

# Razvoj elektroda na bazi paste od ugljika za određivanje acebutolola potenciomerijom uz različite elektroaktivne tvari i veziva

---

**Mlakić, Ana**

**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:167:292168>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-27**

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**RAZVOJ ELEKTRODA NA BAZI PASTE OD UGLJIKA ZA  
ODREĐIVANJE ACEBUTOLOLA POTENCIOMETRIJOM UZ  
RAZLIČITE ELEKTROAKTIVNE TVARI I VEZIVA**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANA MLAKIĆ**

**Matični broj: 337**

**Split, listopad 2022.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER: ZAŠTITA OKOLIŠA**

**RAZVOJ ELEKTRODA NA BAZI PASTE OD UGLJIKA ZA ODREĐIVANJE  
ACEBUTOLOLA POTENCIOMETRIJOM UZ RAZLIČITE ELKTROAKTIVNE  
TVARI I VEZIVA**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANA MLAKIĆ**

**Matični broj: 337**

**Split, listopad 2022.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**ENVIRONMENTAL PROTECTION**

**DEVELOPMENT OF ELECTRODES BASED ON CARBON PASTE FOR THE  
DETERMINATION OF ACEBUTOLOL BY POTENTIOMETRY WITH DIFFERENT  
ELECTROACTIVE SUBSTANCES AND BINDERS**

**GRADUATE THESIS**

**ANA MLAKIĆ**

**Parent number: 337**

**Split, October 2022.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Split

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na XXV sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko – tehnološkog fakulteta

Mentor: doc. dr. sc. Maša Buljac

Pomoć pri izradi: dr. sc. Josip Radić

### RAZVOJ ELEKTRODA NA BAZI PASTE OD UGLJIKA ZA ODREĐIVANJE ACEBUTOLOLA POTENCIOMETRIJOM UZ RAZLIČITE ELEKTROAKTIVNE TVARI I VEZIVA

Ana Mlakić, 337

**Sažetak:** U elektrokemijskim mjerenjima često se primjenjuju elektrode na bazi paste od ugljika zbog njihovih dobrih fizikalno – kemijskih svojstava. Ugljikova pasta priprema se miješanjem ugljikovog materijala, veziva, ionsko – asocijacijskih kompleksa (IAC – a), a da bi se poboljšale odzivne karakteristike elektroda u ugljikovu pastu se mogu dodati modifikatori. Pripremljeno je i ispitivano 29 pasti s ciljem dobivanja senzora za potenciometrijsko određivanje acebutolola. Svaka elektroda ispitivana je u vremenskom periodu od dva dana u koncentracijskom području od  $3,16 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> do  $3,16 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, pri pH vrijednosti od 4,5. Najbolje odzivne karakteristike pokazala je elektroda 7 koja sadrži 54,9% grafita, 44,8% dibutil-ftalata (DBP) i 0,3% acebutolol fosfovolframata (AC – PTA), a ostvareni nagib iznosi 42,9 mV. Dodatak ionskih aditiva, s ciljem poboljšanja osjetljivosti elektroda, očitovao se samo kod elektrode 28 koja sadrži 54,0% grafita, 44,1% dibutil-ftalata (DBP), 1,5% acebutolol fosfovolframata (AC – PTA) i 0,4% natrijevog tetrafenilborata (NaTPB), a ostvareni nagib iznosi 40,8 mV.

**Glavne riječi:** potenciometrija, elektroda na bazi paste od ugljika, vezivo, IAC, acebutolol

**Rad sadrži:** 55 stranica, 17 slika, 31 tablicu, 17 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević – član
3. Doc. dr. sc. Maša Buljac – član – mentor

**Datum obrane:** 5.10.2022.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Graduate study of Chemistry, orientation: Environmental protection**

**Scientific area:** Natural sciences

**Scientific field:** Chemistry

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

**Mentor:** Maša Buljac, PhD, assistant prof.

**Technical assistance:** Josip Radić, PhD

### DEVELOPMENT OF ELECTRODES BASED ON CARBON PASTE FOR THE DETERMINATION OF ACEBUTOLOL BY POTENTIOMETRY WITH DIFFERENT ELECTROACTIVE SUBSTANCES AND BINDERS

Ana Mlakić, 337

**Abstract:** Electrodes based on carbon paste are often used in electrochemical measurements due to their good physical and chemical performance. Carbon paste is prepared by mixing carbon material, binder, ion – association complexes (IAC – a), and in order to improve the response characteristics of the electrodes, modifiers can be added to the carbon paste. It was prepared and tested 29 pastes were with the aim of obtaining a sensor for the potentiometric determination of acebutolol. Each electrode was tested over a period of two days in the concentration range from  $3.16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  to  $3.16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , at a pH value of 4.5. The best response characteristics were shown by electrode 7, which contains 54.9% graphite, 44.8% dibutylphthalate (DBP) and 0.3% acebutolol phosphotungstate (AC – PTA), and the achieved slope is 42.9 mV. The addition of ionic additives, with the aim of improving the sensitivity of the electrodes, manifested itself only in electrode 28, which contains 54.0% graphite, 44.1% dibutylphthalate (DBP), 1.5% acebutolol phosphotungstate (AC – PTA) and 0.4% sodium tetraphenylborate (NaTPB), and the achieved slope is 40.8 mV.

**Keywords:** potentiometry, electrode based on carbon paste, binder, IAC, acebutolol

**Thesis contains:** 55 pages, 17 figures, 31 table, 17 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Marijo Buzuk, PhD, associate prof. – chair person
2. Ivana Škugor Rončević, PhD, assistant prof. – member
3. Maša Buljac, PhD, assistant prof. – member, supervisor

**Defence date:** 5<sup>th</sup> October 2022

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

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za kemiju okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Maše Buljac, u razdoblju od ožujka do listopada 2022. godine*



*Želim se zahvaliti mentorici doc. dr. sc. Maši Buljac na stručnoj pomoći, savjetima i strpljenju prilikom pisanja diplomskog rada. Hvala asistentu dr. sc. Josipu Radiću na pomoći prilikom provedbe eksperimentalnog dijela rada.*

*Hvala svim mojim kolegama i prijateljima koji su bili uz mene tijekom studiranja, obogatili moj život uspomnama i olakšali put kroz obrazovanje.*

*I na kraju veliko hvala mojoj obitelji na podršci, razumijevanju, nesebičnoj ljubavi i vjeri u mene.*

*Ana*

**ZADATAK DIPLOMSKOG RADA:**

1. Priprava senzora na bazi ugljika za određivanje  $\beta$  – blokatora acebutolola.
2. Ispitati odzivne karakteristike pripremljenih membrana.

## SAŽETAK

U elektrokemijskim mjerenjima često se primjenjuju elektrode na bazi paste od ugljika zbog njihovih dobrih fizikalno – kemijskih svojstava. Ugljikova pasta priprema se miješanjem ugljikovog materijala, veziva, ionsko – asocijacijskih kompleksa (IAC – a), a da bi se poboljšale odzivne karakteristike elektroda u ugljikovu pastu se mogu dodati modifikatori. Pripremljeno je i ispitivano 29 pasti s ciljem dobivanja senzora za potenciometrijsko određivanje acebutolola. Svaka elektroda ispitivana je u vremenskom periodu od dva dana u koncentracijskom području od  $3,16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  do  $3,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pri pH vrijednosti od 4,5.

Najbolje odzivne karakteristike pokazala je elektroda 7 koja sadrži 54,9% grafita, 44,8% dibutil-ftalata (DBP) i 0,3% acebutolol fosfovolframata (AC – PTA), a ostvareni nagib iznosi 42,9 mV. Dodatak ionskih aditiva, s ciljem poboljšanja osjetljivosti elektroda, očitovao se samo kod elektrode 28 koja sadrži 54,0% grafita, 44,1% dibutil-ftalata (DBP), 1,5% acebutolol fosfovolframata (AC – PTA) i 0,4% natrijevog tetrafenilborata (NaTPB), a ostvareni nagib iznosi 40,8 mV.

**Ključne riječi:** potenciometrija, elektroda na bazi paste od ugljika, vezivo, IAC, acebutolol

## SUMMARY

Electrodes based on carbon paste are often used in electrochemical measurements due to their good physical and chemical performance. Carbon paste is prepared by mixing carbon material, binder, ion – association complexes (IAC – a), and in order to improve the response characteristics of the electrodes, modifiers can be added to the carbon paste. It was prepared and tested 29 pastes with the aim of obtaining a sensor for the potentiometric determination of acebutolol. Each electrode was tested over a period of two days in the concentration range from  $3.16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  to  $3.16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , at a pH value of 4.5.

The best response characteristics were shown by electrode 7, which contains 54.9% graphite, 44.8% dibutylphthalate (DBP) and 0.3% acebutolol phosphotungstate (AC – PTA), and the achieved slope is 42.9 mV. The addition of ionic additives, with the aim of improving the sensitivity of the electrodes, manifested itself only in electrode 28, which contains 54.0% graphite, 44.1% dibutylphthalate (DBP), 1.5% acebutolol phosphotungstate (AC – PTA) and 0.4% sodium tetraphenylborate (NaTPB), and the achieved slope is 40.8 mV.

**Keywords:** potentiometry, electrode based on carbon paste, binder, IAC, acebutolol

## Sadržaj:

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. Beta ( $\beta$ ) – blokatori.....	3
1.1.1. Acebutolol .....	3
1.2. Elektrokemijske / elektroanalitičke metode .....	5
1.2.1. Potencimetrija.....	6
1.3. Elektrode.....	7
1.4. Ionsko – selektivne elektrode .....	8
1.5. Vrste ionsko – selektivnih elektroda .....	9
1.5.1. Elektrode s kristalnom membranom .....	10
1.5.1.1. Homogene membrane .....	10
1.5.1.2. Heterogene membrane .....	11
1.5.2. Elektrode s nekristalnom membranom.....	11
1.5.3. Specijalne ionsko – selektivne elektrode .....	11
1.6. Mehanizam rada .....	11
1.7. Elektrode na bazi ugljika .....	13
1.7.1. Vrste elektroda na bazi paste od ugljika.....	13
1.7.2. Fizikalno – kemijska svojstva elektroda na bazi paste od ugljika.....	14
1.7.3. Priprava elektroda na bazi paste od ugljika.....	15
1.7.4. Materijali za pripravu ugljikove paste.....	16
1.7.4.1. Ugljični prah / grafit.....	16
1.7.4.2. Ostali ugljikovi materijali .....	17
1.7.4.3. Novi oblici ugljika .....	17
1.7.4.4. Tekućina za lijepljenje / vezivo .....	18
1.7.4.5. Modifikatori elektroda na bazi paste od ugljika.....	20
1.7.5. Povijesni razvoj.....	20

1.8.	Acebutolol – pregled literature .....	23
1.9.	Elektroda na bazi paste od ugljika – pregled literature .....	24
2.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	25
2.1.	Priprava otopina.....	26
2.1.1.	Priprava otopine acebutolola koncentracije $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ za taloženje IAC – a26	
2.1.1.1.	Priprema ionsko – asocijacijskog kompleksa acebutolol fosfovolframata (AC – PTA) .....	27
2.1.1.2.	Priprema ionsko – asocijacijskog kompleksa acebutolol reinekata .....	27
	(AC – REIN) .....	27
2.1.1.3.	Priprema ionsko – asocijacijskog kompleksa acebutolol fosfomolibdata ..	27
	(AC – PMA) .....	27
2.1.1.4.	Priprema ionsko – asocijacijskog kompleksa acebutolol tetrafenilborata (AC – TPB) .....	28
2.1.2.	Priprema acetatnog pufera.....	28
2.1.3.	Priprema otopine acebutolola koncentracije $0,00316 \text{ mol L}^{-1}$ .....	28
2.2.	Miješanje i priprema pasti .....	30
2.3.	Mjerenje.....	32
3.	REZULTATI I RASPRAVA .....	34
4.	ZAKLJUČAK .....	51
5.	LITERATURA.....	53

## UVOD

Elektroanalitičke metode imaju iznimno široku primjenu budući da omogućavaju praćenje kemijskih promjena, odnosno pomoću njih je moguće pratiti interakcije na molekularnoj i atomskoj razini. Prema svojstvima struje koja prolazi elektrokemijskim člancima razlikujemo nekoliko elektroanalitičkih metoda: potenciometrija, voltometrija, amperometrija, elektrogravimetrija, konduktometrija i kulometrija. Mjerenja se provode dodatkom elektrolita u ćeliju u koju se potom urone indikatorska, odnosno radna i referentna elektroda.

Ionsko-selektivne elektrode (ISE) su vrsta kemijskih potenciometrijskih senzora, a koriste se za selektivno određivanje samo jedne molekulske ili ionske vrste prisutne u danjoj otopini. Osim iznimne selektivnosti, prednost ISE – a je vrlo brz odziv.

Elektrode s ugljikovom pastom (eng. *carbon-paste electrode*, CPE) pripremljene su od ugljika, odnosno njegovih derivata i tekućine za lijepljenje, tj. veziva. Ugljik i njegovi derivati posebno se ističu zbog niske cijene, stabilnog odziva i mogućnosti jednostavne modifikacije. Takve elektrode su jednostavne za izradu, a mogu se modificirati dodatkom pojedinih tvari (npr. različitih ionskih aditiva).

U ovom diplomskom radu obrađen je niz razvijenih elektroda na bazi paste od ugljika za potenciometrijsko određivanje acebutolola. Ispitivan je sastav elektroda (udio grafita, veziva, IAC – a i soli), koji pri istim eksperimentalnim uvjetima daje najbolje odzivne karakteristike.

## **1. OPĆI DIO**



## 1.1. Beta ( $\beta$ ) – blokatori

Beta – blokatori ( $\beta$  – B) se vežu selektivno na  $\beta$  – adrenergične receptore ( $\beta$  – AR) što rezultira kompetitivnim i reverzibilnim antagonizmom djelovanja  $\beta$  – adrenergične stimulacije u organima. Njihovo je djelovanje jače što je veća simpatička aktivnost. Osim sposobnosti da blokiraju  $\beta$  – AR,  $\beta$  – B pokazuju različita svojstva koja se obično koriste kao kriterij za njihovu klasifikaciju, a neki od tih svojstava su:  $\beta_1$  – selektivnost, stabilnost membrane, hidrofilnost ili lipofilnost, snaga i trajanje aktivnosti,  $\alpha_1$  – adrenergična blokada i sl.<sup>1</sup> Kemijski  $\beta$  – blokatori su sintetski derivati keteholamina, a njihova kemijska struktura slična je izoprenalinu. Posjeduju bočni lanac izoprenalina odvojen od arilne skupine oksimetilenskim mostom. Svaki spoj posjeduje aromatski prsten, a primjenjuju se u različitim farmaceutskim formulacijama te moraju zadovoljiti zahtjeve u pogledu kemijske i mikrobiološke čistoće.<sup>2</sup>

### 1.1.1. Acebutolol

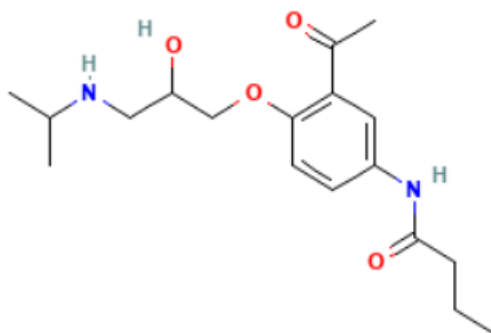
Acebutolol pripada klasi lijekova poznatih kao beta – blokatori. To je kardioselektivni lijek za blokiranje  $\beta$  – adrenoreceptora koji posjeduje djelomični agonist (unutarnji simpatomimetik) i aktivnost stabilizacije membrane. Acebutolol se koristi za liječenje visokog krvnog tlaka i nepravilnog rada srca, odnosno aritmije. Djeluje tako da blokira djelovanje određenih prirodnih tvari u ljudskom organizmu, poput epinefrina na srce i krvne žile. Ovakvo djelovanje smanjuje otkucaje srca i krvni tlak. Kod hipertenzije može se primjenjivati jednom ili dva puta dnevno, a učinkovitost djelovanja acebutolola pri snižavanju krvnog tlaka jednaka je djelovanju propranolola. Acebutolol ima znatno manje djelovanje na otkucaje srca u mirovanju, nego propranolol, a što se može prepisati njegovom djelomičnom agonističkom djelovanju.<sup>3</sup>

Njegova relativna kardioselektivnost, djelomično agonističko i membransko stabilizirajuće djelovanje, hidrofilnost i značajno izvanbubrežno izlučivanje nude prednosti prilikom liječenja u odnosu na druge  $\beta$  – blokatore.<sup>3</sup>



Slika 1. Acebutolol hidroklorid

Prema svojoj strukturi acebutolol je *N*-(3-acetil-4-[2-hidroksi-3-(propan-2-ilamino)propoksi]fenil)butanamid (slika 2.). Član je grupe etanolamina, propanolamina, sekundarnog amino spoja, etera, amida monokarboksilne kiseline te aromatskog amida. On je konjugirana baza acebutolola (1+).<sup>4</sup>



Slika 2. Struktura acebutolola<sup>4</sup>

Acebutolol je 100% bioraspoloživ, a čini se da se ne mijenja s prisutnošću hrane u crijevima i brzo se apsorbira dok se vršne koncentracije unutar plazme postižu unutar 2 do 4 sata. Postoje dokazi o povećanju koncentracije acebutolola proporcionalno dozi u rasponu od 200 do 400 mg dok je kod većih doza uočena nelinernost. Vežanje acebutolola za eritrocite je veće dok je vežanje za proteine plazme slabije. Poluvrijeme eliminacije iz plazme je oko 3 do 4 sata dok je poluvrijeme eliminacije diacetolola, glavnog metabolita acebutolola, dulje od 12 sati u plazmi.<sup>3</sup>

## 1.2. Elektrokemijske / elektroanalitičke metode

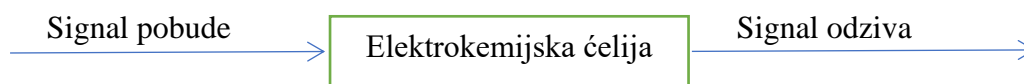
Sve elektroanalitičke metode karakterizira zajedničko obilježje. Prilikom provedbe samog elektrokemijskog postupka uvijek se u ćeliji nalazi radna ili indikatorska elektroda na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija. Odzivni signal, analogna električna veličina, javlja se kao posljedica reakcije. Traženi analitički ili drugi podatak o ispitivanoj otopini dobije se postupkom mjerenja odzivnog signala.<sup>5</sup>

Na indikatorskoj elektrodi zbog prisutnosti određene molekulske vrste u otopini ili pod utjecajem prisile izvana, odnosno pod utjecajem signala pobude kojeg dovodimo na radnu elektrodu ćelije dolazi do pojave odzivnog signala. Elektrolitna ćelija osim radne, odnosno indikatorske elektrode sadrži još najmanje jednu elektrodu pomoću koje se ostvaruje tok električne struje, a ona se naziva pomoćna elektroda ili protuelektroda.

