

# Priprava senzora od ugljikove paste s NPOE kao vezivom i NaTPB kao taložnim reagensom

---

Pašalić, Klara

Master's thesis / Diplomski rad

2021

*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:167:186992>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-23**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PRIPRAVA SENZORA OD UGLJIKOVE PASTE S NPOE KAO  
VEZIVOM I NaTPB KAO TALOŽNIM REAGENSOM**

**DIPLOMSKI RAD**

**KLARA PAŠALIĆ**

**Matični broj: 130**

**Split, listopad 2021.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ ORGANSKE KEMIJE I BIOKEMIJE**

**PRIPRAVA SENZORA OD UGLJIKOVE PASTE S NPOE KAO  
VEZIVOM I NaTPB KAO TALOŽNIM REAGENSOM**

**DIPLOMSKI RAD**

**KLARA PAŠALIĆ**

**Matični broj: 130**

**Split, listopad 2021.**

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

**PREPARATION OF CARBON PASTE SENSOR WITH NPOE**  
**AS BINDER AND NaTPB AS SEDIMENTARY REAGENT**

**GRADUATE THESIS**

**KLARA PAŠALIĆ**

**Parent number: 130**

**Split, october 2021.**

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij Kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada: je prihvaćena na VI. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: prof. dr. sc. Marija Bralić

Neposredni voditelj: Josip Radić, mag. chem

## PRIPRAVA SENZORA OD UGLJIKOVE PASTE S NPDE KAO VEZIVOM I NaTPB KAO TALOŽNIM REAGENSOM

KLARA PAŠALIĆ 130

**Sažetak:** Pripravljena je i opisana ionsko-selektivna elektroda na bazi ugljikove paste za maprotilin hidroklorid (MAP), tetraciklički antidepresiv.

Modificirana CPE temelji se na ugljikovoj pasti i maprotilin tetrafenilboratu (MAPTPB) otopljenim u 2-nitrofenil octileteru (NPOE) kao tekućini za lijepljenje.

Ukupan broj pripremljenih i testiranih membrana s različitim udjelima ugljika, NPOE i IAC-a je 18. Najbolje odzivne karakteristike pokazala je membrana 17 koja sadrži 48,87% grafita, 49,00% NPOE, 2,06% IAC-a i 0,07% NaTPB. Tako modificirana elektroda pokazala je Nernstov nagib od  $-59,14 \pm 1,98$  mV po koncentracijskog dekadi u području linearnosti od  $3,16 \times 10^{-6}$  do  $3,16 \times 10^{-3}$  M. Vrijeme potrebno za uspostavu stabilnog odziva je oko 1 minute. Ovako pripremljeni senzor moguće je primijeniti na određivanje MAP-a u urinu.

**Ključne riječi:** elektroda na bazi ugljikove paste, maprotilin, IAC, 2-nitrofenil octileter

**Rad sadrži:** 65 stranica, 28 slika, 19 tablica, 25 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

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

**Datum obrane:** 27.10.2021.

**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 :**

**Scientific area:** Natural sciences

**Scientific field:** Chemistry

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

**Mentor:** Full professor PhD. Marija Bralić,

**Immediate supervisor:** Josip Radić, MSc

### PREPARATION OF CARBON PASTE SENSOR WITH NPDE AS BINDER AND NaTPB AS SEDIMENTARY REAGENT

KLARA PAŠALIĆ 130

**Abstract:** : An ion-selective electrode based on carbon paste for maprotiline hydrochloride (MAP), a tetracyclic antidepressant, was prepared and described.

The modified CPE is based on carbon paste and maprotiline tetraphenylborate (MAPTPB) dissolved in 2-nitrophenyl octylether (NPOE) as a bonding fluid.

The total number of prepared and tested membranes with different proportions of carbon, NPOE and IAC is 18. The best response characteristics were shown by membrane 17 containing 48.87% graphite, 49.00% NPOE, 2.06% IAC and 0, 07% NaTPB. The electrode thus modified showed a Nernst slope of  $-59.14 \pm 1.98$  mV per concentration decade in the linearity range of  $3.16 \times 10^{-6}$  to  $3.16 \times 10^{-3}$  M. The time required to establish a stable response is about 1 minute. 2-nitrophenyl octylether. The sensor prepared in this way can be used to determine the MAP in urine.

**Keywords:** carbon paste electrode (CPE), maprotiline, IAC, 2-nitrophenyl octylether

**Thesis contains:** 65 pages, 28 figures, 19 table, 25 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Ful prof. PhD Josipa Giljanović

2. Associate Prof. PhD Ante Prkić

3. Ful prof. PhD Marija Bralić

**Defence date:** 27.10.2021.

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

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



*Želim se zahvaliti mentorici prof. dr. sc. Mariji Bralić na pomoći i savjetima prilikom pisanja rada. Također, zahvaljujem Josipu Radiću, mag. chem na savjetima, susretljivosti, razumijevanju, strpljenju i uloženom vremenu prilikom izrade eksperimentalnog dijela diplomskog rada.*

*Hvala kolegama, što su obogatili ovaj dio mog života i put kroz obrazovanje. Posebno hvala kolegici Martini koja mi je bila najveća podrška.*

*Na kraju, najveće hvala mojoj obitelji i dečku na neizmjerne podršci, razumijevanju i nesebičnoj ljubavi, te na tome što su vjerovali u mene i bili oslonac kada je bilo najpotrebnije.*

## **ZADATAK DIPLOMSKOG RADA:**

1. Priprava ionsko-selektivne elektrode na bazi grafita za određivanje maprotilin hidroklorida.
2. Ispitati odzivne karakteristike pripremljenih membrana.

## Sažetak

Pripravljena je i opisana ionsko-selektivna elektroda na bazi ugljikove paste za maprotilin hidroklorid (MAP), tetraciklički antidepresiv.

Modificirana CPE temelji se na ugljikovoj pasti i maprotilin tetrafenilboratu (MAPTPB) otopljenim u 2-nitrofenil octileteru (NPOE) kao tekućini za lijepljenje.

Ukupan broj pripremljenih i testiranih membrana s različitim udjelima ugljika, NPOE i IAC-a je 18. Najbolje odzivne karakteristike pokazala je membrana 17 koja sadrži 48,87% grafita, 49,00% NPOE, 2,06% IAC-a i 0,07% NaTPB. Tako modificirana elektroda pokazala je Nernstov nagib od  $59,14 \pm 1,98$  mV po koncentracijskog dekadi u području linearnosti od  $3,16 \times 10^{-6}$  do  $3,16 \times 10^{-3}$  M . Vrijeme potrebno za uspostavu stabilnog odziva je oko 1 minute. Ovako pripremljeni senzor moguće je primijeniti na određivanje MAP-a u urinu.

**Ključne riječi:** elektroda na bazi ugljikove paste, maprotilin, IAC, 2-nitrofenil octileter

## Summary

An ion-selective electrode based on carbon paste for maprotiline hydrochloride (MAP), a tetracyclic antidepressant, was prepared and described.

The modified CPE is based on carbon paste and maprotiline tetraphenylborate (MAPTPB) dissolved in 2-nitrophenyl octylether (NPOE) as a bonding fluid.

The total number of prepared and tested membranes with different proportions of carbon, NPOE and IAC is 18. The best response characteristics were shown by membrane 17 containing 48.87% graphite, 49.00% NPOE, 2.06% IAC and 0, 07% NaTPB. The electrode thus modified showed a Nernst slope of  $-59.14 \pm 1.98$  mV per concentration decade in the linearity range of  $3.16 \times 10^{-6}$  to  $3.16 \times 10^{-3}$  M. The time required to establish a stable response is about 1 minute. The sensor prepared in this way can be used to determine the MAP in urine.

**Keywords:** carbon paste electrode (CPE), maprotiline, IAC, 2-nitrophenyl octylether

## Sadržaj

<b>1.</b>	<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>OPĆI DIO</b> .....	<b>2</b>
2.1	Potencimetrija.....	2
2.2	Elektrode .....	3
2.3	Ionsko-selektivne elektrode.....	4
2.4	Podjela ionsko-selektivnih elektroda .....	5
2.4.1	Elektrode s kristalnom membranom .....	6
2.4.2	Elektrode s nekristalnom membranom.....	7
2.4.3	Specijalne ionsko-selektivne elektrode .....	7
2.5	Mehanizam rada.....	7
2.6	Elektrode od ugljikove paste .....	9
2.6.1	Općenito.....	9
2.6.2	Priprema ugljikove paste .....	10
2.6.3	Vrste elektroda od ugljikove paste .....	12
2.6.4	Kemijsko-fizikalna svojstva elektrode na bazi ugljika.....	13
2.6.5	Povijesno istraživanje.....	13
2.7	Ugljični prah / grafit.....	16
2.8	Ostali ugljikovi materijali.....	18
2.9	Novi oblici ugljika .....	19
2.10	Tekućine za lijepljenje / veziva .....	20
2.11	Maprotilin.....	23
2.12	Pregled literature općenito o CPE.....	24
2.13	Pregled literature o maprotilinu .....	26
<b>3.</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>27</b>
3.1	Priprava otopina.....	27
3.1.1	Priprema ionsko-asocijacijskog kompleksa (IAC) .....	27
3.1.2	Priprema pufera.....	29
3.1.3	Priprema standarda.....	29
3.2	Miješanje i priprema membrana .....	30
<b>4.</b>	<b>REZULTATI</b> .....	<b>35</b>
<b>5.</b>	<b>RASPRAVA</b> .....	<b>60</b>
<b>6.</b>	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	<b>63</b>
<b>7.</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>64</b>

## 1. UVOD

Ionsko-selektivnim elektrodama (ISE) nazivaju se elektrode koje pokazuju selektivan odziv na neki od iona prisutnih u otopini, te na taj način omogućavaju potenciometrijsko određivanje površinski aktivnih tvari. Zbog svoje jednostavne izvedbe i načina upotrebe, kojim je skraćeno vrijeme analize, idealan su senzor u elektrokemijskoj analizi industrijskih uzoraka ili pojedinačnih komponenti u tehnološkim procesima.

Izborom ionsko-selektivne elektrode za određenu primjenu potrebno je obratiti pozornost na mogućnost održavanja elektrode, sposobnost ovladavanja tehnike rada s elektrodom, točnost i preciznost prilikom mjerenja te troškove kompletne opreme. Elektroda tako pokazuje podjednako dobre karakteristike bez obzira radi li se o obojenim, viskoznim uzorcima ili suspenzijama soli.

Glavna karakteristika ISE je selektivnost i brz odziv čak i kod najmanje promjene koncentracije ispitane otopine. Promjenom pH, može se uočiti negativan utjecaj na točnost rezultata nastalih mjerenjem ionsko-selektivnim elektrodama. Ispitivanjima je utvrđeno da prisutnost interferirajućih ionskih vrsta u otopini negativno utječe na točnost, brzinu odziva i vijek trajanja same elektrode.

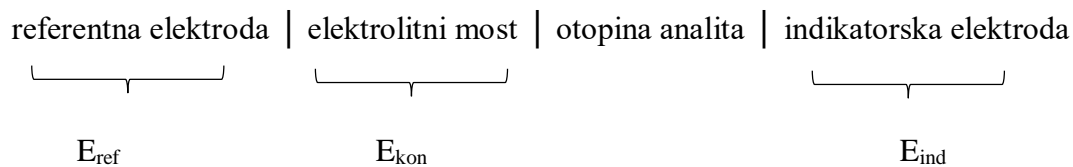
## 2. OPĆI DIO

### 2.1 Potencimetrija

Potencimetrija obuhvaća sve analitičke metode koje se temelje na mjerenju potencijala. To je elektroanalitička metoda kod koje se mjeri razlika potencijala između dvije elektrode uz ravnotežne uvjete. Prilikom mjerenja napona ključna je činjenica da kroz elektrokemijsku ćeliju ne teče struja.<sup>1</sup>

Potencimetrijska mjerenja se provode upotrebom dviju elektroda: referentne i indikatorske uronjenih u elektrolitnu otopinu. Treći dio potencimetrijskog članka je elektrolitni most koji sprečava miješanje otopine s otopinom u referentnoj elektrodi.<sup>2</sup>

Navedeni članak se može prikazati na sljedeći način:



Mjerenja razlike potencijala moguća su uz pomoć osjetljivih mjernih uređaja koje nazivamo voltametrima i potencimetrima.<sup>1</sup>

Potencijal elektrokemijskog članka dan je izrazom :

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

Gdje je :

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

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

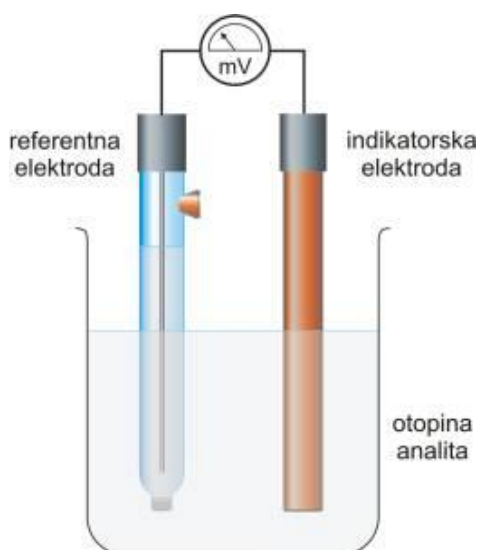
$E_{\text{ref}}$  – potencijal referentne elektrode

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

## 2.2 Elektrode

Potenciometrijska mjerenja provodimo upotrebom dviju vrsta elektroda:

- Referentna – konstantan potencijal koji ne ovisi o aktivitetima odnosno koncentracijama aktivnih molekulskih vrsta u elektrokemijskoj ćeliji. Najčešće korištene referentne elektrode su kalomelova i srebro/srebrov klorid elektroda.
- Indikatorska – potencijal ovisan o koncentraciji jedne ili više molekulskih vrsta u elektrokemijskoj ćeliji. <sup>1</sup>



Slika1. *Elektrokemijska ćelija s elektrodama* <sup>1</sup>

Indikatorske elektrode razvrstavamo na temelju načina nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina. Ta razlika potencijala rezultat je reakcije na površini elektrode, pri čemu dolazi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini zbog čega se javlja razlika potencijala između elektrode i otopine koja je s njom u kontaktu.

