

# 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:* **2024-11-26**

*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.**

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 uspomenama 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 mol L <sup>-1</sup> 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 mol L <sup>-1</sup> .....                | 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

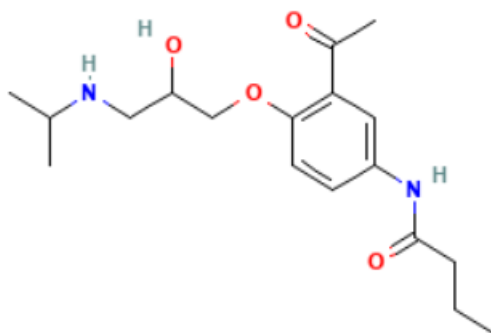
Acebutolol pripada klasi lijekova poznatih kao beta – blokatori. To je kardioselektivni lijek za blokiranje  $\beta$  – adrenoreceptora koji posjeduje djelomični agonist (unutarnji simpatomimetik) i aktivnost stabilizacije membrane. Acebutolol se koristi za liječenje visokog krvnog tlaka i nepravilnog 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

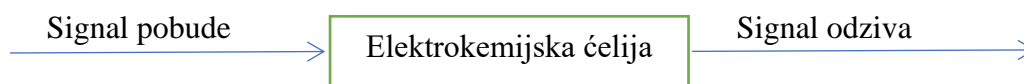
Sve elektroanalitičke metode karakterizira zajedničko obilježje. Prilikom provedbe samog elektrokemijskog postupka uvijek se u ćeliji nalazi radna ili indikatorska elektroda na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija. Odzivni signal, analogna električna veličina, javlja se kao posljedica reakcije. Traženi 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 molekulskih 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

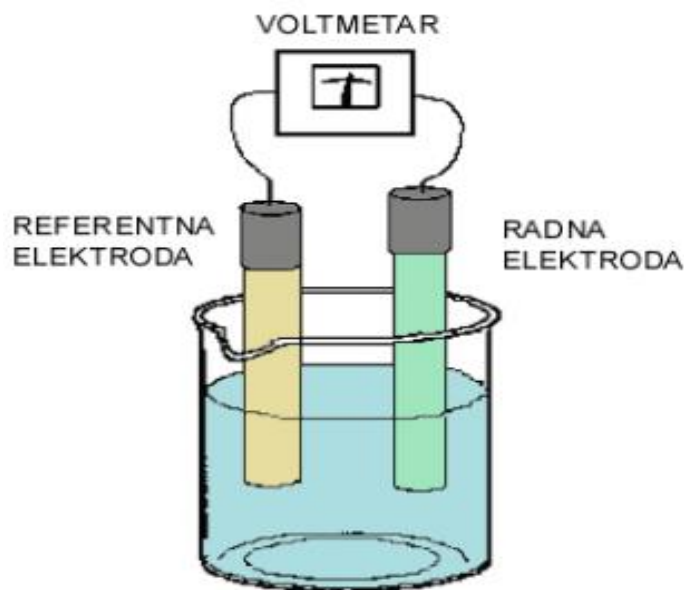
$E_{\text{ref}}$  – potencijal referentne elektrode

$E_{\text{kon}}$  – 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. Čelija 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.

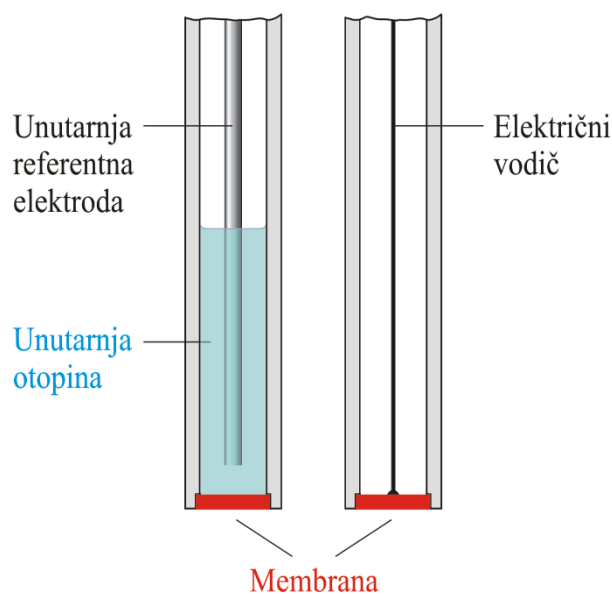
Tablica 1. Metalne (kovinske) elektrode<sup>5</sup>