Druga elektroda u ćeliji može imati ulogu i referentne elektrode. Pritom ona, istovremeno, ima ulogu pomoćne elektrode, a služi i kao elektroda prema kojoj reguliramo signal pobude ili mjerimo odzivni signal. Obično se danas primjenjuju ćelije s tri elektrode od kojih je jedna indikatorska, druga pomoćna, a treća referentna elektroda kroz koju ne teče struja elektrolize. U ćelijama koje sadrže tri elektrode, referentna elektroda služi za održavanje stalnog elektrodnog potencijala.

Reakcije na indikatorskoj elektrodi su temelj elektroanalitičkih mjerenja, a one su spontane kod nedinamičkih metoda, a vanjskom pobudom su izazvane kod dinamičkih metoda. Na elektrokemijskoj reakciji temelji se i veliki broj senzora pa je potenciometrijski, odnosno amperometrijski senzor isto što i potenciometrijska, odnosno amperometrijska elektroda.<sup>5</sup>

Načelo provedbe elektroanalitičkog postupka i elektrokemijskih senzora može se predočiti<sup>5</sup>:



Signali pobude mogu biti: električne veličine (električni napon, električna struja i električni naboj), kemijske veličine (promjena aktiviteta, odnosno koncentracije ciljane molekulske vrste i promjena molekulske mase), elektromagnetsko zračenje (ultraljubičasto svjetlo i vidljivo svjetlo) i promjena temperature.<sup>5</sup>

Odzivni signali su električne veličine (električni napon, električna struja, električni naboj i frekvencija električnog signala) i kemijske veličine (masa izlučene tvari i volumen izlučene tvari).<sup>5</sup>

### 1.2.1. Potenciometrija

Elektrokemija predstavlja mjerenje električnog signala kojeg stvara kemijski sustav u danoj elektrokemijskoj ćeliji.<sup>6</sup> Elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala između dviju elektroda unutar elektrokemijske ćelije pri ravnotežnim uvjetima naziva se potenciometrija. Uz uvjet da su reakcije na elektrodama elektrokemijski reverzibilne potenciometrija omogućava određivanje promjene slobodne entalpije te konstante ravnoteže kemijskih reakcija kao i aktiviteta, odnosno koncentracija i koeficijenta aktiviteta niza molekularnih vrsta u otopinama.<sup>5</sup>

Dvije elektrode koriste se za provedbu potenciometrijskih mjerenja. Jedna od elektroda je referentna elektroda čiji potencijal ne ovisi o aktivitetima aktivnih ionskih vrsta u potenciometrijskoj ćeliji. Stoga se potencijal referentne elektrode tijekom mjerenja ne mijenja. Druga elektroda je indikatorska elektroda čiji potencijal ovisi o aktivitetu, odnosno koncentraciji ionskih vrsta u potenciometrijskoj ćeliji.<sup>5</sup>

Elektrokemijski članak se može prikazati na jednostavan način:

Referentna elektroda | Elektrolitni most | Otopina analita | Indikatorska elektroda

Uređaji koji mjere razliku potencijala između elektroda ćelije nazivaju se potenciometri i voltametri.<sup>5</sup>

Napon elektrokemijskog članka može se prikazati sljedećim izrazom<sup>7</sup>:

$$E_{\text{članka}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{kon}} \quad (1)$$

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

$E_{\text{ind}}$  – potencijal indikatorske elektrode

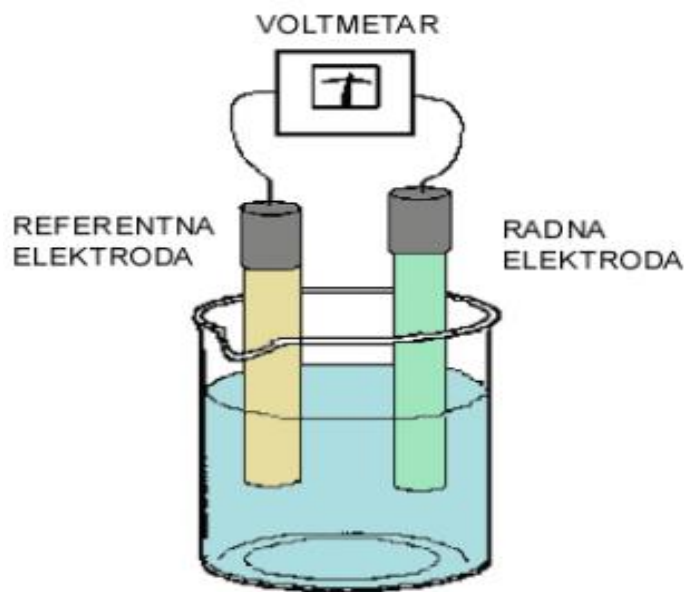
$E_{\text{ref}}$  – potencijal referentne elektrode

$E_{\text{kon}}$  – kontaktni potencijal

### 1.3. Elektrode

Za provedbu potenciometrijskih mjerenja koriste se dvije vrste elektroda<sup>7</sup>:

- Referentna elektroda – najčešće se upotrebljavaju kalomelova elektroda ili srebro/srebrov klorid elektroda.
- Indikatorska elektroda – mogu biti raznolike, a razvrstavaju se prema načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda – elektrolit.



Slika 3. Ćelija sa elektrodnim parom<sup>8</sup>

Temeljne dvije vrste indikatorskih elektroda su: metalne (kovinske) elektrode i selektivne (membranske) elektrode. Kod metalnih elektroda na dodirnoj površini elektroda – otopina razlika potencijala se javlja kao posljedica redoks-reakcije na elektrodi. Kod membranskih elektroda elektrodni potencijal javlja se kao posljedica promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona ionskom izmjenom, ekstrakcijom, adsorpcijom ili drugim mehanizmom kroz međusloj membrana - ispitivana otopina.<sup>5</sup>

Metalne (kovinske) elektrode koje se primjenjuju u potenciometrijskim mjerenjima različitog su oblika (metalna žica, pločica ili štapić). Ponašanje metalnih elektroda prilikom mjerenja ovisi o stanju njihove površine, stoga se prije upotrebe moraju očistiti. Veća površina metalnih

indikatorskih elektroda omogućava brže uspostavljanje ravnoteže redoks-sustava na površini elektrode, a samim time i brži odziv.<sup>5</sup>

Podjela metalnih (kovinskih) indikatorskih elektroda dana je Tablicom 1.

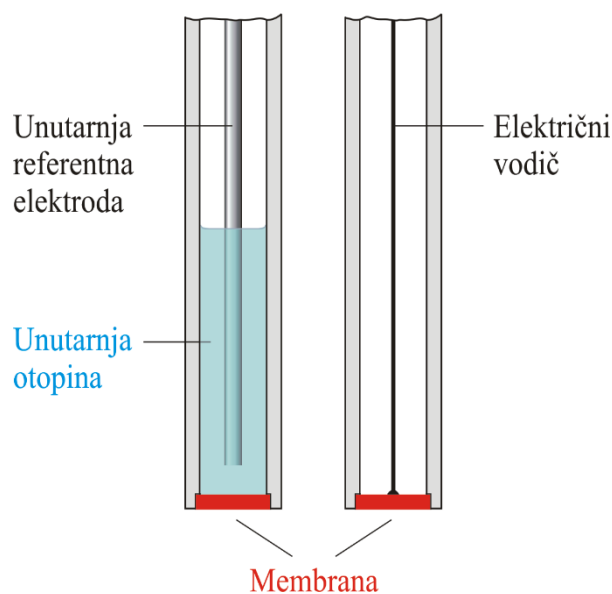
Tablica 1. Metalne (kovinske) elektrode<sup>5</sup>

Naziv	Simbol	Elektrodna reakcija
<b>Elektroda prvog reda metal – metalni ion</b>	$Zn   Zn^{2+}$	$Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn_{(s)}$
<b>Elektroda drugog reda metal – teško topljiva sol ili metal – stabilni kompleks</b>	$Ag   AgCl   Cl^-$  $Hg   HgY^{2-}$	$AgCl_{(s)} + e^- \leftrightarrow Ag_{(s)} + Cl^-$  $HgY^{2-} + 2e^- \leftrightarrow Hg_{(l)} + Y^{4-}$
<b>Elektroda trećeg reda metal – teško topljiva sol (1) – teško topljiva sol (2) sa zajedničkim ionom ili metal – stabilni kompleks (1) – stabilni kompleks (2) sa zajedničkim ligandom</b>	$Ag   Ag_2S   CuS$  $Hg   HgY^{2-}, CaY^{2-}$	$Ag_2S_{(s)} + 2e^- \leftrightarrow 2Ag_{(s)} + S^{2-}$ $S^{2-} + Cu^{2+} \leftrightarrow CuS_{(s)}$  $HgY^{2-} + 2e^- \leftrightarrow Hg_{(l)} + Y^{4-}$ $Y^{4-} + Ca^{2+} \leftrightarrow CaY^{2-}$
<b>Redoks – elektroda inertni metal – redoks – par</b>	$Pt   Fe^{3+}, Fe^{2+}$  $Pt   H_2, 2H^+$	$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$  $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_{2(g)}$

#### 1.4. Ionsko – selektivne elektrode

U izradi potenciometrijskih senzora, odnosno u potenciometriji ionsko selektivne elektrode (ISE) imaju široku primjenu zbog visoke osjetljivosti, selektivnosti, brzog odziva i primjenjivosti na mutne i obojene otopine. To su osjetne naprave čiji potencijal ovisi o aktivitetu jedne molekulske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. S obzirom na prirodu veznih mjesta koja omogućavaju uspostavljanje interakcije između ionskih vrsta iz otopine i površine elektrode membrane se mogu podijeliti na membrane koje imaju nepomična, tzv. usidrena vezivna mjesta te membrane s pomičnim vezivnim mjestima. Kod membrana s

pomičnim vezivnim mjestima, vezivna su mjesta na molekulskim vrstama koji se nazivaju inoformi. Oni mogu biti električki nabijene, tzv. tekući ionski izmjenjivači te električki nabijeni tvorci kompleksa. Kako su ionformi u otopljenom stanju, oni su pomični bilo u slobodnom stanju ili u stanju kompleksa. Membrana postavljena između dvije elektrolitne otopine ostvaruje izmjenu iona na obje strane membrane te se zbog toga pojavljuje razlika potencijala i na jednoj i na drugoj strani membrane. Unutar materijala same membrane moraju postojati pokretljivi nosioci električnog naboja koji prenose električnu struju kroz membranu kako bi ona mogla služiti kao električno osjetilo.<sup>5</sup>



Slika 4. Izgled ionsko – selektivne elektrode<sup>9</sup>

### 1.5. Vrste ionsko – selektivnih elektroda

Prema sastavu membrane, razlikuju se dvije vrste ionsko – selektivnih elektroda<sup>7</sup>:

1. Elektrode s kristalnom membranom
2. Elektrode s nekristalnom membranom

Elektrode s kristalnom membranom mogu imati:

- homogene membrane
- heterogene membrane

Elektrode s nekristalnom membranom mogu biti:

- staklene elektrode
- elektrode s mobilnim prenosiocem

### 1.5.1. Elektrode s kristalnom membranom

Membrane ovakvih elektroda kao aktivnu komponentu sadrže teško topljivu sol metala. Konstanta produkta topljivosti teško topljive soli određuje selektivnost same membrane. Kao posljedica stanja ravnoteže reakcije izmjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane javlja se potencijal kristalnih membranskih elektroda.<sup>5</sup> Ove elektrode pokazuju selektivnost prema ionima koji su sadržani u danoj membrani.<sup>10</sup> Potencijal elektroda s kristalnom membranom dan je sljedećim izrazom<sup>5</sup>:

$$E = konst. \pm \frac{2,303 RT}{z_A F} \lg \alpha_A \quad (2)$$

gdje  $\alpha_A$  predstavlja aktivitet aktivnog iona, a  $z_A$  njegov naboj. Predznak + u navedenom izrazu odnosi se na katione, a predznak – odnosi se na anione.

#### 1.5.1.1. Homogene membrane

Za pripravu homogenih membrana istražen je veliki broj materijala. Obično se homogene membrane izrađuju od smjese dviju kristalnih tvari od kojih je jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Primjenom ovakvih membrana izrađene su ionsko – selektivne elektrode za ione  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  i  $\text{I}^-$ . Homogene čvrste membrane izrađuju se kao monokristalne pločice i polikristalne prešane pločice (debljine 3 mm). Tako se pF –



elektroda izrađuje od pločice monokristala, a aktivna tvar je  $\text{LaF}_3$ . Druge čvrste homogene membrane izrađuju se u obliku prešane pločice od taloga, odnosno polikristalnog praha  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{AgSCN}$ ,  $\text{PbS}$ .<sup>5</sup>

#### **1.5.1.2. Heterogene membrane**

U čvrstom inaktivom nosivom materijalu dispergirana je aktivna tvar elektroda s heterogenom membranom. Najčešće se kao nosivi materijal upotrebljava silikonska guma jer omogućava dobivanje čvrste i elastične membrane. Membrane se pripremaju miješanjem aktivnog materijala sa silikonskom gumom ili drugim nosivim materijalom (materijali na bazi polietilena i poli(vinil-klorida)), a zatim se prešaju u pločice debljine 0,5 mm. Nakon otvrdnjavanja membrane lijepe se na otvor nosača. Preko unutrašnje elektrolitne otopine i referentne elektrode ostvaruje se električni kontakt. Selektivne elektrode s heterogenom membranom koriste se za određivanje  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$  i  $\text{SCN}^-$  iona. Elektrode se prije upotrebe moraju kondicionirati u otopini iona za koje su selektivne. Mehanički su osjetljivije od elektroda s homogenim membranama stoga zahtijevaju pažljiviji rad.<sup>5</sup>

#### **1.5.2. Elektrode s nekristalnom membranom**

Aktivne komponente elektroda s nekristalnom membranom su ionske ili nenabijene specije dok inaktivni nosač može biti porozan (mikroporozni filter) ili neporozan (staklo, PVC).<sup>7</sup>

#### **1.5.3. Specijalne ionsko – selektivne elektrode**

Dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitne otopine glavno je obilježje specijalnih ionsko – selektivnih elektroda.

### **1.6. Mehanizam rada**

Najznačajnije obilježje senzora je selektivnost koja se definira kao mogućnost određivanja analita u prisutnosti drugih „ometajućih“ molekularnih vrsta koje utječu na odzivni signal. Najveći broj ionsko – selektivnih elektroda su membranske elektrode.<sup>5</sup> ISE su osjetne naprave

čiji potencijal ovisi o aktivitetu jedne ionske vrste prisutne u danoj otopini. Na dodirnoj površini otopina – elektroda javlja se razlika potencijala kao posljedica izmjene iona s površine membrane s ionima iz otopine. Membrane mogu biti od različitog materijala, a izmjena iona se odvija s obje strane membrane. Razlika potencijala na idealnoj membrani može se prikazati sljedećim izrazom<sup>7</sup>:

$$E = \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{\alpha_j}{\alpha_{j,r}} \quad (3)$$

Gdje je:

R – opća plinska konstanta

T – temperatura

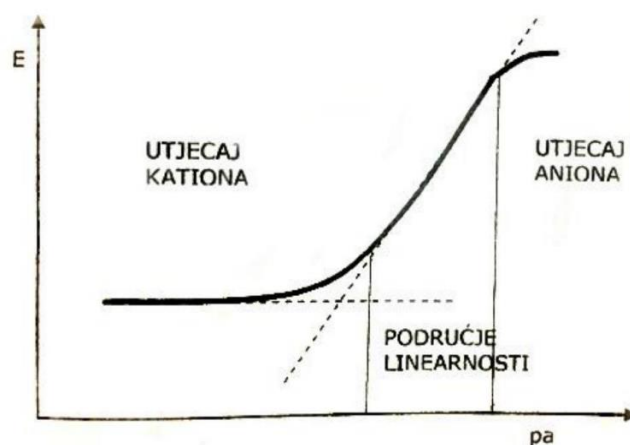
$z_j$  – naboj aktivnih iona

F – Faradayeva konstanta

$\alpha_j$  – aktivitet aktivnih iona na jednoj strani membrane

$\alpha_{j,r}$  – aktivitet aktivnih iona na drugoj strani membrane

Granica detekcije predstavlja koncentraciju kod koje elektroda pod određenim uvjetima ne može više pratiti promjenu potencijala, što prikazuje slika 5., to je granični aktivitet u točki GD koja predstavlja sjecište ekstrapoliranih linearnih područja baždarne krivulje.<sup>8</sup>



Slika 5. Ovisnost potencijala o logaritmu aktiviteta – granica detekcije

Promjena potencijala po loge predstavlja nagib pravca (S) u području linearnosti<sup>8</sup>:

$$\frac{dE}{d(\log c)} = \frac{0,059}{z_j} = S$$

Za ione koji imaju  $z = 1$ , nagib pravca iznosi 0,059.

