

# Razvoj senzora za određivanje antidepresiva maprotilina s različitim vezivima i taložnim reagensima

---

**Perović, Dorotea**

**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:167:330016>

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

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

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO- TEHNOLŠKI FAKULTET**

**RAZVOJ SENZORA ZA ODREĐIVANJE ANTIDEPRESIVA  
MAPROTILINA S RAZLIČITIM VEZIVIMA I TALOŽNIM  
REAGENSIMA**

**DIPLOMSKI RAD**

**DOROTEJA PEROVIĆ**

**Mat. Br. 132**

**Split, listopad 2021.**



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

**RAZVOJ SENZORA ZA ODREĐIVANJE ANTIDEPRESIVA  
MAPROTILINA S RAZLIČITIM VEZIVIMA I TALOŽNIM  
REAGENSIMA**

**DIPLOMSKI RAD**

**DOROTEJA PEROVIĆ**

**Mat. br. 132**

**Split, listopad 2021.**

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

**DEVELOPMENT OF SENSORS FOR DETERMINATION OF  
MAPROTILINE ANTIDEPRESSORS WITH DIFFERENT  
BINDERS AND PRECIPITATION REAGENTS**

**GRADUATE THESIS**

**DOROTEJA PEROVIĆ**

**Parent number: 132**

**Split, October 2021.**

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

## RAZVOJ SENZORA ZA ODREĐIVANJE ANTIDEPRESIVA MAPROTILINA S RAZLIČITIM VEZIVIMA I TALOŽNIM REAGENSIMA

DOROTEA PEROVIĆ, 132

**Sažetak:** Elektrode na bazi ugljikove paste (CPE) pronašle su svoju primjenu u elektrokemijским i elektroanalitičkim metodama analize. Riječ je o elektrodama čije su smjese ugljikovih pasti pripremljene od ugljikovog materijala (grafita), veziva te soli i ionsko-asocijacijskog kompleksa (IAC) u različitim omjerima. Pripremljeno je 25 pasta s ciljem pronalaska senzora za određivanje maprotilina u realnim uzorcima u koncentracijskom području od  $3,16 \cdot 10^{-6}$  do  $3,16 \cdot 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> pri pH vrijednosti 4.

Najbolje odzivne karakteristike pokazala je pasta napravljena od grafita, dioktil ftalata, soli i ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP TPB. Promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi je u rasponu od 56,4 do 83,9 mV, Međutim, najbolja promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi zabilježena je kada elektroda nije bila polirana i iznosila je 58,9 odnosno 59,6 mV. Linearno područje je u rasponu koncentracija od  $3,16 \cdot 10^{-6}$  do  $3,16 \cdot 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>.

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

**Rad sadrži:** 75 stranica, 25 slika, 26 tablica, 37 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:** 25.10. 2021.

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

**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

**DEVELOPMENT OF SENSORS FOR DETERMINATION OF MAPROTILINE  
ANTIDEPRESSORS WITH DIFFERENT BINDERS AND PRECIPITATION  
REAGENTS**

DOROTEA PEROVIĆ, 132

**Abstract:** Carbon paste electrodes (CPE) have found their application in electrochemical and electroanalytical methods of analysis. These are electrodes whose mixtures of carbon pastes are prepared from carbon material (graphite), binder, salt and ion-association complex (IAC) in different proportions. 25 pastes were prepared in order to develop a sensor for determination of maprotiline in real samples in the concentration range from  $3,16 \cdot 10^{-6}$  to  $3,16 \cdot 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> at pH 4.

The paste made of graphite, dioctyl phthalate, salt and the ion-association complex MAP TPB showed the best response characteristics. The change in potential per concentration decade ranges from 56,4 to 83,9 mV. However, the best change in potential per concentration decade was recorded when the electrode was not polished and was 58,9 and 59,6 mV, respectively. The linear range is in the concentration range from  $3,16 \cdot 10^{-6}$  to  $3,16 \cdot 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>.

**Keywords:** carbon paste electrode (CPE), maprotiline, sensor, IAC, dioctyl phthalate

**Thesis contains:** 75 pages, 25 figures, 26 tables, 37 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

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

**Defence date:** 25.10.2021.

**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 travnja do listopada 2021.godine.*



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

## **ZADATAK DIPLOMSKOG RADA:**

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

## SAŽETAK

Elektrode na bazi ugljikove paste (CPE) pronašle su svoju primjenu u elektrokemijskim i elektroanalitičkim metodama analize. Riječ je o elektrodama čije su smjese ugljikovih pasti pripremljene od ugljikovog materijala (grafita), veziva te soli i ionsko-asocijacijskog kompleksa (IAC) u različitim omjerima. Pripremljeno je 25 pasta s ciljem pronalaska senzora za određivanje maprotilina u realnim uzorcima u koncentracijskom području od  $3,16 \cdot 10^{-6}$  do  $3,16 \cdot 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> pri pH vrijednosti 4.

Najbolje odzivne karakteristike pokazala je pasta napravljena od grafita, dioktil ftalata, soli i ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP TPB. Promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi je u rasponu od 56,4 do 83,9 mV, Međutim, najbolja promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi zabilježena je kada elektroda nije bila polirana i iznosila je 58,9 odnosno 59,6 mV. Linearno područje je u rasponu koncentracija od  $3,16 \cdot 10^{-6}$  do  $3,16 \cdot 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>.

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

## SUMMARY

Carbon paste electrodes (CPE) have found their application in electrochemical and electroanalytical methods of analysis. These are electrodes whose mixtures of carbon pastes are prepared from carbon material (graphite), binder, salt and ion-association complex (IAC) in different proportions. 25 pastes were prepared in order to develop a sensor for determination of maprotiline in real samples in the concentration range from  $3,16 \cdot 10^{-6}$  to  $3,16 \cdot 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> at pH 4.

The paste made of graphite, dioctyl phthalate, salt and the ion-association complex MAP TPB showed the best response characteristics. The change in potential per concentration decade ranges from 56,4 to 83,9 mV. However, the best change in potential per concentration decade was recorded when the electrode was not polished and was 58,9 and 59,6 mV, respectively. The linear range is in the concentration range from  $3,16 \cdot 10^{-6}$  to  $3,16 \cdot 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>.

**Keywords:** carbon paste electrode (CPE), maprotiline, sensor, IAC, dioctyl phthalate

## Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. Potencimetrija .....	2
2.1.1. Primjena potencimetrije.....	6
2.2. Ionsko-selektivna elektroda.....	7
2.2.1. Vrste ionsko-selektivnih elektroda .....	9
2.2.2. Elektrode s kristalnom membranom.....	11
2.2.3. Elektrode s nekristalnom membranom.....	11
2.2.4. Specijalne ionsko-selektivne elektrode.....	12
2.3. Elektroda na bazi ugljika .....	12
2.3.1. Povijesni razvoj .....	12
2.3.2. Elektrode na bazi ugljikove paste.....	16
2.3.3. Opći postupak pripreme paste na bazi ugljika.....	18
2.3.4. Karakteristike.....	18
2.3.5. Dodaci u pastama za poboljšanje odziva.....	20
2.3.6. Maprotilin .....	21
2.3.7. Elektroda na bazi ugljika u potencimetriji - pregled literature.....	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	26
3.1. Korištene kemikalije .....	26
3.2. Priprema ionsko-asocijacijskih kompleksa (IAC) – taloženje .....	26
3.2.1. Priprema ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP TPB.....	27
3.2.2. Priprema ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP PTA.....	27
3.2.3. Priprema ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP REIN.....	27
3.2.4. Priprema ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP MOLIB .....	27
3.3. Priprema acetatnog pufera.....	28
3.4. Priprema radnih otopina.....	29
3.5. Miješanje i priprema pasta .....	30
3.6. Mjerenje.....	34

<b>4. REZULTATI</b> .....	36
<b>5. RASPRAVA</b> .....	69
<b>6. ZAKLJUČAK</b> .....	72
<b>7. LITERATURA</b> .....	73

## 1. UVOD

Elektroanalitičke metode su skup analitičkih postupaka gdje se svaki podatak (o koncentraciji, aktivitetu itd.) dobiva posredovanjem analognih električnih veličina kao što su električna struja, električni napon i električni naboj. Pomoću tih metoda proučavamo kemijske promjene, odnosno interakcije na molekulskoj i atomskoj razini, koje nastaju utjecajem električne struje koja protječe elektrokemijskim člankom. Na temelju svojstva struje koja prolazi elektrokemijskim člancima elektroanalitičke metode dijelimo na potenciometriju, elektrogravimetriju, voltometriju, kulometriju, amperometriju i konduktometriju.<sup>1</sup> Mjerenja se provode u elektrokemijskim ćelijama u koju se dodaje elektrolit u koji su uronjene elektrode. Elektrode dijelimo na anode i katode te one čine elektrokemijski članak. Kako bi došlo do prijenosa elektrona sa anode na katodu, te dvije elektrode se povezuju metalnim vodičem. Na anodi se odvija oksidacija, a na katodi redukcija.

Elektrode na bazi ugljikove paste (CPE), pripremljene od ugljika tj. njegovih derivata i veziva predstavljaju posebnu vrste čvrste ugljikove elektrode. Ugljik i njegovi derivati pronalaze svoju široku primjenu u elektrokemiji zbog svojih poželjnih karakteristika poput širokog raspona potencijala, stabilnog odziva, kemijske inertnosti, niske cijene i dr. Tako pripremljene ugljikove paste nazivaju se nemođificiranim dok se danas zbog sve većeg i bržeg razvoja spominju nove modificirane ugljikove paste.<sup>2</sup>

U farmaceutskoj industriji se sve više koriste potenciometrijski senzori, odnosno elektrode na bazi ugljike paste, za određivanje farmaceutskih vrsta u biološkim i farmaceutskim uzorcima.<sup>3</sup>

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Potencimetrija

Potencimetrija je elektroanalitička metoda mjerenja razlike potencijala između dviju elektroda elektrokemijskoga članka u ravnotežnim uvjetima.<sup>4</sup> Walther Hermann Nernst je 1889. godine postavio Nernstovu jednadžbu (1) kojom je dokazao da elektrodni potencijal ovisi o temperaturi te aktivitetu reaktanata i produkata.

$$E_{\text{članka}} = E_{\text{članka}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{oks}}^m}{a_{\text{red}}^n} \quad (1)$$

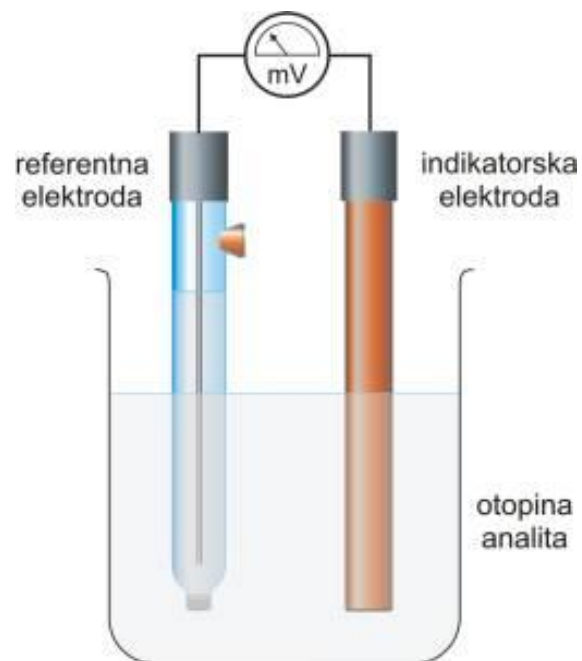
gdje su:

- $n$ - stehiometrijski koeficijent reduciranog oblika
- $m$ - stehiometrijski koeficijent oksidiranog oblika
- $a_{\text{oks}}$ -aktivitet oksidiranog oblika
- $a_{\text{red}}$ -aktivitet reduciranog oblika
- $R$ - predstavlja opću plinsku konstantu
- $F$ - je Faradayeva konstanta
- $T$ - termodinamička temperatura
- $z$ - broj elektrona koji se izmjenjuje u reakciji
- $E_{\text{članka}}^{\circ}$  je standardni elektrodni potencijal sustava mjeren pri standardnim uvjetima ( $p = 101325 \text{ Pa}$ ,  $T = 298,15 \text{ K}$ )

Temeljem navedene jednadžbe utemeljena je potencimetrija te je Robert Behrend izveo prvu potencimetrijsku titraciju, titracijom kloridnih i bromidnih iona s  $\text{Hg}_2\text{NO}_3$ .<sup>5</sup> Govoreći o potencimetriji, moraju se spomenuti oksidacijsko-redukcijske reakcije kod kojih dolazi do prijenosa elektrona s jednog reaktanta na drugi. Takve reakcije mogu se proučavati mjerenjem potencijala elektrokemijskog članka u kojem dvije polureakcije formiraju redoks-reakciju. Elektrokemijskim člankom se smatra svaka izvedba kod koje su dvije elektrode uronjene u otopine elektrolita, pri čemu su otopine međusobno povezane elektrolitnim mostom, a elektrode vanjskim metalnim vodičem (slika 1.)

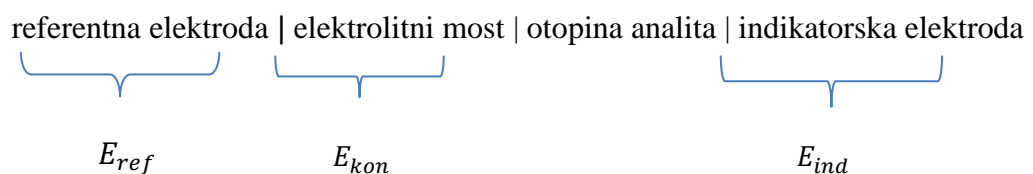


Elektrokemijski članci mogu biti galvanski (voltni) ili elektrolizni (elektrolitički). Galvanski članak koristi se spontanom elektrokemijskom reakcijom za proizvodnju električne energije te je potencijal članka određen razlikom potencijala dviju polureakcija. S druge strane, elektroliznom članku za rad treba vanjski izvor energije. Električna energija se rabi za odvijanje nespontane elektrokemijske reakcije, suprotne onoj koja bi se odvila na galvanskom članku.<sup>6</sup>

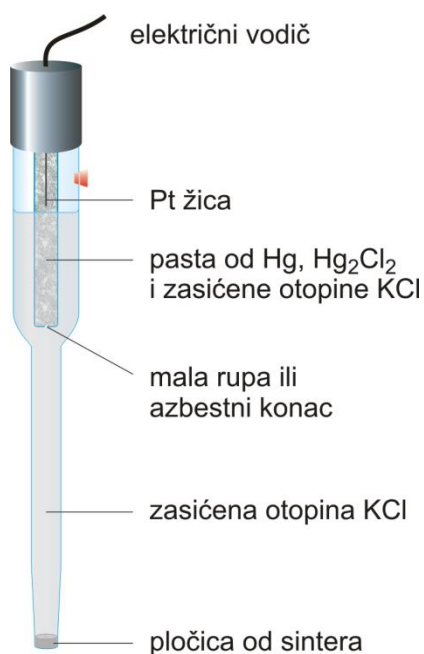


Slika 1. Članak u potenciometriji<sup>7</sup>

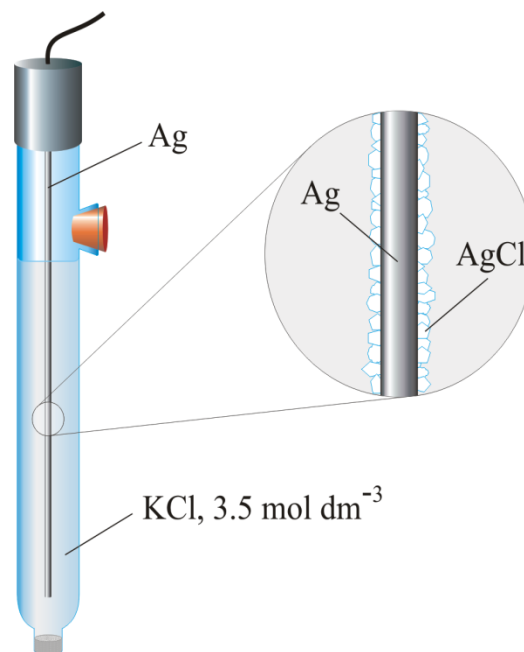
Članak kojim se izvode potenciometrijske analize može se opisati na sljedeći način<sup>8</sup> :



