

# Potenciometrijsko određivanje aktivnih spojeva e elektrodama na bazi ugljikove paste - pregledni rad

---

**Krolo, Teo**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*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:167:672464>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2022-07-06**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE BIOLOŠKI AKTIVNIH  
SPOJEVA S ELEKTRODAMA NA BAZI UGLJIKOVE PASTE-  
PREGLEDNI RAD**

**ZAVRŠNI RAD**

**TEO KROLO**

**342**

**Split, rujan 2020.**



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

**POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE BIOLOŠKI AKTIVNIH  
SPOJEVA S ELEKTRODAMA NA BAZI UGLJIKOVE PASTE-  
PREGLEDNI RAD**

**ZAVRŠNI RAD**

**TEO KROLO**

**342**

**Split, rujan 2020.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE STUDY**  
**CHEMISTRY**

**POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF BIOLOGICALLY ACTIVE  
COMPOUNDS WITH CARBON PASTE ELECTRODES- REVIEW**

**BACHELOR THESIS**

**Teo Krolo**

**342**

**Split, September 2020.**

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada prihvaćena je na 32. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta.

Mentor: prof. dr. sc. Marija Bralić

**POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE BIOLOŠKI AKTIVNIH SPOJEVA S ELEKTRODAMA NA BAZI  
UGLJIKOVE PASTE- PREGLEDNI RAD**

Teo Krolo, 342

**Sažetak:** Ionsko-selektivne elektrode pokazuju selektivan odziv na određenu vrstu iona u otopini. Elektrode na bazi ugljikove paste (CPE) su jedan od primjera tih elektroda. Mnogi znanstveni radovi opisuju razne CPE te rezultate njihovih mjerenja. U ovom radu dat je pregled CPE, njihove pripreme, osnovnih karakteristika te praktične primjene. Potencijometrija s CPE se pokazala jednako dobra ili bolja od konvencionalnih metoda mjerenja- jeftinija je, jednostavnija, brža i nižeg praga detekcije. U praksi se koristi u kulometriji, voltmetriji, amperometriji i potencijometriji u farmaceutskim ispitivanjima, za mjerenje štetnih metala u uzorcima vode, kao biosenzor glukoze, za mjerenje tumorskih markera i kolesterola u krvi, detekciju mikroorganizama...

**Ključne riječi:** potencijometrija, ionsko-selektivne elektrode, ugljikova pasta

**Rad sadrži:** 28 stranica, 34 literaturne reference, 7 slika

**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:** 22. rujna 2020.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate study - Chemistry

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no 32.

Mentor: Full professor PhD Marija Bralić

### POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS WITH CARBON PASTE ELECTRODES - REVIEW

Teo Krolo, 342

**Abstract:** Ion-selective electrodes show a selective response to a particular type of ion in solution. Carbon paste electrodes (CPE) are an example of these electrodes. Many scientific papers describe various CPEs and the results of their measurements. This paper provides an overview of CPEs, their preparation, basic characteristics and practical application. Potentiometry with CPE has proven to be just as good or better than conventional measurement methods - it is cheaper, simpler, faster and has a lower detection threshold. In practice, it is used in coulometry, voltmetry, amperometry and potentiometry in pharmaceutical tests, measuring harmful metals in water samples, as a glucose biosensor, for measuring tumor markers and cholesterol in the blood, detection of microorganisms...

**Keywords:** potentiometry, ion-selective electrodes, carbon paste

**Thesis contains:** 28 pages, 34 references, 7 figures

**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:** September 22nd 2020.

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

*Završni rad je izrađen u Zavodu za kemiju okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu  
pod mentorstvom prof. dr. sc. Marije Bralić, u razdoblju od srpnja do rujna 2020.  
godine.*



## *ZAHVALA*

*Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Mariji Bralić i asistentu Josipu Radiću, mag. chem. na strpljenju i pomoći pri pisanju ovog završnog rada te obitelji i prijateljima na pruženoj potpori.*

## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

Pregledati literaturu o elektrodama na bazi ugljikove paste te sažeti dosadašnje rezultate potenciometrijskog određivanja različitih biološki aktivnih spojeva.