## 1.7. Elektrode na bazi ugljika

U elektroanalizama često se primjenjuju elektrode na bazi ugljika zbog njihovog širokog raspona potencijala, niske cijene, kemijske inertnosti, visoke osjetljivost te prikladnosti za razna očitavanja i detekciju. Međutim, brzine prijenosa elektrona na površinama ugljika su sporije u odnosu na brzine prijenosa elektrona koje se odvijaju na metalnim površinama. Povećanje brzine prijenosa elektrona može se postići odgovarajućim postupcima prethodne obrade. Na analitičku izvedbu značajan učinak imaju vrsta ugljika i metoda prethodne obrade. Najčešći materijali na bazi ugljika koji se upotrebljavaju za izradu elektroda koje se primjenjuju u elektrokemiji su: ugljikova pasta, staklasti ugljik, ugljikova vlakna, ugljikovi filmovi ili ugljikovi kompoziti.<sup>11</sup>

### 1.7.1. Vrste elektroda na bazi paste od ugljika

Klasične smjese ugljikove paste sadrže dva glavna sastojka (ugljkov prah i tekuće vezivo), a njihova klasifikacija može se izvršiti prema tri važna kriterija: fizikalno – kemijskim svojstvima veziva, konzistenciji te mogućim modifikacijama ugljikove paste.

Klasične ugljikove paste smjesa su grafitnog praha i tekućeg veziva kojeg čine određene kemijske i elektroinaktivne organske tvari (npr. parafin). CPE ovog tipa su najčešće korištene i predstavljaju 80% – 90% elektroda, senzora i detektora na bazi ugljikove paste. S obzirom na konzistenciju, CPE se dijele na mokre i suhe elektrode. Konzistencija pasti na bazi ugljika ovisi o omjeru ugljika i tekućine za lijepljenje, odnosno veziva.<sup>12</sup>

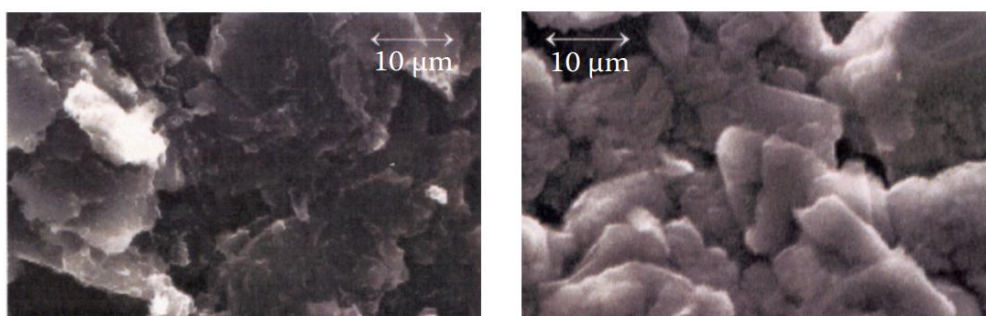
Najčešća klasifikacija elektroda, senzora i detektora na bazi ugljikove paste je na modificirane i nemodificirane CPE.<sup>13</sup> Kod modificiranih ugljikovih pasti binarna smjesa sadrži dodatnu komponentu, obično sam modifikator. Obzirom na karakter modificirajuće tvari CPE se mogu podijeliti na kemijski modificirane ugljikove paste i biološki modificirane ugljikove paste (biosenzori na bazi ugljikove paste).<sup>12</sup> Nemodificirane paste na bazi ugljika su smjese od

grafitnog praha i organske tekućine neelektrolitičkog karaktera, odnosno veziva, a takve elektrode nazivaju se još nativnim ili djevičanskim CPE.<sup>13</sup>

### 1.7.2. Fizikalno – kemijska svojstva elektroda na bazi paste od ugljika

Svojstva prema kojima se elektrode na bazi ugljikove paste razlikuju od ostalih su<sup>12</sup>:

- Mikrostruktura ugljikove paste – zbog prisutnosti tekućeg veziva, ugljikova pasta je višekomponentni materijal koji posjeduje jedinstvenu mikrostrukturu. Smanjenjem količine veziva u pasti se povećava prazni prostor između čestica ugljika.



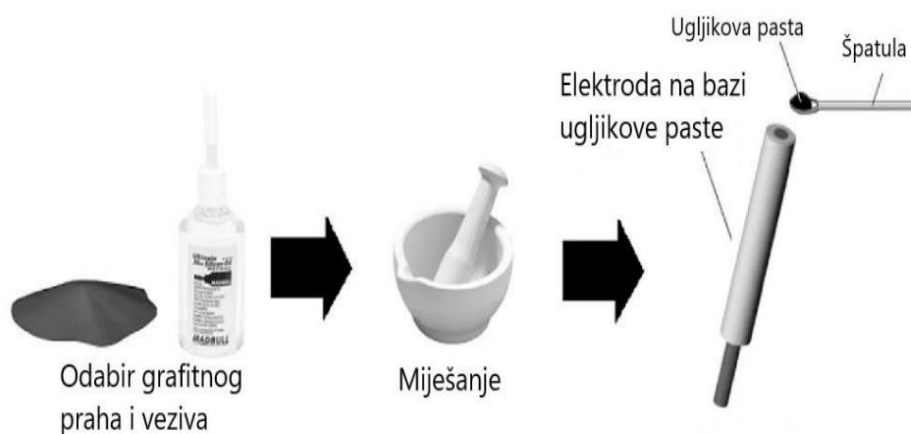
Slika 6. Mikrostruktura i površinska morfologija ugljikove paste<sup>12</sup>

- Mali omski otpor – u elektrokemijskim mjerenjima atraktivno svojstvo pasti na bazi ugljika je visoka vodljivost.
- Nestabilnost u organskim otapalima – elektrode su sklone raspadu u dodiru s vrućim organskim otapalima.
- Starenje elektroda na bazi paste od ugljika – životni vijek CPE – a završava postizanjem kritične granice, odnosno kada se ugljikova pasta pretvori u osušenu i nekompaktnu masu, a trajanje životnog vijeka ovisi o obje glavne komponente.
- Hidrofobni karakter ugljikove paste – određuje sve elektrokemijske karakteristike CPE – a.
- Lipofilni karakter ugljikove paste – najvažnija fizikalno – kemijska značajka koja potječe od tekućeg veziva.

### 1.7.3. Priprava elektroda na bazi paste od ugljika

Grafitni prah i tekućina za lijepljenje miješaju se zajedno u određenim količinama prema empirijskom iskustvu prilikom pripreme ugljikove paste. Klasični omjer ugljika i tekućine za lijepljenje kreće se u intervalu od 1g : 0,4 – 1 mL. Pojedine smjese mogu sadržavati i veći postotak veziva budući da dobiveni omjer dviju glavnih komponenti ovisi o njihovom međusobnom prijanjanju. Odabrana smjesa grafitnog praha i veziva se ručno izrađuje pomoću obične laboratorijske opreme koja sadrži alate za doziranje i punjenje tijela elektrode, strugač i tarionik s tučkom. Kako bi se postigla pravilna homogena smjesa, preporučuje se da se nakon 2 – 3 minute intenzivne homogenizacije, smjesa sastruže sa stijenke tarionika te se nastavi dalje lagano miješati, a potom se dobivenom kompaktnom smjesom puni nosač (eng. *holder*).<sup>12</sup>

Pravilna konstrukcija i dizajn CPE zasniva se na kratkoj teflonskoj šipci s bušotinom i platinskom žicom koja omogućava električni kontakt s vanjskim krugom. Međutim, najpopularnija tijela su razna stakla, PVC cijevi i teflonske šipke čiji se krajnji otvor može jednostavno napuniti novom ugljikovom pastom. Često se koriste i jednostavne konstrukcije opremljene klipom kojim se istiskuje pasta. Navedene konstrukcijske varijante CPE – a omogućavaju iskorištavanje najvažnijih svojstava ugljikove paste, a to su brza i laka obnovljivost površine. Trenutna obnova površine može se postići brisanjem male količine paste pomoći filter papira.<sup>12</sup>



Slika 7. Priprema elektroda na bazi paste od ugljika<sup>14</sup>

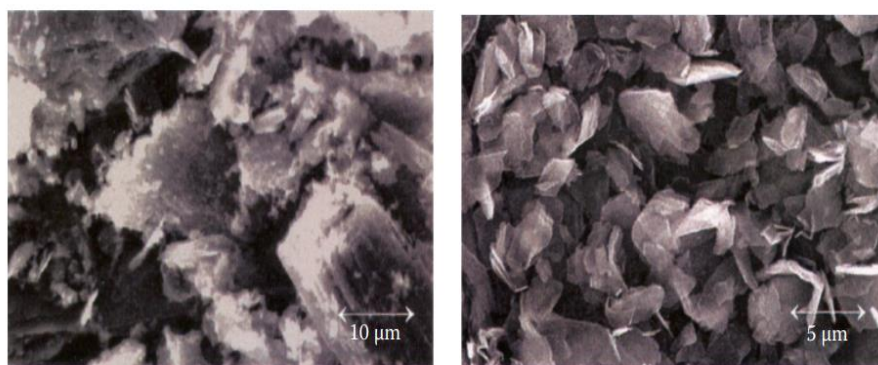
#### 1.7.4. Materijali za pripravu ugljikove paste

Za pripremu elektroda na bazi paste od ugljika upotrebljavaju se različiti ugljični materijali i tekućine za lijepljenje.

##### 1.7.4.1. Ugljični prah / grafit

Grafit je alotropska modifikacija ugljika koji posjeduje električnu provodljivost zbog čega se često koristi kao elektroda. Kristalnu strukturu grafita čini prostorna mreža paralelnih slojeva atoma ugljika koji su povezani jakim kemijskim vezama u dvodimenzionalnu mrežu pravilnih šesterokuta. Komercijalno dostupni grafitni prahovi koriste se za pripremu velikog broja binarnih, nemodificiranih ugljikovih pasti. Dostupni grafitni prahovi, kao glavne komponente ugljikove paste, posjeduju određene značajke koje je potrebno uzeti u obzir prilikom odabira ugljikovog materijala za izradu pasti.<sup>12</sup> Kriteriji koje treba istaknuti su<sup>12,13</sup>:

- Veličina i raspored čestica (zrna) – empirijska iskustva pokazuju da je pogodnije da su veličine zrna praškastog grafita što ujednačenije, iako raspodjela nije jednolika. Standardni spektralni prahovi posjeduju zadovoljavajuću raspodjelu čestica koja se kreće u rasponu od 5  $\mu\text{m}$  do 20  $\mu\text{m}$ .
- Niska adsorpcijska sposobnost – u pojedinim slučajevima istraživanja otkrivaju da grafitni prahovi namijenjeni pripravi ugljikove paste pokazuju visoku adsorpcijsku aktivnost. Prepoznavanje ove nepoželjne značajke vidljivo je preko povećanog sadržaja kisika koji je zarobljen u porama grafita ili dodatno apsorbiran tijekom same homogenizacije ugljikove paste. Problem povezan s prisutnošću kisika u grafitnom prahu riješen je postupkom pročišćavanja koji se temelji na učinku toplinske desorpcije kisika na temperaturi od oko 400 °C u atmosferi inertnog plina. Sličan postupak je kasnije poboljšan impregnacijom pročišćenog grafita cerezin voskom.
- Visoka čistoća – ugljikov prah ne smije sadržavati nikakve nečistoće koje će ometati provedbu mjerenja.



Slika 8. Mikrostruktura dva klasična spektroskopska grafitna praha<sup>12</sup>

#### 1.7.4.2. Ostali ugljikovi materijali

Ugljikove paste se ponekad izrađuju i od manje uobičajenog ugljikovog praha. Prvi primjer takvog materijala je acetilen crno koji se može dobiti kontroliranim izgaranjem acetilena u inertnoj atmosferi ili kemijskom razgradnjom. Acetilen crno zbog konsolidarne strukture, koja je slična kristalnoj, znatno poboljšava adsorpcijska svojstva ugljikovih pasti. Atipični oblici ugljika koji se koriste za izradu ugljikovih pasti su čađa (amorfni materijal koji nastaje izgaranje teških naftnih frakcija) i koloidni grafit (heksagonalni ugljik s finim ljuskicama i povećanom vodljivošću). Aktivni ugljen je sličan ugljični materijal koji je široko korišten u medicini i kao filter za gas maske. Međutim, u ovom slučaju se ne mogu očekivati izvrsna svojstva ugljikovih pasti zbog velike adsorpcijske sposobnosti aktivnog ugljena kao i zbog nedovoljne čistoće. Crni ugljen, najčešći oblik prirodnog ugljika, često se koristi kao modifikator obične ugljikove paste.<sup>12</sup>

#### 1.7.4.3. Novi oblici ugljika

Novi oblici ugljika posjeduju izrazitu katalitičku sposobnost zbog specifične mikrostrukture. Jedan od prvih predstavnika novih oblika ugljika je prah staklastog ugljika (eng. *glassy carbon*, GC) koji je sredinom 1990. – ih godina prvi put testiran, a kasnije se koristio u različitim konfiguracijama elektroda od staklaste ugljikove paste. GC prah je posebno dobiveni grafit sa sfernim česticama koji je proizveden pirolitičkom degradacijom visokomolekularnih smola čiji se konačni oblici razlikuju u završnim obradama površine. Glavna karakteristika pasti izrađenih od ovakvog materijala je veliki otpor prema jakim organskim otapalima.<sup>12</sup>

Sljedeći novi materijal bio je fuleren "C60" predstavnik molekularnog ugljika koji nastaje zajedno sa srodnim "ugljkovim nanocjevčicama" i "ugljkovim nanoforama" koji predstavljaju tri glavne skupine ugljikovih nanomaterijala. Fuleren "C60" u sastavu ugljikove paste ima ulogu dodatnog modifikatora uz izrazita elektrokatalitička svojstva.<sup>12</sup>

Nova tri sljedeća materijala koja sadrže ugljik su: templatni ugljik, porozna ugljikova pjena te porozne ugljikove mikrosfere.<sup>12</sup>

#### **1.7.4.4. Tekućina za lijepljenje / vezivo**

Vezivo omogućava mehaničko povezivanje čestica ugljika u jedinstvenu kompaktnu masu, stoga ne smije biti topljivo u otopini koja se ispituje kako ne bi došlo do raspadanja elektrode. Svaka tekućina za lijepljenje određuje fizikalno – kemijska i elektrokemijska svojstva svake CPE – e. Prikladna tekućina za lijepljenje mora sadržavati zadovoljavajuće parametre kako bi se mogla primijeniti pri izradi ugljikove paste. Kriteriji koje prikladno vezivo mora zadovoljiti su<sup>12</sup>:

- Kemijska inertnost i elektroinaktivnost – za pripravu ugljikovih pasti koriste se tekuća veziva koja su vrlo stabilne tvari i njihove reakcije na površini ili u masi elektrode su obično fizičke prirode. Pojedina tekuća veziva mogu također kemijski djelovati obično aktivnim sudjelovanjem u kiselo – baznoj ravnoteži. U eksperimentima koji se temelje na protoku struje, kao što su amperometrija, voltometrija i kulometrija iznimno je važna elektrokemijska inertnost veziva. Elektrokemijska aktivnost ja od manje važnosti kod potenciometrijskih mjerenja kada ugljikova pasta može sadržavati i vrlo reaktivne spojeve.
- Niska isparljivost – stabilnost i životni vijek CPE – a pripremljenih od hlapljivih veziva je ograničen. Zbog sporog isparavanja veziva ugljikova pasta se suši što je praćeno, osim vidljivim promjenama u konzistenciji, nepovratnim promjenama u fizikalno – kemijskim i elektrokemijskim svojstvima same paste.
- Minimalna topljivost u vodi – CPE dizajnirane su kao senzori za vodene otopine stoga moraju biti dovoljno stabilne u vodi kako ne bi došlo do neželjenog raspadanja i otapanja prilikom uranjanja u vodenu otopinu.
- Kontrolirano miješanje s organskim otapalima – vezivo mora biti hidrofobnog karaktera da odbija molekule vode u vodenim otopinama. Međutim, takvo vezivo se može miješati s otapalima istog (hidrofobnog) karaktera, ali se ugljikove paste ne mogu primijeniti u



nepolarnim otapalima. Utvrđeno je da u izrazito polarnim otapalima (metanol, etanol i dr.) dolazi do oštećenja ugljikove paste. Stabilnost ugljikove paste u organskim otapalima može se postići dodatkom visoko lipofilne tvari u samu pastu.

Iako niti jedna tekućina za lijepljenje ne ispunjava sve kriterije za idealno vezivo postoji relativno široka ponuda organskih spojeva ili smjesa kojima je moguće dobiti ugljikovu pastu zadovoljavajuće kvalitete.

Tekućine za lijepljenje / veziva<sup>12</sup>:

- Parafinska (mineralna) ulja – najčešća binarna veziva ugljikove paste. Klasično parafinsko ulje nastaje mješavinom tekućih alifatskih ugljikovodika. Izrazito tekuća konzistencija, potpuna prozirnost i nedostatak mirisa razlog su njihove široke primjene. Njihov nedostatak je potencijalna zapaljivost.
- Alifatski i aromatski ugljikovodici – dominacija komercijalnih PO često anonimnog sastava riješila je problem dosadašnje nedoumice koji bi ugljikovodik bio najbolji kao vezivo za ugljikovu pastu.
- Silikonska ulja i masti – polimerizirani siloksani s organskim bočnim lancima. Tekući materijali od interesa su silikonsko ulje, a gusti i želatinozni materijali su silikonska mast. Odlikuje ih kemijska inertnost, nezapaljivost, izolacijski karakter te nisu štetni za zdravlje.
- Halogenirani ugljikovodici i slični derivati – povijesno, ovi materijali predstavljaju treću važnu grupu veziva. Bromoform, ugljikov tetraklorid i  $\alpha$  – bromonaftalen su veziva koja su se koristila za formiranje prvih ugljikovih pasti.
- Ostale tekućine za lijepljenje i mješavina veziva – povremena upotreba atipičnih veziva dokumentirana je na mješavinama napravljenim od TCP – a, dioktil – ftalata, di – izo – nonil ftalata koji posjeduju značajnu sposobnost ionske izmjene zbog svoje kemijske aktivnosti.
- Nove vrste veziva ugljikove paste – u kasnim 1990. – tim godina predstavljena je „vezivna pasta“ koja je bila bazirana na polikationskom elektrolitu umjesto tradicionalnog ulja. Značajna poboljšanja u usporedbi s uobičajenom ugljikovom pastom donio je njihov novi kompozitni materijal.