Referentna elektroda u ovom prikazu je polučlanak s točno poznatim elektrodnim potencijalom  $E_{ref}$  koji ne ovisi o koncentraciji analita ni o koncentracijama drugih iona prisutnih u ispitivanoj otopini. Dogovorno se ona uvijek označava kao anoda. Određeno je da referentnom elektrodom smatramo standardnu vodikovu elektrodu čiji je potencijal 0,000 V pri svim temperaturama. Ostali standardni elektrodni potencijali određeni su u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Međutim, zbog njenog zahtjevnog održavanja i mogućnosti stvaranja plina praskavca čime joj upotreba može biti opasna, često se zamjenjuje s drugim referentnim elektrodama kao što su kalomelova elektroda (slika 2.) ili elektroda Ag/AgCl (slika 3.). Kalomelova elektroda sastoji se od otopine zasićene živinim (I) kloridom (kalomelom) i različitih koncentracija kalijevog klorida. Njen elektrodni potencijal ovisi o koncentraciji kalijeva klorida. Srebro/srebrov klorid elektroda sadrži elektrodu od srebra uronjenu u otopinu kalijeva klorida zasićenu sa srebrovim kloridom. Zbog mogućnosti korištenja pri temperaturama većim od 60 °C, srebro/srebrov klorid elektroda ima prednost u odnosu na kalomel elektrodu.<sup>8</sup>



Slika 2. Kalomel elektroda<sup>9</sup>



Slika 3. Srebro/srebrov klorid elektroda<sup>9</sup>

Indikatorska elektroda koja je uronjena u otopinu analita razvija potencijal  $E_{ind}$  koji ovisi o aktivitetu analita odnosno o koncentraciji molekulskih vrsta te njen potencijal mjerimo. Većina ovakvih elektroda daje visoko selektivan odaziv na ispitivane ione. Razlikujemo dva tipa indikatorskih elektroda, a to su metalne i membranske indikatorske elektrode. Metalne elektrode dijele se na elektrode prvog, drugog i trećeg reda te na inertne redoks elektrode. Membranske elektrode su ionsko-selektivne elektrode. Nazivaju se još i p-ionskim elektrodama jer prikazuju funkcije ovisnosti negativnog logaritma koncentracije određivane ionske vrste (pH, pCa, pNO<sub>3</sub> i sl.) o promjeni potencijala. Postoje različite vrste ionsko-selektivnih membranskih elektroda koje ovise o vrste membrane od koje su načinjene. Najčešće korištena je staklena pH elektroda (slika 4.) kod koje se mjerenje pH odvija tako da se kationi iz međuprostora silikatnog stakla izmjenjuju s vodikovim ionima iz otopine u koju je uronjena elektroda.<sup>8</sup>



Slika 4. Staklena pH elektroda<sup>10</sup>

Treći dio potenciometrijskog članka je elektrolitni most koji sprječava miješanje otopine s otopinom u referentnoj elektrodi. Potencijal  $E_{kon}$  nastaje na granici (kontaktni potencijal) između dviju tekućina koje stvaraju elektrolitni most. Na taj način se spajaju dva polučlanka za što može poslužiti papirina vrpca namočena otopinom KCl ili NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Uobičajeno je da se elektrolitni most pripravlja tako da se staklena cjevčica u obliku obrnutog slova U napuni otopinom elektrolita ( KCl, KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ) uz

dodatak agara te se na krajevima cjevčice ugradi stakleni porozni sloj ili neka druga barijera koja omogućuje elektrolitni kontakt s otopinama, a usporava istjecanje elektrolita.<sup>8</sup>

Prilikom izvođenja potenciometrijske analize potrebno je izmjeriti napon članka, korigirati ga za potencijal referentne elektrode i kontaktni potencijal te iz potencijala indikatorske elektrode izračunati koncentraciju analita. Napon se prikazuje jednačbom (2):<sup>8</sup>

$$E_{\text{članka}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{kon}} \quad (2)$$

Voltmetrom velike impedancije mjeri se razlika potencijala između elektroda. Impedancijom se smatra otpor kojeg električni krug pruža električnoj struji, a čine ga omski, kapacitivni i induktivni otpor.<sup>6</sup> Takav voltmetar osigurava zanemarivo malu struju koja ne utječe na ravnotežno stanje na elektrodama. Sustav je u ravnoteži kada nema struje tj. elektrokemijskih reakcija. Dokazano je da se povećanjem potencijala članka povećava i količina elektrona koja prelazi s jedne elektrode na drugu te da dolazi do obavljanja većeg rada.<sup>9</sup>

Potencijal elektrokemijskog članka određen je relacijom (3)<sup>6</sup> :

$$E_{\text{članka}} = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}} \quad (3)$$

### 2.1.1. Primjena potenciometrije

Potenciometrijska mjerenja možemo podijeliti na direktna i indirektna.<sup>11</sup> Direktna potenciometrija iz podataka o potencijalu indikatorske elektrode određuje koncentraciju iona u ispitivanoj otopini. Jedna od direktnih primjena potenciometrije je potenciometrijska titracija kojom se mjeri potencijal prikladne indikatorske elektrode kao funkcije dodanog volumena titranta. Potenciometrijske titracije pružaju podatke koji su pouzdaniji nego oni koje daju klasične titracije s indikatorima. Indirektna

potenciometrija određuje koncentraciju i predstavlja samo procjenu aktivnosti ili slobodne molarne koncentracije.<sup>12,13</sup>

Primjena potenciometrije našla je svoje mjesto i u medicinskoj dijagnostici gdje se koristi za određivanje analize plinova u krvi te nekih kationa odnosno aniona kao što su: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Cl itd. zbog svoje prilagodljivosti, jednostavnog izvođenja i male cijene.<sup>14</sup> U analitičkoj kemiji može se između ostalog primijeniti za određivanje fosfatnih iona pomoću ionsko-selektivne elektrode. Do detekcije dolazi tako da se smanjuje količina kationa u otopini zbog kemijske reakcije sa fosfatom. Također ova metoda primjenjiva je i u nuklearnoj industriji za određivanje prisutnosti uranija.<sup>1,13</sup>

## 2.2. Ionsko-selektivna elektroda

Ionsko-selektivnim elektrodama nazivaju se elektrode čiji je potencijal primarno ovisan o jednoj ionskoj vrsti. Skraćeno se označavaju kao ISE.<sup>15</sup> Radi se o elektrokemijskim ionskim sensorima koji pretvaraju aktivnost ciljanog iona u električni potencijal kao mjerljivi signal. One su često membranske elektrode. Elektrokemijska ćelija se sastoji od dva galvanska polučlanka: ionsko-selektivne elektrode (ISE) i referentne elektrode. Razlikujemo dvije izvedbe: ionsko-selektivnu elektrodu s čvrstofaznim kontaktom kada je membrana u direktnom kontaktu s vanjskim vodičem odnosno kada je selektivna membrana smještena između dvije vodene faze od kojih je u jednoj aktivitet ciljanog iona konstantan (unutarnja otopina) te je kontakt s vanjskim vodičem ostvaren preko unutarnje referentne elektrode. Inertna referentna elektroda je najčešće Ag/AgCl.<sup>16</sup> Dokazana je njihova vrlo dobra primjena pri mjerenjima koncentracija hranjivih soli u tlu poput K, Na, Mg, Cl dok im je puno manja učinkovitost kod praćenja fosfata.<sup>17</sup>

Kao što i samo njihovo ime govori, posjeduju visok stupanj selektivnosti koja je određena sastavom membrane. S obzirom na tu visoku selektivnost pretpostavilo bi se da ionsko-selektivna elektroda reagira tj. prepoznaje samo jednu vrstu iona. Međutim, ispitivanjima je pokazano da se javljaju smetnje uzrokovane prisutnošću drugih iona. Nijedna membrana nije specifična samo za jedan ion (fluoridna elektroda je najbliža tome).<sup>18</sup> Jednadžba (4) pretpostavlja da je cijeli odziv elektrode ( $E_{izm}$ ) tj. izmjereni potencijal, posljedica jednog iona. Analitni ion označen je sa  $i$  te njegova aktivnost sa

$A_i$  (naboj je  $z_i$ ). Interferirajući ion prikazan je kao  $j$  s odgovarajućom aktivnošću  $A_j$  i nabojem  $z_j$ .

Uvrštavanjem aktivnosti  $j$  i koeficijenta selektivnosti ( $k_{ij}$ ) u jednadžbu 4 opravdava se nemogućnost 100%-tne specifičnosti. Nova jednadžba naziva se Nikolskii-Eisenmanova jednadžba (5) :

$$E_{izm_j} = const + \frac{0.05916}{z} \log A_{nepoz}$$

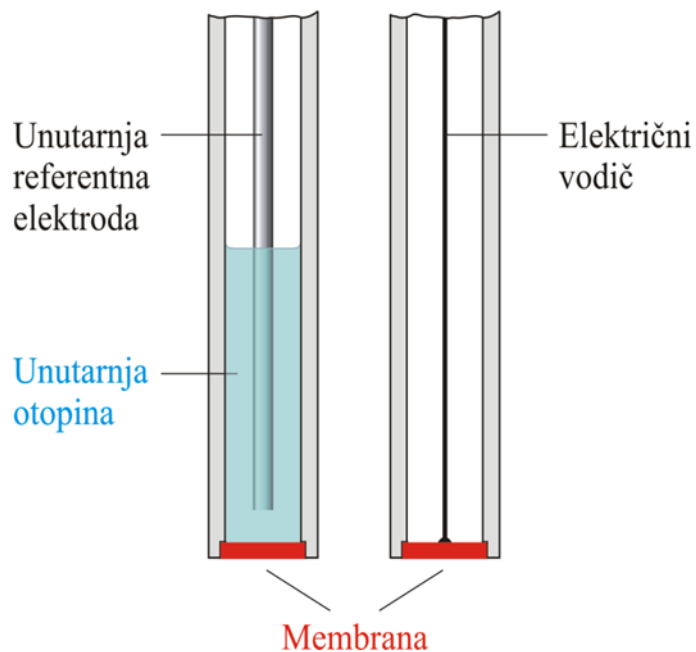
(4)

$$E_{izm_j} = const + \frac{0.05916}{z} \log(A_i + k_{ij} A_j^{\frac{z_i}{z_j}})$$

(5)

Koeficijent selektivnosti je numerička mjera koliko dobro membrana može prepoznati interferirajući ion. Ako elektroda ima ekvivalentne reakcije na dva iona, tada je  $k_{ij} = 1,0$ . Iz jednadžbe se može vidjeti da što su manje vrijednosti  $k_{ij}$ , manji će utjecaj interferirajući ion imati na izmjereni potencijal. U slučaju kada su vrijednosti  $k_{ij}$  manje od 1, ISE više reagira na ion analita, a kada su vrijednosti  $k_{ij}$  veće od 1, ISE više reagira na interferirajući ion. Na primjer, vrijednost  $k_{ij}$  od 0,01 znači da elektroda 100 puta više reagira na ion  $i$  u odnosu na  $j$ .<sup>18</sup>

Idealno, membrana dopušta unos samo jednog specifičnog iona u nju. Analitni ion može biti kation ili anion, a redoks reakcije se ne događaju. Koriste se membrane od različitih materijala ovisno o analitu ( ionu na koji je elektroda selektivna ) i ostalim željenim svojstvima. Membrane ISE-a sastoje se ili od otopina tekućih elektrolita ili od čvrstih ili staklastih elektrolita koji obično imaju zanemarivu električnu vodljivost pri mjerenjima. Ovisno o izvedbi možemo imati ISE s čvrstofaznim kontaktom kada je membrana u direktnom kontaktu s vanjskim vodičem (npr. kod  $Ag_2S$  ISE) ili selektivna membrana može biti smještena između dvije vodene faze od kojih je u jednoj aktivitet ciljanog iona konstantan (unutarnja otopina), te je kontakt s vanjskim vodičem ostvaren preko unutarnje referentne elektrode (slika 5.)



Slika 5. Ion-selektivna elektroda<sup>7</sup>

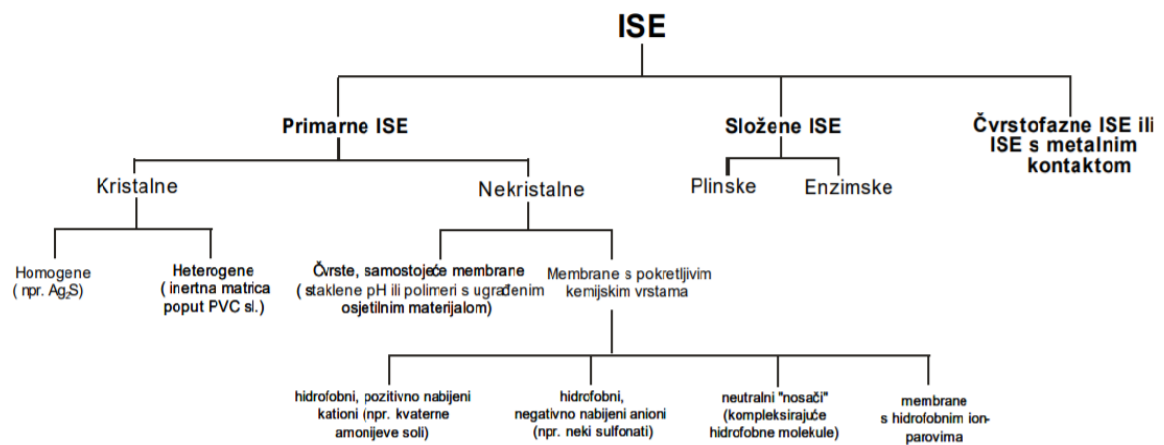
Neke od prednosti ionsko-selektivnih elektroda su: ne utječu na ispitivanu otopinu, niska cijena, prijenosne su, prikladne su za korištenje pri direktnim određivanjima te kao senzori pri titracijama. Svojstva koja su poželjna kod ionsko selektivnih membrana su sljedeća: potrebna je minimalna topljivost u otopini analita, membrana mora provoditi električnu struju te membrana mora selektivno reagirati s ionima analita. Veze koje membrana tvori s ionima analita su ionske, kovalentne te van der Waalsove.<sup>17,19</sup>

### 2.2.1. Vrste ionsko-selektivnih elektroda

Vrsta membrane određuje selektivnost elektrode tj. određuje koji analit se može detektirati. Zbog toga se za različite ione koriste različite elektrode. Membrana treba imati nisku električnu vodljivost te nisku topljivost u otopini analita. Postoje tri glavne vrste membrana dok su elektrode klasificirane prema membranskom materijalu.

