

Priprava elektrode na bazi ugljikove paste za određivanje maprotilina

Vrgoč, Karla

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:183068>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-18**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PRIPRAVA ELEKTRODE NA BAZI UGLJIKOVE PASTE ZA
ODREĐIVANJE MAPROTILINA**

DIPLOMSKI RAD

KARLA VRGOČ

Matični broj: 134

Split, 24.05.2022.

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE
SMJER: ORGANSKA KEMIJA I BIOKEMIJA**

**PRIPRAVA ELEKTRODE NA BAZI UGLJIKOVE PASTE ZA
ODREĐIVANJE MAPROTILINA**

DIPLOMSKI RAD

KARLA VRGOČ

Matični broj: 134

Split, 24.05.2022.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMISTRY
ORIENTATION: ORGANIC CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY**

**PREPARATION OF CARBON PASTE ELECTRODE FOR
DETERMINATION OF MAPROTILINE**

DIPLOMA THESIS

KARLA VRGOČ

Parent number: 134

Split, 24.05.2022

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij Kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada: je prihvaćena na dvadeset petoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: prof. dr. sc. Marija Bralić

Neposredni voditelj: Dr. sc. Josip Radić, asistent

PRIPRAVA ELEKTRODE NA BAZI UGLJIKOVE PASTE ZA ODREĐIVANJE MAPROTILINA

KARLA VRGOČ, 134

Sažetak:

Elektrode na bazi ugljikove paste (CPE) čestose koriste u elektroanalitičkim metodama analize. Navedene elektrode su smjese pripremljene od ugljikovog materijala (grafita), različitih veziva: DPB, NPOE, T(2EH)PH i DEHA; soli Na-TPB.-a te ionsko asocijacijskog kompleksa (IAC) u različitim omjerima. Korištena su tri IAC-sa: MAPREIN, MAP PTA i MAP-MOLIB, pripremljeno je 18 pasta s ciljem pronalaska senzora za određivanje jednokationskog maprotilina u realnim uzorcima u koncentracijskom području od $3,16 \times 10^{-6}$ do $3,16 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ pri pH vrijednosti 4,5. Najbolje odzivne karakteristike pokazala je pasta napravljena od grafita, Na-TPB, veziva i ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP-TPB uz dodatak soli (pasta 8). Elektroda s membranom broj 8 pokazala je promjenu potencijala po koncentracijskoj dekadi od 59, 66 mV u linearnom koncentracijskom području od $3,16 \times 10^{-6}$ do $3,16 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

Ključne riječi: elektroda na bazu ugljikove paste, maprotilin, senzor, IAC

Rad sadrži: 54 stranice

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof.dr.sc. Josipa Giljanović
2. Izv. prof. dr. sc. Ante Prkić
3. Prof. dr. sc. Marija Bralić

Datum obrane:

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Graduate study of Chemistry

Scientific area: Natural sciences

Scientific field: Chemistry Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. XXV

Mentor: Full professor PhD. Marija Bralić,

Technical assistance: PhD Josip Radić, assistance

PREPARATION OF CARBON PASTE ELECTRODE FOR DETERMINATION OF MAPROTILINE

KARLA VRGOČ, 134

Abstract:

Carbon paste (CPE) electrodes are most commonly used in electroanalytical methods of analysis. These electrodes are mixtures of carbon paste prepared from carbon material (graphite), various binders: DPB, NPOE, T(2EH)PH and DEHA; and salts of Na-TPB and ion association complex (IAC) in different ratios. Three IAC who were used: MAPREIN, MAP PTA and MAP-MOLIB, with monitoring for the effect of paste conductivity. 18 pastes were prepared in order to find a sensor for the determination of single-cation maprotiline in real samples in the concentration range from 3.16×10^{-6} to 3.16×10^{-3} mol L⁻¹ at pH 4,5. The paste made of graphite, Na-TPB, binder and ion-association complex MAP-TPB with the addition of salt (paste 8) showed the most desirable response characteristics. Membrane electrode no. 8 showed a potential change per concentration decade of 59.66 mV in the linear concentration range of 3.16×10^{-6} to 3.16×10^{-3} mol L⁻¹.

Keywords: electrode on carbon paste base, maprotiline, sensor, IAC

Thesis contains: 54 pages

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ful prof. PhD Josipa Giljanović
2. Associate Prof. PhD Ante Prkić
3. Ful prof. PhD Marija Bralić

Defence date:.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za kemiju okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Marije Bralić i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Josipa Radića, asistenta, u razdoblju od lipnja do listopada 2021.godine.

Želim se zahvaliti prof. dr. sc. Mariji Bralić na pomoći i savjetima prilikom pisanja diplomskoga rada. Posebno hvala asistentu dr. sc., Josipu Radiću, na velikoj stručnoj pomoći i uloženom vremenu prilikom izrade eksperimentalnog dijela diplomskog rada. Veliko hvala mojoj obitelji, prijateljima što su bili uz mene kroz sve godine studiranja i pomogli mi uspješno završiti ovaj period života i obrazovanja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA:

1. Priprava ionskog senzora na bazi ugljikove paste s različitim vezivima i taložnim reagensima
2. Temeljem odzivnih karakteristika odabrati najpogodniji senzor za određivanje antidepresiva Maprotilina

SAŽETAK

Elektrode na bazi ugljikove paste (CPE) često se koriste u elektroanalitičkim metodama analize. Navedene elektrode su smjese pripremljene od ugljikovog materijala (grafita), različitih veziva: DPB, NPOE, T(2EH)PH i DEHA; soli Na-TPB.-a te ionsko asocijacijskog kompleksa (IAC) u različitim omjerima. Korištena su tri IAC-sa: MAPREIN, MAP PTA i MAP-MOLIB, pripremljeno je 18 pasta s ciljem pronalaska senzora za određivanje monovalentnog maprotilina u realnim uzorcima u koncentracijskom području od $3,16 \times 10^{-6}$ do $3,16 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ pri pH vrijednosti 4,5. Najbolje odzivne karakteristike pokazala je pasta napravljena od grafita, Na-TPB, veziva i ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP-TPB uz dodatak soli (pasta 8). Elektroda s membranom br. 8 pokazala je promjenu potencijala po koncentracijskoj dekadi od 59, 66 mV u linearnom koncentracijskom području od $3,16 \times 10^{-6}$ do $3,16 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

Ključne riječi: elektroda na bazi ugljikove paste, maprotilin (MAP), senzor, IAC, aktivna tvar, vezivo

SUMMARY

Carbon paste (CPE) electrodes are most commonly used in electroanalytical methods of analysis. These electrodes are mixtures of carbon paste prepared from carbon material (graphite), various binders: DPB, NPOE, T(2EH)PH and DEHA; and salts of Na-TPB and ion association complex (IAC) in different ratios. Three IAC who were used: MAPREIN, MAP PTA and MAP-MOLIB, with monitoring for the effect of paste conductivity. 18 pastes were prepared in order to find a sensor for the determination of single-cation maprotiline in real samples in the concentration range from 3.16×10^{-6} to 3.16×10^{-3} mol L⁻¹ at pH 4.5. The paste made of graphite, Na-TPB, binder and ion-association complex MAP-TPB with the addition of salt (paste 8) showed the most desirable response characteristics. Membrane electrode no. 8 showed a potential change per concentration decade of 59.66 mV in the linear concentration range of 3.16×10^{-6} to 3.16×10^{-3} mol L⁻¹

Keywords: carbon paste electrode (CPE), maprotiline, sensor, IAC, active substance, binder

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 14 |
| 2. OPĆI DIO | 15 |
| 2.1. Potencimetrija..... | 15 |
| 2.1 Referentne elektrode..... | 15 |
| 2.1.1. Elektroda srebro/srebrov klorid..... | 16 |
| 2.2. Indikatorske elektrode | 16 |
| 2.2.1. Metalne elektrode | 17 |
| 2.3. Ionsko-selektivna elektroda..... | 17 |
| 2.3.1. Materijali koji grade ionsko selektivne elektrode..... | 19 |
| 2.4..... Vrste ionsko selektivnih elektroda | 19 |
| 2.4.1. Elektrode s kristalnom membranom..... | 20 |
| 2.4.2. Elektrode s nekristalnom membranom | 20 |
| 2.5. Elektrode na bazi ugljikove paste..... | 21 |
| 2.5.1. Uvod u ugljikove paste..... | 21 |
| 2.5.2. Fizikalno kemijska svojstva ugljikovih pasti..... | 22 |
| 2.5.3. Priprema paste na bazi ugljika..... | 22 |
| 2.6..... Vrste ugljikovih elektroda | 23 |
| 2.6.2. Modificirane ugljikove elektrode | 25 |
| 2.7..... Mapotrilin | 25 |
| 2.8. Elektrode na bazi ugljika u potencimetriji – pregled literature | 27 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 29 |
| 3.1. Korištene kemikalije..... | 29 |
| 3.2. Priprema ionsko-asocijacijskih kompleksa (IAC) – taloženje | 29 |
| 3.2.1. Priprema ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP PTA | 29 |
| 3.2.2. Priprema ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP REIN..... | 30 |
| 3.2.3. Priprema ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP MOLIB | 30 |
| 3.3. Priprema acetatnog pufera..... | 30 |
| 3.4. Priprema radnih otopina | 30 |
| 3.5. Miješanje i priprema pasta | 31 |
| * ponovno pripravljena membrana s istim sastavom kao membrana 16..... | 33 |
| 3.6. Mjerenje..... | 33 |
| 4. REZULTATI | 34 |

| | |
|---|----|
| 5. RASPRAVA | 48 |
| 6. ZAKLJUČAK | 51 |
| Elektroda s membranom 1 je nemodificirana elektroda koja sadrži grafit i vezivo te ona nije pokazala gotovo nikakve odzivne karakteristike..... | 51 |
| 7. LITERATURA | 52 |

1. UVOD

Analitička kemija je grana kemije koja se bavi odjeljivanjem, određivanjem i dokazivanjem sastojaka (analita) u uzorcima. Kvalitativna analiza omogućuje saznavanje kemijskih sastojaka (analita) u uzorku, kvantitativna analiza daje brojčane podatke o relativnim količinama jednog ili više analita u uzorku.

Elektroanalitičke metode su metode koje se zasnivaju na oksidacijsko/redukcijskim reakcijama. To su metode: elektrogravimetrija, potenciometrija, oksidacijsko/redukcijska titrimetrija, kulometrija, voltometrija i amperimetrija. Mjerenja se provode u elektrokemijskim ćelijama koje se sastoji od dva vodiča, koji su nazvani elektrodama, uz najčešće praćenje reakcije između reaktanata.

Ionsko-selektivne elektrode (ISE) su senzori koji pretvaraju aktivnost određenog iona (otopljenog u otopini) u napon (potencijal), koji se može mjeriti pomoću mV ili ionskog mjerača.¹ Za točna i ponovljiva mjerenja često je potrebno podešavanje ionske jakosti. Razlog je podizanje ionske jakosti svih standarda i uzoraka na ujednačeno visoku razinu kako bi koeficijent aktivnosti bio isti za ione u obje otopine. To omogućuje preciznije određivanje koncentracije uzoraka.

Ionsko-selektivne elektrode danas imaju široku primjenu u zaštiti okoliša, procijeni kvalitete/valjanosti hrane, u poljoprivredi i u znanstvenim istraživanjima.

Ugljik i njegovi derivati zauzimaju bitno mjesto u mnogim istraživanjima u elektroanalitičkoj kemiji. Elektrode na bazi ugljikove paste (CPE), pripremljene od ugljika tj. njegovih derivata kao što su ugljične nanocijevi, grafen, ugljična vlakna, dijamant ili visoko uređeni pirolitički grafit i veziva predstavljaju vrstu čvrste ugljikove elektrode.

Maprotilin je tetraciklički antidepresiv s prstenom koji je i mehanički i funkcionalno sličan tricikličkim antidepresivima. Može pomoći poboljšati raspoloženje i osjećaj ugone, te smanjiti depresivne epizode, anksioznost i bipolarni poremećaj.

2. OPĆI DIO

2.1. Potenciometrija

Analitičke metode koje se temelju na mjerenju potencijala nazivaju se potenciometrijske metode tj. metoda koja se temelji na razlici potencijala između dvije elektrode uz kontrolu električne struje. Direktna potenciometrija koristi se za određivanje koncentracije određene ionske vrste u otopini ili za određivanje koncentracija nekih drugih iona u otopini. Potenciometrijska titracija se koristi za određivanje završne točke titracije odnosno potenciometrijska titracija kod koje se kao indikatorska elektroda upotrebljava ona koja je reaktivna s obzirom na vrstu iona koji se troše ili nastaju tokom titracije.

Svaki članak se sastoji od tri dijela. Referentne elektrode s točno određenim elektrodnim potencijalom E_{ref} koji ne ovisi o koncentraciji iona ili analita u uzorku. Referentna elektroda je dogovorno nazvana anoda.

Indikatorska elektroda je elektroda uronjena u otopinu analita koja razvija indikatorski potencijal E_{ind} koji ovisi o aktivitetu analita.

Elektrolitni most sprječava međusobno miješanje otopina, kontaktni potencijal E_{kon} nastaje na granici između dviju tekućina.

Napon članka može se prikazati jednadžbom:

$$E_{\text{članka}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} - E_{\text{kon}}$$

Gdje je :

$E_{\text{članka}}$ – potencijal elektrokemijskog članka

E_{ind} – potencijal indikatorske elektrode

E_{ref} – potencijal referentne elektrode

E_{kon} – kontaktni potencijal

Pri izvođenju potenciometrijskog članka potrebno je izmjeriti napon članka, korigirati potencijal referentne elektrode i kontaktni potencijal, te izračunati koncentraciju analita iz potencijala indikatorske elektrode.²

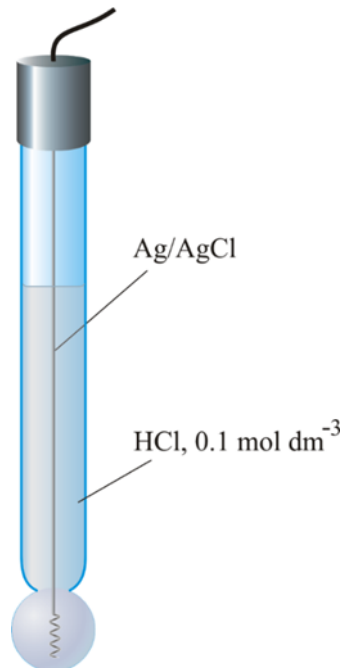
2.1 Referentne elektrode

Idealna referentna elektroda ima potencijal koji je prethodno izmjeren i neovisan o sastavu analita. Jednostavne je izvedbe, te pri prolazu struje zadržava stalni potencijal.

Standardna vodikova elektroda je univerzalna elektroda prema kojoj se određuje potencijal ostalih elektroda.

2.1.1. Elektroda srebro/srebrov klorid

Elektroda srebro/srebrov klorid je sustav koji se sastoji od srebrene elektrode uronjene u otopinu zasićenu kalijevim i srebrovim kloridom.



Slika 1. Elektroda srebro/srebrov klorid³

Potencijal iznosi 0,199 V pri 25⁰ C.

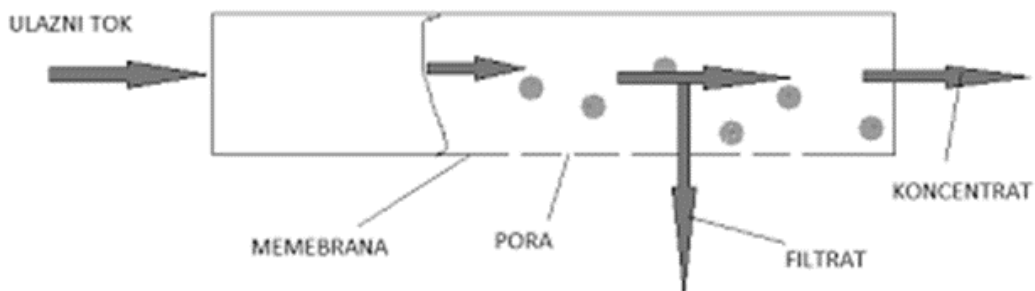
2.2. Indikatorske elektrode

Idealna indikatorska elektroda daje brz i reproducibilan odziv koji ovisi o koncentraciji analita unutar otopine. Elektrode dijelimo na: metalne i membranske elektrode.