## SAŽETAK

Ionsko-selektivne elektrode pokazuju selektivan odziv na određenu vrstu iona u otopini.

Elektrode na bazi ugljikove paste (CPE) su jedan od primjera tih elektroda. Mnogi znanstveni radovi opisuju razne CPE te rezultate njihovih mjerenja.

U ovom radu dan je pregled CPE, njihove priprave, osnovnih karakteristika te praktične primjene. Potencijometrija s CPE se pokazala jednako dobra ili bolja od konvencionalnih metoda mjerenja- jeftinija je, jednostavnija, brža i nižeg praga detekcije.

U praksi se koristi u kulometriji, voltmetriji, amperometriji i potencijometriji u farmaceutskim ispitivanjima, za mjerenje štetnih metala u uzorcima vode, kao biosenzor glukoze, za mjerenje tumorskih markera i kolesterola u krvi, detekciju mikroorganizama...

### **Ključne riječi:**

Potencijometrija, ionsko-selektivne elektrode, ugljikova pasta

## **SUMMARY**

Ion-selective electrodes show a selective response to a particular type of ion in solution.

Carbon paste electrodes (CPE) are an example of these electrodes. Many scientific papers describe various CPEs and the results of their measurements.

This bachelor thesis provides an overview of CPEs, their preparation, basic characteristics and practical application. Potentiometry with CPE has been proven to be the same or better than conventional measurement methods - it is cheaper, simpler, faster and has a lower detection threshold.

In practice, it can be used in coulometry, voltmetry, amperometry and potentiometry for pharmaceutical analysis, measuring harmful metals in water samples, a biosensor for glucose, for measuring tumor markers and cholesterol in the blood, as well as for detection of microorganisms...

### **Key words:**

Potentiometry, ion-selective electrode, carbon paste

## SADRŽAJ

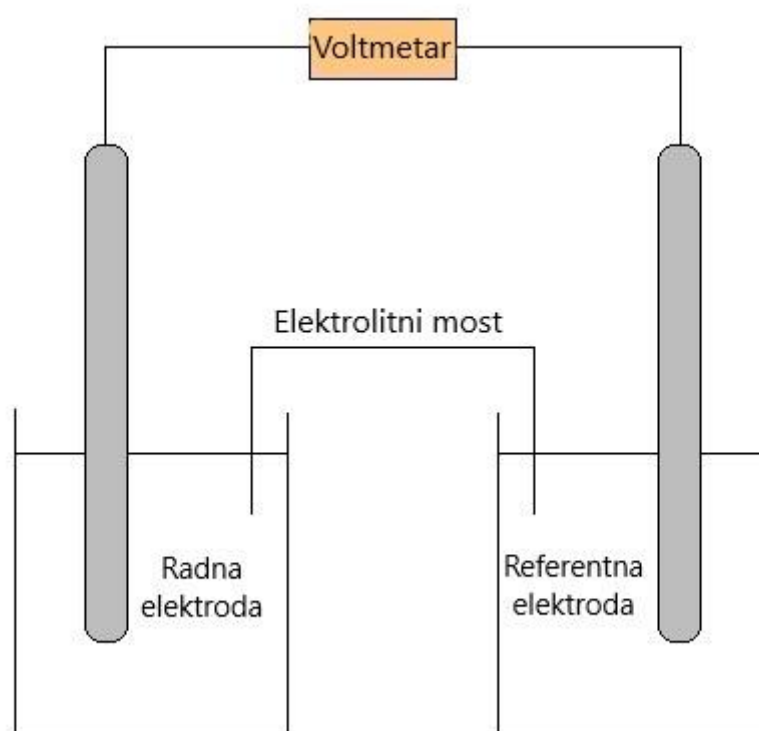
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	<b>1</b>
1.1. Potenciometrija.....	1
1.1.1. Referentne elektrode.....	4
1.1.1.1. Standardna vodikova elektroda.....	4
1.1.1.2. Kalomelova elektroda.....	5
1.1.1.3. Elektroda Ag/AgCl.....	6
1.1.2. Indikatorske elektrode.....	6
1.1.2.1. Kovinske (metalne) elektrode.....	7
1.1.2.1.1. Elektrode I. reda.....	7
1.1.2.1.2. Elektrode II. reda.....	8
1.1.2.1.3. Elektrode III. reda.....	10
1.1.2.1.4. Inertne metalne elektrode.....	10
1.1.2.2. Selektivne (membranske) elektrode.....	11
1.1.2.2.1. Elektrode s kristalnom membranom.....	12
1.1.2.2.1.1. Homogene membrane.....	13
1.1.2.2.1.2. Heterogene membrane.....	13
1.1.2.2.2. Elektrode s nekristalnom membranom.....	14
1.1.2.2.2.1. Staklene elektrode.....	14
1.1.2.2.2.2. Selektivne elektrode s tekućom membranom (elektrode s mobilnim prenosiocem).....	14
1.1.2.2.3. Specijalne ionsko-selektivne elektrode.....	15
1.2. Ugljikova pasta.....	15
1.2.1. Priprema ugljikove paste.....	16
1.2.2. Vrste elektroda od ugljikove paste.....	17
1.2.3. Kemijsko-fizikalna svojstva elektroda od ugljikove paste.....	18
1.2.4. Upotreba elektroda od ugljikove paste.....	19
<b>2. RASPRAVA</b> .....	<b>24</b>
<b>3. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>25</b>
<b>4. LITERATURA</b> .....	<b>26</b>