S obzirom na sastav membrana, membranske se elektrode tj. ionsko-selektivne elektrode mogu podijeliti u tri skupine (slika 6.) :<sup>20</sup>

- ❖ Elektrode s kristalnom membranom :
  - Homogene membrane
  - Heterogene membrane
- ❖ Elektrode s nekristalnom membranom:
  - Elektrode sa staklenom membranom
  - Elektrode s mobilnim prenosiocem
- ❖ Specijalne ion-selektivne elektrode :
  - Elektrode za plinove
  - Enzimske elektrode



Slika 6. Shema podjele ionsko-selektivnih elektroda<sup>21</sup>



### **2.2.2. Elektrode s kristalnom membranom**

Kao aktivna komponenta u ovim elektrodama koristi se teško topiva sol metala. Konstanta topljivosti te teške soli utječe na samu selektivnost membrane dok je potencijal posljedica stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Selektivnost ovih elektroda odnosi se na ione koji se nalaze u membrana. Elektrode s kristalnom membranom dijele se na homogene i heterogene membrane.<sup>7</sup>

Homogene membrane sadrže samo aktivnu tvar. Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koji s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse.<sup>7</sup>

Za razliku od homogenih, heterogene membrane uz aktivnu tvar sadrže i inertnu matricu. Inertna matrica može biti politetrafluoretilen (PTFE) ili polivinilklorid (PVC). Aktivna tvar je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Heterogene membrane pripremaju se prešanjem aktivnog materijala pomiješanog sa silikonskom gumom (ili drugim nosivim materijalom). Nakon stvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača. Električni kontakt se ostvaruje preko unutrašnje elektrolitne otopine i unutrašnje referentne elektrode. Prije upotrebe elektrode se moraju kondicionirati u otopini iona za koje su selektivne.<sup>7</sup>

### **2.2.3. Elektrode s nekristalnom membranom**

Ove elektrode sadrže ionske ili nenabijene kemijske vrste kao aktivne komponente membrana u inaktivnom nosaču (matrici). Inaktivni nosač membrane može biti makroporozan (npr. poli(propilen karbonat) filter) ili mikroporozan (npr. staklo, PVC). Dije se na elektrode sa staklenom membranom i elektrode s mobilnim prenosiocem.<sup>7</sup>

Kod elektroda s mobilnim prenosiocem razlika potencijala se uspostavlja na dodirnoj površini između ispitivane otopine i tekuće polimerne membrane. Membrana je hidrofobna, viskozna i sadrži mobilnu aktivnu komponentu, a obično je smještena

između dvije vodene faze: uzorka i unutarnje otopine. Možemo ih svrstati u tri skupine :  
18,21

- ❖ membrane koje sadrže pozitivno nabijeni mobilni prenosilac (npr. kvaternu amonijevu sol) kao aktivnu tvar membrane, otoplenu u prikladnom otapalu, osjetljive su na promjenu aktiviteta aniona.
- ❖ membrane koje sadrže negativno nabijeni mobilni prenosilac (npr.  $(RO)_2PO^-$  ili tetra-p-klorfenilborat) otopljen u prikladnom organskom otapalu kao aktivnu komponentu membrane, osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa.
- ❖ membrane koje sadrže negativno nabijeni mobilni prenosilac (npr.  $(RO)_2PO^-$  ili tetra-p-klorfenilborat) otopljen u prikladnom organskom otapalu kao aktivnu komponentu membrane, osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa.

#### **2.2.4. Specijalne ionsko-selektivne elektrode**

Specijalne ionsko-selektivne elektrode (ISE) sadrže obično dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitne otopine. Dijelimo ih na elektrode za plinove i enzimske elektrode (biosenzore).<sup>15</sup>

### **2.3. Elektroda na bazi ugljika**

#### **2.3.1. Povijesni razvoj**

Ralph N. Adams (slika 7.) ušao je u povijest kao kemičar koji je prvi otkrio ugljikovu pastu i primijenio ju za elektroanalitička mjerenja. Neuspješan rad s tekućinom grafitne suspenzije dovele su do neočekivanog sporednog proizvoda- ugljikove paste. Smjese takve konzistencije ubrzo su postale toliko popularne da su ugljikove paste kao takve predstavljale klasični elektrodni materijal za laboratorijske pripreme elektroda, senzora i detektora različitih vrsta, veličina i konfiguracija.<sup>22</sup>



Slika 7. Ralph N. Adams<sup>22</sup>

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

- 1958. : Krajem 1950.- ih otkrivena je prva ugljikova pasta. Radilo se o smjesi 1 g ugljikovog praha s 7 mL bromoforma. Sljedeća ispitana pasta sastojala se od mješavine grafita i ugljikovog tetraklorida.<sup>23</sup>
- 1959 - 1963. : Prvotno preferirane halogenirane tekućine zamijenjene su manje štetnim i komercijalno dostupnim mineralnim uljima. Istraživalo se ponašanje elektroda različitih tvari, pretežno biološki važnih aroma iz supstituiranih fenola, aromatskih amina, i aminofenola. Provela se prva kvantitativna analiza elektrode na bazi ugljikove paste pri istovremenom određivanju zlata i srebra pomoću atipičnih cijevi u obliku zvona ispunjenih ugljikovom pastom.<sup>23</sup>
- 1964. ,1965. : Dokazano da iako su ugljikove paste napravljene od dvije glavne komponente, mogu sadržavati i druge što je rezultiralo novim primjenama u elektrokemijskim istraživanjima. Otkrivena je nova vrsta elektroda na bazi ugljikove paste koja sadrži do 50% krutog tenzida otopljenog u vezivu.<sup>23</sup>

- 1965. -1975. : Tijekom 60-ih godina istraživači iz srednje Europe bili su aktivni u razvoju i karakterizaciji različitih tipova CPE -a, uključujući novopredložene smjese s vezivima na bazi polimera silikona, kao što su visoko viskozna ulja i masti ili čak guma. Također, osmišljeni su i novi držači tj. holderi pasta te su se navedene elektrode počele primjenjivati u potenciometriji. Nakon toga, 70-te godine donijele su razvoj karakterizacije elektroda uključujući postupak za zaštitu čestica grafita od sorpcije kisika iz zraka.<sup>23</sup>
- 1976. – 1980. : Kraj 70-ih godina donio je dvije novosti. Napravljena je modifikacija s imobiliziranim amino skupinama na česticama grafita te su japanski znanstvenici predstavili prvi prototip biosenzora na bazi ugljikove paste.<sup>23</sup>
- 1981.–1988. : Početak modificiranja ugljikove paste ugradnjom modifikacijskog sredstva. Uveo se pojam „ kemijski modificiranih elektroda na bazi ugljika (eng. chemically modified carbon paste electrodes, CMCPE) “. Također, došlo je do pokušaja zamjene tekućina za lijepljenje otpornijim visokomolekulskim PVC vezivom, klor fluoriranom polimernom tekućinom ili putem potpune izmjene CPE površine stavljanjem sloja čvrstog grafita.<sup>23</sup>
- 1988. – 1995. : Započeto je uvođenje enzima u ugljikovu pastu, tj. mehanička modifikacija bez ikakvih drugih elemenata za povezivanje ili premazivanje. Izvrsna stabilnost takvog senzor (min. 3 tjedna) zajedno s iznenađujuće brzim odzivom zbog ugljikove paste koja je funkcionirala kao niz minijturnih membrana rezultiralo je pravim procvatom u razvoju i kasnijim primjenama biološki modificiranih elektroda od ugljikove paste, općenito poznate kao CP-biosenzori. Uvode se sitotiskane elektrode.<sup>23</sup>
- 1996. – 2000. : Dolazi do „natjecanja“ između dotad korištenih sitotiskanih elektroda na bazi ugljikove paste i drugih ugljikovih kompozita.<sup>23</sup>

- 2000. – 2001. : Novo tisućljeće obilježeno je naglo rastućom primjenjivošću materijala koji su razvijeni uz pomoć novih tehnologija. U elektroanalizi s ugljikovim pastama ti su materijali zastupljeni uglavnom s dvije velike skupine modifikatora, kompleksantima i redoks elektrokatalizatorima. Među tipičnim trendovima ranih 2000 -ih mogu se navesti napredna istraživanja nukleinskih kiselina te sve veća uporaba raznih nanomaterijala. Također, spominje se i prvi prototip referentne elektrode na bazi ugljikove paste čija pasta sadrži cijanobakterije koje se primijenjuju za postizanje fotoelektrokemijske oksidacije vode<sup>23</sup>
- 2002. - 2003. : Istraživanja s elektrodama na bazi ugljikove paste, CMCPE, i biosenzorima na bazi ugljikove paste usmjerena su prema konceptu zelene kemije. Jedna od najaktualnijih tema posljednjeg desetljeća bila su traženje alternative za kontroverzne živine elektrode, koja bi bila primjenjiva u elektrokemijskoj stripping analizi (ESA) za određivanje iona teških metala. Veliki uspjeh s bizmutovim film elektrodama (BiFE) otvorio je vrata za novo elektroanalitičko područje s metalnim elektrodama bez žive, gdje su ugljične paste bile među prvima te su još uvijek najčešće korištene elektrodne podloge zahvaljujući svojoj raznolikosti zbog koje se mogu modificirati bizmutom i spojevima bizmuta.<sup>23</sup>
- 2003. – 2010. : Sa sve većim intenzitetom, bilo je daljnjih primjena novih materijala, novih vrsta modifikatora, kao i raznih inovativnih postupaka. Najznačajniji preokret s kraja 2000 -ih nesumnjivo je povezan s početkom novo sintetiziranih oblika ugljika (i) osim ili (ii) umjesto običnog grafita i (iii) konvencionalna ili (iv) zamjenska veziva, kao i (v) oboje u jednoj smjesi. Ovih pet mogućih kombinacija rezultirale su uvođenjem novih smjesa za pripremanje ugljikove paste.<sup>23</sup>

### 2.3.2. Elektrode na bazi ugljikove paste

Prvotne definicije onoga što se podrazumijeva pojmom „ugljikova pasta ” mogu se dati citiranjem njenog izumitelja Ralpa N. Adamsa. U svoja tri glavna rada tj. izvješća napisao je :

- “... (Ugljikova) pasta priprema se mješanjem ugljika i organske tekućine sve dok masa ne postane jednolično vlažna. ... ”<sup>23</sup>
- „... Sama ugljikova pasta sadrži mješavinu ugljika (grafita) s organskom tekućinom, tvoreći tipičnu konzistenciju maslaca od kikirikija. ... ”<sup>23</sup>
- „Sama ugljikova pasta priprema se jednostavno ručnim miješanjem ugljika (obično grafita) s bilo kojom tekućinom koja se ne miješa s vodom kako ne bi došlo do otapanja pri uranjanju elektrode u otopinu ... ”<sup>23</sup>

S tradicionalnog gledišta, mješavina ugljikovog (grafitnog) praha s prikladnim vezivom ("tekućinom za lijepljenje") posebna je vrsta čvrste ugljikove elektrode. Novije definicije svrstavaju elektrode na bazi ugljikove paste (CPE) u heterogene ugljikove elektrode. Takvom klasifikacijom obuhvaćaju se gotovo sve varijacije elektroda i senzora na bazi ugljikove paste koji su otkriveni zadnjih desetljeća.

Govoreći o sastavu klasične ugljikove paste dijelimo ju na dvije sastavnice, ugljik i tekuće vezivo. Ugljik (grafit) služi kao pravi materijal elektrode dok se vezivo smatra inertnim te služi za povezivanje čestica grafita.

Velika većina binarnih (nemodificiranih) ugljikovih pasti priprema se od komercijalno dostupnih grafitni prahova. Obično se proizvode kao vodljive podloge za spektroskopiju. Pri odabiru odgovarajućeg ugljikovog materijala za izradu ugljikovih pasti moraju se uzeti u obzir neke od karakteristika poput veličine i distribucije čestica (zrna), niske mogućnosti adsorpcije, visokog stupnja čistoće.

Povremeno se ugljikove paste izrađuju i od rjeđih ugljikovih prahova kao što su acetilen crna, čađa, koloidni grafit, dijamant, kameni i aktivni ugljen. Jedan od prvih predstavnika materijala koji se mogu nazvati novim oblicima ugljika je staklasti ugljikov (GC) prah, koji je prvi put testiran sredinom 1990-ih te se uspješno koristi u različitim konfiguracijama staklene elektrode na bazi ugljikove paste (GCPE). Sljedeći novi materijal je fuleren "C-60" , predstavnik molekula iz klase ugljikovih nanomaterijala. Također, mogu se koristiti i ugljikove pjene, porozne ugljikove mikrosfere, mezoporozni ugljik, grafen te tzv. 'ugljik novog tisućljeća' odnosno ugljikove nanocijevčice.<sup>23</sup>

Kao što je već spomenuto, povezivanje čestica u kompaktnu masu nije jedina uloga veziva. Ona su zaslužna za određivanje glavnih fizikalno-kemijskih elektrokemijskih svojstava svake elektrode na bazi ugljikove paste. Poput prethodno navedenih svojstava tj. karakteristika koje se moraju uzeti u obzir pri odabiru ugljikovog materijala, i za veziva također postoje određeni parametri. Neki od njih su kemijska inertnost i elektroinaktivnost, niska isparljivost, minimalna topljivost u vodi i kontrolirano miješanje s organskim otapalima. Navedene karakteristike u potpunosti ne zadovoljava nijedna tekućina za ljepljenje tj. vezivo, međutim postoji široki spektar organskih spojeva i smjesa koje mogu osigurati odgovarajuću kvalitetu ugljikovih pasta. Najčešće korištena veziva su parafinsko ulje, silikonsko ulje i masti, halogenirani ugljikovodici ( bromoform, ugljikov tetraklorid i  $\alpha$ -bromonaftalen ), dioktil ftalat, difenil eter.<sup>23</sup>

### 2.3.3. Opći postupak pripreme paste na bazi ugljika

Tijekom pripreme ugljikove paste, ugljikov materijal (grafit, prah) i vezivo miješaju se u količinama koje su empirijski izračunate. Omjer ta dva sastojka varira u intervalu od 1 g :0,4-1,0 mL. Međutim, neke smjese sadrže i veći postotak veziva zbog toga što konačni omjer komponenti ovisi o njihovom međusobnom povezivanju. Na konzistenciju paste utječu obje komponente, karakteristike površine ugljika te jaka adhezivnost lipofilnih veziva.<sup>23</sup> Pomoću eksperimentalnih istraživanja dolazi se do odgovarajućih omjera obje komponente za svaku novu pastu koju se želi pripremiti. Nakon određivanja omjera koji će se koristiti, komponente se važu te homogeniziraju u tarioniku. Zbog mogućnosti da dođe do kontaminacije paste u kontaktu s hrapavom površinom tarionika, koriste se porculanski tarionici čija je površina glatka. Preporuča se intenzivno homogeniziranje nekoliko minuta (3-4 min), pri čemu se špatulom skida dio paste zaostao na rubovima tarionika te se pridodaje ostatku smjese i ponovno miješa. Zatim se ta smjesta pomoću špatule utiskuje u držač tj. holder.