Membranske elektrode su elektrode u kojoj se podaci pokazuju kao p-funkcije npr. pH, pCa, pNO₃. Membrane za izvedbu se dijele na kristalične i ne kristalične.

Nekristalične membrane se dijele na tekuće, staklene, imobilizirane tekuće itd.

Kod membranskih elektroda potencijal elektrode proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina.⁴



Slika 2. Rad elektrode⁵

2.2.1. Metalne elektrode

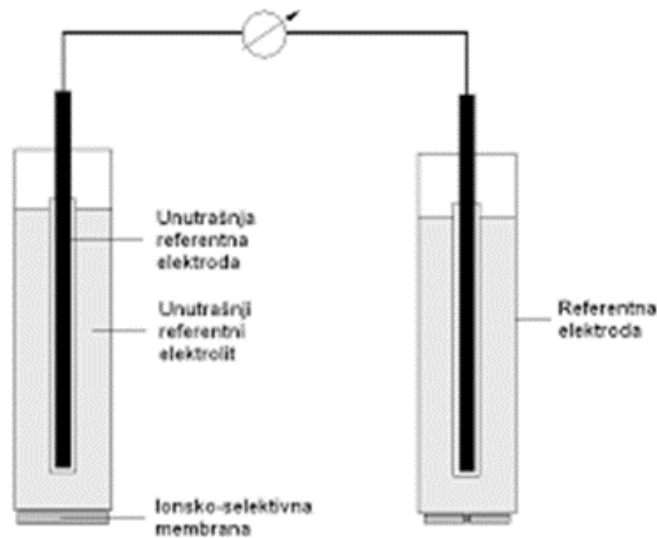
Kod metalnih (kovinskih) elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina posljedica je redoks-reakcije na elektrodi. Metalne indikatorske elektrode se dijele na:

- Elektrode I. reda
- Elektrode II. reda
- Elektrode III. reda
- Inertne redoks elektrode.

Prije upotrebe, metalne elektrode treba uvijek očistiti. Kratkotrajno uranjanje u dušičnu kiselinu i nakon toga temeljito ispiranje destiliranom vodom postupak je koji se najčešće primjenjuje za čišćenje.⁶

2.3. Ionsko-selektivna elektroda

Ionsko selektivna elektroda (ISE) je naziv za elektrodu čiji se potencijal mjeri na osnovu aktiviteta jednoga ili više iona unutar otopine. Razlika potencijala može se javiti i kao posljedica razlike u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu. Takva razlika potencijala naziva se difuzijski potencijal, a utječe na brzinu prijelaza iona. Kada je razlika potencijala takva da uzrokuje iste brzine prijelaza aktivnih iona, uspostavlja se dinamička ravnoteža. Ravnotežnu razliku potencijala nazivamo Donnanov potencijal.⁷ Sama reakcija se zbiva na tankoj membrani i izgrađena je od elektronski provodnog materijala, te razdvaja dvije otopine.



Slika 3. Ion selektivna elektroda⁸

Napon teoretski ovisi o logaritmu aktivnosti iona, kako je opisano Nernstovom jednadžbom.

$$E = E^{\circ} + \left(\frac{2,303 \times RT}{nF} \right) \log(A)$$

Osjetni dio elektrode obično je izrađen od ionske specifične membrane, spojene zajedno s referentnom elektrodom (bilo odvojeno ili kao kombinacija).

Takve elektrode služe za selektivno određivanje samo jedne ionske vrste ili jedne molekule u otopini. Brzo su prihvaćene zbog svoje ekonomičnosti, jednostavnosti i pouzdanosti. Prednost ISE naspram ostalih vrsta senzora su brz odziv, niska cijena, rad bez utjecaja obojenja, široko koncentracijsko područje, dobra električna provodljivost, selektivna reaktivnost te točnost mjerenja.⁹

Elektrokemijska ćelija se sastoji od dva galvanska polučlanka: ionsko-selektivne elektrode (ISE) i referentne elektrode. Razlikujemo dvije izvedbe: ionsko-selektivnu elektrodu s čvrstofaznim kontaktom kada je membrana u direktnom kontaktu s vanjskim vodičem odnosno kada je selektivna membrana smještena između dvije vodene faze od kojih je u jednoj aktivitet ciljanog iona konstantan (unutarnja otopina) te je kontakt s vanjskim vodičem ostvaren preko unutarnje referentne elektrode. Inertna referentna elektroda je najčešće Ag/AgCl.⁷ Dokazana je njihova vrlo dobra primjena pri mjerenjima koncentracija hranjivih soli u tlu poput K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻ dok im je puno manja učinkovitost kod praćenja fosfata.¹⁰

2.3.1. Materijali koji grade ionsko selektivne elektrode

Aktivni materijali koju su najčešće korišteni u izradi ionsko selektivnih elektroda su: staklo, netopive anorganske soli i dugolančani ion izmjenjivi materijali.

Prvobitne elektrode su bile većinski izgrađene od stakla. Dodatnim istraživanjem ovog materijala pokazano je da dodavanjem glinice sam materijal se može koristiti pri nižim vrijednostima pH. Danas je često u upotrebi jednovalentno kation odgovarajuće staklo.

Bazna otopina netopivih anorganskih soli zahtjeva materijal otopljen u koncentraciji manjoj od 10^{-6} mol L⁻¹ i dobru električnu vodljivost. Danas još nismo u mogućnosti napraviti elektrode od materijala iz ovih skupina ako nisu stabilne na zraku ili u otopini poput Ba²⁺/BaSO₄. Najbolji oblik spomenutih elektroda je disk ili jednokristalni oblik. Disk je češće upotrebljavan oblik, ali je limitiran određenim uvjetima korištenja npr. fazni prijelaz pri povišenoj temperaturi/tlaku.

Organski izmjenjivači iona su skupina materijala čija priroda omogućuje vezanje iona na suprotni naboj ili na organsku molekulu. Membrane su najčešće tekuće i sadrže dvije otopine ili mogu biti ukomponirane u PVC te time dobiti čvrstu formu. Materijali koji se koriste u izradi ovih membrana su soli dugolančanih organskih kiselina, oleati ili salicilati ili organske faze.

2.4. Vrste ionsko selektivnih elektroda

S obzirom na sastav membrana, membranske se elektrode tj. ionsko-selektivne elektrode mogu podijeliti u tri glavne skupine prema klasifikacijskom materijalu:

Elektrode s kristalnom membranom :

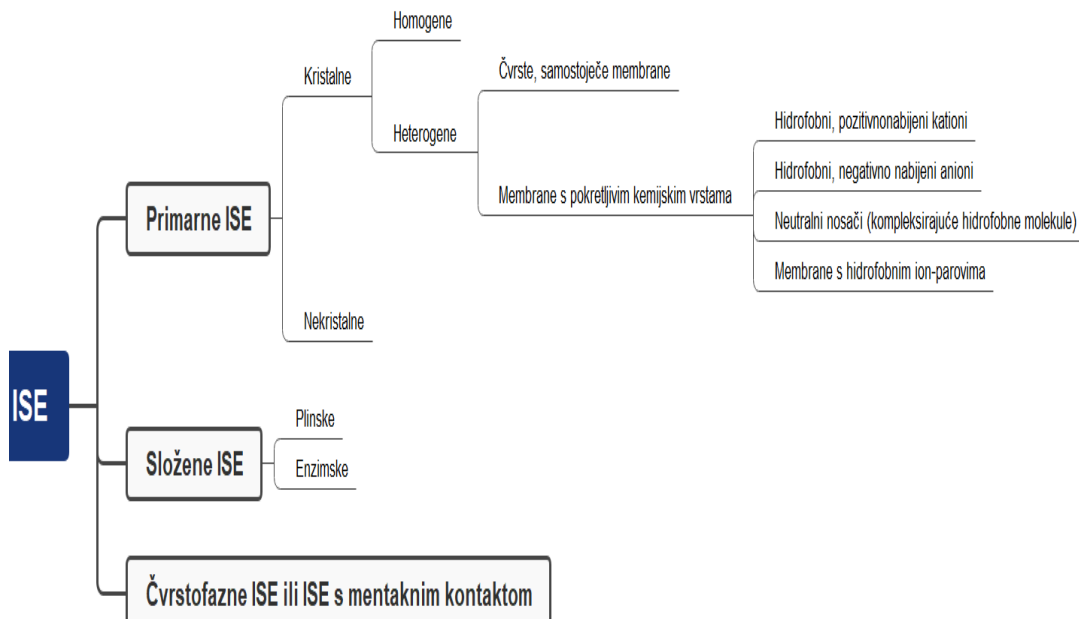
- ♣ Homogene membrane
- ♣ Heterogene membrane

Elektrode s nekristalnom membranom:

- ♣ Elektrode sa staklenom membranom
- ♣ Elektrode s mobilnim prenosiocem

Specijalne ion-selektivne elektrode :

- ♣ Elektrode za plinove
- ♣ Enzimske elektrode¹¹



Slika 4. Vrste ion selektivnih elektroda

2.4.1. Elektrode s kristalnom membranom

Kristalne membranu su izgrađene od polikristalnih ili monokristalnih materijala.

Najčešće su izgrađene od netopive anorganske soli, te od miješanih kristala slabo topljivih soli srebra i sulfida teških metala.

Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koji s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse.¹² Kristalni materijal je izgrađen od jednog materijala ili od spoja Ag_2S , $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgI}$.

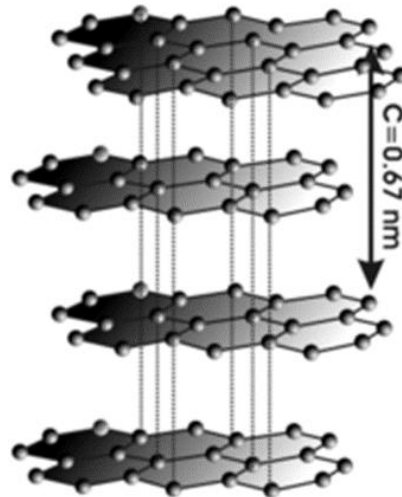
2.4.2. Elektrode s nekristalnom membranom

Uobičajeno je ionsko selektivna elektroda umetnuta između dvije otopina, hidrofobna, viskozna i sadrži mobilnu aktivnu komponentu. Matrica može biti od makroporoznih materijala (npr. poli(propilen karbonatni) filter, staklena frit) ili mikroporoznih materijala (npr. "žedno" staklo ili polimerni materijal kao što je PVC) koji daje s ionskim izmjenjivačem i otapalom homogenu smjesu. One pokazuju odgovor zbog prisutnosti sredstava za povećanje selektivnosti vrste u membrani.

2.5. Elektrode na bazi ugljikove paste

2.5.1. Uvod u ugljikove paste

Ugljikova pasta je smjesa ugljikova praha(veziva) i prikladnoga veziva. Električki vodljiva površina se osigurava česticama grafita. Ugljik služi kao materijal elektrode dok se vezivo smatra inertnim te služi za povezivanje čestica grafita.



Slika 6. Građa ugljika¹³

Držači elektroda od ugljične paste izgrađeni su od staklene ili teflonske šipke s otvorom za nadopunu ugljične paste.

lako se može napuniti ugljičnom pastom. Pasta se nabije u otvor tj. udubljenje na jednom kraju teflonskog ili staklenog držača. Na tom istom kraju, postavlja se grafitna šipka i kraj te grafitne šipke spoji na bakrenu žicu koja izlazi na drugom kraju teflonske cijevi služi za uspostavljanje električnog kontakta.

CPE imaju nekoliko prednosti naspram ostalih materijala koji se koriste za izradu elektroda: niska cijena, jednostavna izrada, nizak otpor, beznačajno mali utjecaj struje, raspon mjerenja potencijala je širok, lako se miješaju s drugim elementima te tako postaju visoko selektivne. Najveća mana koja ograničava uporabu ovih elektroda u praktičnoj analizi jest različitost svojstava ugljika od jedne do druge pripreve. Naime ugljik može imati različita fizikalna, kemijska i elektrokemijska svojstva prilikom pripreva. Zbog tog razloga svaka se elektroda mora kalibrirati posebno, što predstavlja znatan teret proizvođačima.¹⁴

Povremeno se ugljikove paste izrađuju i od rjeđih ugljikovih prahova kao što su acetilen crna, čađa, koloidni grafit, dijamant, kameni i aktivni ugljen. Jedan od prvih predstavnika materijala koji se mogu nazvati novim oblicima ugljika je staklasti ugljikov (GC) prah, koji je prvi put

testiran sredinom 1990-ih te se uspješno koristi u različitim konfiguracijama staklene elektrode na bazi ugljikove paste (GCPE). Sljedeći novi materijal je fuleren "C-60", predstavnik molekula iz klase ugljikovih nanomaterijala. Također, mogu se koristiti i ugljikove pjene, porozne ugljikove mikrosfere, mezoporozni ugljik, grafen te tzv. 'ugljik novog tisućljeća' odnosno ugljikove nanocjevčice.¹⁵

2.5.2. Fizikalno kemijska svojstva ugljikovih pasti

Fizikalno kemijska svojstva ugljikovih pasti su:

- Otpor u omima je izrazito malen pa ugljikove paste karakterizira visoka vodljivost. Standardne ugljikove paste s parafinskim ili silikonskim uljima imaju otpor od 10 Ω i manje.
- Nestabilnost u organskim otapalima.
- Dugovječnost paste ovisi o kvaliteti sastojaka i stabilnosti tekućeg veziva. Iz toga razloga potrebno je pripremiti odgovarajuću količinu paste koja je potrebna za eksperiment.

Hidrofobnost odnosno lipofilnost ugljikove paste je najbitnija karakteristika koja određuje ostala kemijsko-fizikalna svojstva pasti.

2.5.3. Priprema paste na bazi ugljika

Smjesa ugljika uobičajeno se miješa u težini 1 g ugljika: 0,4 – 1 g tekućeg veziva za dobivanje paste određene kakvoće. Navedeni omjeri nisu strogo definirani, a odabrane su empirijskim iskustvom.

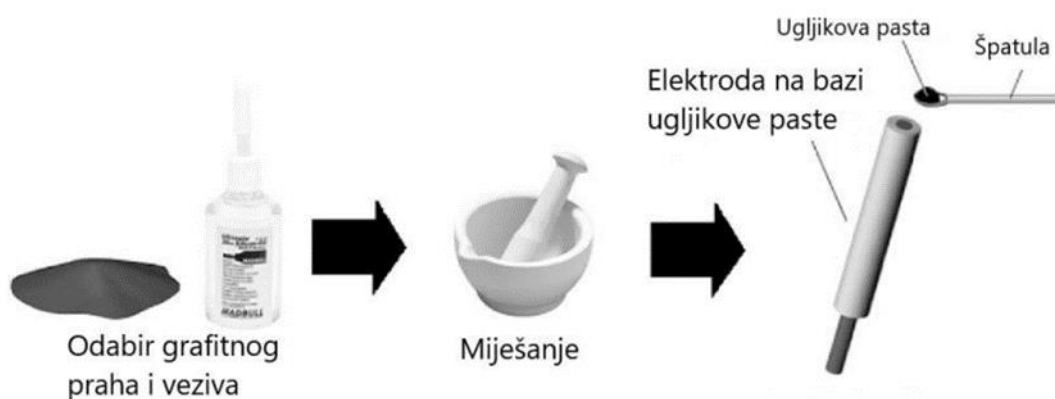
Prilikom izrade paste homogenizacija smjese se odvija u laboratorijskom tarioniku s tučkom ručnim miješanjem u vremenskom trajanju 2 do 3 minute. Zbog mogućnosti kontaminacije paste u kontaktu s hrapavom površinom tarionika, koriste se porculanski tarionici glatke površine. Pasta se obično puni u držač koji može biti polietilenska štrcaljka, teflonska šipka električno spojena vodljivom žicom ili staklena žica. Smjesa se uz pomoć špatule utiskuje u holder, utiskivanjem se omogućuje jednolika koncentracija paste i onemogućuje ulazak zraka u pastu koji bi doveo do pucanja paste i ne mogućnosti provodnosti.

