Razvoj ionskog senzora na bazi paste od ugljika za određivanje acebutolola uz različite modifikatore i tris (2-etilheksil) fosfat kao vezivo

Vučetić, Marija

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:700440

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

RAZVOJ IONSKOG SENZORA NA BAZI PASTE OD UGLJIKA ZA ODREĐIVANJE ACEBUTOLOLA UZ RAZLIČITE MODIFIKATORE I TRIS(2-ETILHEKSIL)FOSFAT KAO VEZIVO

DIPLOMSKI RAD

MARIJA VUČETIĆ

Matični broj: 147

Split, srpanj 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ ORGANSKE KEMIJE I BIOKEMIJE

RAZVOJ IONSKOG SENZORA NA BAZI PASTE OD UGLJIKA ZA ODREĐIVANJE ACEBUTOLOLA UZ RAZLIČITE MODIFIKATORE I TRIS(2-ETILHEKSIL)FOSFAT KAO VEZIVO

DIPLOMSKI RAD

MARIJA VUČETIĆ

Matični broj: 147

Split, srpanj 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF ORGANIC CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY

DEVELOPMENT OF A CARBON PASTE ION SENSOR FOR THE DETERMINATION OF ACEBUTOLOL WITH VARIOUS MODIFIERS AND TRIS (2-ETHYLHEXYL) PHOSPHATE AS BINDER

GRADUATE THESIS

MARIJA VUČETIĆ

Parent number: 147

Split, july 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij Kemije
Znanstevno područje: Prirodne znanosti
Znanstevno polje: Kemija
Tema rada: je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta
Mentor: prof. dr. sc. Marija Bralić
Neposredni voditelj: dr.sc. Josip Radić, asistent.

RAZVOJ IONSKOG SENZORA NA BAZI PASTE OD UGLJIKA ZA ODREĐIVANJE ACEBUTOLOLA UZ RAZLIČITE MODIFIKATORE I TRIS(2-ETILHEKSIL)FOSFAT KAO VEZIVO

MARIJA VUČETIĆ 147

Sažetak: Pripremljen potenciometrijski senzor na bazi paste od ugljika korišten je za određivanje acebutolola hidroklorida koji je u širokoj upotrebi za liječenje hipertenzije i aritmije. Elektroda je namijenjena za određivanje ovog β-blokatora u koncentracijskom području od $3{,}16\times10^{-6}$ M do $3{,}16\times10^{-3}$ M pri pH =5 u realnim uzorcima. Pripremljene su i testirane 22 membrane izrađene dodatkom različitog udjela ugljika, TEPH-a i IAC-a. Dakle, zajedničko svim membranama je što su pripremljene dodatkom istog veziva tris(2-etilheksil)fosfata.

Najbolje odzivne karakteristike je pokazala pasta 11 pripremljena od 53,20% grafita, 43,60% TEPH-a, 2,90% IAC-a uz dodatak 0,30% NaTPB-a kao soli. Takva elektroda pokazala je Nernstov nagib od 54,76 mV po koncentracijskoj dekadi, a za uspostavu stabilnog odziva bilo je potrebno 60 sekundi. Ostale pripravljene membrane pokazale su promjenu potencijala po koncentracijskoj dekadi od 129 do 423 mV u linearnom dinamičkom području od $3{,}16\times10^{-6}$M do $3{,}16\times10^{-3}$M do koncentracija acebutolola.

Ključne riječi: Elektrode na bazi ugljika, potenciometrija, acebutolol
Rad sadrži: 67 stranica, 24 slika, 23 tablica, 20 literaturnih referenci
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: 15. 07. 2022.
Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf formatu) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 3

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE 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. 25
Mentor: Full professor PhD. Marija Bralić
Immediate supervisor: PhD. Josip Radić, assistante

DEVELOPMENT OF A CARBON PASTE ION SENSOR FOR THE DETERMINATION OF ACEBUTOLOL WITH VARIOUS MODIFIERS AND TRIS (2-ETHYLHEXYL) PHOSPHATE AS BINDER

MARIJA VUČETIĆ 147

Abstract: The prepared carbon paste-based potentiometric sensor was used to determine the concentration of acebutolol hydrochloride which is widely used for the treatment of hypertension and arrhythmia. This electrode is used for the determination of the β-blocker in the concentration range of $3{,}16\times10^{-6}$ M to $3{,}16\times10^{-3}$ M at pH=5 in real samples. 22 membranes, supplemented with different proportions of carbon, TEPH and IAC were prepared and tested. Moreover, all the used membranes contained the same biner tris (2-ethylhexyl) phosphate, in their composition.

The best response characteristics were indicated by paste 11 which consisted of 53.20% graphite, 43.60% TEPH, 2.90% IAC with the addition of 0.30% NaTPB as the salt. Such an electrode showed a Nernst slope of 54.76 mV per concentration decade. Moreover, it took 60 seconds to establish a stable response. The other prepared membranes showed a potential change of 129 to 423 mV per concentration decade in a linear dynamic range of $3{,}16\times10^{-6}$M to $3{,}16\times10^{-3}$M of acebutolol concentrations.

Keywords: Carbon-based electrodes, potentiometry, acebutolol
Thesis contains: 67 pages, 24 figures, 23 table, 20 references
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: 15.07. 2022.
Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed 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, u razdoblju od ožujka do srpnja 2022. godine.

Želim se zahvaliti prof. dr. sc. Mariji Bralić na pomoći i savjetima prilikom pisanja rada. Također, zahvaljujem dr.sc. Josipu Radiću na savjetima prilikom izrade eksperimentalnog dijela diplomskog rada.

Veliko hvala mojoj cijeloj obitelji i prijateljicama što su bili uz mene kroz sve godine studiranja i pomogli mi uspješno završiti ovaj period života i obrazovanja. ♥

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA:

1. Priprema ionsko-selektivne elektrode na bazi grafita za određivanje acebutolola sa tekućim vezivom tris(2-etilheksil)fosfatom uz različite modifikatore.

2. Ispitati odzivne karakteristike pripravljenih membrana.

Sažetak

Pripremljen potenciometrijski senzor na bazi paste od ugljika korišten je za određivanje acebutolola hidroklorida koji je u širokoj upotrebi za liječenje hipertenzije i aritmije. Elektroda je namijenjena za određivanje ovog β-blokatora u koncentracijskom području od $3{,}16\times10^{-6}$ M do $3{,}16\times10^{-3}$ M pri pH =5 u realnim uzorcima. Pripremljene su i testirane 22 membrane izrađene dodatkom različitog udjela ugljika, TEPH-a i IAC-a. Dakle, zajedničko svim membranama je što su pripremljene dodatkom istog veziva tris(2-etilheksil)fosfata.

Najbolje odzivne karakteristike je pokazala pasta 11 pripremljena od 53,20% grafita, 43,60% TEPH-a, 2,90% IAC-a uz dodatak 0,30% NaTPB-a kao soli. Takva elektroda pokazala je Nernstov nagib od 54,76 mV po koncentracijskoj dekadi, a za uspostavu stabilnog odziva bilo je potrebno 60 sekundi. Ostale pripravljene membrane pokazale su promjenu potencijala po koncentracijskoj dekadi od 129 do 423 mV u linearnom dinamičkom području od $3{,}16\times10^{-6}$M do $3{,}16\times10^{-3}$M do koncentracija acebutolola.

Ključne riječi: Elektrode na bazi ugljika, potenciometrija, acebutolol

Summary

The prepared carbon paste-based potentiometric sensor was used to determine the concentration of acebutolol hydrochloride which is widely used for the treatment of hypertension and arrhythmia. This electrode is used for the determination of the β-blocker in the concentration range of $3{,}16\times10^{-6}$ M to $3{,}16\times10^{-3}$ M at pH=5 in real samples. 22 membranes, supplemented with different proportions of carbon, TEPH and IAC were prepared and tested. Moreover, all the used membranes contained the same biner tris (2-ethylhexyl) phosphate, in their composition.

The best response characteristics were indicated by paste 11 which consisted of 53.20% graphite, 43.60% TEPH, 2.90% IAC with the addition of 0.30% NaTPB as the salt. Such an electrode showed a Nernst slope of 54.76 mV per concentration decade. Moreover, it took 60 seconds to establish a stable response. The other prepared membranes showed a potential change of 129 to 423 mV per concentration decade in a linear dynamic range of $3{,}16\times10^{-6}$M to $3{,}16\times10^{-3}$M of acebutolol concentrations.

Keywords: Carbon-based electrodes, potentiometry, acebutolol

Sadržaj

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 2
2.1. Potenciometrija 2
2.3. Princip određivanja potencijala 3
2.2. Ionsko-selektivne elektrode (ISE) 5
2.2.1. Elektrode s kristalnom membranom 6
2.2.2. Elektrode s nekristalnom membranom 7
2.2.3. Specijalne ionsko-selektivne elektrode 9
2.3. Elektrode od ugljikove paste 9
2.3.1. Povijesni razvoj 9
2.3.2. Klasifikacija ugljikovih pasti i elektroda ugljikovih pasti 12
2.3.3. Kemijsko-fizikalna svojstva elektrode na bazi ugljika 14
2.3.4. Spektroskopski ugljik 14
2.4. Ostali ugljikovi materijali 16
2.5. Novi oblici ugljika 16
2.6. Tekućina za lijepljenje/vezivo 18
2.6.1. Parafinska mineralna ulja 19
2.6.2. Alifatski i aromatski ugljikovodici 20
2.6.3. Silikonska ulja i masti 20
2.6.4. Halogenirani ugljikovodici i slični derivati 20
2.6.4.1. Ostale tekućine za lijepljenje i miješanje veziva 21
2.6.5. Nove vrste veziva ugljikovih pasti 21
3. MIJEŠANJE I PRIPREMA UGLJIKOVIH PASTI 22
4. RUKOVANJE I SKLADIŠTENJE UGLJIKOVIH PASTI 23
5. ACEBUTOLOL 23
6. PREGLED LITERATURE OPĆENITO O ACEBUTOLOLU 26
7. EKSPERIMENTALNI DIO 28
7.1. Priprava otopina 28
7.1.1. Priprava ionsko-asocijacijskih kompleksa (IAC)- taloženje 28
7.1.2. Priprava acetatnog pufera 31
7.1.3. Priprava standarda 31
7.2. Miješanje i priprava membrana 32
8. REZULTATI 36

9. RASPRAVA 63
10. ZAKLJUČAK 65
11. LITERATURA..... 66

1. UVOD

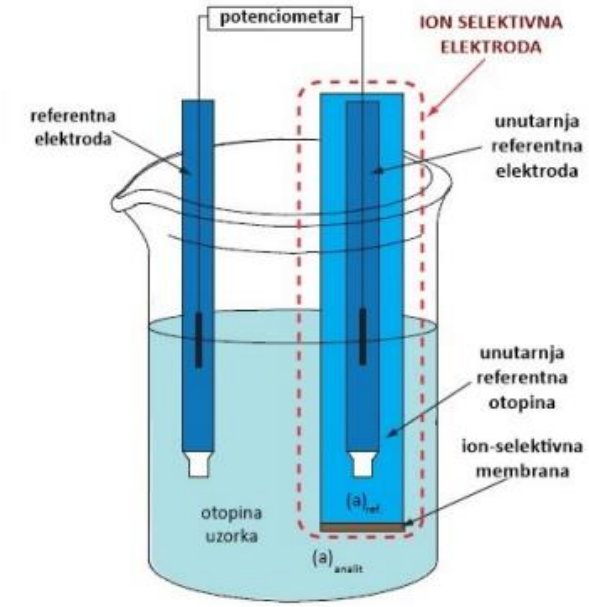
Ionsko-selektivne elektrode koriste se kao senzori koji omogućuju potenciometrijsko određivanje površinskih aktivnih tvari. Ovom jednostavnom tehnikom selektivno se može dobiti odziv iona prisutnih u otopini. Danas se koriste u elektrokemijskoj analizi industrijskih uzoraka ili pojedinačnih komponenti u tehnološkim procesima. Njihova prednost je što se može dobiti vrlo brz odziv čak pri najmanjim promjenama koncentracije ispitivane otopine. Promjenom pH vrijednosti i prisutnošću interferirajućih vrsta može se uočiti negativan utjecaj na točnost rezultata, vijek trajanja elektrode i brzinu odziva. Ispitivanja se mogu raditi na otopinama koje su obojene, različite viskoznosti ili pak na suspenzijama ionsko-selektivnih elektroda.[1]

Elektrode na bazi ugljika sastoje se od grafitnog praha i tekućine za ljepljenje tj. veziva dodanih u odgovarajućem omjeru. Zbog njihove brze i lake izrade sve se više koriste ovi potenciometrijski senzori za određivanje farmaceutskih vrsta u biološkim i farmaceutskim uzorcima.

2. OPĆI DIO

2.1. Potenciometrija

Potenciometrija kao elektroanalitička metoda koristi se za mjerenje razlike potencijala u otopini elektrolita izmedu dviju elektroda u elektrokemijskoj ćeliji u ravnotežnim uvjetima. Tijekom mjerenja napona ne dolazi do promjene sastava same otopine dok kroz otopinu teče vrlo mala količina električne struje (gotovo nikakva). Potenciometriju smatramo korisnom kvantitativnom metodom jer količina struje ne utječe na mjerljivo stanje ravnoteže na elektrodama.[2]



Slika 1 Prikaz elektrokemijskog članka[3]

Elektrokemijski se članak sastoji od dva vodiča, referentne elektrode i indikatorske elektrode, koji su uronjeni u otopinu elektrolita. Potencijal nastaje kao posljedica razlike aktiviteta između unutrašnje i vanjske otopine. Referentna elektroda je polučlanak s točno poznatim elektrodnim potencijalom, E_{ref} . Potencijal ove elektrode ne ovisi o sastavu analita tj. ne ovisi o koncentraciji analita niti o koncentraciji drugih iona prisutnih u ispitivanoj otopini. Univerzalna referentna elektroda prema kojoj se izražavaju potencijali ostalih referentnih elektroda je standardna vodikova elektroda. Kao referentne elektrode najčešće se koriste kalomelova elektroda i elektroda srebrovog klorida.[2]

U otopinu analita uronjena je indikatorska elektroda koja razvija potencijal E_{ind}, koji ovisi o aktivitetu analita, odnosno o aktivitetu jedne ili više molekulskih vrsta u otopini. Sam potencijal indikatorske elektrode mijenja se kako se mijenja aktivitet iona u elektrokemijskoj ćeliji. Stoga bi indikatroska elektroda trebala davati brz i ponovljiv odziv na promjene koncentracije iona ili skupine iona analita. Postoje dvije vrste indikatorskih elektroda, a to su metalne i membranske. Razlika između tih elektroda je u samoj razlici nastajanja potencijala na dodirnoj površini elektrode gdje dolazi do elektrokemijske reakcije. Kod metalnih indikatorskih elektroda razlika potencijala nastaje na dodirnoj površini elektrode i otopine analita gdje elektroni prenose naboj, a kod membranskih elektroda razlika potencijala nastaje prilikom prijenosa naboja pomoću iona između otopine analita i izmjenjivačke tvari u membrani.[3]

Dva vodiča u potenciometrijskom članku međusobnoo su povezana elektrolitnim mostom koji spriječava miješanje otopine s otopinom u referentnoj elektrodi. Pritom se stvara kontaktni potencijal $E_{kon,}$koji nastaje na granici dvaju elektrolita različitih sustava kada ioni imaju tendenciju prelaska iz otopine s većom koncentracijom u onu s nižom koncentracijom. Koncentracija elektrolita u mostu mora biti velika kako bi i vodljivost bila što veća te mora sadržavati ione približno jednake poktretljivosti kako bi difuzni potencijal bio čim manji. Stoga se kao aktivna tvar u elektrolitnom mostu koristi zasićena otopina kalijeva klorida. [1]

2.3. Princip određivanja potencijala

Potenciometrijska određivanja temelje se na mjerenju razlike potencijala između referentne i indikatorske elektrode. Referentna elektroda ima konstantni potencijal bez obzira na promjenu aktiviteta iona u otopini, dok indikatorska elektroda na promjenu aktiviteta iona reagira promjenom potencijala. Potencijal bilo koje elektrokemijske ćelije dan je izrazom:

$EMS = E_{ind} - E_{ref} + E_{pren}$

EMS – elektromotorna sila (potencijal elektrokemijske ćelije)

E_{ind} – potencijal indikatorske elektrode

E_{ref} – potencijal referentne elektrode

E_{pren} – prenapon

Referentna elektroda se promatra kao anoda, a indikatorska elektroda kao katoda. Prenapon se javlja na granici dvaju elektrolita tj. javlja se u području kontakta referentne elektrode i ispitivane otopine. Potencijal indikatorske elektrode javlja se kao rezultat promjene aktiviteta iona koji se određuje u ispitivanoj otopini.[2]

Elektrodni potencijal potenciometrijske elektrokemijske ćelije izražava se pomoću Nernstove jednadžbe :

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log a$$

E - izmjereni potencijal,

E^0 - standardni elektrodni potencijal,

R - plinska konstanta, 8.314 J K-1 mol^{-1} ,

T -temperatura u kelvinima,

n - naboj iona,

F - Faradayeva konstanta, 96500 C,

a - aktivitet analita

Nernstov izraz vrijedi isključivo pri idealnim uvjetima, odnosno kada elektroda ima odziv samo na ione analita. Aktivitet iona u otopini je termodinamička veličina, a opisuje međusobne interakcije različitih molekula u sustavu koji nije idealan. Povećanjem koncentracije čestica i povećanjem naboja dolazi do smanjenja efektivne koncentracije iona u otopini. Dakle, aktivitet pojednostavljeno predstavlja produkt koeficijenta aktiviteta i koncentracije.[1]

$$a = f \times c$$

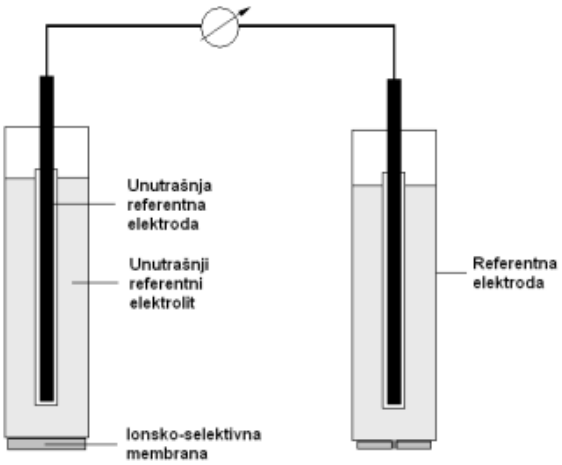
a - aktivitet iona,

f - koeficijent aktiviteta,

c - molarna koncentracija iona

2.2. Ionsko-selektivne elektrode (ISE)

Ionsko-selektivne elektrode (ISE, engl. ion selective electrode) su vrsta kemijskih potenciometrijskih senzora koji se koriste tako da njihov električni potencijal ovisi isključivo o aktivitetu jedne ionske ili molekulske vrste koja je prisutna u otopini. Ionsko-selektivne elektrode su selektivne s obzirom na odziv prisutnih iona u otopini uzorka za koje je odgovorna njihova ionsko-selektivna membrana koja zajedno s referentnom elektrodom omogućuje pretvaranje kemijske reakcije u električni potencijal.[5]



Slika 2 Shematski prikaz elektrokemijske mjerne ćelije s ionsko-selektivnom elektrodom i referentnom elektrodom[3]

Danas ISE spadaju u jedne od najšire upotrebljavanih kemijskih senzora u medicinskim, ekološkim i industrijskim analizama. Razlog tome su njihove brojne prednosti u odnosu na druge analitičke senzore, a to su: brzi odziv, jednostavna upotreba u analitičkom postupku, niska nabavna cijena, rad bez utjecaja boje i mutnoće, vrlo široko koncentracijsko područje.[4]

Ključna komponenta svih potenciometrijskih senzora je membrana koja je odgovorna za osjetljivo i selektivno prepoznavanje određene vrste iona. Membrana se sastoji od ionskog asocijata (ionofora), koji je odgovoran za elekroaktivnost membrane, odgovarajućeg plastifikatora i PVC matrice. Ako ioni mogu prijeći granicu između dvije faze, doći će do elektrokemijske ravnoteže u kojoj se stvaraju različiti potencijali u te

dvije faze. Ako se između faza može proći samo jedna vrsta iona, potencijalna razlika između faza regulirana je aktivitetom tog određenog iona.[6]

Ovisno o izvedbi ionsko-selektivne elektrode IUPAC preporuča podjelu elektroda na kristalne i ne kristalne elektrode:[7]

A. Elektrode s kristalnom membranom možemo podijeliti na:

- Homogene membrane
- Heterogene membrane

B. Elektrode s nekristalnom membranom možemo podijeliti na :

- Elektrode sa staklenom membranom
- Elektrode s mobilnim prenosiocem

C. 3. Sprecijalne ionsko-selektivne elektrode možemo podijeliti na:

- Elektrode za plinove
- Enzimske elektrode

2.2.1. Elektrode s kristalnom membranom

Ove elektrode u svojoj membrani kao aktivnu komponentu sadrže teško topljivu sol metala i njihova selektivnost ovisi o produktu topljivosti te soli. Membrana ima oblik diska, a dobiva se od puno malih kristala koji su dispergirani u inertnom mobilnom prenositelju, kao što je silikonska guma. Kristalna tvar tj. teško topljiva sol od koje je membrana napravljena ponaša se kao ionski vodič struje. Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnotežne reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Ove elektrode su selektivne na ione sadržane u membrani. Selektivnost ovisi o koncentraciji iona tj. prenositelju naboja koji se nalaze uz površinu membrane.[7]

2.2.1.1. Homogene membrane

Homogene membrane sadrže kristalnu supstancu jednog spoja, homogene smjese spojeva ili mogu biti monokristalne pločice. Često se izrađuju membrane od smjese dviju kristalnih tvari od kojih je, redovito, samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koji s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Tako je membrana izgrađena od Ag_2S selektivna za ione Ag^+ , Cl^- , I^- , $Hg_2{}^{2+}$ i druge ione koji tvore teško topljive sulfide.[8]

2.2.1.2. Heterogene membrane

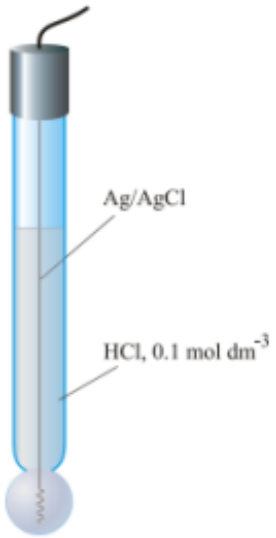
Kod heterogenih membrana aktivna tvar je dispergirana u čvrstom inaktivnom nosivom materijalu. Kao nosivi materijal najčešće se koristi silikonska guma ili polimerni materijali na bazi poli(vinil-klorida), polietilena i poli(dimetil-silokana). Heterogene membrane pripravljaju se prešanjem aktivnog materijala pomiješanog sa silikonskom gumom. Nakon stvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača. Električni kontakt se ostvaruje preko unutrašnje elektrolitne otopine i unutrašnje referentne elektrode. Ove elektrode se moraju prije upotrebe kondicionirati u otopini iona za koje su selektivne. Membrana je mehanički osjetljivija od homogenih čvrstih membrana i zahtjeva pažljiviji rad.[7]

2.2.2. Elektrode s nekristalnom membranom

Elektrode s nekristalnom membranom sadrže ionske ili nenabijene tvari kao aktivne komponente membrana. Inaktivni nosač membrane može biti porozan (npr. mikroporozni filtar) ili neporozan (npr. staklo).[7]

2.2.2.1. Elektrode sa staklenom membranom

Jedna od prvih membranskih elektroda je staklena elektroda koja se sastoji od Ag/AgCl elektrode u otopini kloridne kiseline stalnog pH i ona se nalazi unutar elektrode sa tankim staklenim stjenkama. Staklena elektroda većinom se izrađuje na način da se referentna i indikatorska elektroda nalaze u istom tijelu. To je tzv. kombinirana elektroda.[3]



Slika 3 Staklena elektroda s nekristalnom membranom[3]

2.2.2.2.Elektrode s mobilnim prenosiocem

Ove elektrode se još nazivaju elektrode s tekućom membranom jer su organske ionsko-izmjenjivačke tvari otopljene u pogodnom otapalu i potom vezane u plastičnu osnovu, a to je najčešće PVC. Tekuće membrane za ionsko-selektivne elektrode pripremaju se od ionskih izmjenjivača na način da se inertna membrana (filter papir, sinterirano staklo, PVC ili porozni teflon) učini selektivnom prema određenom ionu zasićivanjem s organskim ionskim izmjenjivačem otopljenim u nepolarnom otapalu.[9]

2.2.3. Specijalne ionsko-selektivne elektrode

Ove elektrode obično sadrže dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitne otopine.

2.3. Elektrode od ugljikove paste

2.3.1. Povijesni razvoj

Ralph N. Adams ušao je u povijest kao kemičar koji je prvi otkrio ugljikovu pastu i primijenio ju za elektroanalitička mjerenja. Neuspješan rad s tekućinom grafitne suspenzije dovele su do neočekivanog sporednog proizvoda, ugljikove paste. Smjese takve konzistencije ubrzo su postale toliko popularne da su ugljikove paste kao takve predstavljale klasični elektrodni materijal za laboratorijske pripreme elektroda, senzora i detektora različitih vrsta, veličina i konfiguracija.[10]

Razvoj ugljikove paste može se ukratko opisati pomoću sljedećih godina i ključnih trenutaka :

- 1958. : Krajem 1950.- ih otkrivena je prva ugljikova pasta. Radilo se o smjesi 1 g ugljikovog praha s 7 mL bromoforma. Sljedeća ispitana pasta sastojala se od mješavine grafita i ugljikovog tetraklorida.[10]

- 1959 - 1963. : Prvotno preferirane halogenirane tekućine zamijenjene su manje štetnim i komercijalno dostupnim mineralnim uljima. Istraživalo se ponašanje elektroda različitih tvari, pretežno biološki važnih aroma iz supstituiranih fenola, aromatskih amina, i aminofenola. Provela se prva kvantitativna analiza elektrode na bazi ugljikove paste pri istovremenom određivanju zlata i srebra pomoću atipičnih cijevi u obliku zvona ispunjenih ugljikovom pastom.[10]

- 1964., 1965. : Dokazano da iako su ugljikove paste napravljene od dvije glavne komponente, mogu sadržavati i druge što je rezultiralo novim primjenama u elektrokemijskim istraživanjima. Otkrivena je nova vrsta elektroda na bazi ugljikove paste koja sadrži do 50% krutog tenzida otopljenog u vezivu.[10]

- 1965. -1975. : Tijekom 60-ih godina istraživači iz srednje Europe bili su aktivni u razvoju i karakterizaciji različitih tipova CPE -a, uključujući novopredložene smjese s vezivima na bazi polimera silikona, kao što su visoko viskozna ulja i masti ili čak guma. Također, osmišljeni su i novi držači tj. holderi pasta te su se navedene elektrode počele primjenjivati u potenciometriji. Nakon toga, 70-te godine donijele su razvoj karakterizacije elektroda uključujući postupak za zaštitu čestica grafita od sorpcije kisika iz zraka.[10]

- 1976. – 1980. : Kraj 70-ih godina donio je dvije novosti. Napravljena je modifikacija s imobiliziranim amino skupinama na česticama grafita te su japanski znanstvenici predstavili prvi prototip biosenzora na bazi ugljikove paste.[10]

- 1981. – 1988. : Početak modificiranja ugljikove paste ugradnjom modifikacijskog sredstva. Uveo se pojam „ kemijski modificiranih elektroda na bazi ugljika (eng. chemically modified carbon paste electrodes, CMCPE) “. Također, došlo je do pokušaja zamjene tekućina za lijepljenje otpornijim visokomolekulskim PVC vezivom, klor fluoriranom polimernom tekućinom ili putem potpune izmjene CPE površine stavljanjem sloja čvrstog grafita.[10]

- 1988. – 1995. : Započeto je uvođenje enzima u ugljikovu pastu, tj. mehanička modifikacija bez ikakvih drugih elemenata za povezivanje ili premazivanje. Izvrsna stabilnost takvog senzor (min. 3 tjedna) zajedno s iznenađujuće brzim odzivom zbog ugljikove paste koja je funkcionirala kao niz minijaturnih membrana rezultiralo je pravim procvatom u razvoju i kasnijim primjenama biološki modificiranih elektroda od ugljikove paste, općenito poznate kao CP- biosenzori. Uvode se sitotiskane elektrode.[10]

- 1996. – 2000. : Dolazi do „natjecanja“ između dotad korištenih sitotiskanih elektroda na bazi ugljikove paste i drugih ugljikovih kompozita.[10]

- 2000. – 2001. : Novo tisućljeće obilježeno je naglo rastućom primjenjivošću materijala koji su razvijeni uz pomoć novih tehnologija. U elektroanalizi s ugljikovim pastama ti su materijali zastupljeni uglavnom s dvije velike skupine modifikatora, kompleksantima i redoks elektrokatalizatorima. Među tipičnim trendovima ranih 2000 -ih mogu se navesti napredna istraživanja nukleinskih kiselina te sve veća uporaba raznih nanomaterijala. Također, spominje se i prvi prototip referentne elektrode na bazi ugljikove paste čija pasta sadrži cijanobakterije koje se primijenjuju za postizanje fotoelektrokemijske oksidacije vode.[10]

- 2002. - 2003. : Istraživanja s elektrodama na bazi ugljikove paste, CMCPE, i biosenzorima na bazi ugljikove paste usmjerena su prema konceptu zelene kemije. Jedna od najaktualnijih tema posljednjeg desetljeća bila su traženje alternative za kontroverzne živine elektrode, koja bi bila primjenjiva u elektrokemijskoj striping analizi (ESA) za određivanje iona teških metala. Veliki uspjeh s bizmutovim film elektrodama (BiFE) otvorio je vrata za novo elektroanalitičko područje s metalnim elektrodama bez žive, gdje su ugljične paste bile među prvima te su još uvijek najčešće korištene elektrodne podloge zahvaljujući svojoj raznolikosti zbog koje se mogu modificirati bizmutom i spojevima bizmuta.[10]

- 2003.–2010. : Sa sve većim intenzitetom, bilo je daljnjih primjena novih materijala, novih vrsta modifikatora, kao i raznih inovativnih postupaka. Najznačajniji preokret s kraja 2000-ih nesumnjivo je povezan s početkom novo sintetiziranih oblika ugljika (i) osim ili (ii) umjesto običnog grafita i (iii) konvencionalna ili (iv) zamjenska veziva, kao i (v) oboje u jednoj smjesi. Ovih pet mogućih kombinacija rezultirale su uvođenjem novih smjesa za pripremanje ugljikove paste.[10]

Mješavina grafitnog praha s prikladnim vezivom (tekućinom za lijepljenje) je posebna vrsta čvrste ugljikove elektrode. Funkcija grafitnog dijela u ugljičnim pastama može dovesti do nekih specifičnih smjesa te se mogu dobiti elektrode koje su vrlo slične

kompaktnim ugljičnim materijalima, kao što su pirolitički grafit elektroda (PYGE) ili elektroda od staklastog ugljika (GCE) . Zbog prisutnosti tekućeg veziva i zbog njegove interakcije s česticama grafita, ugljikove paste se obično uzimaju kao specifičan material za elektrode s brojnim jedinstvenim svojstvima. Novijim elektrodama definiraju se elektrode ugljikovih pasti (CPES) koje obuhvaćaju gotovo sve različite vrste ugljikovih pasti bazirane na elektrodama i senzorima koji su se pojavili u elektrokemiji tijekom proteklih desetljeća. [10]

Klasične ugljikove paste sastoje se od dvije glavne komponente s prilično različitim svojstvima. Vodljivi grafit obično služi kao odgovarajući materijal elektrode, dok je tekuće vezivo izolacijskog karaktera i djeluje kao inertni medij, vežući pojedine čestice grafita u kompaktnu smjesu. Pri izradi pasti treba obratiti pozornost na izbor ova dva glavna sastojka ugljikovih pasti. [10]

2.3.2. Klasifikacija ugljikovih pasti i elektroda ugljikovih pasti

Ugljikove paste koje se sastoje od dva sastojka mogu se podijeliti prema tri različita kriterija:

- Fizikalno-kemijskim svojstvima veziva
- Konzistenciji
- Statusu je li ugljikova pasta izmijenjena

1. Uobičajene (klasične) elektrode ugljikovih pasti

Smjese od grafitnih prahova te tekućih veziva koje predstavljaju kemijski i elektroneaktivne organske tvari, kao što su parafin ili silikonsko ulje. Ovi CPES čine 80-90 % elektroda, senzora i detektora na bazi ugljikove paste. [10]

2. “Suhe” ili “mokre” CPES

Glavna karakteristika ovih elektroda je što se razlikuju u sadržaju veziva, odnosno omjer ugljika prema tekućini za lijepljenje može se varirati. Kod izrazito suhih CPES očekuje su odnos signal-šum.