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Potencimetrija

Potencimetrija je jedna od metoda elektrokemijske analize koja mjeri razliku potencijala dviju elektroda elektrokemijske ćelije, pri ravnotežnim uvjetima. Najčešće se koristi u svrhu određivanja koncentracije iona u ispitivanoj otopini ili za određivanje završne točke titracije.

Najjednostavniji primjer potencimetrije su dvije elektrode uronjene u otopine koje povezuje solni most (Slika 1). Voltmetar je pričvršćen na elektrode kako bi mjerio razliku potencijala među njima. U većini slučajeva elektrode su uronjene u različite otopine kako bi se spriječilo njihovo miješanje, a elektricitet se iz jedne otopine u drugu provodi elektrolitnim mostom. Koncentracija elektrolita u mostu mora biti velika radi što bolje vodljivosti i mora imati ione približno jednake pokretljivosti kako bi difuzijski potencijal bio što manji.



**Slika 1.** Prikaz elektrokemijskog članka<sup>1</sup>

Jedna od elektroda je referentna elektroda, čiji potencijal je poznat, a druga elektroda je radna (mjerna ili indikatorska) elektroda čiji potencijal mjerimo. Ona je obično metal uronjen u otopinu vlastitih iona, čiju koncentraciju želimo otkriti ili ugljikova elektroda uronjena u otopinu iona nekog elementa različitih oksidacijskih stanja. Obje elektrode su tzv. polučlanci. Potencijal referentne elektrode ne ovisi o aktivitetima aktivnih molekulskih vrsta te se zbog toga tijekom mjerenja ne mijenja, dok potencijal radne elektrode ovisi o aktivitetu, odnosno koncentraciji molekulskih vrsta.

Laboratorijskim eksperimentom se mogu odrediti samo naponi članaka. Zbog toga je određeno da je referentna elektroda standardna vodikova elektroda čiji je potencijal 0,000 V pri svim temperaturama, a u literaturi su dani standardni elektrodni potencijali u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Razlika potencijala između elektroda se mjeri voltmetrom velike impedancije, koji osigurava zanemarivo malu struju koja ne utječe na ravnotežno stanje na elektrodama, i potenciometrom. Kako nema struje, nema ni elektrokemijskih reakcija te je sustav u ravnoteži. Na taj se način mjeri električni rad koji ovisi o potencijalu članka. Što je potencijal članka veći, to veća količina elektrona prelazi s jedne elektrode na drugu i obavlja veći rad.

Indikatorska elektroda uronjena u otopinu analita razvija potencijal ( $E_{ind}$ ) koji ovisi o aktivitetu analita. Većina indikatorskih elektroda koje se koriste u potenciometriji daje visoko selektivan odziv na ispitivane ione. Kontaktni potencijal ( $E_{kon}$ ) nastaje na granici između dviju tekućina koje stvaraju elektrolitni most te sprječava miješanje otopine s otopinom u referentnoj elektrodi. Ovisno o načinu izrade elektroda, potencijal koji se pojavi je zbroj nekoliko individualnih potencijala kao npr. potencijala indikatorske elektrode, potencijala referentne elektrode te kontaktnog potencijala.