### 2.3.4. Karakteristike

Ispitivanjem mehaničkih i fizikalno-kemijskih svojstava opisane su karakteristike koje imaju izravan utjecaj na rezultirajuće ponašanje elektroda na bazi ugljikove paste (CPE), kemijski modificiranih elektroda na bazi ugljikove paste (CMCPES) i biosenzora na bazi ugljikove paste te svih preostalih senzora, uključujući njihove elektrokemijske karakteristike. Odgovarajućim testovima dolazi se do otkrivanja karakterističnih svojstava ugljikovih pasti koje se testiraju, omogućavajući osnovnu orijentaciju i razlikovanje u promjenjivom ponašanju različitih elektroda na bazi ugljikove paste. Osim toga, takav pristup često predstavlja jedini način karakteriziranja novo proizvedene smjese ugljikove paste, uključujući potpuno nove formulacije sa sastojcima do sada nepoznatih svojstava.<sup>23</sup>

Sljedećim fizikalno-kemijskim karakteristikama opisani su priroda i ponašanje ugljikovih pasta<sup>23</sup>:



- mikrostruktura paste – ovakav oblik strukture pripisuje se postojanju veziva unutar paste. Različite vrste ugljikovih pasta, čak i one napravljene od novih ugljikovih materijala, sadrže tipične strukture seksteta.
- omski otpor – jedna od velikih pozitivnih karakteristika CPE je visoka vodljivost. Paste u kojima se kao vezivo koriste parafinska i silikonska ulja pokazuju manji omski otpor ( $<10$ ), dok su veći otpori karakteristični za manje kompaktne paste poput onih na bazi staklenog ugljikovog praha. Povećanje otpornosti temelji se na korištenju kvalitetnog grafitnog praha
- nestabilnost u organskim otapalima – ugljikove paste imaju veliku tendenciju raspadanja u organskim otapalima gdje je jedno od rješenja korištenje otpornijih komponenti poput silikonskih ulja.
- starenje paste – životni vijek pasti može se podijeliti u tri koraka. Tek pripremljena pasta smatra se vrlo nestabilnom i ima loš odziv, zatim kroz 2-3 tjedna (nekad i dulje) odziv značajno poboljšava te se nakraju dolazi do fazi polaganog sušenja paste čime pada odzivna moć. Sama dužina života paste ovisi o kvaliteti ugljikovog materijala i veziva.
- hidrofobnost - smatra se jednom od najvažnijih karakteristika te se očituje u efektu obijanja na površini pasta prema hidrofilnim ionima i molekulama te nekim tvarima unutar same mase paste.
- polarizacija – rezultirajući raspon potencijala najviše ovisi o ukupnoj kiselosti otopine koja se koristi. Podatci o polarizaciji pri mjerenjima CPE prikazuju se pomoću granica potencijala koje se dijele u četiri skupine : vrlo kiseli medij, kiseli i blago kiseli medij, neutralni medij i alkalni i jako alkalni mediji.<sup>23</sup>

Korištenje CPE pronalazi široku primjenu u elektrokemijskim tehnikama poput voltometrije, amperometrije i potenciometrije. S obzirom da se većina tih metoda temelji na mjerenju potencijala bitno je spomenuti kako dolazi do signala i dobivanja rezultata, potencijala. Kako se primjenjuje potencijal na površinu elektrode koja je uronjena u otopinu dolazi do stvaranja dvostrukog sloja. Dvostruki sloj nastaje raspodjelom naboja na površini elektrode povećanjem ili iscrpljivanjem elektrona iz izvora struje (potenciostat). Dolazi do kompenzacije pokretnih nabijenih čestica u otopini, što rezultira stvaranjem dvostrukog sloja koji odgovara nabijenom kondenzatoru. Struktura granice između otopine i elektrode u tekućoj fazi blizu

površine elektrode može se podijeliti u kruti kompaktni sloj izravno u dodiru s površinom. Struja potrebna za punjenje sučelja naziva se kapacitivna struja. Prilikom primjene konstantnog potencijala (potencijalni korak), brzo se smanjuje na male vrijednosti prema eksponencijalnoj vrijednosti s praktički nestajućom veličinom nakon nekog vremena, pretpostavljajući pojednostavljeni kružni sustav sa serijskim rasporedom otpornika (otopine) i kondenzatora. Tipične vrijednosti za kapacitet površina elektroda su 10 do 50  $\mu\text{F cm}^{-2}$ , ali se mogu značajno razlikovati za CPE, osobito pri mijenjanju strukture sučelja.<sup>23</sup>

Potenciometrijska mjerenja CPE temelje se na usporedbi napona koji razvija mjerna ćelija sastavljena od indikatorske i referentne elektrode uronjenih u otopinu. Analitički signal bilježi se kao potencijal radne otopine u određenom vremenskom i koncentracijskom intervalu.<sup>21, 23</sup>

### **2.3.5. Dodaci u pastama za poboljšanje odziva**

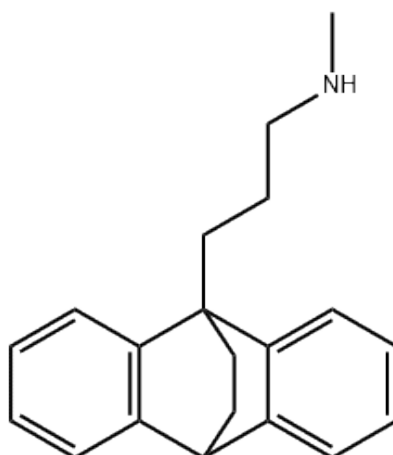
Osim već navedenih komponenti pasta, grafita i veziva, moguće je dodati i neke druge tvari s ciljem poboljšanja odziva. Te tvari nazivaju se modifikatori. Mogu se definirati kao bilo koja kemikalija korištena uz grafit i veziva za stvaranje konačne paste. Miješanje modifikatora sa osnovnim sastojcima ugljikove paste rezultira promjenom mase i dobivanjem modificirane CPE. Primarna uloga modifikatora je pridonijeti novim ili dodatnim značajkama elektroda na bazu ugljikove paste (predkoncentracija analita, odbacivanje smetnji, elektrokatalitička svojstva) kako bi se poboljšala osjetljivost i selektivnost elektrode. Modifikatori se mogu podijeliti u 3 glavne kategorije: anorganski materijali, organski spojevi i organometalni spojevi i drugi "novi" materijali (kao što su nanostrukturne krute tvari, hibridi ili druge tvari korištene u novijim pristupima za modifikaciju). Anorganski materijali obično se proizvode u obliku praha ili čvrstih čestica zbog čega je njihova imobilizacija na čvrstu površinu elektrode prilično teška. Stoga njihovo ugrađivanje u CPE matricu predstavlja idealan način imobilizacije. U tu skupinu pripadaju metalni oksidi i anorganski materijali dobiveni sol-gelom, gline i molekularna sita na bazi zeolita te prusko-plavi derivati i poliokso-metalati. Organskim i organometalnim spojevima podrazumijevaju se organski ligandi i katalizatori, organometalni kompleksi, surfaktanti, amfifilni i lipofilni modifikatori te organski

polimeri i makromolekule. Zadnja skupina opisuje modifikatore koji nisu čisto organski ili anorganski (poput organsko-anorganskih hibrida), novi materijali (osobito oni koji proizlaze iz nanotehnologije i (nano) znanosti o materijalima), kao i neki CPE površinski tretmani namijenjeni promjeni svojstava elektroda (elektrolitička modifikacija, elektrode presvučene metalom).<sup>23</sup>

Među tim dodacima se nalaze u ovom radu korišteni ionsko-asocijacijski kompleks (IAC) te soli natrijev tetrafenilborat (NaTPB).

### 2.3.6. Maprotilin

U današnjoj medicini nakon dijagnosticirane depresije započinje se s liječenjem pomoću antidepresiva u svrhu otklanjanja simptoma. Djelovanje takvih lijekova uzrokuje povećanje aktivnosti monoamina u mozgu.<sup>24</sup> Jedan od lijekova koji pripada u tu skupinu je i maprotilin, C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N. Maprotilin je tetraciklički antidepresiv i učinkovit je u liječenju depresivnih temperamentalnih poremećaja uključujući velike depresija i distimični poremećaje (depresivna neuroza, kronična depresija), depresivne faze bipolarnih poremećaja te anksioznosti uočene kod depresija. Njegovo IUPAC ime je N-Metil- 9,10-etanoantracen- 9(10H)- propanamin.<sup>25</sup> Unutar svoje strukture sadrži četiri ugljikova prstena gdje taj četvrti tvori most iznad tricikličnog prstena (slika 8).<sup>26</sup>



Slika 8. Struktura maprotilina<sup>26</sup>

Maprotilin djeluje na središnji živčani sustav na način da osigurava inhibiranje ponovnog unosa noradrenalina. Smatra se korisnijim od tricikličkih antidepresiva, ali uz njegovu primjenu vežu se i određeni rizici i nedostaci. Lijekovi s maprotilin hidrokloridom kao djelatnom tvari, ako se uzmu u prekomjernim količinama, pokazuju znakove i simptome slične tricikličkim antidepresivima. Međutim, rizik od epileptičkih napadaja, respiratornih komplikacija maprotilina veći je nego kod tricikličkih antidepresiva.<sup>25</sup>

Može se vezati i na adrenergičke receptore, serotoninске receptore i histaminske receptore čime dolazi do raznih nuspojava. Uzima se oralno, intravenski ili intramuskularno te kod nekih pacijenata može uzrokovati niz blažih nuspojava poput umora, mučnine, povraćanja, vrućice, glavobolje i problema s mokrenjem. Također, može uzrokovati i teže posljedice kao što su poremećaji srca i tlaka, oštećenja jetre i psihotična stanja. Osim toga primjena maprotilina se ne preporuča trudnicama i djeci. U prodaji se može pronaći pod drugim nazivima, Maprolu® i Ludiomil®(slika 9.).<sup>27</sup>



Slika 9. Maprolu® i Ludiomil®<sup>28,29</sup>

Maprotilin se obično uzima u obliku filmom obloženih tableta s malo vode. Uobičajena dnevna doza je 1 do 3 tablete koje sadrže 25 do 75 miligrama maprotilin hidroklorida. Dnevna doza se također može dati kao pojedinačna doza u večernjim satima.. Maksimalna preporučena doza je šest tableta dnevno. Ako se simptomi poboljšaju, pacijent postupno smanjuje dozu na jednu ili dvije tablete dnevno. Koliko traje liječenje maprotilinom, a liječnik pojedinačno odlučuje. Obično treba 4 do 6 tjedana da antidepresiv stupi na snagu.<sup>27</sup>

### 2.3.7. Elektroda na bazi ugljika u potencijometriji - pregled literature

Iako je istraživanje odnosno rad na elektrodama na bazi ugljikove paste započelo relativno kasno, tek u drugoj polovici 20.-tog stoljeća, uočava se značajna potreba za razvitkom novih poboljšanih elektroda te je sve veća upotreba CPE u farmaceuticima i ekologiji. U ovom poglavlju bit će prikazan kratki pregled radova kroz godine.

Govoreći o ekologiji, grupa znanstvenika među kojima su A. K. Ortiz-Martínez, Luis A. Godínez, C. Martínez-Sánchez, J. D. García-Espinoaa i I.Robles objavila je članak o istraživanju koje su proveli koristeći otpad iz agroindustrije. Korištenjem aktivnog ugljena dobivenog iz kore naranče i taloga kave pripremljene su modificirane elektrode na bazi ugljikove paste. Na taj način proučavali su se alternativni katodni materijali za

proizvodnju vodikovog peroksida uz redukciju kisika u kiselom mediju. Dokazano je da talog kave ima najveću učinkovitost od ispitivanih materijala.<sup>30</sup>

U jednom od radova znanstvenika iz Brazila obrađivala se tema povećanja mogućnosti elektrokemijskog određivanja dopamina koristeći elektrode na bazi ugljikove paste. Predstavili su elektrode na bazi ugljikove paste koristeći alotropske modifikacije ugljika kao što su čađa modificirana intrinzično provodljivim polimerima, netaknuta čađa, grafit i ugljikove nanocjevčice.<sup>31</sup>

Također, te godine je u *Microchemical Journal*-u objavljen članak Habib Razmia te Younes Bahadoria u kojem su prezentirali modificirani materijal za nove elektrode. Na temelju žute membrane pilećih nogica razvili su novi senzor za vitamin C. Elektrokemijsko ponašanje vitamina na površini pripremljenog senzora proučavano je pomoću cikličke voltometrije (CV) i diferencijalne pulsne voltometrije (DPV). Predstavljena elektroda pokazala uspješna pri selektivnim određivanjima vitamina C u farmaceuticima, voćnim sokovima te krvom serumu.<sup>32</sup>

Elektrokemijsko ponašanje paracetamola ispitivano je pomoću elektrode na bazi ugljikove paste koja je modificirana grafenom. Ispitivanja su vršena cikličkom voltametrijom u otopini amonijevog pufera (pH 8,5). Modificirana elektroda pokazala je izvrsno elektrokatalitičko djelovanje prema oksidaciji i redukciji paracetamola. Opažen je kvazi-reverzibilni redoks proces na elektrodi modificiranoj grafenom s odvajanjem vrha od 66 mV pri brzini skeniranja od 50 mV s<sup>-1</sup>. Prednosti ove elektrode povezane su s jedinstvenim svojstvima grafena, poput velike površine i povećane sposobnosti prijenosa elektrona u odnosu na grafit. Napravljen je kalibracijski graf s linearnim rasponom koncentracija paracetamola od 2,5 do 143 μM, osjetljivošću 0,282 μA/μM i granicom detekcije oko 0,6 μM (S/N = 3). Metoda je uspješno korištena u određivanje paracetamola u farmaceutskim pripravcima i uzorcima urina.<sup>33</sup>

U jednom od radova prikazuje se priprema i karakterizacija mikroelektroda na bazi ugljikove paste koja se sastoji od ugljikovih nanočestica prosječnog promjera 30 nm i veziva. Materijal elektrode smješten je u staklene kapilare u rasponu promjera od nekoliko desetaka do manje od deset mikrometara. Manipulacija mikro-elektrode na bazi ugljikove paste bila je postignuta pomoću novo razvijenog sustava s klipom. Ispitivano je nekoliko parametara koji utječu na rad mikro- elektrode na bazi ugljikove paste među kojima su sastav ugljikove paste i njezina elektrokemijska

aktivacija(kondicioniranje). Također, ispitivana su i osnovna elektrokemijska ponašanja i svojstva primjenom tipičnog redoks sustava, tj. kalijevog heksacijanoferata. Primjenjivost predložene elektrode ilustrirana je mjerenjem nekih potencijalno zanimljivih organskih i anorganskih analita, poput dopamina, askorbinske kiseline i odabranih teških metala.<sup>34</sup>

Predstavljeni su i rezultati određivanja amitriptilina u tekućinama iz ljudskog tijela pomoću nanokompozitne elektrode na bazi ugljikove paste. Navedena elektroda konstruirana je ugradnjom montmorilonita u elektrodu na bazi ugljikove ionske tekućine. Površina predložene elektrode okarakterizirana je pretražnom elektronskom mikroskopijom. Vjeruje se da je prisutnost ionske tekućine kao veziva odgovorno za elektrokatalitičku aktivnost predložene elektrode za oksidaciju amitriptilina. Postignuta je niska granica detekcije amitriptilina od 24 nM. Visoka stabilnost i reprodukcija kao i jednostavnost pripreme, niski troškovi i obnova površine učinili su ovu elektrodu pogodnom za određivanje amitriptilina u tekućinama ljudskog tijela.<sup>35</sup>

Pripremljen je brzi, jednostavni, osjetljivi i selektivni elektrokemijski senzor ( elektroda na bazi ugljikove paste) za elektrokemijsko određivanje buserelina-lijeka protiv raka prostate. Za analizu spomenutog lijeka korištene su dvije metode, diferencijalna pulsna voltimetrija i ciklička voltimetrija. Neki od uobičajenih parametara, kao što su pH, skeniranje brzine i osjetljivost proučavani su pomoću gore navedenih elektrokemijskih tehnika. Diferencijalnom pulsnom voltametrijom dobiveni su rezultati izuzetne linearnosti u rasponu koncentracija od  $1,0 \cdot 10^{-4}$  do  $6,0 \cdot 10^{-6}$   $\mu\text{M}$  s granicom detekcije od  $0,73 \mu\text{M}$ . Iz dobivenih rezultata zaključeno je da bi se ovaj senzor mogao uspješno primijeniti za određivanje buserelina u uzorcima ljudskog seruma.<sup>36</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Korištene kemikalije

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

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

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



### **3.2.1. Priprema ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP TPB**

U tikvici od 25 mL u destiliranoj vodi otopljeno je 86,9 mg natrijevog tetrafenil borata (NaTPB,  $c = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ). U prethodno opisanu otopinu maprotilina dokapavana je pripremljena otopina NaTPB, a zatim je miješana sat vremena na magnetnoj miješalici. Dobivene otopine ostavljaju se preko noći u mraku kako bi pripravljeni IAC percipitirao. Nastaje pahuljičasti bijeli talog. Sljedeći dan vršeno je filtriranje preko filter papira bijela vrpca te ispiranje destiliranom vodom do negativne reakcije na kloride koja se provjerava pomoću  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  otopine  $\text{AgNO}_3$ . IAC se suši na tamnom mjestu nekoliko dana (oko 3 dana).