#### 1.7.4.5. Modifikatori elektroda na bazi paste od ugljika

Prilikom mjerenja selektivnost elektrode na bazi paste od ugljika može se poboljšati dodatkom različitih modifikatora u ugljikovu pastu. Modifikatori za CPE mogu se podijeliti na kemijske (različiti anorganski i organski spojevi) i biološke modifikatore (bakterije, enzimi i dr.).

Ionski aditivi (soli) se često koriste kao modifikatori elektroda na bazi paste od ugljika. Vrsta ionskog aditiva i njegova količina određuju osjetljivost senzora. Neki od primjenjivanih ionskih aditiva su: natrijev terafenilborat (NaTPB), tetrabutilamonijev tetrafenilborat (TBA TPB), kalijev tetraksi (4 – klorofenil) borat i dr.

Modifikatori ugljikove paste povećavaju moć izmjene iona, osjetljivost elektrode čime se poboljšavaju odzivne karakteristike.

#### 1.7.5. Povijesni razvoj

Otkriće elektrode na bazi ugljika veže se za bioanalitičkog kemičara Ralph N. Adamsa. Autor prvog izvješća o elektrodi na bazi ugljika, Adams, navodi kako su elektrode ovog tipa nastale prilikom pripreme tekućine od suspendiranih čestica ugljika koje su trebale poslužiti kao alternativa za kapajuću živinu elektrodu prilikom provedbe anodne oksidacije. Nedugo zatim pokazalo se da su uvjeti za rad dobivene elektrode daleko od idealnih, a istraživanja su nastavljena na gušćoj ugljikovoj pasti. Konačno, dobivene rezultate je potvrdio Theodore Kuwana, Adamsov bivši učenik. Unatoč početnom optimizmu cijeli koncept s kapajućom ugljikovom elektrodom nije uspio, ali ipak neuspješan rad s tekućinom grafitne suspenzije rezultirao je neočekivanim pratećim proizvodom – ugljikovom pastom.<sup>12</sup> Dobivene smjese ove konzistencije u kratkom vremenu su postale vrlo popularne zbog čega su se ugljikove paste koristile kao elektrodni materijal za pripremu laboratorijskih elektroda, senzora i detektora.

Povijesni razvoj ugljikove paste može se sažeti kroz sljedeća razdoblja i ključne trenutke<sup>12,13</sup>:

- 1958. godina: Prvo izvješće o elektrodama na bazi ugljikove paste  
Ovu godinu karakterizira prva ugljikova pasta koja je pripravljena miješanjem 1 g ugljikovog praha i 7 mL bromoforma čija su svojstva dokazana oksidacijom jodida u otopini  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ I}^{-}$  iona u  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  dok je druga pasta testirana kao pripremljena mješavina grafita i ugljikovog tetraklorida.
- 1959. – 1963. godine: Prijedlozi ugljikovih pasti, karakterizacija i početak primjene

„Razdoblje Adamove grupe“ nazivaju se prve godine korištenja CPE – a. Određeni broj odabranih vrsta CPE – a podvrgnut je detaljnoj karakterizaciji u katodnoj i anodnoj voltometriji. U praktičnu primjenu uvode se manje štetna komercijalna mineralna ulja umjesto halogeniranih tekućina.

- 1964. – 1965. godine: Modifikacija ugljikovih pasti  
Saznanje da su ugljikove paste sačinjene od dvije glavne komponente te da mogu sadržavati druge komponente rezultiralo je novim primjenama u elektrokemijskim istraživanjima. Namjera je bila proučavati ponašanje elektrode na bazi binarne ugljikove paste prilikom ispitivanja netopljivih komponenti u vodenim otopinama. U ovom razdoblju uvode se paste za mjerenja u organskim otapalima.
- 1965. – 1975. godine: U elektrokemijskim laboratorijima dolazi do ekspanzije elektroda na bazi ugljikove paste  
Zanimanja europskih znanstvenika za istraživanja provedena u Sjevernoj Americi sve su veća što je rezultiralo unaprjeđenjem u razvoju i karakterizaciji samih elektroda. Predlažu se nove smjese veziva na bazi silicijskih polimera kao što su viskozna ulja i masti ili čak guma te se dizajniraju novi inovativni držači ugljikovih pasti, tzv. holderi.
- 1976. – 1980. godine: Dvije značajne modifikacije ugljikovih pasti  
Modifikacija ugljikove paste amino skupinama kemijski imobiliziranim na česticama grafita proveli su Cheek i Nelson, a uloženi trud kasnije je rezultirao otkrićem da senzor pokazuje visoki afinitet prema ionima srebra. U Japanu, predstavljen je prvi prototip biosenzora ugljikove paste od strane japanskih znanstvenika Yao i Musha.
- 1981. – 1988. godine: Razdoblje kemijskih modificiranih elektroda od ugljikove paste  
U izvješću Ravichandrana i Baldwina uvodi se pojam kemijski modificirani ugljik, odnosno kemijski modificirana elektroda na bazi ugljikove paste. Naime, oni su koristili prednost mehaničke modifikacije, odnosno prednost izravnog miješanja dviju glavnih komponenti ugljikove paste s modifikatorom. Nemodificirane ugljikove elektrode bile su i dalje popularne i koristile su se u analizi lijekova, organskih zagađivača i bioloških spojeva.
- 1988. – 1995. godine: Svjetsko širenje ugljikovih pasta s enzimima kao novom vrstom biosenzora  
Ugljikove paste su ispitivane kao supstrat za ugradnju enzima, koenzima ili prikladnih tkiva koji sadrže takve prirodne katalizatore. Mehaničku modifikaciju, odnosno izravnu ugradnju enzima u ugljikovu pastu bez ikakvih elemenata za povezivanje opisali su

Matuszewski i Trojanowicz. Izvrsna stabilnost senzora zajedno sa brzim odzivom postignuta je pomoću niza minijaturnih membrana. Biološki modificirane ugljikove paste bili su vodeće do 2000. godine. U komercijalnoj prodaji koristi se ugljikova tinta i „screen – printed“ elektroda.

- 1996. – 2000. godine: Natjecanje tradicionalnih ugljikovih pasti sa „screen – printed“ sensorima i drugim ugljikovim kompozitima

Ugljikova tintna i ugljikova pasta su materijali vrlo bliske prirode. To su heterogeni supstrati i mogu se klasificirati kao disperzija čestica grafita ili ugljika u pojedinim vezivima. Vezivo kod tradicionalne CPE ostaje u tekućem stanju čak i nakon pripreme paste dok se vezivo kod „screen – printed“ elektroda učvršćuje tijekom strojne obrade.

- 2000.- 2001. godine: Nove tehnologije

Novo tisućljeće obilježava upotreba materijala koji su razvijeni pomoću novih tehnologija. Novi materijali korišteni u elektroanalizi s ugljičnim pastama čine dvije grupe modifikatora: kompleksi i redoks elektrokatalizatori. U ovom razdoblju raste upotreba nanomaterijala.

- 2002. – 2003. godine: Elektrode na bazi ugljikove paste slijede koncept zelene kemije  
Netoksičnost elektroda na bazi ugljikove paste u odnosu na tradicionalne smjese ukazuje na njihovu pozitivnu stranu s ekološkog aspekta. Posljednje desetljeće je obilježeno aktivnostima potrage alternative za živine elektrode što je rezultiralo pronalaskom elektrode s filmom od bizmuta.

- 2003. – 2010. godine: Nove ugljikove paste i njihov uspjeh

Novi materijali, nove vrste modifikatora te inovativni postupci primjenjuju se i dalje u rastućem intenzitetu. Ovo razdoblje karakterizirano je upotrebom novosintetiziranih oblika ugljika te potpuno novih ugljikovih pasti koje su se primjenjivale u organskim i anorganskim analizama kao i u farmaceutskim i kliničkim analizama.

## 1.8. Acebutolol – pregled literature

U članku, Nawal A. Alarfraj i Maha F. El-Tohamy<sup>15</sup> razvili su jednostavnu, brzu i visoko selektivnu metodu za izravno elektrokemijsko određivanje acebutolol hidroklorida. Razvijena metoda temeljila se na izradi tri različita tipa senzora, a to su: konvencionalni polimeri, ugljikova pasta i modificirana ugljikova pasta s nanocijevima. Razvijeni senzori pokazivali su Nernstov nagib ( $55,6 \pm 0,5$ ,  $57,14 \pm 0,2$  i  $58,6 \pm 0,4$  mV) na  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  za raspon koncentracije lijeka ( $1,0 \times 10^{-6}$  –  $1,0 \times 10^{-2}$ ,  $1,0 \times 10^{-7}$  –  $1,0 \times 10^{-2}$  i  $5,0 \times 10^{-8}$  –  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>) s nižim granicama detekcije ( $5,0 \times 10^{-7}$ ,  $5,0 \times 10^{-8}$  i  $2,5 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>). Istraživanja su pokazala da je najbolja izvedba paste na bazi ugljika dobivena miješanjem 60,0 % grafitnog praha, 30,0 % BDP- a kao tekućine za lijepljenje i 10,0 % ionskog para acebutolol – fosfovolframata (AC – PT). Senzor je kondicioniran u  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> AC otopini. Potenciometrijska mjerenja provedena su korištenjem Ag/AgCl elektrode kao referentne elektrode uronjene u ispitivanu otopinu zajedno s radnom elektrodom. Izmjereni nagib iznosio je 57,5 mV/dekadi.

Nadalje, u članku Mostafa, Hefnawy i Al-Majed<sup>16</sup> razvili su potenciometrijske membranske senzore koji reagiraju na acebutolol. Naime, senzori se temelje na upotrebi ionsko – asocijacijskog kompleksa acebutolola (AC) s tetrafenilboratom (TPB) (I) i fosfomolibdatom (PM) (II) kao mjestom izmjene u poli(vinil-klorid) (PVC) membrani. Senzori pokazuju brz i stabilan odziv u koncentracijskom intervalu  $1 \times 10^{-3}$  –  $\sim 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> pri temperaturi od  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  u pH intervalu od 2,0 – 6,0 s kationskim nagibom od  $51,5 \pm 0,5$  i  $53,0 \pm 0,5$  po dekadi koncentracije za AC – I, odnosno AC – II senzor. Nakon testiranja različitih vrsta puferских otopina, fosfatni pufer (pH = 4) pokazao se prikladnim za provedbu potenciometrijskih mjerenja. Prosječno vrijeme odziva je kratko, 15 s za koncentracije  $\geq 1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> i 20 s za koncentracije  $\leq 1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. Nagibi umjeravanja nisu se mijenjali za više od 2 mV/dekadi tijekom razdoblja od 4 tjedna. Stabilnost senzora pripisuje se povećanoj lipofilnosti PM:TPB i to dovodi do djelomičnog ispiranja komponenti iz samog membranskog senzora. Korelacijski koeficijenti za senzor I kao i za senzor II iznosili su 0,998. Priprema senzora sastojala se u miješanju 10 mg prethodno pripremljenog kompleksa, 350 mg dioktil-ftalata (DOP) ili dibutil-ftalata (BDP) ili trikrezil fosfata (TCP) ili dibutilsebakata (DBS) ili o-nitrofenil-oktil etera (o-NPOE), 190 mg PVC praha i 5 mL tetrahidrofurana (THF). PVC membrana zalijepljena je za polietilenske cijevi, a tijelo elektrode sastojalo se od staklene cijevi na koju je pričvršćena polietilenska cijev. Razvijeni senzori s PVC membranom predstavljaju jednostavan i točan alat za kvantitativno određivanje acebutolola u farmaceutskim pripravcima. Obzirom na kalibraciju

i točnost, u ovom istraživanju ionsko – asocijacijski kompleks AC – PM se pokazao bolji od AC – TPB – a.

### 1.9. Elektroda na bazi paste od ugljika – pregled literature

U radu, Soleymanpour i Ghasemian<sup>17</sup>, proučavali su elektrode temeljene na ugradnji ionsko – asocijacijskog kompleksa karvedilofosfovolframata, a dok je određivanje karvedilola, neselektivnog  $\beta$  - blokatora vršeno u farmaceutskim pripravcima te uzorcima urina ili seruma. U ovom radu modificirane elektrode od ugljikove paste koje sadrže karvedilol – fosfovolframat (CAR – PT) općenito su pripremljene ručnim miješanjem različitih količina grafitnog praha i ionofora (CAR – PT), a zatim je ovoj smjesi dodavana tekućina za lijepljenje i miješanje je vršeno sve do ujednačenja sastava. Prosječno vrijeme koje je bilo potrebno da modificirana elektroda od ugljikove paste postigne potencijal unutar  $\pm 1$  mV od konačne ravnotežne vrijednosti nakon uzastopnog uranjanja u niz otopina karvedilola je manje od 9 s. Eksperimentalni rezultati pokazali su da je životni vijek CAR – selektivne CPE bio dulji od 2 mjeseca, a tijekom tog vremena granica detekcije i nagib CPE ostao je gotovo konstantan. Potencijal elektrode bio je neovisan o pH u rasponu od 4,5 do 7, što se uzima kao radni pH raspon same elektrode. Elektroda, u čijem je sastavu bilo 61% grafita, 30,5% *o*-nitrofenil-oktil etera (*o*-NPOE) i 8,5% CAR – PT, pokazala je nagib od 58,7 mV/dekadi u širokom rasponu koncentracije od  $3,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> do  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> s niskom granicom detekcije od  $1,5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> dok elektroda istog sastava, samo je umjesto *o*-NPOE - a korišteno dibutil-ftalatno (DBP) vezivo, pokazuje nagib od 54,7 mV/dekadi u užem koncentracijskom području  $5,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> –  $6,7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. Istraživanje je pokazalo da elektrode od ugljikove paste koje sadrže parafinsko ulje (PO) kao vezivo pokazuju manje nagibe u odnosu na nagibe koje ostvaruju spomenute elektrode. Ovim eksperimentom CPE – a se pokazala korisnom za analizu sadržaja karvedilola u farmaceutskim pripravcima i biološkim tekućinama.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

Tijekom eksperimentalnog izvođenja rada korištene su sljedeće kemikalije za pripremu otopina:

- Octena kiselina ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $M = 60,052 \text{ g mol}^{-1}$ ), p. a., Kemika, Hrvatska
- Natrijev acetat, bezvodni ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ ,  $M = 82,034 \text{ g mol}^{-1}$ ), p. a., Gram – mol, Zagreb
- Acebutolol hidroklorid (AC) ( $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4 \times \text{HCl}$ ,  $M = 372,89 \text{ g mol}^{-1}$ ), Thermoscientific, UK
- Natrijev tetrafenilborat (NaTPB) ( $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ,  $M = 342,22 \text{ g mol}^{-1}$ ), p. a., Merck, Njemačka
- Tetrabutilamonij tetrafenilborat (TBA TPB) ( $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ,  $M = 561,69 \text{ g mol}^{-1}$ ), p. a., Merck, Njemačka
- Fosfovolframova kiselina hidrat (PTA) ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \times \text{H}_2\text{O}$ ),  $M = 2880,054 \text{ g mol}^{-1}$ ), p. a., Sigma – Aldrich, Njemačka
- Fosfomolibdenska kiselina hidrat (PMA) ( $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \times \text{H}_2\text{O}$ ),  $M = 1825,254 \text{ g mol}^{-1}$ ), p. a., VWR International BVBA, Belgija
- Amonijev reinek (REIN) ( $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{CrN}_7\text{OS}_4$ ,  $M = 354,5 \text{ g mol}^{-1}$ ), p. a., Acros Organics BVBA, Kina
- Dioktil-ftalat (DOP) ( $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ ,  $M = 390,556 \text{ g mol}^{-1}$ ), p. a., Sigma – Aldrich, Njemačka
- Parafinsko ulje (PO), p. a., Sigma – Aldrich, Njemačka
- Dibutil-ftalat (DBP) ( $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$ ,  $M = 278,34 \text{ g mol}^{-1}$ ), p. a., Sigma – Aldrich, Njemačka
- Grafitni prah Timrex KS 44, Imerys Graphite & Carbon, Švicarska
- Srebrov nitrat ( $\text{AgNO}_3$ ,  $M = 169,87 \text{ g mol}^{-1}$ ), p. a., Kemika, Hrvatska

## 2.1. Priprava otopina

### 2.1.1. Priprava otopine acebutolola koncentracije $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ za taloženje IAC – a

U zagrijanoj destiliranoj vodi otopljeno je 93,2 mg acebutolola. Nakon potpunog otapanja i hlađenja na sobnoj temperaturi, otopina je prenesena u odmjernu tikvicu od 25 mL i potom nadopunjena destiliranom vodom do oznake.



