

# 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:* **2024-12-19**

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**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), pripravljene 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 pripravljene ugljikove paste nazivaju se nemodificiranim 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.

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

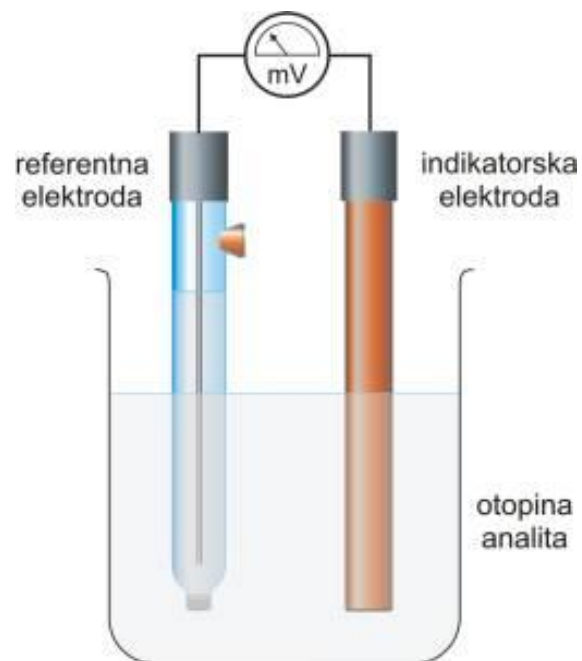
gdje su:

- $n$ - 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.)

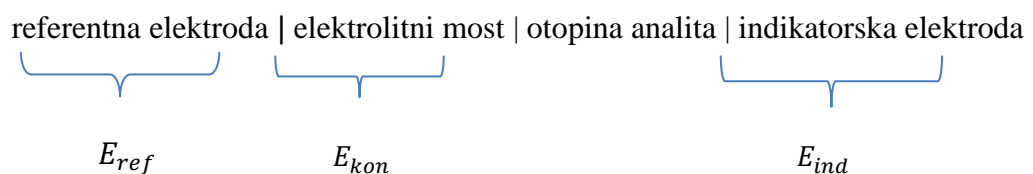


Elektrokemijski članci mogu biti galvanski (voltni) ili elektrolizni (elektrolitički). Galvanski članak koristi se spontanom elektrokemijskom reakcijom za proizvodnju električne energije te je potencijal članka određen razlikom potencijala dviju polureakcija. S druge strane, elektroliznom članku za rad 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>

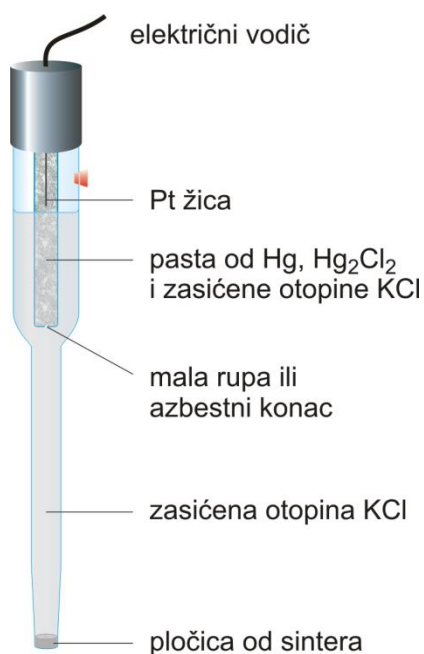


Slika 1. Članak u potenciometriji<sup>7</sup>

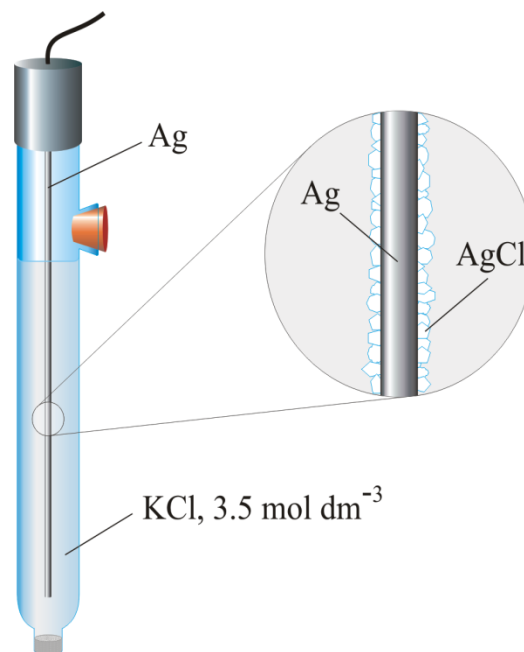
Članak kojim se izvode potenciometrijske analize može se opisati na sljedeći način<sup>8</sup> :



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 različitim 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 papirna 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) :