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

Elektrokemijski članak se može zapisati na sljedeći način:

indikatorska elektroda | otopina 1 | elektrolitni most | otopina 2 | referentna elektroda

Za primjer se uzima sljedeći zapis tzv. Daniellov članak:



Razlikujemo direktno i indirektno potenciometrijsko mjerenje. Direktna potenciometrija iz podataka o potencijalu indikatorske elektrode određuje koncentraciju iona u ispitivanoj otopini. Indirektna potenciometrija određuje koncentraciju i predstavlja samo procjenu aktivnosti ili slobodne molarne koncentracije. Jedan od najpoznatijih primjera upotrebe potenciometrije je pH-metar. On se sastoji od staklene indikatorske elektrode koja indirektno pokazuje koncentracije vodikovih iona u otopini<sup>2</sup>.

Elektrokemijski članci se dijele na galvanski ili elektrolitički, koji se dalje dijele u reverzibilne (povratne) i ireverzibilne (nepovratne). Galvanski članci su baterije u kojima se kemijska energija spontano pretvara u električnu. Ovaj članak sastoji se od dva polučlanka, a svaki polučlanak od elektrode uronjene u elektrolit. Elektrolit može biti zajednički za obje elektrode ili različit za svaku elektrodu. Dva elektrolita odvajamo polupropusnom membranom ili ih spajamo elektrolitskim mostom. Ako se elektrode povežu nekim vodičem, elektroni putuju kroz vodič od negativnog pola prema pozitivnom polu, odnosno tok elektrona se kreće s anode (oksidacija) prema katodi (redukcija) preko vanjskog vodiča. Iz dobivene razlike redoks potencijala tvari koja se oksidirala odnosno reducirala, možemo izračunati elektromotornu silu.

Za razliku od galvanskog članka, u elektrolitičkom članku elektrokemijske reakcije se ne mogu odvijati spontanom putem jer je za pokretanje tih reakcija potreban vanjski izvor električne energije. Elektrokemijska reakcija u galvanskom članku može se preokrenuti ako se obrnu polovi elektroda. Kod reverzibilnih članaka dolazi do promjene toka elektrona kada se promijeni smjer elektrokemijske reakcije. U ireverzibilnim lancima promjena smjera struje uzrokuje potpuno različite reakcije na jednoj ili objema elektrodama.

Potenciometrija ima široku primjenu u medicinskoj dijagnostici te se koristi za određivanje analize plinova u krvi, pH, pO<sub>2</sub>, pCO<sub>2</sub>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> itd. zbog svoje prilagodljivosti, jednostavnog izvođenja i male cijene<sup>3</sup>.

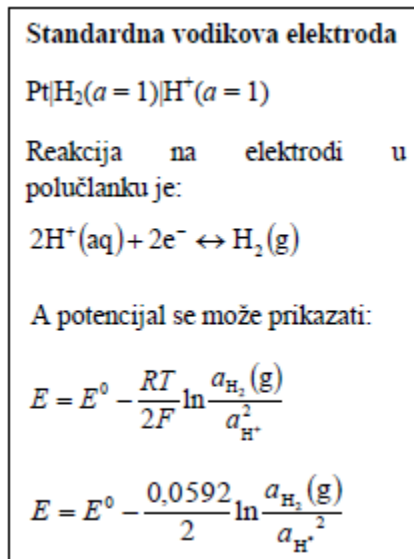
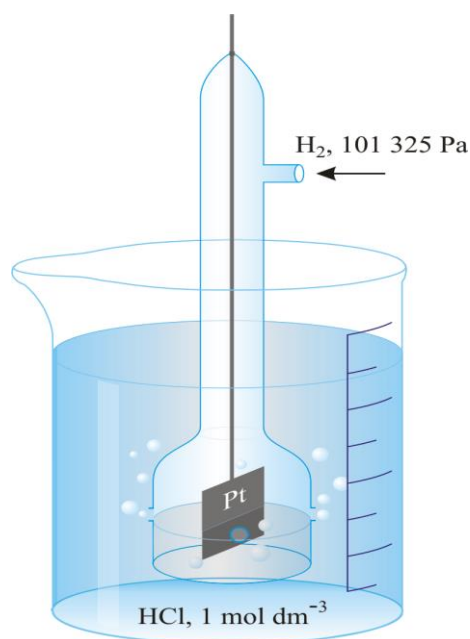