U potencijometriji najčešće se upotrebljavaju metane (kovinske) i membranske indikatorske elektrode. Metalne elektrode djeluju prijelazom elektrona površinom kojom se dodiruju elektroda i otopina, dok membranske elektrode djeluju prijelazom iona s jedne strane membrane na drugu. Membranske elektrode se bitno razlikuju od metalnih elektroda kako u izvedbi tako i u načinima djelovanja. <sup>2</sup>



# INDIKATORSKE ELEKTRODE



3

## 2.3 Ionsko-selektivne elektrode

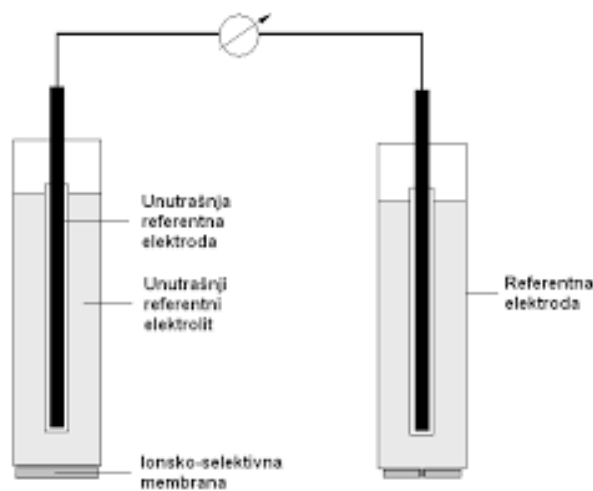
Ionsko-selektivne elektrode (ISE) su najznačajniji senzori u analitičkoj kemiji. Takve elektrode služe za selektivno određivanje samo jedne ionske vrste ili jedne molekule u otopini. Brzo su prihvaćene zbog svoje ekonomičnosti, jednostavnosti i pouzdanosti. Prednost ISE naspram ostalih vrsta senzora su brz odziv, niska cijena, rad bez utjecaja obojenja, široko koncentracijsko područje, dobra električna provodljivost, selektivna reaktivnost te točnost mjerenja.<sup>4</sup>

Prilikom mjerenja, zamjenom iona iz otopine i iona u površinskom dijelu materijala membrane, dolazi do javljanja razlike u potencijalima na dodirnoj površini elektroda-otopina. Razlika potencijala može se javiti i kao posljedica razlike u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu. Takva razlika potencijala naziva se difuzijski potencijal, a utječe na brzinu prijelaza iona. Kada je razlika potencijala takva da uzrokuje iste brzine prijelaza aktivnih iona, uspostavlja se dinamička ravnoteža. Ravnotežnu razliku potencijala nazivamo Donnanov potencijal.<sup>5</sup>

Razvojem novih materijala i konstrukcija elektroda, dolazi do povećanog interesa za mehanizam rada ionsko-selektivnih elektroda. Njihova današnja primjena je poprilično

4

opsežna. Koriste se u kliničkoj kemiji, analitičkoj kemiji i kemiji okoliša, gdje igraju značajnu ulogu.<sup>6</sup>



Slika 2. Općeniti izgled ionsko-selektivne elektrode<sup>6</sup>

## 2.4 Podjela ionsko-selektivnih elektroda

Ključna komponenta svih potenciometrijskih senzora je membrana koja je odgovorna za selektivno i osjetljivo prepoznavanje određene vrste iona. Stoga, ionsko-selektivne elektrode spadaju u membranske elektrode. Prema sastavu membrane, ionsko-selektivne elektrode mogu se podijeliti na elektrode s kristalnom membranom i elektrode s nekristalnom (polimernom) membranom.<sup>7</sup>

elektrode s kristalnom membranom	<ul style="list-style-type: none"> <li>• homogene membrane</li> <li>• heterogene membrane</li> </ul>
elektrode s nekristalnom membranom	<ul style="list-style-type: none"> <li>• elektrode sa staklenom membranom</li> <li>• elektrode s mobilnim prenosiocem</li> </ul>
specijalne ionsko-selektivne elektrode	<ul style="list-style-type: none"> <li>• plin osjetljive elektrode</li> <li>• enzimske elektrode</li> </ul>

## 2.4.1 Elektrode s kristalnom membranom

Elektrode s kristalnom membranom su elektrode čija se membrana sastoji od jedne ili više kristaličnih tvari, najčešće teško topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Takve membrane su konstruirane od puno malih kristala koji su dispergirani u inernom prenositelju kao što je silikonska guma. Kristalna tvar ima ulogu ionskog vodiča struje.<sup>8</sup>

Konstanta produkta topljivosti teško topljive soli određuje selektivnost membrane. Točnije, elektroda je selektivna na ione sadržane u membrani, a potencijal elektrode s kristalnom membranom je posljedica uspostavljenog ravnotežnog stanja reakcijom zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane.<sup>9</sup>

Ovakve elektrode mogu biti homogene i heterogene.

### 2.4.1.1 Homogene membrane

Homogene membrane izgrađene su od kristalne tvari jednog spoja (npr.  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) ili homogene smjese spojeva ( $\text{AgI} / \text{Ag}_2\text{S}$ ). Također, moguća je izrada membrane koja sadrži smjesu dvije kristalne tvari, pri čemu je samo jedna elektrokemijski aktivna komponenta membrane. Membrana pokazuje selektivnost i na druge molekulske vrste koje s ionima membrane tvore teško topljive soli. Tako, zbog pokretljivosti  $\text{Ag}^+$  iona kroz tijelo membrane, membrana koja je izgrađena od  $\text{Ag}_2\text{S}$  pokazuje selektivnost za  $\text{Ag}^+$  i za  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  kao i za druge ione koji tvore teško topljive soli s  $\text{Ag}$ .<sup>9</sup>

### 2.4.1.2 Heterogene membrane

Heterogene membrane sadrže aktivnu tvar dispergiranu u elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Takav nosivi materijal mogu biti silikonska guma ili neki polimerni materijali na bazi polietilena, poli(dimetil-silikana) ili poli(vinil-klorida). Kristalne heterogene membrane se pripremaju miješanjem aktivnog materijala sa silikonskom gumom. Nakon što se stvrdne, membrane se lijepu na otvor nosača koji može biti plastičan ili staklen. Prije same upotrebe elektrode je potrebno kondicionirati u otopinu za koje su selektivne. Zahtijevaju odgovorno i pažljivo rukovanje, zbog svoje osjetljivosti.<sup>9</sup>

## 2.4.2 Elektrode s nekristalnom membranom

Aktivne komponente membrane u elektrodi s nekristalnom membranom su tvari koje posjeduju sposobnost izmjene iona, kao što su ionske ili nenabijene tvari. Ovakve vrste elektroda nazivaju se još i ionsko-izmjenjivačkim membranama, a inaktivni nosač membrane može biti porozan (npr. mikroporozni filtar) ili neporozan (npr. PVC).

Ovakve elektrode mogu biti: elektrode sa staklenom membranom i elektrode s mobilnim prenosiocem.<sup>9</sup>

## 2.4.3 Specijalne ionsko-selektivne elektrode

Ova vrsta ionsko-selektivnih elektroda sadrži dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitne otopine. U njih spadaju plin osjetljive elektrode i enzimske elektrode.<sup>9</sup>

## 2.5 Mehanizam rada

Potencijal ionsko-selektivnih elektroda ovisi o aktivitetu jedne molekulske ili ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Razlika potencijala nastaje na dodirnoj površini između elektrode i otopine, a javlja se kao posljedica izmjene iona u površinskom dijelu membrane s ionima iz otopine. Razlika potencijala može biti i posljedica difuzije na dodirnoj površini između dvije elektrolitne faze različitog sastava.

Membrane su tijela određene debljine, izmjena iona odvija se s obje strane membrane između dva elektrolita što rezultira nastajanjem razlike u potencijalima. Razlika potencijala ovisi o broju prijelaza iona s područja veće koncentracije u područje manje. Kada je razlika potencijala takva da uzrokuje jednake prijelaze iona uspostavlja se dinamička ravnoteža.<sup>9</sup>

Razlika potencijala, uspostavljena pomoću idealne membrane, iskazuje se sljedećom relacijom:

$$E = E^0 - \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{a_j}{a_{j,r}}$$

Gdje je:

$a_j$  – aktivitet aktivnih iona na jednoj strani membrane

$a_{j,r}$  – aktivitet istih iona na drugoj strani membrane

$z_j$  – naboj aktivnih iona

F – Faradayeva konstanta

R – opća plinska konstanta

T – temperatura

Uvrštavanjem brojčanih vrijednosti za konstante, prevođenjem u logaritme s bazom 10, pri temperaturi 25 °C dobivamo:

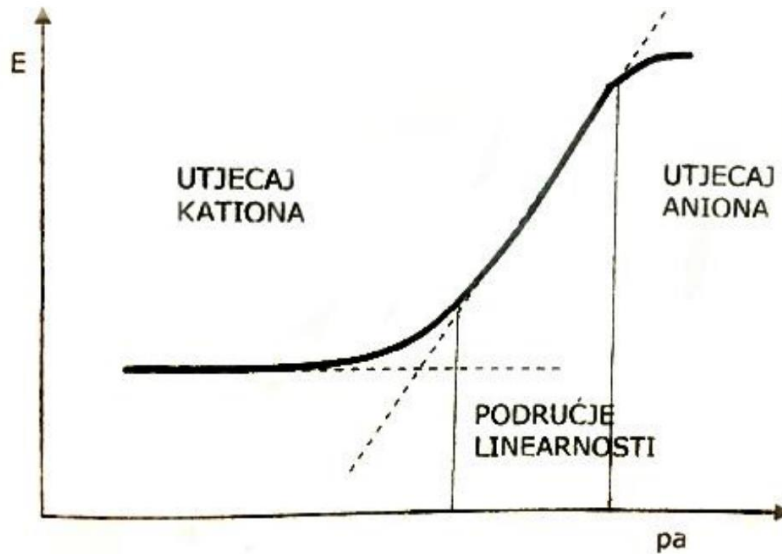
$$E = E^0 - \frac{0,0529}{z_j} \log \frac{a_j}{a_{j,r}}$$

Ovisnost potencijala ionsko-selektivne elektrode o aktivitetu određivanog iona opisana je Nernstovom jednadžbom.

$$E = E^0 - \frac{0,0529}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Određivanje potencijala izravnom potenciometrijom koristi se kada je potrebno izvršiti brza mjerenja na velikom broju uzoraka. Pogodna ionsko-selektivna elektroda uranja se zajedno s referentnom elektrodom u niz otopina točno poznatih koncentracija. Izmjereni potencijali unose se kao funkcija koncentracije u koordinatni sustav s logaritamskim osima. Spajanjem dobivenih točaka dobije se tzv. baždarna krivulja. Koncentracija određivane tvari u uzorku brzo se odredi uranjanjem ionsko-selektivne i referentne elektrode u uzorak, mjerenjem dobivenog potencijala i očitavanjem koncentracije iz prethodno dobivenog grafa odnosno uvrštavanjem vrijednosti u baždarni pravac tj. iz rezultata jednog mjerenja.

Granica detekcije predstavlja koncentraciju kod koje, pri određenim uvjetima, elektroda više ne može pratiti promjenu potencijala. To je granični aktivitet u točki GD koja je sjecište ekstrapoliranih linearnih područja baždarene krivulje.<sup>3</sup>



Slika 3. Ovisnost potencijala o logaritmu aktiviteta – granica detekcije <sup>10</sup>

Nagib pravca (S) u području linearnosti predstavlja promjenu potencijala po log c :

$$\frac{dE}{d(\log c)} = \frac{0.059}{z_j} = S$$

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

## 2.6 Elektrode od ugljikove paste

### 2.6.1 Općenito

Ugljik se u prirodi javlja u malim količinama u obliku elementarnih tvari kao alotropska modifikacija (dijamant i grafit), spojen s kisikom u obliku CO<sub>2</sub>, u stijenama kao karbonat, ali i slobodan. Ugljik i njegovi derivati zauzimaju posebno mjesto u elektrokemiji zbog svojih iznimnih karakteristika. Pri tom poseban naglasak imaju širok raspon potencijala, stabilni odziv, obnovljivost, niske cijene sirovine samim time prikladnosti i za razne kvalitativne i kvantitativne analize, kemijska inertnost i lako dobivene kemijske i biološke modifikacije.

Najčešći ugljikovi materijali primijenjeni u elektrokemiji su staklasti ugljik, ugljikova vlakna, ugljikova pasta, grafit, film, trake, itd. Ugljikovi materijali unutar elektroda imaju strukturu šesteročlanog aromatskog prstena nastao kao posljedica povezivanja atoma ugljika na osnovi sp<sup>2</sup>-hibridizacije, pri čemu su C-atomi povezani jednostrukom i dvostrukom vezom. Takva

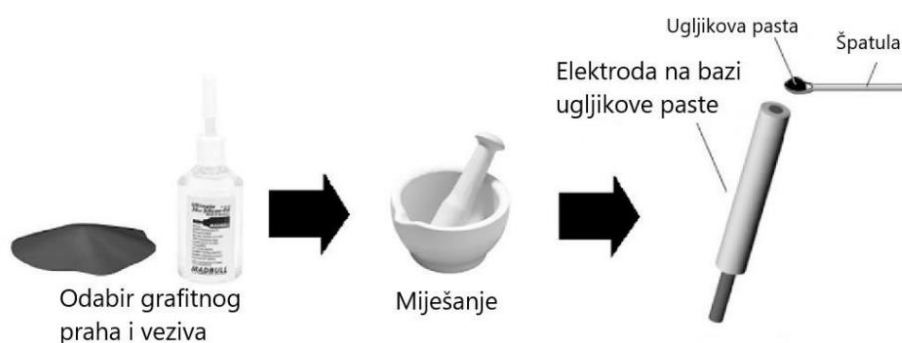
struktura ugljikovih materijala unutar elektroda ima jedinstvena optička svojstva, podržava električnu vodljivost, omogućava prijenos naboja i interakciju s drugim elementima.

Elektrode na bazi ugljika (eng. Carbon Paste Electrode, CPE) kategorijski su svrstane u heterogene ugljične elektrode, što obuhvaća varijacije elektroda i senzora na bazi ugljika koje su se pojavile u elektrokemiji u posljednjim desetljećima. Zajedničko svim tim elektrodama je prisutnost dvaju glavnih komponenti, vodljivi ugljik (grafit) koji je odgovarajući materijal elektrode i tekuće vezivo izolacijskog karaktera koje djeluje kao inertni medij, vezujući pojedine čestice grafita u kompaktnu smjesu.<sup>11</sup>

## 2.6.2 Priprema ugljikove paste

Elektrode s ugljičnom pastom općenito se pripremaju kombiniranjem ugljičnog materijala i veziva. Grafitni prah i tekućina za lijepljenje miješaju se u količinama odabranima prema empirijskom iskustvu. Omjer ugljika i veziva varira u intervalu 1,0g : 0,4-1,0 mL, pri čemu neke smjese mogu sadržavati i veći postotak tekućeg veziva jer omjer tih komponenti uvelike ovisi i o njihovom međusobnom prijanjanju. Stoga je preporučljivo eksperimentalno pronalaženje odgovarajućeg omjera oba sastojka za svaku pojedinačnu smjesu ugljikove paste, pri čemu se pripremaju i koriste paste identičnih komponenti no različitog omjera.

Prilikom izrade ugljikove paste glavni sastojci se homogeniziraju ručnim miješanjem komponenti u laboratorijskom tarioniku s tučkom. Preporučljivo je nakon 2-3 minute intenzivne homogenizacije, sastrugati stjenku tarionika, te nastaviti s polaganim miješanjem kako bi dobivena smjesa bila kompaktnija. Pasta se obično puni u držač koji može biti polietilenska štrcaljka, staklena cijev ili teflonska šipka električno spojena vodljivom žicom.<sup>11</sup>



Slika 4. Priprema elektrode na bazi ugljika <sup>12</sup>

Ugljikov prah koji se koristi u izradi elektrode na bazi ugljika može biti: spektralni grafit, ugljični materijali i novi oblici ugljika poput grafena, fullerena, ugljikovih nanočestica, nanovlakana i dr. Korišteni ugljikov prah mora zadovoljiti kriterije za upotrebu u izradi paste kao što su: odgovarajuća veličina i distribucija čestica, niska mogućnost adsorpcije i visoka čistoća.<sup>11</sup>

Tekuće vezivo ima ulogu povezivanja čestica ugljikovog praha. Stoga ne smije biti topljivo u otopini koja se ispituje kako ne bi došlo do raspada elektrode, treba imati nizak tlak para čime osigurava mehaničku stabilnost te bi trebalo biti elektrokemijski inaktivno. Tekuće vezivo koje se koristi u izradi elektrode na bazi ugljika može biti: parafinsko ulje, silikonsko ulje, bromnaftalen, trikrezil fosfar i dr.