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

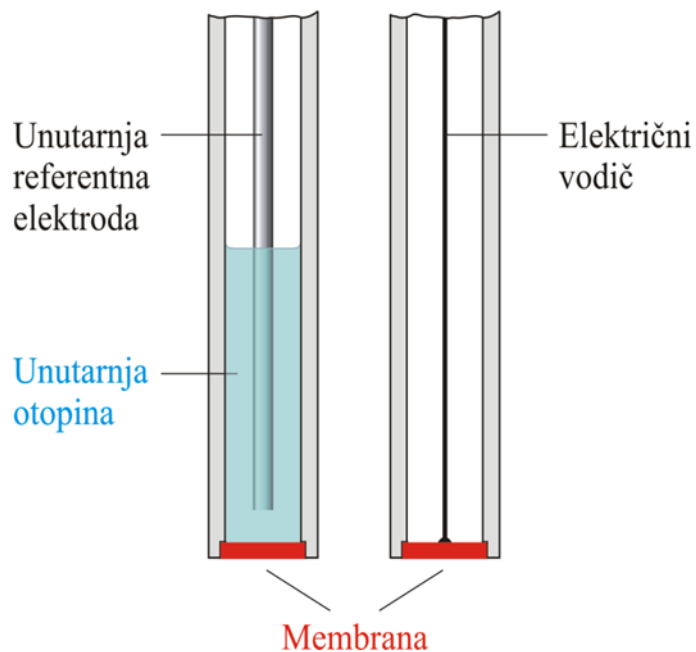
(4)

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

(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>

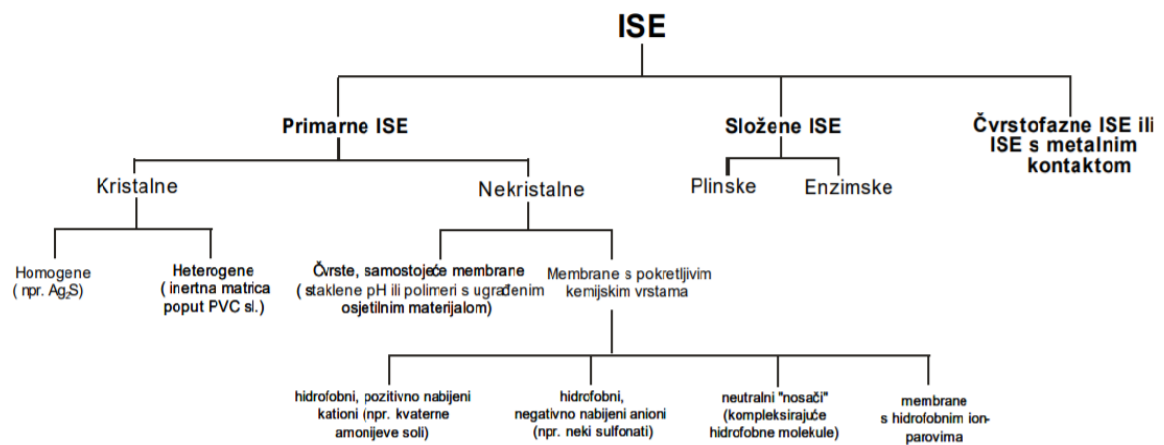
Neke od prednosti ionsko-selektivnih elektroda su: ne utječu na ispitivanu otopinu, niska cijena, prijenosne su, prikladne su za korištenje pri direktnim određivanjima te kao senzori pri titracijama. Svojstva koja su poželjna kod ionsko selektivnih membrana su sljedeća: potrebna je minimalna topljivost 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**

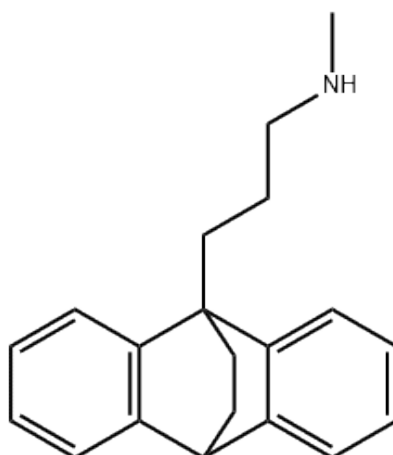
Osim već navedenih komponenti pasta, grafita i veziva, moguće je dodati i neke druge tvari s ciljem poboljšanja odziva. Te tvari nazivaju se modifikatori. Mogu se definirati kao bilo koja kemikalija korištena uz grafit i veziva za stvaranje konačne paste. Miješanje modifikatora sa osnovnim sastojcima 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,  $C_{20}H_{23}N$ . 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 voltametrije (CV) i diferencijalne pulsne voltametrije (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.).