#### **2.1.1.1. Priprema ionsko – asocijacijskog kompleksa acebutolol fosfovolframata (AC – PTA)**

U odmjernoj tikvici od 25 mL otopljeno je 240,0 mg fosfovolframove kiseline s destiliranom vodom. U otopinu acebutolola postepeno je kapaljkom dodavana otopina fosfovolframove kiseline uz kontinuirano miješanje. Nastao je blijedo žuti talog. Na tamnom mjestu, pripremljena suspenzija ostavljena je mirovati sljedeća 24 sata. Idući dan je vršena filtracija preko filter papira, a talog je ispiran destiliranom vodom do negativne reakcije na kloride pomoću 0,1 mol L<sup>-1</sup> otopine AgNO<sub>3</sub>. Dobiveni IAC se suši nekoliko dana na zraku pri sobnoj temperaturi.

#### **2.1.1.2. Priprema ionsko – asocijacijskog kompleksa acebutolol reinekata (AC – REIN)**

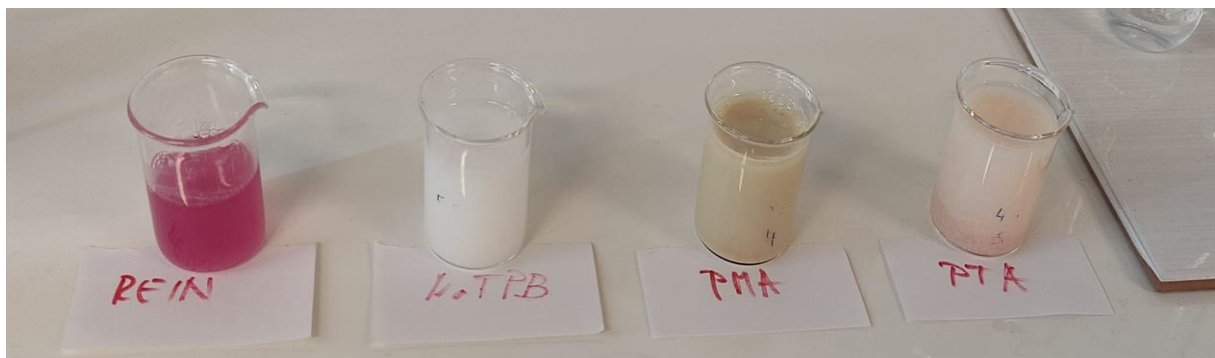
U odmjernoj tikvici od 25 mL otopljeno je 45,2 mg amonijevog reinekata s destiliranom vodom. U otopinu acebutolola postepeno je kapaljkom dodavana otopina amonijevog reinekata uz kontinuirano miješanje. Nastao je ružičasti talog. Na tamnom mjestu, pripremljena suspenzija ostavljena je mirovati sljedeća 24 sata. Idući dan je vršena filtracija preko filter papira, a talog je ispiran destiliranom vodom do negativne reakcije na kloride pomoću 0,1 mol L<sup>-1</sup> otopine AgNO<sub>3</sub>. Dobiveni IAC se suši nekoliko dana na zraku pri sobnoj temperaturi.

#### **2.1.1.3. Priprema ionsko – asocijacijskog kompleksa acebutolol fosfomolibdata (AC – PMA)**

U odmjernoj tikvici od 25 mL otopljeno je 152,1 mg fosfomolibdenske kiseline s destiliranom vodom. U otopinu acebutolola postepeno je kapaljkom dodavana otopina fosfomolibdenske kiseline uz kontinuirano miješanje. Nastao je žuti talog. Na tamnom mjestu, pripremljena suspenzija ostavljena je mirovati sljedeća 24 sata. Idući dan je vršena filtracija preko filter papira, a talog je ispiran destiliranom vodom do negativne reakcije na kloride pomoću 0,1 mol L<sup>-1</sup> otopine AgNO<sub>3</sub>. Dobiveni IAC se suši nekoliko dana na zraku pri sobnoj temperaturi.

#### 2.1.1.4. Priprema ionsko – asocijacijskog kompleksa acebutolol tetrafenilborata (AC – TPB)

U odmjernoj tikvici od 25 mL otopljeno je 86,9 mg natrijevog tetrafenilborata s destiliranom vodom. U otopinu acebutolola postepeno je kapaljkom dodavana otopina natrijevog tetrafenilborata uz kontinuirano miješanje. Nastao je bijeli talog. Na tamnom mjestu, pripremljena suspenzija ostavljena je mirovati sljedeća 24 sata. Idući dana je vršena filtracija preko filter papira, a talog je ispiran destiliranom vodom do negativne reakcije na kloride pomoći 0,1 mol L<sup>-1</sup> otopine AgNO<sub>3</sub>. Dobiveni IAC se suši nekoliko dana na zraku pri sobnoj temperaturi.



Slika 9. Ionsko – asocijacijski kompleksi

#### 2.1.2. Priprema acetatnog pufera

Provedba eksperimenta je vršena pri unaprijed određenoj pH vrijednosti (pH = 4,5). Za postizanje dane pH vrijednosti bilo je potrebno izvagati 452 mg natrijevog acetata, otopiti u dovoljnom volumenu destilirane vode te potom dodati 570 µL ledene octene kiseline. Cijeli sadržaj je prenesen u tikvicu s ravnim dnom volumena 1 L koja je do oznake nadopunjena destiliranom vodom.

#### 2.1.3. Priprema otopine acebutolola koncentracije 0,00316 mol L<sup>-1</sup>

Priprema otopine acebutolola koncentracije 0,00316 mol L<sup>-1</sup> provedena je vaganjem prethodno izračunate mase acebutolola koja se otopi u pripremljenom puferu, a zatim se provodi razrjeđenje pripremljenim puferom.

$$V_{\text{puf}} = 25 \text{ mL} = 0,025 \text{ L}$$

$$c_{\text{(acebutolola)}} = 3,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$n = c * V = 3,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} * 0,025 \text{ L} = 7,9 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$m_{\text{(acebutolola)}} = n * M = 7,9 \times 10^{-5} \text{ mol} * 372,89 \text{ g mol}^{-1} = 0,02946 \text{ g} = 29,46 \text{ mg}$$

U čaši je otopljeno 29,46 mg acebutolola s acetatnim puferom, a potom je sadržaj iz čaše prenesen u tikvicu od 25 mL koja je zatim nadopunjena puferom do oznake.

Postupkom razrjeđenja dobivene su sljedeće radne otopine koncentracija (od najviše ka najmanjoj):  $3,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $7,94 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,99 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $5,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,26 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  i  $3,16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Proračun razrjeđenja:

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

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

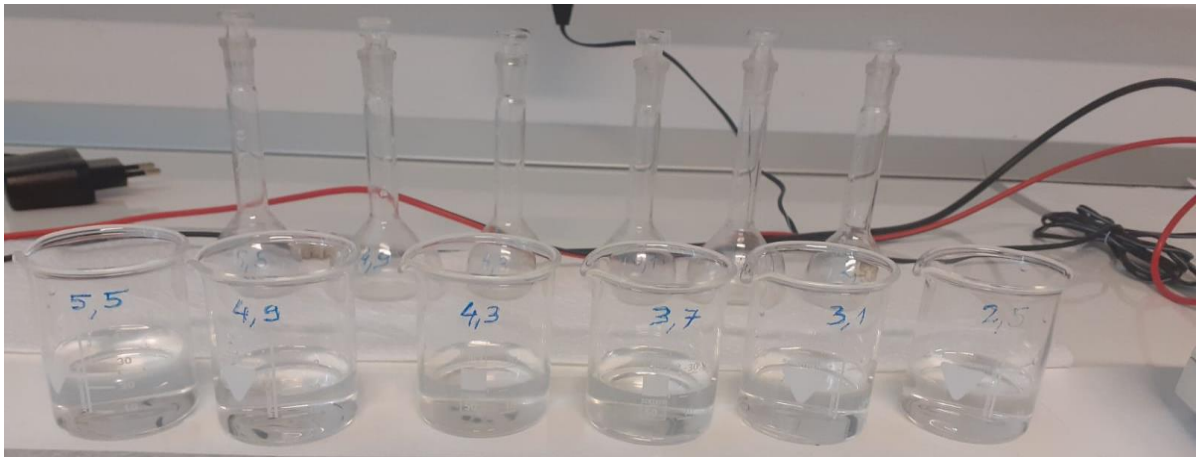
$$V_2 = 25 \text{ mL}$$

$$V_1 = ?$$

$$c_1 * V_1 = c_2 * V_2$$

$$V_1 = \frac{c_2 * V_2}{c_1} = \frac{7,94 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} * 25 \text{ mL}}{3,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}} = 6,28 \text{ mL} = 6,3 \text{ mL}$$

Iz tikvice u kojoj se nalazi otopina najviše koncentracije ( $c = 3,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) otpipetirano je 6,3 mL otopine i preneseno u drugu tikvicu od 25 mL koja je nadopunjena puferom do oznake. Zatim je iz tikvice uzet volumen od 6,3 mL i prenesen u novu koja je također nadopunjena puferom do oznake. Postupak je ponavljan sve do najniže koncentracije radne otopine ( $c = 3,16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ). Dobivene otopine korištene su prilikom izrade krivulje umjeravanja.



Slika 10. *Razrjeđenja*

## 2.2. Miješanje i priprema pasti

Pripremljene paste sadrže različite udjele ugljikovog praha, veziva, IAC i soli stoga imaju i različitu strukturu.

Prva pripremljena pasta bila je izrađena samo od grafita i veziva. U sve ostale paste dodani su različiti ionsko – asocijacijski kompleksi. Pojednim pastama dodane su male količine ionskih aditiva, odnosno soli u svrhu postizanja boljih odzivnih karakteristika.

Postupak pripreme membranske smjese sastoji se od vaganja određene količine veziva, grafita i IAC koji su stavljeni u tarionik na analitičkoj vagi. Nakon vaganja komponenti smjesa je homogenizirana kružim pokretima tučka. Kako bi se dobila pasta što ujednačenijeg sastava miješanje je provođeno nekoliko minuta.



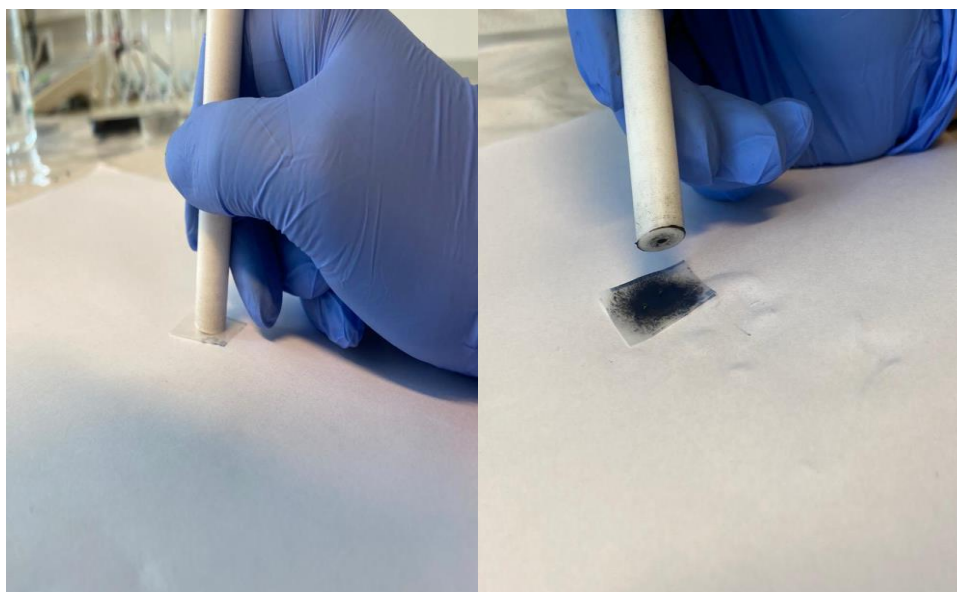
Slika 11. *Homogenizacija paste*

Potom je špatulicom pripremljena pasta prenesena u nosač, odnosno holder.



Slika 12. *Punjenje holdera*

Višak paste je poslije punjenja uklonjen. Nakon čišćenja holdera istisnuta je mala količina paste, a zatim je površina membrana polirana uz kap destilirane vode.



Slika 13. *Poliranje membrane*

Prikaz masenih udjela komponenti za svaku pripremljenu membranu dani su Tablicom 2.

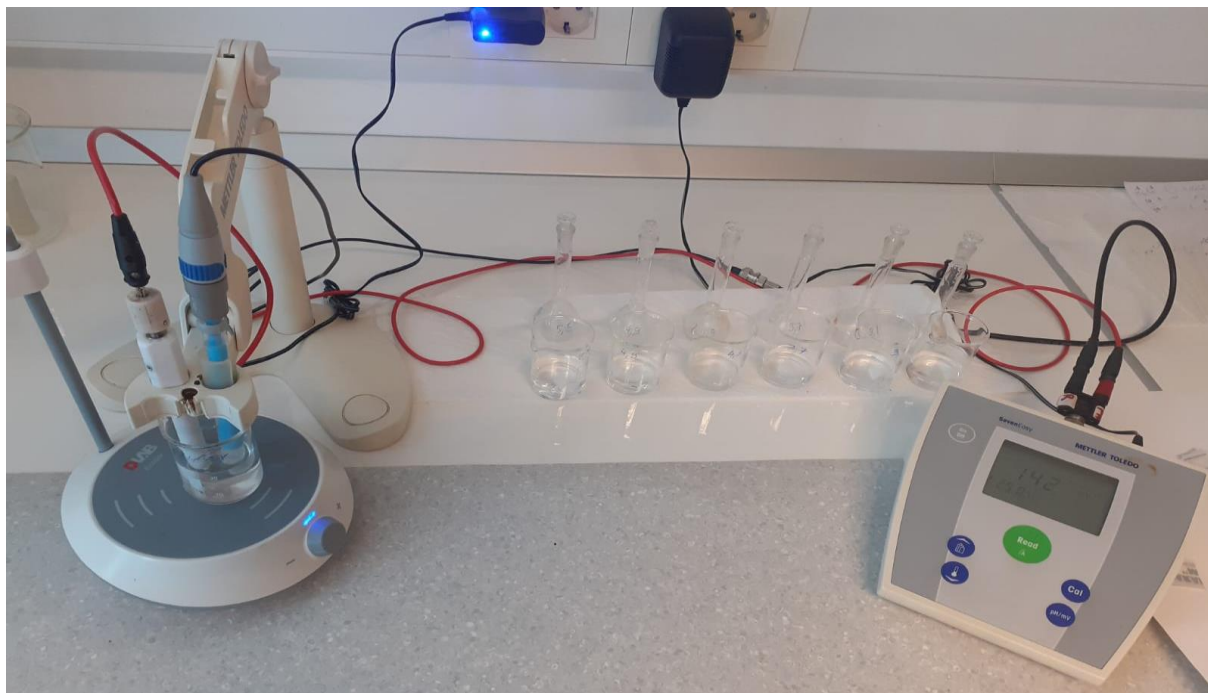
Tablica 2. Prikaz masenih udjela komponenti u pripremljenim membranama

Br. paste	w(grafit), %	w(vezivo), %		w(IAC), %		w(sol), %	
Pasta 1	51,5	48,5	DOP	0,0		0,0	
Pasta 2	54,8	44,9	DOP	0,3	AC - PTA	0,0	
Pasta 3	54,1	45,0	DOP	0,9	AC - PTA	0,0	
Pasta 4	54,3	44,2	DOP	1,5	AC - PTA	0,0	
Pasta 5	54,3	42,6	DOP	3,1	AC - PTA	0,0	
Pasta 6	53,1	41,9	DOP	5,0	AC - PTA	0,0	
Pasta 7	54,9	44,8	DBP	0,3	AC - PTA	0,0	
Pasta 8	53,6	43,4	PO	3,0	AC - PTA	0,0	
Pasta 9	53,2	43,7	DBP	3,1	AC - PTA	0,0	
Pasta 10	53,5	43,1	DOP	3,3	AC - PTA	0,1	NaTPB
Pasta 11	53,4	43,2	DOP	3,1	AC - PTA	0,3	NaTPB
Pasta 12	53,2	42,8	DOP	3,0	AC - PTA	1,0	NaTPB
Pasta 13	54,9	44,8	DOP	0,3	AC - TPB	0,0	
Pasta 14	54,8	44,3	DOP	0,9	AC - TPB	0,0	
Pasta 15	54,2	44,3	DOP	1,5	AC - TPB	0,0	
Pasta 16	54,0	43,1	DOP	2,9	AC - TPB	0,0	
Pasta 17	52,7	42,3	DOP	5,0	AC - TPB	0,0	
Pasta 18	54,9	44,8	DBP	0,3	AC - TPB	0,0	
Pasta 19	54,8	44,8	DOP	0,3	AC - TPB	0,1	NaTPB
Pasta 20	54,9	44,7	DOP	0,3	AC - TPB	0,1	TBA TPB
Pasta 21	54,8	44,6	DOP	0,3	AC - TPB	0,3	NaTPB
Pasta 22	54,2	43,9	DOP	1,5	AC - TPB	0,4	NaTPB
Pasta 23	54,2	43,8	DOP	1,6	AC - TPB	0,4	NaTPB
Pasta 24	52,5	42,5	DBP	5,0	AC - TPB	0,0	
Pasta 25	55,1	44,6	DBP	0,3	AC - PMA	0,0	
Pasta 26	54,5	44,0	DBP	1,5	AC - PMA	0,0	
Pasta 27	53,0	42,0	DBP	5,0	AC - PMA	0,0	
Pasta 28	54,0	44,1	DBP	1,5	AC - PMA	0,4	NaTPB
Pasta 29	52,4	42,2	DBP	5	AC - PMA	0,4	NaTPB

### 2.3. Mjerenje

Radna elektroda pripravljena je sukladno navodima u poglavlju 2.2., a kao referentna elektroda korištena je srebro/srebrov klorid zasićena elektroda. U otopini acetatnog pufera prije početka mjerenja vršeno je kondicioniranje elektrode u vremenskom periodu od 10 minuta, a potom je provedeno mjerenje u pripremljenim otopinama od najniže prema najvišoj koncentraciji.

