19] García-Rodríguez D. E., Mendoza-Huizar L. H., Rios-Reyes C. H., Alatorre-Ordaz M. A., "Copper electrodeposition on glassy carbon and highly oriented pyrolytic graphite substrates from perchlorate solutions", *Química Nova*, 35(4), str. 699–704, 2012, <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000400008>
- [20] Grujić D., Pesic B., "Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms", *Electrochimica Acta*, 47(18), str. 2901–2912, 2002, [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00161-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00161-5)
- [21] Milchev A., "Electrocrystallization: Nucleation and growth of nano-clusters on solid surfaces", *Russian Journal of Electrochemistry*, 44(6), str. 619–645, 2008, <https://doi.org/10.1134/S1023193508060025>
- [22] Scharifker B., Hills G., "Theoretical and experimental studies of multiple nucleation", *Electrochimica Acta*, 28(7), str. 879–889, 1983, [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85163-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9)
- [23] Nikolić N. D., Popov K. I., Pavlović Lj. J., Pavlović M. G., "Morphologies of copper deposits obtained by electrodeposition at high overpotentials", *Surface and Coatings Technology*, 201(3–4), str. 560–566, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.12.004>
- [24] Nikolić N. D., Branković G., Pavlović M. G., Popov K. I., "The effect of hydrogen co-deposition on the morphology of copper electrodeposits. II. Correlation between the properties of electrolytic solutions and the quantity of evolved hydrogen", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621(1), str. 13–21, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.04.006>
- [25] Shin H.-C., Dong J., Liu M., "Nanoporous structures prepared by an electrochemical deposition process", *Advanced Materials*, 15(19), str. 1610–1614, 2003, <https://doi.org/10.1002/adma.200305160>
- [26] Sookhaskian M., Mat Teridi M. A., Tong G. B., Woi P. M., Khalil M., Alias Y., "Reduced Graphene Oxide/Copper Nanoparticle Composites as Electrochemical Sensor Materials for Nitrate Detection", *ACS Applied Nano Materials*, 4(11), str. 12737–12744, 2021, <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c03351>
- [27] Zurita N., García S. G., "Comparative study of electrodeposited copper nanoparticles on different substrates for their use in the reduction of nitrate ions", *Results in Engineering*, 17, čl. 100800, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100800>
- [28] Bagheri H., Hajian A., Rezaei M., Shirzadmehr A., "Composite of Cu metal nanoparticles-multiwall carbon nanotubes-reduced graphene oxide as a novel and high performance platform of the electrochemical sensor for simultaneous determination of nitrite and nitrate", *Journal of Hazardous Materials*, 324(B), str. 762–772, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.055>
- [29] Farina R., D'Arrigo G., Alberti A., Scalese S., Capuano G. E., Corso D., Screpis G. A., Coniglio M. A., Condorelli G. G., Libertino S., "Copper Micro-Flowers for Electrocatalytic Sensing of Nitrate Ions in Water", *Sensors*, 24(14), čl. 4501, 2024, <https://doi.org/10.3390/s24144501>