### 1.1.1. Referentne elektrode

Referentna elektroda ima točno poznat elektrodni potencijal koji ne ovisi o koncentraciji analita ni o koncentracijama drugih iona prisutnih u ispitivanoj otopini. Dogovorno je uzeto da je u potenciometrijskim mjerenjima referentna elektroda uvijek anoda. Idealna referentna elektroda mora imati poznat i stalan potencijal koji ne ovisi o sastavu otopine, mora biti jednostavne izvedbe i pri prolazu malih struja potencijal se ne smije mijenjati. Mora biti stalnog sastava i da je reakcija stabilna tijekom vremena, s opaženim promjenama izmjenog potencijala samo uslijed promjene koncentracije analita. Najčešće se kao referentne elektrode koriste kalomelova i elektroda od srebra/srebrovog klorida, rjeđe standardna vodikova elektroda<sup>4</sup>.

#### 1.1.1.1. Standardna vodikova elektroda

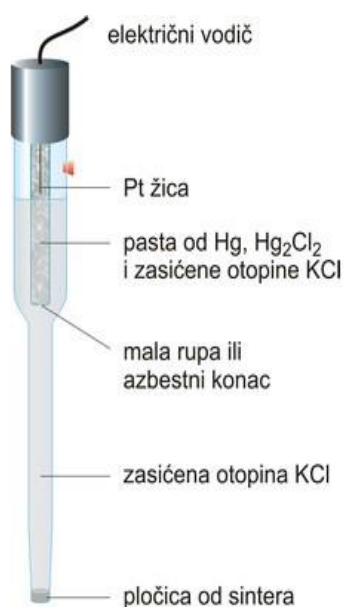
Standardna vodikova elektroda (SVE) je univerzalna referentna elektroda prema kojoj se iskazuju potencijali ostalih elektroda. Sastoji se od pločice izrađene od spužvaste platine uronjene u otopinu vodikovih iona jediničnog aktiviteta kroz koju se propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa (Slika 2). Standardni elektrodni potencijal neke elektrode definira se kao standardna elektromotorna sila članka u kojoj je jedna od elektroda standardna vodikova elektroda. Redoks-potencijal standardne vodikove elektrode, pri svim temperaturama, dogovorno je uzet kao 0,000 V.



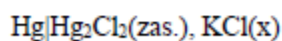
Slika 2. Prikaz standardne vodikove elektrode<sup>5</sup>

### 1.1.1.2. Kalomelova elektroda

Kalomelova elektroda se najčešće upotrebljava kao referentna elektroda u laboratoriju jer ju je lako pripremiti tako da ima točno poznati potencijal. U unutrašnjoj cijevi nalazi se pasta od žive tj. kalomela (kalomel je trivijalno ime za živin(I) klorid) i otopine kalijeva klorida u koju je uronjena platinska žica. Ta je pasta s otopinom kalijeva klorida u vanjskoj cijevi spojena pomoću malog otvora na dnu. Veza s otopinom analita ostvaruje se preko sinterirane pločice, poroznog stakla ili porozne vlaknaste brtve<sup>6</sup>.

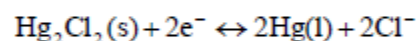


#### Kalomel elektroda



Gdje je x koncentracija KCl u otopini.