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

#### 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

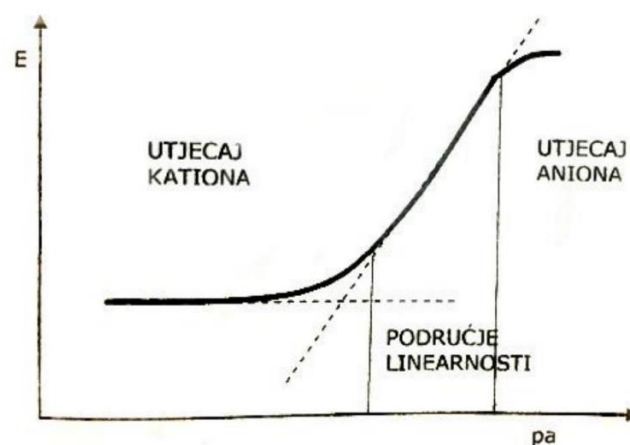
$z_j$  – naboj aktivnih iona

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>

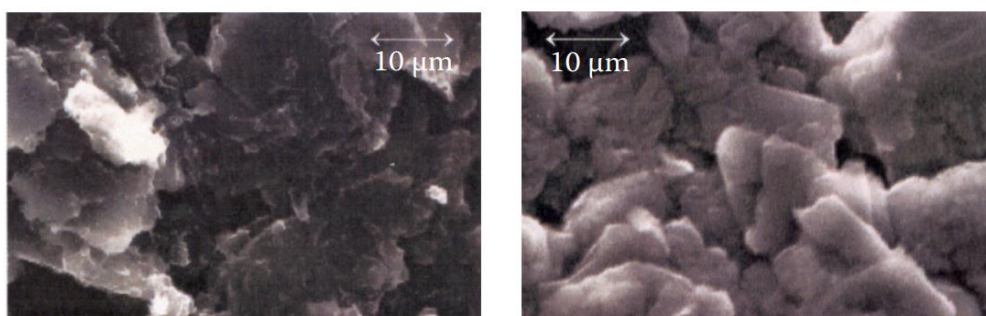
Najčešća klasifikacija elektroda, senzora i detektora na bazi ugljikove paste je na modificirane i nemodificirane CPE.<sup>13</sup> Kod modificiranih ugljikovih pasti binarna smjesa sadrži dodatnu komponentu, obično sam modifikator. Obzirom na karakter modificirajuće tvari CPE se mogu podijeliti na kemijski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

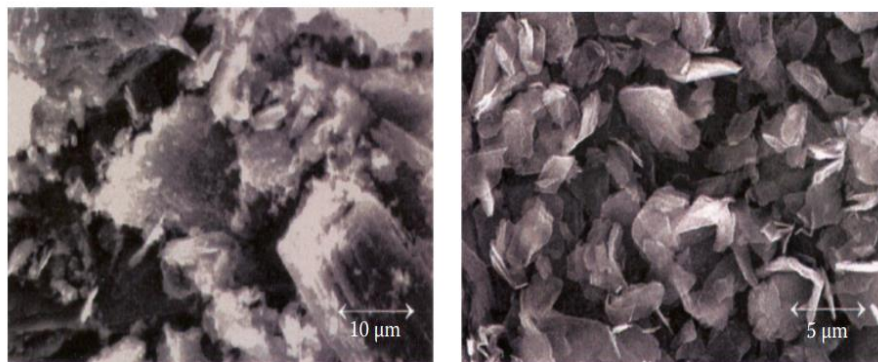
#### 1.7.4. Materijali za pripravu ugljikove paste