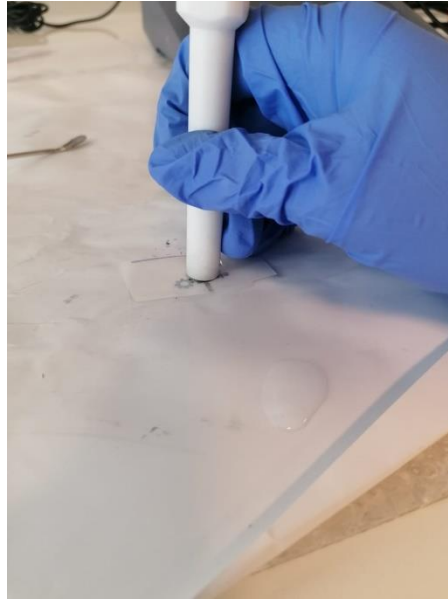


Slika 12. Vaganje ionsko-asocijacijskog kompleksa MAP PTA

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

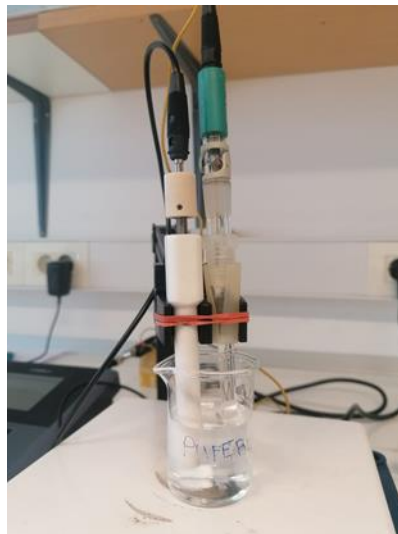
| Br. paste | $\omega(\text{grafit}) / \%$ | $\omega(\text{vezivo}) / \%$ | $\omega(\text{IAC}) / \%$ | $\omega(\text{sol}) / \%$ |
|-----------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Pasta 1   | 49,9                         | 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:

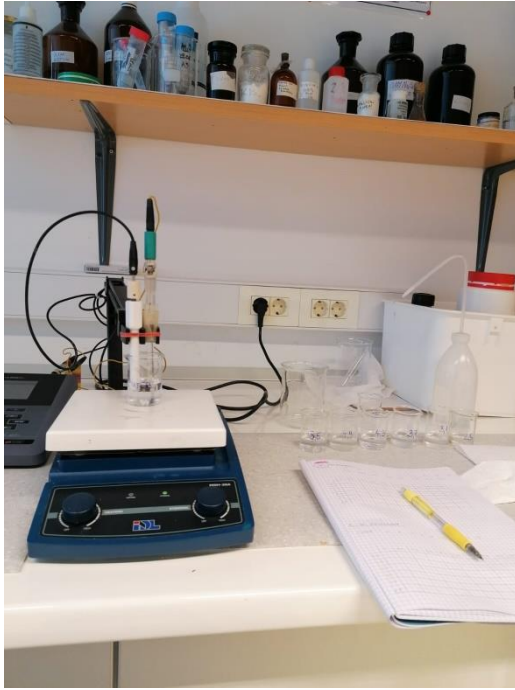
Ag/AgCl (zasićeno)//otopina uzorka/ugljikova pasta/šipka od nehrđajućeg čelika<sup>37</sup>

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 60s | nakon 180 s |                          | nakon 60 s | nakon 180 s |                           | nakon 60s | nakon 180 s |        |        |
| 310              | 307        | 282                      | 282        | 282         | 240                      | 241        | 287         | 289                       | 249        | 250         | 260                      | 262        | 221         | 270                      | 269       | 305         | 305                      | 305        | 304         | 266                       | 267       | 283         | 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    | 285    |
| 271              | 269        | 347                      | 339        | 265         | 264                      | 321        | 317         | 321                       | /          | /           | /                        | 295        | 301         | 270                      | 268       | 269         | 270                      | 324        | 302         | 295                       | 318       | 310         | 304    | 301    |
| 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       | 0,0750      | 0,0799                   | 0,0153    | 0,0005      | 0,6043                   | 0,7139     | 0,9149      | 0,8594                    | 0,7884    | 0,6849      | 0,9678 | 0,9499 |
| faktor regresije |            |                          |            |             |                          |            |             |                           |            |             |                          |            |             |                          |           |             |                          |            |             |                           |           |             |        |        |