Elektrode se mogu modificirati kako bi se povećala selektivnost mjerenja. Za dobivanje modificirane CPE koriste se modifikatori koji mogu biti kemijski (brojni anorganski i organski spojevi) ili biološki (enzimi, DNA, bakterije itd.). U najvećem broju slučajeva se zbog jednostavnosti pripreme modifikator dodaje direktno u mješavinu elektrodne paste. Miješanje se može obaviti uz lagano zagrijavanje paste ili uz dodatak male količine organskog otapala (kloroform, ugljikov tetraklorid) zbog lakšeg homogeniziranja vodonetopljivog modifikatora u masi paste. Nakon isparavanja otapala na sobnoj temperaturi, pasta je spremna za upotrebu. Koristeći alge kao modifikatore, one akumuliraju metalne ione kao zlato, bakar, olovo i kadmij. Ako se, pak, koriste bakterije kao modifikatori, one služe kao izvor dehidrogenaze ili oksidaze pa služe za određivanje etanola ili glukoze. Bakrov(I) oksid,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , se kao modifikator u staklenim ugljikovim elektrodama koristio za određivanje dopamina.<sup>11</sup>

Modifikatori ugljikove paste mogu biti i ionski aditivi (soli). Osjetljivost potenciometrijskih senzora ovisi o količini i vrsti ionskog aditiva. Ovi modifikatori ugljikove paste poboljšavaju provodljivost paste, povećavaju njezinu osjetljivost te omogućavaju kvalitetniju izmjenu iona. Dakle, kada u sastavu senzora nema modifikatora, rezultirajuća kalibracijska krivulja ima mali nagib i ograničen linearni raspon. Povećanjem količine modifikatora karakteristike odziva su poboljšane. Time paste koje sadrže ionski aditiv lakše postižu Nernstov nagib i imaju nižu granicu detekcije. U ionske aditive, odnosno dodatke za poboljšanje odziva, ubrajamo: tetrabutylamonijev tetrafenilborat (TBATPB), natrijev tetrafenilborat (NaTPB), tetradodecylamonijtetraakis (4-klorofenil) -borat (TDATpCIPB), kalijev tetraakis (4-klorofenil) borat (KTPCIPB) i dr.<sup>13</sup>



Dobro je poznato da su lipofilni ionski aditivi, poput NaTPB, neophodni za stabilizaciju nabijenih kompleksa, osiguravanje selektivnosti i neutralnosti membrana. Također, pomiču kinetiku ionske izmjene između površina i povećavaju ukupnu vodljivost. Njihov dodatak poboljšava Nernstov nagib, koncentracijski raspon i granicu detekcije.<sup>14</sup>

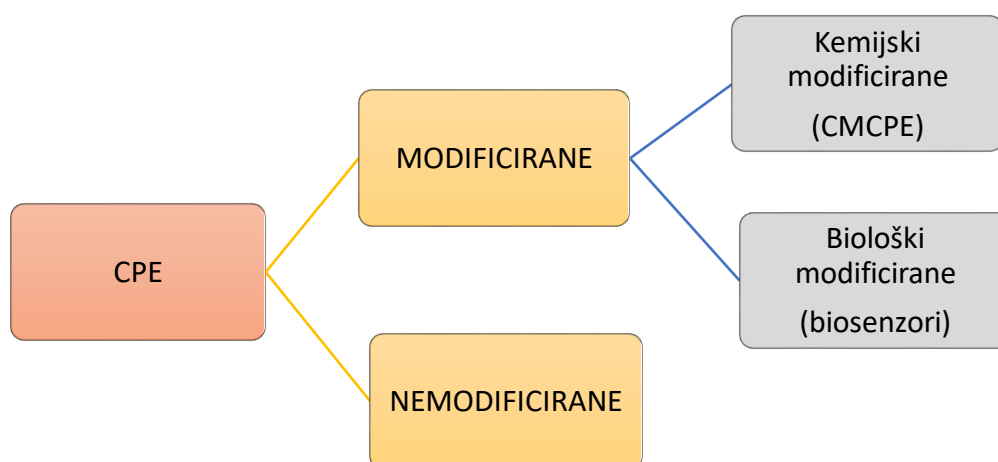
### 2.6.3 Vrste elektroda od ugljikove paste

Elektrode na bazi ugljika mogu se podijeliti na nekoliko različitih vrsta ovisno o fizikalno-kemijskim svojstvima veziva, konzistenciji te mogućim modifikacijama ugljikove paste.

Klasične elektrode od ugljikove paste su najkorištenije. One čine oko 85% današnjih CPE. Sastoje se od ugljikovog praha i tekućeg veziva koje čine elektroinaktivne tvari ( npr. parafin i sumporovi oksidi). S obzirom na konzistenciju dijele se na mokre i suhe elektrode.

Konzistencija paste ovisi o omjeru ugljika i veziva.

Najvažnija i najčešća podjela elektroda na bazi ugljika je na nemodificirane i modificirane CPE.



Nemodificirane elektrode nazivaju se još i nativnim ili djevičanskim elektrodama jer se sastoje samo od grafitnog praha i veziva. Koriste se kod pripreme paste za utvrđivanja odgovarajuće konzistentnosti. Modificirane elektrode imaju dodatnu komponentu (tzv. modifikator). Ovisno o tome koji modifikator sadrže dijelimo ih na kemijski modificirane i biološki modificirane ugljikove paste. Kemijski modificirane elektrode u svom sastavu imaju modifikator kemijskog podrijetla kao što su dušična kiselina, fenoli, sulfaktani itd. Biološki

modificirane elektrode imaju modifikator podrijetlom iz prirode primjerice alge, bakterije, sastavne makromolekule iz biljaka kao što su keratin, hitin i dr.<sup>11</sup>

#### **2.6.4 Kemijsko-fizikalna svojstva elektrode na bazi ugljika**

- Mikrostruktura se određuje mikroskopom. Što je više tekućeg veziva prisutno u pasti, to je manje praznih prostora između ugljikovih čestica i obrnuto.
- Otpor u omima [ $\Omega$ ] je izrazito malen pa ugljikove paste karakterizira visoka vodljivost. Standardne ugljikove paste s parafinskim uljima imaju otpor od 10  $\Omega$ .
- Elektrode su nestabilne u organskim otapalima.
- Hidrofobnost i lipofilnost ugljikove paste je najbitnija karakteristika koja određuje fizikalno-kemijska svojstva pasti.
- Dugovječnost paste ovisi o kvaliteti sastojaka i stabilnosti veziva. Paste napravljene od hlapljivih vezivnih tekućina imaju ograničen vijek trajanja, stoga dugoročno skladištenje nije praktično.<sup>11</sup>

#### **2.6.5 Povijesno istraživanje**

Autor prvog izvješća o elektrodi koja sadrži ugljikovu pastu, Ralph N. Adams<sup>15</sup>, u povijesti je zabilježen kao izumitelj ugljikove elektrode za elektrokemijska i elektroanalitička mjerenja. U svom izvješću Adams otkriva da su elektrode od ugljikove paste razvijene iz pokušaja pripreme fluida suspendiranih čestica ugljika prilikom izrade elektrode za anodnu oksidaciju koja je trebala predstavljati alternativu za kapajuću živinu elektrodu za anodnu oksidaciju. Pripremljena smjesa se prilikom istraživanja ispuštala iz kapilare koja je u unutrašnjosti sadržavala mjehuriće zraka. Međutim dobivena pasta se pokazala kao nepogodna za istraživanja zbog svog oblika, pa su istraživanja nastavljena na gušćoj ugljikovoj pasti koja je prethodno stacionirana. Dobivene rezultate istraživanja potvrdio je i Theodore Kuwan, jedan od prvih elektrokemičara koji je radio sa ugljikovom smjesom. Svoja je istraživanja također započeo s kapajućom ugljikovom elektrodom načinjenom od tekuće grafitne suspenzije. S vremenom se istraživanje pokazalo neuspješnim, no dovelo je do pojavljivanja zanimljivog sporednog produkta – ugljikove paste.

Tako dobivene ugljikove paste postale su klasični materijal za laboratorijske pripreme elektroda, senzora i detektora. No prije nego su postigle takav položaj u laboratorijskoj pripremi, gotovo pola stoljeća su bile ispitivane. Stoga se istraživanja ugljikove paste mogu poredati kronološki i podijeliti na određene faze ispitivanja.<sup>11</sup>

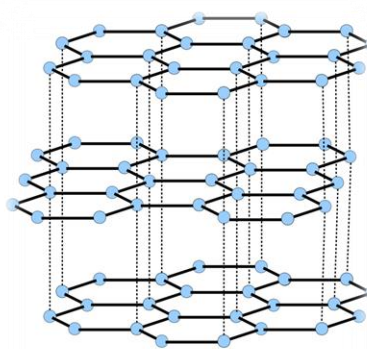
VREMENSKI PERIOD	KARAKTERISTIKA RAZDOBLJA
1958.	Prvo izvješće o elektrodama od ugljikove paste nakon istraživanja R.N.Adamsa i studenata. Prva ugljikova pasta smjesa je 1g ugljikovog praha i 7mL bromoforma, čija su svojstva dokazana oksidacijom jodida u otopini od $1 \times 10^{-4} \text{ I}^-$ u $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ . <sup>15</sup>
1959.-1963.	Prijedlozi ugljikovih pasti, njihova karakterizacija i početne primjene. Te godine nazvane su “doba Adamsove grupe“. Paste su podvrgnute detaljnoj karakterizaciji u anodnoj i katodnoj voltametriji. Počinju prve izrade “holdera“, te su uvedena manje štetna mineralna ulja kao veziva.
1964.-1965.	Prve izmjene ugljikove paste, uvođenjem treće komponente čime dolazi do promjena u elektrokemijskim istraživanjima. Proučavaju se promjene u ponašanju elektrode prilikom ispitivanja netopljivih komponenti u vodenim otopinama, čime je omogućeno proučavanje anorganskih krutina. Pripremaju se paste za mjerenja u organskim otapalima. Takve paste sadrže 50% tvari koja sprečava površinsku napetost, što onemogućuje raspad prirodnog veziva, te djeluje kao stabilizator u organskim otapalima( MeOH, EtOH, DMSO,ACN i dr.)
1965.-1975.	Ekspanzija ugljikove paste u elektrokemijskim laboratorijima, zbog povećanog interesa europskih znanstvenika za istraživanja provedena u Sjevernoj Americi, čime se povećao razvoj i karakterizacija CPE. Dolazi do projektiranja novih “holdera“ koji imaju mogućnost obnavljanja površine ugljikove paste.
1976.-1980.	Unatoč stagnaciji u istraživanjima, dolazi do pojave kemijskih modifikacija ugljikove paste. Javljaju se dvije studije koje pokazuju veliki napredak u ovom području ispitivanja. Cheek i Nelson dobivaju modificiranu pastu s amino skupinama imobiliziranim na grafitne čestice, što je rezultiralo

	izvršnim senzorom koji pokazuje veliki afinitet prema srebrovim ionima. Istovremeno japanski znanstvenici Yap i Musha dobivaju biološki modificiranu elektrodu na bazi ugljika (biosenzor).
1981.-1988.	Prekretnicama u modifikaciji, nastupa cijela era kemijski modificiranih ugljikovih pasta. Ističu se istraživanja Ravichandrana i Baldwina koji mehaničkom modifikacijom izravno miješanju dvije glavne komponente paste s modifikatorom. Modifikator se tim postupcima unosi u masu kroz njegovo otapanje u vezivu ili miješanjem s obje glavne komponente. Tradicionalne mješavine ugljikovih pasta ostale su i dalje jako zanimljive, te su uspješno korištene u analizama lijekova, biološki važnih spojeva i organskih tvari.
1988.-1995.	Istraživanja ugljikove paste s enzimima dovode do stvaranja nove vrste biosenzora. Ugljikove paste su korištene kao supstrat za ugradnju bioloških modifikatora – enzima, koenzima ili prikladnih tkiva koja sadrže prirodne katalizatore. Matuszewski i Trojanowicz izrađuju senzorski uređaj za detekciju glukoze. Zbog izvrsne stabilnosti senzora i javljanjem brzih odgovora, čini se da je pasta napravljena od niza minijaturnih membrana. Biološki modificirane paste zadržavaju vodeći položaj do sredine 2000.-ih, pri čemu laboratorijski proizvedeni materijali od ugljikove paste postaju zanemareni pored ugljikovih tinti koje se koriste u komercijanoj prodaji i “screen-printed“ elektroda.
1996.-2000.	Dolazi do natjecanja tradicionalnih ugljikovih pasta sa “screen-printed“ sensorima i ostalim ugljikovim smjesama. Tradicionalne ugljikove paste i ugljikove tinte su materijali elektrode veoma bliske prirode. Obje su heterogene podloge i mogu se klasificirati kao disperzija čestica ugljika ili grafita u odgovarajućim vezivima. Tradicionalna elektroda od ugljikove paste (CPE) se oblikuje uvođenjem veziva koji ostaje u tekućem stanju čak i nakon što je ugljikova pasta pripremljena, dok kod “screen-printed“ elektroda (SPE) fluidno sredstvo, odnosno vezivo, se učvršćuje unutar paste tijekom strojne obrade konačnog proizvoda. Zajedničko ovim elektrodama je metoda konačne izmjene, koja uključuje miješanje dviju glavnih komponenti s modifikatorom. Cijeli proces sa SPE može zamijeniti s CPE-ovima što je pokazalo ekonomsku isplativost.

2000.-2001.	U elektroanalizi s ugljikovim pastama primjenjivani su modifikatori, kompleksi i elektrokatalizatori, te katalizatori biosjetljivosti. Dolazi do naprednijih istraživanja nukleinskih kiselina, sve veća upotrebe različitih nanomaterijala i dodatna istraživanja novih vrsta CPE-a poput staklene elektrode od ugljikove paste, ugljikova pasta koja sadrži cijanobakterije, itd.
2002.-2003.	Razvijanjem svijesti o važnosti ekologije i pojavom “zelene kemije“ ističe se prednost ugljikovih pasta, pogotovo onih tradicionalnih smjesa, koje su gotovo netoksične. Sva istraživanja CPE-ova i CP-biosenzora slijede koncepte zelene kemije. Traži se alternativa za živinu elektrodu, koja je do tada korištena u elektrokemijskoj analizi za određivanje iona teških metala. Tako je izrađena elektroda s bizmutovim filmom.
2003.-2010.	Nastaju potpuno nove ugljikove paste koje su korištene u anorganskim i organskim analizama, farmaceutskim i kliničkim analizama, te za istraživanje i određivanje brojnih biološki aktivnih spojeva. Dolazi do sve veće primjene novih materijala, novih vrsta modifikatora i različitih kemijskih postupaka. Glavna značajka ovog razdoblja je upotreba novosintetiziranih oblika ugljika, te sinteze i ispitivanja novih vrsta katalizatora. <sup>11</sup>

## 2.7 Ugljični prah / grafit

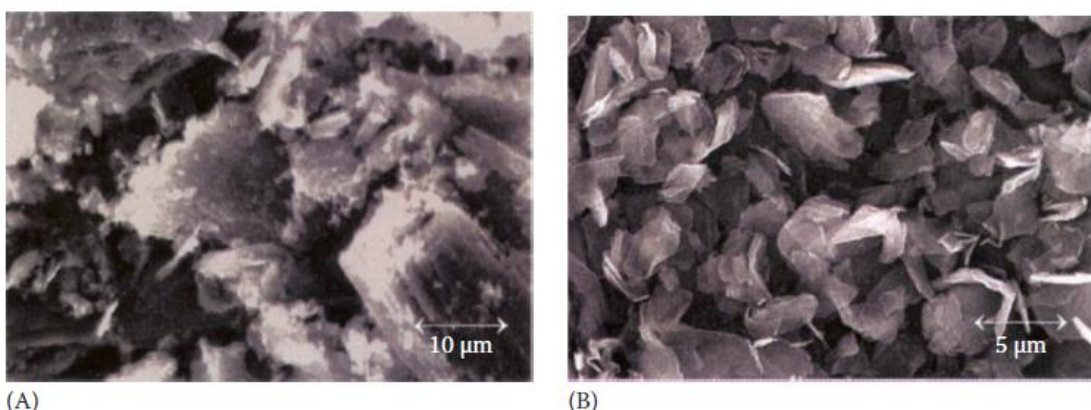
Grafit je mekana, sivocrna, lomljiva tvar. Sadrži šesteročlane prstenove kod kojih je svaki atom ugljika povezan s tri susjedna C-atoma, čime nastaju goleme lisnate molekule međusobno povezane Van der Waalsovima silama.



Slika 5. Struktura grafita <sup>16</sup>

Nemodificirane ugljikove paste mogu se pripraviti od komercijalno dostupnih grafitnih prahova određenih značajki koje je potrebno uzeti u obzir pri odabiru ugljikovog materijala za izradu paste. Stoga je potrebno naglasiti sljedeće kriterije :

- *Veličina i raspodjela čestica ( zrna)* – proučava se mikrostruktura ugljikovog prah koji se koristi za pripremu ugljikove paste. Većina proizvođača daje službeni certifikat sa specifikacijom ukupne raspodjele kada se veličina spektroskopskih čestica grafita kreće u mikrometrima ( $\mu\text{m}$ ). Pouzdane informacije o prosječnoj raspodjeli dobiju se pomoću mikroskopskog snimanja. Pokazuje se da je pogodnije ako je veličina zrna grafita ujednačena i ako raspodjela nije raznolika. Standardni spektroskopski prahovi imaju zadovoljavajuću raspodjelu čestica unutar 5–20  $\mu\text{m}$ , nemaju karakterističnu strukturu, pa se tumače kao skup geometrijskih nepravilnih predmeta s grubim površinama i ostrim rubovima. Osim veličina mjerenih u mikrometrima, postoje izvješća o mješavinama ugljikovih pasta koje sadrže grafit veličine čestica od 30-1000nm. Takav fini materijal moguće je dobiti u laboratoriju mljevenjem praha, no postoji i komercijalno dostupan.<sup>14</sup>
- *Niska sposobnost apsorpcije-* određena istraživanja pokazuju da grafitni prah koji se koristi za pripremu ugljikove paste samo u nekim slučajevima pokazuje visoku adsorpcijsku aktivnost. Ova nepoželjna značajka se identificira povećanim udjelom kisika zarobljenog u porama grafita ili dodatno apsorbiranim tijekom mehaničke homogenizacije paste. Prilikom mjerenja s elektrodom na bazi ugljika, koja sadrži veće koncentracije kisika, javljaju se vidljivi pikovi.<sup>11</sup>



Slika 6. Mikrostruktura dva tipična spektroskopska grafitna praha<sup>11</sup>

Pročišćivanjem je riješen problem prisutnosti kisika u grafitnom prahu. Prah je pročišćen pri temperaturi od 400° C metodom toplinske desorpcije kisika u atmosferi

inertnog plina koji prolazi preko grafita. Adsorbirani kisik je na taj način uklonjen iz grafitnog praha. Navedena metoda je poboljšana impregniranjem rafiniranog grafita cerezin voskom.