3. Tvrdi (isušeni) CPES

Ove elektrode su izrazito rijetko u upotrebi.

4. Nemodificirani CPES

Ove ugljikove paste se sastoje od mješavina napravljenih isključivo od dva glavna sastojka, a to je grafitni prah i vezivo. Nazivaju se domaćim ili djevičanskim CPES te služe za određivanje konzistencije.

5. Modificirani CPES

Binarnim mješavinama najčešće se dodaje još jedna komponenta, a to je modifikator.

Modificirani CPES mogu biti dalje podijeljene na kemijski modificirane elektrode ugljikovih pasti CMCPES ili na biološki modificirane elektrode CPES koji spada u veliku skupinu biosenzora ugljikovih pasti. Kod kemijskih modificiranih elektroda u svom sastavu imaju modifikator kemijskog podrijetla kao što su dušična kiselina, fenoli, sulfaktani itd. Kod biološki modificiranih elektroda prisutan je modifikator prirodnog podrijetla kao što su alge, bakterije, sastavne makromolekule iz biljaka hitin, keratin i dr.[10]

2.3.3. Kemijsko-fizikalna svojstva elektrode na bazi ugljika

- Hidrofobnost i lipofilnost ugljikove paste je najbitnija karakteristika koja određuje fizikalno-kemijska svojstva pasti.

- Otpor u omima [Ω] je izrazito malen pa ugljikove paste karakterizira visoka vodljivost. Standardne ugljikove paste s parafinskim uljima imaju otpor od 10 Ω.

- Dugovječnost paste ovisi o kvaliteti sastojaka i stabilnosti veziva. Paste napravljene od hlapljivih vezivnih tekućina imaju ograničen vijek trajanja, stoga dugoročno skladištenje nije praktično.

- Mikrostruktura se određuje mikroskopom. Što je više tekućeg veziva prisutno u pasti, to je manje praznih prostora između ugljikovih čestica i obrnuto.

- Elektrode su nestabilne u organskim otapalima.[10]

2.3.4. Spektroskopski ugljik

Velika većina nemodificiranih ugljikovih pasti priprema se iz komercijalno dostupnih grafitnih prahova. Obično se proizvode kao vodljive podloge za spektroskopiju i to na način da imaju odgovarajuće deklaracije specijaliziranih proizvođača. Zajedničko svim grafitnim prahovima su pojedini kriteriji koji se moraju uzeti u obzir kao odabir odgovarajućeg materijala za izradu ugljikovih pasti. [10]

1.) Veličina i raspodjela čestica (zrna)

    Veličina čestica uobičajenog spektroskopskog grafita se kreće u mikrometrima, odnosno u desecima mikrometara. Proizvođači su dužni dati službeni certifikat s točnom raspodjelom veličina čestice. Pouzdane informacije o prosječnoj raspodjeli mogu se dobiti uz pomoć mikroskopske analize. Optimalni uvjeti su jednolična raspodjela i ujednačena veličina zrna u prahu grafita. Kod standardnih spektralnih prahova raspon raspodjele čestica iznosi 5-20 nm. Spektroskopski grafit ima tipičnu morfologiju koja se može aproksimirati kao splet geometrijskih nepravilnih oblika s oštrim rubovima. Osim standardnih dimenzija, postoje izvješća o nekim ugljikovim pastama koje sadrže grafitne

veličine čestica od oko 100 nm ili čak 30 nm. Takav fini materijal se može kupiti ili se može dobiti u laboratorijima intezivnim mljevenjem prikladnih ugljikovih prahova u minimlinu.[10]

2.) Niska sposobnost adsorpcije

U nekim slučajevima samo odgovarajući eksperimenti otkrivaju da grafitni prah namijenjen za pripremu ugljikovih pasti pokazuju visoku adsorpcijsku aktivnost. Ova nepoželjna značajka se može identificirati putem poboljšane koncentracije kisika zarobljenog u porama grafita ili dodatnog apsorbiranog kisika tijekom mehaničke homogenizacije paste. Kada se koriste CPES izađene od takvih grafitnih prahova prisutnost veće koncentracije kisika registriraju se većim odzivom. Problem s prisutnošću kisika u grafitnom prahu rješiv je predobradom uz pomoć posebnih postupaka. Jedna od takvih operacija pročišćavanja su koristile učinak toplinske desorpcije kisika na približno 400 °C u atmosferi inertnog plina koji prolazi kroz mali dio grafita. Cijeli process traje 3-5 sati i omogućuje da se nepovratno ukloni značajan dio adsorbiranog kisika. Postoji još i metoda pročišćavanja koja uključuje temeljitu impregnaciju rafiniranog grafita cerezinskim voskom.[10]

3.) Visoka čistoća

Posebno je važno da ugljikov prah ne sadrži nikakve nečistoće koje ometaju mjerenja. Ukoliko su prisutne nečistoće mogu se osloboditi neželjeni i preklapajući signali. Proizvođači su dužni označiti čistoću proizvoda i priložiti specifikaciju preostalih tragova iz proizvodnog procesa.[10]

2.4. Ostali ugljikovi materijali

Povremeno se ugljikove paste izrađuju i od manje uobičajenih ugljikovih prahova. Prvi primjer je acetilen crno koji se može dobiti kontroliranim izgaranjem acetilena u inertnoj atmosferi ili kemijskom razgradnjom kao još boljim načinom dobivanja. Acetilen crno ima kristalno čvrstu strukturu koja doprinosi boljem ponašanju ugljikovih pasti poboljšanih sposobnosti adsorpcije.

Kao atipični oblici ugljika koriste se čađa kao amorfni material koji se dobiva nepotpunim izgaranjem teških frakcija nafte i koloidni grafit sa znatno poboljšanom vodljivošću.

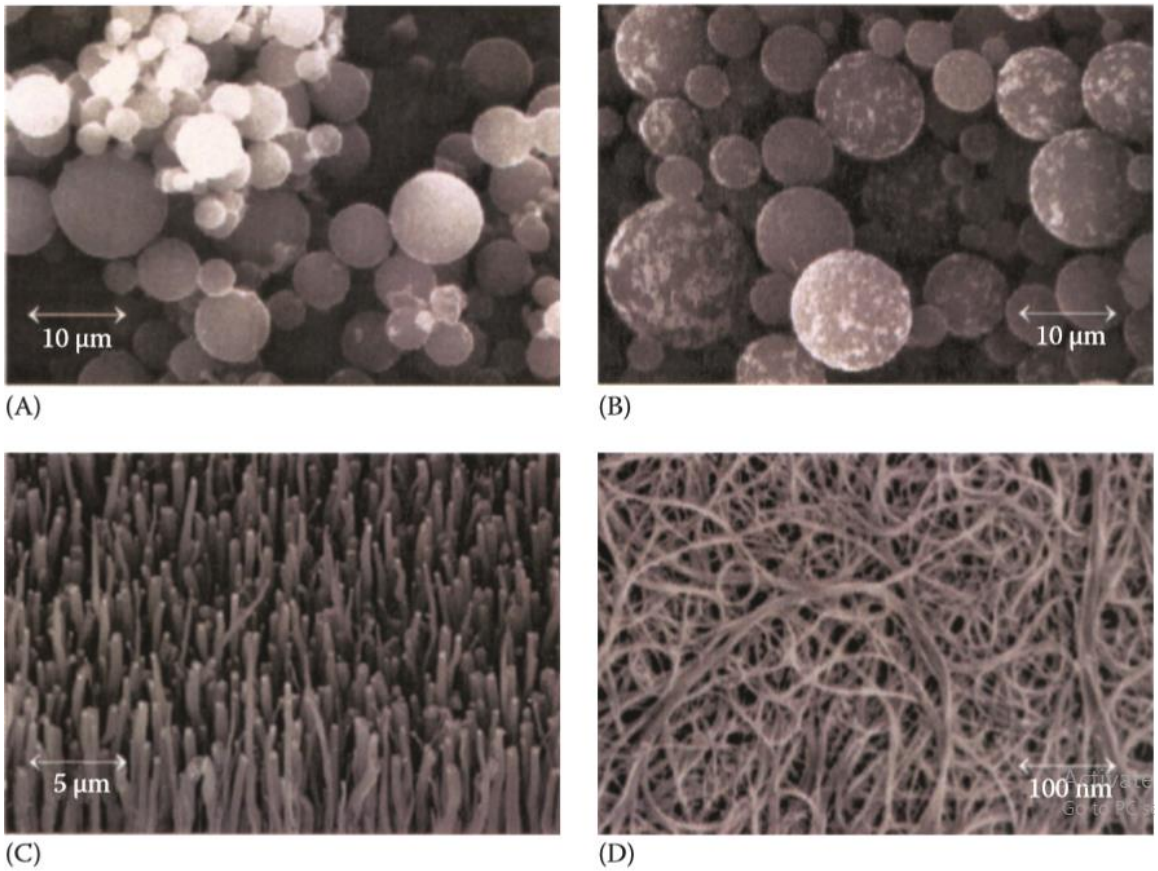
Čađa koju stvara nepotpuno izgaranje ugljikovodika tj. zapaljivi materijali organskog porijekla, Adams je prikupio malu količinu čađe unutar dimnjaka i pristupio ispitivanju ugljikovim pastama. Rezultati istraživanja su bili očekivani zbog nedovoljne čistoće.

Sličan ugljikov materijal je aktivni ugljen koji ima veliku primjenu u medicini također je prikazivao loše rezultate zbog ekstremne adsorptivnosti.

Konačno se može zaključiti da je crni ugljen najčešći oblik prirodnog ugljika koji je do sada korišten kao modifikator obične ugljikove paste. [10]

2.5. Novi oblici ugljika

Većina fizikalno-kemijskih svojstava posebno katalitička sposobnost materijala nastaje zbog specifične mikrostrukture koja je vrlo specifična za sve oblike ugljikovih spojeva. Jedan od prvih predstavnika materijala koji se može nazvati novim oblikom ugljika je prah staklastog ugljika (GC) koji je po prvi put testiran sredinom 1990-ih. GC prah je posebno obrađen grafit sa sfernim česticama proizveden pirolitičkom razgradnjom. Osim njihove jedinstvene mikrostrukture atraktivne karakteristike GC praha su minimalna adsorpcija i izvrsna sposobnost polarizacije.[10]



Slika 4 Prikaz mikrostruktura nekih ugljikovih i grafitnih materijala[10]

A) Prah staklastog ugljika s neobrađenom površinom

B) Prah staklastog ugljika s prethodno obrađenom površinom

C) Ugljična nanonavlaka

D) Jednoslojne ugljične nanocijevi

Idući novi materijal je fuleren kao predstavnik molekularnih ugljika koji se formiraju zajedno sa srodnim ugljikovim nanocijevima. Fuleren optički podsjeća na nogometnu loptu zbog svoje strukture šuplje kugle građene od šesterokutnih aromatičnih prstenova kao osnovnih gradivnih jedinica. Njegova prva upotreba je zabilježena u Kini. On se koristi kao modifikator s različitim elektrokatalitičkim svojstvima.

Slijedeća nova tri materijala za izradu ugljikovih pasti su šablonski ugljik, porozna ugljikova pjena i porozne ugljikove mikrosfere. Brojni autori upozoravaju i na ogračenja pri korištenju ovih materijala sintetiziranih pomoću pirolize različitih

prekursora na bazi poli(furfuril) alkohola u njihovoj primjeni u elektrokatalizatorima te praktičnoj elektroanalizi. [10]

2.6. Tekućina za lijepljenje/vezivo

Mehaničko povezivanje pojedinih čestica ugljika u kompaktnu masu nije jedina uloga ugljikove paste. Svaka tekućina za lijepljenje, uključujući i kemijski inertne tvari određuje glavna fizikalno-kemijska i elektrokemijska svojstva svake ugljikove paste. Postoje različiti parametri koje moraju zadovoljavati sve tekućine za lijepljenje.[10]

1. Kemijska inertnost i elektroneaktivnost

Tekuća veziva koja se koriste za pripremu ugljikovih pasti su vrlo stabilne tvari i njihove interakcije koje se odvijaju na elektrodi i unutar nje su fizičke prirode. Ipak, postoje tekuća veziva koja mogu kemijski reagirati npr. tijekom aktivnog sudjelovanja u acido-baznoj ravnoteži koja su česta kod nekih organofosfatnih estera. Elektrokemijska inertnost veziva je važna u eksperimentima koji primjenjuju kulonometriju, voltametriju, amperometriju i kronopotenciometriju. Dok kod potencijometrije je manje važna elektrokemijska aktivnost kada ugljikova pasta sadrži vrlo reaktivne spojeve.[10]

2. Niska isparljivost

Stabilnost i vijek trajanja elektrode koje su pripremljene od hlapljivih spojeva je vrlo ograničen. Naime, zbog sporog isparavanja veziva mijenjaju se elektrokemijska i fizikalna svojstva ugljikovih elektroda što se jasno može vidjeti u samoj konzistentnosti paste. Kod veziva postoji zahtjev minimalne hlapljivosti koje mora zadovoljavati svaka pojedina tekućina.[10]

3. Minimalna topljivost u vodi

Ugljikove paste su uglavnom dizajnirani senzori za vodene otopine te se očekuje da moraju biti dovoljno postojane u vodi, bez nepoželjnog raspadanja i otapanja

usljed miješanja veziva s vodom ili bilokojom vodenom otopinom. Ukoliko se ipak dogodi minimalna topljivost u vodi, a takav fenomen se naziva" krvarenjem", tada se mehaničkim ili kemijskim metodama ugrađuju netopljivi modifikatori. [10]

4. Kontrolirano miješanje s organskim otapalima

Tekućina za lijepljenje treba biti dovoljno hidrofobna kako bi se molekule odbile od vode u vodenim otapalima. Stoga su takva veziva pogodna za mješanje isključivo u otapalima hidrofobnog karaktera. Iz tog razloga su ugljikove paste primjenjive u polarnim otapalima. Međutim ukoliko se ugljikove paste nađu u izrazito polarnim otapalima poput metanola, etanola, dimetil sulfoksida doći će do oštećenja same elektrode. Kako bi se izbjeglo takvo oštećenje pokušava se ostvariti stabilizacija paste upotrebom visoko viskozne tekućine za lijepljenje. Stabilizacija paste u izrazito polarnim organskim otapalima moguća je i upotrebom visoko viskozne tekućine za lijepljenje, te izborom specijalnog ugljikovog materijala poput staklenog ugljena koji podnosi do 90%-ni metanol.

Iako ne postoji univerzalno vezivo koje ispunjave sve navedene kriterije postoji široka paleta organskih spojeva ili smjesa koje mogu osigurati zadovoljavajuću kvalitetu ugljikovih pasti. One se mogu podijeliti u nekoliko skupina prema glavnim katakteristikama kao što su kemijski sastav, viskoznost, boja, stabilnost itd. [10]

2.6.1. Parafinska mineralna ulja

Ove tekućine su jedne od najčešćih biranih veziva ugljikovih pasti. Tipično parafinsko ulje (PO) nastaje mješavinom tekućih alifatskih ugljikovodika. Najpopularniji proizvod ove grupe je Nujol koje se koristi kao izvorno otapalo za IR spektroskopiju. Često se koriste mineralna ulja u UV spektroskopiji deklarirano kao Uvasol deklarirano kao mineralno ulje čistoće 213. Iako se često nazivaju teška mineralna ulja, Nujol i Uvasol su tekućine izrazito tekuće konzistencije gotovo kao voda, potpuno prozirne, bezopasne u kontaktu s

kožom, bez mirisa i široko raspostranjene globalne upotrebe. Njihov nedostatak može biti potencijalna zapaljivost te pri rukovanju ovim vezivima treba biti na oprezu. [10]

2.6.2. Alifatski i aromatski ugljikovodici

Za pripremu ugljikovih pasti najčešće se koriste derivati benzena, naftalena i fenantrena.