Ugljični prah mora zadovoljavati određene kriterije za njegovo korištenje pri izradi ugljikove paste. Neke od njih su sljedeće: odgovarajuća veličina i distribucija čestica ugljika uobičajene veličine čestica su izražene u mikrometrima. Poželjno je da veličina raspršenog zrnja bude što ujednačenija. Danas se mogu pripremiti paste koje sadržavaju čestice veličine nekoliko desetaka nanometara, ali uobičajeno se koriste čestice 5-20 mikrometara.

Niska mogućnost adsorpcije ova neželjena značajka može se detektirati putem sadržaja kisika koji se nalazi u porama grafita što ometa rezultate mjerenja.

Visoka čistoća - ugljični prah ne smije sadržavati nečistoće koje bi mogle poremetiti mjerenja. Ovo je posebno slučaj u eksperimentima povezanim s detekcijom vrlo malih struja (nA) gdje bi čak i zanemarivi tragovi elektroaktivnih nečistoća mogli pokazati preklapajuće i nepoželjne signale.¹⁶

Tekuće vezivo ima ulogu povezivanja ugljikovih čestica te daje određena kemijsko-fizikalna i elektrokemijska svojstva samoj pasti. Vezivo bi trebalo biti netopljivo u otopini koja se ispituje kako se elektrode ne bi raspale u dodiru s ispitivanom otopinom, trebalo bi imati nizak tlak pare koji osigurava mehaničku stabilnost i dugi vijek trajanja elektrodnog sustava te bi trebalo biti elektrokemijski inaktivno kako bi se spriječile visoke pozadinske struje i promjene sastava materijala. Kao vezivo može služiti parafinsko ulje, silikonsko ulje, bromonaftalen, trikrezil fosfat, halogenirani, alifatski i aromatski ugljikovodici i dr.¹⁶



Slika 7. Izrada ugljične paste⁶

2.6. Vrste ugljikovih elektroda

Ovisno o fizikalno-kemijskim svojstvima postoje razne vrste CPE, ali najkorištenije su klasične elektrode od ugljikove paste. One čine 80-90% današnjih elektroda od ugljikove paste, a sastoje se od ugljikovog praha i tekućeg veziva koje čine uglavnom kemijski i elektroinaktivne tvari kao što je parafin i sumporovi oksidi.

Ugljikove elektrode se mogu podijeliti prema:

a) fizikalno - kemijskom svojstvu veziva:

1) klasična CPE: napravljena od grafitnog praha i inertnih tekućih veziva. Ova vrsta CPE je najčešće korištena što predstavlja 70 - 80% svih elektroda utemeljenih na ugljikovim

pastama.

2) vezivna CPE s elektroaktivnim vezivom: smjesa u kojima je anorganski elektrolit vezujuća tekućina kao npr. koncentrirana otopina mineralnih kiselina ili alkalnih hidroksida.

b) s obzirom na prirodu (viskoznost) veziva, mogu se razlikovati:

1) "Dry" ili "Wet" CPE: takve vezivne mješavine ugljikovih pasta se značajno razlikuju po sadržaju veziva i odnosu omjera lijepljenja tekućine.

2) čvrste CPE: se sastoje od ugljika te vezujuće smjese u kojoj je vezivo tvar koja se lako može rastopiti kao npr. fenantren ili parafinsko ulje. Miješanjem na određenoj temperaturi vezivo se rastopi i smjesa mora zadržati svoj oblik. Nakon hlađenja, dobije se gusta masa koja se može upotrijebiti slično kao klasična pasta veće konzistencije. Pasta može biti napravljena i kombinacijom ugljika sa silikonskom gumom viskoznih silikonskih masti ili propilena.

c) klasifikacija elektroda i senzora koja se oslanja na činjenicu da su modificirane ili ne

1) neizmijenjeni CPE: ove elektrode se sastoje od binarne paste ugljika tj. od mješavine grafitnog praha i veziva

2) modificirani CPE: binarni ugljik – vezujuća mješavina u kojima je dodano jedan ili više modifikatora.¹⁶

Najčešće podjela je ona na nemodificirane i modificirane CPE. Nemodificirane elektrode se još nazivaju i nativnim ili djevičanskim elektrodama jer se sastoje od samo dva sastojka: grafitnog praha i veziva. Modificirane elektrode imaju dodatnu komponentu (tzv. modifikator), ovisno o kojoj dijelimo ih na kemijski modificirane elektrode od ugljikove paste (CMCPE) i biološki modificirane elektrode koje nazivamo i biosenzorima od ugljikove paste. Biološki modificirane elektrode imaju modifikator podrijetlom iz prirode primjerice alge, bakterije, sastavne makromolekule iz biljaka kao što je keratin, hitin itd. Kemijski modificirane elektrode na bazi ugljikove paste u svom sastavu imaju modifikator kemijskog podrijetla npr. dušičnu kiselinu, fenole, surfaktante itd.¹⁷

2.6.1. Nemodificirane ugljikove paste

U nekim slučajevima kompaktnost ugljične paste ne postiže se potpuno homogenizacijom nego se dalje obrađuje prešanjem smjesa u držaču elektroda. Binarne smjese pripremljene od ugljičnog praha i organske tekućine neelektrolitičkog karaktera poznati su kao nemodificirana (djevičanska ili gola) ugljična pasta.¹⁸ Materijali koji se često služe gore navedenom metodom najčešće su dovoljno kemijski inertni, izolatori, ne miješaju se s vodom i nehlapljivi.

2.6.2. Modificirane ugljikove elektrode

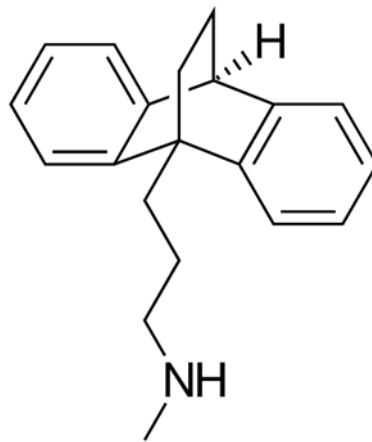
U današnje vrijeme sve više se provode istraživanja s elektrodama koje su modificirane premazivanjem, adsorbiranjem, pričvršćivanjem određenih molekula na površini. Namjerna i kontrolirana modifikacija površine elektrode može dovesti do proizvodnje elektrode s novim i zanimljivim svojstvima. Modificirano sredstvo je obično jedna tvar; ali pasta se također može modificirati s dvije ili čak više komponenti, što je slučaj s biosenzorima na bazi ugljične paste koji sadrže enzim(ili njegov nosač) zajedno s odgovarajućim medijatorom ili kemijski modificirana elektroda s ugljičnom pastom(CMCPE) s mješavinom dvaju modifikatora, količina modifikatora u pasti obično varira između 10-30%(w/w), ovisno o karakter modificirajućeg agensa i njegova sposobnost stvaranja dovoljno aktivnih mjesta u modificiranim smjesama, npr. funkcionalne skupine imobilizirane na površini elektrode ili molekule ekstraktanta u rasutom stanju. Priprema MCPE je jednostavna, modifikator se može otopiti izravno u vezivu ili miješati u pastu tokom homogenizacije, namakanje čestica grafita s otopinom modifikatora, te već pripremljena pasta može se modificirati in situ.²⁰

2.7. Mapotrilin

IUPAC ime je *N*-metil-9,10-etanoantracen-9(10*H*)-propilamin. Mapotrilin je tetraciklički antidepresiv(TeCA) koji se koristi u medicinske svrhe pri liječenju depresije ili alternativno kao triciklički antidepresiv(TCA) tj. sekundarni amin. Koristi se pri liječenju depresije, paničnih poremećaja, neuropatske boli, liječenje depresivnih epizoda kod bipolarnog poremećaja, te za ublažavanje napetosti nesanice.

Maprotilin pokazuje jake učinke kao inhibitor ponovne pohrane norepinefrina sa samo slabim djelovanjem na ponovnu pohranu serotonina i dopamina. Također je jak antagonist H1 receptora, umjereni antagonist HT2 i α -adrenergičkih receptora, te slab antagonist D2 i muskarinskih acetilkolinskih receptora. Maprotilin je također nedavno identificiran kao snažan antagonist 5-HT7 receptora, pri čemu ovo djelovanje potencijalno igra

važnu ulogu u njegovoj antidepresivnoj učinkovitosti. Lijek je jak antihistaminik i ima minimalne antikolinergičke učinke.



Slika 8. *Maprotilin*²⁰

Pretpostavljeni mehanizam maprotilina je da on prvenstveno djeluje potenciranjem središnjih adrenergičkih sinapsi blokiranjem ponovne pohrane norepinefrina na živčanim završecima. Smatra se da je ovo farmakološko djelovanje primarno odgovorno za antidepresivne i anksiolitičke učinke lijeka. To je jak inhibitor ponovne pohrane norepinefrina sa samo slabim učincima na ponovnu pohranu serotonina i dopamina.²⁰

Lijek ima dibenzobicyclo[2.2.2]oktadienski (9,10-dihidro-9,10-etanoantracen) prstenasti sustav. To rezultira time da ima jedinstveni trodimenzionalni središnji prsten (bicyclo[2.2.2]oktanski ili 1,4-endoetilencikloheksanski prsten) i da je tetraciklički spoj. Uz svoj heterociklički prstenasti sustav, maprotilin ima bočni lanac alkil amina.



Slika 9. *Antidepresiv maprotilin*²⁰

Maprotilin se obično uzima u obliku filmom obloženih tableta s malo vode. Uobičajena dnevna doza je 1 do 3 tablete koje sadrže 25 do 75 miligrama maprotilin hidroklorida. Koliko traje liječenje maprotilinom liječnik pojedinačno odlučuje. Obično treba 4 do 6 tjedana da antidepresiv stupi na snagu.²¹

2.8. Elektrode na bazi ugljika u potenciometriji – pregled literature

Istraživanja na elektrodama na bazi ugljika započelo je krajem 20-tog stoljeća. Danas se ove elektrode najčešće upotrebljavaju u analizama okoliša te u analizama farmaceutika.

Grupa znanstvenika A. K. Ortiz-Martínez, objavila je članak o analizama koje su proveli koristeći otpad iz agroindustrije. Korištenjem aktivnog ugljena dobivenog iz kore naranče i taloga kave pripremljene su modificirane elektrode na bazi ugljikove paste. Na taj način proučavali su se alternativni katodni materijali za 24-ro satnu proizvodnju vodikovog peroksida uz redukciju kisika u kiselom mediju. Dokazano je da talog kave ima najveću učinkovitost.²²

U jednom od radova znanstvenika iz Brazila obrađivala se tema povećanja mogućnosti elektrokemijskog određivanja dopamina koristeći elektrode na bazi ugljikove paste. Pripravili su elektrode na bazi ugljikove paste koristeći alotropske modifikacije ugljika kao što su čađa modificirana intrinzično provodljivim polimerima, netaknuta čađa, grafit i ugljikove nanocjevčice.²³

Također, te godine je u *Microchemical Journal*-u objavljen članak Habib Razmia te Younes Bahadoria u kojem su prezentirali modificirani materijal za nove elektrode. Na temelju nove membrane pilećih nogica razvili su novi senzor za određivanje vitamina C. Elektrokemijsko ponašanje vitamina na površini pripremljenog senzora proučavano je pomoću cikličke voltometrije (CV) i diferencijalne pulsne voltometrije (DPV). Opisana elektroda pokazala se uspješnom pri selektivnim određivanjima vitamina C u farmaceuticima, voćnim sokovima te krvnom serumu.²⁴

Elektrokemijsko ponašanje paracetamola ispitivano je s elektrodom na bazi ugljikove paste koja je modificirana grafenom. Ispitivanja su vršena cikličkom voltametrijom u otopini amonijevog pufera (pH 8,5). Modificirana elektroda pokazala je izvrsno elektrokatalitičko djelovanje prema oksidaciji i redukciji paracetamola. Prednosti ove elektrode povezane su s jedinstvenim svojstvima grafena, poput velike površine i povećane sposobnosti prijenosa elektrona u odnosu na grafit. Napravljen je kalibracijski graf s linearnim rasponom koncentracija paracetamola od 2,5 do 143 $\mu\text{mol L}^{-1}$, osjetljivošću 0,282 $\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$ i granicom detekcije oko 0,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$

(S/N = 3). Metoda je uspješno korištena u određivanju paracetamola u farmaceutskim pripravcima i uzorcima urina.²⁵

U jednom od radova opisana je priprema i karakterizacija mikroelektroda na bazi ugljikove paste koja se sastoji od ugljikovih nanočestica prosječnog promjera 30 nm i veziva. Materijal elektrode smješten je u staklene kapilare u rasponu promjera od nekoliko desetaka do manje od deset mikrometara. Manipulacija mikro-elektrode na bazi ugljikove paste bila je postignuta pomoću novo razvijenog sustava s klipom. Ispitivano je nekoliko parametara koji utječu na rad mikro-elektrode na bazi ugljikove paste među kojima su sastav ugljikove paste i njezina elektrokemijska aktivacija(kondicioniranje). Također, ispitivana su i osnovna elektrokemijska ponašanja i svojstva primjenom tipičnog redoks sustava, uz kalijev heksacijanoferat. Primjenjivost predložene elektrode ilustrirana je mjerenjem nekih potencijalno zanimljivih organskih i anorganskih analita, poput dopamina, askorbinske kiseline i odabranih teških metala.²⁴

Predstavljeni su i rezultati određivanja amitriptilina u tekućinama iz ljudskog tijela pomoću nanokompozitne elektrode na bazi ugljikove paste. Navedena elektroda konstruirana je ugradnjom montmorilonita u elektrodu na bazi ugljikove ionske tekućine. Površina predložene elektrode okarakterizirana je pretražnom elektronskom mikroskopijom. Vjeruje se da je prisutnost ionske tekućine kao veziva odgovorno za elektrokatalitičku aktivnost predložene elektrode za oksidaciju amitriptilina. Postignuta je niska granica detekcije amitriptilina od 24 nmol L⁻¹. Visoka stabilnost i reproducibilnost kao i jednostavnost pripreme, niski troškovi i obnove površine učinili su ovu elektrodu pogodnom za određivanje amitriptilina u tekućinama ljudskog tijela.²⁶

Pripremljen je brzi, jednostavni, osjetljivi i selektivni elektrokemijski senzor(elektroda na bazi ugljikove paste) za elektrokemijsko određivanje buserelina-lijeka protiv raka prostate. Za analizu spomenutog lijeka korištene su dvije metode, diferencijalna pulsna voltimetrija i ciklička voltimetrija. Neki od uobičajenih parametara, kao što su pH, skeniranje brzine i osjetljivost proučavani su pomoću gore navedenih elektrokemijskih tehnika. Diferencijalnom pulsnom voltametrijom dobiveni su rezultati izuzetne linearnosti u rasponu koncentracija od 1,0 x 10⁻⁴ do 6,0 x 10⁻⁶ μmol L⁻¹ s granicom detekcije od 0,73 μmol L⁻¹. Iz dobivenih rezultata zaključeno je da bi se ovaj senzor mogao uspješno primijeniti za određivanje buserelina u uzorcima ljudskog seruma.²⁷

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Korištene kemikalije

- Octena kiselina (CH_3COOH , $M = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$), p.a., Kemika, Zagreb
- Natrijev acetat bezvodni ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, $M = 82,035 \text{ g mol}^{-1}$), p.a., Gram-mol, Zagreb
- Natrijev tetrafenilborat (NaTPB) ($M = 342,23 \text{ g mol}^{-1}$), p.a., Merck, Germany
- Amonijev reinekcat ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{CrN}_7\text{OS}_4$, $M=354.5 \text{ g mol}^{-1}$), p.a., Acros Organics BVBA, Kina
- Parafinsko ulje (PO), p.a., Sigma-Aldrich, Njemačka
- Timrex KS 44 Graphite, p.a., Imerys Graphite & Carbon, Switzerland
- Fosfomolibdenska kiselina hidrat (PMA) ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \times \text{H}_2\text{O}$), p.a., VWR International BVBA, Belgija
- Srebrov nitrat (AgNO_3), p.a., Kemika, Zagreb
- Dioktil ftalat (DOP) ($\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$, $M = 390,6 \text{ g mol}^{-1}$), p.a., Sigma Aldrich, Njemačka
- Maprotilin (MAP) ($M = 313,86 \text{ g mol}^{-1}$), p.a., Sigma-Aldrich, Njemačka
- Fosfovolframova kiselina hidrat (PTA) ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \times \text{H}_2\text{O}$), p.a., Sigma-Aldrich, Njemačka

3.2. Priprema ionsko-asocijacijskih kompleksa (IAC) – taloženje

Za pripremu ionsko-asocijacijskog kompleksa potrebno je prvo pripremiti otopinu maprotilina(MAP). U određenom volumenu destilirane zagrijane vode otopljeno je 79,00 mg maprotilina(MAP). Nakon hlađenja otopina je prenesena u tikvicu od 25 mL i tikvica nadopunjena destiliranom vodom do oznake(MAP, $c = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$).