### **3.2.2. Priprema ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP PTA**

U tikvici od 25 mL u destiliranoj vodi otopljeno je 240,0 mg fosfovolframove kiseline. U otopinu maprotilina dokapavana je pripremljena otopina fosfovolframove kiseline te se miješa sat vremena. Stajanjem preko noći nastaje žuti talog. Sljedeći dan filtrirana je otopina preko filter papira bijela vrpca i isprana destiliranom vodom do negativne reakcije na kloride. Dobiveni IAC se suši na tamnom mjestu nekoliko dana.

### **3.2.3. Priprema ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP REIN**

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

### **3.2.4. Priprema ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP MOLIB**

U tikvici od 25 mL otopljeno je 152,1 mg fosfomolibdenske kiseline u destiliranoj vodi. U otopinu maprotilina dokapavana je pripremljena otopina fosfomolibdenske kiseline te je zatim miješana sat vremena. Preko noći nastao je zelenkasto žuti talog. Sljedeći dan

vršeno je filtriranje preko filter papira bijela vrpca te ispiranje do negativne reakcije na kloride. Dobiveni IAC ostavljen je na tamnom mjestu nekoliko dana.

### 3.3. Priprema acetatnog pufera

Ispitivanja su vršena pri unaprijed određenoj pH vrijednosti,  $\text{pH}=4$ . Da bi se postigla ta vrijednost izvagano je 453,3 mg natrijevog acetata te dodano 570  $\mu\text{L}$  octene kiseline (slika 10.). S obzirom na sporo otapanje dodano je malo destilirane vode. Zatim se sadržaj iz čašice prelije u veliku okruglu tikvicu s ravnim dnom volumena 1L te se do oznake nadopuni destiliranom vodom.



Slika 10. NaAc i octena kiselina

### 3.4. Priprema radnih otopina

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

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

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

$$n = c \cdot V = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \quad \longrightarrow \quad m(\text{MAP}) = n \cdot M = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 313,86 \text{ g/mol} \\ = 24,9404 \text{ mg}$$

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

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

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$c_1 = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad V_1 = ?$$

$$c_2 = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad V_2 = 25 \text{ mL}$$

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

Dakle, mikropipetom je uzeto 6,3 mL iz tikvice najviše koncentracije  $3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , preneseno u sljedeću te do oznake nadopunjeno s puferom. Na taj način je dobivena

nova otopina niže koncentracije,  $7,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Zatim je iz te tikvice uzet volumen od 6,3 mL i razrjeđenjem pripravljena sljedeća otopina. Postupak je ponavljan sve do pripreme radne otopine najniže koncentracije ( $3,16 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ). (slika 11.)



Slika 11. Pripremljene radne otopine

### 3.5. Miješanje i priprema pasta

Potrebno je prije pripreme paste odrediti koje komponente i u kojim količinama će se miješati. Prva pasta sadrži samo ugljik i vezivo u omjeru 1:1. Svako sljedećoj pasti dodan je ionsko-asocijacijski kompleks te se u nekoliko njih dodala i vrlo mala količina soli.

Priprema paste započela je vaganjem jednake mase grafita i veziva (u ovom radu kao veziva korišteni su DOP i PO). Vaganje se vršilo na analitičkoj vagi u porculanskom tarioniku (Slika 12.).

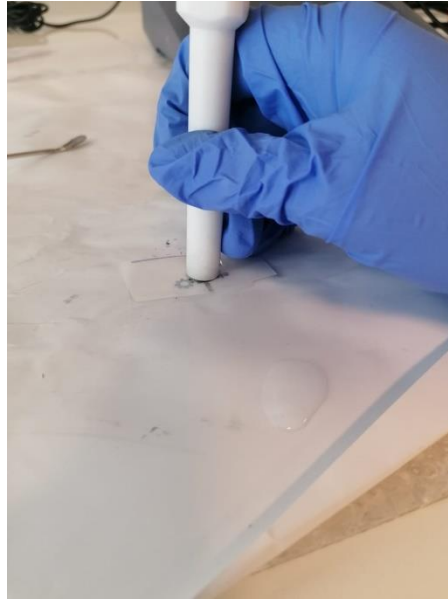


Slika 12. Vaganje ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP PTA

Zatim je smjesa homogenizirana kružnim pokretima pomoću tučka (slika 13.). Radi što bolje homogenizacije tj. sjedinjenja komponenti potrebno je nekoliko minuta miješanja (3-4 min). Špatulicom je uzeta pripravljena pasta i utisnuta u holder. Kada je holder napunjen, ispušten je mali dio paste koji je pri dnu, uklonjen je te je površina holdera polirana na parafilmu uz kap destilirane vode (Slika 14.).



Slika 13. Homogenizirana pasta u tarioniku



Slika 14. Poliranje površine holdera

Tablicom 1. prikazane su mase i udjeli komponenti za svaku pripravljenu membranu pojedinačno.

Tablica 1. Prikaz mase i udjela komponenti u pripravljenim membranama

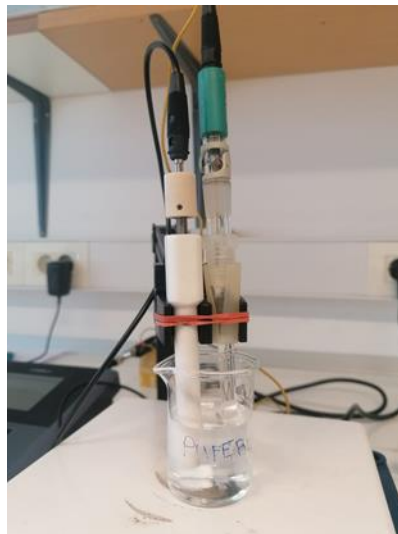
Br. paste	$\omega(\text{grafit}) / \%$	$\omega(\text{vezivo}) / \%$	$\omega(\text{IAC}) / \%$	$\omega(\text{sol}) / \%$
Pasta 1	49,9	50,1	0,0	0,0
Pasta 2	49,7	49,8	0,5	0,0
Pasta 3	49,5	49,5	0,9	0,0
Pasta 4	48,5	48,5	3,0	0,0
Pasta 5	47,1	47,1	5,9	0,0
Pasta 6	45,5	45,5	8,9	0,0
Pasta 7	48,4	48,4	3,1	0,1
Pasta 8	49,5	49,6	0,9	0,1
Pasta 9	49,5	49,5	1,0	0,0
Pasta 10	47,1	47,0	6,0	0,0
Pasta 11	49,5	49,5	0,9	0,0
Pasta 12	47,0	47,0	6,0	0,0
Pasta 13	45,6	45,5	9,0	0,0
Pasta 14	48,5	48,5	3,0	0,0
Pasta 15	45,5	45,6	8,9	0,1
Pasta 16	49,6	49,5	0,9	0,0
Pasta 17	48,5	48,4	3,1	0,0
Pasta 18	47,0	47,1	6,0	0,0
Pasta 19	47,0	47,1	5,9	0,1
Pasta 20	46,9	46,9	6,0	0,2
Pasta 21	47,0	47,0	6,0	0,1
Pasta 22	48,5	48,5	2,9	0,1
Pasta 23	47,1	47,1	5,9	0,0
Pasta 24	48,5	48,5	3,0	0,0
Pasta 25	48,5	48,5	2,9	0,1

### 3.6. Mjerenje

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

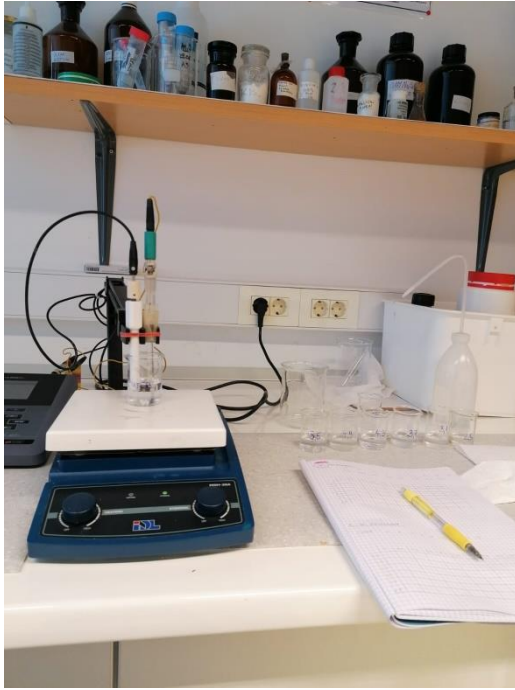
Ag/AgCl (zasićeno)//otopina uzorka/ugljikova pasta/šipka od nehrđajućeg čelika<sup>37</sup>

Prethodno je elektroda kondicionirana petnaestak minuta u otopini acetatnog pufera. (slika 15.) Mjerenje je vršeno u rasponu koncentracija od najniže  $3,16 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  do koncentracije  $3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Potencijal je bilježen nakon jedne odnosno tri minute (slika 16.). Između dva dana mjerenja, elektroda je omotana parafilmom kako bi se zadržala izvorna konzistencija tj. spriječilo sušenje paste.



Slika 15. Kondicioniranje u pufer otopini (pH=4)





Slika 16. Potenciometrijsko mjerenje CPE, prikaz potencijala

#### **4. REZULTATI**

Tijekom eksperimentalnog rada pripravljeno je i testirano 25 pasta. Njihov sastav tj. udio pojedinih komponenti naveden je u Tablici 1. Paste su testirane 2 dana. Prvi dan s 2 poliranja i jednom bez poliranja, a sljedeći dan s 3 poliranja i 2 puta bez poliranja. U sljedećim tablicama dat je prikaz potencijalnog odziva za svaku pripravljenu elektrodu.

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

pMAP		E (mV)																						
		1.DAN MJERENJA									2. DAN MJERENJA													
		1. mjerenje s poliranjem			2. mjerenje s poliranjem			1. mjerenje bez poliranja			1. mjerenje s poliranjem			2. mjerenje s poliranjem			3. mjerenje s poliranjem			1. mjerenje bez poliranja				
nakon 60 s	nakon 180s		nakon 60 s	nakon 180 s	nakon 60 s	nakon 180 s	nakon 60 s	nakon 180 s	nakon 60 s	nakon 180 s	nakon 60 s	nakon 180 s	nakon 60 s	nakon 180 s	nakon 60 s	nakon 180 s	nakon 60 s	nakon 180 s	nakon 60s	nakon 180 s	nakon 180 s			
310	307	282	282	282	240	241	287	289	249	250	260	262	221	270	269	305	305	305	303	304	266	267	285	242
341	339	328	326	326	269	270	321	320	284	283	307	307	268	341	344	341	271	322	291	289	317	314	283	268
349	344	347	339	265	264	321	317	317	/	/	/	/	295	271	269	347	339	326	326	291	289	317	283	285
270	268	269	270	343	334	324	316	302	302	295	318	310	301	270	268	269	270	316	316	302	295	310	304	301
nagib	9	9,1	3,5	0,6	26,7	23,8	11,6	8,4	17,4	14,7	19,3	15,7	27,4	9	9,1	3,5	0,6	26,7	23,8	11,6	8,4	17,4	14,7	19,3
faktor regresije	0,0750	0,0799	0,0153	0,0005	0,6043	0,5693	0,7139	0,5563	0,9149	0,8594	0,7884	0,6849	0,9499	0,0750	0,0799	0,0153	0,0005	0,6043	0,5693	0,7139	0,5563	0,9149	0,8594	0,7884

Tablica 3. Rezultati mjerenja za elektrodu 2 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 bez poliranja	3.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	2.mjerenje bez poliranja	
pMAP		nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60 s	
5,5		174	159	147	123	119	111	106	111	113	
4,9		193	178	165	144	142	128	125	128	132	
4,3		219	206	193	169	169	155	152	155	157	
3,7		241	230	218	195	194	181	179	181	183	
3,1		266	253	242	218	217	205	202	205	207	
2,5		283	271	261	234	233	223	220	223	223	
nagib		37,5	38,5	39,3	38,2	39,1	38,9	39,4	38,9	38,1	
faktor regresije		0,9971	0,9965	0,9967	0,9959	0,9949	0,9957	0,9959	0,9957	0,9956	

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

		<b>E (mV)</b>										
		<b>1. DAN MJERENJA</b>					<b>2. DAN MJERENJA</b>					
		1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	3. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	2. mjerenje bez poliranja
<b>pMAP</b>		nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60 s
5,5		148	152	144	122	116	144	116	118	116	116	117
4,9		170	173	165	144	134	165	138	138	138	138	138
4,3		195	199	192	169	160	192	164	164	164	164	164
3,7		222	225	218	194	186	218	190	190	190	190	190
3,1		244	249	242	217	211	242	214	214	213	213	215
2,5		263	268	260	234	229	260	232	232	232	232	232
<b>nagib</b>		39,2	39,7	39,9	38,3	39,1	39,9	39,2	39,2	39,6	39,6	39,6
<b>faktor regresije</b>		0,9975	0,9978	0,9969	0,9970	0,9964	0,9969	0,9971	0,9971	0,9978	0,9978	0,9967

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

		E (mV)									
		1.DAN MJERENJA					2. DAN MJERENJA				
		1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	3. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje bez poliranja	
pMAP		nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60s	nakon 60 s	
5,5		160	156	150	130	125	114	117	112		
4,9		179	174	168	149	144	133	135	133		
4,3		203	199	193	174	168	159	160	159		
3,7		228	223	217	198	192	184	184	184		
3,1		251	247	241	220	216	208	207	207		
2,5		271	266	254	240	235	227	227	226		
nagib		37,90	37,8	36,3	37,5	37,6	38,8	37,6	38,9		
faktor regresije		0,9985	0,9979	0,9935	0,9986	0,9984	0,9978	0,9982	0,9978		

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

		E (mV)										
		1.DAN MJERENJA					2. DAN MJERENJA					
		1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	3. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje bez poliranja	2. mjerenje bez poliranja	
<b>pMAP</b>		nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60s	nakon 60 s	
5,5		162	160	155	122	130	120	118	134	117		
4,9		176	175	170	139	142	135	134	158	133		
4,3		202	200	194	164	162	159	158	181	157		
3,7		226	224	216	188	184	183	181	204	180		
3,1		250	250	241	210	207	205	204	223	203		
2,5		272	270	262	230	226	223	223	36,1	221		
<b>nagib</b>		37,9	38,0	36,7	37,0	33,2	35,67	36,1	35,9	35,9		
<b>faktor regresije</b>		0,9954	0,9955	0,9963	0,9978	0,9930	0,9962	0,9974	0,9971	0,9971		