2.6.3. Silikonska ulja i masti

Veziva ove vrste spadaju u polimerizirane siloksane s organskim bočnim lancima. Ukoliko je tvar u tekućem agregatnom stanju naziva se silikonsko ulje (SO), dok je gušći i želatinozne derivate silikonska mast (SG). SO i SG dijele brojna svojstva kao što su kemijsku inertnost, izolacijski karakter i zdrastvenu neškodljivost. Prednost im je što su nezapaljivi i prihvatljivi za neke plastične materijale. U usporedbi s Nujolom i Uvasolom tvore viskoznije i gušće te ujedno i kompaktnije ugljikove paste.

Njihova upotreba zabilježena je još 1960-ih u Adamsovim laboratorijima kada su se intezivno proučavale ugljikove paste na bazi SO. Općenito silikonske tekućine tvore paste sa svojstvima vrlo sličnim mješavinama od mineralnih ulja. Ipak, postoje i razlike između te dvije vrste veziva. Najočitija razlika se može vidjeti u otpornosti obje vrste u medijima s organskim otapalima, gdje su silikonske tekućine pokazale bolju stabilnost u usporedbi s pastama izrađenih od mineralnih ulja.[10]

2.6.4. Halogenirani ugljikovodici i slični derivati

U ovu skupinu spadaju bromoform, ugljični tetraklorid i bromonaftalen koji se smatraju među prvim tekućinama za lijepljenje. Osim u Adamsovom laboratoriju u kojem su se prvo proučavale ugljikove paste halogenirani ugljikovodici se često koriste u elektrokemiji jer navedeni spojevi su toksični, a neki od njih su čak i karcerogeni. Priprema pasti zahtjeva rad u digestoru zbog intezivnih i neugodnih aromatičnih para.

Pritom takve paste su izuzetno agresivne te mogu tijelo elektrode potpuno uništiti u nekoliko sati korištenja. [10]

2.6.4.1. Ostale tekućine za lijepljenje i miješanje veziva

Povremeno se koriste netipične tekućine za lijepljenje kao što su dioktil ftalat (DOP) ili diizononil ftalat (DINP) koji zbog svoje kemijske aktivnosti pokazuju izvrsnu sposobnost ionske izmjene. NPOE se koristi u ulozi tekućine za ljepljenje umjesto uobičajenog korištenja kao plastifikatora za elektrode membrane. Zbog prisutnosti nitro skupine ovo vezivo je elektrokemijski vrlo aktivno.

Za pripremu dvokomponentnih ugljikovih pasti može se koristiti difenil eter kao tekuće vezivo, a kao stabilizator za pripremu paste koristio se glicerol u smjesi s običnim mineralnim uljem.

Početkom 2000-tih godina zabilježena su eksperimentiranja s ricinusovim uljem (Ricinus communis) i vazelinskim uljem (masna masa, dobiva se industrijskim frakcioniranjem vazelina) za kliničke analize. [10]

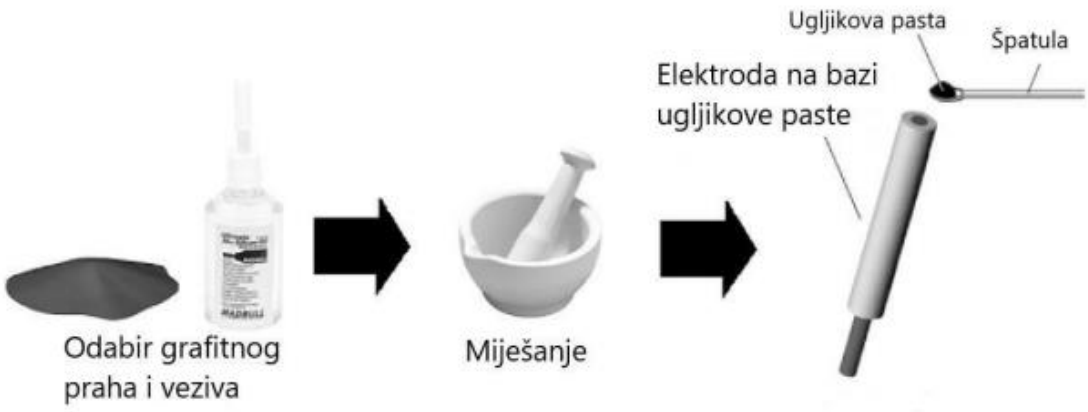
2.6.5. Nove vrste veziva ugljikovih pasti

Krajem 1990-ih predstavljena je vezivna pasta (BP) bazirana na polikationskom elektrolitu umjesto tradicionalnog ulja. Njihov novi sastav materijala ponudio je značajna poboljšanja u usporedbi s uobičajenim sastavom smjese ugljikove paste, posebno za izradu biosenzora. [11]

3. MIJEŠANJE I PRIPREMA UGLJIKOVIH PASTI

Elektrode s ugljikovom pastom pripremaju se miješanjem ugljikovog materijala i odgovarajućeg veziva. Grafitini prah i tekućina za lijepljenje miješaju se zajedno u količinama odabranim prema empririjskom iskustvu. Omjer ugljika i tekućine za lijepljenje varira u intervalu od 1,0 g : 0,4 – 1,0 mL , pri čemu neke smjese mogu sadržavati i veći postotak tekućeg veziva jer omjer tih komponenti znatno ovisi i o njihovom međusobnom prijanjanju. Pri izradi ugljikovih pasti bitna je dosljednost kako bi se pronašao odgovarajući omjer za svaku pojedinu ugljikovu pastu. Procjena se može postići pomoću niza ispitivanja koja zahtijevaju izrade smjese od identičnih komponenti, ali isključivo odabranog omjera. Dobivene paste mogu biti fino guste, prilično tvrde ili pak mekane, a katkada i ljepljive. Kod ugljikovih pasti nove generacije inovativno je što one mogu formirati mase atipične konzistencije zbog specifičnih površinskih karakteristika i vrlo čvrsto prijanjanje nekih visoko lipofilnih veziva.

Ugljikove paste pripremaju se ispravnom ručnom homogenizacijom odabranog grafitnog praha i tekućine za lijepljenje u laboratorijskom tarioniku s tučkom. Nakon 2-3 minute intenzivne homogenizacije preporuka je sastrugati stjenku tarionika, te nastaviti s polaganim miješanjem kako bi dobivena smjesa bila čim kompaktnija. Tako pripremljena pasta se puni u držač tj. holder koji može biti polietilenska štrcaljka, staklena cijev ili teflonska šipka električno spojena vodljivom žicom. [10]



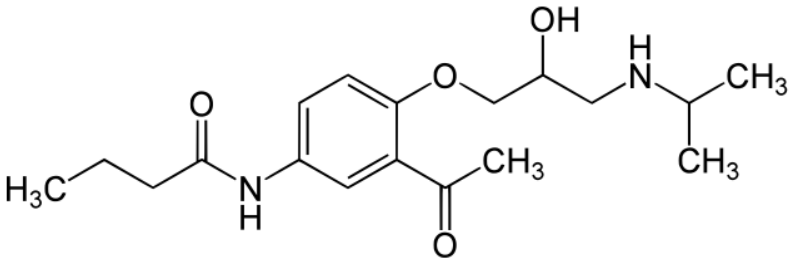
Slika 5 Prikaz pripreme elektrode na bazi ugljika[10]

4. RUKOVANJE I SKLADIŠTENJE UGLJIKOVIH PASTI

Gotova ugljikova pasta može biti pohranjena u prikladnom spremniku za kasniju upotrebu ili se može odmah koristiti za daljnja ispitivanja. Međutim, određen broj pasti nije prikladan za dugo skladištenje zbog ograničenog životnog vijeka što potvrđuju dobivene loše odzivne karakteristike. Adams je u svojim istraživanjima dobio rezultate koji dokazuju da se ugljikove paste sastavljenje od tradicionaknih komponenti mogu koristiti nekoliko mjeseci ukoliko se drže unutar dobro zatvorene posude na prikladnom mjestu. Punjenje 1 cm svježe napravljene ugljikove paste u pripadajući holder dovoljan je za nekoliko tjedana intenzivnog mjerenja. [12]

5. ACEBUTOLOL

Reguliranje rada srca i snižavanje krvnog tlaka smatraju se primarnim ciljevima uzimanja acebutolola $C_{18}H_{28}N_2O_4$. Spada u skupinu beta blokatora koji djeluju s ciljem da blokiraju određene receptore u ljudskom organizmu i tako utječu na funkcioniranje tijela. Acebutolol se koristi za blokiranje beta-1 receptora u srcu. To se može koristiti za promjenu aktivnosti srčanih mišića. Preparat je jedan od sporo djelujućih lijekova, a učinak razvije tek nakon nekoliko sati ili čak pola dana. Nakon toga ostaje u tijelu do 24 sata i normalizira rad srca i krvnih žila. Zatim se izlučuje putem bubrega. Stoga se acebutolol može smatrati antagonistom povećane razine adrenalina. Pacijent bi trebao doživjeti poboljšanje , uglavnom usporavanje u radu srca.[13,14]



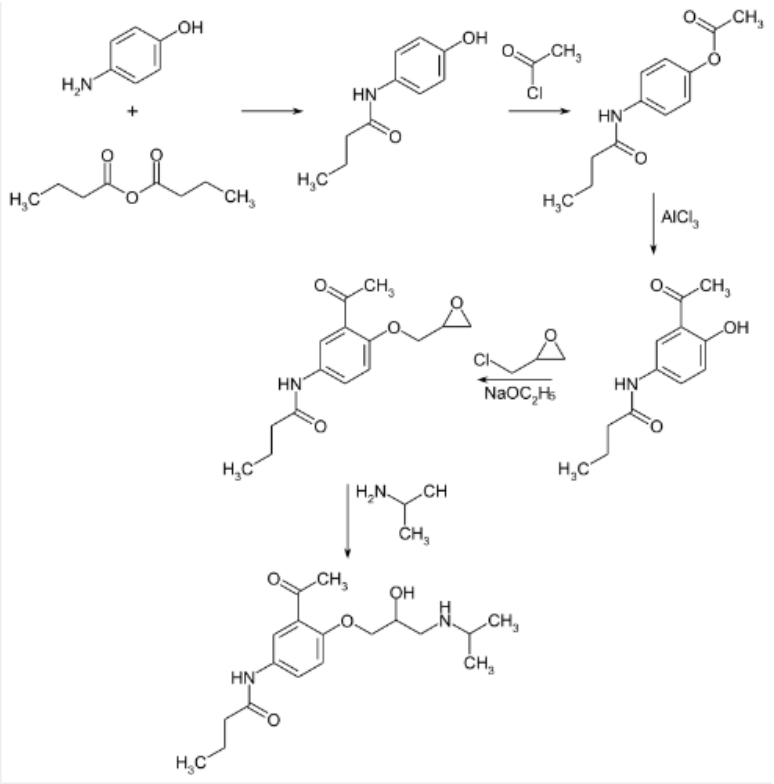
Slika 6 Struktura acebutolola[14]

Uzroci koronarnih srčanih bolesti, srčane aritmije i promjene krvnog tlaka uglavnom su kronični. Njihova pojava još nije u potpunosti istražena. Inhibicija svakog od ovih čimbenika obično je povezana s nerazmjernom količinom napora i rizikom neuspjeha.

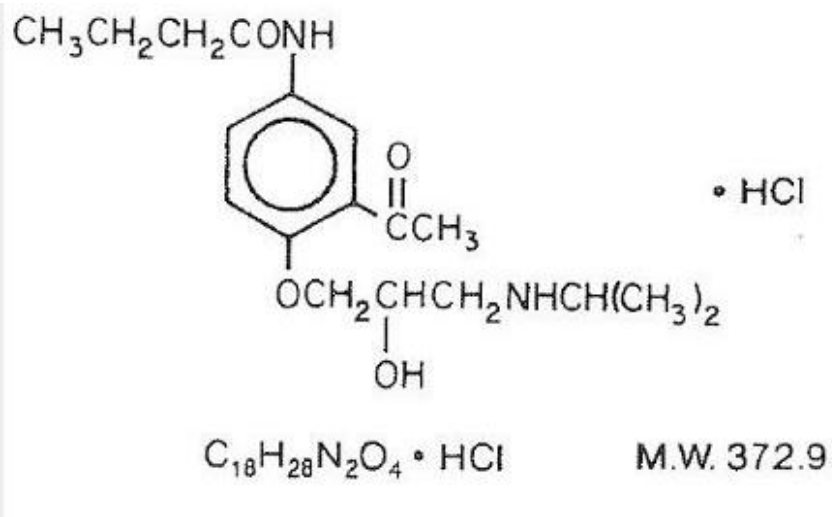
Stoga se acebutolol koristi kao beta blokator. Kaže se da lijek čini kompleks s receptorima srca i krvnih žila. To utječe na funkcionalni mehanizam zidova pojedinih stanica. Na temelju toga može se normalizirati aktivnost srca i krvnih žila. Mogućnost kontrakcije u srčanom mišiću je smanjena. Isto se odnosi na otkucaje srca i brzinu protoka krvi. [15]

Acebutolol se koristi klinički i ambulantno za koronarne bolesti srca, srčane aritmije i patološke promjene krvnog tlaka. U nekoliko slučajeva, lijek se daje i za Anginu pektoris. Karakterizira ga osjećaj stezanja i boli u predjelu prsa i srca. Acebutolol se može koristiti preventivno u malim dozama, ali i kako bi se izbjegle migrene i glavobolje. Spektar ovog beta blokatora stoga se proteže daleko izvan ublažavanja srčanih problema. Naravno, od velike je važnosti u terapiji i u prevenciji protiv srčanih udara.[14]

Acebutolol se ne smije primjenjivati u slučaju bubrežne insuficijencije. Budući da se lijek razgrađuje kroz bubrege. Također se ne preporučuje recept za bolesti koje utječu na pluća. Ovdje bi se mogli pokrenuti napadi astme. Uz to, dijabetičari često doživljavaju pad razine šećera u krvi. Oralna kapsula Acebutolola dostupna je kao zaštićeni lijek Sectral i kao generički lijek od 200 mg ili 400 mg. Na tržištu se nalazi u obliku hidrokloridne soli. Ovaj lijek nije ispitivan u djece i ne bi ga trebalo koristiti u djece mlađe od 18 godina. Doziranje lijeka ovisi o dobnoj starosti, stadiju bolesti i reagiranju na prvu dozu lijeka. Iznimno je opasno naglo prestati uzimati ovaj lijek jer se time povećava rizik od srčanog udara.[13]



Slika 7 Sinteza acebutolola[14]



Slika 8 Tržišni oblik acebutolola u obliku hidrokloridne soli[14]

Hidrokloridna sol acebutolola je bijeli ili blago bjelkasti prašak topiv u vodi, a manje topiv u alkoholu.