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

|                     |  | E (mV)                      |                             |                              |                             |                             |                             |                             |                              |                              |                              |
|---------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                     |  | 1. DAN MJERENJA             |                             |                              |                             |                             | 2. DAN MJERENJA             |                             |                              |                              |                              |
|                     |  | 1. mjerenje s<br>poliranjem | 2. mjerenje s<br>poliranjem | 1. mjerenje bez<br>poliranja | 1. mjerenje s<br>poliranjem | 2. mjerenje s<br>poliranjem | 2. mjerenje s<br>poliranjem | 3. mjerenje s<br>poliranjem | 1. mjerenje bez<br>poliranja | 1. mjerenje bez<br>poliranja | 2. mjerenje bez<br>poliranja |
| pMAP                |  | 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                 |  | 148                         | 152                         | 144                          | 122                         | 116                         | 118                         | 116                         | 116                          | 117                          |                              |
| 4,9                 |  | 170                         | 173                         | 165                          | 144                         | 134                         | 138                         | 138                         | 138                          | 138                          |                              |
| 4,3                 |  | 195                         | 199                         | 192                          | 169                         | 160                         | 164                         | 164                         | 164                          | 164                          |                              |
| 3,7                 |  | 222                         | 225                         | 218                          | 194                         | 186                         | 190                         | 190                         | 190                          | 190                          |                              |
| 3,1                 |  | 244                         | 249                         | 242                          | 217                         | 211                         | 214                         | 213                         | 213                          | 215                          |                              |
| 2,5                 |  | 263                         | 268                         | 260                          | 234                         | 229                         | 232                         | 232                         | 232                          | 232                          |                              |
| nagib               |  | 39,2                        | 39,7                        | 39,9                         | 38,3                        | 39,1                        | 39,2                        | 39,6                        | 39,6                         | 39,6                         |                              |
| faktor<br>regresije |  | 0,9975                      | 0,9978                      | 0,9969                       | 0,9970                      | 0,9964                      | 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 | 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 60 s               |  |
| 5,5                     |  | 162                     | 160                     | 155                      | 122                     | 130                     | 120                     | 118                     | 117                      |                          |  |
| 4,9                     |  | 176                     | 175                     | 170                      | 139                     | 142                     | 135                     | 134                     | 133                      |                          |  |
| 4,3                     |  | 202                     | 200                     | 194                      | 164                     | 162                     | 159                     | 158                     | 157                      |                          |  |
| 3,7                     |  | 226                     | 224                     | 216                      | 188                     | 184                     | 183                     | 181                     | 180                      |                          |  |
| 3,1                     |  | 250                     | 250                     | 241                      | 210                     | 207                     | 205                     | 204                     | 203                      |                          |  |
| 2,5                     |  | 272                     | 270                     | 262                      | 230                     | 226                     | 223                     | 223                     | 221                      |                          |  |
| <b>nagib</b>            |  | 37,9                    | 38,0                    | 36,7                     | 37,0                    | 33,2                    | 35,67                   | 36,1                    | 35,9                     |                          |  |
| <b>faktor regresije</b> |  | 0,9954                  | 0,9955                  | 0,9963                   | 0,9978                  | 0,9930                  | 0,9962                  | 0,9974                  | 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 | 1. mjerenje s poliranjem | 2. mjerenje bez poliranja | 2. mjerenje s poliranjem |  |
| 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              |  | 164                      | 161                      | 158                       | 145                      | 132                      | 134                      | 134                       | 134                      | 132                       | 132                      |  |
| 4,9              |  | 177                      | 174                      | 171                       | 153                      | 147                      | 148                      | 147                       | 147                      | 147                       | 147                      |  |
| 4,3              |  | 200                      | 196                      | 193                       | 173                      | 170                      | 169                      | 168                       | 168                      | 168                       | 168                      |  |
| 3,7              |  | 223                      | 220                      | 215                       | 193                      | 191                      | 189                      | 189                       | 189                      | 189                       | 189                      |  |
| 3,1              |  | 246                      | 241                      | 237                       | 214                      | 213                      | 209                      | 210                       | 210                      | 210                       | 210                      |  |
| 2,5              |  | 269                      | 261                      | 261                       | 234                      | 233                      | 228                      | 228                       | 228                      | 229                       | 229                      |  |
| nagib            |  | 35,9                     | 34,5                     | 35,0                      | 30,9                     | 34,5                     | 32,0                     | 32,3                      | 32,3                     | 33,1                      | 33,1                     |  |
| faktor regresije |  | 0,9942                   | 0,9949                   | 0,9939                    | 0,9877                   | 0,9976                   | 0,9977                   | 0,9961                    | 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 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 | 2.mjerenje s poliranjem | 3.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              | 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 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 |  |  |
|                  |  | 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 umjerenjanja

|                          |            | 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 s poliranjem | 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 тактом регресије кривује 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 | 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 60s                 | nakon 60s                 | 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                      | 235                     | 235                      |
| 4,9                     |  | 230                     | 235                     | 219                      | 270                     | 272                     | 273                     | 258                     | 261                      | 261                     | 261                      |
| 4,3                     |  | 262                     | 266                     | 252                      | 301                     | 302                     | 302                     | 289                     | 292                      | 292                     | 292                      |
| 3,7                     |  | 290                     | 294                     | 281                      | 328                     | 330                     | 327                     | 318                     | 320                      | 320                     | 320                      |
| 3,1                     |  | 314                     | 316                     | 305                      | 350                     | 353                     | 351                     | 341                     | 345                      | 345                     | 345                      |
| 2,5                     |  | 332                     | 334                     | 324                      | 362                     | 365                     | 364                     | 363                     | 363                      | 363                     | 363                      |
| <b>nagib</b>            |  | 43,8                    | 42,9                    | 45,1                     | 40,8                    | 41,2                    | 40,2                    | 44,7                    | 43,8                     | 43,8                    | 43,8                     |
| <b>faktor regresije</b> |  | 0,9930                  | 0,9919                  | 0,9929                   | 0,9842                  | 0,9859                  | 0,9894                  | 0,9959                  | 0,9943                   | 0,9943                  | 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 | 3.mjerenje s poliranjem | 1.mjerenje bez poliranja | 1.mjerenje bez poliranja | 2.mjerenje bez poliranja |  |
|                  |  | nakon 60 s              | nakon 60 s              | nakon 60 s               | nakon 60 s              | nakon 60s               | nakon 60 s              | nakon 60s                | nakon 60s                | nakon 60 s               |  |
| pMAP             |  |                         |                         |                          |                         |                         |                         |                          |                          |                          |  |
| 5,5              |  | 329                     | 311                     | 279                      | 310                     | 310                     | 318                     | 295                      | 283                      |                          |  |
| 4,9              |  | 342                     | 328                     | 300                      | 322                     | 323                     | 331                     | 307                      | 302                      |                          |  |
| 4,3              |  | 367                     | 350                     | 328                      | 347                     | 352                     | 358                     | 337                      | 331                      |                          |  |
| 3,7              |  | 376                     | 361                     | 352                      | 278                     | 372                     | 377                     | 360                      | 31                       |                          |  |
| 3,1              |  | 396                     | 380                     | 373                      | 292                     | 394                     | 393                     | 383                      | 380                      |                          |  |
| 2,5              |  | 403                     | 389                     | 390                      | 410                     | 410                     | 405                     | 400                      | 401                      |                          |  |
| nagib            |  | 25,8                    | 26,5                    | 38,0                     | 16,2                    | 34,9                    | 30,5                    | 36,9                     | 39,7                     |                          |  |
| faktor regresije |  | 0,9799                  | 0,9878                  | 0,9949                   | 0,1480                  | 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                |  |
| pMAP             |                          |                          |                           |                          |                          |                          |                           |                           |                           |                           |  |
| 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 | 2. mjerenje bez poliranja | 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 60s                 | nakon 60s                 | nakon 60 s                |  |
| 5,5              |  | 227                      | 212                      | 202                       | 209                      | 208                      | 213                       | 211                      | 211                       | 205                       |                           |  |
| 4,9              |  | 240                      | 225                      | 216                       | 216                      | 215                      | 219                       | 211                      | 211                       | 212                       |                           |  |
| 4,3              |  | 271                      | 257                      | 249                       | 243                      | 240                      | 243                       | 237                      | 237                       | 239                       |                           |  |
| 3,7              |  | 302                      | 288                      | 281                       | 272                      | 268                      | 271                       | 266                      | 266                       | 267                       |                           |  |
| 3,1              |  | 329                      | 317                      | 310                       | 300                      | 297                      | 298                       | 294                      | 294                       | 295                       |                           |  |
| 2,5              |  | 356                      | 344                      | 340                       | 327                      | 322                      | 323                       | 319                      | 319                       | 322                       |                           |  |
| nagib            |  | 44,9                     | 46,0                     | 47,8                      | 41,5                     | 40,2                     | 38,8                      | 38,9                     | 38,9                      | 41,0                      |                           |  |
| faktor regresije |  | 0,9914                   | 0,9911                   | 0,9917                    | 0,9807                   | 0,9795                   | 0,9778                    | 0,9632                   | 0,9632                    | 0,9809                    |                           |  |