- *Visoka čistoća*- ugljikov prah za izradu paste ne smije sadržavati nikakve nečistoće koje će ometati mjerenje. Prisutnost čak i zanemarivih tragova elektroaktivnih nečistoća može izazvati neželjene i preklapajuće signale.<sup>11</sup>



Slika 7. Grafitni prah<sup>11</sup>

## 2.8 Ostali ugljikovi materijali

Acetilen crno dobiven sagorijevanjem acetilena u inertnoj atmosferi, prvi je primjer ugljikove paste nastale od manje uobičajenog ugljikovog praha. S obzirom da je struktura kristala, pasta nastala od acetilen crnoga ima izrazite adsorpcijske sposobnosti. Amorfni materijali nastali nepotpunim izgaranjem teških naftnih frakcija (čađa) i koloidni grafit također su korišteni kao atipične forme ugljika za izradu pasta.

Sličan njima je i aktivni ugljen koji je zbog sposobnosti adsorpcije najčešće korišten u medicinske svrhe ili kao filter za gas maske.<sup>11</sup>

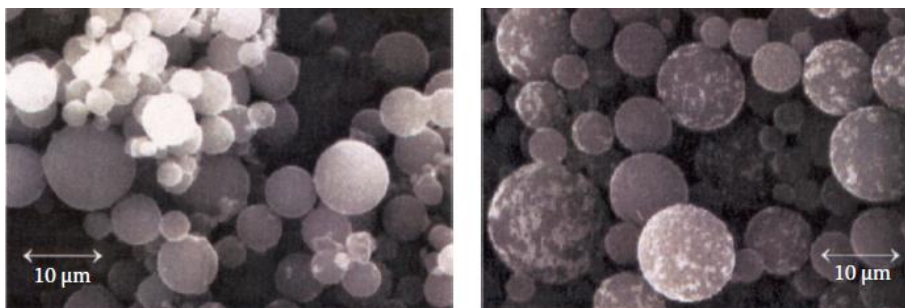


Slika 8. Čađa <sup>11</sup>

Zbog ekstremne adsorpcije i nedovoljne čistoće ugljikove paste nastale od navedenih ugljikovih materijala nemaju dovoljno dobra svojstva. No unatoč tome, zbog svoje komercijalne dostupnosti i niske cijene, aktivni ugljen je korišten za izradu CPE u kvantitativnoj kliničkoj analizi. Uz crni ugljen, najčešći prirodni oblik ugljena, često se javlja i smeđi ugljen (lignit) koji se upotrebljava u konfiguraciji CPE. <sup>11</sup>

## 2.9 Novi oblici ugljika

Različite katalitičke sposobnosti koje uvjetuju fizikalno-kemijska svojstva ugljikovih materijala, posljedica su njihove mikrostrukture koja je različita za svaki od novijih ugljika. Prvi predstavnik novog oblika ugljika je stakleni ugljikov (eng. glassy carbon) prah, testiran sredinom 90-ih godina 20.stoljeća te je korišten u različitim konfiguracijama staklene elektrode od ugljikove paste (GCPE), uključujući kemijski i biološki modificirane varijante navedene paste. GC prah je obrađeni grafit sa sfernim česticama proizveden pirolitičkom degradacijom, pri čemu se konačni oblici razlikuju u završnim obradama površine, što je slučaj s dva GC praha Sigradur K i Sigradur G. <sup>11</sup>



Slika 9. Dva tipa staklenog ugljikovog praha <sup>11</sup>



Glavna značajka staklenog ugljika i pasti nastale od tog ugljikovog materijala je veliki otpor prema jakim organskim otapalima koja se mogu koristiti samostalno ili kao vodena otopina.

Predstavnik molekularnih ugljika koji tvore nove oblike ugljika je fuleren "C60", koji se pri izradi ugljikovih pasta primjenjuje kao dodatni modifikator zbog svojih katalitičkih svojstava. Uz "ugljikove nanocijevi" (eng. carbon nanotubes, CNT) i "ugljikove nanofore" (eng. carbon nanohorns, CNH) tvori tri glave skupine ugljikovih nanomaterijala.

Zatim slijede 3 ugljikova materijala – templatni ugljik, porozna ugljična pjena i mikrosfera poroznog ugljika.<sup>11</sup>

## 2.10 Tekućine za lijepljenje / veziva

Tekućine za lijepljenje osim što su odgovorne za mehaničko povezivanje čestica ugljika u jednoličnu smjesu pri izradi ugljikove paste, imaju ulogu i u određivanju glavnih elektrokemijskih i fizikalno-kemijskih svojstava svake CPE.<sup>11</sup>

Prilikom odabira odgovarajućeg veziva, potrebno je obratiti pozornost na određene parametre koje tekućina za lijepljenje treba zadovoljiti. Stoga je potrebno da vezivo zadovoljava sljedeće značajke:

- *Kemijska inertnost i elektroinaktivnost* – tekuća veziva korištena za pripremu ugljikovih pasti su stabilne tvari. Njihove interakcije na elektrodi i unutar nje su fizičke prirode. Međutim, neka tekuća veziva mogu imati i kemijsku interakciju, tako što aktivno sudjeluju u kiselobaznoj ravnoteži. Elektrokemijska inertnost veziva je ključna u eksperimentima koji primjenjuju kulometriju, voltometriju, amperometriju i kronopotencijometriju. Dok je kod potencijometrije manje važna elektrokemijska aktivnost kada ugljikova pasta sadrži vrlo reaktivne spojeve.
- *Niska isparljivost* - vijek trajanja elektrode od ugljikove paste pripremljene od hlapljivih veziva prilično je ograničen. Sporim isparavanjem veziva dolazi do isušivanja ugljikove paste što dovodi do nepovratnih promjena u elektrokemijskim i fizikalno-kemijskim svojstvima paste.

- *Mala topljivost u vodi-* elektrode od ugljikove paste napravljene su kao senzori za vodene otopine, te kao takve moraju biti dovoljno stabilne u vodi kako bi se spriječio neželjeni raspad prilikom uranjanja elektrode. Stoga je poželjno unutar paste mehaničkim ili kemijskim metodama ugraditi netopljive modifikatore.
- *Kontrolirano miješanje s organskim otapalima-* vezivo mora biti hidrofobnog karaktera kako bi se molekule odbile od vode u vodenim otapalima. Iz tog razloga, takvo vezivo moguće je miješati s otapalima hidrofobnog karaktera. Stoga se ugljikove paste ne mogu primijeniti u nepolarnim otapalima. Također, utvrđeno je da dolazi do oštećenja ugljikove paste i u izrazito polarnim otapalima poput metanola, etanola, dimetil sulfoksida i dr. Dodatkom lipofilne tvari u ugljikovu pastu omogućena je njezina stabilnost i u organskim otapalima. Stabilizacija paste u izrazito polarnim organskim otapalima moguća je i upotrebom visoko viskozne tekućine za lijepljenje, te te izborom specijalnog ugljikovog materijala poput staklenog ugljena koji podnosi do 90%-ni metanol.<sup>11</sup>

Niti jedna tekućina za lijepljenje ne zadovoljava sve kriterije za idealno vezivo. Postoji široka ponuda organskih spojeva ili smjesa koje mogu ugljikovim pastama dati odgovarajuću kvalitetu. Stoga se tekućine za lijepljenje mogu svrstati prema svojim karakteristikama u nekoliko skupina.<sup>11</sup>

## TEKUĆINE ZA LIJEPLJENJE

**Parafinska mineralna ulja-** najčešća je vrsta veziva unutar ugljikove paste koje nastaje mješavinom tekućih alifatskih ugljikovodika. Unatoč klasifikaciji kao teško mineralno ulje, veziva su prozirna i bez boje, pokazuju izrazitu tekuću konzistenciju te u doticaju s kožom su potpuno bezopasna.

**Silikonska ulja i masti-** spadaju u polimerizirane siloksane s organskim bočnim lancima. Ako je supstanca i dalje tekuća naziva se *silikonsko ulje*, a ako je gusta i želatinasta zove se *silikonska mast*. Kemijski su inertni i imaju izolacijski karakter te su bezopasni za zdravlje. Silikoni su nezapaljivi i prihvatljivi su za neke plastične materijale. Tipična silikonska ulja su viskozija te tvore gušće i kompaktnije karbonske paste. Silikonska ulja i masti predstavljaju drugu glavnu skupinu veziva koja se koriste za tradicionalne karbonske paste.

**Halogenirani ugljikovodici i slični derivati-** predstavljaju treću važnu skupinu veziva npr. bromoform, ugljik etraklorid i  $\alpha$ -bromonaftalen. To su veziva koja su formirala prve vrste ugljikovih pasta. Sada se biraju samo povremeno s time da su p-diklorobenzen i trans-1,2-dibromocikloheksan elektroaktivne tj. reaktivne ugljikove paste.

**Ostale tekućine za paste i miješana veziva-** Povremena uporaba atipčnih tekućina za lijepljenje dokumentirana je na mješavinama izrađenim od TCP-a, dioktil-ftalata ili di-izo-nonil-ftalata. Zbog kemijske aktivnosti ova veziva pokazuju značajne sposobnosti izmjene iona.<sup>11</sup>

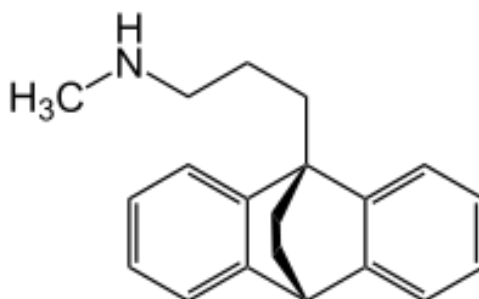
### Alifatski i aromatski ugljikovodici

**Nove vrste veziva ugljikove paste-** 1990-tih godina predstavljena je „vezivna pasta“ koja se temeljila na elektrolitu umjesto na tradicionalnome ulju. Novi kompozitni materijal je ponudio značajna poboljšanja u odnosu na uobičajene smjese ugljikovih pasta osobito u izgradnji biosenzora.

## 2.11 Maprotilin

Maprotilin ( $C_{20}H_{23}N$ ) je tetraciklički antidepresiv koji svojim farmakološkim svojstvima stvara poveznicu s tricikličkim antidepresivima (TCA). Razlikuje se od TCA po tome što ne blokira ponovnu apsorpciju serotonina. Maprotilin je najselektivniji inhibitor ponovne apsorpcije norepinefrina u mozgu i tkivima. Kao tetraciklički antidepresiv djeluje tako što povećava količine određenih prirodnih tvari u mozgu koje su potrebne za održavanje mentalne ravnoteže.

Prema svojoj strukturi maprotilin je triciklički prstenasti sustav nadopunjen s etilenskim mostom preko središnjeg prstena. Na taj način je formiran jedinstveni trodimenzionalni središnji prsten što ovaj spoj čini tetracikličkim. Osim svog heterocikličkog prstenastog sustava, maprotilin ima i alkilamin bočni lanac. Taj bočni lanac spada u skupinu sekundarnih amina, što maprotilin čini sličnim benzoktaminu, pri čemu je njihova jedina razlika u dužini bočnog lanca. Stoga je farmakologija maprotilina vrlo slična farmakologiji sekundarnihaminskih TCA.<sup>17</sup>



Slika 10. *Struktura maprotilina*

Maprotilin, s komercijalnim imenom Ludiomil, je lijek odobren u mnogim zemljama s uobičajenom dnevnom dozom od 150 do 225 mg. Koristi u liječenju depresije svih oblika (endogene, psihotične i neurotične), tjeskobe, napetosti, nesanice i napadaja panike. Konzumiranje maprotilina može uzrokovati i određene nuspojave poput mučnina, pospanosti, umora ili slabosti, otežano i učestalo mokrenje, promjene u tjelesnoj težini, zamagljen vid, pretjerano znojenje, itd. Ispitivanjima je dokazano da maprotilin povećava trajanje REM faze spavanja.

Poput tricikličkih antidepresiva, maprotilin snižava grčevni prag. Također, inhibira transporter amina i time sprječava ponovnu apsorpciju noradrenalina i norepinefrina. Djeluje i kao snažni inhibitor histaminskog H1 receptora čime se objašnjava njegovo sedativno djelovanje.

Svoje antidepresivno djelovanje vrši inhibicijom presinaptičkog preuzimanja kateholamina, na taj način povećavajući N-demetilacije, deaminacije, alifatskih i aromatskih hidroksilacija te stvaranjem aromatskih metoksi derivata.<sup>18</sup>

Prekoračenjem preporučene dnevne doze postoji mogućnost predoziranja. Znakovi predoziranja maprotilinom su: trzanje mišića i ukočenost, tremor, konvulzije, hiperpireksija, vrtoglavica, povraćanje, cijanoza, hipotenzija, šok, tahikardija, srčane aritmije, oslabljena srčana provodljivost, respiratorne depresije i nesvjestica.<sup>17</sup>

## 2.12 Pregled literature općenito o CPE

S.Mesarić i sur. opisuju ponašanje ionsko-selektivnih elektroda koje sadrže aktivnu ugljikovu pastu unutar držača. Takva elektroaktivna pasta izrađena je od grafitnog praha ili parafinskog voska i metalnih soli niske topljivosti. Ispitivane su elektrode koje se sastoje od srebro-klorida, srebro-klorid-srebro-sulfida, srebro-bromid-srebro-sulfida ili srebro-jodid-srebro-sulfida i grafitnog praha ili parafinskog voska. Ovako izrađene elektrode pokazale su se pogodnima za ispitivanje halogenida, kao i srebrovih iona u vodenim otopinama pomoću izravnih potenciometrijskih mjerenja.<sup>19</sup>

Za analizu olanzapina u stvarnim uzorcima proizveden je novi i vrlo osjetljiv potenciometrijski senzor s elektrokemijskim svojstvima koji sadrži ionski par olanzapin-tungstosulfat kao modifikator. Modificirana elektroda pokazala je Nernstov nagib od 59,2 mV po dekadi za koncentraciju olanzapina od  $7,5 \times 10^{-7}$  do  $5,6 \times 10^{-4}$  M i granicu detekcije  $5,0 \times 10^{-7}$  M, što ukazuje na visoku selektivnost. U ovisnosti o temperaturi ispitivan je potencijalni odziv elektrode u temperaturnom rasponu od 15–55 °C, čime je otkrivena dobra toplinska stabilnost. Modificirana elektroda korištena je za proučavanje interakcije između lijeka olanzapina i b-ciklodekstrina i određena je relevantna konstanta vezanja. Elektroda je korištena za potenciometrijsko mjerenje različitih koncentracija olanzapina s fosfo-volframičnom kiselinom i za određivanje olanzapina u stvarnim uzorcima, poput tablete olanzapina i seruma ljudske krvi.<sup>13</sup>

U jednom od radova obrađena je i analiza klopidogrel bisulfata u tableti plavix i u ljudskim biološkim tekućinama pomoću kemijski modificiranog senzora na bazi ugljikove paste. Izgrađeni senzor ugljikove paste sastoji se od ionskog para na bazi klopidogrela sa silikotungstata (CLO-ST) gdje je ovo istraživanje uključivalo: sastav, uporabni raspon pH, vrijeme odziva i temperaturu. Senzor je pokazao široku linearnu dinamičku koncentraciju u rasponu od  $1,00 \times 10^{-7}$  do  $1,00 \times 10^{-2}$  M, dok se pH pogodan za mjerenje kreće od 1,2 do 4,8, s tim da se vrijeme reakcije kreće od 5-8 sekundi što je mnogo brže u usporedbi s tekućim ISE, s granicom detekcije koja iznosi 0,34 nM. Dobiveni su dobri rezultati, a niska relativna standardna odstupanja odražavaju visoku točnost i preciznost predložene metode. Također ovaj kemijski modificirani senzor je jednostavan u konstrukciji i izradi, ima jednostavan mehanizam za rukovanje, pokazuje visoku osjetljivost i razumnu selektivnost, brz dinamički odziv, dugoročnu stabilnost za otopinu lijeka i primjenjivost u širokom rasponu koncentracije s

minimalnom predobradom uzorka, a niska cijena ga čini izvrsnim alatom za rutinsko određivanje CLO-a u laboratorijima za kontrolu kvalitete.<sup>20</sup>