6. PREGLED LITERATURE OPĆENITO O ACEBUTOLOLU

Znanstvenici Alarfaj i El-Tohamy razvili su vrlo jednostavnu, brzu i visoko selektivnu metodu za izravno elektrokemijsko određivanje acebutolola hidroklorida. Razvijena metoda temeljila se na konstrukciji tri vrste senzora jedna je bila izgrađena od polimera, druga od ugljikove paste i treća od modificirane ugljikove nanocijevi. Proizvedeni senzori uglavnom ovise o ugradnji acebutolol hidroklorida fosfovovolframske kiseline koja tvori ionsku izmjenu. Sennzori su pokazali odgovore na 25°C u rasponima koncentracija lijeka $1{,}0 \times 10^{-6}$ - 10×10^{-2} , $1{,}0 \times 10^{-7}$– $1, \times 10^{-2}$ i $5{,}0 \times 10^{-8}$ - $1{,}0 \times 10^{-2}$ $molL^{-1}$ s nižim granicama detekcije $5{,}0 \times 10^{-7}$, $5{,}0 \times 10^{-8}$ i $2{,}5 \times 10^{-8}$ $molL^{-1}$. Utjecaj zajedničkih i mogućih vrsta koje interferiraju bili su ispitivani metodom odvojenih otopina i nije pronađena potencijalna smetnja. Stabilnost dokazuje prisilnu sposobnost razgradnje acebutolola hidroklorida. Standardna metoda dodavanja korištena je za određivanje ispitivanog lijeka u njegovim farmaceutskim oblicima doziranja i biološkim tekućinama. Nekoliko analitičkih tehnika se koristi za određivanje acebutolola uključujući različite kromatografske metode kao što je tekućinska kromatografija visoke učinkovitosti, tekućinska kromatografija u kombinaciji s masenom spektrometrijom, plinska kromatografija velike brzine, kapilarna plinska kromatografija i tankoslojna kromatografija. Također postoje druge tehnike kao što su spektrofotometrija, voltametrija i potenciometrija. Posljednjih godina nanomaterijali su sve češće u upotrebi pa se tako ugljikove nanocijevi (CNTS) koriste zbog njihovih izvarednih električnih, kemijskih i mehaničkih svojstva koja ih čine atraktivnim za različite primjene kao što su senzori. [17]

U jednom od radova razvijena je kromatografska metoda za određivanje enentiomera beta-blokatora u prirodnim vodama. Budući da su beta-blokatori kiralni spojevi te njihovi enantiomeri imaju različitu bioaktivnost, dok je jedan enantiomer aktivan, drugi može biti neaktivan ili čak štetan za organizam. Zbog njihove velike potrošnje i nepotpune razgradnje u pogonima za preradu otpadnih voda postoji mogućnost da se takvi štetni spojevi pojave u vodenom ekosustavu i negativno utječu na vodene organizme. Metoda je testirana na pet beta blokatora : acebutolol, atenolol, bisoprolol, labetalol i metoprolol. Dobra enantioseparacija svih analiziranih beta–blokatora

postignuta je na koloni Chirobiotic 5 sastava mobilne faze metanol /octena kiselina / trietilamin pri protoku od 0,5 mL /min i temperature od 45°C. . Metodom je postignuta dobra linearnost u području od 0,075 μg /mL do 5 μg /mL s dobrim analitičkim povratom te se pokazala dobrom metodom za analizu enantiomera u površinskim vodama. Daljnja istraživanja mogla bi se izvoditi na otpadnim vodama, gdje bi koncentracije enantiomera mogle biti više. Korištenjem osjetljivije metode, primjerice vezanoga sustava tekućinske kromatografije i spektrometrije masa te korištenjem amonijeva acetata kao aditiva mobilnoj fazi umjesto octene kiseline i trietilamina, mogle bi se postići znatno niže granice detekcije i kvantifikacije.[16]

7. EKSPERIMENTALNI DIO

Tijekom eksperimentalnog rada korištene su sljedeće kemikalije za pripravu otopina:

- Ledena octena kiselina (CH_3COOH, M= 60,05 g mol $^{-1}$), p.a., Kemika, Zagreb
- Natrijev acetat bezvodni ($C_2H_3NaO_2$, M= 82,035 g mol $^{-1}$), p.a., Gram-mol, Zagreb
- Srebrov nitrat ($AgNO_3$), p.a., Kemika, Zagreb
- Timrex KS 44 Graphite, p.a., Imerys Graphite & Carbon, Switzerland
- Natrijev tetrafenilborat ($Na[B(C_6H_5)_4]$, M= 342,22 g mol $^{-1}$), p.a., Merck, Germany
- Acebutolol hidroklorid ($C_{18}H_{28}N_2O_4 \times HCl$, M= 372,89 g mol $^{-1}$), p.a., ThermoFischer(Kandel) GmbH, Germany
- 2-nitrofenil-oktil-eter ($C_{14}H_{21}NO_3$, M= 251,32 g mol $^{-1}$), p.a., Fluka Chemika, Switzerland
- Bis(2-etilheksil) adipat ($C_{22}H_{42}O_4$, M= 370,57 g mol $^{-1}$), p.a., Acros Organics, Germany
- Tris(2-etilheksil) fosfat ($C_{24}H_{51}O_4P$, M= 434,63 g mol $^{-1}$), p.a., Merck, Germany
- Fosfomolbidenska kiselina hidrat ($H_3PMo_{12}O_{40} \times H_2O$, M= 1843,41 g mol $^{-1}$), p.a., VWR International BVBA, Belgium
- Fosfovolframova kiselina hidrat ($H_3PW_{12}O_{40} \times H_2O$, M= 2898,09 g mol $^{-1}$), p.a., Sigma-Aldrich, Germany
- Amonijev reinekat ($C_4H_{12}CrN_7OS_4$, M= 354,44 g mol $^{-1}$), p.a., Acros Organics BVBA, China

7.1. Priprava otopina

7.1.1. Priprava ionsko-asocijacijskih kompleksa (IAC)- taloženje

Za pripravu svakog ionsko-asocijacijskog kompleksa potrebno je prvo pripremiti otopinu acebutolola. U čašici od 50 mL otopi se 93,2 mg ACE hidroklorida u 25 mL destilirane vode, koncentracija pripravljene otopine je 0,01 M. Svrha priprave ionsko-

asocijacijskog kompleksa je održavanje konstantne koncentracije acebutolola kao aktivne tvari.

7.1.1.1. Priprava ionsko-asocijacijskog kompleksa ACB TPB

Primarno se u čašici od 50 mL otopi 86,9 mg natrijevog tetrafenilborata u 25 mL destilirane vode (NaTPB, c= 0,01 M). U ranije pripravljenu otopinu acebutolola dodaje se dobiveni taložni reagens kako bi se ostvarilo taloženje. Tako pripravljenu otopinu ostavi se preko noći na tamnom mjestu. Sljedećeg dana se nastavlja filtracija te se nastali bijeli talog odvaja od otopine preko filtar papira koristeći bijelu vrpcu. Obavezno je ispiranje taloga destiliranom vodom do negativne reakcije na kloride pomoću $AgNO_3$ 0,10 M. Tako pripravljen talog se suši na zraku pri sobnoj temperaturi 3 dana.

7.1.1.2. *Priprava ionsko-asocijacijskog kompleksa ACB REIN*

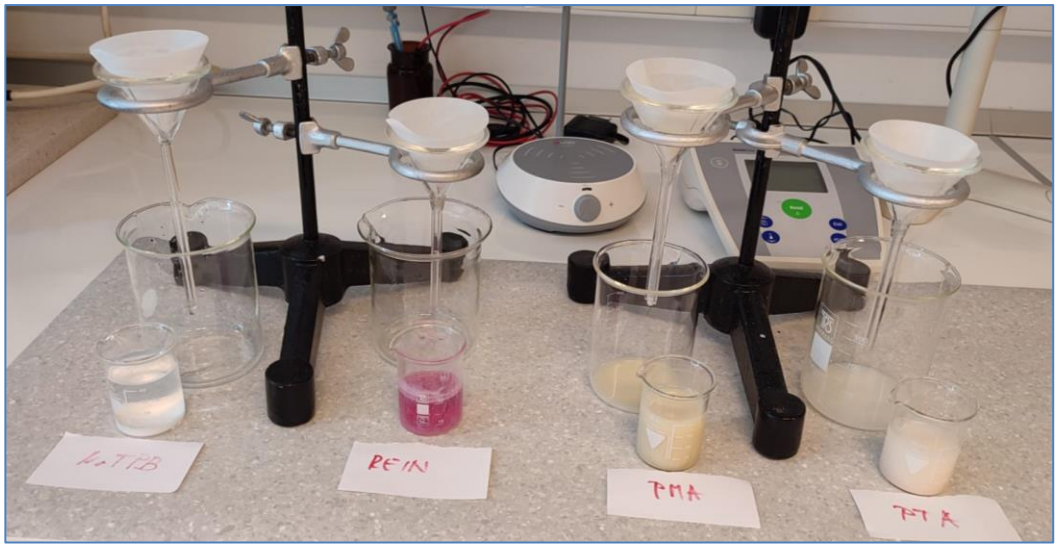
Na isti način kao što je prethodno opisano u čašici od 50 mL otopi se 45,2 mg amonijevog reinekata u 25 mL destilirane vode. Dobiveni taložni reagens dodaje se u prethodno pripravljenu otopinu ACB-a. Odstajala ružičasta otopina idućeg dana se filtrira, a ružičasti talog se potom ispire do negativne reakcije na kloride. Dobiveni IAC se ostavi sušiti na tamnom mjestu nekoliko dana.

7.1.1.3. Priprava ionsko-asocijacijskog kompleksa ACB PMA

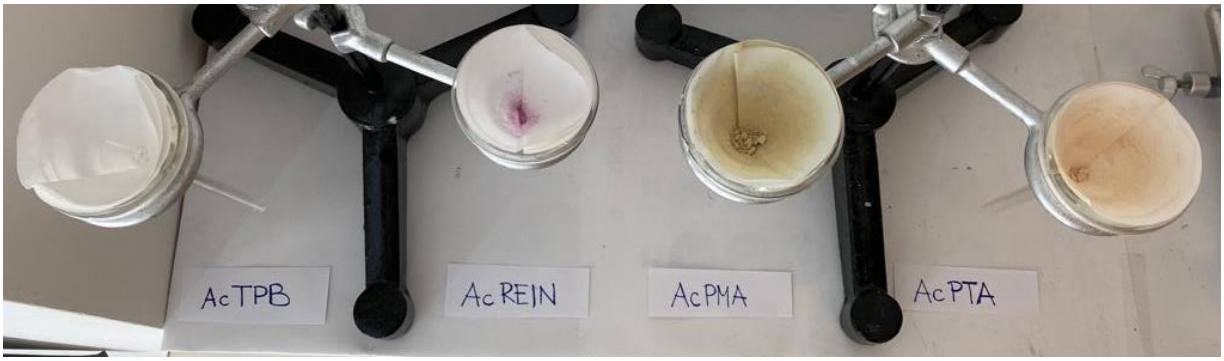
Fosfomolibdenska kiselina 152,1 mg otopi se u čašici od 50 mL u 25 mL destilirane vode. Dobiveni taložni reagens dodaje se u otopinu ACB-a. Idućeg dana nastao je zeleno-žuti talog koji se filtrirao preko filter papira bijele vrpce uz ispiranje do negativne reakcije na kloride. Tako pripravljen talog se suši na zraku pri sobnoj temperaturi 3 dana.

7.1.1.4. Priprava ionsko-asocijacijskog kompleksa ACB PTA

Fosfovovolframova kiselina 240,0 mg otopi se u čašici od 50 mL u 25 mL destilirane vode. Dobiveni taložni reagens dodaje se u otopinu ACB-a. Idućeg dana nastao je ružičasti talog koji se filtrirao preko filtar papira bijele vrpce uz ispiranje do negativne reakcije na kloride. Tako pripravljen talog se suši na zraku pri sobnoj temperaturi 3 dana.



Slika 9 Filtriranje pripravljenih otopina preko bijele vrpce



Slika 10 Dobiveni talozi IAC-a

7.1.2. Priprava acetatnog pufera

Za pripravu acetatnog pufera potrebna je čašica od 50 mL u kojoj je odvagano 452 mg NaAc (M= 82,035 g mol^{-1}) u koju se dodaje 570 µL ledene octene kiseline {w(CH_3COOH)= 99,5%, ρ= 1,05 kg L^{-1}}. Sav sadržaj prebačen je u okruglu tikvicu s okruglim dnom volumena 1 L te nadopunjen do oznake destiliranom vodom. Vrijednost pufera iznosi 4,5.

7.1.3. Priprava standarda

Radne otopine pripravljene su otapanjem acebutolol hidroklorida u puferu te daljnjim razrjeđenjem. Izvaže se 29,5 mg acebutolola hidroklorida kao aktivne tvari u čašicu od 50 mL i otopi u 25 mL pufera. Pripravljena otopina prebaci se u tikvicu od 25 mL i nadopuni destiliranom vodom do oznake. Tako dobivena otopina ima koncentraciju $3{,}16\times10^{-3}$ M pri pH=5,0.

V_{pufer}= 25 mL

c(ACB)= $3{,}16\times10^{-3}$ M

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V}$$

m_{ACB} = 29,5 mg

Iz dobivenog standarda mikropipetom uzeto je 6,3 mL iz tikvice najviše koncentracije ($3{,}16\times10^{-3}$ M). Taj sadržaj je prenesen u novu tikvicu od 25 mL i nadopuni se destiliranom vodom do oznake. Postupak je ponovljen pet puta te su dobivene koncentracije od $3{,}16\times10^{-6}$ M do $3{,}16\times10^{-3}$ M.

$$V_2 = 25\,m$$

$$c_1V_1 = c_2V_2$$

$$3{,}16 \times 10^{-3}M \cdot V_1 = 7{,}94 \times 10^{-4}M \cdot 25mL$$

$$V_1 = 6{,}3\,mL$$

$c_1 = 3{,}16 \times 10^{-3}\ M$

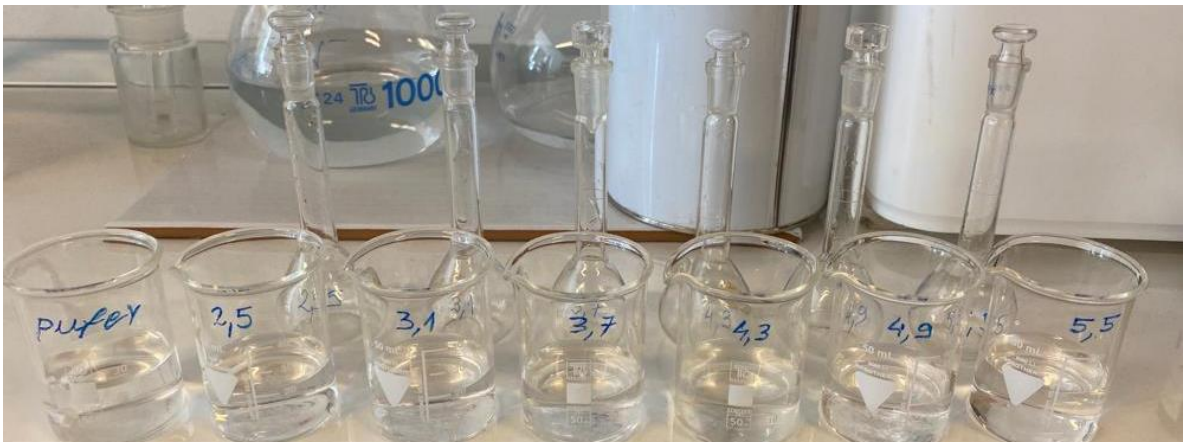
$c_2 = 7{,}94 \times 10^{-4}\ M$

$c_3 = 1{,}99 \times 10^{-4}\ M$

$c_4 = 5{,}01 \times 10^{-5}\ M$

$c_5 = 1{,}26 \times 10^{-5}\ M$

$c_6 = 3{,}16 \times 10^{-6}\ M$



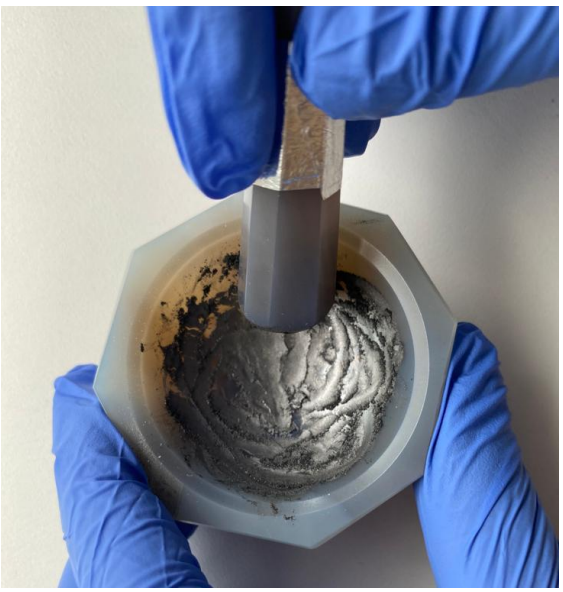
Slika 11 Pripravljene radne otopine

7.2. Miješanje i priprava membrana

Prije priprave pasti potrebno je odrediti količine i sastav komponenti koje čine ugljikove paste. Prva pasta se sastoji uvijek isključivo od ugljika i veziva u omjeru 1 : 1. Sam omjer mijenja se u intervalu od 1,0 g : 0,4 – 1,0 mL, a točan omjer pronalazi se eksperimentalno za svaku pojedinačnu smjesu ugljikove paste. Svakoj idućoj pasti dodaje se ionsko – asocijacijski kompleks te se u određenim pastama dodaje i vrlo mala količina soli. Upotrebom obične laboratorijske opreme cilj je dobiti kompaktnu smjesu grafita i veziva.