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 | 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 60s                | nakon 60 s               |  |
| pMAP             |  |                         |                         |                          |                         |                         |                         |                          |                          |                          |  |
| 5,5              |  | 212                     | 205                     | 201                      | 192                     | 198                     | 203                     | 198                      | 198                      | 195                      |  |
| 4,9              |  | 222                     | 214                     | 211                      | 198                     | 204                     | 209                     | 204                      | 207                      | 204                      |  |
| 4,3              |  | 252                     | 244                     | 240                      | 225                     | 225                     | 236                     | 225                      | 234                      | 230                      |  |
| 3,7              |  | 283                     | 276                     | 272                      | 254                     | 254                     | 266                     | 254                      | 262                      | 260                      |  |
| 3,1              |  | 313                     | 306                     | 303                      | 282                     | 281                     | 294                     | 281                      | 290                      | 289                      |  |
| 2,5              |  | 341                     | 334                     | 331                      | 305                     | 306                     | 319                     | 306                      | 317                      | 315                      |  |
| nagib            |  | 45,2                    | 45,4                    | 45,6                     | 40,3                    | 38,1                    | 41,2                    | 38,1                     | 41,5                     | 42,1                     |  |
| faktor regresije |  | 0,9859                  | 0,9840                  | 0,9846                   | 0,9798                  | 0,9739                  | 0,9791                  | 0,9739                   | 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 60s                | nakon 60s                | nakon 60 s               | nakon 60s                 | nakon 60s                 | 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<br>s<br>poliranjem | 1.mjerenje<br>nakon 60 s | 2.mjerenje<br>bez<br>poliranja | 2.mjerenje<br>nakon 60 s | 3.mjerenje<br>bez<br>poliranja | 3.mjerenje<br>nakon 60 s | 4.mjerenje<br>bez<br>poliranja | 4.mjerenje<br>nakon 60 s | 5.mjerenje<br>bez<br>poliranja | 5.mjerenje<br>nakon 60 s | 6.mjerenje<br>bez<br>poliranja | 6.mjerenje<br>nakon 60 s | 7.mjerenje<br>bez<br>poliranja | 7.mjerenje<br>nakon 60 s | 8.mjerenje<br>bez<br>poliranja | 8.mjerenje<br>nakon 60 s |
| 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<br>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> |                         |                         |                          |
|                       | 1.mjerenje s poliranjem | 2.mjerenje s poliranjem | 1.mjerenje bez poliranja |
| <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                   |

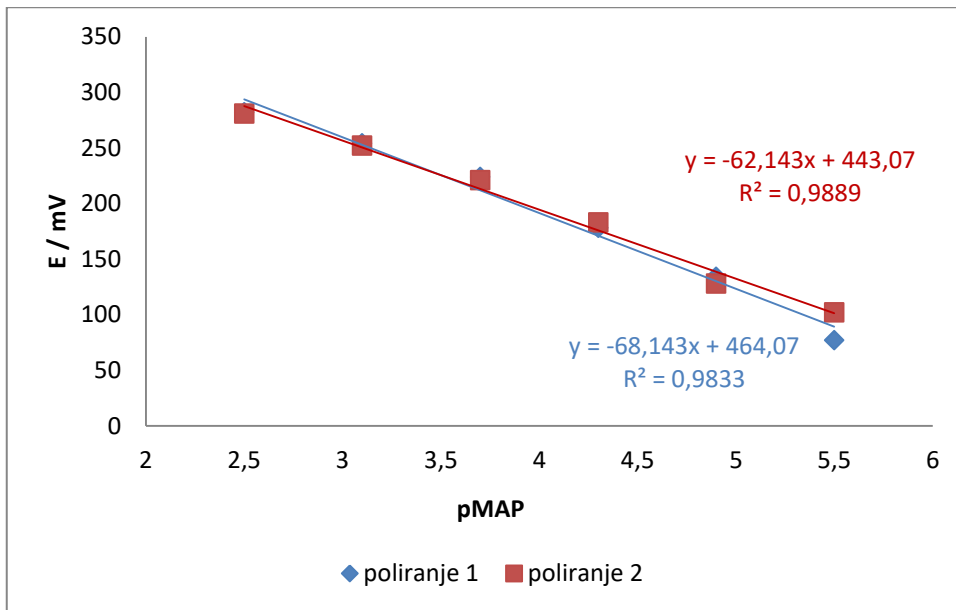
Tablica 25. Rezultati mjerenja za elektrodu 24 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