Prilikom mjerenja bilježen je potencijal nakon jedne, odnosno tri minute. Sa svakom elektrodom, prvi dan su provođena dva mjerenja s poliranjem i jednom bez poliranja, nakon čega je elektroda očišćena i obložena parafilmom do idućeg dana. Sljedeći dan su provođena tri mjerenja s poliranjem elektrode i dva mjerenja bez poliranja.



Slika 14. Aparatura za provedbu mjerenja

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**



Prilikom provedbe eksperimenta pripremljeno je i testirano 29 elektroda na bazi paste od ugljika čiji je sastav dan Tablicom 2., poglavlje 2.2. Prva membrana pripremljena je od grafita i DOP veziva. Ostale membrane pripremljene su s grafitom, vezivom i IAC – om, a u pojedine membrane su još dodani ionski aditivi, odnosno sol s ciljem poboljšanja odzivnih karakteristika. Sve paste su testirane u vremenskom periodu od 48 sati. Ukoliko je izmjereni potencijal između prve i treće minute bio isti ili je razlika bila  $\pm 1$  mV, u sljedećim otopinama bilježen je samo potencijal nakon 1 minute.

Cilj ovog eksperimentalnog istraživanja bila je priprema ionskog senzora za potenciometrijsko određivanje acebutolola.

Tablica 3. Rezultati mjerenja za elektrodu 1 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>																
	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 poliranja		1 mjerenje bez poliranja		2 mjerenje bez poliranja	
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s
<b>5,5</b>	417	420	419	425	404	408	416	418	411	429	418	420	406	412	408	407
<b>4,9</b>	408	408	400	413	402	398	410	412	408	409	403	409	400	389	406	407
<b>4,3</b>	369	369	366	369	365	365	400	400	389	394	376	381	379	404	400	401
<b>3,7</b>	392	403	409	416	413	416	397	405	416	421	426	420	410	417	404	406
<b>3,1</b>	415	417	418	425	394	396	418	414	427	437	452	448	379	420	408	409
<b>2,5</b>	416	416	420	421	401	407	423	420	431	436	447	443	410	421	414	416
<b>Nagib</b>	1,9	2	4,9	3	0,4	1,9	2,7	1	8,8	7,0	16,3	12,9	2	5,9	1,9	2
<b>Faktor regresije</b>	0,0111	0,0134	0,0691	0,0248	0,0008	0,0143	0,0837	0,0213	0,4275	0,2147	0,4159	0,3551	0,0368	0,5108	0,2091	0,1955

Membrana 1 predstavlja nemodificiranu elektrodu, izrađena je samo od grafita i veziva, a njene odzivne karakteristike nisu dobre.

Tablica 4. Rezultati mjerenja za elektrodu 2 u kojoj je kao IAC korišten AC – PTA (0,3 %), a DOP kao vezivo, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>													
	1. Dan mjerenja						2. Dan mjerenja						
	1 mjerjenje s poliranjem		2 mjerjenje s poliranjem		1 mjerjenje bez poliranja		1 mjerjenje s poliranjem		2 mjerjenje s poliranjem		3 mjerjenje s poliranjem	1 mjerjenje bez poliranja	2 mjerjenje bez poliranja
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
<b>5,5</b>	413	418	350	337	350	361	379	376	384	322	342	342	355
<b>4,9</b>	406	408	354	359	363	365	395	390	406	360	345	364	364
<b>4,3</b>	387	385	360	363	357	359	366	382	375	358	353	359	359
<b>3,7</b>	428	428	383	383	385	386	400	406	408	365	379	386	386
<b>3,1</b>	435	431	400	399	402	402	418	406	404	387	396	396	396
<b>2,5</b>	438	436	413	415	419	417	431	419	419	396	413	385	385
<b>Nagib</b>	12,0	9,6	22,7	25,2	23,3	19,9	17,3	13,7	9,6	21,8	25,4	13,0	13,0
<b>Faktor regresije</b>	0,4765	0,3272	0,9491	0,9841	0,9158	0,8609	0,6521	0,8655	0,4301	0,8899	0,9488	0,7420	0,7420

Tablica 5. Rezultati mjerenja za elektrodu 3 u kojoj je kao IAC korišten AC – PTA (0,9 %), a DOP kao vezivo, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>													
	1. Dan mjerenja						2. Dan mjerenja						
	1 mjerjenje s poliranjem		2 mjerjenje s poliranjem		1 mjerjenje bez poliranja		1 mjerjenje s poliranjem	2 mjerjenje s poliranjem		3 mjerjenje s poliranjem		1 mjerjenje bez poliranja	2 mjerjenje bez poliranja
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
<b>5,5</b>	334	340	317	313	340	334	304	292	295	278	282	316	346
<b>4,9</b>	349	352	339	332	341	339	328	315	317	297	300	336	355
<b>4,3</b>	356	355	346	344	344	346	345	339	337	321	321	342	345
<b>3,7</b>	379	382	377	371	371	370	374	362	360	339	337	355	356
<b>3,1</b>	403	403	403	394	398	391	396	384	378	361	359	370	372
<b>2,5</b>	421	422	421	417	413	411	419	399	400	379	376	389	388
<b>Nagib</b>	29,5	28,1	35,4	34,9	26,8	26,9	38,5	36,4	35,0	34,0	31,6	22,9	13,0
<b>Faktor regresija</b>	0,9765	0,9575	0,9812	0,9898	0,9015	0,9471	0,9973	0,9955	0,9995	0,9987	0,9988	0,9821	0,7607

Tablica 6. Rezultati mjerenja za elektrodu 4 u kojoj je kao IAC korišten AC – PTA (1,5 %), a DOP kao vezivo, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>													
	1. Dan mjerenja					2. Dan mjerenja							
	1 mjerjenje s poliranjem		2 mjerjenje s poliranje		1 mjerjenje bez poliranja	1 mjerjenje s poliranjem		2 mjerjenje s poliranjem		3 mjerjenje s poliranjem		1 mjerjenje bez poliranja	2 mjerjenje bez poliranja
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
<b>5,5</b>	317	322	294	302	312	345	338	296	304	307	312	325	329
<b>4,9</b>	337	339	330	330	327	354	349	324	331	334	332	329	335
<b>4,3</b>	338	337	335	334	338	349	345	342	340	337	336	336	337
<b>3,7</b>	367	370	362	362	366	379	376	371	371	355	355	351	349
<b>3,1</b>	392	390	384	382	387	395	390	392	389	372	369	368	367
<b>2,5</b>	409	406	405	404	406	410	406	411	410	391	389	389	385
<b>Nagib</b>	31,1	28,9	35,4	33,0	32,3	22,8	23,5	38,5	35,0	26,3	24,5	21,5	18,5
<b>Faktor regresije</b>	0,9644	0,9491	0,9800	0,9813	0,9857	0,9057	0,9224	0,9958	0,9892	0,9757	0,9809	0,9393	0,9154

Tablica 7. Rezultati mjerenja za elektrodu 5 u kojoj je kao IAC korišten AC – PTA (3,1 %), a DOP kao vezivo, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>										
	1. Dan mjerenja			2. Dan mjerenja						
	1 mjerjenje s poliranjem	2 mjerjenje s poliranjem	1 mjerjenje bez poliranja	1 mjerjenje s poliranjem		2 mjerjenje s poliranjem	3 mjerjenje s poliranjem		1 mjerjenje bez poliranja	2 mjerjenje bez poliranja
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
<b>5,5</b>	317	307	304	289	293	306	301	304	306	313
<b>4,9</b>	325	323	321	316	318	326	323	325	322	324
<b>4,3</b>	337	337	337	325	322	331	331	329	328	329
<b>3,7</b>	366	371	366	353	352	363	359	359	355	358
<b>3,1</b>	391	396	390	375	371	387	387	384	378	378
<b>2,5</b>	412	412	412	399	396	408	407	404	399	405
<b>Nagib</b>	33,4	37,0	37,0	36,0	33,5	34,5	35,7	33,7	31,4	31,0
<b>Faktor regresije</b>	0,9670	0,9831	0,9915	0,9896	0,9787	0,9750	0,9824	0,9741	0,9738	0,9533

Tablica 8. Rezultati mjerenja za elektrodu 6 u kojoj je kao IAC korišten AC – PTA (5,0 %), a DOP kao vezivo, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>											
	1. Dan mjerenja			2. Dan mjerenja							
	1 mjerjenje s poliranjem	2 mjerjenje s poliranjem	1 mjerjenje bez poliranja	1 mjerjenje s poliranjem	2 mjerjenje s poliranjem		3 mjerjenje s poliranjem	1 mjerjenje bez poliranja		2 mjerjenje bez poliranja	
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s
<b>5,5</b>	312	308	298	310	299	296	318	314	318	312	315
<b>4,9</b>	323	326	310	331	310	309	332	332	334	328	330
<b>4,3</b>	330	333	322	330	318	317	330	330	327	326	326
<b>3,7</b>	362	357	350	366	348	347	365	359	361	357	359
<b>3,1</b>	384	373	370	390	369	366	387	384	383	381	381
<b>2,5</b>	404	396	389	410	387	384	408	403	401	402	399
<b>Nagib</b>	32,1	28,8	31,6	34,0	30,8	30,5	31,0	30,0	28,4	30,5	28,9
<b>Faktor regresije</b>	0,9641	0,9838	0,9829	0,9570	0,9699	0,9761	0,9373	0,9473	0,9186	0,9420	0,9323

Kod membrana 2 – 6 koje sadrže grafit, DOP vezivo i različite udjele ionsko – asocijacijskog kompleksa AC – PTA dobiveni nagibi kreću se u intervalu od 9,6 do 38,5 mV. Od navedenih membrana, membrana 2, koja sadrži najmanji udio IAC, pokazala je najlošije odzivne karakteristike dok membrana 5 s udjelom IAC – a od 3,1% pokazuje najbolje odzivne karakteristike. Iako je vezivo inertno, membrana 7 koja sadrži isti maseni udio ionsko – asocijacijskog kompleksa AC – PTA (0,3 %) kao i membrana 2 s DBP vezivom (Tablica 9.) pokazuje znatno bolje odzivne karakteristike (ostvareni nagib kod prvog poliranja nakon pripreme paste 42,2 mV). Membrana 8, u čijem je sastavu grafit, PO i 3,0 % IAC pokazala je znatno lošije odzivne karakteristike u odnosu na membranu 5 dok membrana 9 (Tablica 11.) koja sadrži 3,0 % IAC, ali DBP kao vezivo pokazuje bolje odzivne karakteristike od membrane 5, a posebno od membrane 8. S ciljem poboljšanja odzivnih karakteristika membrani 5 dodana je sol NaTPB s udjelom od 0,1% (membrana 10), 0,3 % (membrana 11), odnosno 1,0 % (membrana 12), ali poboljšanje osjetljivosti elektrode nije uočeno.

Tablica 9. Rezultati mjerenja za elektrodu 7 u kojoj je kao IAC korišten AC – PTA (0,3 %), a DBP kao vezivo, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>								
	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 poliranja	3 mjerenje s poliranja	1 mjerenje bez poliranja	2 mjerenje bez poliranja
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
<b>5,5</b>	196	176	196	203	207	214	216	217
<b>4,9</b>	210	194	207	217	221	227	225	224
<b>4,3</b>	236	221	231	238	243	242	246	243
<b>3,7</b>	264	248	258	266	270	269	270	267
<b>3,1</b>	293	277	286	292	298	297	296	295
<b>2,5</b>	318	301	307	310	318	317	314	316
<b>Nagib</b>	42,2	42,9	39,0	37,5	38,7	35,8	34,6	34,9
<b>Faktor regresije</b>	0,9918	0,9964	0,9881	0,9912	0,0013	0,9826	0,9856	0,9759

Tablica 10. Rezultati mjerenja za elektrodu 8 u kojoj je kao IAC korišten AC – PTA (3,0 %), a PO kao vezivo, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>														
	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
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
<b>5,5</b>	359	384	398	393	372	381	354	359	325	344	260	274	364	283
<b>4,9</b>	379	394	385	389	395	392	359	372	360	371	308	325	375	391
<b>4,3</b>	402	412	391	404	392	402	389	398	389	396	348	369	386	387
<b>3,7</b>	378	378	405	400	360	370	400	395	401	397	374	373	391	421
<b>3,1</b>	375	375	425	403	363	363	404	389	400	387	371	366	400	402
<b>2,5</b>	373	358	414	405	378	376	396	393	407	404	375	372	405	399
<b>Nagib</b>	1,6	10,5	10,2	4,7	4,7	6,9	17,0	10,4	25,8	16,6	37,6	29,4	13,6	7,0
<b>Faktor regresije</b>	0,0170	0,4164	0,5937	0,6411	0,1295	0,2872	0,7707	0,5699	0,8269	0,6997	0,8234	0,6834	0,9810	0,3295

Literaturni podaci<sup>16</sup> u kojima su dani rezultati elektroda za određivanje karvedilola, a koje u svom sastavu sadrže PO vezivo ne pokazuju zadovoljavajuće vrijednosti Nernstova nagiba ( $37,7 \pm 2$  mV/dekadi). Međutim, ti podaci prikazuju daleko bolje rezultate u odnosu na elektrodu 8 ispitivanu u ovom diplomskom radu. Elektroda 8, također u svom sastavu sadrži vezivo PO te pokazuje najlošije odzivne karakteristike od svih pripremljenih i ispitivanih elektroda. Daljnje ispitivanje s PO vezivom nije vršeno obzirom na loše odzivne karakteristike elektrode 8.

Tablica 11. Rezultati mjerenja za elektrodu 9 u kojoj je kao IAC korišten AC – PTA (3,1 %), a DBP kao vezivo, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>								
	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
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
<b>5,5</b>	221	200	203	224	215	223	227	231
<b>4,9</b>	227	207	211	234	221	228	234	238
<b>4,3</b>	243	227	234	256	243	249	256	260
<b>3,7</b>	270	260	264	285	270	277	283	285
<b>3,1</b>	301	291	294	316	302	307	312	315
<b>2,5</b>	329	319	321	343	327	334	337	340
<b>Nagib</b>	37,6	41,9	41,4	41,4	39,5	39,0	38,6	38,1
<b>Faktor regresije</b>	0,9582	0,9690	0,9774	0,9797	0,9711	0,9676	0,9764	0,9756

Tablica 12. Rezultati mjerenja za elektrodu 10 u kojoj je kao IAC korišten AC – PTA (3,3 %), DOP kao vezivo i sol NaTPB (0,1 %), s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>										
	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
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
<b>5,5</b>	79	83	86	76	60	68	68	72	73	84
<b>4,9</b>	81	85	78	83	67	69	73	78	77	91
<b>4,3</b>	92	94	95	99	82	80	89	90	88	102
<b>3,7</b>	111	113	109	117	105	106	113	115	114	127
<b>3,1</b>	142	142	135	144	132	133	136	136	137	154
<b>2,5</b>	171	167	162	166	158	161	159	161	160	176
<b>Nagib</b>	31,5	29,0	26,9	31,0	33,7	32,5	31,8	30,7	30,5	32,1
<b>Faktor regresije</b>	0,9167	0,9171	0,8853	0,9698	0,9646	0,9279	0,9689	0,9619	0,9518	0,9587

Tablica 13. Rezultati mjerenja za elektrodu 11 u kojoj je kao IAC korišten AC – PTA (3,1 %), DOP kao vezivo i sol NaTPB (0,3 %), s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>										
	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
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s
<b>5,5</b>	60	64	95	113	118	117	145	141	144	149
<b>4,9</b>	75	80	102	116	120	123	120	126	148	129
<b>4,3</b>	91	94	111	126	136	135	135	139	159	141
<b>3,7</b>	103	104	121	138	140	146	155	156	170	160
<b>3,1</b>	130	130	154	169	167	174	187	186	199	193
<b>2,5</b>	155	156	192	204	190	208	216	215	224	217
<b>Nagib</b>	31,0	29,5	31,0	29,8	24,0	29,5	27,4	27,0	26,9	26,2
<b>Faktor regresije</b>	0,9783	0,9714	0,8818	0,8845	0,9180	0,9127	0,7477	0,8095	0,9195	0,7689

Tablica 14. Rezultati mjerenja za elektrodu 12 u kojoj je kao IAC korišten AC – PTA (3,0 %), DOP kao vezivo i sol NaTPB (1,0 %), s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>												
	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
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
<b>5,5</b>	73	55	60	60	46	49	47	51	40	44	49	42
<b>4,9</b>	80	69	73	64	58	61	60	63	37	44	46	55
<b>4,3</b>	81	70	76	70	62	66	60	65	49	54	44	42
<b>3,7</b>	96	90	95	84	75	79	77	81	60	66	71	70
<b>3,1</b>	122	114	114	109	107	108	102	103	89	94	87	93
<b>2,5</b>	154	143	144	141	140	141	105	129	131	132	129	140
<b>Nagib</b>	26,0	28,3	26,8	26,4	30,0	29,2	20,6	25,0	29,6	28,7	26,2	30,1
<b>Faktor regresije</b>	0,8691	0,9278	0,9359	0,8858	0,8990	0,9085	0,9343	0,9274	0,8400	0,8612	0,7918	0,7990

Tablica 15. Rezultati mjerenja za elektrodu 13 u kojoj je kao IAC korišten AC – TPB (0,3 %), a DOP kao vezivo, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>											
	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
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
<b>5,5</b>	251	254	219	223	222	178	159	151	154	165	162
<b>4,9</b>	258	256	226	226	227	181	166	154	157	167	170
<b>4,3</b>	268	268	236	237	241	201	188	180	183	185	187
<b>3,7</b>	279	273	252	250	251	212	204	196	193	197	202
<b>3,1</b>	296	291	272	269	270	233	225	218	216	220	222
<b>2,5</b>	313	310	294	291	292	253	246	238	236	241	244
<b>Nagib</b>	20,7	18,6	25,2	23,0	23,3	25,8	29,9	30,6	28,4	26,2	27,7
<b>Faktor regresije</b>	0,9733	0,9304	0,9617	0,9447	0,9602	0,9698	0,9860	0,9780	0,9726	0,9585	0,9824