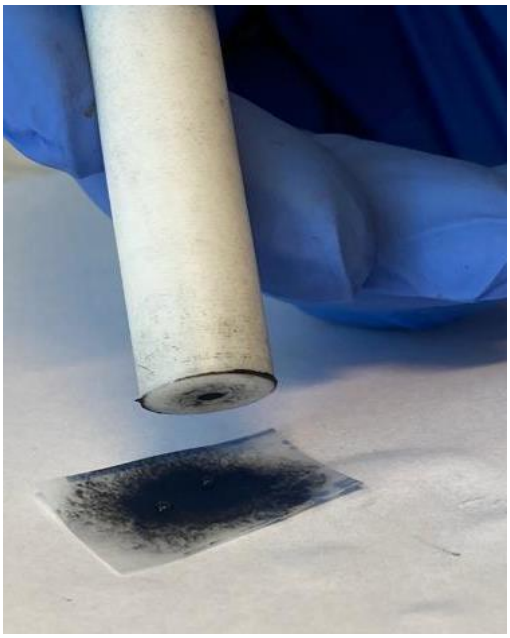
Priprave pasti započinje vaganjem određene mase grafita i veziva (TEHP) na analitičkoj vagi u porculanskom tarioniku. Smjesa se mora dobro homogenizirati kružnim pokretima (3 - 4 min) pomoću tučka kako bi se izvagane komponente čim bolje sjedinile. Manja količina pripravljene smjese se špatulicom unese u tijelo membrane (“holder“). Kada je holder ispravno napunjen, ispušta se mali dio paste pri dnu koji se polira uz kap destilirane vode na parafilmu. Nakraju se može početi s mjerenjima.

Slika 12 Vaganje komponenti

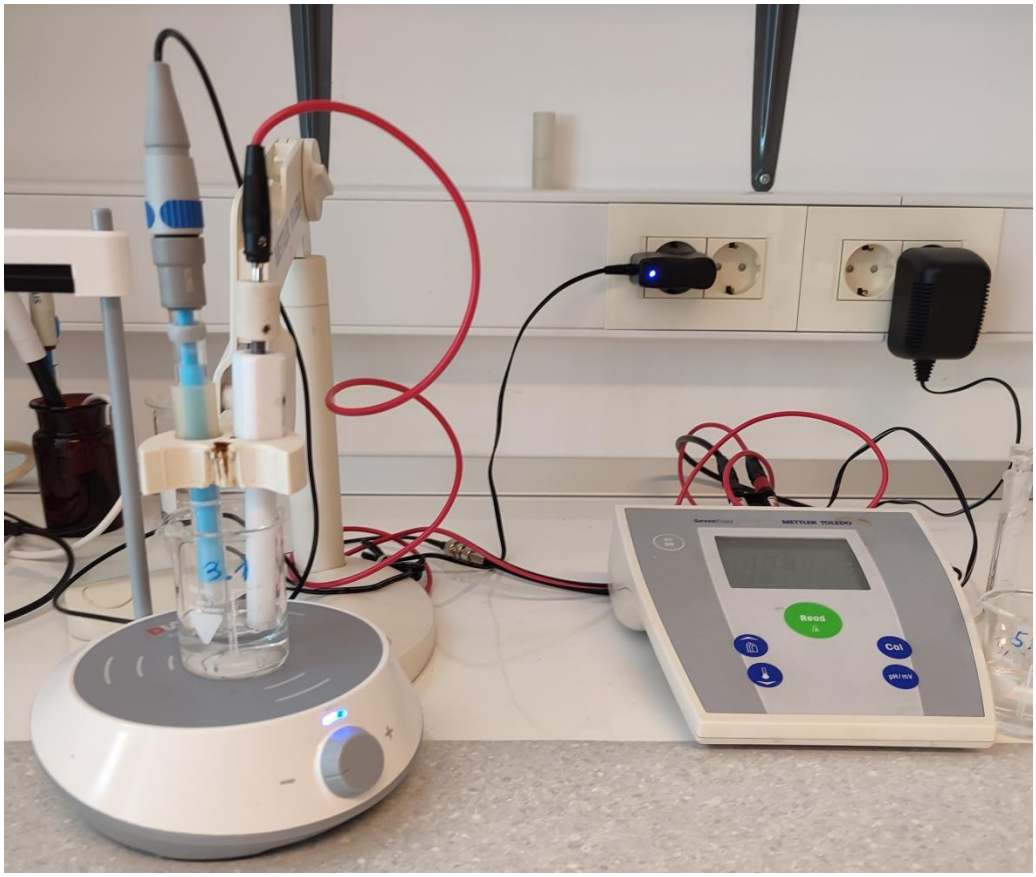


Slika 13 Homogeniranje komponenti

Slika 14 Punjenje holdera
holdera



Slika15 Poliranje površine



Slika 16 Mjerenje potencijala

Sve membrane pripravljene su s grafitom, istim vezivom tris(2-etilheksil)fosfat (TEHP), ali uz dodatak različitih ionsko-asocijacijskih kompleksa (AcTPB, AcPTA, AcREIN, AcPMA). Najboljim membranama dodane su soli u svrhu poboljšanja odzivnih karakteristika.

Tablica 1. Sastav membrana

	grafit (mg)	vezivo (mg)	IAC (mg)	sol (mg)
Membrana 1	55,7	44		
Membrana 2	55,1	45,3		
Membrana 3	55,1	45,1	0,5	
Membrana 4	55,4	45,7	1,3	
Membrana 5	55,4	44,7	0,3	
Membrana 6	55	44,8	2	
Membrana 7	55	44,6	2	
Membrana 8	55	44,3	3	
Membrana 9	55	45	5	
Membrana 10	55	45,2	3	0,1
Membrana 11	55	45	3	0,3
Membrana 12	55,2	45,2	3	0,3
Membrana 13	55	44,3	0,3	
Membrana 14	55,9	44,9	0,5	
Membrana 15	55,7	45,7	1,3	
Membrana 16	55,3	44,2	2	
Membrana 17	55,5	44,9	3	
Membrana 18	55	44,9	5	
Membrana 19	55,8	44,9	3	0,3
Membrana 20	55	45	3	
Membrana 21	55	44,9	3	0,5
Membrana 22	55,3	45	3	0,3

8. REZULTATI

Ukupno je pripravljeno i testirano 22 membrane određenog sastava (Tablica1). Svaka membrana je tretirana pet puta poliranjem i tri puta bez poliranja kroz dva dana. Prije početka mjerenja elektrode je potrebno kondicionirati 10 minuta u puferu. Potom se vrše mjerenja nakon 60 sekundi, a ukoliko se nije postigao stabilan potencijal mjerenja su se provodila do 180 sekundi.

U sastavu prve dvije membrane su samo grafit i vezivo, a preostalih 20 sadržavale su jednu vrstu ionsko-asocijacijskog kompleksa. Paste 3-9 su sadržavale AcTPB kao IAC, a u pastama 10-12 je dodana NaTPB kao sol za postizanje boljih odzivnih karakteristika. Novi IAC, točnije AcPTA je dodan pastama 13-18, s tim da je 19stoj pasti dodana sol NaTPB. U pastu 20 je dodan AcREIN kao IAC. Zadnje dvije paste su sadržavale sol NaTPB. Međutim u pastu 21 dodan je AcTPB, dok je pasti 22 AcREIN kao IAC.

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

	E (mV)					
	1.DAN MJERENJA					
	1.mjerenje s poliranjem		2.mjerenje s poliranjem		1.mjerenje bez poliranja	
pACB	nakon 60 s	nakon 180 s	nakon 60 s	nakon 180 s	nakon 60 s	nakon 180 s
5,5	355	356	357	358	328	331
4,9	361	357	358	354	332	330
4,3	384	389	387	389	361	363
3,7	415	416	416	414	392	393
3,1	428	428	430	430	416	416
2,5	400	437	440	439	434	433
nagib	21,76	30,71	31,42	31,33	38,71	38
faktor regresije	0,69	0,95	0,96	0,94	0,98	0,93

Tablica 3. Rezultati mjerenja za elektrodu 2 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje

	E (mV)					
	1.DAN MJERENJA					
	1.mjerenje s poliranjem		2.mjerenje s poliranjem		1.mjerenje bez poliranja	
pACB	nakon 60 s	nakon 180 s	nakon 60 s	nakon 180 s	nakon 60 s	nakon 180 s
5,5	335	334	344	346	310	317
4,9	329	321	310	317	302	304
4,3	322	329	318	324	294	305
3,7	350	342	323	325	316	317
3,1	320	319	319	315	318	318
2,5	322	327	312	316	316	319
nagib	3	1,33	6,09	7,38	4,76	3,05
faktor regresije	0,08	0,03	0,31	0,51	0,31	0,25

Tablica 4. Rezultati mjerenja za elektrodu 3 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

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	
pACB	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s
5,5	237	238	234	235	230	231	196	196	197	200	193	201	202	204	207	208
4,9	246	246	243	243	238	238	204	204	207	208	211	212	212	212	215	215
4,3	266	266	263	263	257	259	225	225	230	229	232	231	230	233	251	248
3,7	294	294	291	291	279	283	251	251	256	256	256	257	258	258	260	262
3,1	321	321	318	318	311	311	277	277	282	282	273	278	283	283	279	283
2,5	339	346	336	337	331	337	307	309	310	310	303	304	310	311	301	300
nagib	36,33	37,76	36,33	36,33	35,52	36,81	38,09	38,57	38,86	38,05	36,19	35,19	37,19	36,81	31,95	32,28
faktor regresije	0,98	0,98	0,98	0,98	0,97	0,98	0,98	0,97	0,98	0,98	0,99	0,99	0,98	0,98	0,98	0,98

Tablica 5. Rezultati mjerenja za elektrodu 4 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

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	
pACB	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s
5,5	206	206	197	198	185	189	163	165	166	166	169	171	172	173	173	173
4,9	211	209	197	201	197	198	169	169	171	172	184	184	178	178	178	178
4,3	227	228	218	219	214	214	189	187	189	191	196	196	194	194	195	194
3,7	254	253	246	246	242	241	214	213	217	219	222	221	222	222	222	222
3,1	282	282	272	272	271	270	242	241	250	247	250	248	251	251	250	251
2,5	311	312	303	304	300	300	271	271	278	279	279	279	279	280	280	281
nagib	36,42	36,86	37,29	36,67	39,29	38	37,33	36,76	39,29	38,95	36,86	36,05	37,24	37,42	37,05	37,48
faktor regres -ije	0,96	0,96	0,95	0,9	0,98	0,97	0,97	0,96	0,96	0,96	0,97	0,97	0,96	0,6	0,96	0,96

Tablica 6. Rezultati mjerenja za elektrodu 5 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

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	
pACB	nakon60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 180s
5,5	209	211	204	205	200	201	168	170	169	169	161	165	167	170	171	172
4,9	218	219	211	213	208	209	177	178	176	177	173	174	171	176	180	181
4,3	239	237	226	230	224	226	194	194	195	196	189	192	196	197	199	199
3,7	266	264	252	252	249	251	220	220	223	223	218	219	225	225	226	226
3,1	293	293	282	281	281	281	248	248	248	248	249	249	254	254	253	253
2,5	325	325	312	315	313	314	276	277	281	282	280	280	286	286	286	286
nagib	39,61	39	37,09	36,95	38,52	38,38	37,09	36,71	38,28	38,33	40,57	39,38	41,57	40,09	39,09	38,71
faktor regresije	0,98	0,97	0,96	0,96	0,96	0,96	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97

Tablica 7. Rezultati mjerenja za elektrodu 6 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

	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
pACB	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 180 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s
5,5	185	175	177	180	156	159	160	156	150
4,9	197	188	180	185	161	168	165	166	163
4,3	212	185	200	202	178	183	181	182	181
3,7	237	226	226	226	206	207	211	203	212
3,1	269	245	248	248	235	239	242	233	228
2,5	292	284	292	292	266	269	273	271	271
nagib	36,95	22,09	38,33	36,80	38,09	37,47	29,33	37,95	39,57
faktor regresije	0,97	0,79	0,94	0,94	0,96	0,96	0,95	0,95	0,97

Tablica 8. Rezultati mjerenja za elektrodu 7 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

	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
pACB	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 180 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s
5,5	161	167	163	129	136	149	145	142	1441
4,9	167	173	172	146	147	152	145	149	149
4,3	184	189	190	161	162	167	165	165	166
3,7	212	216	211	191	191	196	193	194	196
3,1	239	248	247	220	220	224	222	224	226
2,5	275	277	282	254	255	257	256	258	260
nagib	38,76	38,19	40,05	41,76	40,14	37,38	38,76	39,71	40,76
faktor regresije	0,95	0,96	0,95	0,98	0,96	0,94	0,94	0,96	0,96

Tablica 9. Rezultati mjerenja za elektrodu 8 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

	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
pACB	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 180s	nakon 60 s	nakon 60 s
5,5	206	192	185	143	143	144	152	156	155
4,9	210	197	191	152	153	148	155	164	165
4,3	225	212	208	166	168	172	175	181	182
3,7	254	244	238	195	198	205	204	210	211
3,1	284	273	267	223	228	233	233	235	240
2,5	316	306	301	257	261	262	264	270	273
nagib	38,14	39,52	39,90	38,67	40,23	41,80	39,19	38,67	40,19
faktor regresije	0,94	0,95	0,96	0,96	0,96	0,97	0,96	0,96	0,97

Tablica 10. Rezultati mjerenja za elektrodu 9 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

	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
pACB	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	202	197	192	145	148	152	152	150
4,9	207	199	197	150	156	155	157	171
4,3	221	215	212	162	177	177	171	176
3,7	250	245	241	190	200	201	200	204
3,1	280	274	271	220	228	230	229	230
2,5	313	308	305	253	261	263	262	263
nagib	38,23	38,57	38,86	37,05	38,29	38,28	37,85	36,67
faktor regresije	0,95	0,97	0,95	0,94	0,97	0,96	0,95	0,96

Tablica 11. Rezultati mjerenja za elektrodu 10 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

	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
pACB	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	188	175	177	128	131	131	135	135
4,9	193	179	181	130	140	138	141	142
4,3	214	203	200	151	155	148	160	160
3,7	247	229	231	186	188	186	192	191
3,1	278	268	264	217	220	218	220	221
2,5	312	301	298	248	253	254	256	258
nagib	43,23	43,95	42,14	42,67	42,05	42,52	41,62	42,05
faktor regresije	0,96	0,96	0,95	0,96	0,96	0,94	0,96	0,96

Tablica 12. Rezultati mjerenja za elektrodu 11 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

	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
pACB	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	148	136	149	117	138	127	138	139
4,9	149	144	156	122	138	134	138	141
4,3	162	161	173	136	148	146	148	145
3,7	218	219	218	135	139	138	139	143
3,1	258	253	251	150	178	174	178	160
2,5	295	289	288	212	221	220	221	205
nagib	53,24	54,76	48,81	26,57	25,05	27,48	25,05	18,33
faktor regresije	0,92	0,95	0,95	0,74	0,71	0,77	0,70	0,66