|                     |  | E (mV)                       |                              |                               |                              |                               |  |
|---------------------|--|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|--|
|                     |  | 1.DAN MJERENJA               |                              |                               | 2. DAN MJERENJA              |                               |  |
|                     |  | 1. mjerjenje s<br>poliranjem | 2. mjerjenje s<br>poliranjem | 1. mjerjenje bez<br>poliranja | 1. mjerjenje s<br>poliranjem | 1. mjerjenje bez<br>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<br>regresije |  | 0,6161                       | 0,4865                       | 0,9869                        | 0,1445                       | 0,8596                        |  |

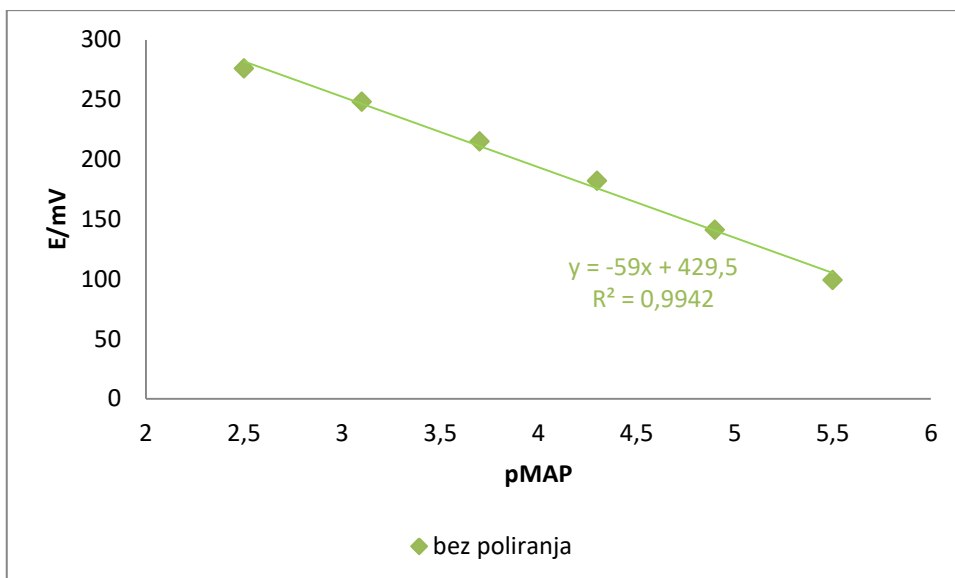
Tablica 26. Rezultati mjerenja za elektrodu 25 s izračunatim nagibom i faktorom regresije krivulje umjeravanja

| <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                           |

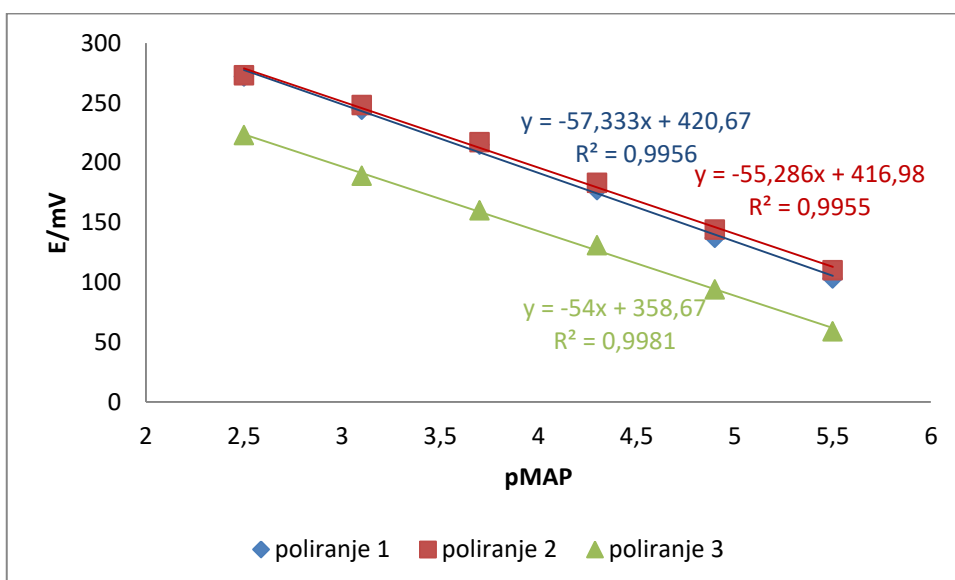
Na sljedećim grafovima prikazana je ovisnost promjene potencijala elektroda o negativnom logaritmu koncentracija radnih otopina za elektrode 7 i 22 koje su pokazale najbolje odzivne karakteristike.