3.2.1. Priprema ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP PTA

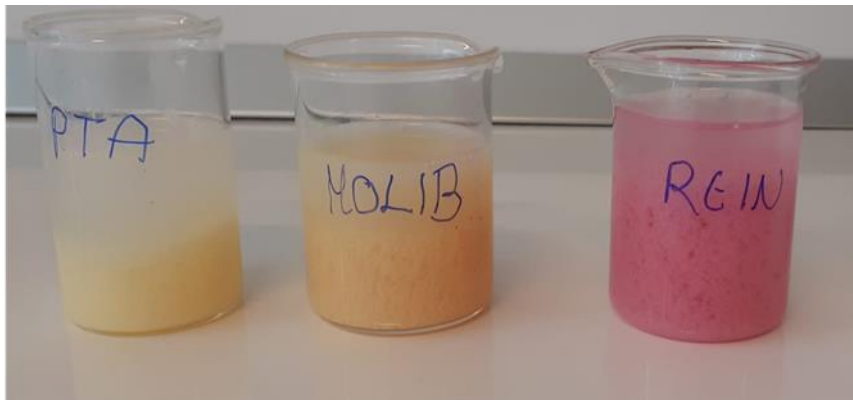
U tikvici od 25 mL u destiliranoj vodi otopljeno je 240,0 mg fosfovolframove kiseline. U otopinu maprotilina(MAP) dokapavana je pripremljena otopina fosfovolframove kiseline te se kontinuirano miješa jedan sat. Za stvaranje taloga ostavimo otopinu mirovati 24 sata. Sljedeći dan filtrirana je otopina preko filter papira bijela vrpca i isprana destiliranom vodom do negativne reakcije na kloride, pozitivna reakcija pokazuje bijeli talog. Dobiveni IAC se suši na tamnom mjestu nekoliko dana.

3.2.2. Priprema ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP REIN

Za pripremu MAP REIN izvagano je 90,4 mg amonijevog reinekata te otopljeno u tikvici od 25 mL u destiliranoj vodi. U otopinu maprotilina dokapavana je pripremljena otopina amonijevog reinekata te je zatim miješana jedan sat. Preko noći nastao je ružičasti talog. Sljedeći dan vršeno je filtriranje preko filter papira bijela vrpca te ispiranje do negativne reakcije na kloride. Dobiveni IAC ostavljen je na tamnom mjestu nekoliko dana.

3.2.3. Priprema ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP MOLIB

U tikvici od 25 mL otopljeno je 152,1 mg fosfomolibdenske kiseline u destiliranoj vodi. U otopinu maprotilina(MAP) dokapavana je pripremljena otopina fosfomolibdenske kiseline te je zatim miješana sat vremena. Preko noći nastao je zelenkasto žuti talog. Sljedeći dan talog je filtriran preko filter papira bijela vrpca te ispiran do negativne reakcije na kloride. Dobiveni IAC ostavljen je na tamnom mjestu nekoliko dana.



Slika 10. Ionsko – asocijacijski kompleksi

3.3. Priprema acetatnog pufera

Izvagano je 452,0 mg natrijevog acetata te dodano 570 μL octene kiseline. Zatim se sadržaj iz čaše prenese u tikvicu volumena 1 L te se do oznake nadopuni destiliranom vodom.

3.4. Priprema radnih otopina

Radne otopine pripremljene su otapanjem MAP u puferu i razrjeđenjem. Izračunata je masa MAP-a potrebna za pripremu otopine koncentracije $3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$:

$$c = 3,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$V = 25 \text{ ml} = 0,025 \text{ L}$$

$$n = c \times V = 7,9 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$m(\text{MAP}) = n \times M = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 313,86 \text{ g mol}^{-1} = 0,0249494 \text{ g} = 24,9494 \text{ mg}$$

U oko 20 mL prethodno zagrijanog pufera otopi se 24,9 mg maprotilina. Kako bi se ubrzalo otapanje, čaša s otopinom stavljena je na miješalicu. Nakon što je maprotilin potpuno otopljen, otopina je prenesena u tikvicu od 25 mL koja je potom nadopunjena puferom do oznake.

Razrjeđenjem su dobivene ostale radne otopine koncentracija redom: $3,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $7,94 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $1,995 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $5,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $1,26 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ i $3,16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, a proračun je prikazan kako slijedi:

$$c_1 \times V_1 = c_2 \times V_2$$

$$c_1 = 3,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

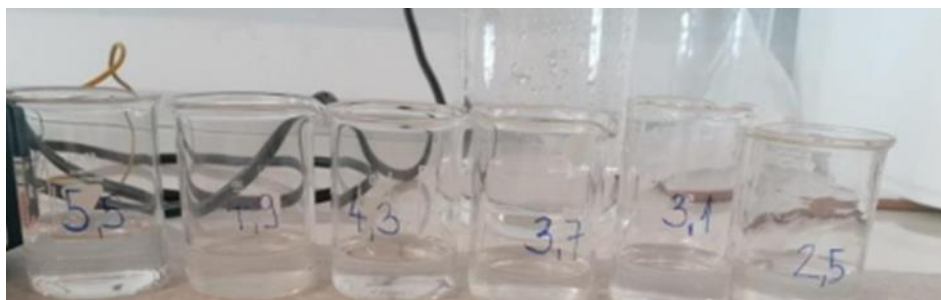
$$V_1 = ?$$

$$c_2 = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$V_2 = 25 \text{ mL}$$

$$V_1 = 6,2797 \text{ mL}$$

Mikropipetom je uzeto 6,3 mL iz tikvice najviše koncentracije $3,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, preneseno u sljedeću te do oznake nadopunjeno s puferom. Na taj način je dobivena nova otopina koncentracije, $7,94 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Zatim je iz te tikvice uzet volumen od 6,3 mL i razrjeđenjem pripravljena sljedeća otopina. Postupak je ponavljan sve do pripreve radne otopine najniže koncentracije ($3,16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).



Slika 11. Koncentracije radnih otopina

3.5. Miješanje i priprema pasta

Potrebno je prije pripreme paste odrediti koje komponente i u kojim količinama će se miješati. Prva pasta sadrži samo ugljik i vezivo u omjeru 1:1. Svako sljedećoj pasti dodan je ionsko-asocijacijski kompleks te i vrlo mala količina soli u paste za koje je procijenjeno da su prikladne za daljnja ispitivanja. Priprema paste započela je vaganjem jednake mase grafita i veziva u ovom radu kao veziva korišteni: di butil ftalat(DPB), 2-nitrofenil oktil eter(NPOE), 2-

etilheksanol (2(2EH)PH) i N, N-dietilhidroksilamin(DEHA). Vaganje se vršilo na analitičkoj vagi u porculanskom tarioniku. Zatim je smjesa homogenizirana kružnim pokretima pomoću tučka. Radi što bolje homogenizacije tj. sjedinjenja komponenti potrebno je nekoliko minuta miješanja(3-4 min). Špatulicom je uzeta pripremljena pasta i utisnuta u holder. Kada je holder napunjen, ispušten je mali dio paste koji je pri dnu, uklonjen je te je površina holdera polirana uz kap destilirane vode.



Slika 12. Ugljikova pasta u tarioniku s tučkom

Tablica 1. Prikaz mase i udjela komponenti u pripravljenim membranama

| Br. paste | $\omega(\text{grafit})/\%$ | $\omega(\text{vezivo})/\%$ | $\omega(\text{IAC})/\%$ | $\omega(\text{sol})/\%$ |
|-----------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1 | 49,90 | 50,10 | 0,00 | 0,00 |
| 2 | 49,60 | 49,40 | 1,00 | 0,00 |
| 3 | 49,50 | 49,50 | 1,00 | 0,00 |
| 4 | 49,40 | 49,60 | 1,00 | 0,00 |
| 5 | 47,10 | 47,20 | 5,70 | 0,00 |
| 6 | 47,20 | 47,20 | 5,60 | 0,00 |
| 7 | 47,20 | 47,10 | 5,70 | 0,00 |
| 8 | 49,50 | 49,50 | 0,93 | 0,07 |
| 9 | 49,50 | 49,60 | 0,90 | 0,00 |
| 10 | 49,50 | 49,50 | 1,00 | 0,00 |

| | | | | |
|-----|-------|-------|------|------|
| 11 | 49,50 | 49,50 | 1,00 | 0,00 |
| 12 | 47,10 | 47,10 | 5,80 | 0,00 |
| 13 | 47,10 | 47,20 | 5,70 | 0,00 |
| 14 | 49,50 | 49,40 | 0,93 | 0,70 |
| 15 | 49,50 | 49,50 | 0,93 | 0,70 |
| 16 | 45,50 | 45,50 | 0,93 | 0,70 |
| 17 | 49,50 | 49,50 | 0,93 | 0,70 |
| 18 | 47,10 | 47,10 | 5,60 | 0,60 |
| 16* | 45,50 | 45,50 | 8,90 | 0,70 |

* ponovno pripravljena membrana s istim sastavom kao membrana 16

3.6. Mjerenje

Elektroda je pripravljena sukladno navodima iz poglavlja 3.5., a potenciometrijska mjerenja su vršena u elektrokemijskoj ćeliji čiji shematski prikaz glasi:

Ag/AgCl (zasićeno)//otopina uzorka/ugljikova pasta/šipka od nehrđajućeg čelika.

Prethodno je elektroda kondicionirana petnaestak minuta u otopini acetatnog pufera. Mjerenje je vršeno u rasponu koncentracija od najniže $3,16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ do koncentracije $3,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Potencijal je bilježen nakon jedne odnosno tri minute. Između dva dana mjerenja, elektroda je omotana parafilmom kako bi se zadržala izvorna konzistencija tj. spriječilo sušenje paste.

4. REZULTATI

Tijekom eksperimentalnog rada pripremljeno je i testirano 18 pasti. Sastav tj. udio svih komponenti pasti naveden je u Tablici 1. poglavlje 3.5. Sve paste su testirane u vremenskom razdoblju od 48 sati, osim paste 8 koja je testirana tokom 72 sata. Prvi dan vršilo se mjerenje s 2 poliranja i jednom bez poliranja, a drugi dan s 3 poliranja i 2 bez poliranja. U tablicama je napravljen prikaz potencijalnog odziva za svaku elektrodu.

Tablica 2. Rezultati mjerenja za elektrodu 1 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

| pMAP | E/mV | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|--------------------------|------------|--------------------------|------------|---------------------------|------------|--------------------------|------------|--------------------------|------------|--------------------------|------------|---------------------------|------------|---------------------------|------------|-------------|
| | 1 dan mjerenja | | | | | | 2 dan mjerenje | | | | | | | | | | |
| | 1 mjerjenje s poliranjem | | 2 mjerjenje s poliranjem | | 1 mjerjenje bez poliranja | | 1 mjerjenje s poliranjem | | 2 mjerjenje s poliranjem | | 3 mjerjenje s poliranjem | | 1 mjerjenje bez poliranja | | 2 mjerjenje bez poliranja | | |
| Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s |
| 5,5 | 431 | 440 | 380 | 386 | 318 | 328 | 341 | 347 | 354 | 358 | 357 | 358 | 334 | 336 | 332 | 337 | |
| 4,9 | 442 | 446 | 393 | 399 | 347 | 355 | 357 | 365 | 375 | 378 | 376 | 380 | 355 | 360 | 353 | 359 | |
| 4,3 | 442 | 446 | 416 | 414 | 370 | 377 | 379 | 382 | 395 | 393 | 393 | 395 | 378 | 380 | 380 | 382 | |
| 3,7 | 439 | 439 | 419 | 418 | 392 | 395 | 388 | 391 | 403 | 401 | 405 | 406 | 394 | 396 | 396 | 396 | |
| 3,1 | 422 | 422 | 419 | 415 | 403 | 404 | 398 | 394 | 396 | 394 | 402 | 401 | 406 | 404 | 406 | 405 | |
| 2,5 | 413 | 407 | 406 | 405 | 400 | 400 | 389 | 384 | 389 | 383 | 394 | 389 | 404 | 399 | 404 | 399 | |
| nagib | -7,23 | -11,62 | 10,05 | 7 | 28,57 | 25 | 17,71 | 13,38 | 11,71 | 8,62 | 13,1 | 10,9 | 24,71 | 22,05 | 25,38 | 22 | |
| Faktor regresije | 0,471 | 0,7 | 0,496 | 0,418 | 0,904 | 0,882 | 0,828 | 0,703 | 0,533 | 0,396 | 0,654 | 0,497 | 0,921 | 0,869 | 0,91 | 0,862 | |

Tablica 3. Rezultati mjerenja za elektrodu 2 u kojoj je kao vezivo korišten DPB, a MAPREIN kao IAC, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

| pMAP | E/mV | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|--------------------------|------------|--------------------------|------------|---------------------------|------------|--------------------------|------------|--------------------------|------------|--------------------------|------------|---------------------------|------------|---------------------------|------------|-------------|
| | 1 dan mjerenja | | | | | | 2 dan mjerenje | | | | | | | | | | |
| | 1 mjerjenje s poliranjem | | 2 mjerjenje s poliranjem | | 1 mjerjenje bez poliranja | | 1 mjerjenje s poliranjem | | 2 mjerjenje s poliranjem | | 3 mjerjenje s poliranjem | | 1 mjerjenje bez poliranja | | 2 mjerjenje bez poliranja | | |
| Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s |
| 5,5 | 404 | 406 | 407 | 411 | 412 | 414 | 420 | 422 | 403 | 408 | 400 | 401 | 401 | 402 | 398 | 401 | |
| 4,9 | 412 | 412 | 413 | 415 | 418 | 419 | 427 | 428 | 408 | 413 | 401 | 403 | 404 | 406 | 406 | 407 | |
| 4,3 | 420 | 420 | 416 | 426 | 425 | 426 | 432 | 434 | 418 | 422 | 414 | 414 | 415 | 416 | 417 | 417 | |
| 3,7 | 437 | 439 | 424 | 442 | 445 | 445 | 451 | 451 | 438 | 439 | 429 | 431 | 434 | 434 | 435 | 435 | |
| 3,1 | 460 | 460 | 462 | 462 | 466 | 463 | 469 | 468 | 457 | 457 | 451 | 450 | 453 | 451 | 455 | 453 | |
| 2,5 | 476 | 476 | 476 | 474 | 473 | 472 | 481 | 478 | 472 | 470 | 468 | 463 | 469 | 466 | 469 | 467 | |
| nagib | 24,81 | 23,29 | 24,24 | 22,48 | 22,33 | 21 | 21,43 | 19,86 | 24,38 | 21,86 | 24,05 | 22,29 | 24,1 | 22,52 | 24,76 | 23,14 | |
| Faktor regresije | 0,963 | 0,955 | 0,972 | 0,968 | 0,957 | 0,961 | 0,961 | 0,966 | 0,967 | 0,969 | 0,95 | 0,959 | 0,961 | 0,967 | 0,98 | 0,975 | |