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

E (mV)

pACB	1.mjerenje s poliranjem	
	nakon 60 s	nakon 180 s
5,5	177	186
4,9	195	196
4,3	200	200
3,7	206	206
3,1	224	225
2,5	258	258
nagib	23,71	21,57
faktor regresije	0,90	0,86

Tablica 14. Rezultati mjerenja za elektrodu 13 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

	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
pACB	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	322	319	325	331	325	296	292	269	266	261
4,9	325	331	332	336	327	294	292	270	266	259
4,3	339	344	346	344	325	291	289	275	281	280
3,7	372	385	386	381	360	328	327	311	313	305
3,1	405	414	413	413	390	358	358	338	338	339
2,5	429	441	442	439	414	385	385	365	365	359
nagib	38,47	42,85	41,28	38,47	31,85	32,09	33,38	37,28	35,38	35,95
faktor regresije	0,94	0,97	0,96	0,93	0,87	0,84	0,86	0,90	0,94	0,94

Tablica 15. Rezultati mjerenja za elektrodu 14 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

	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	
pACB	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	340	338	335	343	338	336	326	336	332	339	339
4,9	343	341	340	348	345	321	329	336	335	337	337
4,3	371	362	365	364	367	331	333	346	348	347	349
3,7	407	403	404	400	400	383	368	380	378	384	384
3,1	433	432	432	421	424	411	398	406	412	406	400
2,5	452	452	451	441	448	441	430	437	439	439	438
nagib	41,24	42,09	42,62	35,47	39,05	40,33	36,29	35,67	37,90	35,42	34,24
faktor regresije	0,97	0,96	0,97	0,96	0,98	0,86	0,91	0,92	0,94	0,91	0,91

Tablica 16. Rezultati mjerenja za elektrodu 15 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

	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
pACB	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	300	299	295	271	280	342	333	318	327	323
4,9	293	294	294	296	287	342	331	320	331	328
4,3	303	302	298	306	306	350	339	326	335	336
3,7	339	337	327	337	341	382	355	345	355	357
3,1	361	361	367	366	369	420	394	382	395	394
2,5	393	393	396	400	400	450	423	410	421	421
nagib	33,57	33,61	35,86	42,19	41,95	38,38	31,19	31,67	32,47	33,76
faktor regresije	0,88	0,89	0,87	0,98	0,97	0,90	0,86	0,88	0,88	0,91

Tablica 17. Rezultati mjerenja za elektrodu 16 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

	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
pACB	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	254	277	319	326	321	294	318	327	323
4,9	293	300	321	322	329	324	327	333	323
4,3	307	307	326	330	331	330	331	335	335
3,7	332	332	344	349	349	360	358	360	360
3,1	361	362	374	381	388	390	391	395	395
2,5	386	386	395	407	405	412	414	419	420
nagib	42,33	36	26,52	28,62	29,29	38,95	33,29	31,95	33,29
faktor regresije	0,99	0,98	0,86	0,87	0,89	0,98	0,93	0,90	0,92

Tablica 18. Rezultati mjerenja za elektrodu 17 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

	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
pACB	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	299	308	311	337	295	303	312	313
4,9	309	317	320	341	304	312	320	319
4,3	320	323	325	348	316	322	327	330
3,7	355	351	359	351	333	343	352	354
3,1	400	394	392	423	394	395	398	390
2,5	424	418	412	446	417	417	420	423
nagib	44,43	38,52	35,95	37,80	42,71	40	38,04	37,48
faktor regresije	0,94	0,92	0,94	0,80	0,90	0,91	0,92	0,93

Tablica 19. Rezultati mjerenja za elektrodu 18 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

	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
pACB	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	280	285	280	289	290	240	261	286	286	289	296	309
4,9	302	302	294	309	305	293	299	300	302	308	309	318
4,3	311	313	305	310	310	311	310	312	310	313	315	323
3,7	333	340	329	333	339	328	336	330	331	332	338	343
3,1	386	386	376	379	378	374	379	378	371	377	379	381
2,5	410	410	402	403	403	404	406	399	393	404	405	408
nagib	44	43,05	41,90	38,24	38,71	51,42	47,19	38,90	36,33	38,14	37,05	33,52
faktor regresije	0,95	0,96	0,94	0,93	0,94	0,97	0,98	0,94	0,95	0,93	0,93	0,91

Tablica 20. Rezultati mjerenja za elektrodu 19 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

	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
pACB	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	219	214	218	168	169	170	176	179
4,9	229	224	224	180	179	182	188	191
4,3	233	225	230	184	177	182	187	190
3,7	239	230	230	192	185	192	197	203
3,1	309	293	290	257	239	257	263	26
2,5	344	340	330	287	283	290	292	287
nagib	41,47	40,09	36,09	39,71	36,09	39,76	38,80	36,19
faktor regresije	0,81	0,79	0,79	0,84	0,79	0,83	0,82	0,84

Tablica 21. Rezultati mjerenja za elektrodu 20 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

	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
pACB	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	403	394	396	380	378	382	349	361	354	349
4,9	407	398	398	389	362	379	361	362	362	367
4,3	407	400	399	395	381	383	368	366	366	365
3,7	406	399	400	390	385	387	380	373	375	370
3,1	409	402	401	391	387	388	377	379	380	376
2,5	402	403	402	385	387	389	381	380	388	386
nagib	1,76	2,67	1,9	1,24	5,90	3,14	10,48	7,29	11,09	10,33
faktor regresije	0	0,87	0,98	0,70	0,49	0,80	0,87	0,95	0,99	0,89

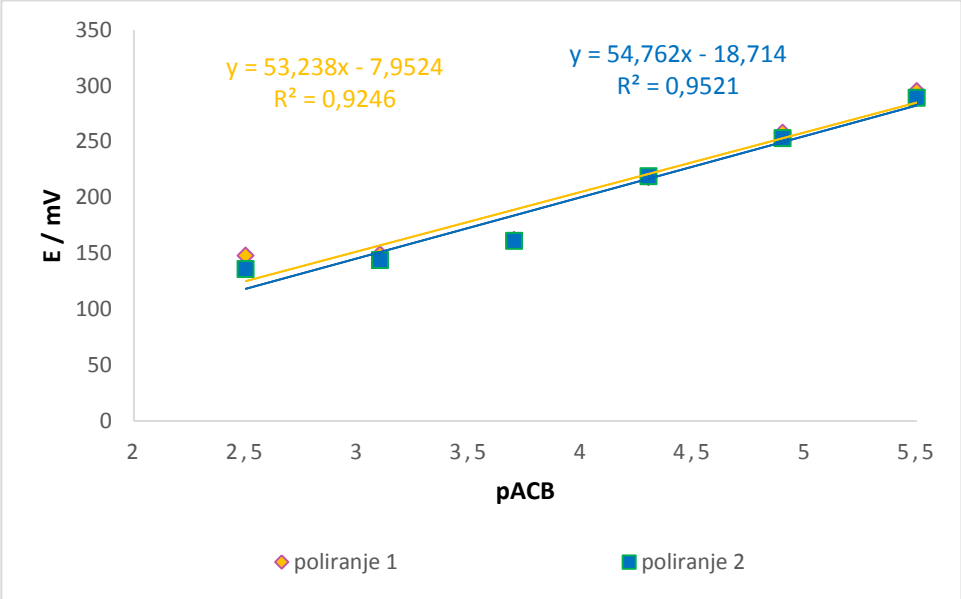
Tablica 22. Rezultati mjerenja za elektrodu 21 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

	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
pACB	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	323	265	301	312	323	316	285	323	327
4,9	324	322	319	323	324	332	302	316	323
4,3	342	323	323	325	342	335	309	320	332
3,7	348	329	329	331	348	334	301	322	340
3,1	361	346	346	359	361	362	327	347	355
2,5	370	363	362	373	370	379	349	368	370
nagib	16,76	27,05	18,67	19,95	16,76	19,23	18,42	15,23	15,19
faktor regresije	0,97	0,84	0,96	0,90	0,97	0,88	0,84	0,69	0,89

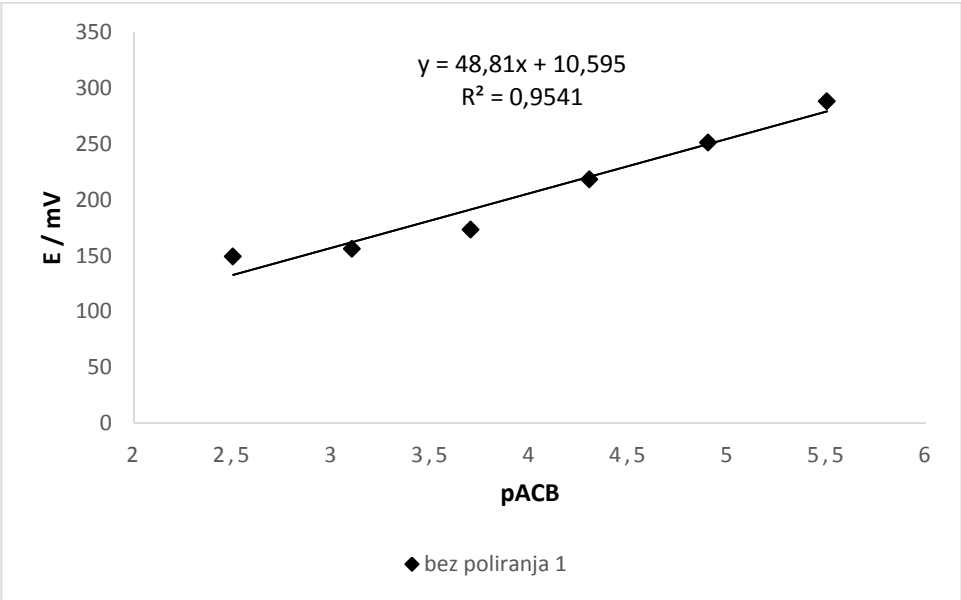
Tablica 23. Rezultati mjerenja za elektrodu 22 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

	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	
pACB	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s		nakon 60 s	
5,5	225	204	194	129	141	132	145
4,9	229	208	203	150	154	156	161
4,3	232	210	204	146	150	157	155
3,7	237	211	193	166	165	169	169
3,1	266	248	232	203	204	200	203
2,5	287	278	270	232	232	233	233
nagib	20,28	23,38	21,71	33,05	29,52	30,90	27,50
faktor regresije	0,84	0,77	0,66	0,90	0,86	0,92	0,85

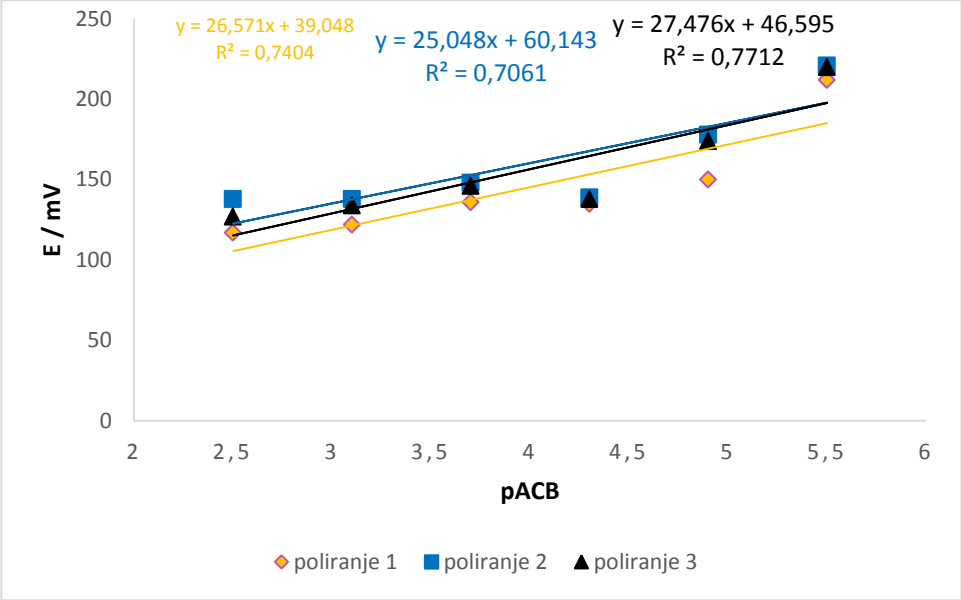
Na slijedećim grafovima prikazana je ovisnost promjene potencijala elektroda o negativnom logaritmu koncentracija radnih otopina za elektrode koje su pokazale najbolje odzivne karakteristike.



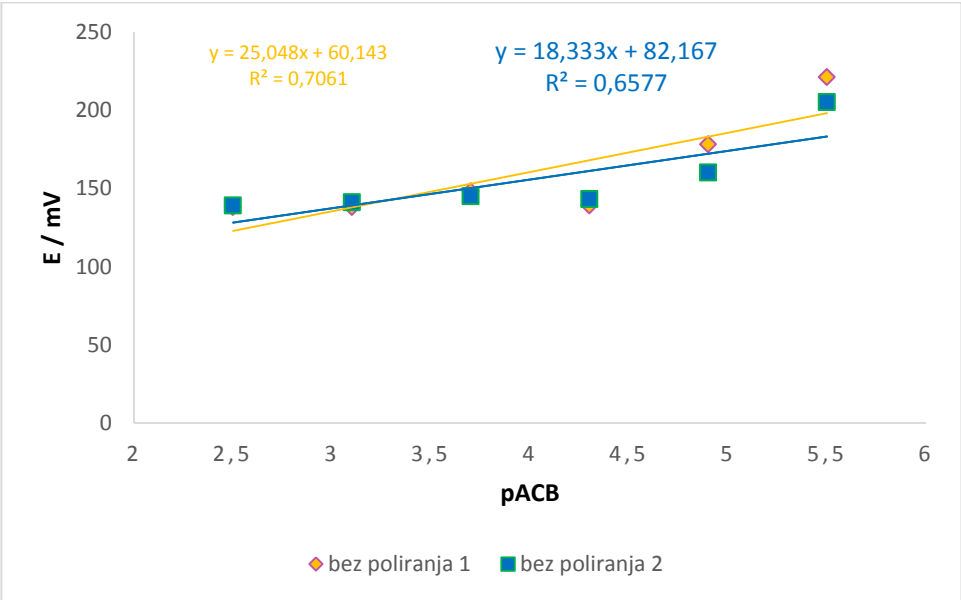
Slika 17 Ovisnost promjene potencijala elektrode 11 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina acebutolola (pACB) odmah nakon priprave paste



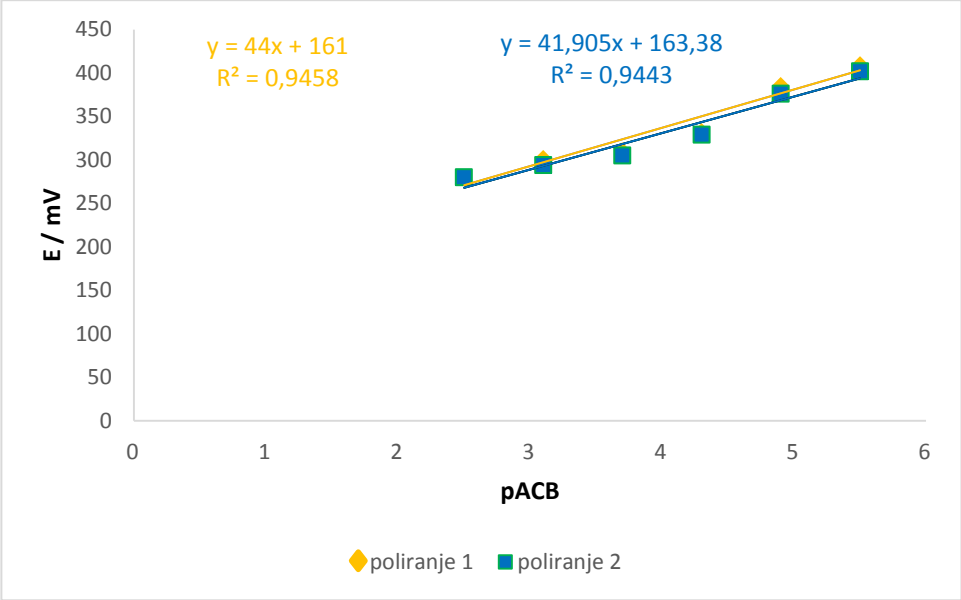
Slika 18 Ovisnost promjene potencijala elektrode 11 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina acebutolola (pACB) odmah nakon priprave paste