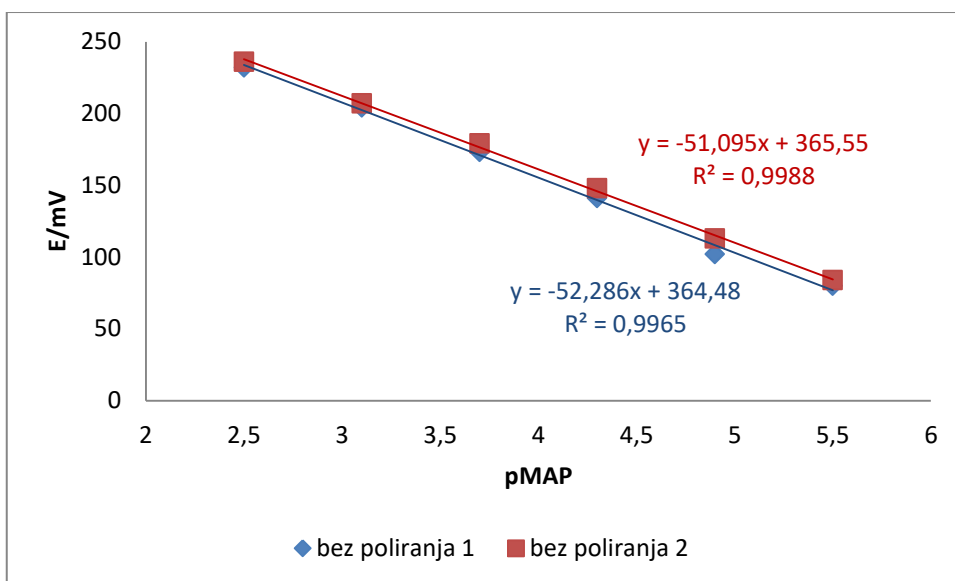
Slika 18. Ovisnost promjene potencijala elektrode 7 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotolina (pMAP) za mjerenja provedena odmah nakon pripreve paste i uz poliranje površine elektrode.



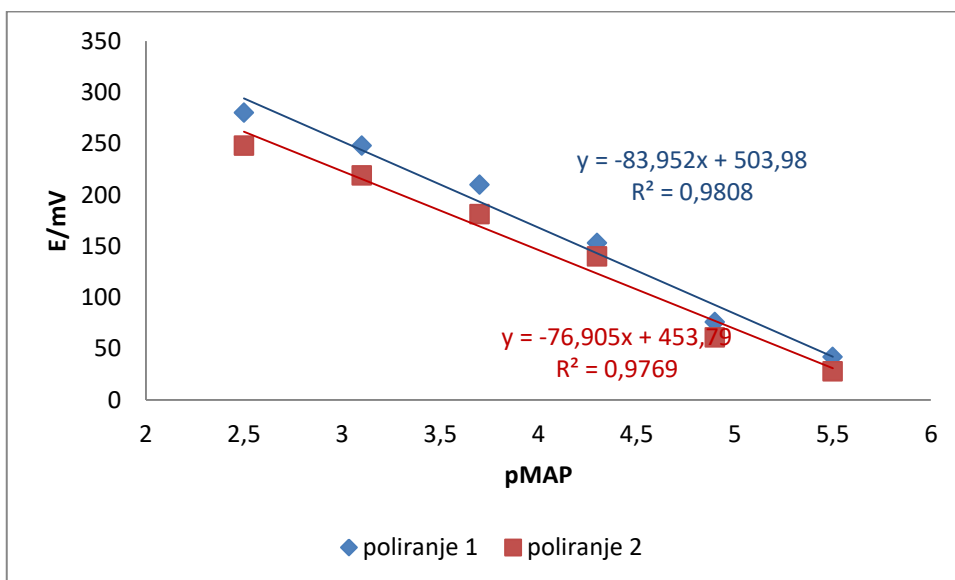
Slika 19. Ovisnost promjene potencijala elektrode 7 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP) za mjerenja provedena odmah nakon priprave paste i bez poliranja površine elektrode.



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.