Elektrodna reakcija u polučlanku je:



A potencijal se može prikazati:

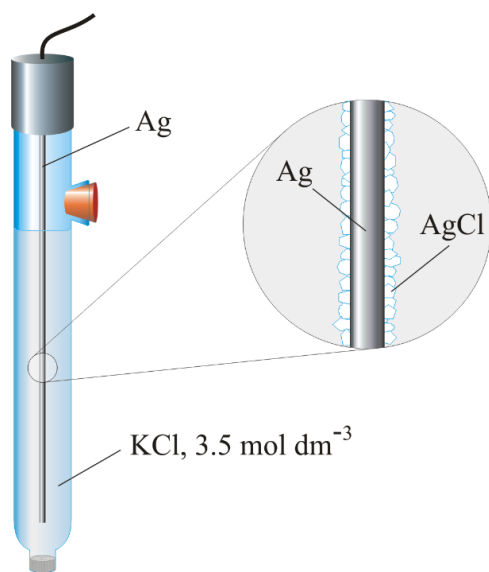
$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}(\text{l})}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}} \times a_{\text{Cl}^-}^2$$

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \ln a_{\text{Cl}^-}^2$$

Slika 3. Prikaz kalomelove elektrode<sup>7</sup>

### 1.1.1.3. Elektroda Ag/AgCl

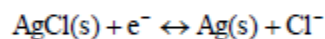
Elektroda od srebra/srebrovog klorida je najčešće korištena referentna elektroda zbog svoje jednostavnosti, neotrovnosti, niske cijene i stabilnosti. Sastoji se od srebrene žice prevučene tankim slojem srebrova klorida, uronjene u otopinu kalijevog klorida poznate koncentracije i zasićenog srebrovim kloridom. Potencijal elektrode od srebra/srebrovog klorida je temperaturno i koncentracijski ovisan, a pri temperaturi od 25°C iznosi 0,199 V<sup>6</sup>.



#### Elektroda srebro/ srebrov klorid

Ag/AgCl(zas.), KCl(zas.)

Elektrodna reakcija u polučlanku je:



A potencijal se može prikazati:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag(s)}}}{a_{\text{AgCl}}} \times a_{\text{Cl}^-}$$

$$E = E^0 - 0,0592 \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Slika 4. Prikaz Ag/AgCl elektrode<sup>8</sup>

### 1.1.2. Indikatorske elektrode

Idealna indikatorska elektroda daje brz i ponovljiv odziv na promjene koncentracije iona (ili skupine iona) analita. Razvrstavaju se na temelju razlike u načinu nastajanja potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina. Razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Pritom nastaje razdvajanje naboja na dodirnoj površini, a time i razlika potencijala između elektrode i otopine s njom u kontaktu. Ne postoji potpuno selektivna elektroda, ali postoje neke vrlo selektivne elektrode na tržištu.

Dvije su temeljne vrste indikatorskih elektroda:

- Kovinske (metalne) elektrode
- Selektivne (membranske) elektrode.

Kod kovinskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina posljedica je redoks reakcije na elektrodi, a kod membranskih potencijal elektrode proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina<sup>9</sup>.

### 1.1.2.1. Kovinske (metalne) elektrode

Kod metalnih (kovinskih) elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina posljedica je redoks-reakcije na elektrodi. Metalne indikatorske elektrode se dijele na:

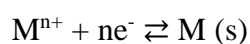
- Elektrode I. reda
- Elektrode II. reda
- Elektrode III. reda
- Inertne redoks elektrode.

Prije upotrebe, metalne elektrode treba uvijek očistiti. Kratkotrajno uranjanje u dušičnu kiselinu i nakon toga temeljito ispiranje destiliranom vodom postupak je koji se najčešće primjenjuje za čišćenje.

#### 1.1.2.1.1. Elektrode I. reda

Elektrode prvog reda su čisti metali koji su u neposrednoj ravnoteži sa svojim kationima: bizmut, bakar, cink, kadmij, kositar, olovo, srebro, talij i živa.

Primjerice, ravnoteža između metala M i njegovog kationa  $M^{n+}$  je:



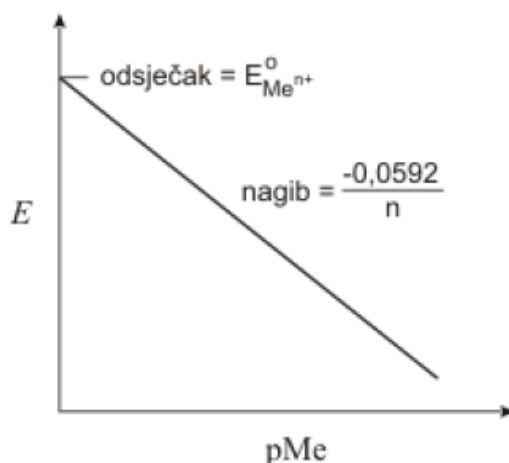
za koju se potencijal računa prema izrazu:

$$E_{ind} = E_{M^{n+}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{a_{M^{n+}}} = E_{M^{n+}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log a_{M^{n+}}$$

umjesto  $a_{M^{n+}}$  u razrijeđenim otopinama može se uzeti koncentracija  $[M^{n+}]$  pa se elektrodni potencijal može napisati:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{M}^{n+}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \text{pM}$$

Iz jednadžbe se zaključuje da povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini, potencijal elektrode postaje pozitivniji, a smanjenjem koncentracije negativniji. Kod nekih kovina često nagib odstupa od idealnog što se pripisuje deformacijama u kristalnoj strukturi ili prisutnosti tankog sloja oksida na površini<sup>10</sup>.

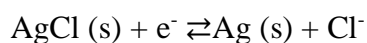


**Slika 5.** Ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda<sup>10</sup>

#### 1.1.2.1.2. Elektrode II. reda

Elektrode drugog reda su metalne elektrode kojima je ravnotežni potencijal funkcija koncentracije aniona u otopini. Primjer su srebro/srebrov klorid i kalomelova elektroda. U obje elektrode metal je prekriven svojom teško topljivom soli i uronjen u otopinu koja sadrži isti anion kao i teško topljiva sol. Na taj način je koncentracija kationa metala, odnosno elektrodni potencijal, određen koncentracijom aniona preko produkta topljivosti teško topljive soli<sup>11</sup>.

Primjerice, srebrova elektroda uronjena u zasićenu otopinu teško topljivog srebrovog klorida pokazuje reproducibilnu promjenu potencijala u ovisnosti o koncentraciji kloridnog iona u otopini. Elektrodna reakcija u tom je slučaju:



pri čemu je  $E^{\circ}(\text{AgCl}) = 0.222 \text{ V}$ .

Aktivitet  $\text{Ag}^+$  jednak je:

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

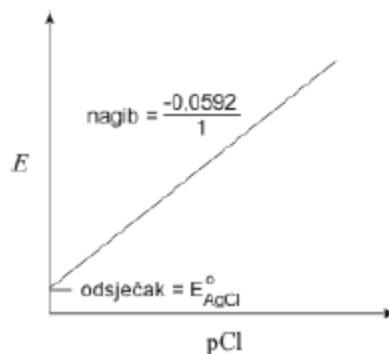
Prema Nernstovoj jednadžbi potencijal elektrode može se prikazati:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \log \frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

Odnosno:

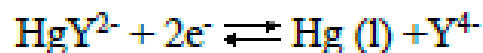
$$E_{\text{ind}} = E_{\text{AgCl}}^\circ - 0,059 \log [\text{Cl}^-] = 0,222 + 0,059 \text{ pCl}$$

dakle u otopini zasićenoj srebrovim kloridom srebrna elektroda može poslužiti kao indikatorska elektroda drugog reda za kloridne ione<sup>10</sup>.



**Slika 6.** Ovisnost koncentracije kloridnih iona o potencijale elektrode II. Reda<sup>10</sup>

Živa služi kao indikatorska elektroda drugog reda za anion EDTA, ( $\text{Y}^{4-}$ ). Kad se mala količina  $\text{HgY}^{2-}$  doda otopini koja sadrži  $\text{Y}^{4-}$ , polureakcija se može prikazati:



pri čemu je  $E(\text{HgY}^{2-}) = 0,21$  V. Potencijal elektrode može se izraziti:

$$E_{\text{ind}} = 0,21 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

Konstanta stabilnosti  $\text{HgY}^{2-}$  kompleksa je velika ( $6,3 \cdot 10^{21}$ ) pa koncentracija kompleksa ostaje konstantna u širokom području koncentracije  $\text{Y}^{4-}$  te se Nernstova jednadžba može napisati:

$$E_{\text{ind}} = K - \frac{0,059}{2} \log[\text{Y}^{4-}] = K - \frac{0,059}{2} pY$$

gdje je:

$$K = 0,21 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

dakle živina elektroda se može koristiti kao elektroda drugog reda za praćenje titracije s EDTA.