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 acetylen crno koji se može dobiti kontroliranim izgaranjem acetilena u inertnoj atmosferi ili kemijskom razgradnjom. Acetylen 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 nosintetiziranih 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)**

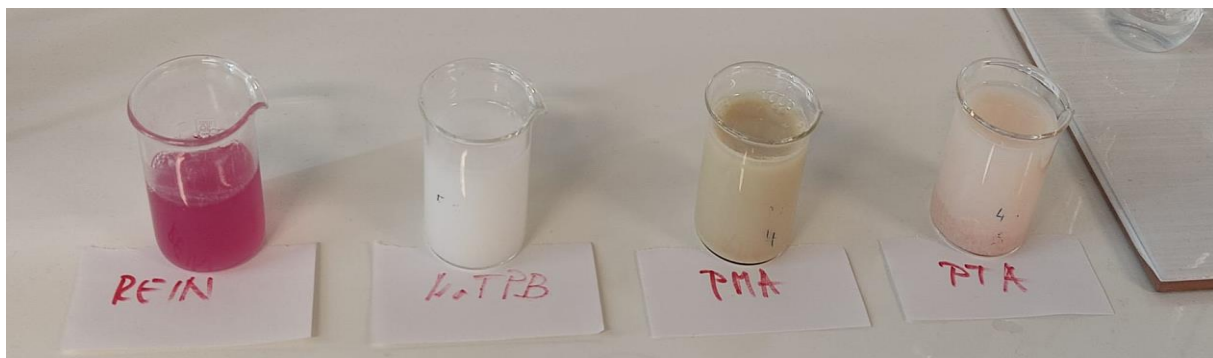
U odmjernoj tikvici od 25 mL otopljeno je 45,2 mg amonijevog reinekata s destiliranom vodom. U otopinu acebutolola postepeno je kapaljkom dodavana otopina amonijevog reinekata uz kontinuirano miješanje. Nastao je ružičasti talog. Na tamnom mjestu, pripremljena suspenzija ostavljena je mirovati sljedeća 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.

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

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

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

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

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:

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

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

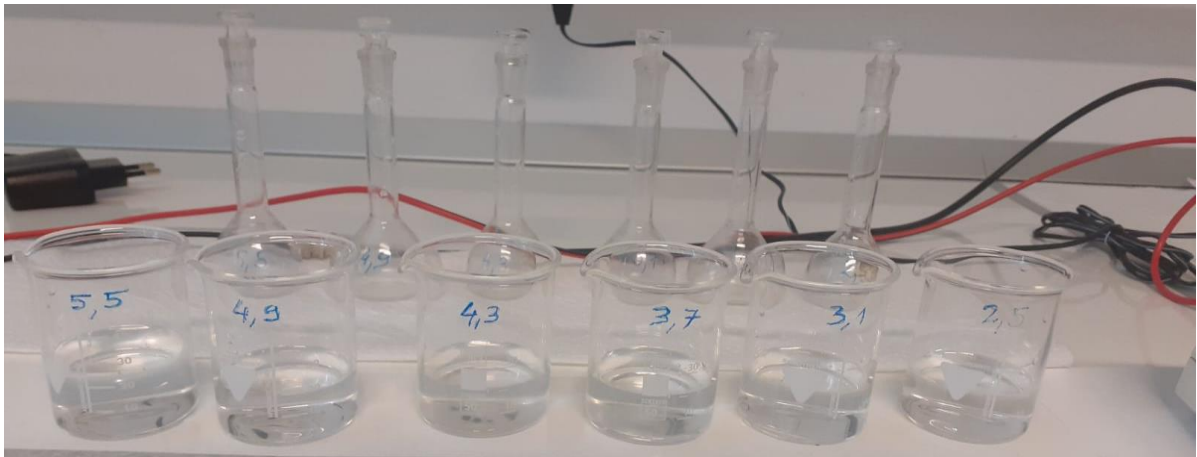
$$V_2 = 25 \text{ mL}$$

$$V_1 = ?$$

$$c_1 * V_1 = c_2 * V_2$$

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

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 kružnim pokretima tučka. Kako bi se dobila pasta što ujednačenijeg sastava miješanje je provođeno nekoliko minuta.



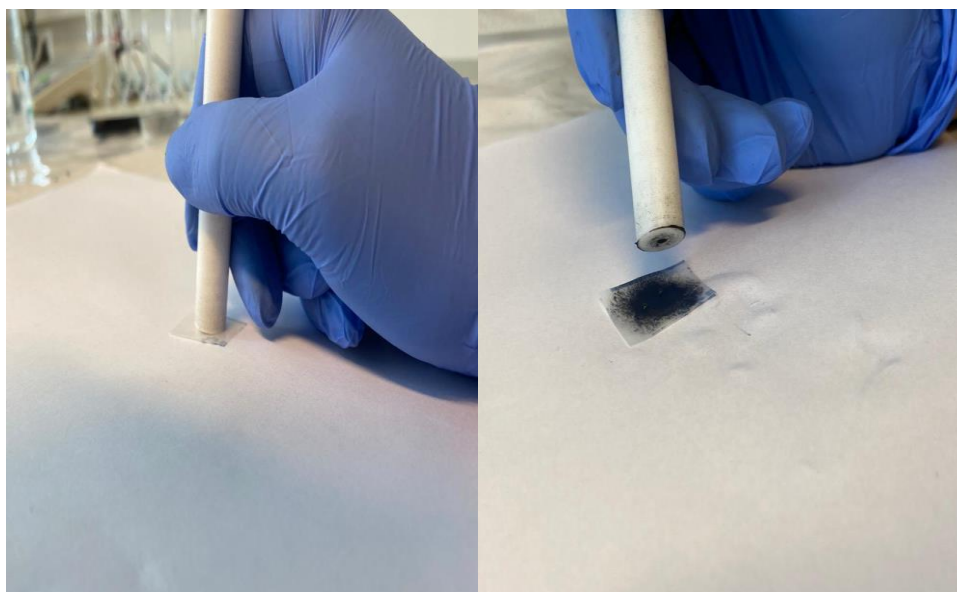
Slika 11. *Homogenizacija paste*

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.