Metodom potenciometrije određen je i triheksifenidil hidroklorid (THPCI), medicinski važan lijek koji se koristi za liječenje simptoma Parkinsonove bolesti. Za potenciometrijsko određivanje THPCI u lijekovima i urinu korištene su osjetljive i selektivne elektrode od ugljikove paste (CPE). Senzor se sastoji od triheksifenidil-tetrafenilborata kao ionskog para (THP-TPB) otopljenog u dibutil ftalatu kao tekućini za lijepljenje. Modificirana elektroda pokazala je nagib od  $57,8 \pm 0,4$  mV/dekadi u rasponu koncentracija od  $1,2 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-2}$  M s granicom detekcije od  $7,1 \times 10^{-7}$  M. Elektroda ima kratko i stabilno vrijeme odziva od 5 s. a može se koristiti u rasponu pH od 2,5–4,8. Pomoću ove modificirane elektrode na bazi ugljika, lijek se uspješno određuje u tabletama i urinu.<sup>21</sup>

A.M. El-Kosasy sa svojim suradnicima pripravlja selektivnu elektrodu na bazi ugljikove paste modificiranu s grafenom za analizu vilazodona, novog antidepresiva s novim mehanizmom djelovanja. Kao elektroaktivni materijal koristio se kompleks molibdat-vilazodon. Senzor je uspoređivan sa senzorom na bazi PVC-a. Elektrode su pokazale linearne dinamičke odzive u rasponu koncentracija  $1 \times 10^{-9}$  -  $1 \times 10^{-3}$  i  $1 \times 10^{-8}$  –  $1 \times 10^{-3}$  M s Nernstovim nagibom 59,89 odnosno 59,91 mV / dekadi. Senzor koji se temelji na grafenu nudi nekoliko prednosti u odnosu na senzor temeljen na PVC membrani u smislu bržeg odziva koji omogućava analizu većeg broja uzoraka u kratkom vremenu, dulji vijek trajanja, nižu granicu detekcije, širi linearni dinamički raspon i veću selektivnost prema određenom ionu.<sup>22</sup>

Za razliku od drugih istraživanja u kojima su prikazane potenciometrijske metode, H. Bahramipur i F. Jalali razvijaju modificiranu elektrodu na bazi ugljika, kojom voltametrijskim metodama ispituju ponašanje paracetamola. Voltometrija je primjenjena za kvantitativno određivanje paracetamola. Izrađena modificirana elektroda pokazala je izvrsnu elektrokatalitičku aktivnost prema oksidaciji i redukciji paracetamola. Prednosti ove elektrode povezane su s jedinstvenim svojstvima grafena kao što su velika površina i povećane sposobnosti prijenosa elektrona u usporedbi s grafitom. Dobiveni kalibracijski graf je linearan u rasponu koncentracija paracetamola od 2,5 do  $143 \mu\text{M}$  s osjetljivošću od  $0,282 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ , a granica detekcije bila je oko  $0,6 \mu\text{M}$  (S/N = 3). Metoda je uspješno korištena za određivanje paracetamola u farmaceutskim pripravcima i uzorcima urina.<sup>23</sup>

## 2.13 Pregled literature o maprotilinu

Znanstvenici Cavus i Kanberoglu u svom radu koriste ionsko-selektivnu elektrodu za određivanje maprotilina, tetracikličkog antidepressiva. Prilikom istraživanja sintetiziran je maprotilin-tetrafenilborat koji je upotrebljen kao osjetni materijal u strukturi membrane elektrode, te su rezultati analize pokazali da je brzina kombiniranja tog ionskog para 1:1. Koristeći taj sintetizirani ionski par izrađene su polivinilkloridne membranske elektrode, čija su potenciometrijska svojstva detaljno ispitana. Najbolja potenciometrijska svojstva pokazala je elektroda napravljena od 3,0% iona maprotilin-tetrafenilborata, 65% dibutilftalata i 32,0% polivinilklorida. Linearni radni opseg ove elektrode bio je  $1,0 \times 10^{-5}$  -  $1,0 \times 10^{-2}$  M, a Nernstov nagib po koncentracijskoj dekadi iznosio 55,4 mV. Granica detekcije bila je  $5,0 \times 10^{-6}$  M i pH u području 3-5. Konačno je vrijeme odziva bilo 5 s. Elektroda je pokazala vrlo ponovljiv potenciometrijski odgovor. Uz pomoć ove elektrode uspješno je određen maprotilin u dva različita farmaceutska uzorka. Rezultati dobiveni potenciometrijskim mjerenjem uspoređivani su s rezultatima dobivenim GC metodom iz čega je zaključena podudaranost rezultata 95%.<sup>24</sup>

Nadalje, u jednom od studija cilj je bio razviti jednostavnu i ponovljivu ultrabrznu tekućinsku kromatografsku metodu reverzne faze za otkrivanje i kvantificiranje maprotilin hidroklorida (MAP) u glavnim formulacijama lijekova. U tom izvješću C. Onal i S.E.K. Tekkeli opisuju način provedbe same analize. Naime, kromatografsko razdvajanje, kako pišu, provedeno je na stupcu C18 (100 x 4 mm). Za razdvajanje upotrijebljena je otopina acetonitrila i fosfatnog pufera pri pH=7 i protoku od 0,4 mL u minuti. U rasponu koncentracije maprotilini hidroklorida od 0,1 do 1,5  $\mu\text{L/mL}$ , linearnost je bila izvrsna. Provedena metoda potvrđena je smjernicama ICH. Kako i sami ICH zahtjeva, lijek je podvrgnut uvjetima hidrolitičkog, kiselog, baznog, fotolitičkog, termičkog i oksidativnog stresa. Na taj način je utvrđeno da je metoda prikladna za upotrebu u analizi MAP-a u farmaceutskom obliku doziranja.<sup>25</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Tijekom eksperimentalnog rada korištene su sljedeće kemikalije za pripremu otopina:

- Octena kiselina ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $M = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$ ), p.a., Kemika, Zagreb
- Natrijev acetat bezvodni ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ ,  $M = 82,035 \text{ g mol}^{-1}$ ), p.a., Gram-mol, Zagreb
- Maprotilin hidroklorid (MAP) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N} \times \text{HCl}$ ,  $M = 313,86 \text{ g mol}^{-1}$ ), p.a., Sigma, USA
- Natrijev tetrafenilborat (NaTPB) ( $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ,  $M = 342,23 \text{ g mol}^{-1}$ ), Merck, Germany
- Srebrov nitrat ( $\text{AgNO}_3$ ), p.a, Kemika, Zagreb
- Timrex KS 44 Graphite, p.a., Imerys Graphite & Carbon, Švicarska
- 2-nitrofeniloctileter ( $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ ,  $M = 251,32 \text{ g mol}^{-1}$ ), Fluka Chemika, Švicarska

#### 3.1 Priprava otopina

##### 3.1.1 Priprema ionsko-asocijacijskog kompleksa (IAC)

U zagrijanoj destiliranoj vodi otopljeno je 78,46 mg maprotilin hidroklorida (MAP). Nakon što se ohladi, otopina se prenese u tikvicu od 25 mL (MAP,  $c = 0,01 \text{ M}$ ) i tikvica je nadopunjena destiliranom vodom do oznake.

U tikvici od 25 mL u destiliranoj vodi otopljeno je 85,56 mg natrijevog tetrafenil borata (NaTPB,  $c = 0,01 \text{ M}$ ).

U otopinu NaTPB dodano je kap po kap otopine maprotilin hidroklorida, a zatim je miješano na magnetnoj miješalici 30 minuta.

Nastali bijeli talog ostavljen je preko noći, a sutradan je izvršena filtracija preko bijelog filter papira te ispiranje taloga destiliranom vodom do negativne reakcije na kloride pomoću  $\text{AgNO}_3$  0,1 M. Tako pripremljen talog se suši na zraku pri sobnoj temperaturi 3 dana.

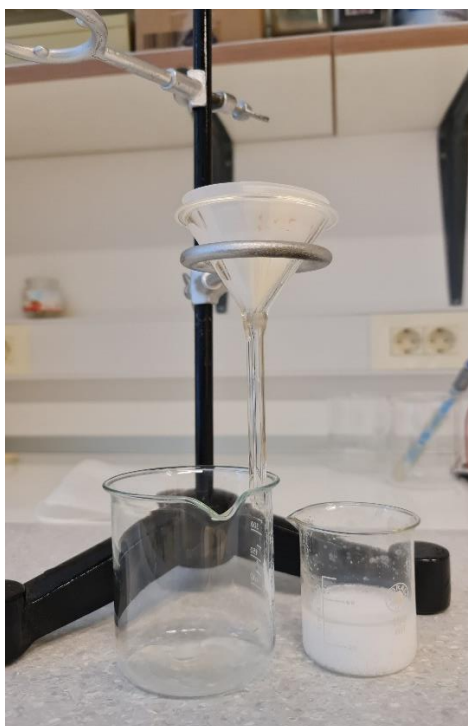




Slika 11. *Dokapavanje otopine MAP-a u otopinu NaTPB*



Slika 12. *Nastali bijeli talog*



Slika 13. Filtriranje preko bijelog filter papira

### 3.1.2 Priprema pufera

U tikvicu od 1000 mL dodano je malo destilirane vode, 570  $\mu\text{L}$  ledene octene kiseline  $\{w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 99,5\ \% , \rho = 1,05\ \text{kg L}^{-1}\}$ , te 452 mg NaAc ( $M_r = 82,035\ \text{g mol}^{-1}$ ) te je nadopunjena do oznake destiliranom vodom.  $\text{pH} = 4,5$

### 3.1.3 Priprema standarda

Standard je pripremljen tako što je izvagano 24,9 mg čiste aktivne tvari maprotilin hidroklorida (MAP) i otopljeno u zagrijanom puferu. Nakon hlađenja otopina je prebačena u tikvicu od 25 mL te je nadopunjeno puferom do oznake. Tako je dobivena otopina koncentracije  $3,16 \times 10^{-3}\ \text{M}$ .

$$V_{\text{pufer}} = 25\ \text{mL}$$

$$c(\text{MAP}) = 3,16 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

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

$$m_{\text{MAP}} = 24,9\ \text{mg}$$

Iz dobivenog standarda je otpipetirano 6,3 mL i preneseno u novu tikvicu od 25 mL te je nadopunjeno puferom do oznake. Postupak je ponovljen 5 puta čime su na kraju dobivene otopine koncentracije od  $3,16 \times 10^{-6} \text{ M}$  do  $3,16 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

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

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

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

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

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

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

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

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

$$c_5 = 3,16 \times 10^{-6} \text{ M}$$



Slika 14. Razrjeđenja

### 3.2 Miješanje i priprema membrana

Miješanje grafitnog praha i veziva određeno je prema empirijskom iskustvu. Omjer ugljik : vezivo mijenja se u intervalu 1,0,g : 0,4 – 1,0 mL. Neke smjese mogu sadržavati i veći postotak tekućeg veziva jer omjer tih komponenti ovisi i o njihovom međusobnom povezivanju. Iz tog razloga je preporučljivo eksperimentalno pronalaženje odgovarajućeg omjera oba sastojka za svaku pojedinačnu smjesu ugljikove paste. Pripravljene membrane mogu biti različite. Prema svojoj strukturi razlikuju se fino guste, tvrde ili mekane te ljepljive paste. Kompaktna

membrana nastaje dodatkom lipofilnih veziva. Upotrebom obične laboratorijske opreme moguće je pripremiti mješavinu grafita i veziva.

Smjesa za membrane pripravljena je na sljedeći način :

1. U tarioniku na analitičkoj vagi izvagana je određena količina grafita, ionsko-aktivne tvari (MAPTPB) i veziva (NPOE) u odgovarajućem omjeru.
2. Kružnim pokretima tučkom smjesa je dobro homogenizirana kako bi nastala smjesa u obliku paste.
3. Pomoću špatulice pripravljena smjesa je unesena u tijelo membrane ( “holder“)
4. Višak paste je uklonjen.
5. Površina membrane je ispolirana.



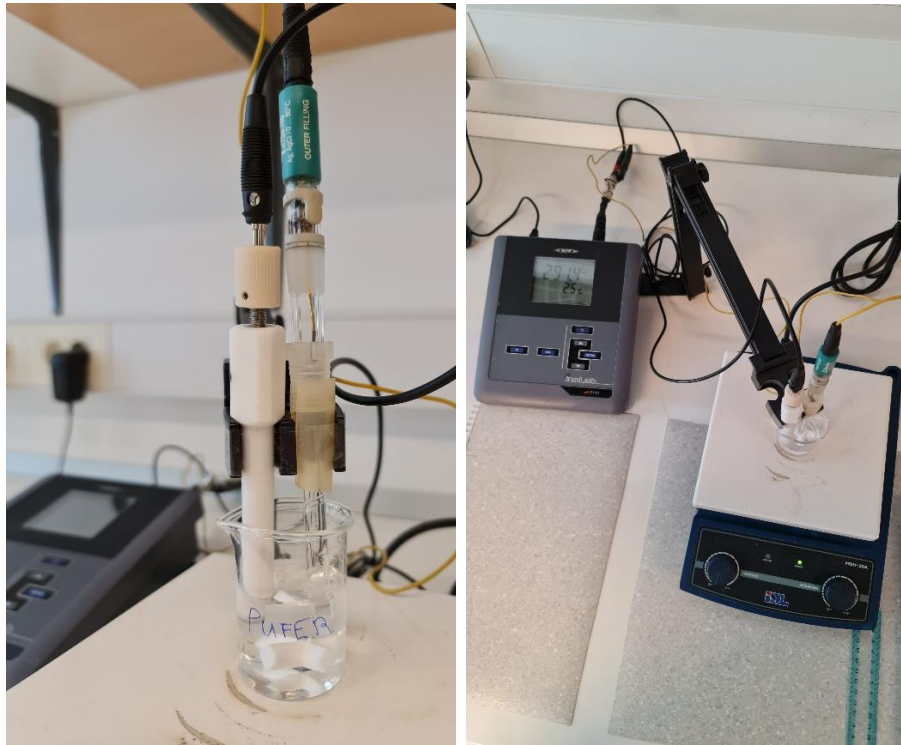
Slika 15. *Priprema membrane u tarioniku*



Slika 16. Punjenje holdera



Slika 17. Poliranje membrane



Slika 18. Mjerenje potencijala

Pripravljene su membrane s grafitom, vezivom ( 2-nitrofenil octileter) i ionsko-asocijacijskim kompleksom (MAPTPB) kao aktivnom tvari. Najboljim membranama dodane su soli u svrhu poboljšanja odzivnih karakteristika.

Tablica 1. Sastav membrana

	$\omega$ (grafit) %	$\omega$ (NPOE) %	$\omega$ (IAC) %	$\omega$ (SOL) %
<i>Membrana 1</i>	49,83	50,17	0,00	0,00
<i>Membrana 2</i>	49,90	49,63	0,47	0,00
<i>Membrana 3</i>	49,21	49,87	0,93	0,00
<i>Membrana 4</i>	48,64	48,75	2,61	0,00
<i>Membrana 5</i>	47,58	46,53	5,89	0,00
<i>Membrana 6</i>	45,37	45,63	8,99	0,00
<i>Membrana 7</i>	43,59	44,87	11,54	0,00
<i>Membrana 8</i>	46,23	46,10	7,67	0,00
<i>Membrana 9</i>	46,23	46,03	7,74	0,00
<i>Membrana 10</i>	49,23	49,09	1,48	0,20
<i>Membrana 11</i>	49,26	49,19	1,48	0,07
<i>Membrana 12</i>	49,50	48,90	1,54	0,07
<i>Membrana 13</i>	49,23	49,16	1,47	0,13
<i>Membrana 14</i>	45,56	45,42	8,95	0,07
<i>Membrana 15</i>	45,66	45,27	8,94	0,13
<i>Membrana 16</i>	48,44	48,44	3,06	0,07
<i>Membrana 17</i>	48,87	49,00	2,06	0,07
<i>Membrana 18</i>	48,93	49,00	2,00	0,07

## 4. REZULTATI

Izrađeno je 18 membrana u kojima je količina ugljikove paste bila 150 mg, pri čemu je omjer grafita i veziva bio 1:1. Sastav svih membrana prikazan je u Tablici 1. Membrana 1 pripravljena je samo s grafitom i NPOE, odnosno bez ionsko-asocijacijskog kompleksa, dok su membrane 1-9 pripremljene pripravljene s ionsko –asocijacijskim kompleksom no bez dodataka za poboljšanje odziva, odnosno ionskih aditiva (soli). Elektrode su kondicionirane u puferu u trajanju od 16 minuta. Potencijal je zapisivan nakon 1 odnosno 3 minute, u koncentracijskom području od  $3,16 \times 10^{-6}$  do  $3,16 \times 10^{-3}$  M.