Tablica 16. Rezultati mjerenja za elektrodu 14 u kojoj je kao IAC korišten AC – TPB (0,9 %), a DOP kao vezivo, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>									
	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	
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	
<b>5,5</b>	230	213	200	143	141	155	160	172	
<b>4,9</b>	225	218	202	151	151	160	165	174	
<b>4,3</b>	240	230	215	170	170	175	184	191	
<b>3,7</b>	255	247	233	186	187	192	199	204	
<b>3,1</b>	278	267	255	208	211	213	220	226	
<b>2,5</b>	297	291	278	231	234	237	243	247	
<b>Nagib</b>	24,2	26,4	27,0	29,9	31,5	27,9	28,3	25,9	
<b>Faktor regresije</b>	0,9164	0,9575	0,9478	0,9823	0,9851	0,9654	0,9743	0,9588	

Tablica 17. Rezultati mjerenja za elektrodu 15 u kojoj je kao IAC korišten AC – TPB (1,5 %), a DOP kao vezivo, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>												
	1. Dan mjerenja					2. Dan mjerenje						
	1 mjerjenje s poliranjem		2 mjerjenje s poliranjem		1 mjerjenje bez poliranja	1 mjerjenje s poliranjem		2 mjerjenje s poliranjem		3 mjerjenje s poliranjem	1 mjerjenje bez poliranja	2 mjerjenje bez poliranja
	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
<b>pAC</b>												
<b>5,5</b>	216	202	205	194	160	165	157	160	140	140	161	161
<b>4,9</b>	219	209	208	197	161	161	155	155	148	148	160	164
<b>4,3</b>	223	219	221	209	178	180	169	168	166	166	176	179
<b>3,7</b>	242	237	232	224	198	195	191	189	186	186	192	195
<b>3,1</b>	265	253	251	248	222	221	216	215	211	211	216	218
<b>2,5</b>	288	277	276	270	245	244	239	238	237	237	239	240
<b>Nagib</b>	24,6	25,0	23,6	26,1	29,9	28,1	29,3	28,1	33,0	33,0	27,3	27,3
<b>Faktor regresije</b>	0,9068	0,9639	0,9402	0,9438	0,9546	0,9286	0,9308	0,9070	0,9752	0,9752	0,9385	0,9575

Tablica 18. Rezultati mjerenja za elektrodu 16 u kojoj je kao IAC korišten AC – TPB (2,9 %), a DOP kao vezivo, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>													
	1. Dan mjerenja					2. Dan mjerenja							
	1 mjerjenje s poliranjem		2 mjerjenje s poliranjem		1 mjerjenje bez poliranja	1 mjerjenje s poliranjem		2 mjerjenje s poliranjem		3 mjerjenje s poliranjem		1 mjerjenje bez poliranja	2 mjerjenje bez poliranja
	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
<b>pAC</b>													
<b>5,5</b>	211	214	202	205	198	139	143	143	147	124	127	141	151
<b>4,9</b>	197	199	189	192	191	147	150	152	153	134	137	144	147
<b>4,3</b>	209	210	205	205	209	163	165	160	160	154	155	159	155
<b>3,7</b>	230	227	230	228	222	185	184	181	180	175	175	176	177
<b>3,1</b>	249	247	250	248	245	206	205	203	202	197	196	200	200
<b>2,5</b>	272	270	272	270	265	228	227	225	222	220	219	223	224
<b>Nagib</b>	23,0	21,0	26,6	24,6	24,3	30,7	28,8	27,8	25,8	32,9	31,3	28,3	26,0
<b>Faktor regresije</b>	0,8314	0,7968	0,8750	0,8545	0,9100	0,9809	0,9763	0,9619	0,9487	0,9887	0,9874	0,9552	0,8896

Tablica 19. Rezultati mjerenja za elektrodu 17 u kojoj je kao IAC korišten AC – TPB (5,0 %), a DOP kao vezivo, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>										
	1. Dan mjerenja			2. Dan mjerenja						
	1 mjerjenje s poliranjem	2 mjerjenje s poliranjem	1 mjerjenje bez poliranja	1 mjerjenje s poliranjem	2 mjerjenje s poliranjem	3 mjerjenje s poliranjem		1 mjerjenje bez poliranja	2 mjerjenje bez poliranja	
	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
<b>pAC</b>										
<b>5,5</b>	213	202	191	111	135	138	142	151	144	
<b>4,9</b>	206	210	202	119	138	148	151	154	148	
<b>4,3</b>	221	213	203	130	144	156	157	163	161	
<b>3,7</b>	236	234	221	158	170	177	176	185	176	
<b>3,1</b>	260	254	240	183	192	204	204	207	205	
<b>2,5</b>	284	275	263	210	219	227	226	231	232	
<b>Nagib</b>	25,3	24,7	23,4	34,0	29,0	30,2	28,5	27,7	29,8	
<b>Faktor regresije</b>	0,8923	0,9397	0,9336	0,9591	0,9217	0,9558	0,9415	0,9380	0,9341	

Membrane 13 – 17 sadrže grafit, DOP vezivo i različite udjele ionsko – asocijacijskog kompleksa AC – TPB, a ostvareni nagibi kreću se u intervalu od 18,6 do 34,0 mV. Najlošije odzivne karakteristike pokazala je membrana 13 koja sadrži najmanji udio IAC dok bolje odzivne karakteristike pokazuju membrane s većim udjelom IAC – a.

Membrana 18 u čijem je sastavu grafit, DBP i 0,3 % AC – TPB (Tablica 20.) pokazuje znatno bolje odzivne karakteristike od membrane 13. S ciljem poboljšanja odzivnih karakteristika membrane 13, pripravljene su 3 membrane u koje su dodani ionski aditivi. Membrani 19 dodano je 0,1 % soli NaTPB, membrani 20 0,1 % TBA TPB, a membrani 21 0,3 % NaTPB. Dodatkom soli ne uočava se znatna promjena nagiba krivulje umjeravanja.

Membrani 22, u čijem je sastavu grafit, DOP vezivo i IAC od 1,5 % dodana je sol NaTPB što je dovelo do povećanja osjetljivosti elektrode. Prvim mjerenjem, nakon poliranja, ostvaren je nagib od 43,8 mV, a nakon 24 sata trećim mjerenjem s poliranjem postignut je nagib od 56,9 mV. Međutim, ta elektroda pokazuje selektivnost u vrlo uskom linearnom dinamičkom području. Testiranjem membrane 23 i usporedbom s rezultatima membrane 22 istog kvalitativnog i kvantitativnog sastava, uočena su značajna odstupanja rezultata što jasno ukazuje na neponovljivost dobivenih rezultata.

Ispitivana membrana 24, u čijem je sastavu grafit i 5,0 % ionsko – asocijacijskog kompleksa AC – TPB, ali s BDP – om kao vezivom pokazuje znatno veću osjetljivost od membrane 17.

Membrane u čijem je sastavu ionsko – asocijacijski kompleks AC – TPB pokazale su lošije odzivne karakteristike od membrana koje u svom sastavu sadrže ionsko – asocijacijski kompleks AC – PTA.

Tablica 20. Rezultati mjerenja za elektrodu 18 u kojoj je kao IAC korišten AC – TPB (0,3 %), a DBP kao vezivo, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

	<i>E / mV</i>										
	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
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
<b>5,5</b>	183	166	162	170	101	106	103	111	96	103	108
<b>4,9</b>	190	173	172	166	113	114	120	120	110	116	122
<b>4,3</b>	206	192	188	187	133	132	137	136	127	135	139
<b>3,7</b>	230	217	211	209	159	158	160	159	155	161	167
<b>3,1</b>	259	248	240	237	190	189	190	189	186	191	195
<b>2,5</b>	285	273	265	263	217	216	213	212	213	217	220
<b>Nagib</b>	35,3	37,4	35,3	33,3	39,9	38,1	37,3	35,0	40,0	39,1	38,4
<b>Faktor regresije</b>	0,9649	0,9699	0,9737	0,9367	0,9811	0,9689	0,9887	0,9718	0,9803	0,9833	0,9846



Tablica 21. Rezultati mjerenja za elektrodu 19 u kojoj je kao IAC korišten AC – TPB (0,3 %), DOP kao vezivo i sol NaTPB (0,1 %), s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>									
	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
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
<b>5,5</b>	152	163	188	186	188	153	84	99	107
<b>4,9</b>	190	197	201	206	188	159	107	118	115
<b>4,3</b>	189	192	197	202	195	160	104	114	115
<b>3,7</b>	210	209	214	218	199	168	114	123	130
<b>3,1</b>	234	233	236	239	225	194	144	153	159
<b>2,5</b>	256	255	274	256	245	215	173	177	180
<b>Nagib</b>	32,0	27,9	26,3	22,1	19,0	20,1	27,0	24,0	24,4
<b>Faktor regresije</b>	0,9576	0,9336	0,8526	0,9335	0,8474	0,8593	0,8911	0,8754	0,8901

Tablica 22. Rezultati mjerenja za elektrodu 20 u kojoj je kao IAC korišten AC – TPB (0,3 %), DOP kao vezivo i sol TBA TPB (0,1 %), s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>											
	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
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
<b>5,5</b>	169	166	162	139	142	84	88	96	82	90	97
<b>4,9</b>	173	171	158	144	145	93	96	95	82	94	100
<b>4,3</b>	189	186	165	153	151	107	107	107	93	104	112
<b>3,7</b>	207	204	178	168	165	121	120	124	108	119	127
<b>3,1</b>	222	220	200	187	183	139	137	146	130	139	147
<b>2,5</b>	230	229	219	203	200	156	155	162	148	157	161
<b>Nagib</b>	22,4	22,9	20,2	22,1	19,9	24,4	22,4	23,8	23,3	23,1	22,7
<b>Faktor regresije</b>	0,9778	0,9813	0,8684	0,9625	0,9344	0,9893	0,9797	0,9375	0,9341	0,9561	0,9645

Tablica 23. Rezultati mjerenja za elektrodu 21 u kojoj je kao IAC korišten AC – TPB (0,3 %), DOP kao vezivo i sol NaTPB (0,3 %), s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>											
	1. Dan mjerenja				2. Dan mjerenja						
	1 mjerenje s poliranje	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	
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s
<b>6,6</b>	259	210	206	210	181	218	209	252	246	279	275
<b>4,9</b>	258	221	221	217	194	224	212	253	265	274	279
<b>4,3</b>	260	217	216	225	216	237	234	267	285	282	284
<b>3,7</b>	270	222	221	230	230	261	267	295	294	277	280
<b>3,1</b>	293	250	249	253	253	270	279	303	303	289	291
<b>2,5</b>	304	267	264	273	268	283	298	309	307	301	300
<b>Nagib</b>	16,2	18,0	18,0	20,4	29,8	23,2	32,3	22,0	20,4	7,1	7,5
<b>Faktor regresije</b>	0,8452	0,8204	0,8377	0,9210	0,9952	0,9762	0,9665	0,9346	0,9368	0,6542	0,8328

Tablica 24. Rezultati mjerenja za elektrodu 22 u kojoj je kao IAC korišten AC – TPB (1,5 %), DOP kao vezivo i sol NaTPB (0,4 %), s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>										
	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
pAC	Nakon 60 s	Nakon 180 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	12	39	117	113	102	83	55	-34	69	79
4,9	64	72	130	127	103	105	82	-17	83	86
4,3	78	83	135	116	113	114	78	-15	86	74
3,7	104	109	156	135	128	128	101	11	105	102
3,1	122	129	174	156	149	148	124	64	132	130
2,5	156	164	199	180	169	169	151	151	161	161
Nagib	43,8	39,1	26,8	21,0	23,2	27,3	30,0	56,9	29,8	27,1
Faktor regresije	0,9691	0,9840	0,9620	0,8351	0,9333	0,9859	0,9424	0,8340	0,9330	0,8048

Tablica 25. Rezultati mjerenja za elektrodu 23 u kojoj je kao IAC korišten AC – TPB (1,6 %), DOP kao i vezivo i sol NaTPB (0,4 %), s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>										
	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
pAC	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
5,5	180	97	105	124	112	127	132	98	106	106
4,9	177	90	101	136	138	128	131	101	105	120
4,3	186	110	114	146	144	142	141	110	121	126
3,7	201	121	133	165	165	164	164	132	143	146
3,1	225	160	158	190	190	192	190	165	174	176
2,5	230	164	173	178	176	177	179	160	163	162
Nagib	19,5	26,5	25,2	21,5	23,7	22,1	20,7	25,0	24,5	22,3
Faktor regresije	0,9015	0,8858	0,9201	0,8959	0,8776	0,8506	0,8515	0,8994	0,8766	0,8776

Tablica 26. Rezultati mjerenja za elektrodu 24 u kojoj je kao IAC korišten AC – TPB (5,0 %), a DBP kao vezivo, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>									
	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	
pAC	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	164	156	147	98	94	89	92	92	
4,9	166	160	151	106	100	95	98	98	
4,3	178	173	165	118	113	109	112	112	
3,7	205	201	192	146	141	136	140	139	
3,1	237	233	224	179	175	171	171	172	
2,5	265	261	252	207	204	200	200	200	
Nagib	35,5	36,8	36,7	37,7	38,2	38,6	37,5	37,6	
Faktor regresije	0,9309	0,9425	0,9451	0,9515	0,9459	0,9470	0,9523	0,9506	

Tablica 27. Rezultati mjerenja za elektrodu 25 u kojoj je kao IAC korišten AC – PMA (0,3 %), a DBP kao vezivo, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>													
	1. Dan mjerenja					2. Dan mjerenja							
	1 mjerjenje s poliranjem		2 mjerjenje s poliranjem		1 mjerjenje bez poliranja	1 mjerjenje s poliranjem		2 mjerjenje s poliranjem	3 mjerjenje s poliranjem		1 mjerjenje bez poliranja		2 mjerjenje bez poliranja
pAC	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s
5,5	225	222	214	211	216	237	231	243	223	212	210	202	199
4,9	239	240	216	217	220	239	238	242	222	220	213	213	207
4,3	254	254	225	225	227	245	244	248	238	236	232	231	227
3,7	276	274	242	241	243	263	260	264	261	258	256	255	251
3,1	298	296	263	262	266	282	279	287	283	280	257	261	277
2,5	305	307	283	282	288	298	296	305	300	298	289	289	295
Nagib	28,5	29,1	25,1	24,1	24,5	21,5	22,1	22,0	28,1	30,1	26,2	28,7	34,0
Faktor regresije	0,9859	0,9942	0,9255	0,9517	0,9279	0,9327	0,9570	0,8964	0,9512	0,9829	0,9447	0,9799	0,9827

Tablica 28. Rezultati mjerenja za elektrodu 26 u kojoj je kao IAC korišten AC – PMA (1,5 %), a DBP kao vezivo, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>									
	1. Dan mjerenja			2. Dan mjerenja					
	1 mjerjenje s poliranjem	2 mjerjenje s poliranjem	1 mjerjenje bez poliranja	1 mjerjenje s poliranjem		2 mjerjenje s poliranjem	3 mjerjenje s poliranjem	1 mjerjenje bez poliranja	2 mjerjenje bez poliranja
pAC	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	293	278	283	300	291	305	310	315	313
4,9	313	294	300	300	297	305	312	314	314
4,3	326	312	311	313	313	311	315	320	320
3,7	345	330	335	322	320	323	322	331	333
3,1	370	341	356	346	344	346	338	347	351
2,5	387	371	377	359	358	358	353	362	365
Nagib	31,4	29,7	31,5	21,0	23,0	19,0	14,3	16,4	18,3
Faktor regresije	0,9937	0,9863	0,9897	0,9355	0,9695	0,9037	0,8830	0,9037	0,9250

Tablica 29. Rezultati mjerenja za elektrodu 27 u kojoj je kao IAC korišten AC – PMA (5,0 %), a DBP kao vezivo, s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>										
	1. Dan mjerenja				2. Dan mjerenja					
	1 mjerjenje s poliranjem		2 mjerjenje s poliranjem	1 mjerjenje bez poliranja	1 mjerjenje s poliranjem	2 mjerjenje s poliranja	3 mjerjenje s poliranjem	1 mjerjenje bez poliranja		2 mjerjenje bez poliranja
pAC	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s
5,5	309	314	316	370	328	312	325	312	316	305
4,9	315	320	312	379	324	306	317	315	316	310
4,3	282	285	297	372	312	287	309	309	307	306
3,7	282	282	306	377	321	295	310	313	312	317
3,1	308	310	322	401	329	317	328	331	329	338
2,5	336	338	348	423	350	343	346	350	349	359
Nagib	5,4	4,1	9,5	16,0	6,4	9,3	6,6	11,5	10,0	17,4
Faktor regresije	0,0866	0,0472	0,3691	0,7432	0,3193	0,2870	0,2883	0,6622	0,5318	0,8142

Membrane 25 – 27 koje sadrže grafit, DBP vezivo i različite udjele ionsko – asocijacijskog kompleksa AC – PMA, ostvarile su nagibe krivulja umjeravanja u intervalu od 4,1 do 34,0 mV. Najveću osjetljivost prilikom provedbe mjerenje pokazala je membrana 25 koja u svom sastavu sadrži najmanji udio IAC (0,3 %) dok membrana s najvećim udjelom IAC (5,0 %) pokazuje najlošije odzivne karakteristike.

Ispitivana membrana 28 s udjelom IAC od 1,5 % uz dodatak NaTPB soli ostvaruje znatno veće nagibe u odnosu na membranu 26 koja se od membrane 28 razlikuje u tome što u svom sastavu ne sadrži ionski aditiv. Nakon pripreme paste, prvim mjerenje uz prethodno poliranje ostvaruje se nagib od 40,8 mV dok se prvim mjerenjem bez poliranja postiže nagib od 41,6 mV.