- [30] Zhao X., Zhou G., Qin S., Zhang J., Wang G., Gao J., Suo H., Zhao C., "In Situ Preparation of Metallic Copper Nanosheets/Carbon Paper Sensitive Electrodes for Low-Potential Electrochemical Detection of Nitrite", *Sensors*, 24(13), čl. 4247, 2024, <https://doi.org/10.3390/s24134247>
- [31] Hossain M. I., Sultana T., Khatun M. S., Khaleque M. A., Amin M. R., Toukir I. A., Khatun A., Arefin W., Tarequzzaman M., Hasan M. R., Ali M. R., Khan M. Z. H., "Electrochemical sensing of nitrate in real water samples using a CuNPs/Au-rGO nanocomposite-based electrode", *Microchemical Journal*, 218, čl. 115458, 2025, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.115458>
- [32] Reyter D., Bélanger D., Roué L., "Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution", *Electrochimica Acta*, 53(20), str. 5977–5984, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.048>
- [33] Aouina N., Cachet H., Debiemme-Chouvy C., Tran T. T. M., "Insight into the electroreduction of nitrate ions at a copper electrode, in neutral solution, after determination of their diffusion coefficient by electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, 55(24), str. 7341–7345, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.032>
- [34] Pérez-Gallent E., Figueiredo M. C., Katsounaros I., Koper M. T. M., "Electrocatalytic reduction of nitrate on copper single crystals in acidic and alkaline solutions", *Electrochimica Acta*, 227, str. 77–84, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.147>
- [35] Wei J., Li Y., Lin H., Lu X., Zhou C., Li Y.-Y., "Copper-based electro-catalytic nitrate reduction to ammonia from water: Mechanism, preparation, and research directions", *Environmental Science and Ecotechnology*, 20, čl. 100383, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.esc.2023.100383>
- [36] Costa G. F., Winkler M. E. G., Pinto M. R., Lima F. H. B., Nagao R., "Effect of pH on the Electrochemical Reduction of Nitrate on Metallic Copper", *ChemCatChem*, 17(21), čl. e01022, 2025, <https://doi.org/10.1002/cctc.202501022>
- [37] Wang Z., Zhou F., Lv B., Yu J., Zhang J., Zhang Y., Wu Y., Wang Y., Luo W., "Unveiling pH-Dependent Mechanistic Shifts in Cu<sub>2</sub>O-Catalyzed Nitrate Electroreduction for Selective Ammonia Synthesis", *Advanced Sustainable Systems*, 9(9), čl. e00211, 2025, <https://doi.org/10.1002/adsu.202500211>
- [38] Bae S.-E., Gewirth A. A., "Differential reactivity of Cu(111) and Cu(100) during nitrate reduction in acid electrolyte", *Faraday Discussions*, 140, str. 113–123, 2009, <https://doi.org/10.1039/B803088J>
- [39] Lasia A., "Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications", Springer, New York, 367 str., 2014, <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7>
- [40] Essoussi H., Barhoumi H., Bibani M., Ktari N., Wendler F., Al-Hamry A., Kanoun O., "Ion-Imprinted Electrochemical Sensor Based on Copper Nanoparticles-Polyaniline Matrix for Nitrate Detection", *Journal of Sensors*, 2019, čl. 4257125, 14 str., 2019, <https://doi.org/10.1155/2019/4257125>
- [41] Hesterberg Butzlaff A., Ghanim A. H., Choi Y. Y., Yan C., Shan X., Myung N. V., Werth C. J., Cwiertny D. M., Mubeen S., "Evaluating Copper-Modified Carbon Composite Nanofiber Electrodes for Electrocatalytic Nitrate Reduction", *ACS Applied Engineering Materials*, 3(12), str. 4282–4295, 2025, <https://doi.org/10.1021/acsaenm.5c00510>
- [42] Mukherjee B., Mandal M., Suresh R. R., Kar S., Parida B. K., Chakraborty S., Dutta G., "A non-enzymatic highly stable electrochemical sensing platform based on allylamine capped copper nanoparticles for the detection of the soil nitrate content", *Analyst*, 150(5), str. 936–952, 2025, <https://doi.org/10.1039/D4AN01345J>
- [43] Cen J., Vukas M., Barton G., Kavanagh J., Coster H. G. L., "Real time fouling monitoring with Electrical Impedance Spectroscopy", *Journal of Membrane Science*, 484, str. 133–139, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.014>
- [44] Zhou P., Xu Y., Cui T., "Redox-amplified pyrolytic glassy carbon sensor for ultrasensitive simultaneous detection of nitrate and nitrite", *Talanta*, 304, čl. 129530, 2026, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.129530>
- [45] Bard A. J., Faulkner L. R., White H. S., "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", Wiley, Hoboken, 3. izdaja, 1104 str., 2022, <https://books.wiley.com/titles/9781119334064/>

## ZAHVALA

Raziskavo je finančno podprla Javna agencija za znanstvenoraziskovalno in inovacijsko dejavnost Republike Slovenije (ARIS) v okviru raziskovalnega programa P1-0201 Fizikalna kemija in raziskovalnega projekta J1-50220.

**Urša Tiringer** je leta 2011 diplomirala iz kemije, leta 2014 magistrirala in leta 2018 doktorirala s področja korozijske zaščite in sol-gel prevlek. Podoktorsko se je izpopolnjevala na Tehniški univerzi v Delftu, nato pa delovala v nizozemskem zagonskem podjetju za razvoj senzorjev. Trenutno je asistentka za fizikalno kemijo na UL FKKT, kjer se ukvarja z razvojem elektrokemijskih senzorjev za hidroponske sisteme.

**Martin Rozman** je leta 2014 diplomiral iz kemije na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani, kjer je leta 2017 pridobil naziv magister kemije. Leta 2020 je doktoriral s področja kemije na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru. Njegovo raziskovalno delo obsega elektrokemijo, elektrokromizem, optoelektronske materiale in razvoj elektrokemijskih (bio)senzorjev. Trenutno deluje kot asistent na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani.

**Miha Lukšič** je leta 2005 diplomiral iz kemije na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani, kjer je leta 2010 tudi doktoriral s področja fizikalne kemije. Od leta 2023 je redni profesor za področje fizikalne kemije na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani. Njegovo raziskovalno delo zajema fizikalno kemijo raztopin, biomolekularne sisteme, statistično mehaniko vode, elektrokromizem in (bio)senzoriko. Je vodja raziskovalnega programa P1-0201 Fizikalna kemija.