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

		E ( m V )												
		1.DAN MJERENJA						2.DAN MJERENJA						
pMAP		1. mjerenje s poliranjem		2. mjerenje s poliranjem		1. mjerenje bez poliranja		1. mjerenje s poliranjem		2. mjerenje s poliranjem		3. mjerenje s poliranjem		
		nakon 60s	nakon 180s	nakon 60s	nakon 180s	nakon 60s	nakon 180s	nakon 60s	nakon 180s	nakon 60s	nakon 180s	nakon 60s	nakon 180s	
5,5		312	312	316	318	312	312	312	323	324	324	324	337	337
4,9		333	333	338	339	330	331	330	330	332	341	342	342	343
4,3		354	357	364	364	356	357	363	363	363	363	365	362	363
3,7		382	382	387	388	382	383	387	387	387	383	384	385	386
3,1		406	406	411	411	407	408	409	409	409	404	404	404	404
2,5		424	420	424	421	425	423	417	415	415	408	408	405	406
Nagib		38,4	37,3	37,2	35,9	39,1	38,7	34,8	33,8	33,8	29,9	29,8	26,1	26,2
Faktor regresije		0,9970	0,9979	0,9933	0,9890	0,9964	0,9946	0,9708	0,9696	0,9789	0,9768	0,9557	0,9606	

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

		E ( m V )											
		1.DAN MJERENJA						2.DAN MJERENJA					
pMAP	1.mjerenje s poliranjem nakon 60s	2.mjerenje s poliranjem nakon 60s	1.mjerenje bez poliranja nakon 60s	1. mjerenje s poliranjem nakon 180s	2.mjerenje s poliranjem nakon 60s	2.mjerenje s poliranjem nakon 180s	3.mjerenje s poliranjem nakon 60s	3.mjerenje s poliranjem nakon 180s	1.mjerenje bez poliranja nakon 60s	1.mjerenje bez poliranja nakon 180s	2.mjerenje bez poliranja nakon 60s	2.mjerenje bez poliranja nakon 180s	
5,5	197	185	179	179	155	153	152	150	149	150	149	150	
4,9	219	209	204	205	173	173	173	170	170	169	170	169	
4,3	248	264	264	264	201	201	201	200	194	200	199	194	
3,7	267	265	264	264	235	235	234	233	233	233	233	233	
3,1	312	264	299	299	265	264	264	263	263	263	264	263	
2,5	338	333	327	326	293	292	292	293	292	291	291	291	
Nagib	47,8	43,1	48,8	48,4	47,6	47,7	47,9	48,9	49,1	48,7	48,9	48,9	
Faktor regresije	0,9872	0,8787	0,9589	0,9590	0,9939	0,9958	0,9966	0,9961	0,9913	0,9969	0,9962	0,9934	

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

	E (mV)										
	1.DAN MJERENJA					2.DAN MJERENJA					
	1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem	3.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	1.mjerenje bez poliranja	2.mjerenje bez poliranja	
pMAP	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	
5,5	192	188	182	137	137	132	132	132	132	135	
4,9	213	207	202	151	151	150	150	150	150	150	
4,3	244	265	231	177	176	176	176	176	176	176	
3,7	278	271	266	210	210	210	209	210	210	210	
3,1	308	301	297	240	239	239	239	240	240	240	
2,5	338	322	324	268	269	269	269	268	268	269	
Nagib	49,9	48,0	49,1	45,5	45,6	46,9	46,9	46,9	46,9	46,4	
Faktor regresije	0,9967	0,9676	0,9952	0,9889	0,9877	0,9929	0,9929	0,9931	0,9931	0,9896	

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

	E (mV)												
	1.DAN MJERENJA						2.DAN MJERENJA						
	1.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	2.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	1.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	1.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	2.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	3.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	1.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	1.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	2.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	1.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	2.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	2.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	
pMAP													
5,5	183	173	169	142	138	143	142	142	142	142	142	142	142
4,9	202	193	187	161	160	161	161	160	160	160	160	160	160
4,3	233	223	218	191	190	191	191	190	190	190	190	190	190
3,7	266	257	251	224	224	224	224	224	224	224	224	224	224
3,1	295	286	281	254	253	253	254	253	253	253	253	253	254
2,5	323	313	310	284	283	283	284	283	283	283	283	283	284
Nagib	48,2	48,2	48,6	48,7	49,4	48,1	48,7	49,4	48,1	48,5	48,9	48,9	48,9
Faktor regresije	0,9958	0,9961	0,9948	0,9953	0,9973	0,9947	0,9953	0,9973	0,9947	0,9944	0,9942	0,9942	0,9942

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

		E (mV)											
		1.DAN MJERENJA					2.DAN MJERENJA						
pMAP		1. mjerenje s poliranjem		1. mjerenje bez poliranja		2. mjerenje s poliranjem		2. mjerenje bez poliranja		3. mjerenje s poliranjem		2. mjerenje bez poliranja	
		nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s
5,5		173	163	159	144	141	139	139	141	139	139	139	141
4,9		190	182	180	163	161	159	159	160	159	159	160	160
4,3		221	312	210	192	192	190	190	190	190	190	190	190
3,7		254	247	245	225	225	224	223	223	223	223	223	223
3,1		283	276	274	255	255	253	253	253	253	253	253	253
2,5		312	305	303	286	284	283	282	282	282	282	282	282
Nagib		47,9	48,8	49,4	48,5	49,0	49,3	49,0	48,4	49,0	49,0	49,0	48,4
Faktor regresije		0,9942	0,9955	0,9964	0,9948	0,9963	0,9961	0,9964	0,9955	0,9964	0,9964	0,9964	0,9955

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

	E (mV)											
	1.DAN MJERENJA						2.DAN MJERENJA					
	1.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	2.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	1.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	1.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	2.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	3.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	1.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	1.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	2.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	1.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	2.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	
pMAP	180	171	169	139	143	143	141	141	141	141	141	
5,5	19	190	187	162	162	162	159	159	159	159	159	
4,9	230	222	219	193	193	192	189	189	189	189	189	
4,3	264	257	253	227	227	226	222	222	222	221	221	
3,7	294	286	284	257	256	266	254	254	254	254	254	
3,1	322	317	313	286	286	285	282	282	282	282	282	
2,5	49,0	50,1	49,8	50,2	49,1	50,3	48,7	48,7	48,7	48,7	48,7	
Nagib	0,9954	0,9951	0,9944	0,9978	0,9954	0,9894	0,9941	0,9941	0,9941	0,9940	0,9940	
Faktor regresije												

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

		E (mV)									
		1.DAN MJERENJA					2.DAN MJERENJA				
		1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem	3.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje bez poliranja	
		nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	
pMAP											
5,5		158	145	141	128	125	127	126	126	126	
4,9		165	155	151	139	137	138	137	137	137	
4,3		189	179	175	165	165	164	164	164	159	
3,7		219	210	208	197	196	196	196	196	195	
3,1		251	242	241	229	228	228	228	228	228	
2,5		279	270	269	258	258	257	257	257	257	
Nagib		42,5	43,7	44,9	45,3	46,1	45,3	45,7	45,7	45,9	
Faktor regresije		0,9743	0,9802	0,9790	0,9832	0,9861	0,9832	0,9840	0,9840	0,9773	

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

	E (mV)									
	1.DAN MJERENJA					2.DAN MJERENJA				
	1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	1.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	1.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	2.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	3.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	1.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	1.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	2.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	2.mjerenje bez poliranja nakon 60 s
pMAP										
5,5	152	147	148	116	119	124	116	116	116	116
4,9	165	161	161	129	130	131	129	129	129	129
4,3	191	189	190	157	155	157	270	270	270	155
3,7	224	221	223	184	186	187	186	186	186	187
3,1	257	255	255	216	218	218	218	218	218	218
2,5	286	284	285	245	247	246	246	246	246	246
Nagib	46,6	47,6	47,6	44,4	44,5	42,9	39,7	39,7	39,7	45,2
Faktor regresije	0,9855	0,9879	0,9877	0,9884	0,9825	0,9773	0,5102	0,5102	0,5102	0,9873



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

	E (mV)											
	1.DAN MJERENJA						2.DAN MJERENJA					
	1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem	3.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje bez poliranja	1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje bez poliranja	
pMAP	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	
5,5	177	169	168	141	150	144	145	143	145	143	143	
4,9	197	191	190	163	165	165	164	165	164	165	165	
4,3	228	222	221	194	195	195	195	195	195	195	195	
3,7	270	256	254	227	227	227	227	227	227	227	227	
3,1	292	287	286	259	259	259	260	259	260	259	259	
2,5	321	315	314	286	287	288	288	288	288	288	288	
Nagib	49,9	50,1	50,0	49,8	47,6	49,2	49,3	49,5	49,3	49,5	49,5	
Faktor regresije	0,9918	0,9971	0,9972	0,9971	0,9914	0,9965	0,9951	0,9972	0,9951	0,9972	0,9972	

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

pMAP		E ( m V )														
		1.DAN MJERENJA						2.DAN MJERENJA								
		1.mjerenje s poliranjem		2.mjerenje s poliranjem		1.mjerenje bez poliranja		1.mjerenje s poliranjem		2.mjerenje s poliranjem		1.mjerenje bez poliranja		2.mjerenje bez poliranja		
nakon 60s	nakon 180s	nakon 60s	nakon 180s	nakon 60s	nakon 180s	nakon 60s	nakon 180s	nakon 60s	nakon 180s	nakon 60s	nakon 180s	nakon 60s	nakon 180s	nakon 60s	nakon 180s	
5,5	108	151	102	106	110	108	88	97	84	91	102	108	117	125	131	137
4,9	153	164	105	112	173	189	109	126	155	165	145	160	174	178	177	179
4,3	205	230	206	224	241	243	209	211	214	214	220	221	224	224	225	225
3,7	288	288	285	286	283	283	252	254	254	255	258	258	259	259	259	259
3,1	324	324	317	318	317	317	288	288	289	288	292	292	292	292	292	291
2,5	356	352	352	351	346	345	317	316	318	317	322	320	321	320	320	320
Nagib	87,4	82,0	93,6	90,7	78,8	76,6	82,1	77,3	76,8	73,3	75,2	71,1	67,1	64,4	63,0	61,2
Faktor regresije	0,9822	0,9811	0,9505	0,9459	0,9709	0,9606	0,9578	0,9683	0,9699	0,9696	0,9753	0,9792	0,9814	0,9855	0,9888	0,9921

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

		E (mV)									
		1.DAN MJERENJA					2.DAN MJERENJA				
		1.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	2.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	1.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	1.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	2.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	3.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	1.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	1.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	2.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	
pMAP											
5,5		112	105	128	129	136	130	135	133		
4,9		178	165	196	164	169	165	166	169		
4,3		253	232	242	200	204	202	203	203		
3,7		296	281	280	233	238	235	236	237		
3,1		328	319	314	265	269	266	267	267		
2,5		357	348	344	294	297	295	296	296		
Nagib		81,8	82,2	70,1	55,3	54,2	55,3	54,3	54,4		
Faktor regresije		0,9629	0,9787	0,9767	0,9986	0,9986	0,9981	0,9987	0,9983		

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

		E (mV)									
		1.DAN MJERENJA					2.DAN MJERENJA				
		1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	1.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	1.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	2.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	2.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	3.mjerenje s poliranjem nakon 60 s	1.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	1.mjerenje bez poliranja nakon 60 s	2.mjerenje bez poliranja nakon 60 s
pMAP											
5,5		189	178	174	120	126	126	119	124		
4,9		212	204	199	141	141	139	140	140		
4,3		246	239	231	171	171	170	169	169		
3,7		278	271	265	203	203	202	201	201		
3,1		306	300	293	233	232	231	231	230		
2,5		332	324	321	257	258	256	256	255		
Nagib		49,0	50,0	50,0	47,3	45,9	45,6	47,1	45,6		
Faktor regresije		0,9975	0,9971	0,9984	0,9968	0,9927	0,9906	0,9970	0,9935		

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

		E (mV)									
		1.DAN MJERENJA					2.DAN MJERENJA				
	1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem	3.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	1.mjerenje bez poliranja	2.mjerenje bez poliranja		
	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s		
pMAP											
5,5	72	56	87	65	58	53	54	88			
4,9	85	85	114	75	79	57	98	123			
4,3	213	127	219	178	177	186	173	184			
3,7	270	265	266	225	218	216	247	24			
3,1	308	303	301	258	253	255	257	257			
2,5	339	335	332	289	284	287	288	288			
Nagib	98,1	104,1	87,3	81,7	80,6	86,3	81,9	68,7			
Faktor regresije	0,9422	0,9463	0,9572	0,9511	0,9598	0,9485	0,9508	0,9875			

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

		E (mV)									
		1.DAN MJERENJA					2.DAN MJERENJA				
pMAP	nakon 60s	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	1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje bez poliranja	
		nakon 60s	nakon 60s	nakon 60s	nakon 60s	nakon 60s	nakon 60s	nakon 60s	nakon 60s	nakon 60s	
5,5	107	90	104	87	87	72	84	93	84	93	
4,9	119	107	129	122	113	84	144	128	144	128	
4,3	218	209	230	213	214	186	211	208	211	208	
3,7	279	272	270	249	257	269	269	251	269	251	
3,1	314	306	303	286	290	290	290	285	290	285	
2,5	343	338	334	317	320	313	313	315	313	315	
Nagib	86,9	90,5	81,5	79,9	82,8	90,8	78,1	77,3	78,1	77,3	
Faktor regresije	0,9561	0,9583	0,9558	0,9670	0,9560	0,9328	0,9548	0,9740	0,9548	0,9740	

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

<b>E (mV)</b>			
<b>1.DAN MJERENJA</b>			
	<b>1.mjerenje s poliranjem</b>	<b>2.mjerenje s poliranjem</b>	<b>1.mjerenje bez poliranja</b>
	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60
<b>pMAP</b>			
<b>5,5</b>	159	153	151
<b>4,9</b>	170	164	162
<b>4,3</b>	190	193	190
<b>3,7</b>	259	259	258
<b>3,1</b>	261	257	254
<b>2,5</b>	290	284	284
<b>nagib</b>	47,5	47,6	48,1
<b>faktor regresije</b>	0,9336	0,9323	0,9295

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

		E (mV)										
		1.DAN MJERENJA					2.DAN MJERENJA					
		1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem	3.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	1.mjerenje bez poliranja	2.mjerenje bez poliranja		
		nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s
pMAP		94	75	80	92	58	61	71	82			
5,5		93	87	86	95	83	74	76	89			
4,3		184	168	163	208	186	170	144	189			
3,7		268	265	269	255	245	237	246	246			
3,1		319	311	309	292	283	278	281	282			
2,5		351	315	340	322	314	310	311	313			
Nagib		97,5	93,8	98,8	85,1	92,3	91,6	91,3	85,3			
Faktor regresije		0,9570	0,9369	0,9516	0,9428	0,9626	0,9644	0,9491	0,9552			