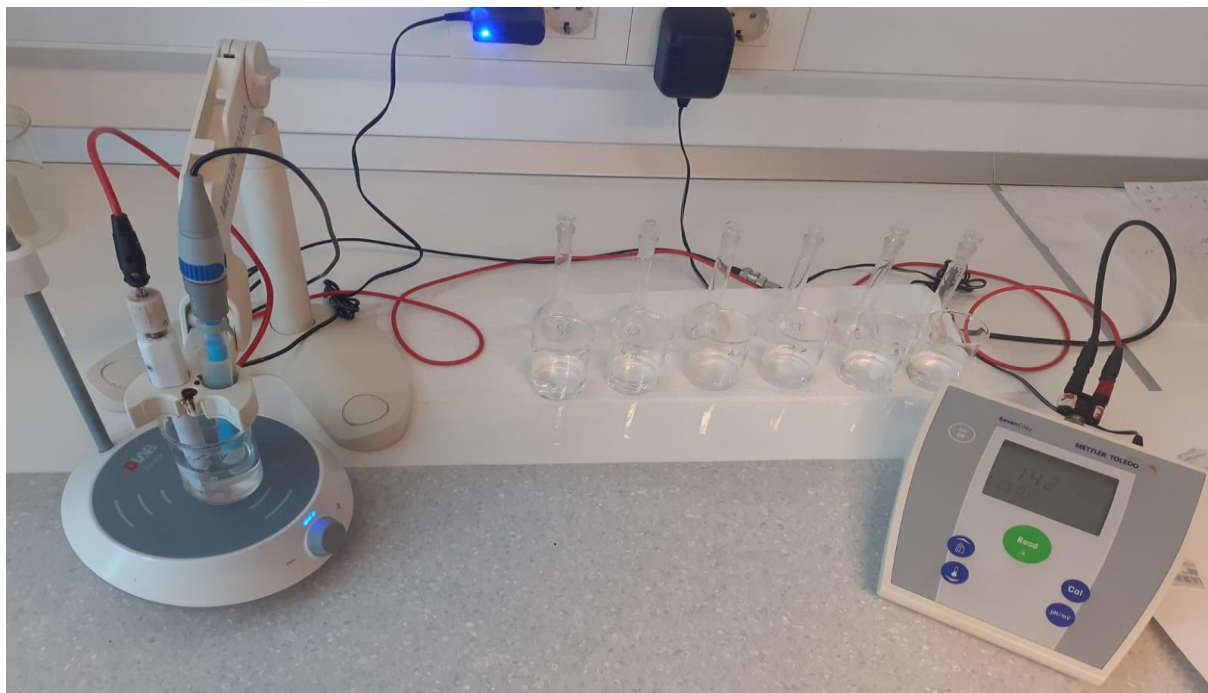
Tablica 2. Prikaz masenih udjela komponenti u pripremljenim membranama

| 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 mjerjenje s poliranjem | 2 mjerjenje s poliranjem | 1 mjerjenje bez poliranja | 1 mjerjenje s poliranjem | 2 mjerjenje s poliranja | 3 mjerjenje s poliranja | 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 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 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 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 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 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 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 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 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 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 |
| pAC              | 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 60 s                | Nakon 60 s                |
| 5,5              | 216                      | 202                      | 205         | 194                       | 160                      | 165         | 157                      | 160         | 140                      | 161                       | 161                       |
| 4,9              | 219                      | 209                      | 208         | 197                       | 161                      | 161         | 155                      | 155         | 148                      | 160                       | 164                       |
| 4,3              | 223                      | 219                      | 221         | 209                       | 178                      | 180         | 169                      | 168         | 166                      | 176                       | 179                       |
| 3,7              | 242                      | 237                      | 232         | 224                       | 198                      | 195         | 191                      | 189         | 186                      | 192                       | 195                       |
| 3,1              | 265                      | 253                      | 251         | 248                       | 222                      | 221         | 216                      | 215         | 211                      | 216                       | 218                       |
| 2,5              | 288                      | 277                      | 276         | 270                       | 245                      | 244         | 239                      | 238         | 237                      | 239                       | 240                       |
| Nagib            | 24,6                     | 25,0                     | 23,6        | 26,1                      | 29,9                     | 28,1        | 29,3                     | 28,1        | 33,0                     | 27,3                      | 27,3                      |
| Faktor regresije | 0,9068                   | 0,9639                   | 0,9402      | 0,9438                    | 0,9546                   | 0,9286      | 0,9308                   | 0,9070      | 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 |
| 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 180 s | Nakon 60 s               | Nakon 180 s | Nakon 60 s                | Nakon 60 s                |
| 5,5              | 211                      | 214         | 202                      | 205         | 198                       | 139                      | 143         | 143                      | 147         | 124                      | 127         | 141                       | 151                       |
| 4,9              | 197                      | 199         | 189                      | 192         | 191                       | 147                      | 150         | 152                      | 153         | 134                      | 137         | 144                       | 147                       |
| 4,3              | 209                      | 210         | 205                      | 205         | 209                       | 163                      | 165         | 160                      | 160         | 154                      | 155         | 159                       | 155                       |
| 3,7              | 230                      | 227         | 230                      | 228         | 222                       | 185                      | 184         | 181                      | 180         | 175                      | 175         | 176                       | 177                       |
| 3,1              | 249                      | 247         | 250                      | 248         | 245                       | 206                      | 205         | 203                      | 202         | 197                      | 196         | 200                       | 200                       |
| 2,5              | 272                      | 270         | 272                      | 270         | 265                       | 228                      | 227         | 225                      | 222         | 220                      | 219         | 223                       | 224                       |
| Nagib            | 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                      |
| Faktor regresije | 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 |
| pAC              | 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                |
| 5,5              | 213                      | 202                      | 191                       | 111                      | 135                      | 138                      | 142         | 151                       | 144                       |
| 4,9              | 206                      | 210                      | 202                       | 119                      | 138                      | 148                      | 151         | 154                       | 148                       |
| 4,3              | 221                      | 213                      | 203                       | 130                      | 144                      | 156                      | 157         | 163                       | 161                       |
| 3,7              | 236                      | 234                      | 221                       | 158                      | 170                      | 177                      | 176         | 185                       | 176                       |
| 3,1              | 260                      | 254                      | 240                       | 183                      | 192                      | 204                      | 204         | 207                       | 205                       |
| 2,5              | 284                      | 275                      | 263                       | 210                      | 219                      | 227                      | 226         | 231                       | 232                       |
| Nagib            | 25,3                     | 24,7                     | 23,4                      | 34,0                     | 29,0                     | 30,2                     | 28,5        | 27,7                      | 29,8                      |
| Faktor regresije | 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 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 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                | 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.