Tablica 4. Rezultati mjerenja za elektrodu 3 u kojoj je kao vezivo korišten DPB, a MAP PTA kao IAC, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

| | | E/mV | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|-----|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|---------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|---------------------------|-------------|---------------------------|-------------|
| | | 1 dan mjerenja | | | | | | 2 dan mjerenja | | | | | | | | | |
| | | 1 mjerjenje s poliranjem | | 2 mjerjenje s poliranjem | | 1 mjerjenje bez poliranja | | 1 mjerjenje s poliranjem | | 2 mjerjenje s poliranjem | | 3 mjerjenje s poliranjem | | 1 mjerjenje bez poliranja | | 2 mjerjenje bez poliranja | |
| pMAP | s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s |
| | | 5,5 | 317 | 317 | 322 | 324 | 308 | 308 | 325 | 327 | 328 | 330 | 326 | 326 | 326 | 326 | 398 |
| 4,9 | 346 | 346 | 348 | 348 | 331 | 332 | 357 | 359 | 360 | 360 | 355 | 357 | 355 | 357 | 406 | 340 | |
| 4,3 | 379 | 378 | 378 | 378 | 358 | 358 | 386 | 388 | 388 | 388 | 386 | 386 | 386 | 386 | 417 | 370 | |
| 3,7 | 406 | 405 | 405 | 405 | 389 | 391 | 415 | 415 | 416 | 416 | 414 | 415 | 414 | 415 | 435 | 399 | |
| 3,1 | 428 | 428 | 426 | 423 | 316 | 316 | 439 | 439 | 436 | 436 | 436 | 436 | 436 | 436 | 455 | 424 | |
| 2,5 | 444 | 437 | 439 | 434 | 431 | 431 | 451 | 451 | 449 | 448 | 447 | 443 | 447 | 443 | 469 | 439 | |
| nagib | | 43,24 | 41,57 | 40,29 | 38,19 | 28,62 | 28,57 | 43,1 | 42,24 | 41 | 40,29 | 41,71 | 40,52 | 41,71 | 40,52 | 44,33 | 44,33 |
| Faktor regresije | | 0,987 | 0,978 | 0,986 | 0,979 | 0,459 | 0,454 | 0,984 | 0,984 | 0,981 | 0,981 | 0,98 | 0,97 | 0,98 | 0,97 | 0,989 | 0,989 |

Tablica 5. Rezultati mjerenja za elektrodu 4 u kojoj je kao vezivo korišteno DBP, a MAP-MOLIB kao IAC, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

| | | E/mV | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|-----|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|---------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|---------------------------|-------------|---------------------------|-------------|
| | | 1 dan mjerenja | | | | | | 2 dan mjerenja | | | | | | | | | |
| | | 1 mjerjenje s poliranjem | | 2 mjerjenje s poliranjem | | 1 mjerjenje bez poliranja | | 1 mjerjenje s poliranjem | | 2 mjerjenje s poliranjem | | 3 mjerjenje s poliranjem | | 1 mjerjenje bez poliranja | | 2 mjerjenje bez poliranja | |
| pMAP | s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s |
| | | 5,5 | 351 | 350 | 338 | 335 | 326 | 326 | 315 | 315 | 320 | 320 | 319 | 318 | 314 | 313 | 312 |
| 4,9 | 356 | 356 | 348 | 348 | 342 | 342 | 336 | 336 | 336 | 336 | 334 | 335 | 333 | 333 | 330 | 331 | |
| 4,3 | 378 | 378 | 376 | 376 | 368 | 369 | 363 | 363 | 364 | 364 | 363 | 364 | 365 | 365 | 363 | 363 | |
| 3,7 | 407 | 407 | 406 | 406 | 399 | 399 | 395 | 395 | 396 | 396 | 395 | 395 | 394 | 394 | 393 | 394 | |
| 3,1 | 435 | 434 | 432 | 432 | 430 | 430 | 322 | 322 | 324 | 324 | 325 | 325 | 425 | 425 | 424 | 424 | |
| 2,5 | 457 | 457 | 457 | 457 | 455 | 455 | 432 | 437 | 449 | 449 | 450 | 450 | 448 | 448 | 448 | 448 | |
| nagib | | 37,9 | 38 | 41,76 | 42,48 | 44,76 | 44,71 | 27,38 | 28,57 | 30,52 | 30,52 | 31,43 | 31,48 | 46,43 | 46,67 | 47,24 | 47,14 |
| Faktor regresije | | 0,973 | 0,976 | 0,988 | 0,992 | 0,992 | 0,993 | 0,467 | 0,459 | 0,467 | 0,467 | 0,486 | 0,486 | 0,996 | 0,997 | 0,995 | 0,996 |

Tablica 6. Rezultati mjerenja za elektrodu 5 u kojoj je kao vezivo korišteno DPB, a kao IAC MAPREIN, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

| | | E/mV | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|-----|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|---------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|---------------------------|-------------|---------------------------|-------------|
| | | 1 dan mjerenja | | | | | | 2 dan mjerenja | | | | | | | | | |
| | | 1 mjerjenje s poliranjem | | 2 mjerjenje s poliranjem | | 1 mjerjenje bez poliranja | | 1 mjerjenje s poliranjem | | 2 mjerjenje s poliranjem | | 3 mjerjenje s poliranjem | | 1 mjerjenje bez poliranja | | 2 mjerjenje bez poliranja | |
| pMAP | s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s | Nakon 60 | Nakon 180 s |
| | | 5,5 | 392 | 392 | 399 | 399 | 392 | 392 | 425 | 425 | 389 | 389 | 381 | 381 | 384 | 384 | 390 |
| 4,9 | 396 | 397 | 398 | 399 | 394 | 394 | 425 | 423 | 394 | 398 | 386 | 386 | 388 | 389 | 394 | 394 | |
| 4,3 | 400 | 400 | 408 | 408 | 402 | 401 | 432 | 432 | 406 | 406 | 394 | 394 | 396 | 396 | 403 | 403 | |
| 3,7 | 426 | 427 | 429 | 429 | 422 | 422 | 454 | 454 | 428 | 428 | 413 | 413 | 418 | 418 | 423 | 423 | |
| 3,1 | 451 | 451 | 455 | 455 | 445 | 445 | 474 | 474 | 452 | 452 | 435 | 435 | 441 | 441 | 446 | 446 | |
| 2,5 | 472 | 472 | 473 | 470 | 459 | 456 | 490 | 486 | 471 | 470 | 452 | 449 | 458 | 458 | 464 | 460 | |
| nagib | | 28,14 | 28,05 | 26,76 | 25,9 | 24,19 | 23,52 | 23,52 | 22,86 | 28,86 | 28,05 | 24,81 | 24,1 | 26,24 | 26,1 | 26 | 24,81 |
| Faktor regresije | | 0,922 | 0,923 | 0,923 | 0,926 | 0,934 | 0,935 | 0,926 | 0,925 | 0,962 | 0,964 | 0,953 | 0,956 | 0,947 | 0,947 | 0,95 | 0,948 |

Tablica 7. Rezultati za elektrodu 6 u kojoj je kao vezivo korišteno DPB, a kao IAC MAP PTA, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

| | | E/mV | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|-------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| | | 1 dan mjerenja | | | | | | 2 dan poliranja | | | | | | | | | |
| | | 1 mjerenje s poliranjem | | 2 mjerenje s poliranjem | | 1 mjerenje bez poliranja | | 1 mjerenje s poliranjem | | 2 mjerenje s poliranjem | | 3 mjerenje s poliranjem | | 1 mjerenje bez poliranja | | 2 mjerenje bez poliranja | |
| pMAP | s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s |
| | | 5,5 | 248 | 247 | 246 | 245 | 247 | 246 | 297 | 297 | 290 | 290 | 283 | 284 | 288 | 288 | 288 |
| 4,9 | 473 | 473 | 270 | 270 | 265 | 265 | 323 | 324 | 317 | 317 | 311 | 315 | 314 | 315 | 314 | 314 | |
| 4,3 | 302 | 303 | 299 | 299 | 295 | 296 | 356 | 356 | 349 | 350 | 347 | 347 | 346 | 347 | 345 | 345 | |
| 3,7 | 336 | 336 | 330 | 330 | 328 | 328 | 385 | 385 | 379 | 380 | 377 | 377 | 374 | 375 | 376 | 376 | |
| 3,1 | 364 | 363 | 358 | 358 | 353 | 353 | 412 | 411 | 408 | 407 | 401 | 401 | 401 | 402 | 403 | 403 | |
| 2,5 | 388 | 385 | 379 | 378 | 371 | 371 | 432 | 430 | 429 | 427 | 421 | 421 | 423 | 423 | 424 | 424 | |
| nagib | 19,38 | 18,71 | 45,71 | 45,71 | 43,67 | 43,86 | 46,26 | 45,48 | 47,52 | 46,9 | 47,14 | 46,33 | 45,9 | 45,9 | 46,57 | 46,57 | |
| Faktor regresije | 0,08 | 0,075 | 0,997 | 0,997 | 0,992 | 0,992 | 0,996 | 0,995 | 0,997 | 0,995 | 0,991 | 0,993 | 0,998 | 0,997 | 0,997 | 0,997 | |

Tablica 8. Rezultati mjerenja za elektrodu 7 sa vezivom DPB i MAP-MOLIB IAC-om, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

| | | E/mV | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|-------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| | | 1 dan mjerenja | | | | | | 2 dan poliranja | | | | | | | | | |
| | | 1 mjerenje s poliranjem | | 2 mjerenje s poliranjem | | 1 mjerenje bez poliranja | | 1 mjerenje s poliranjem | | 2 mjerenje s poliranjem | | 3 mjerenje s poliranjem | | 1 mjerenje bez poliranja | | 2 mjerenje bez poliranja | |
| pMAP | s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s |
| | | 5,5 | 386 | 386 | 381 | 381 | 377 | 377 | 375 | 375 | 374 | 374 | 374 | 374 | 374 | 374 | 374 |
| 4,9 | 387 | 387 | 384 | 384 | 382 | 382 | 379 | 376 | 376 | 376 | 379 | 379 | 378 | 378 | 377 | 377 | 377 |
| 4,3 | 406 | 406 | 405 | 405 | 403 | 403 | 401 | 399 | 399 | 399 | 399 | 399 | 398 | 398 | 398 | 398 | 398 |
| 3,7 | 438 | 438 | 438 | 438 | 436 | 436 | 433 | 431 | 431 | 431 | 429 | 429 | 429 | 429 | 429 | 429 | 429 |
| 3,1 | 467 | 467 | 468 | 468 | 467 | 462 | 462 | 462 | 462 | 462 | 459 | 459 | 458 | 458 | 458 | 458 | 458 |
| 2,5 | 497 | 497 | 496 | 496 | 495 | 495 | 490 | 489 | 489 | 488 | 486 | 485 | 486 | 486 | 487 | 487 | 486 |
| nagib | 39,38 | 39,38 | 40,95 | 40,95 | 41,81 | 41,1 | 40,29 | 40,95 | 40,95 | 40,95 | 39,52 | 39,29 | 39,57 | 39,57 | 39,48 | 39,24 | |
| Faktor regresije | 0,95 | 0,95 | 0,961 | 0,961 | 0,966 | 0,965 | 0,964 | 0,964 | 0,958 | 0,96 | 0,966 | 0,966 | 0,963 | 0,963 | 0,956 | 0,956 | |

Tablica 9. Rezultati za elektrodu 8 s vezivom DPB-om, IAC-om MAP_PTA-om i soli Na-TPB-om s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

| | | E/mV | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 dan mjerenja | | | | 2 dan mjerenja | | | | 3 dan mjerenja | | | | | | | | | | | |
| pMAP | 1 mjerjenje s poliranjem | 2 mjerjenje s poliranjem | 1 mjerjenje bez poliranja | 1 mjerjenje s poliranjem | 2 mjerjenje s poliranjem | 3 mjerjenje s poliranjem | 1 mjerjenje bez poliranja | 2 mjerjenje bez poliranja | 1 mjerjenje s poliranjem | 2 mjerjenje s poliranjem | 1 mjerjenje bez poliranja | 2 mjerjenje bez poliranja | 1 mjerjenje s poliranjem | | | | | | | | |
| | Nakon 60 s | Nakon 60 s | Nakon 60 s | Nakon 60 s | Nakon 60 s | Nakon 60 s | Nakon 60 s | Nakon 60 s | Nakon 60 s | Nakon 60 s | Nakon 60 s | Nakon 60 s | Nakon 60 s | | | | | | | | |
| 5,5 | 105 | 105 | 107 | 122 | 122 | 170 | 176 | 178 | 185 | 169 | 178 | 191 | 194 | 205 | 206 | 141 | 141 | 146 | 146 | 170 | 170 |
| 4,9 | 113 | 117 | 132 | 139 | 165 | 170 | 234 | 231 | 228 | 228 | 231 | 234 | 234 | 238 | 238 | 192 | 192 | 196 | 196 | 200 | 200 |
| 4,3 | 218 | 232 | 255 | 259 | 266 | 266 | 266 | 267 | 270 | 268 | 269 | 271 | 270 | 270 | 270 | 227 | 227 | 234 | 234 | 242 | 242 |
| 3,7 | 306 | 307 | 309 | 309 | 308 | 309 | 302 | 302 | 303 | 302 | 302 | 303 | 303 | 303 | 303 | 264 | 264 | 272 | 272 | 277 | 277 |
| 3,1 | 345 | 345 | 342 | 342 | 341 | 341 | 329 | 330 | 332 | 330 | 330 | 330 | 330 | 333 | 333 | 293 | 293 | 301 | 301 | 306 | 306 |
| 2,5 | 375 | 375 | 370 | 370 | 367 | 368 | 349 | 353 | 352 | 353 | 352 | 354 | 353 | 357 | 356 | 318 | 318 | 326 | 326 | 331 | 331 |
| nagib | 101,62 | 100,43 | 95,43 | 94 | 85,48 | 85,05 | 56,48 | 59,38 | 55,62 | 60 | 57,15 | 54,05 | 53,14 | 51,33 | 50,86 | 58,33 | 58,33 | 59,67 | 59,67 | 55,14 | 55,14 |
| Faktor regresije | 0,952 | 0,95 | 0,941 | 0,942 | 0,951 | 0,972 | 0,972 | 0,972 | 0,982 | 0,972 | 0,978 | 0,988 | 0,99 | 0,997 | 0,997 | 0,986 | 0,986 | 0,986 | 0,986 | 0,994 | 0,994 |