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

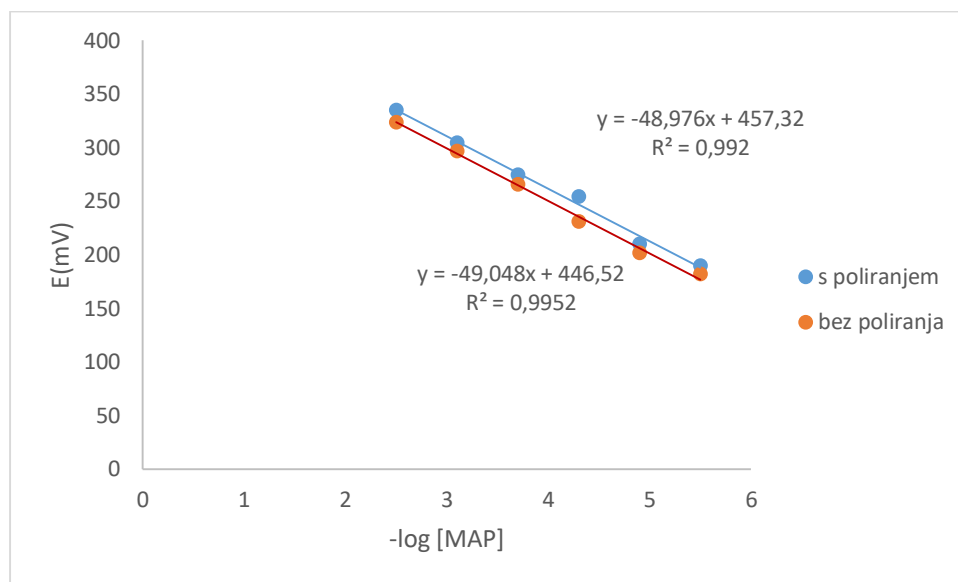
		E (mV)											
		1.DAN MJERENJA						2.DAN MJERENJA					
pMAP	1.mjerenje s poliranjem nakon 60s	2.mjerenje s poliranjem nakon 60s	1.mjerenje bez poliranja nakon 60s	1.mjerenje s poliranjem nakon 60s	2.mjerenje s poliranjem nakon 60s	3.mjerenje s poliranjem nakon 60s	1.mjerenje bez poliranja nakon 60s	2.mjerenje bez poliranja nakon 60s	4.mjerenje s poliranjem nakon 60s	3.mjerenje bez poliranja nakon 60s	4.mjerenje bez poliranja nakon 60s	Faktor regresije	
													Nagib
5,5	110	105	116	92	124	129	136	137	127	130	122		
4,9	136	134	197	148	157	159	165	165	166	163	166		
4,3	223	212	245	199	201	203	203	206	207	207	207		
3,7	291	281	283	234	238	240	241	241	242	242	243		
3,1	327	318	316	270	271	274	274	275	276	275	276		
2,5	357	349	346	299	300	301	303	303	304	304	304		
Nagib	89,3	87,7	73,6	67,2	59,9	59,2	57,2	56,9	59,5	59,1	60,7		
Faktor regresije	0,9694	0,9760	0,9619	0,9875	0,9962	0,9955	0,9979	0,9972	0,9960	0,9963	0,9936		

E (mV)				
3.DAN MJERENJA				
	1.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	2.mjerenje bez poliranja	2.mjerenje s poliranjem
	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s
pMAP				
5,5	136	138	143	139
4,9	169	168	168	172
4,3	204	205	204	209
3,7	241	240	240	244
3,1	274	273	272	277
2,5	303	301	300	306
Nagib	56,5	55,5	53,9	56,4
Faktor regresije	0,9989	0,9985	0,9975	0,9987

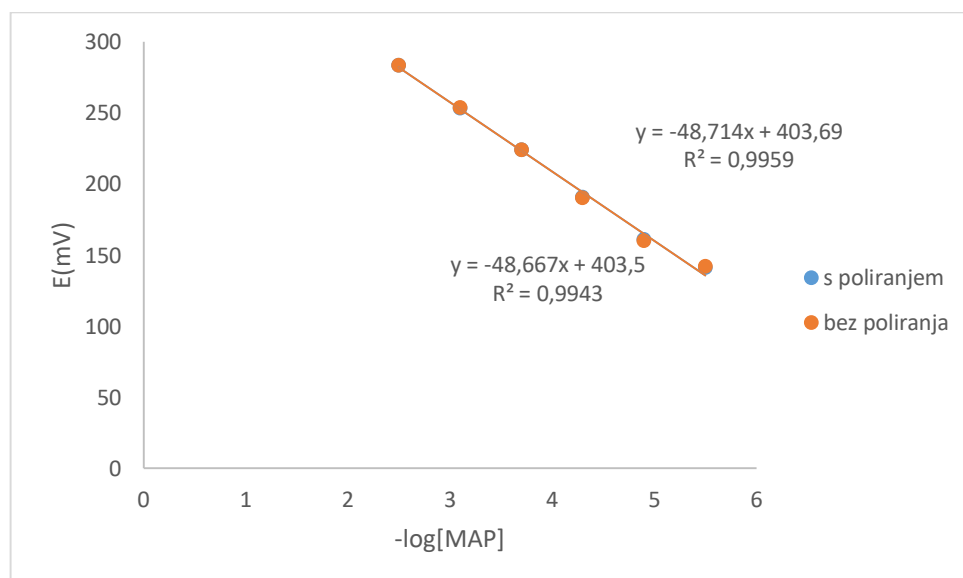
Tablica 19. Rezultati mjerenja za elektrodu 18 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

E (mV)										
	1.DAN MJERENJA				2.DAN MJERENJA					
	1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem	3.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	1.mjerenje bez poliranja	2.mjerenje bez poliranja	2.mjerenje bez poliranja
pMAP	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s
5,5	96	101	108	118	120	133	137	137	131	131
4,9	123	117	124	164	172	171	172	172	171	171
4,3	223	223	232	211	216	211	209	209	210	210
3,7	283	278	274	248	251	248	248	248	246	246
3,1	320	314	310	282	281	278	281	281	279	279
2,5	350	343	340	310	311	309	308	308	308	308
Nagib	91,5	88,4	83,8	64,3	62,7	58,9	58,1	58,1	59,3	59,3
Faktor regresije	0,9633	0,9540	0,9506	0,9906	0,9863	0,9966	0,9971	0,9971	0,9966	0,9966

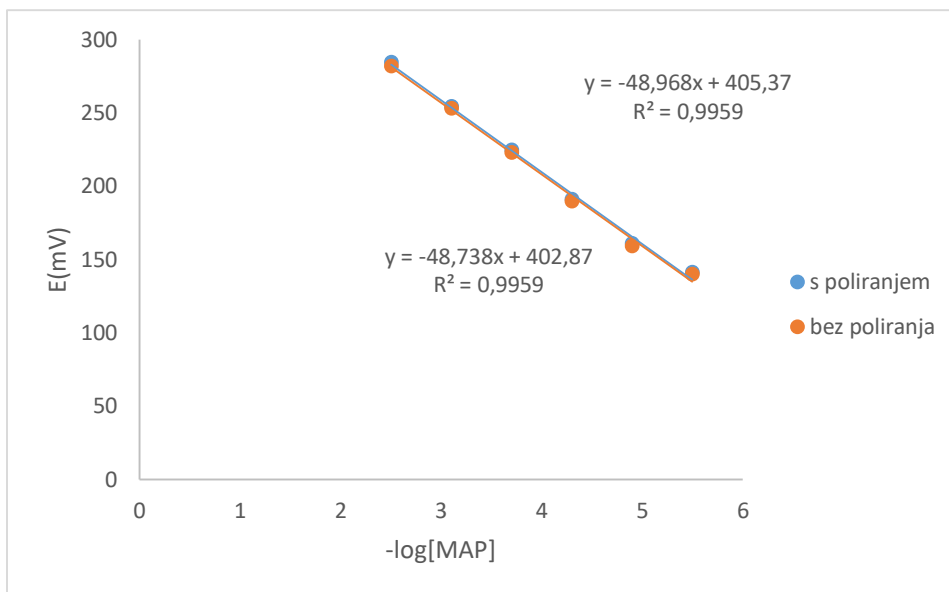
Na sljedećim grafovima prikazana je ovisnost promjene potencijala elektroda o negativnom logaritmu koncentracija radnih otopina za elektrode koje su pokazale najbolje odzivne karakteristike.



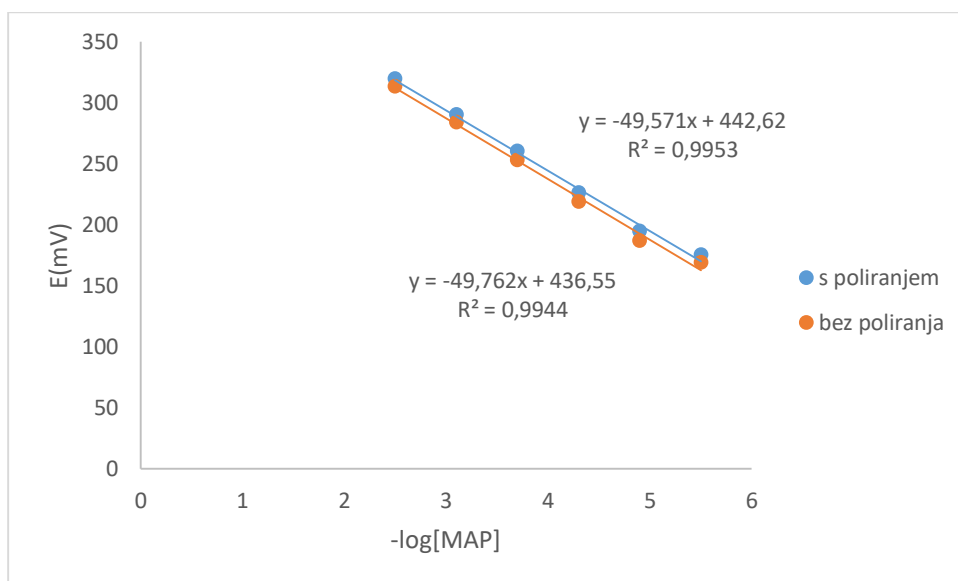
Slika 19. Ovisnost promjene potencijala elektrode 3 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP)



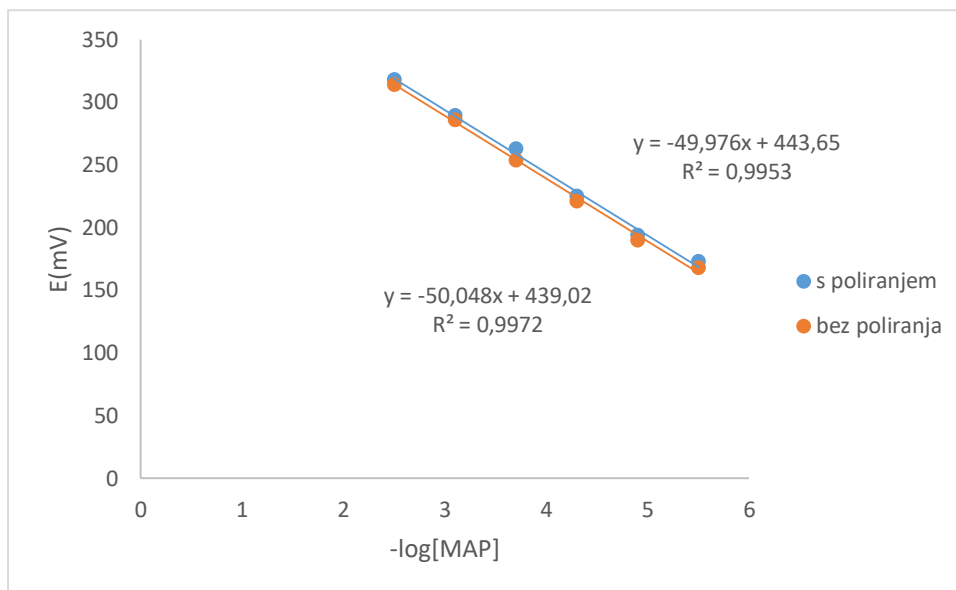
Slika 20. Ovisnost promjene potencijala elektrode 4 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP)



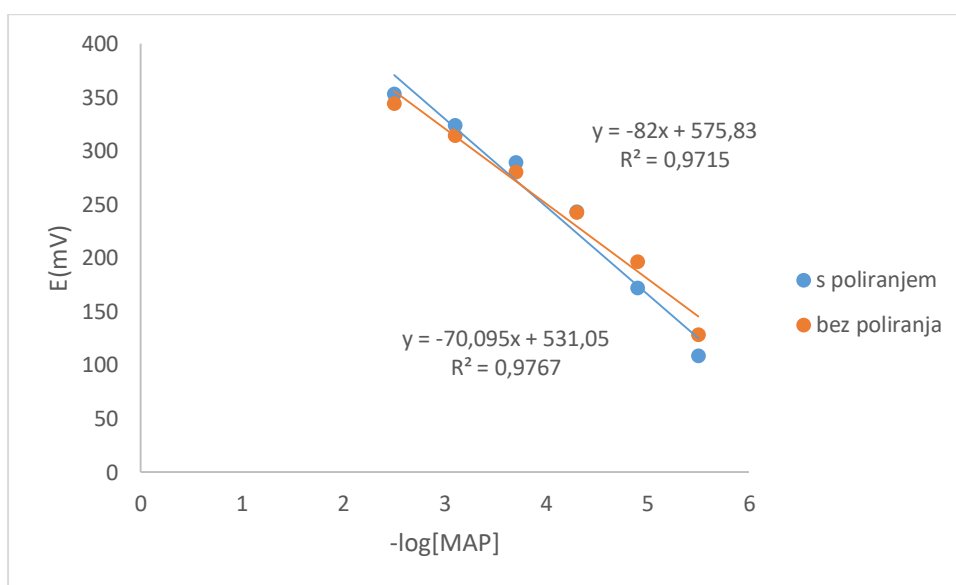
Slika 21. Ovisnost promjene potencijala elektrode 5 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP)



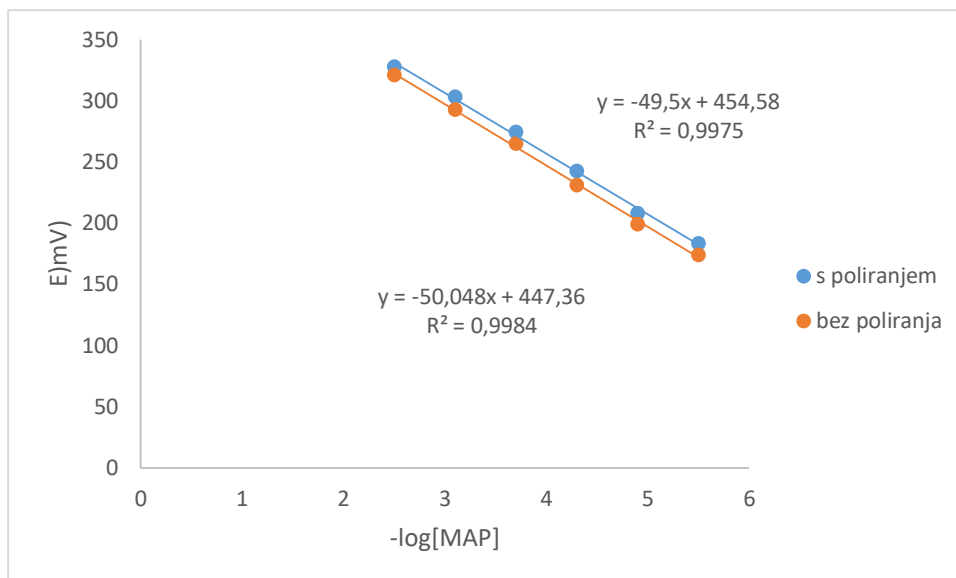
Slika 22. Ovisnost promjene potencijala elektrode 6 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP)



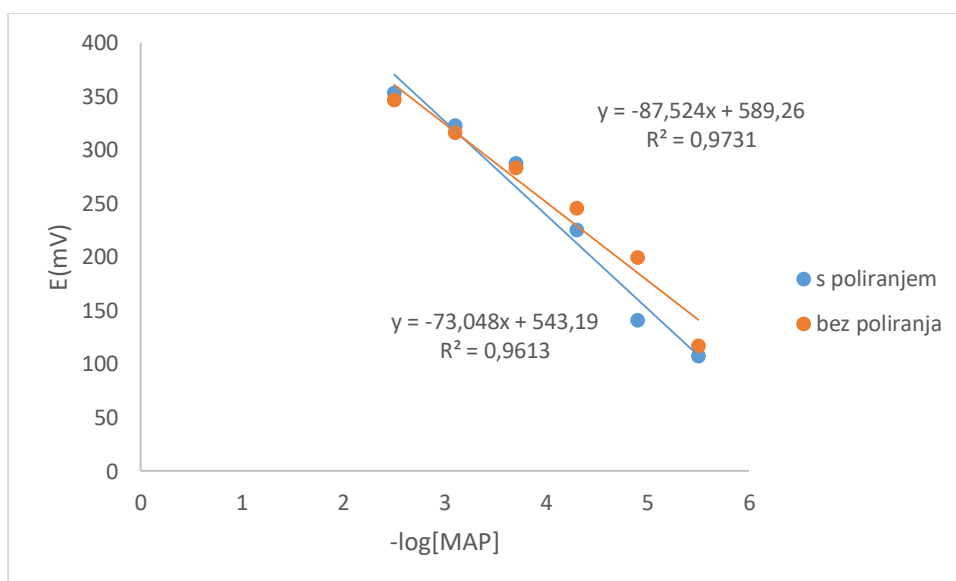
Slika 23. Ovisnost promjene potencijala elektrode 9 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP)