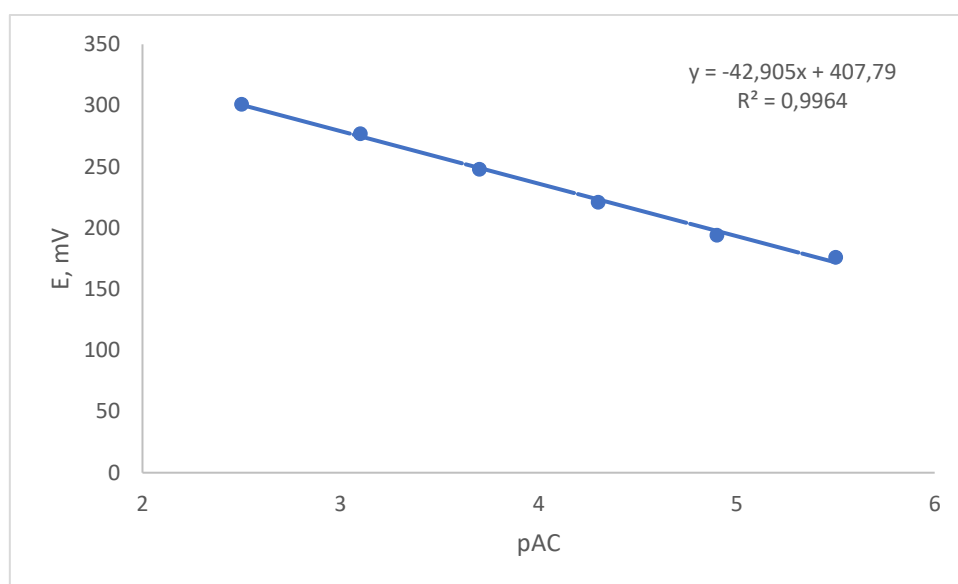
Tablica 30. Rezultati mjerenja za elektrodu 28 u kojoj je kao IAC korišten AC – PMA (1,5 %), DBP kao vezivo i sol NaTPB (0,4 %), s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