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

		E (mV)									
		1.DAN MJERENJA					2. DAN MJERENJA				
		1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	3. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	2. mjerenje bez poliranja	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	
5,5		164	161	158	145	132	134	134	132	132	
4,9		177	174	171	153	147	148	147	147	147	
4,3		200	196	193	173	170	169	168	168	168	
3,7		223	220	215	193	191	189	189	189	189	
3,1		246	241	237	214	213	209	210	210	210	
2,5		269	261	261	234	233	228	228	229	229	
nagib		35,9	34,5	35,0	30,9	34,5	32,0	32,3	33,1	33,1	
faktor regresije		0,9942	0,9949	0,9939	0,9877	0,9976	0,9977	0,9961	0,9979	0,9979	



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

		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	
pMAP		nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60s	nakon 60 s	
5,5		77	102	99	103	110	59	80	84		
4,9		134	128	141	137	144	94	102	113		
4,3		178	183	182	177	183	131	141	148		
3,7		224	221	215	215	217	160	173	179		
3,1		254	252	248	244	248	189	204	207		
2,5		282	281	276	272	273	223	232	236		
nagib		68,1	62,1	59	57,3	55,3	54,0	52,3	51,1		
faktor regresije		0,9832	0,9889	0,9942	0,9956	0,9955	0,9981	0,9965	0,9988		

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

		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 s poliranjem	3.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje bez poliranja
pMAP	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60s	nakon 60s	nakon 60 s	nakon 60 s
5,5	61	55	71	25	39	19	28	34			
4,9	70	74	98	267	59	42	51	60			
4,3	163	159	164	116	146	91	98	80			
3,7	209	207	206	173	184	125	122	108			
3,1	242	240	238	212	217	142	139	124			
2,5	272	271	268	244	249	160	155	136			
nagib	77	77,4	68,9	47	74,4	49,5	43,9	34,8			
faktor regresije	0,9568	0,9685	0,9826	0,3432	0,9666	0,9686	0,9651	0,9847			

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

		E (mV)									
		1.DAN MJERENJA					2. DAN MJERENJA				
		1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	3. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	2. mjerenje bez poliranja		
		nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60 s		
pMAP											
5,5		371	378	341	411	400	423	393	381		
4,9		392	396	364	426	416	424	386	390		
4,3		406	428	386	440	433	432	404	399		
3,7		412	428	400	423	425	424	405	408		
3,1		418	427	409	419	425	421	411	409		
2,5		409	424	410	414	418	411	413	409		
nagib		13,0	15,4	23,5	1,1	5,2	3,7	8,4	9,8		
faktor regresije		0,7249	0,6538	0,9165	0,0141	0,2662	0,3691	0,8017	0,8846		

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

		E (mV)									
		1. DAN MJERENJA					2. DAN MJERENJA				
		1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	3. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje bez poliranja	2. mjerenje bez poliranja	
pMAP		nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60s	nakon 60 s	
5,5		325	361	362	314	347	369	356	332		
4,9		335	365	367	327	270	269	356	336		
4,3		352	372	373	342	269	370	366	371		
3,7		366	273	374	353	268	269	269	272		
3,1		370	390	381	271	268	374	268	363		
2,5		377	395	390	364	268	380	377	369		
nagib		18,0	6,9	8,7	4,4	19,1	12,8	12,2	8,0		
faktor regresije		0,9612	0,0309	0,9616	0,0222	0,4504	0,0709	0,0755	0,0566		

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

		E (mV)										
		1.DAN MJERENJA					2. DAN MJERENJA					
1. mjerenje s poliranjem		2. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	3. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje bez poliranja	2. mjerenje bez poliranja	3. mjerenje bez poliranja	nakon 60 s	
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	231	254	219	297	290	293	279	278	278	278	278	
4,9	259	280	245	328	319	323	310	307	307	307	307	
4,3	288	303	277	355	347	352	341	338	338	338	338	
3,7	309	271	300	381	373	380	369	365	365	365	365	
3,1	329	338	320	399	390	397	390	387	387	387	387	
2,5	344	342	334	405	398	404	405	401	401	401	401	
nagib	37,9	27,7	39,2	37,1	37,1	38,3	42,8	42,0	42,0	42,0	42,0	
faktor regresije	0,9863	0,7388	0,9840	0,9631	0,9681	0,9636	0,9844	0,9856	0,9856	0,9856	0,9856	

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	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje bez poliranja	3. mjerenje s poliranjem	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 60s	nakon 60 s	
5,5		175	178	170	233	222	220	214	213	213	
4,9		203	206	199	262	251	250	244	241	241	
4,3		236	238	232	294	283	282	277	274	274	
3,7		266	269	264	326	314	315	310	306	306	
3,1		293	298	294	354	342	344	339	335	335	
2,5		317	323	319	378	367	369	364	362	362	
nagib		48,1	49,1	50,6	49,2	49,0	50,5	50,9	50,4	50,4	
faktor regresije		0,9976	0,9987	0,9984	0,9979	0,9985	0,9982	0,9979	0,9989	0,9989	

Таблица 14. Резултати мјерења за електроду 1.5 s изгаснатим напругом 1 тактомом регресије кривуље умјеравања

		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	
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	
5,5		179	196	185	225	218	212	213	211	211	
4,9		204	223	213	254	247	240	239	238	238	
4,3		236	254	246	286	280	272	272	271	271	
3,7		268	286	279	319	312	304	304	304	304	
3,1		297	315	310	348	338	335	335	334	334	
2,5		322	341	335	369	367	362	361	361	361	
nagib		48,9	49,2	51,1	49,3	50,0	50,8	50,5	51,0	51,0	
faktor regresije		0,9983	0,9990	0,9983	0,9961	0,9988	0,9993	0,9986	0,9988	0,9988	

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

		E (mV)									
		1.DAN MJERENJA					2. DAN MJERENJA				
		1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem	3.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje bez poliranja
<b>pMAP</b>		nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60s	nakon 60 s
5,5		204	208	192	244	246	247	231	235		
4,9		230	235	219	270	272	273	258	261		
4,3		262	266	252	301	302	302	289	292		
3,7		290	294	281	328	330	327	318	320		
3,1		314	316	305	350	353	351	341	345		
2,5		332	334	324	362	365	364	363	363		
<b>nagib</b>		43,8	42,9	45,1	40,8	41,2	40,2	44,7	43,8		
<b>faktor regresije</b>		0,9930	0,9919	0,9929	0,9842	0,9859	0,9894	0,9959	0,9943		



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

		E (mV)									
		1.DAN MJERENJA					2. DAN MJERENJA				
	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	3. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	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 60s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60 s	nakon 60 s	
5,5	2/4	221	216	155	158	159	158	158	157	157	
4,9	23/	251	242	176	179	179	179	179	177	177	
4,3	274	285	275	207	211	209	210	210	209	209	
3,7	3/9	317	3/9	238	241	239	240	240	239	239	
3,1	34/	348	340	266	271	268	269	269	269	269	
2,5	368	374	367	289	294	294	296	296	295	295	
nagib	56,4	51,8	51,6	46,2	46,9	46,3	47,1	47,1	47,4	47,4	
faktor regresije	/,9951	/,9987	0,9985	0,9969	0,9969	0,9973	0,9979	0,9979	0,9971	0,9971	

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	1.mjerenje bez poliranja	3.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	2.mjerenje bez poliranja	
		nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60 s	
pMAP											
5,5		329	311	279	310	310	310	318	295	283	
4,9		342	328	300	322	323	323	331	307	302	
4,3		367	350	328	347	352	352	358	337	331	
3,7		376	361	352	278	372	372	377	360	31	
3,1		396	380	373	292	394	394	393	383	380	
2,5		403	389	390	410	410	410	405	400	401	
nagib		25,8	26,5	38,0	16,2	34,9	34,9	30,5	36,9	39,7	
faktor regresije		0,9799	0,9878	0,9949	0,1480	0,9926	0,9926	0,9865	0,9913	0,9847	

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

		E (mV)									
		1. DAN MJERENJA					2. DAN MJERENJA				
	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	3. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje bez poliranja	2. 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	
<b>pMAP</b>											
5,5	294	312	299	328	322	326	318	321			
4,9	309	323	316	339	333	336	331	333			
4,3	331	352	345	366	357	359	355	359			
3,7	280	375	366	387	381	382	380	383			
3,1	385	399	394	410	407	407	406	409			
2,5	404	417	416	430	426	429	430	432			
nagib	34,6	36,9	40,0	35,4	36,5	35,8	38,6	38,4			
faktor regresije	0,5968	/,9913	0,9966	0,9930	0,9905	0,9889	0,9922	0,9922			

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

		E (mV)									
		1. DAN MJERENJA					2. DAN MJERENJA				
	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	3. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	2. mjerenje bez poliranja	3. mjerenje bez poliranja	nakon 60 s	
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	317	314	315	321	324	314	316	319	316	319	
4,9	334	327	329	334	335	328	330	328	330	328	
4,3	361	352	352	360	362	353	355	352	355	352	
3,7	388	378	377	385	387	380	382	379	382	379	
3,1	414	402	404	411	414	405	407	403	407	403	
2,5	435	426	427	435	440	431	433	425	433	425	
nagib	40,8	38,6	38,6	39,3	40,1	40,1	40,1	37,2	40,1	37,2	
faktor regresije	0,9963	0,9933	0,9927	0,9930	0,9895	0,9932	0,9932	0,870	0,9932	0,870	

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

		E (mV)											
		1. DAN MJERENJA					2. DAN MJERENJA						
		1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	3. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje bez poliranja	2. mjerenje bez poliranja	3. 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	nakon 60 s	
5,5		227	212	202	209	208	213	211	211	211	211	205	
4,9		240	225	216	216	215	219	211	211	211	211	212	
4,3		271	257	249	243	240	243	237	237	237	237	239	
3,7		302	288	281	272	268	271	266	266	266	266	267	
3,1		329	317	310	300	297	298	294	294	294	294	295	
2,5		356	344	340	327	322	323	319	319	319	319	322	
nagib		44,9	46,0	47,8	41,5	40,2	38,8	38,9	38,9	38,9	38,9	41,0	
faktor regresije		0,9914	0,9911	0,9917	0,9807	0,9795	0,9778	0,9632	0,9632	0,9632	0,9632	0,9809	

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

		E (mV)									
		1.DAN MJERENJA					2. DAN MJERENJA				
		1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	1.mjerenje s poliranjem	2.mjerenje s poliranjem	3.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje bez poliranja	2.mjerenje bez poliranja	1.mjerenje bez poliranja	2.mjerenje bez poliranja
pMAP		nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60 s
5,5		212	205	201	192	198	203	198	195	198	195
4,9		222	214	211	198	204	209	204	204	207	204
4,3		252	244	240	225	225	236	225	230	234	230
3,7		283	276	272	254	254	266	254	260	262	260
3,1		313	306	303	282	281	294	281	289	290	289
2,5		341	334	331	305	306	319	306	315	317	315
nagib		45,2	45,4	45,6	40,3	38,1	41,2	38,1	42,1	41,5	42,1
faktor regresije		0,9859	0,9840	0,9846	0,9798	0,9739	0,9791	0,9739	0,9833	0,9847	0,9833

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

		E (mV)									
		1. DAN MJERENJA					2. DAN MJERENJA				
		1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	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		124	128	130	163	158	146	148	147	147	147
4,9		159	161	164	182	181	171	169	165	165	165
4,3		187	196	194	211	208	198	195	192	192	192
3,7		221	232	226	235	235	224	221	217	217	217
3,1		250	261	255	261	258	251	246	243	243	243
2,5		276	287	278	284	282	274	271	265	265	265
nagib		50,8	52,9	49,8	41,2	41,8	43,1	41,5	40,4	40,4	40,4
faktor regresije		0,9981	0,9969	0,9969	0,9982	0,9992	0,9996	0,9992	0,9977	0,9977	0,9977

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

		E (mV)											
		1. DAN MJERENJA						2. DAN MJERENJA					
		1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje s poliranjem	2. mjerenje s poliranjem	3. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	2. mjerenje bez poliranja	4. mjerenje s poliranjem	3. mjerenje bez poliranja		
pMAP		nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60 s	nakon 60s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s
5,5		42	28	44	30	38	25	37	34	29	30		
4,9		76	61	71	47	68	32	51	64	34	74		
4,3		153	140	138	120	142	123	127	125	87	123		
3,7		210	181	183	169	183	159	157	159	175	176		
3,1		248	219	215	208	216	184	188	189	210	209		
2,5		280	248	243	245	248	217	211	231	244	243		
nagib		83,9	76,9	70,1	76,5	73,1	69,1	62,4	66,3	80,5	72,5		
faktor regresije		0,9808	0,9769	0,9802	0,9821	0,9792	0,9489	0,9614	0,9901	0,9569	0,9929		



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

		E (mV)													
		3.DAN MJERENJA													
	1.mjerenje s poliranjem	1.mjerenje nakon 60 s	2.mjerenje bez poliranja	2.mjerenje nakon 60 s	3.mjerenje bez poliranja	3.mjerenje nakon 60 s	4.mjerenje bez poliranja	4.mjerenje nakon 60 s	5.mjerenje bez poliranja	5.mjerenje nakon 60 s	6.mjerenje bez poliranja	6.mjerenje nakon 60 s	7.mjerenje bez poliranja	7.mjerenje nakon 60 s	8.mjerenje bez poliranja
pMAP															
5,5		38	43	54	56	61	64	63	66	48	51				
4,9		55	81	82	78	61	71	94	100	78	89				
4,3		100	126	134	134	133	144	139	141	137	148				
3,7		163	169	171	169	172	178	179	175	193	194				
3,1		199	200	201	202	207	208	208	208	229	226				
2,5		231	229	231	230	237	238	234	236	261	258				
nagib		69,5	63,3	60,9	60,8	64,6	62,6	58,9	57,5	74,9	71,0				
faktor regresije		0,98	0,9934	0,9911	0,9879	0,9639	0,9663	0,9919	0,9970	0,9882	0,9883				

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

		E (mV)											
		4.DAN MJERENJA					5. DAN MJERENJA						
		1. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	2. mjerenje bez poliranja	3. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje s poliranjem	1. mjerenje bez poliranja	2. mjerenje bez poliranja	3. mjerenje bez poliranja	1. mjerenje bez poliranja	2. mjerenje bez poliranja	3. 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													
5,5		73	82	94	93	64	74	85	89				
4,9		95	101	121	128	99	116	127	107				
4,3		171	168	167	173	152	160	159	162				
3,7		213	207	205	206	198	199	197	196				
3,1		244	236	237	235	237	230	226	223				
2,5		276	269	267	264	269	259	255	252				
nagib		71,6	65,7	59,6	57,6	70,7	62,2	56,4	57,0				
faktor regresije		0,9749	0,9798	0,9950	0,9934	0,9946	0,9929	0,9958	0,9846				

Tablica 24. Rezultati mjerenja za elektrodu 23 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>
<b>pMAP</b>	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s
5,5	229	241	236
4,9	245	253	244
4,3	251	257	247
3,7	249	251	252
3,1	259	264	255
2,5	264	269	256
nagib	10,2	7,9	6,6
faktor regresije	0,8882	0,8084	0,9402