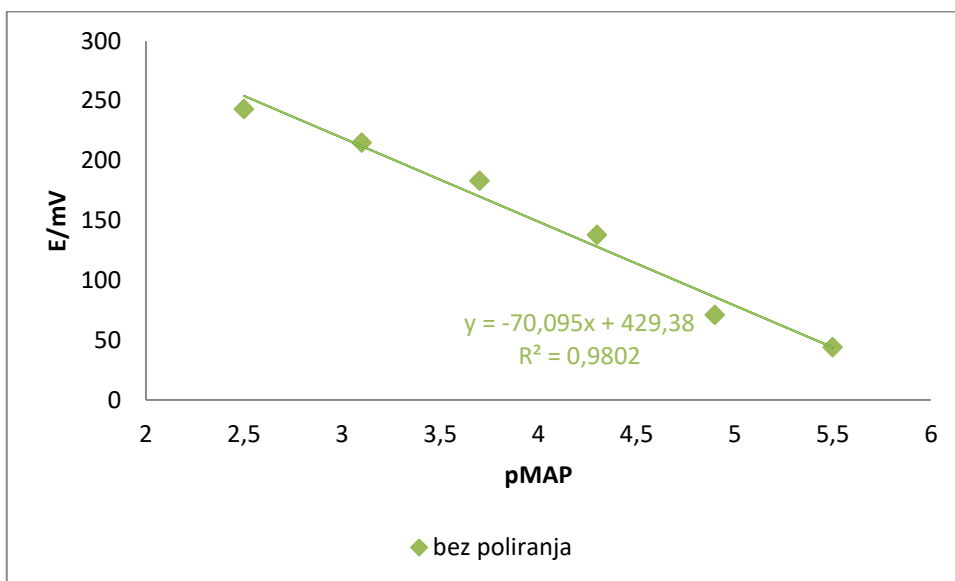


Slika 21. Ovisnost promjene potencijala elektrode 7 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP) za mjerenja provedena sljedećeg dana nakon pripreve paste i bez poliranja površine elektrode

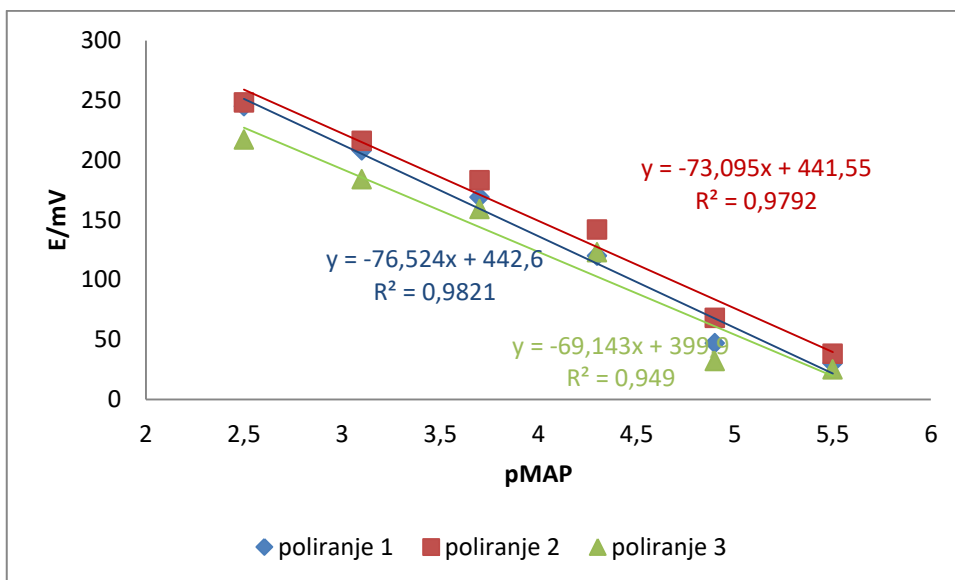


Slika 22. Ovisnost promjene potencijala elektrode 22 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP) za mjerenja provedena odmah nakon pripreve paste i uz poliranje površine elektrode

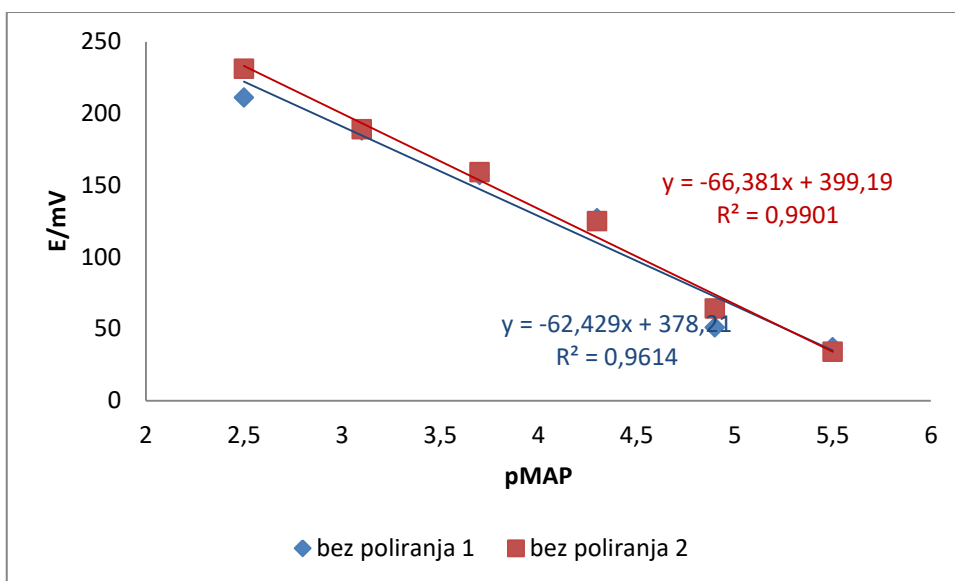




Slika 23. Ovisnost promjene potencijala elektrode 22 o negativnom logaritmu koncentracije radnih otopina maprotilina (pMAP) za mjerenja provedena odmah nakon pripreve paste i bez poliranja površine elektrode



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 maprotilina (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 pH = 4 te u koncentracijskom području otopina Maprotilina od  $3,16 \cdot 10^{-6}$  do  $3,16 \cdot 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. 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 pasti 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 pasti, 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 voltometrija 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>