Tablica 10. Rezultati za elektrodu 9 u kojoj smo kao vezivo koristili NPOE, a kao IAC MAPREIN s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

| pMAP | E/mV | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| | 1 dan mjerenja | | | | | | 2 dan mjerenja | | | | | | | | | |
| | 1 mjerenje s poliranjem | | 2 mjerenje s poliranjem | | 1 mjerenje bez poliranja | | 1 mjerenje s poliranjem | | 2 mjerenje s poliranjem | | 3 mjerenje s poliranjem | | 1 mjerenje bez poliranja | | 2 mjerenje bez poliranja | |
| | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s |
| 5,5 | 423 | 423 | 417 | 417 | 417 | 417 | 464 | 464 | 443 | 443 | 441 | 441 | 441 | 441 | 441 | 448 |
| 4,9 | 430 | 430 | 425 | 425 | 425 | 425 | 461 | 461 | 449 | 449 | 438 | 438 | 442 | 442 | 452 | 452 |
| 4,3 | 441 | 441 | 437 | 437 | 435 | 435 | 467 | 467 | 455 | 455 | 455 | 455 | 455 | 455 | 453 | 453 |
| 3,7 | 456 | 456 | 454 | 454 | 452 | 452 | 475 | 475 | 467 | 467 | 467 | 467 | 465 | 465 | 467 | 467 |
| 3,1 | 467 | 467 | 465 | 465 | 469 | 469 | 485 | 485 | 476 | 476 | 477 | 477 | 473 | 473 | 475 | 475 |
| 2,5 | 473 | 473 | 475 | 475 | 481 | 481 | 489 | 489 | 487 | 487 | 485 | 485 | 482 | 482 | 485 | 485 |
| nagib | 17,9 | 17,9 | 20,33 | 20,33 | 22,33 | 22,33 | 9,76 | 9,76 | 14,9 | 14,9 | 16,62 | 16,62 | 14,67 | 14,67 | 12,76 | 12,76 |
| Faktor regresije | 0,986 | 0,986 | 0,991 | 0,991 | 0,985 | 0,985 | 0,905 | 0,905 | 0,985 | 0,985 | 0,95 | 0,95 | 0,977 | 0,977 | 0,942 | 0,942 |

Tablica 11. Rezultati za elektrodu 10 s vezivom NPOE i IAC-om MAP PTA, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

| pMAP | E/mV | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| | 1 dan mjerenja | | | | | | 2 dan mjerenja | | | | | | | | | |
| | 1 mjerenje s poliranjem | | 2 mjerenje s poliranjem | | 1 mjerenje bez poliranja | | 1 mjerenje s poliranjem | | 2 mjerenje s poliranjem | | 3 mjerenje s poliranjem | | 1 mjerenje bez poliranja | | 2 mjerenje bez poliranja | |
| | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s |
| 5,5 | 285 | 285 | 290 | 290 | 239 | 239 | 288 | 288 | 289 | 289 | 292 | 292 | 290 | 290 | 288 | 288 |
| 4,9 | 316 | 316 | 320 | 320 | 322 | 322 | 319 | 319 | 320 | 320 | 321 | 321 | 319 | 319 | 317 | 317 |
| 4,3 | 348 | 348 | 351 | 351 | 352 | 352 | 349 | 349 | 351 | 351 | 351 | 351 | 349 | 349 | 348 | 348 |
| 3,7 | 382 | 382 | 383 | 383 | 386 | 386 | 382 | 382 | 384 | 384 | 384 | 384 | 382 | 382 | 381 | 381 |
| 3,1 | 412 | 412 | 413 | 413 | 415 | 415 | 410 | 410 | 412 | 412 | 411 | 411 | 409 | 409 | 408 | 408 |
| 2,5 | 437 | 437 | 437 | 437 | 439 | 439 | 433 | 433 | 436 | 436 | 433 | 433 | 433 | 433 | 433 | 433 |
| nagib | 51,52 | 51,52 | 49,81 | 49,81 | 62,52 | 62,52 | 49,1 | 49,1 | 48,71 | 48,71 | 48 | 48 | 48,48 | 48,48 | 49,1 | 49,1 |
| Faktor regresije | 0,998 | 0,998 | 0,998 | 0,998 | 0,944 | 0,944 | 0,998 | 0,998 | 0,998 | 0,998 | 0,997 | 0,997 | 0,998 | 0,998 | 0,998 | 0,998 |

Tablica 12. Rezultati za elektrodu 11 s vezivom NPOE-om i IAC-om MAP-MOLIB-om, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

| pMAP | E/mV | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| | 1 dan mjerenja | | | | | | 2 dan mjerenja | | | | | | | | | |
| | 1 mjerenje s poliranjem | | 2 mjerenje s poliranjem | | 1 mjerenje bez poliranja | | 1 mjerenje s poliranjem | | 2 mjerenje s poliranjem | | 3 mjerenje s poliranjem | | 1 mjerenje bez poliranja | | 2 mjerenje bez poliranja | |
| | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s |
| 5,5 | 334 | 334 | 335 | 335 | 328 | 328 | 318 | 318 | 312 | 312 | 312 | 312 | 308 | 308 | 308 | 308 |
| 4,9 | 357 | 357 | 356 | 356 | 352 | 352 | 337 | 337 | 333 | 333 | 337 | 337 | 329 | 329 | 326 | 326 |
| 4,3 | 386 | 386 | 384 | 384 | 381 | 381 | 365 | 365 | 361 | 361 | 358 | 358 | 459 | 459 | 356 | 356 |
| 3,7 | 419 | 419 | 417 | 417 | 415 | 415 | 398 | 398 | 395 | 395 | 393 | 393 | 392 | 392 | 390 | 390 |
| 3,1 | 447 | 447 | 445 | 445 | 443 | 443 | 425 | 425 | 424 | 424 | 422 | 422 | 421 | 421 | 419 | 419 |
| 2,5 | 472 | 472 | 469 | 469 | 469 | 469 | 452 | 452 | 449 | 449 | 449 | 449 | 447 | 447 | 445 | 445 |
| nagib | 47,29 | 47,29 | 46,19 | 46,19 | 48,19 | 48,19 | 23,52 | 23,52 | 47,24 | 47,24 | 46,43 | 46,43 | 43,05 | 43,05 | 42,52 | 42,52 |
| Faktor regresije | 0,998 | 0,998 | 0,997 | 0,997 | 0,998 | 0,998 | 0,926 | 0,926 | 0,996 | 0,996 | 0,996 | 0,996 | 0,602 | 0,602 | 0,995 | 0,995 |

Tablica 13. Rezultati za elektrodu 12 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

| | E/mV | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|---------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|---------------------------|-------------|---------------------------|-------------|-------|
| | 1 dan mjerjenja | | | | | | 2 dan mjerjenja | | | | | | | | | | |
| | 1 mjerjenje s poliranjem | | 2 mjerjenje s poliranjem | | 1 mjerjenje bez poliranja | | 1 mjerjenje s poliranjem | | 2 mjerjenje s poliranjem | | 3 mjerjenje s poliranjem | | 1 mjerjenje bez poliranja | | 2 mjerjenje bez poliranja | | |
| pMAP | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | |
| 5,5 | 268 | 268 | 247 | 247 | 256 | 256 | 284 | 284 | 247 | 283 | 282 | 282 | 282 | 282 | 282 | 281 | 281 |
| 4,9 | 294 | 294 | 274 | 274 | 282 | 282 | 312 | 312 | 274 | 312 | 310 | 310 | 310 | 310 | 309 | 309 | 309 |
| 4,3 | 323 | 323 | 305 | 305 | 312 | 312 | 342 | 342 | 305 | 342 | 340 | 340 | 340 | 339 | 339 | 340 | 340 |
| 3,7 | 357 | 357 | 339 | 339 | 347 | 347 | 376 | 376 | 339 | 376 | 373 | 373 | 373 | 374 | 374 | 374 | 374 |
| 3,1 | 386 | 386 | 368 | 368 | 376 | 376 | 403 | 403 | 368 | 403 | 400 | 400 | 400 | 402 | 402 | 402 | 402 |
| 2,5 | 412 | 412 | 395 | 395 | 402 | 402 | 425 | 428 | 395 | 428 | 426 | 426 | 426 | 427 | 427 | 428 | 428 |
| nagib | 49,05 | 49,05 | 50,29 | 50,29 | 49,86 | 49,86 | 48,9 | 48,9 | 50,29 | 49,14 | 48,71 | 48,71 | 47,81 | 49,33 | 49,33 | 49,9 | 49,9 |
| Faktor regresije | 0,999 | 0,999 | 0,999 | 0,999 | 0,998 | 0,998 | 0,998 | 0,998 | 0,999 | 0,998 | 0,999 | 0,999 | 0,998 | 0,998 | 0,999 | 0,999 | 0,999 |

Tablica 14. Rezultati za elektrodu 13 s vezivom NPOE-om i IAC-om MAP-MOLIB-om, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

| | E/mV | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|---------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|---------------------------|-------------|---------------------------|-------------|
| | 1 dan mjerjenja | | | | | | 2 dan mjerjenja | | | | | | | | | |
| | 1 mjerjenje s poliranjem | | 2 mjerjenje s poliranjem | | 1 mjerjenje bez poliranja | | 1 mjerjenje s poliranjem | | 2 mjerjenje s poliranjem | | 3 mjerjenje s poliranjem | | 1 mjerjenje bez poliranja | | 2 mjerjenje bez poliranja | |
| pMAP | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s |
| 5,5 | 391 | 380 | 378 | 378 | 383 | 379 | 398 | 388 | 395 | 390 | 394 | 386 | 393 | 387 | 392 | 393 |
| 4,9 | 402 | 401 | 400 | 400 | 401 | 401 | 408 | 408 | 402 | 402 | 403 | 403 | 402 | 402 | 402 | 402 |
| 4,3 | 430 | 430 | 429 | 429 | 430 | 430 | 435 | 435 | 431 | 431 | 430 | 430 | 429 | 429 | 428 | 428 |
| 3,7 | 464 | 464 | 464 | 464 | 465 | 465 | 469 | 469 | 466 | 466 | 464 | 464 | 464 | 464 | 464 | 463 |
| 3,1 | 490 | 491 | 494 | 494 | 496 | 496 | 497 | 497 | 494 | 494 | 494 | 494 | 494 | 494 | 494 | 494 |
| 2,5 | 490 | 519 | 522 | 522 | 523 | 521 | 522 | 521 | 522 | 522 | 521 | 521 | 521 | 521 | 518 | 515 |
| nagib | 47,57 | 47,57 | 49,38 | 49,38 | 49,52 | 49,52 | 46 | 46 | 46,24 | 46,24 | 46,86 | 46,86 | 46,71 | 46,71 | 43,86 | 43,86 |
| Faktor regresije | 0,997 | 0,997 | 0,997 | 0,997 | 0,996 | 0,996 | 0,996 | 0,996 | 0,988 | 0,988 | 0,993 | 0,993 | 0,99 | 0,99 | 0,98 | 0,98 |

Tablica 15. Rezultati za elektrodu 14 s NPOE.om kao vezivom i MAP_PTA kao IAC-om i soli, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanje

| | | E/mV | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|--|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|---------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|---------------------------|-------------|---------------------------|-------------|
| | | 1 dan mjerenja | | | | | | 2 dan mjerenja | | | | | | | | | |
| | | 1 mjerjenje s poliranjem | | 2 mjerjenje s poliranjem | | 1 mjerjenje bez poliranja | | 1 mjerjenje s poliranjem | | 2 mjerjenje s poliranjem | | 3 mjerjenje s poliranjem | | 1 mjerjenje bez poliranja | | 2 mjerjenje bez poliranja | |
| pMAP | | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s |
| | | 5,5 | | 153 | 155 | 160 | 160 | 178 | 178 | 187 | 195 | 199 | 204 | 198 | 199 | 271 | 271 |
| 4,9 | | 173 | 176 | 174 | 174 | 190 | 200 | 247 | 245 | 244 | 246 | 245 | 245 | 305 | 305 | 293 | 294 |
| 4,3 | | 255 | 252 | 271 | 291 | 278 | 289 | 284 | 284 | 282 | 282 | 281 | 281 | 336 | 336 | 327 | 327 |
| 3,7 | | 357 | 358 | 354 | 354 | 354 | 354 | 320 | 320 | 317 | 317 | 316 | 316 | 370 | 370 | 363 | 363 |
| 3,1 | | 392 | 392 | 389 | 389 | 387 | 387 | 346 | 346 | 344 | 343 | 342 | 342 | 342 | 397 | 390 | 389 |
| 2,5 | | 421 | 421 | 418 | 418 | 414 | 414 | 369 | 366 | 367 | 366 | 366 | 366 | 364 | 419 | 415 | 413 |
| nagib | | 99,95 | 99,23 | 95,14 | 95,14 | 87,95 | 86 | 59,19 | 56,86 | 59,19 | 54,1 | 55,05 | 54,33 | 54,33 | 50 | 50,1 | 49,33 |
| Faktor regresije | | 0,958 | 0,957 | 0,951 | 0,946 | 0,963 | 0,963 | 0,971 | 0,977 | 0,988 | 0,988 | 0,983 | 0,982 | 0,982 | 0,995 | 0,996 | 0,996 |

Tablica 16. Rezultati za elektrodu 15 s NPOE-om kao vezivom, IAC-om MAP-MOLIB-om i soli s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

| | | 1 dan mjerenja | | | | | | 2 dan mjerenja | | | | | |
|------------------|--|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|---------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|---------------------------|-------------|
| | | 1 mjerjenje s poliranjem | | 2 mjerjenje s poliranjem | | 1 mjerjenje bez poliranja | | 1 mjerjenje s poliranjem | | 2 mjerjenje s poliranjem | | 1 mjerjenje bez poliranja | |
| pMAP | | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s |
| | | 5,5 | | 295 | 295 | 271 | 271 | 270 | 270 | 240 | 240 | 238 | 238 |
| 4,9 | | 320 | 320 | 305 | 305 | 294 | 294 | 266 | 266 | 265 | 265 | 263 | 263 |
| 4,3 | | 357 | 357 | 336 | 336 | 327 | 327 | 298 | 298 | 296 | 296 | 296 | 296 |
| 3,7 | | 394 | 394 | 370 | 370 | 363 | 363 | 334 | 334 | 332 | 332 | 331 | 331 |
| 3,1 | | 420 | 420 | 397 | 397 | 389 | 389 | 359 | 359 | 369 | 369 | 360 | 360 |
| 2,5 | | 438 | 438 | 419 | 419 | 413 | 413 | 382 | 382 | 383 | 383 | 382 | 382 |
| nagib | | 50,1 | 50,1 | 50 | 50 | 49,33 | 49,33 | 48,81 | 48,81 | 51,1 | 51,1 | 49,57 | 49,57 |
| Faktor regresije | | 0,989 | 0,989 | 0,995 | 0,995 | 0,996 | 0,996 | 0,995 | 0,995 | 0,99 | 0,99 | 0,996 | 0,996 |

Tablica 17. Rezultati nakon 24 sata za elektrodu 14 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje

| | E/mV | | | |
|------------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| | 1 dan mjerenja | | | |
| | 1 mjerenje s poliranjem | | 2 mjerenje s poliranjem | |
| pMAP | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s |
| 5,5 | 204 | 202 | 225 | 224 |
| 4,9 | 240 | 243 | 249 | 249 |
| 4,3 | 278 | 278 | 280 | 280 |
| 3,7 | 314 | 314 | 314 | 314 |
| 3,1 | 341 | 341 | 342 | 342 |
| 2,5 | 366 | 364 | 368 | 366 |
| nagib | 54,71 | 54,29 | 48,95 | 48,71 |
| Faktor regresije | 0,993 | 0,99 | 0,998 | 0,997 |