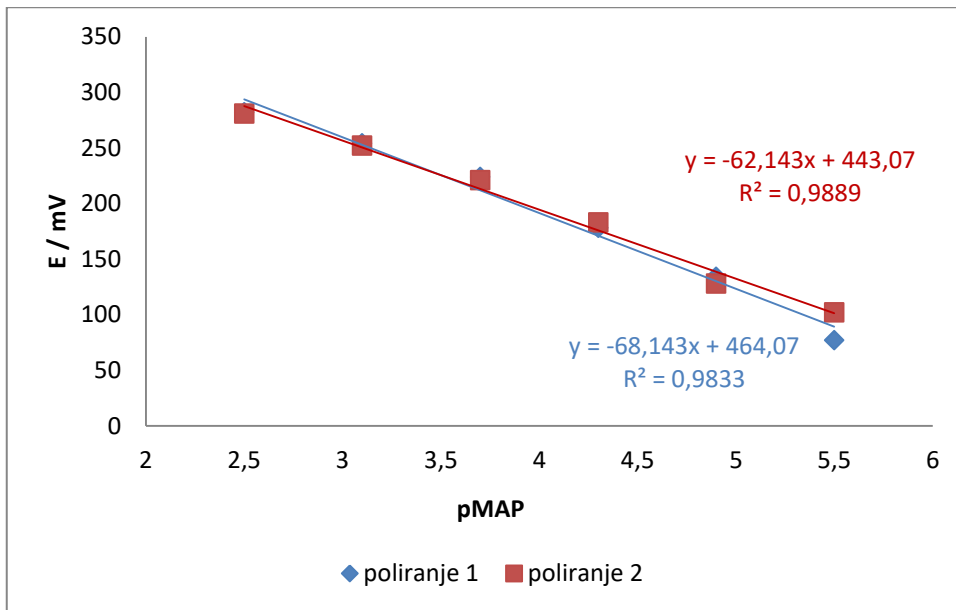
Tablica 25. Rezultati mjerenja za elektrodu 24 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

		E (mV)					
		1.DAN MJERENJA			2. DAN MJERENJA		
		1. mjerjenje s poliranjem	2. mjerjenje s poliranjem	1. mjerjenje bez poliranja	1. mjerjenje s poliranjem	1. mjerjenje bez poliranja	
pMAP		nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60 s	nakon 60s	
5,5		149	169	180	179	148	
4,9		182	176	184	176	147	
4,3		164	192	186	180	157	
3,7		171	193	190	176	163	
3,1		184	184	192	275	162	
2,5		193	189	197	177	181	
nagib		11,1	5,9	5,4	13,5	10,3	
faktor regresije		0,6161	0,4865	0,9869	0,1445	0,8596	

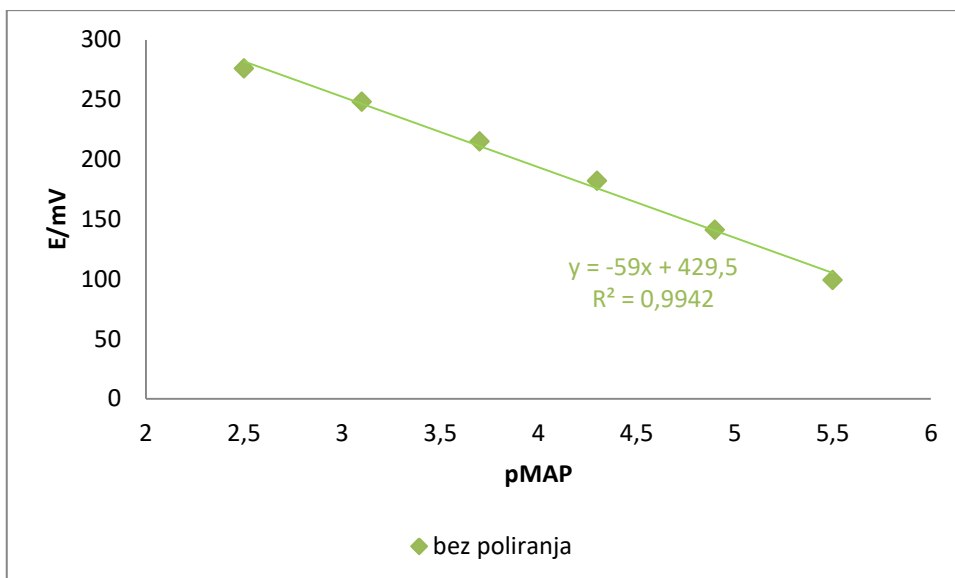
Tablica 26. Rezultati mjerenja za elektrodu 25 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

<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>
	<b>nakon 60 s</b>	<b>nakon 60 s</b>	<b>nakon 60 s</b>
<b>pMAP</b>			
5,5	159	165	166
4,9	169	184	182
4,3	184	191	182
3,7	172	185	180
3,1	169	188	140
2,5	184	195	174
<b>nagib</b>	5,4	7,4	4,2
<b>faktor regresije</b>	0,3874	0,6375	0,0839

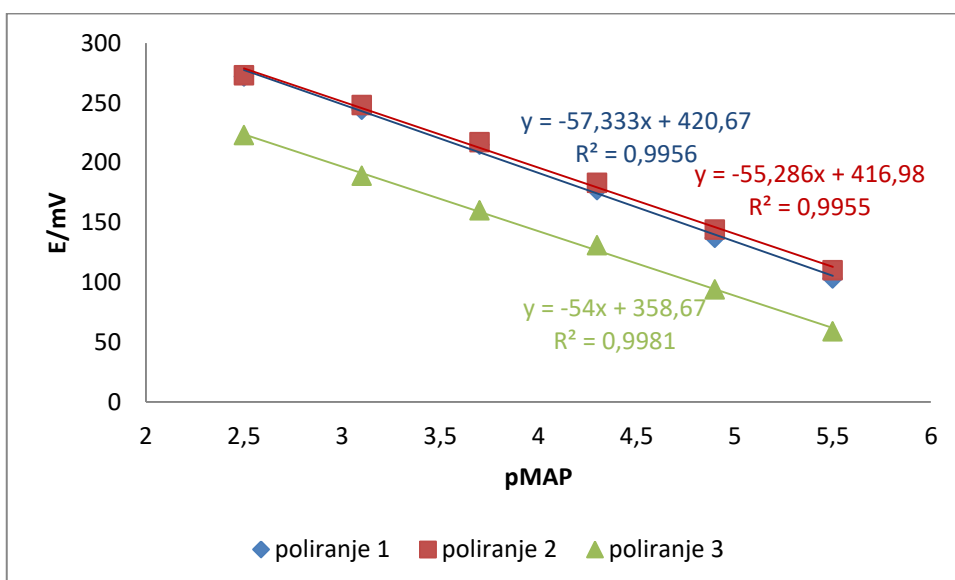
Na sljedećim grafovima prikazana je ovisnost promjene potencijala elektroda o negativnom logaritmu koncentracija radnih otopina za elektrode 7 i 22 koje su pokazale najbolje odzivne karakteristike.



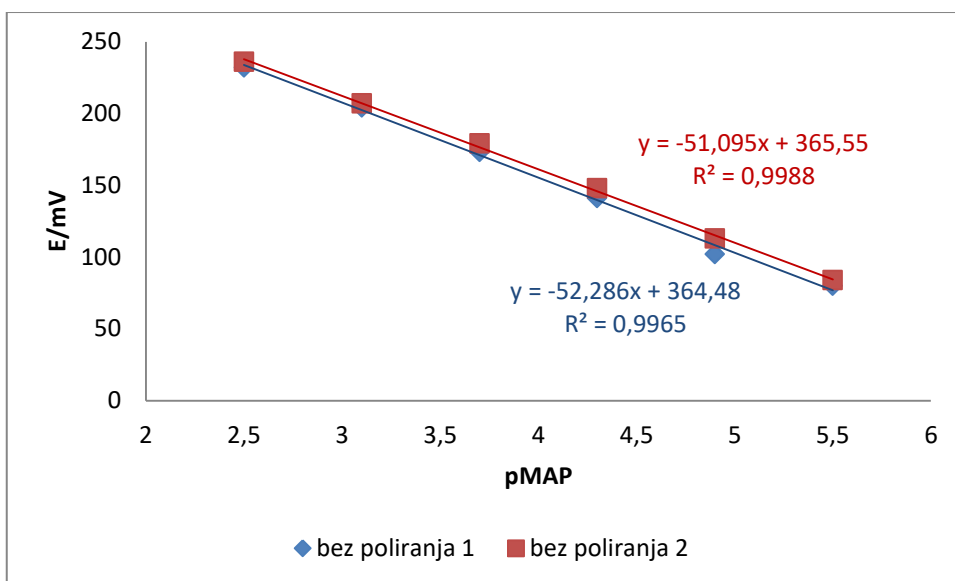
Slika 18. Ovisnost promjene potencijala elektrode 7 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotolina (pMAP) za mjerenja provedena odmah nakon pripreve paste i uz poliranje površine elektrode.



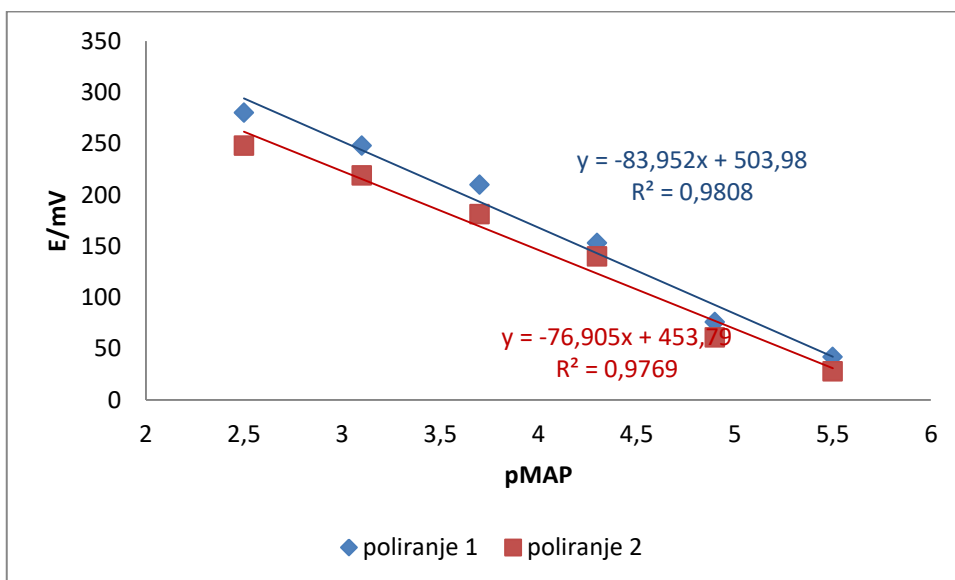
Slika 19. Ovisnost promjene potencijala elektrode 7 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP) za mjerenja provedena odmah nakon priprave paste i bez poliranja površine elektrode.



Slika 20. Ovisnost promjene potencijala elektrode 7 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP) za mjerenja provedena sljedećeg dana nakon priprave paste i uz poliranje površine elektrode.

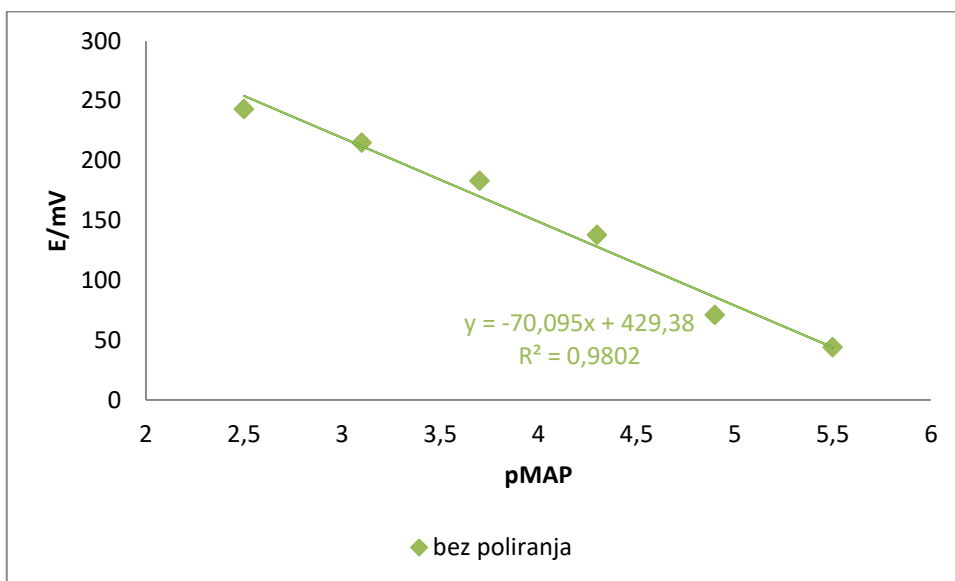


Slika 21. Ovisnost promjene potencijala elektrode 7 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP) za mjerenja provedena sljedećeg dana nakon pripreve paste i bez poliranja površine elektrode

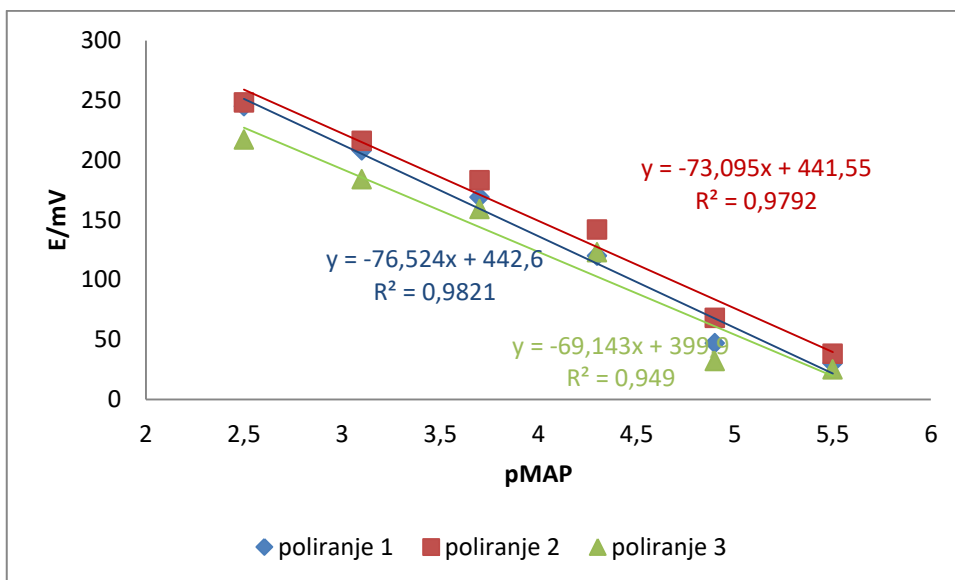


Slika 22. Ovisnost promjene potencijala elektrode 22 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP) za mjerenja provedena odmah nakon pripreve paste i uz poliranje površine elektrode

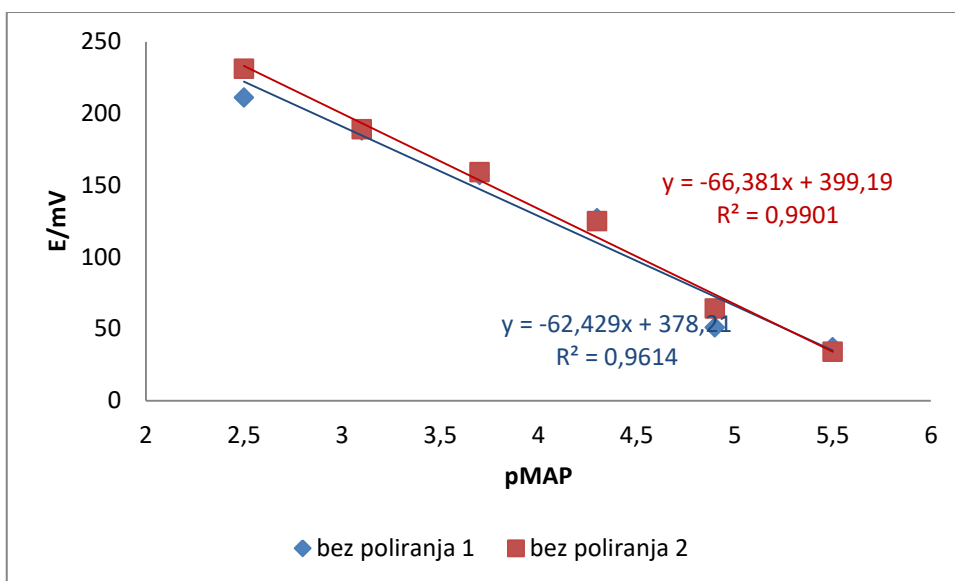




Slika 23. Ovisnost promjene potencijala elektrode 22 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP) za mjerenja provedena odmah nakon pripreve paste i bez poliranja površine elektrode



Slika 24. Ovisnost promjene potencijala elektrode 22 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP) za mjerenja provedena sljedećeg dana nakon pripreve paste i uz poliranje površine elektrode



Slika 25. Ovisnost promjene potencijala elektrode 22 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotolina (pMAP) za mjerenja provedena sljedećeg dana nakon pripreve paste i bez poliranja površine elektrode

## 5. RASPRAVA

Cilj ovog rada je bio pripremiti ionski senzor za određivanje Maprotilina s dobrim odzivnim karakteristikama (područje linearnosti, promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi, granica detekcije, .....