| <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                   |

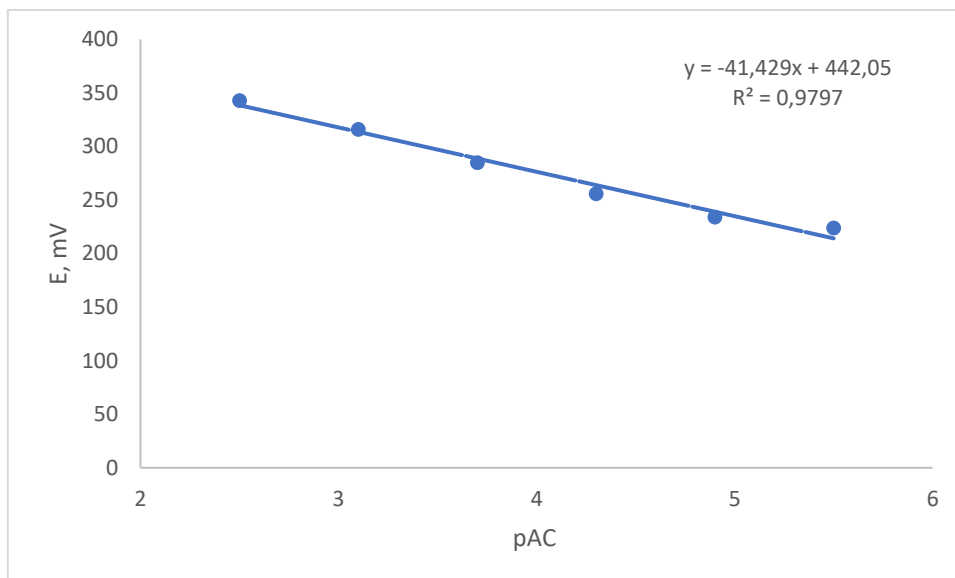
Tablica 31. Rezultati mjerenja za elektrodu 29 u kojoj je kao IAC korišten AC – PMA (5,0 %), DBP kao vezivo i sol NATPB (0,4 %), s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

| <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).



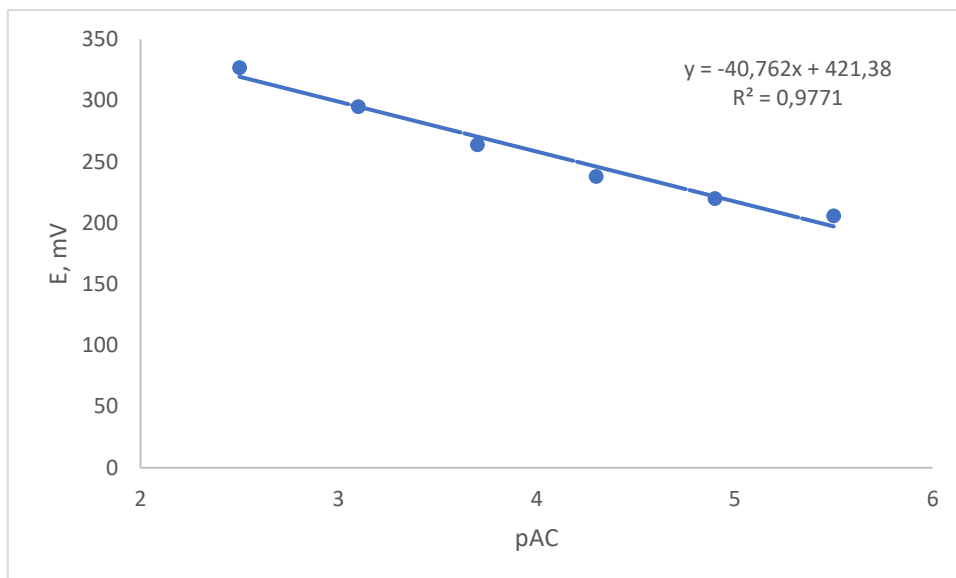
Slika 15. Ovisnost promjene potencijala za elektrodu 7 o negativnom logaritmu koncentracija radnih otopina acebutolola za mjerenje provedeno nakon pripreme paste uz poliranje površine elektrode



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