Tablica 18. Rezultati za elektrodu 16 s vezivom T(2EH)PH i IAC-om MAP_PTA, te soli, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja, rezultati variraju zbog prisutnosti kisika u ugljikovoj pasti

| | E/mV | | | | | |
|------------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| | 1 dan mjerenja | | | | | |
| | 1 mjerenje s poliranjem | | 2 mjerenje s poliranjem | | 1 mjerenje bez poliranja | |
| pMAP | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s |
| 5,5 | 259 | 222 | 251 | 244 | 270 | 270 |
| 4,9 | 280 | 283 | 188 | 267 | 293 | 264 |
| 4,3 | 339 | 389 | 390 | 351 | 327 | 327 |
| 3,7 | 432 | 431 | 407 | 425 | 363 | 363 |
| 3,1 | 476 | 504 | 433 | 454 | 390 | 389 |
| 2,5 | 462 | 486 | 481 | 458 | 415 | 413 |
| nagib | 80,76 | 96,43 | 90,57 | 81,19 | 50,1 | 49,33 |
| Faktor regresije | 0,917 | 0,923 | 0,801 | 0,931 | 0,996 | 0,996 |

Tablica 19. Rezultati za elektrodu 16 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja-ponovljena pasta

| pMAP | 1 mjerenje s poliranjem | | 2 mjerenje s poliranjem | | 1 mjerenje bez poliranja | |
|------------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s |
| 5,5 | 200 | 200 | 195 | 200 | 217 | 224 |
| 4,9 | 247 | 268 | 220 | 254 | 269 | 281 |
| 4,3 | 351 | 351 | 335 | 337 | 334 | 334 |
| 3,7 | 383 | 383 | 376 | 376 | 370 | 370 |
| 3,1 | 413 | 413 | 406 | 406 | 400 | 400 |
| 2,5 | 438 | 437 | 431 | 431 | 431 | 426 |
| nagib | 81,9 | 78,67 | 84,71 | 78,57 | 70,19 | 66,81 |
| Faktor regresije | 0,936 | 0,94 | 0,998 | 0,955 | 0,97 | 0,974 |

Tablica 20. Rezultati za elektrodu 16* s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja-nova pasta

| E/mV | | | | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| 1 dan mjerenja | | | | | | | | | | |
| pMAP | 1 mjerenje s poliranjem | | 2 mjerenje s poliranjem | | 3 mjerenje s poliranja | | 1 mjerenje bez poliranja | | 2 mjerenje bez poliranja | |
| | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s |
| 5,5 | 126 | 127 | 135 | 135 | 140 | 140 | 150 | 151 | 151 | 153 |
| 4,9 | 126 | 127 | 134 | 137 | 140 | 140 | 149 | 150 | 157 | 312 |
| 4,3 | 142 | 174 | 180 | 283 | 173 | 261 | 256 | 301 | 302 | 342 |
| 3,7 | 337 | 338 | 351 | 350 | 358 | 358 | 359 | 359 | 357 | 376 |
| 3,1 | 370 | 370 | 380 | 380 | 391 | 391 | 389 | 389 | 387 | 403 |
| 2,5 | 398 | 394 | 406 | 405 | 418 | 418 | 414 | 414 | 413 | 428 |
| nagib | 108,9 | 106,1 | 107,81 | 102,19 | 110,86 | 106,67 | 102,05 | 99,52 | 97,86 | 49,14 |
| Faktor regresije | 0,998 | 0,9 | 0,895 | 0,895 | 0,885 | 0,932 | 0,931 | 0,906 | 0,913 | 0,998 |

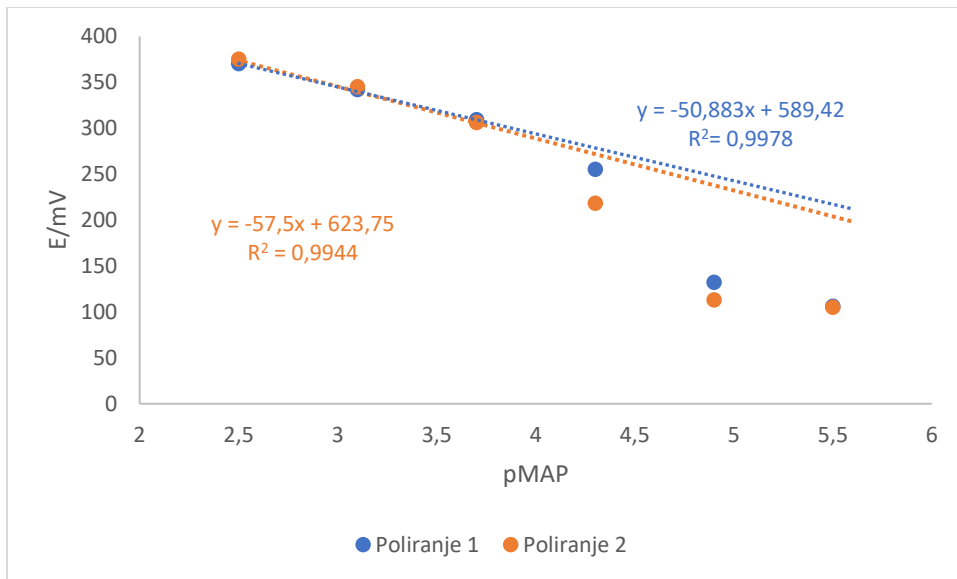
Tablica 21. Rezultati za elektrodu 17 s vezivom DEHA i IAC-om MAP-PTA i soli, s izračunatim nagibom i faktorom regresije umjeravanja

| E/mV | | | | | | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| pMAP | 1 dan mjerenja | | | | | | 2 dan mjerenja | | | | | |
| | 1 mjerenje s poliranjem | | 2 mjerenje s poliranjem | | 1 mjerenje bez poliranja | | 1 mjerenje s poliranjem | | 2 mjerenje s poliranjem | | 1 mjerenje bez poliranja | |
| | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s |
| 5,5 | 184 | 187 | 185 | 189 | 190 | 193 | 200 | 202 | 213 | 216 | 203 | 203 |
| 4,9 | 207 | 207 | 210 | 210 | 216 | 216 | 226 | 226 | 235 | 235 | 228 | 228 |
| 4,3 | 231 | 234 | 238 | 238 | 242 | 242 | 252 | 252 | 256 | 259 | 252 | 252 |
| 3,7 | 257 | 259 | 260 | 260 | 265 | 265 | 273 | 273 | 284 | 284 | 270 | 270 |
| 3,1 | 279 | 280 | 281 | 281 | 284 | 284 | 282 | 287 | 294 | 298 | 287 | 287 |
| 2,5 | 296 | 297 | 300 | 300 | 303 | 303 | 312 | 312 | 302 | 302 | 307 | 307 |
| nagib | 38,11 | 37,81 | 38,57 | 37,62 | 37,71 | 37 | 35,67 | 35,9 | 30,95 | 30,67 | 34,05 | 34,05 |
| Faktor regresije | 0,997 | 0,995 | 0,995 | 0,997 | 0,995 | 0,996 | 0,985 | 0,993 | 0,966 | 0,963 | 0,994 | 0,994 |

Tablica 22. Rezultati za elektrodu 18 s vezivom DEHA-om, IAC-om MAP-PTA i soli, s izračunatim nagibom i faktorom regresije

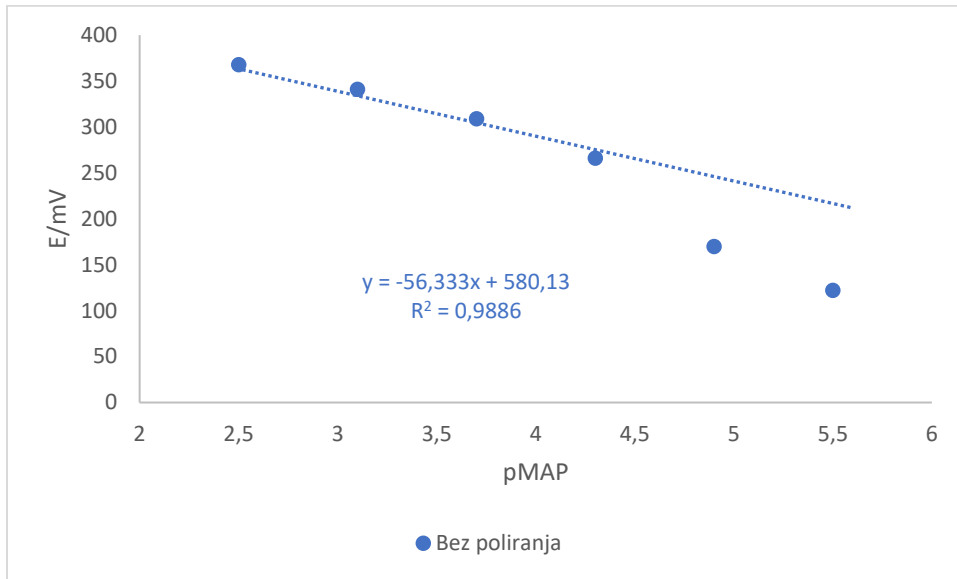
| pMAP | 1 dan mjerenja | | | | | | 2 dan poliranje | | | | | |
|------------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| | 1 mjerenje s poliranjem | | 2 mjerenje s poliranjem | | 1 mjerenje bez poliranja | | 1 mjerenje s poliranjem | | 2 mjerenje s poliranjem | | 1 mjerenje bez poliranja | |
| | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s | Nakon 60 s | Nakon 180 s |
| 5,5 | 203 | 209 | 221 | 222 | 235 | 235 | 205 | 205 | 221 | 221 | 210 | 212 |
| 4,9 | 237 | 241 | 239 | 240 | 251 | 251 | 221 | 221 | 238 | 238 | 230 | 230 |
| 4,3 | 274 | 274 | 261 | 261 | 270 | 270 | 241 | 241 | 255 | 255 | 252 | 252 |
| 3,7 | 304 | 286 | 281 | 282 | 290 | 290 | 259 | 259 | 275 | 275 | 270 | 270 |
| 3,1 | 321 | 293 | 298 | 298 | 306 | 306 | 276 | 276 | 288 | 288 | 287 | 287 |
| 2,5 | 321 | 260 | 310 | 310 | 321 | 321 | 289 | 289 | 303 | 303 | 302 | 302 |
| nagib | 41,52 | 20,15 | 30,57 | 30,24 | 29,98 | 29,98 | 28,71 | 28,71 | 27,62 | 27,62 | 30,9 | 30,43 |
| Faktor regresije | 0,93 | 0,52 | 0,993 | 0,992 | 0,997 | 0,997 | 0,997 | 0,997 | 0,997 | 0,997 | 0,996 | 0,997 |

Na sljedećim grafovima prikazana je ovisnost promjene potencijala elektrode o negativnom logaritmu koncentracija radnih otopina za elektrodu br. 8 koja je pokazala najbolje odzivne karakteristike

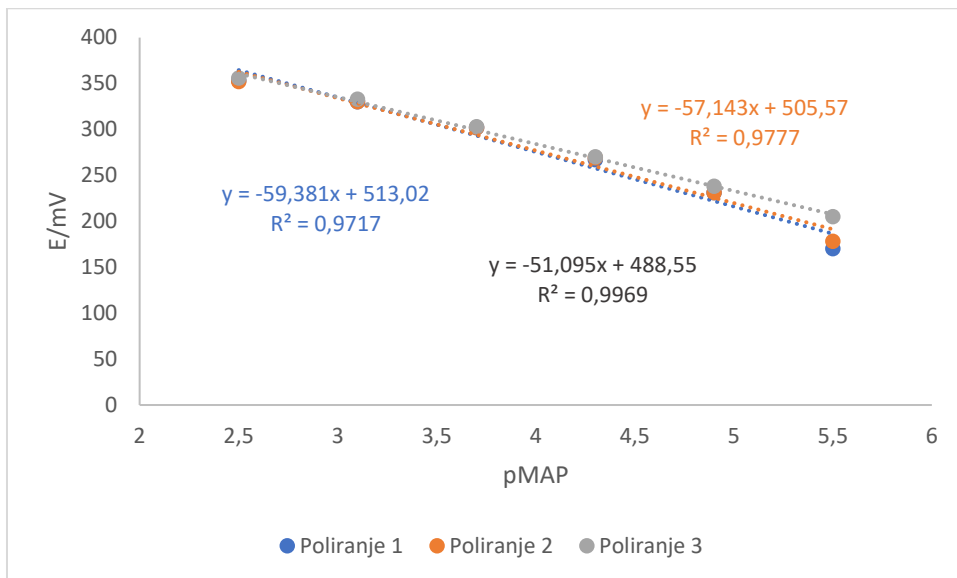


Graf 1. Ovisnost promjene potencijala elektrode br. 8 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina(pMAP) za mjerenja provedena odmah nakon pripreve paste i uz poliranje površine elektrode

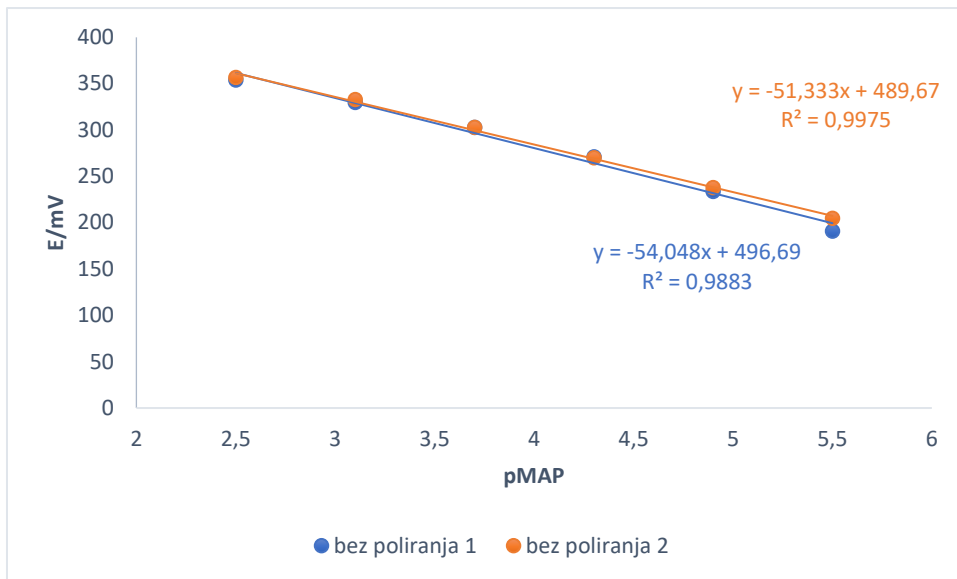
Elektroda je nakon 2 dana mjerenja ostavljena u otopini za kondicioniranje te je nakon toga izvršeno mjerenje bez poliranja površine (graf 2)



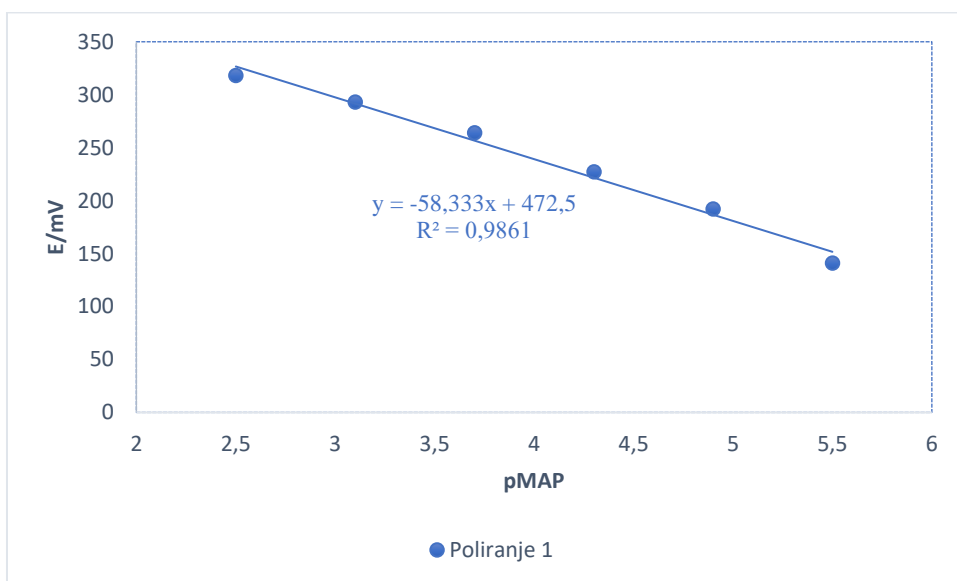
Graf 2. Ovisnost promjene potencijala elektrode broj 8 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina(pMAP) za mjerenja provedena odmah nakon priprave paste i bez poliranja površine elektrode