Membrana 29 s udjelom IAC od 5,0 % uz dodatak soli NaTPB pokazuje nešto bolje odzivne karakteristike u odnosu na membranu 27 (koja se od spomenute membrane također razlikuje u tome što ne sadrži ionski aditiv), ali izmjereni nagibi nisu dali optimistične rezultate za daljnje eventualne modifikacije.

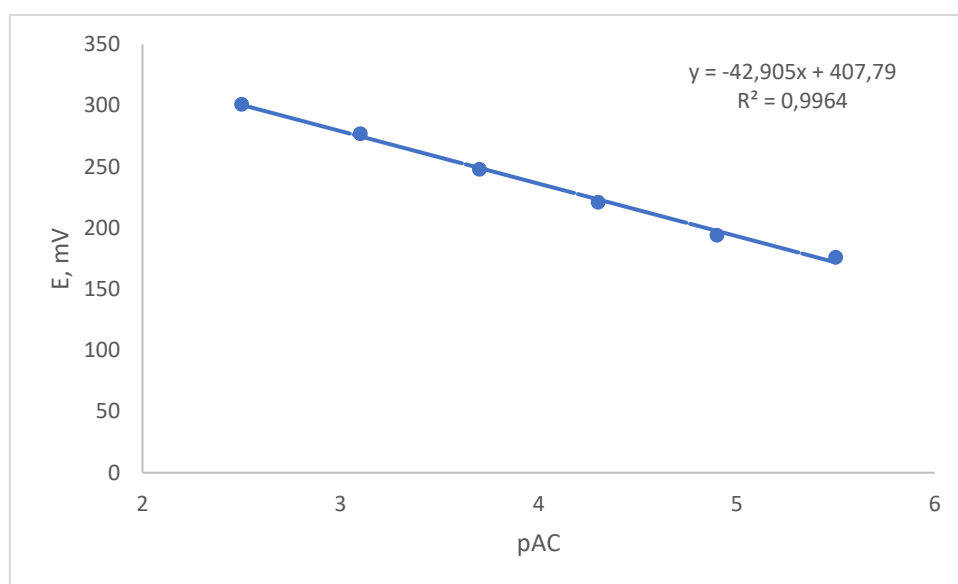
Tablica 30. Rezultati mjerenja za elektrodu 28 u kojoj je kao IAC korišten AC – PMA (1,5 %), DBP kao vezivo i sol NaTPB (0,4 %), s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>								
	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
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
<b>5,5</b>	206	190	178	181	190	189	184	192
<b>4,9</b>	220	198	184	194	199	197	205	196
<b>4,3</b>	238	216	203	215	216	217	224	220
<b>3,7</b>	264	243	233	241	235	244	248	249
<b>3,1</b>	295	276	267	268	259	271	274	277
<b>2,5</b>	327	295	297	278	280	293	294	294
<b>Nagib</b>	40,8	37,4	41,6	34,9	30,9	36,6	37,2	37,2
<b>Faktor regresije</b>	0,9771	0,9710	0,9604	0,9854	0,9827	0,9795	0,9978	0,9726

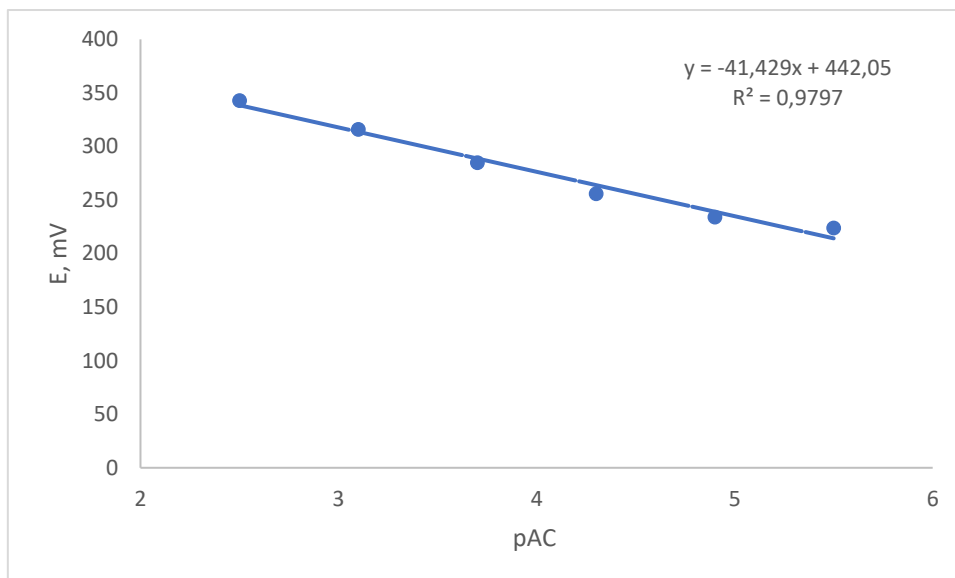
Tablica 31. Rezultati mjerenja za elektrodu 29 u kojoj je kao IAC korišten AC – PMA (5,0 %), DBP kao vezivo i sol NATPB (0,4 %), s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<i>E / mV</i>									
	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
<b>pAC</b>	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 180 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s	Nakon 60 s
<b>5,5</b>	210	215	221	209	148	147	158	181	168
<b>4,9</b>	215	217	217	210	156	157	164	176	167
<b>4,3</b>	215	216	217	208	164	166	163	176	169
<b>3,7</b>	221	234	224	215	181	171	168	177	173
<b>3,1</b>	251	256	255	248	199	171	176	185	180
<b>2,5</b>	283	285	285	285	219	184	190	192	188
<b>Nagib</b>	22,8	23,1	21,0	23,9	23,9	11,0	9,6	4	6,8
<b>Faktor regresije</b>	0,7911	0,8403	0,7214	0,7326	0,9663	0,9423	0,8629	0,4852	0,8521

Sljedeći grafovi prikazuju ovisnost promjene potencijala elektroda o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina za membrane koje su pokazale najbolje odzivne karakteristike. Membrana 7 pokazala je dobre odzivne karakteristike (54,9 % grafita, 44,8 % veziva i 0,3 % IAC), a zatim ju slijedi membrana 9 (53,2 % grafita, 43,7 % veziva i 3,1 % IAC). Dodana sol, NaTPB, izazvala je poboljšanje odzivnih karakteristike membrane 28 (54,0 % grafita, 44,1 % veziva, 1,5 % IAC i 0,4 % soli).



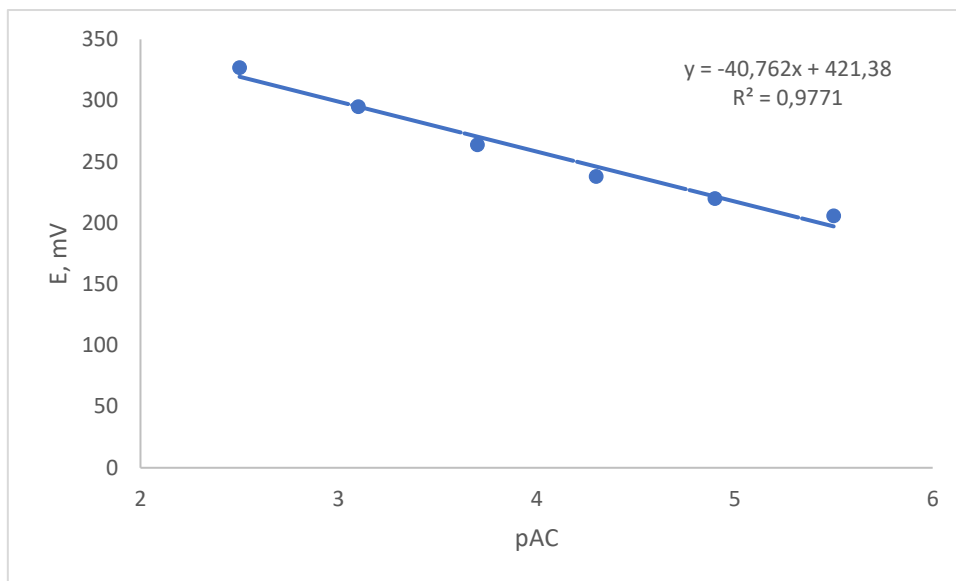
Slika 15. Ovisnost promjene potencijala za elektrodu 7 o negativnom logaritmu koncentracija radnih otopina acebutolola za mjerenje provedeno nakon pripreme paste uz poliranje površine elektrode



Slika 16. Ovisnost promjene potencijala za elektrodu 9 o negativnom logaritmu koncentracija radnih otopina acebutolola za mjerenje provedeno 48 h nakon pripreme paste uz poliranje površine elektrode

U sastavu elektroda 7 i 9 nalazi se grafitni prah, DBP vezivo i isti ionsko – asocijacijski kompleksa, AC – PTA, ali samo u različitom masenom udjelu. Naime, elektroda sa manjim masenim udjelom ionsko – asocijacijskog kompleksa (0,3%), elektroda 7, pokazuju promjenu potencijala od 34,6 mV do 42,9 mV dok elektroda s većim udjelom ionsko – asocijacijskog kompleksa (3,1%), elektroda 9, pokazuje promjenu potencijala od 37,6 mV do 41,9 mV. Manja promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi uočava se kod elektrode 9 koja ujedno pokazuje i stabilniji odziv.

Elektrode 7 i 9 predstavljaju jedne od najboljih elektroda koje su ispitivane u ovom diplomskom radu za određivanje acebutolola. Prema literaturnim podacima<sup>16</sup>, autori su dizajnirali sličnu elektrodu za određivanje karvedilola koja ostvaruje sljedeće odzivne karakteristike: a) promjenu potencijala po koncentracijskoj dekadi 54,7 mV; b) područje linearnosti od  $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  do  $6,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; c) radno pH područje od 4,5 do 7; d) prosječno vrijeme potrebno da elektroda od ugljikove paste postigne potencijal manje od 9 s. Uspoređujući elektrode 7 i 9 s navedenim literaturnim podacima<sup>[16]</sup> može se uočiti da navedene elektrode ostvaruju manje nagibe (42,9 mV i 41,9 mV) prilikom određivanja acebutolola. Ispitivane elektrode pokazuju više područje linearnosti i potrebno im je dulje vrijeme za uspostavljanje stabilnog potencijala.



Slika 17. Ovisnost promjene potencijala za elektrodu 28 o negativnom logaritmu koncentracija radnih otopina acebutolola za mjerenje provedeno neposredno nakon pripreme paste uz poliranje površine elektrode

U ovom radu dodatak ionskih aditiva s ciljem poboljšanja osjetljivosti elektroda nije doveo do uočljivih promjena, osim kod elektrode 28. Naime, elektroda 26 koja u svom sastavu sadrži grafitni prah, DBP vezivo i istu količinu ionsko – asocijacijskog kompleksa kao i elektroda 28 pokazuje promjenu potencijala od 14,3 mV do 31,5 mV, a elektroda 28 koja u svom sastavu uz komponente elektrode 26 sadrži i 0,4% ionskog aditiva, NaTPB pokazuje promjenu potencijala od 30,9 mV do 41,6 mV.

Uspoređujući dobivene rezultate s literaturno pronađenim podacima<sup>15</sup> može se zaključiti da pripremljene elektrode na bazi ugljikove paste pokazuju znatno slabiju osjetljivost prema acebutololu. Naime, autori su pripremili PVC senzore s ionsko – asocijacijskom kompleksom AC – TPB i AC – PM koji pokazuju znatno bolje odzivne karakteristike prema acebutololu od senzora na bazi ugljikove paste u gotovo istom koncentracijskom području. Mjerenja su također provedena pri manjim razlikama u pH vrijednost (literaturno pH = 4, a provedba eksperimenta vršena je pri pH = 4,5), ali senzori na bazi ugljikove paste testirani u ovom radu pokazuju nešto dulje vrijeme odziva, manju stabilnost i slabu ponovljivost. Senzori s PVC membranom nude jednostavan i selektivan rad prilikom detekcije acebutolola, ali postoji mogućnost poboljšanja odzivnih karakteristika elektroda na bazi ugljikove paste odgovarajućim modifikacijama.

Nadalje, uspoređujući dobivene rezultate s literaturnim podacima<sup>14</sup> može se uočiti da pripremljene i ispitivane elektrode pokazuju lošije odzivne karakteristike. Autori su pripremili sličnu elektrodu te su odzivne karakteristike tako pripremljene elektrode: a) promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi 57,1 mV; b) koncentracijsko područje  $1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; c) granica detekcije  $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ; d) vrijeme odziva 15 s; e) radno pH područje od 2 do 7; f) vrijeme života – 25 dana. Dakle, ispitivane elektrode ostvaruju manje nagibe, ispitivane su u užem koncentracijskom području ( $3,16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} - 3,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), imaju granicu detekcije prvi višim vrijednostima koncentracije acebutolola, nešto dulje vrijeme uspostavljanja stabilnog potencijala (60 s), kraći životni vijek te radno pH područje od 4,5. Iako su autori uspjeli publicirati izvrsne odzivne karakteristike elektrode u ovom radu nije postignut željeni nagib.



## **4. ZAKLJUČAK**

Najbolje odzivne karakteristike većine elektroda postignute su prilikom primjene DBP veziva, a stabilan potencijal kod većine elektroda postignut je nakon prve minute.

Nemodificirana elektroda od ugljikove paste pokazuje najlošije odzivne karakteristike, a pripremljena je samo od grafita i tekućine za lijepljenje.

Najveću osjetljivost pokazala je elektroda 7 s udjelima od: 54,9% grafita, 44,8% DBP veziva i 0,3% ionsko – asocijacijskog kompleksa AC -PTA. Najbolji ostvareni nagib iznosi 42,9 mV s faktorom regresije 0,9964.

Dodatkom ionskih aditiva nisu uočena poboljšanja nagiba kod većine elektroda, osim kod elektrode 28 s udjelima od: 54,0% grafita, 44,1% DBP veziva, 1,5% ionsko – asocijacijskog kompleksa AC – PMA i 0,4 % soli NaTPB. Najbolji ostvareni nagib iznosi 40,8 mV s faktorom regresije od 0,9771.

Daljnja istraživanja pasti na bazi ugljika za određivanje acebutolola trebala bi ići u smjeru istraživanja mogućnosti primjene novih oblika ugljikovih materijala (nanomaterijali) kao i mogućnosti primjene ionskih kapljevina kao veziva.

## **5. LITERATURA**

1. *T. Z. Jurjević, N. Jurjević, S. M. Rončević, Ž. R. Miculinić, L. Zaputović*, Beta – blokatori: lijekovi koji produžuju preživljenje, *Medicus* **25** (2016) 145 – 152
2. *M. Ogrodowczyk, K. Dettlaff, P. Kachlicki, B. Marciniak*, Identification of Radiodegradation Products of Acebutolol and Alprenolol by HPLC/MS/MS, *J AOAC Int* **98** (2015) 46 – 50, doi: 10.5740/jaoacint.14-096
3. *B. N. Singh, W. R. Thoden, A. Ward*, Acebutolol. A Review of its Pharmacological Properties and Therapeutic Efficacy in Hypertension, Angina Pectoris and Arrhythmia, *Drugs* **29** (1985) 532 – 569, doi: 10.2165/00003495-198529060-00003
4. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acebutolol>, (8.7.2022.)
5. *I. Piljac*, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Zagreb, 2010., str. 89 – 237
6. *G. Dimeski, T. Badrick, A. S. John*, Ion Selective Electrodes (ISEs) and interferences – A review, *Clin Chim Acta* **411** (2010) 309 – 317, doi: 10.1016/j.cca.2009.12.005.
7. URL: [https://www.periodni.com/enig/potencijometrijski\\_senzori.html](https://www.periodni.com/enig/potencijometrijski_senzori.html), (1.7.2022.)
8. URL: <https://www.academia.edu/9645946/Potencijometrija>, (1.7.2022.)
9. URL: <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=ion+selektivne+elektrode>, (1.7.2022.)
10. *D. A. Skoog, D. H. West, F. J. Holler*, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999., str. 400
11. *S. A. Blum, F. Zahrebelnei, N. Nagata, V. Zucolotto, L. H. C. Mattoso, C. A. Pessoa, J. R. Garcia, K. Wohnrath*, Experimental Design to Enhance Dopamine Electrochemical Detection Using Carbon Paste Electrodes, *BrJAC* **8** (2021) 178 – 197, doi: 10.30744/brjac.2179-3425.AR-31-2021
12. *I. Švancara, K. Kalcher, A. Walcarius, K. Vytras*, Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes, CRP Press; 1 st Edition (2012), p.p. 1 – 106
13. *I. Švancara, K. Vytras, K. Kalcher, A. Walcarius, J. Wang*, Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50 – Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis, *Electroanalysis* **21** (2009) 7 – 28, doi: 10.1002/elan.200804340
14. *T. Krolo*, Potencijometrijsko određivanje bioloških aktivnih spojeva s elektrodama na bazi ugljikove paste – pregledni rad, Završni rad, KTF Split, (2020)

15. *N. A. Alarfaj, M. F. El – Tohamy*, Construction and Validation of New Electrochemical Carbon Nanotubes Sensors for Determination of Acebutolol Hydrochloride in Pharmaceuticals and Biological Fluids, *JCCS* **61** (2014) 910 – 920, doi: 10.1002/jccs.201300552
16. *G. A. Mostafa, M. M. Hefnawy, A. Al – Majed*, PVC Membrane Sensors for Potentiometric Determination of Acebutolol, *Sensors* **7** (2007) 3272 – 3286, doi: 10.3390/s7123272
17. *A. Soleymanpour, M. Ghasemian*, Chemically modified carbon paste sensor for the potentiometric determination of carvedilol in pharmaceutical and biological media, *Measurement* **59** (2015) 2 – 29, doi:10.1016/j.measurement.2014.09.046