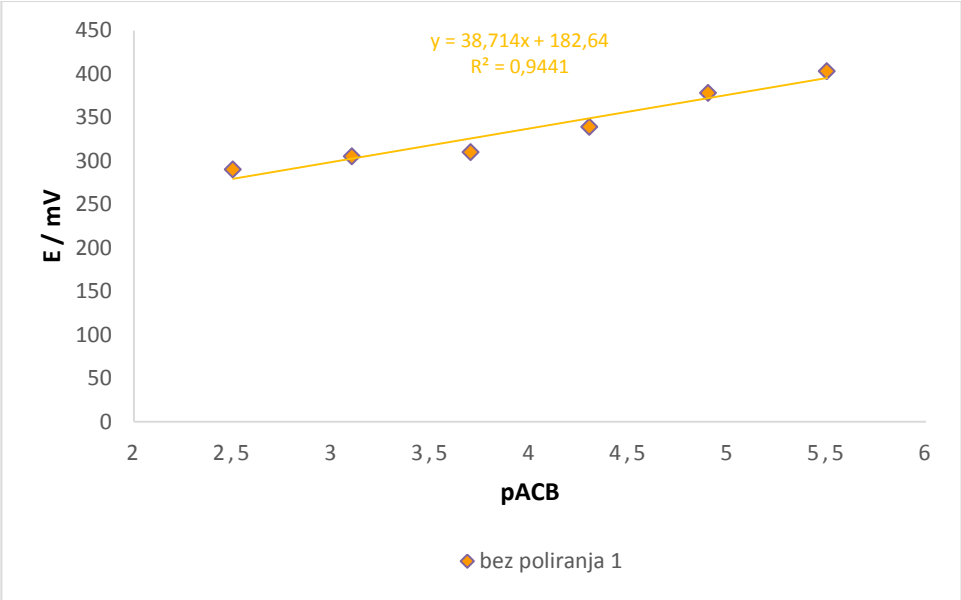
Slika 19 Ovisnost promjene potencijala elektrode 11 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina acebutolola (pACB) drugi dan nakon priprave paste



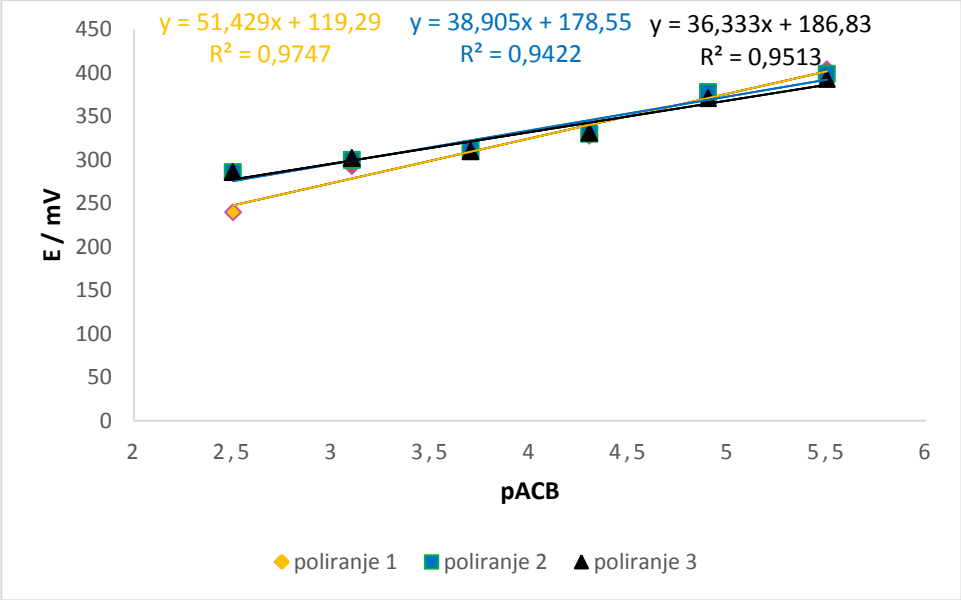
Slika 20 Ovisnost promjene potencijala elektrode 11 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina acebutolola (pACB) drugi dan nakon priprave paste



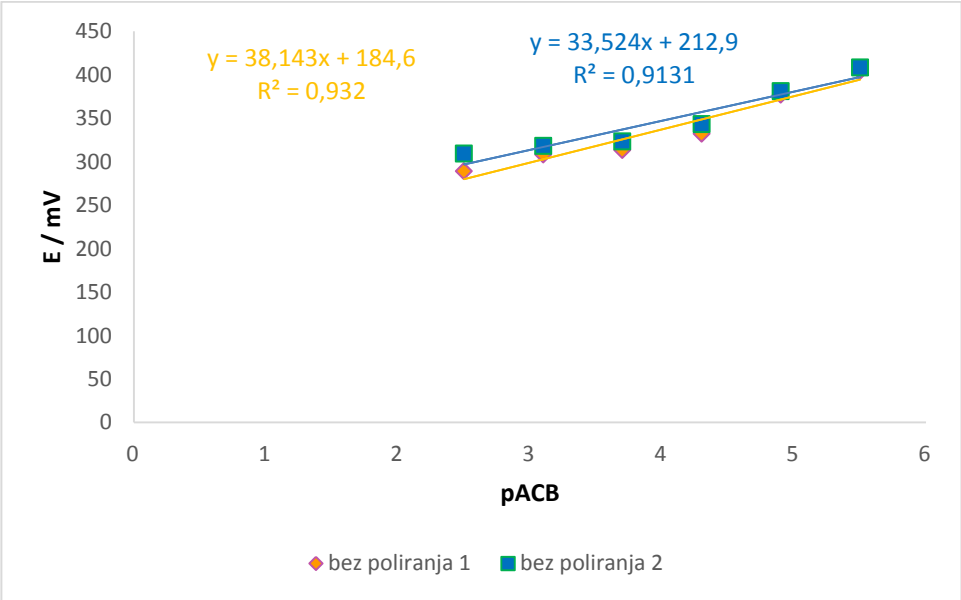
Slika 21 Ovisnost promjene potencijala elektrode 18 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina acebutolola (pACB) odmah nakon priprave paste



Slika 22 Ovisnost promjene potencijala elektrode 18 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina acebutolola (pACB) odmah nakon priprave paste



Slika 23 Ovisnost promjene potencijala elektrode 18 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina acebutolola (pACB) drugi dan nakon priprave paste



Slika 24 Ovisnost promjene potencijala elektrode 18 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina acebutolola (pACB) drugi dan nakon priprave paste

9. RASPRAVA

Cilj ovog istraživanja je bio razviti elektrodu od ugljikovog materijala koja će poslužiti za određivanje acebutolola u realnim otopinama. Svrha ionsko-selektivne elektrode je pretvoriti afinitet ciljanog analita u električni potencijal i dobiti mjerljivi signal. Niska granica detekcije i brzina dobivanja rezultata mjerenja omogućuju njenu široku primjenu u određivanju biološki aktivnih tvari u različitim uzorcima.

U eksperimentalnom radu je pripremljeno i testirano 22 membrane s tim da su se koristila 4 različita ion-asocijacijska kompleksa, jedno vezivo, grafit te sol kao dodatak. Sve membrane testirane su u području koncentracije $3{,}16\times10^{-6}$M do $3{,}16\times10^{-3}$M pri pH =5 u realnim uzorcima.

Prve dvije paste su sadržavale isključivo grafit i vezivo TEPH u omjeru 55,9%:44,1% te su pokazale očekivano loše odzivne karakteristike.

S dodatkom različite količine ionsko-asocijacijskog kompleksa (0,5:1,3:2:2,9:4,8) AcTPB-a znatno su se poboljšali odzivi kod pasti 3-9. Od tih pasti najbolja je imala nagib 38,7 mV po koncentracijskoj dekadi. Kod paste 10 još se dodala sol NaTPB te se Nernstov nagib znatno poboljšao na 43,2 mV po koncentracijskoj dekadi. Najbolja pasta cijelokupnog eksperimentalnog diplomskog rada (slika 17) je pripravljena od 53,2% grafita, 43,6% veziva, 2,9% AcTPB-a i 0,3% soli NaTPB-a. U prvom mjerenju nakon poliranja promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi (nagib) je iznosio 53,2 mV, a nakon drugog poliranja još se poboljšao na 54,8 mV po koncentracijskoj dekadi. Slijedeća je pripravljena membrana sličnih omjera, ali je u sastavu umjesto soli NaTPB dodana sol TBATPB. Takva membrana nije pokazala zadovoljavajući odziv iako je samo promijenjena sol.

U pastama 13-18 dodan je novi ionsko-asocijacijski kompleks AcPTA (0,3:0,5:1,3:2:2,9:4,8) koji je pokazao ipak bolje rezultate od AcTPB-a. Druga pasta s najboljim odzivima je je pasta 18 koja je idućeg dana nakon prvog poliranja pokazala promjenu potencijala po koncentracijskoj dekadi od 51,4 mV (slika 23). U pasti 19 je još dodano 0,3% NaTPB kao sol, ali dodatak soli nije znatno utjecao na nagib kao što se i očekivalo.

Ionsko-asocijacijski kompleks AcREIN je pokazao najlošije odzivne karakteristike te je u pasti 20 odziv bio čak 0 mV po koncentracijskoj dekadi.

Pasta 21 sadrži četvrti po redu ionsko-asocijacijski kompleks koji također nije pokazao značajnije rezultate.

U posljednjoj pasti koja sadrži AcREIN 2,9% uz dodatak soli 0,3% NaTPB-a nagib se znatno popravio za čak 20 mV po koncentacijskoj dekadi.

Nakon svih provedenih mjerenja može se reći da je za isto vezivo tris(2-etilheksil)fosfat odabir ionsko-asocijacijskog kompleksa znatno utjecao na dobivene odzivne karakteristike se kao IAC najboljim pokazao AcTPB. Dodatak NaTPB kao soli ovom ionsko-asocijacijskom kompleksu je još više pogodovao boljim odzivima. Međutim, dodatak soli TBATPB se ne preporučuje jer je dodatkom ove soli došlo do pogoršanja odzivnih karakteristika.

Usporedbom rezultata prikazanih u ovom diplomskom radu i literaturno dostupnim podatcima za određivanje acetobutalola potenciometrijski uz ISE, može se kazati da su dobiveni rezultati u sklad s rezultatima kad je kao elektroda korištena membrana s PVC-eom (područje linearnosti od 10^{-3} do 10^{-6} M, nagib 51,5 do 53,0 mV)[18]. Međutim, ukoliko se određivanje acetobutalola vršilo vršilo uz ugljikove nanotube ili s screen printed carbon elektrodu, granica određivanja je niža i ide od koncentracija ispod 10^{-7} M s nagibom od 55 do 58 mV.[17,19]

Ukoliko se određivanje vrši voltametrijski uz glasi carbon elektrodu područje određivanja je od 3,36 ng/mL do 57,12 ng/mL.[20]

Dakle, iz navedenog se može kazati da se opisana elektroda može koristiti za određivanje acetobutalola u realnim uzorcima uz IAC AcTPB i sol NaTPB, a da bi se popoljšalo područje linearnosti potrebno je daljnje istraživanje u pogledu odnosa IAC-a i soli odnosno veziva.

10. ZAKLJUČAK

Elektrode na bazi ugljikove paste se koriste kod određivanja različitih bioloških aktivnih spojeva. Zbog svoje brze, jednostavne i vrlo selektivne primjene njihovim daljnjim razvijanjem u budućnosti se očekuje intenzivnija upotreba.

Pri izradi ugljikovih pasti bitan je odabir ion-asocijacijskog kompleksa I dodane soli u cilju postizanja Nerstovog nagiba. Najbolji odziv je pokazala membrana od od 53,2% grafita, 43,6% veziva, 2,9% AcTPB-a i 0,3% soli NaTPB-a s promjenom potencijala po koncentracijskoj dekadi od 54,8 mV u području koncentracije $3{,}16\times10^{-6}$M do $3{,}16\times10^{-3}$M pri pH =5 u realnim uzorcima.

U daljnjim pripremama ionskog senzora na bazi paste od grafita za određivanje acebutolola predlaže se promijeniti sastav paste te kombinacijom vise ionsko-asocijacijskog kompleksa i veziva dobiti odgovarajući senzor sa još boljim odzivnim karakteristikama.

11. LITERATURA

1. *I. Piljac*, Elektroanalitičke metode: teorijske osnove, mjerne naprave i primjena, PMC, Zagreb, (1995.), str.101-131
2. *D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler*, Osnove analitičke, Školska knjiga, Zagreb, (1999.) 381 – 400
3. *M. Bralić, E. Generalić*, Potenciometrjski senzori, https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html pristupila: 16.05.2022.
4. *Nj. Radić, L. K. Modun*, Uvod u analitičku kemiju, Školska knjiga, Zagreb, (2016.), str. 306 – 341
5. *W. Moritz, L. Miller*, Mechanistic study of fluoride ion sensor, Analyst **116** (1991.), str. 589-594
6. *A. Konjevoda*, Fosfat-ionske selektivne elektrode-pregledni rad, završni rad, KTF Split (2016.), str 5-6
7. *S. Aljić, M. Begović, N. Džanić i B. Smajlović*, Potenciometrija, Seminarski rad, JU Univerzitet u Tuzli, Prirodno – matematički fakultet, Tuzla, (2013.), str. 1-5, doi: https://www.scribd.com/doc/188301787/Seminarski-Rad-Potenciometrija
8. *T. Krolo*, Potenciometrijsko određivanje aktivnih spojeva e elektrodama na bazi ugljikove paste - pregledni rad, Završni rad, KTF Split, (2020.)
9. *M. Baturina*, Priprava ionsko selektivnog senzora na bazi grafita za odreĊivanje 3-heksifenidil hidroklorida, Diplomski rad, Split, (2020)
10. *Švarcara, K. Kalcher, A.Walcarius, K. Vytras*, Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton, (2012), 1-103
11. *N. Masoudipour*, Application of a neww potentiometric method for determination of phosphate based on a surfactant-modified zeolite carbon-paste electrode, Analytica Chimica Acta, (2010), 68-74
12. *V.F. Gaylor*, Carbon Paste Electrodes, Chem **29**, (1957), 224
13. https://prirucnik.hr/acebutolol-nuspojave-doziranje-upotrebe-i-jos-mnogo-toga/ pristupila 02.06.2022.
14. *M.O´Reilly*, Chronic use of acebutolol in the treatment of cardiac arrthythmias (1991), 1185-1193

15. *B.N. Singh, W. R. Thoden, J. Wahl*, Acebutolol: a review of its pharmacology, pharmacokinetics, clinical uses, and adverse effects, doi: 10.1002/j:1875-9114.1986.tb03451.x
16. *M.Pocrnić, M.Ansorge*, Chiral separation of beta-blockers by high-performance liquid chromatography and determination of bisoprolol enantiomers in surface waters, Arh Hig Rada Toksikol, (2020), 55-62
17. *Nawal A. Alarfaj and Maha F. El-Tohamy*, Construction and Validation of New Electrochemical Carbon Nanotubes Sensors for Determination of Acebutolol Hydrochloride in Pharmaceuticals and Biological Fluids, J. Chin. Chem. Soc. (2014) 910-920
18. *G. A.-H. Mostafa , M. M. Hefnawy and A. Al-Majed*, PVC Membrane Sensors for Potentiometric Determination of Acebutolol, Sensors, **7** (2007) 3272-3286
19. *A. Yamuna , P.Sundaresan , S.-M. Chen, S. R. M. Sayed , T.-W. Chen , S.-P. Rwei , X. Liu*, Electrochemical Determination of Acebutolol on the Electrochemically Pretreated Screen Printed Carbon Electrode, Int. J. Electrochem. Sci., **14**, (2019) 6168-6178
20. *A. M. Bagoji and S. T. Nandibewoor*, Electrocatalytic redox behavior of graphene films towards acebutolol hydrochloride determination in real samples, New J. Chem., **40** (2016) 3763-3772