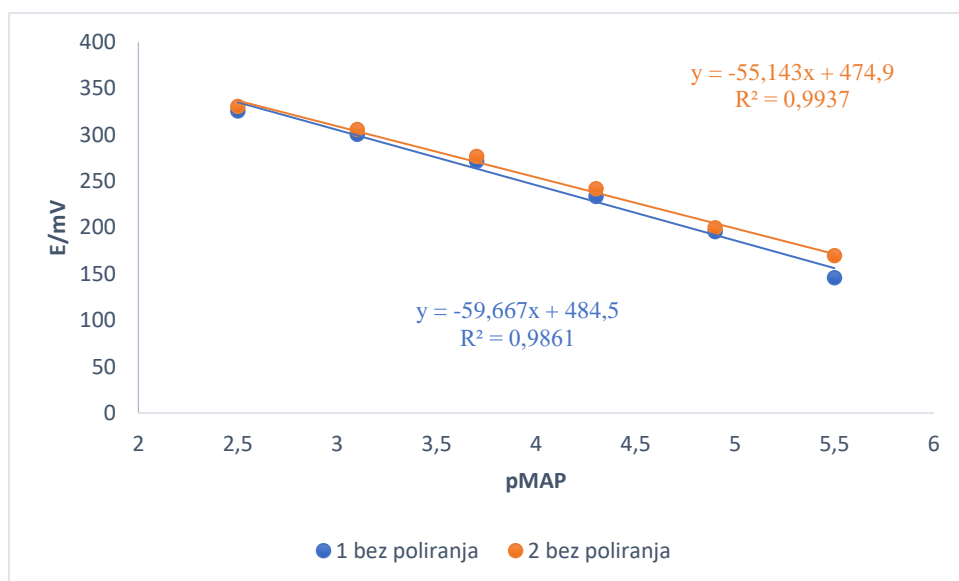
Graf 3. Ovisnost promjene potencijala elektrode broj 8 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina(pMAP) za mjerenja provedena sljedećeg dana nakon priprave paste uz poliranje površine elektrode



Graf 4. Ovisnost promjene potencijala elektrode broj 8 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina(pMAP) za mjerenja provedena sljedećeg dana nakon pripreve paste i bez poliranja površine elektrode



Graf 5. Ovisnost promjene potencijala elektrode broj 8 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina(pMAP) za mjerenje proveda 48 sati nakon pripreve paste s poliranjem



Graf 6. Ovisnost promjene potencijala elektrode broj 8 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina(pMAP) za mjerenje provedeno 48 sati nakon priprave paste bez poliranja

5. RASPRAVA

Depresija je sve češće dijagnosticirana u današnjem društvu. Maprotilin, kao jedan od vodećih antidepresiva potaknuo je interes mnogih znanstvenika, a time i veliki broj istraživanja. Cilj istraživanja je bio pronaći elektrodu od ugljika s poznatom aktivnom tvari koja će kao senzor pokazivati dobre odzivne karakteristike poput promjene potencijala po koncentracijskoj dekadi, granice detekcije, području linearnosti itd.²¹

Iz dostupnih znanstvenih članaka zaključujemo da odabir djelatne tvari i veziva ima snažan utjecaj na odgovor CPE-a i njegove karakteristike. CPE su popularne jer se ugljične paste lako mogu nabaviti uz minimalne troškove i prikladne su za pripremu elektrodnog materijala modificiranog primjesama drugih spojeva čime se elektrodi daju određena svojstva.

Pripravljeno je ukupno 18 membrana. Membrana 1 je nemodificirana elektroda koja sadrži grafit i vezivo, dok su sve ostale membrane modificirane i sadrže grafit, vezivo i ionsko-asocijacijski komplekse,

Pripremljenih 18 pasta razlikuje se u kvantitativnom i kvalitativnom smislu kada se govori o upotrijebljenim komponentama. Mijenjane komponente su: vrste veziva, ionsko asocijacijski kompleks(IAC-a) te sol(Tablica 1. Poglavlje 3.5.). Mjerenja su vršena kroz 48 sati, prvi dan mjerenja su vršena 2 puta s poliranjem i jednom bez poliranja dok su se sljedeći dan vršila mjerenja 3 puta s poliranjem i 2 puta bez poliranja membrane. Prije mjerenja CPE je kondicionirana u otopini pufera 15 minuta. u Pripremljenim membrana od broj 2. do 18. dodavani su različiti IAC-ci,: MAPREIN, MAP PTA i MAP-MOLIB koji su prethodno pripremljeni i taloženi u laboratoriju, te je ispitan njihov utjecaj na odzivne karakteristike pripremljenih elektroda. Uz IAC su korištena i četiri različita veziva: DPB, NPOE, D(2EH)PH i DEHA. U paste broj 8, 14, 15, 16, 16*, 17, 18 dodana je i sol Na-TPB u vrlo maloj količini radi dodatnog testiranja kako bi se ispitalo imali poboljšanja odzivnih karakteristika.

U tablicama od 1 do 22 prikazane su odzivne karakteristike za sve ispitivane pripremljene elektrode. Iz dobivenih rezultata je vidljivo da elektroda s membranom 1 koja sadrži samo grafit i vezivo ne pokazuje gotovo nikakve odzivne karakteristike.

Prvih 7 pasti rađene su s istim vezivom DPB-om, elektrode nisu pokazale dobar odziv, promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi se kretala od 7,2 mV do oko 46,0 mV

Najbolje rezultate pokazala je elektroda broj 8 koja sadrži IAC MAP-PTA bez poliranja s dodatkom soli Na-TPB-a. Zaključujemo da navedena elektroda pokazuje bolji odziv s

dodatkom male količine soli, u usporedbi s elektrodom 3 koja s istim IAC-om i vezivom pokazuje gori odziv (od 38,19 mV do 44,33 mV). Elektrode od 9 do 15 su pripravljene s vezivom NPOE i različitim IAC-ma, te se u elektrode 14 i 15 dodala sol Na-TPB. Elektrode su pokazale promjenu potencijala po koncentracijskoj dekadi od 14,7 mV do 99,95 mV. Elektroda 14 je pokazala nešto bolji odziv s dodatkom soli Na-TPB-om od 0,70%. Tijekom drugog dana mjerenje je ponovljeno te su dobiveni loši rezultati pa je elektroda odbačena za daljnja istraživanja. Elektroda 16 je uz vezivo T(2EH)PH i IAC MAP-PTA i dodatak soli Na-TPB-a, pokazala promjenu potencijala po koncentracijskoj dekadi od 80,9 mV do 61,0 mV. Zadnje dvije elektrode su pripravljene s membranama u kojima je vezivo DEHA i IAC MAP-PTA. Elektrode su pokazale promjenu potencijala po koncentracijskoj dekadi od 20,1 mV do 37,8 mV, pa su i te elektrode odbačene za daljnja istraživanja.

Vrijeme za uspostavu stabilnog potencijala svih pripremljenih elektroda bilo je od 1 minute do nešto više od 3 minute. Elektroda s membranom broj 8 koja je pokazala obećavajuće rezultate s koeficijentom regresije većim o 0,99, što pokazuje vrlo mala odstupanja u odnosu na idealnu linearnu liniju, detaljnije je ispitana. Rezultati ispitivanja odzivnih karakteristika navedene elektrode su prikazani grafički na grafovima od 1 do 6. Graf 1 prikazuje odzivne karakteristike elektrode prvi dan uz dva poliranja. Nernstov nagib nakon prvog poliranja iznosi 50,88 mV, a nakon drugog 57,50 mV u području negativnog logaritma koncentracija 2,5 do 4 mol L⁻¹. Linearni regresijski koeficijent nakon prvog poliranja iznosi 0,9978, a nakon drugog poliranja 0,9944. Na grafu 2 prikazane su odzivne karakteristike za elektrodu s membranom 8 tokom prvog dana bez poliranja. Nernstov nagib iznosi 56,33 mV u području negativnog logaritma koncentracija od 2,5 do 4 mol L⁻¹, a linearna regresija je 0,9886. Graf 3 prikazuje odzivne karakteristike elektrode s pastom 8 nakon 24 sati uz 3 poliranja, elektroda pokazuje linearno područje od koncentracija od 3,16 x 10⁻⁶ do 3,16 x 10⁻³ mol L⁻¹, Nernstov nagib nakon prvog poliranja iznosi 59,38 mV, nakon drugog poliranje 57,14 mV, a nakon trećeg poliranje 51,09 mV. Linearni regresijski koeficijenti su: nakon prvog poliranje 0,9717, nakon drugog 0,9777 te nakon trećeg 0,9969. Graf 4 prikazuje odzivne karakteristike nakon 24 sata za dva mjerenja bez poliranja. Nernstov nagib iznosi 54,05 mV za prvo mjerenje bez poliranja, te 51,33 mV za drugo mjerenje. Linearni regresijski koeficijent za prvo mjerenje iznosi 0,9883, a drugo 0,9975. Graf 5 prikazuje odzivne karakteristike elektrode za mjerenje nakon 48 sati uz poliranje Nernstov nagib iznosi 58,33 mV, a linearni regresijski koeficijent iznosi 0,9861. Graf 6 prikazuje odzivne karakteristike elektrode za mjerenje nakon 48 sati bez poliranja. Nernstov nagib bez poliranja iznosi 59,66 mV, odnosno 55,14mV. Linearni regresijski koeficijent iznosi 0,9861, odnosno 0,9937u području koncentracije od 3,16 x 10⁻⁶ do 3,16 x 10⁻³ mol L⁻¹.

Uspoređujući rezultate dobivene u ovom diplomskom radu s literaturno²⁸ nađenim podacima može se kazati da elektroda s membranom broj 8 pokazuje bolje odzivne karakteristike.

Literaturno je nađeno da je maprotilin određivan u području koncentracija 1×10^{-2} do 1×10^{-5} mol L⁻¹, dok elektroda s membranom broj 8 opisana u ovom diplomskom radu pokazuje linearnu promjenu potencijala do koncentracije maprotilina nešto ispod 10^{-6} mol L⁻¹. Također, opisana elektroda pokazuje Nernstov nagib od 59,66 mV dok literaturno opisana elektroda ima Nernstov nagib od 55,4 mV.

6. ZAKLJUČAK

Elektroda s membranom 1 je nemodificirana elektroda koja sadrži grafit i vezivo te ona nije pokazala gotovo nikakve odzivne karakteristike.

Najbolje rezultate pokazala je elektroda s pastom broj 8 s udjelima: grafita 49,5%, veziva 49,5%, IAC 0,93% i Na-TPB-a 0,07% u koncentracijskom području od $3,16 \times 10^{-6}$ do $3,16 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ s promjenom potencijala od -59,66 mV tokom trećeg dana mjerenja uz poliranje.

Elektroda s ostalim pripremljenim membranama također nije pokazala dobre odzivne karakteristike.

Daljnja istraživanja CPE s membranom 8 trebala bi ići u smjeru proučavanja utjecaja različitih pH vrijednosti, vremena kondicioniranja na odzivne karakteristike elektrode kao i ispitivanje stabilnosti kroz dulji vremenski period. U idućim istraživanjima poželjno bi bilo ispitati kombinacije 2 veziva ili 3 ionsko asocijacijska kompleksa, s ciljem dobivanja što boljih odzivnih karakteristika senzora (promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi, granica detekcije, vrijeme života).

7. LITERATURA

1. <https://ionode.com/en/theory/ion-selective-theory#:~:text=An%20Ion%20selective%20electrode%20is,described%20by%20the%20Nernst%20Equation>, (09.03.2022)
2. *D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler*, Osnove analitičke, Školska knjiga, (1999), 381-400
3. <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?page=2?&hr=srebro%2Fsrebrov+klorid+elektroda> (05.03.2022)
4. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=indikatorska+elektroda>(20.03.2022)
5. *L. Kanis*, Ispitivanje odzivnih karakteristika ionsko-selektivne elektrode modificirane nanočesticama, (2017)
6. *T. Krolo*, Potenciometrijsko određivanje aktivnih spojeva e elektrodama na bazi ugljikove paste, Završni rad, (2022)
7. *J. Ružička, E. H. Hansen, E. A. Zagatto*, Flow injection analysis Part VII. Use of ionselective electrode for rapid analysis of soil extracts and blood serum, determinatium of potassium, sodium, and nitrate, *Anal. Chim. Acta* **88**, (1977), 1-16
8. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=ion+selektivne+elektrode>, (05.03.2022.)
9. *W. Moritz, L. Miller*, Mechanistic study of fluoride ion sensor, *Analyst* 116, (1991), 589-594
10. *I. Prkić*, Primjena elektroanalitičkih metoda u analitičkoj kemiji, Završni rad, (2020)
11. https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-quartz-crystal-with-electrodes-and-sensing-layer_fig1_223459792 (07.03.2022)
12. https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (27.02.2022)
13. <https://bs.wikipedia.org/wiki/Grafit> (27.02.2022)
14. *N. Bojorge, E. Alhadef*, Graphite-Composites Alternatives for Electrochemical Biosensor, *InTech*, **1**, (2011), , 598
15. *I. Švarcara, K. Kalcher, A. Walcarius, K. Vytras*, Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton, (2012), 1-103
16. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=referentna+elektroda>, (12.03.2022)
17. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=ion+selektivne+elektrode>, (02.03.2022)
18. <https://www.anr-technologies.com/products/carbon-paste-electrode-adjustable> (19.03.2022)
19. Carbonpaste.pdf (38-55)

20. [https://en.wikipedia.org/wiki/Maprotiline#Side_effects_\(05.03.2022\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Maprotiline#Side_effects_(05.03.2022))
21. https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB6149440.htm ,
(12.03.2022)
22. *A.K.Ortiz-Martínez, Luis A.Godínez, C.Martínez-Sánchez, J.D.García-Espinoza, I.Robles*, Preparation of modified carbon paste electrodes from orange peel and used coffee ground. New materials for the treatment of dye-contaminated solutions using electro-Fenton processes, *Electrochim. Acta*, **390** (2021.) 138861, doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138861
23. *S. A. Blum, F. Zahrebelnei, N. Nagata, V. Zucolotto, L. H. C. Mattoso, C. A. Pessoa, J. R. Garcia, K. Wohnrath*, Experimental Design to Enhance Dopamine Electrochemical Detection Using Carbon Paste Electrodes, *BrJAC* **8** (2021) 178–197
24. *H. Razmi, Y. Bahadori*, Chicken feet yellow membrane/over-oxidized carbon paste electrodes: A novel electrochemical platform for determination of vitamin C, *Microchem. J.*, 168 (2021) doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106442>
25. *H. Bahramipur, F. Jalali*, Sensitive determination of paracetamol using a graphene-modified carbon- paste electrode, *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 6 (2012) 1298-1305, doi: [10.5897/AJPP12.212](https://doi.org/10.5897/AJPP12.212)
26. *S. B. Hočevár, B. Ogorevc*, Preparation and characterization of carbon paste micro-electrode based on carbon nano-particles, *Talanta* **74** (2007) 405–411
27. *M. Fallah, M. Rahimnejad, M. Asghary, M. Mashkour*, An electrochemical sensor based on a carbon paste electrode for the determination of busserelin, *Anal. Methods* **12** (2020) 33, doi:10.1039/c9ay01760g
28. *C. Onal, S. E. K. Tekkeli*, Stability-indicating ultra-fast liquid chromatographic analysis of maprotiline in pharmaceutical formulations, *J. Chem. Metodology* **134**, (2019.) 80-83