Pripremljenih 25 pasta razlikuje se u kvantitativnom i kvalitativnom smislu kada se govori o njenim komponentama. Mijenjane su mase komponenata, vrste veziva i IAC-a te je u 8 pasta dodana i sol (Tablica 1.). Mjerenja su vršena u acetatnom puferu  $\text{pH} = 4$  te u koncentracijskom području otopina Maprotilina od  $3,16 \cdot 10^{-6}$  do  $3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Mjerenja su vršena kroz 2 dana, prvi dan 2 puta s poliranjem i jednom bez poliranja te sljedeći dan 3 puta s poliranjem i 2 puta bez poliranja. Za razliku od prve paste, sve ostale sadrže u svom sastavu ionsko-asocijacijski kompleks. Tijekom rada testiran je utjecaj četiri različita IAC-a, a to su MAP TPB, MAP REIN, MAP PTA i MAP MOLIB. Svaki od njih taložen je prethodno u laboratoriju. Vezivo je isto u prve 23 paste, dioktil ftalat, dok je u zadnje tri testiran utjecaj parafinskog ulja. U neke od pasta dodana je i sol NaTPB u vrlo maloj količini.

Prije samog mjerenja potencijala, CPE se ostavlja u otopini pufera da se kondicionirala 15 minuta..

Paste 2-6 sadrže iste komponente, grafit, vezivo i ionsko-asocijacijski kompleks MAP TPB te su njihovi nagibi u intervalu od 36 do 39 mV (Tablice 3.-7.). U paste 3 i 4 dodana je sol NaTPB te su pripravljene paste 7 (iz paste 4), odzivne karakteristike prikazane na slikama 19.-21., i 8 (iz paste 3). Pasta 8 prvi dan pokazuje znatnije veću promjenu potencijala od prethodne paste 3 kao i veći nagib (77 mV) što se pripisuje utjecaju soli. Međutim, sljedeći dan vrijednosti za nagib su se za ponovljena mjerenja kretale od 34,8 do 74,4 mV. Obzirom na uočeno navedene paste su se podvrgle daljnjem testiranju gdje se mijenjao omjer grafita, veziva i ionsko-asocijacijskog kompleksa.

Pripravljene su nove paste ( 9 i 10 ) gdje je mijenjan je IAC, umjesto MAP TPB korišten je ružičasti MAP REIN. Pripravljene paste niti nakon drugog dana nisu pokazale zadovoljavajuće odzivne karakteristike pa su odbačene.

Pripravljeno je 5 pasta s ionsko-asocijacijskim kompleksom MAP PTA i testirano te temeljem dobivenih rezultata (tablice 12.-16.) izdvojena je pasta br. 13, u koju se dodala sol NaTPB, međutim i dalje nije dobiven zadovoljavajući rezultat.

Istaložen je IAC-a, MAP MOLIB te je pripravljeno i testirano novih 5 pasta, koje nisu dale željeni rezultat. Sljedeće dvije pasta (21, 22) pripravljene su isto kao i paste 4 i 5 samo uz dodatak soli NaTPB. Pasta 21 prvi dan pokazala je dobar odziv, međutim sljedeći dan odzivne karakteristike su bile lošije. Pasta 22 je pokazala dobar nagib. Mjerenja su ponavljana nekoliko dana uzastopno. Treći dan napravljeno je prvo mjerenje s poliranjem i nakon njega 7 mjerenja bez poliranja. Uočeno je da se nakon svakog novog mjerenja bez poliranja vrijednost nagiba pomiče prema vrijednosti 59 mV. Provedeno je jedno mjerenje s poliranjem nakon kojeg je vrijednost porasla na 74 mV. Ponovnim mjerenjem bez poliranja vrijednost se smanjivala. Četvrti dan ponovno je napravljeno jedno poliranje i nakon njega 3 puta bez poliranja. Peti dan je ponovljeno isto što i četvrti te je uočeno da elektroda pokazuje bolje odzivne karakteristike kad nije polirana, zabilježeni nagib iznosio je 58,9 odnosno 59,6 mV. Tako pripravljena elektroda i nakon 5 dana pokazuje dobre i ponovljive rezultate. Bitno je spomenuti da je uočeno da se vrijednosti potencijala tijekom kondicioniranja vrlo brzo ustaljuju, već nakon 4 minute, što nije bio slučaj kod prethodnih pasta. Navedeni rezultati ukazuju da je pasta dobra podloga za daljnja istraživanja i razvoj senzora.

Zadnje tri paste pripremljene su s drugim vezivom, parafinskim ulje. Željelo se usporediti novo vezivo s već korištenim dioktil ftalatom. Korištena su dva ionsko-asocijacijska kompleksa, MAP REIN i MAP TPB. Korišteni su podaci sastava pasta koje su dotada pokazale dobre karakteristike (poput paste 22). Nijedna od pasta nije pokazala dobre odzivne karakteristike.

Uspoređujući rezultate dobivene u ovom diplomskom radu s literaturno nađenim podacima<sup>25</sup> može se kazati da elektroda 22 pokazuje bolje odzivne karakteristike. Autori su pripravili sličnu ili približno istu elektrodu te su odzivne karakteristike tako pripravljene elektrode: a) promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi 55, 4 mV; b) područje linearnosti u rasponu koncentracija  $1 \times 10^{-2}$  do  $1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>; c) granica detekcije je  $5 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Dakle, opisana elektroda pokazuje niže područje linearnosti ( $3, 16 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>), te je nagib bliže teoretskom (58,9 odnosno 59,6 mV).

Neke druge elektroanalitičke tehnike kao što je voltimetrija i pretražna elektronska mikroskopija omogućuju određivanje farmaceutika korištenjem senzora na bazi ugljika do nižih koncentracija reda veličine nM i  $\mu\text{M}$ .<sup>35,36</sup>

## 6. ZAKLJUČAK

Može se primijetiti da elektrode na bazi ugljikove paste koje sadrže ionsko-asocijacijski kompleks MAP TPB i sol NaTPB pokazuju bolje odzivne karakteristike u odnosu na ostale.

Dodatak soli utjecao je različito na promjenu odziva, kod nekih pasta uočena je mala i gotovo nikakva promjena potencijala. S druge strane pokazalo se da paste koje su u sastavu sadržavale parafinsko ulje kao vezivo ni s jednim ionsko-asocijacijskim kompleksom ne daju dobre rezultate. Razlog nezadovoljavajućeg odziva većine pasta pripisujemo niskoj dielektričnoj konstanti veziva (DOP) te mogućim greškama tijekom rada poput nepotpunog homogeniziranja smjese, prašinom onečišćenih otopina te nedovoljno preciznog punjenja holdera pri čemu zrak ulazi između slojeva paste.

Najboljom CPE pokazala se ona pod rednim brojem 22. s promjenom potencijala po koncentracijskoj dekadi u rasponu od 56,4 do 83,9 mV i faktorom korelacije 0,995. Linearno područje je u rasponu koncentracija od  $3,16 \times 10^{-3}$  do  $3,16 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>.

Stabilan potencijal postiže se relativno brzo, u vremenu od jedne minute (nekada i brže).

Daljnja istraživanja navedene CPE trebala bi ići u smjeru proučavanja utjecaja različitih pH vrijednosti, vremena kondicioniranja na odzivne karakteristike elektrode kao i ispitivanje stabilnosti kroz dulji vremenski period.

## 7. LITERATURA

1. *I. Prkić*, Primjena elektroanalitičkih metoda u analitičkoj kemiji, Završni rad, Osijek (2020.)
2. *N. Bojorge, E. Alhadef*, Graphite-Composites Alternatives for Electrochemical Biosensor , InTech, (2011), 598, doi:10.5772/17957
3. *I. Švancara, K. Vytrás, J. Barek, J. Zima*, Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis, Critical Reviews in Analytical Chemistry, Taylor & Francis Group, Critical Reviews in Analytical Chemistry, **31** (2010) 311-345, doi: <http://dx.doi.org/10.1080/20014091076785>
4. <http://struna.ihj.hr/naziv/potencimetrija/3628/> ,(pristupljeno 25.8.2021.)
5. *K.H. Lubert, K. Kalcher*, Electroanalysis, Vol. 22 (2010.), 1937-1946.
6. *Nj. Radić, L. K. Modun*, Uvod u analitičku kemiju, Školska knjiga, Zagreb, 2016., str. 306 – 341
7. *M. Bralić, E. Generalić*, Potencimetrijski senzori, [https://www.periodni.com/enig/potencimetrijski\\_senzori.html](https://www.periodni.com/enig/potencimetrijski_senzori.html)
8. *D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler*, Osnove analitičke, Školska knjiga, Zagreb, (1999.) 381 – 400
9. *T. Krolo*, Potencimetrijsko određivanje biološki aktivnih spojeva s elektrodama na bazi ugljikove paste - pregledni rad, Završni rad, Split, (2020.)
10. URL: [http://www.ss-medicinska-ri.skole.hr/dokumenti?dm\\_document\\_id=6241&dm\\_det=1%20%20%20](http://www.ss-medicinska-ri.skole.hr/dokumenti?dm_document_id=6241&dm_det=1%20%20%20),(pristupljeno 1.10.2021.)
11. *I. Kereković, S. Milardović*, Vježbe iz kemije okoliša- Interna skripta, Zagreb (2008.)
12. *K. Geber*, Potencimetrija, Diplomski rad, Osijek, (2020.)
13. *T. Grujić*, Primjena potencimetrijskih metoda na uređajima uz krevet bolesnika (POCT), Završni rad, Zagreb, (2017.)
14. *J. D. Kruse-Jarres*, Ion-selective potentiometry in clinical chemistry, Ann. rev., Medical Progress Technology, **13** (1988) 107-130
15. URL: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=ion+selektivne+elektrode>, (pristupljeno 5.9.2021.)

16. URL: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=ion+selektivne+elektrode>, (pristupljeno 5.9.2021.)
17. *J. Koryta*, Ion-selective electrodes, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **16** (1986.) 13-27
18. URL:[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Analytical\\_Sciences\\_Digital\\_Library/JAS\\_DL/Courseware/Analytical\\_Electrochemistry%3A\\_Potentiometry/03\\_Potentiometric\\_Theory/03\\_Ion-Selective\\_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JAS_DL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/03_Ion-Selective_Electrodes), (pristupljeno 7.9.2021.)
19. *C. G. Zoski*, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, USA, (2007) 261-270
20. *M. Baturina*, Priprava ionsko selektivnog senzora na bazi grafita za određivanje 3-heksifenidil hidroklorida, Diplomski rad, Split, (2020)
21. *M. Buzuk*, Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju, Doktorska dizetracija Zagreb (2010.)
22. URL:[https://adamsinstitute.ku.edu/about/ralph\\_adams](https://adamsinstitute.ku.edu/about/ralph_adams), (pristupljeno 3.9.2021.)
23. *I. Švarcara, K. Kalcher, A. Walcarius, K. Vytras*, *Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes*, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton, (2012), 1-103
24. URL: <https://www.plivazdravlje.hr/aktualno/clanak/32739/Antidepresivi-kada-i-zasto-se-koriste.html>, (pristupljeno 15.9.2021.)
25. *I. Cavus, G. S. Kanberoglu*, Development of a potentiometric maprotiline-selective electrode and its application in pharmaceutical samples, *Microchemical Journal* **148** (2019) 57–65
26. URL:  
[https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_DE\\_CB6149440.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB6149440.htm), (pristupljeno 15.9.2021.)
27. URL: <https://hr.healthandmedicineinfo.com/maprotilin-O49>, (pristupljeno 15.9.2021.)
28. URL: <https://www.nnk.gov.hu/attachments/article/854/gyogyszer1.pdf>, (pristupljeno 1.10.2021.)
29. URL: <https://emedz.net/blog/maprotiline-ludiomil/>, (pristupljeno 1.10.2021.)
30. *A.K.Ortiz-Martínez, Luis A.Godínez, C.Martínez-Sánchez, J.D.García-Espinoza, I.Robles*, Preparation of modified carbon paste electrodes from orange peel and used coffee ground. New materials for the treatment of dye-contaminated solutions using electro-Fenton processes, *Electrochim. Acta*, **390** (2021.) 138861, doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138861



31. *S. A. Blum, F. Zahrebelnei, N. Nagata, V. Zucolotto, L. H. C. Mattoso, C. A. Pessoa, J. R. Garcia, K. Wohnrath*, Experimental Design to Enhance Dopamine Electrochemical Detection Using Carbon Paste Electrodes, *BrJAC* **8** (2021) 178–197
32. *H. Razmi, Y. Bahadori*, Chicken feet yellow membrane/over-oxidized carbon paste electrodes: A novel electrochemical platform for determination of vitamin C, *Microchem. J.*, **168** (2021) doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106442>
33. *H. Bahramipur, F. Jalali*, Sensitive determination of paracetamol using a graphene-modified carbon- paste electrode, *African Journal of Pharmacy and Pharmacology* **6** (2012) 1298-1305, doi: 10.5897/AJPP12.212
34. *S. B. Hočevár, B. Ogorevc*, Preparation and characterization of carbon paste micro-electrode based on carbon nano-particles, *Talanta* **74** (2007) 405–411
35. *E. Eslami, F. Farjami*, Electrochemical Determination of Amitriptyline using a Nanocomposite Carbon Paste Electrode in Human Body Fluids, *Journal of Physical Chemistry and Electrochemistry* **2** (2014) 111-117
36. *M. Fallah, M. Rahimnejad, M. Asghary, M. Mashkour*, An electrochemical sensor based on a carbon paste electrode for the determination of busserelin, *Anal. Methods* **12** (2020) 33, doi:10.1039/c9ay01760g
37. *J. Radić, M. Buljac, B. Genorio, E. Gričar, M. Kolar*, A Novel Reduced Graphene Oxide Modified Carbon Paste Electrode for Potentiometric Determination of Trihexyphenidyl Hydrochloride in Pharmaceutical and Biological Matrices, *Sensors* **21** (2021) doi: <https://doi.org/10.3390/s21092955>