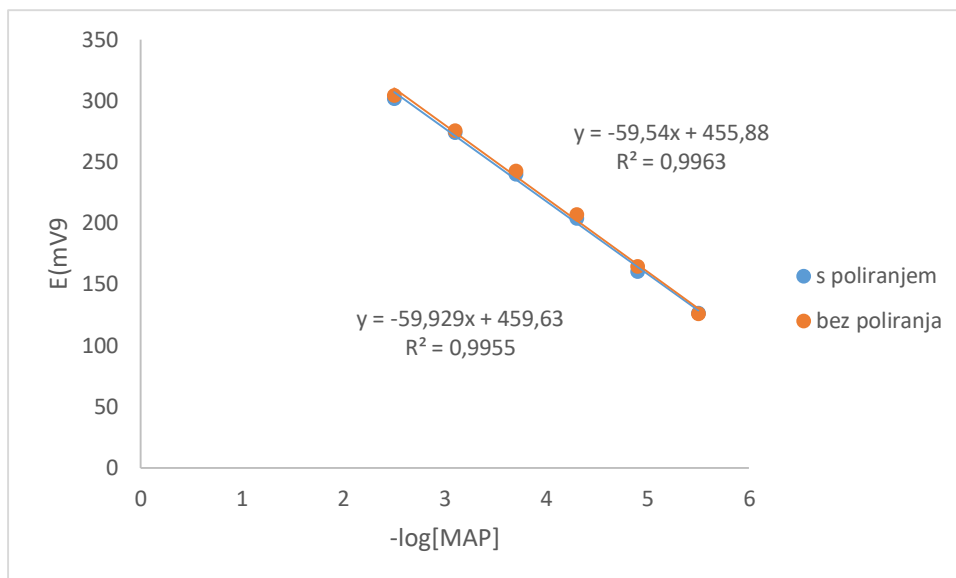
Slika 24. Ovisnost promjene potencijala elektrode 11 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP)



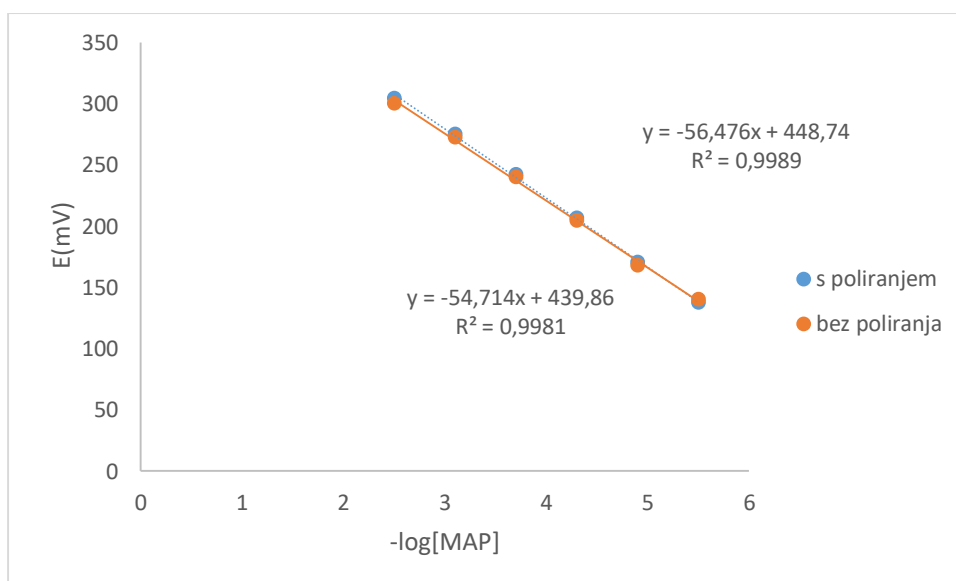
Slika 25. Ovisnost promjene potencijala elektrode 12 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP)



Slika 26. Ovisnost promjene potencijala elektrode 17 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP)



Slika 27. Ovisnost promjene potencijala elektrode 17 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP) drugi dan nakon priprave paste



Slika 28. Ovisnost promjene potencijala elektrode 17 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP) treći dan nakon priprave paste



## 5. RASPRAVA

Globalno povećana konzumacija antidepresiva, zahtjeva dodatna istraživanja što izaziva velik interes znanstvenika. Sukladno tome je u ovom radu ciljani analit, maprotilin, kao jedan od vodećih antidepresiva. Cilj cijelog istraživanja bio je razviti elektrodu od ugljikovog materijala koja će poslužiti za precizno i točno kvantitativno određivanje ciljanog analita (MAP) u čistim odnosno realnim otopinama. Ionsko-selektivna elektroda kao elektrokemijski senzor pretvara afinitet ciljanog analita u električni potencijal, kao mjerljivi signal.

Iz prijavljenih dostupnih znanstvenih članaka zaključujemo da odabir djelatne tvari i veziva ima snažan utjecaj na odgovor CPE-a i njegove karakteristike. U istim člancima naglašene su iznimno dobre karakteristike veziva 2-nitrofenil octiletera prilikom izrade senzora na bazi ugljika za ispitivanja različitih farmaceutskih pripravaka (rifampicin, olanzapin, tiamin, klopogrel bisulfat i dr.). Karakteristike elektroda mjerene su pomoću različitih omjera komponenti ugljične paste. Pripravljeno je ukupno 18 membrana. Membrana 1 je nemodificirana elektroda koja sadrži grafit i vezivo, dok su sve ostale membrane modificirane i sadrže grafit, vezivo (2-nitrofenil octileter) i ionsko-asocijacijski kompleks (MAPTPB). Membrane 10 – 18 pripravljene su pomoću ionskih aditiva NaTPB i TBATPB. Sve membrane su testirane u koncentracijskom području od  $3,16 \times 10^{-6}$  do  $3,16 \times 10^{-3}$  M, od niže prema višoj koncentraciji, i u acetatnom puferu pH vrijednosti 4,5.

Za svaku membranu provedena su 3 mjerenja s poliranjem i 3 mjerenja bez poliranja elektrode. Membrane su testirane dva uzastopna dana, čime su zabilježene promjene unutar membrane nakon 24 sata. Testirani su različiti udjeli MAPTPB kako bi se pronašao najbolji sastav. Ukupan broj mjerenja unutar ovog istraživanja je 114, što je u konačnici rezultiralo uspješnom izradom željene membrane, odgovarajućeg Nernstovog nagiba i visokog koeficijenta regresije.

U literaturi je moguće pronaći studije o NPOE unutar CPE. NPOE daje odlične nagibe i linearne odzive. Velika dielektrična konstanta koja utječe na polaritet CPE rezultira povećanom ekstrakcijom nabijenih iona djelatne tvari iz otopine uzorka u ugljikovu pastu, stoga ona već kod malih postotaka pokazuje izrazito dobre rezultate. Tako već s dodatkom 0,93% ionsko-asocijacijskog kompleksa, Nernstov nagib pokazuje zadovoljavajuće rezultate. Nagib već kod tako malog udjela IAC-a iznosi 49,95 mV po koncentracijskoj dekadi.

Membrane 4 i 5 s udjelima 2,61% i 5,89% IAC-a pokazuju jednako dobre rezultate mjerenja kao membrana 3. Obje membrane unutar svojih mjerenja imaju nagibe  $\approx 48$  mV/dekadi. Membrana 4 s poliranjem ima nagib 48,714 mV/dekadi a bez poliranja 48,667 mV/dekadi. Membrana 5 s poliranjem ima nagib 48,968 mV/dekadi a bez poliranja 48,738 mV/dekadi. Kako je bilo i za očekivati povećanjem udjela IAC-a raste i nagib, te je tako pripravljena membrana 6 koja pokazuje nagib od: s poliranjem 49,762 mV/dekadi te bez poliranja 49,571 mV/dekadi. Vidljivo da elektrode pokazuju manje nagibe od Nernstovog.

Membrana 7 pokazuje nagli pad potencijala, što je rezultat prezasićenja. S pretpostavkom da je željeni senzor udjela sličnih kao membrana 6, konstruiraju se sljedeće dvije membrane koje imaju nagibe sličan membranama 2-6. Kako bi se poboljšao odziv dodana je određena količina lipofilnog aditiva. NaTPB kao lipofilni dodatak pokazuje povećano odstupanje od Nernstovog nagiba (Slika 26.) i to već kod udjela od 0,1 ili 0,2% NaTPB.

Međutim, dodatkom TBATPB, kao ionskog aditiva, ne uočava se promjena nagiba u odnosu na onaj dobiven bez ionskog aditiva.

Testirana je membrana 17, s udjelom IAC-a između 0,93 i 2,61% uz dodatak NaTPB, koji se pokazuje najboljim odgovarajućim dodatkom što dovodi do povećanja osjetljivosti elektrode. Mjerenja provedena prvi dan pokazuju znatno povećanje u odnosu na teoretski nagib. Nakon 24 sata membrana je ponovno bila testirana, te je dobiven nagib od 59,95 mV. Elektroda je podvrgnuta nasumičnim mjerenjima s poliranjem i bez poliranja, te unatoč takvom tretiranju elektroda je pokazala stabilnu promjenu potencijala. Međutim, treći dan ista elektroda pokazuje manji pad u promjeni potencijala po dekadi. Konačno, optimizirana elektroda sadrži 48,87% grafita, 49,00% NPOE, 2,06% IAC-a i 0,07% NaTPB. I takva elektroda pokazuje zadovoljavajuće odzivne karakteristike (nagib, područje linearnosti,...).

Vrijeme za uspostavu stabilnog potencijala kod svih ispitivanih membrana bilo je od 1 minute do 3 minute.

Uočen je pomak potencijala unutar mjerenja izvedena kroz 2 dana. U prisutnosti ionskog aditiva (soli) taj pomak je nešto manji u odnosu na pomake u mjerenjima bez soli. Za pretpostaviti je da je pomak potencijala posljedica reakcija na granici faza.

Uspoređujući dobivene rezultate s literaturnim podacima<sup>25</sup> može se zaključiti da je elektroda 17 pokazala bolje odzivne karakteristike. Mogućnost određivanja maprotilina s elektrodom 17 je u koncentracijskom području od  $3,16 \times 10^{-6}$  M do  $3,16 \times 10^{-3}$  M. Literaturno je nađeno da je

maprotilin određivan u području koncentracija  $1 \times 10^{-2}$  M do  $1 \times 10^{-5}$  M. Dobivena elektroda pokazuje niže područje linearnosti, s obzirom na elektrodu opisanu u literaturnim navodima. Nadalje, u literaturi elektroda pokazuje manju promjenu potencijala po koncentracijskoj dekadi (55,4 mV) s obzirom na elektrodu u ovom radu (59,9 odnosno 59,5 mV), čime je nagib elektrode 17 bliži teoretskom. S obzirom da literaturni rezultati usporedno s rezultatima dobivenim GC metodom pokazuju podudaranost rezultata 95%, može se pretpostaviti da bi usporedbom rezultata iz ovog rada podudaranost također bila izvrsna.

## 6. ZAKLJUČAK

- Vezivo 2-nitrofenil octileter u elektrodama na bazi ugljika utječe na odzivne karakteristike elektrode ( nagib i linearni odziv) te već kod malih udjela ionsko-asocijacijskog kompleksa unutar paste pokazuje zadovoljavajuće rezultate.
- Stabilan potencijal se uspostavlja kod većine membrana u vremenu od 1 minute. Kod nekih membrana koje sadrže ionske aditive NaTPB i TBATPB, potencijal se ustabili nakon 2 minute.
- Najbolje rezultate pokazuje membrana 17 s udjelima od : 48,87% grafita, 49,00% NPOE, 2,06% IAC-a i 0,07% NaTPB, u koncentracijskom području  $3,16 \times 10^{-6}$  do  $3,16 \times 10^{-3}$  M s promjenom potencijala po koncentracijskoj dekadi od -59,14 mV. Elektroda pokazuje stabilan potencijal i nakon dužeg perioda.
- Konstruirana ionsko-selektivna elektroda na bazi paste od ugljika pogodna je za određivanje MAP-a u realnim uzorcima.

## 7. LITERATURA

- [1] *Piljac, I.*, Elektroanalitičke metode: teorijske osnove, mjerne naprave i primjena, PMC, Zagreb, 1995., str.101-131
- [2] *Kanis, L.*, Ispitivanje odzivnih karakteristika ionsko-selektivne elektrode modificirane nanočesticama, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, (2017.)
- [3] *M. S. Frant, J. W. Ross*, Electrode for sensing fluoride ion activity in solution, *Science* **154** (1966.), str. 1553-1555
- [4] *W. Moritz, L. Miller*, Mechanistic study of fluoride ion sensor, *Analyst* **116** (1991.), str. 589-594
- [5] *J. Ružička, E. H. Hansen, E. A. Zagatto*, Flow injection analysis Part VII. Use of ionselective electrode for rapid analysis of soil extracts and blood serum, determination of potassium, sodium, and nitrate, *Anal. Chim. Acta* **88** (1977.), str. 1-16
- [6] *S. Yu, F. Li, W. Qin*, Sensors and Actuator: B Chemical, Hybrid Journal, **221** (2011.), 918-920
- [7] Instruction Manual for Fluoride Electrodes, Orion Research, (2005.)
- [8] *R. Graovac*, Priprava i analitička primjena fosfat ionsko-selektivne elektrode, Diplomski rad, KTF, Split (2002)
- [9] *D. A. Skoog, D. H. West, F. J. Holler*, Osnove Analitičke Kemije, Školska knjiga, Zagreb, (1999.), str. 400
- [10] *E. Bek*, Priprava membrane  $\text{LaF}_3$  postupkom taloženja  $\text{La}^{3+}$  i  $\text{F}^-$  uz dodatak  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  za FISE, Diplomski rad, KTF Split, (2018.)
- [11] *I. Švancara, K. Kalcher, A. Walcarius, K. Vytras*, Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes, CRP Press; 1st Edition (2012.), 1-103
- [12] *T. Krolo*, Potenciometrijsko određivanje aktivnih spojeva e elektrodama na bazi ugljikove paste - pregledni rad, Završni rad, KTF Split, (2020.)
- [13] *M. Rouhani, A. Soleymanpour*, A new selective carbon paste electrode for potentiometric analysis of olanzapine, *Measurement* **140**, (2019.), str. 472-478

- [14] *A. A. Ahmed, M. A. Korany, M. M. Khalil*, Electrochemical determination of verapalim hydrochloride using carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub> nanocomposite based potentiometric sensors in surface water and urine samples, *Microchem. J.* **157**, 2020., str. 1-8
- [15] URL:[https://adamsinstitute.ku.edu/about/ralph\\_adams](https://adamsinstitute.ku.edu/about/ralph_adams), pristupljeno 15.9.2021.
- [16] URL: <https://hr.puntomariner.com/what-is-graphite-formula-properties/>, pristupljeno 22.9.2021.
- [17] URL: <https://go.drugbank.com/drugs/DB00934>, pristupljeno 25.9.2021.
- [18] *P. F. Goncaves, sur.*, Study of the photoinduced transformations of maprotiline in river water using liquid chromatography high-resolution mass spectrometry, *Science Total Environ.* **755**, (2021), 57-65
- [19] *S. Mesarić, E. M. F. Dahmen*, Ion-selective carbon-paste electrodes for halides and silver(I) ions, *Anal Chim Acta* **64**, (1973.), 431-438
- [20] *A. F. Khorshid*, New analysis of clopidogrel bisulfate in plavix tablet and human biological fluids utilizing chemically modified carbon paste sensor, *Arab. Journal of Chem.* **12**, (2019), 1740-1750
- [21] *H. M. Shawish, M. Elhabiby, H. S. Aziz, S. M. Saadeh, Ahmad Tbaza*, Determination of Trihexyphenidyl hydrochloride drug in tablets and urine using a potentiometric carbon paste electrode, *Sensors and Actuat. B: Chem.* **235**, (2016),18-26
- [22] *A. Dehnavi, A. Soleymanpour*, New chemically modified carbon paste sensor for nanomolar concentration measurement of rifampicin in biological and pharmaceutical media, *Mater. Sci. & Eng.* **94**, (2019), 403-409
- [23] *H. Bahramipur, F. Jalali*, Sensitive determination of paracetamol using a graphene-modified carbon paste electrode, *Afr. J. Pharm. Pharmacol.* **17**, (2012.),1298-1305
- [24] *I. Cavus, G. S. Kanberoglu*, Development of potentiometric maprotiline-selective electrode and its application in pharmaceutical samples, *Microchem. J.* **148**, (2019.),57-65
- [25] *C. Onal, S. E. K. Tekkeli*, Stability-indicating ultra-fast liquid chromatographic analysis of maprotiline in pharmaceutical formulations, *J.Chem. Metodology* **134**, (2019.), 80-83