### 1.1.2.1.3. Elektrode III. reda

Elektrode trećeg reda su metalne elektrode kojima je elektrodni potencijal funkcija koncentracije nekog drugog kationa, ali ne kationa metala od kojeg je elektroda. Potencijal elektroda ovisi o koncentraciji njihovih kationa u otopini, ali njegova je koncentracija kontrolirana koncentracijom zajedničkog aniona. Koncentracija zajedničkog aniona opet je u ovisnosti o koncentraciji drugog kationa. Ove su elektrode vrlo tromе i nestabilne što je posljedica serije ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego što se dobije stabilni potencijal. Živina elektroda može poslužiti i kao elektroda trećeg reda za mjerenje aktiviteta (koncentracije) kationa koji s  $\text{Y}^{4-}$  anionom tvori stabilne komplekse, ali manje stabilnosti od  $\text{HgY}^{2-}$  kompleksa<sup>9</sup>.

### 1.1.2.1.4. Inertne metalne elektrode

Inertne kovine (zlato, platina ili paladij) i ugljik pokazuju odziv na potencijal redoks sustava s kojim su u dodiru. Primjerice, potencijal platinske elektrode uronjen u otopinu koja sadrži cerijeve(III) i cerijeve(IV) katione je:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - 0,059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

Dakle, redoks elektrodama nazivamo one kovinske elektrode u kojima metal elektrode sam ne sudjeluje u redoks reakciji, nego služi samo kao nosač elektroda drugog redoks para. Njihov standardni elektrodni potencijal je jako pozitivan, uronjene u otopinu poprimaju potencijal

koji ovisi samo o svojstvima redoks sustava u otopini. Inertne metalne elektrode se čiste i elektrolizom te pritom kroz metalnu elektrodu treba provoditi katodnu struju male jakosti<sup>10</sup>.

### 1.1.2.2. Selektivne (membranske) elektrode

Selektivne elektrode su široko korištene u potenciometriji. Kod membranskih elektroda potencijal elektrode proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina.

Dizajnirane su tako da njihov potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Pretpostavi li se granična površina između dviju elektrolitnih faza kroz koju može prolaziti jedna ionska vrsta, tada se ovisno o aktivitetu tih aktivnih iona s jedne, odnosno druge strane, na graničnoj površini pojavljuje razlika potencijala.

Često se membranske elektrode nazivaju još i ionsko-selektivnim elektrodama zbog njihove visoke selektivnosti. Također, nazivaju se još i p-ion elektrode jer se njihov izlazni signal očitava kao p-funkcija, odnosno negativni logaritam aktiviteta dotičnog iona, odnosno kao pH, pCu, pAg i dr.

Elektrokemijska ćelija se sastoji od dva galvanska polučlanka: ionsko-selektivne elektrode (ISE) i referentne elektrode. Ovisno o izvedbi može biti ionsko-selektivna elektroda s čvrstofaznim kontaktom kada je membrana u direktnom kontaktu s vanjskim vodičem (npr. kod Ag<sub>2</sub>S 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.

U većini membranskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj površini posljedica je zamjene iona iz otopine i iona u površinskom dijelu materijala membrane. Na dodirnoj površini dviju elektrolitnih otopina različitog sastava nastaje difuzijski potencijal. Posljedica je razlike u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu između dviju otopina. Da bi membrana mogla služiti kao osjetilo, u materijalu same membrane moraju postojati pokretljivi nosioci električnog naboja koji prenose električnu struju kroz membranu.

Pretpostavi li se da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno pomoću idealne membrane, razlika se potencijala na membrani ( $E_m$ ) pri kojoj se uspostavlja dinamička ravnoteža na graničnoj površini prikazuje:



$$E_m = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_j}{a_{ir}}$$

gdje je  $a_j$  aktivitet iona na jednoj strani otopine, a  $a_{ir}$  aktivitet iona na drugoj strani otopine. Ako pretpostavimo da je  $a_{ir}$  konstantan,  $E_m$  možemo izraziti:

$$E_m = \frac{RT}{z_j F} \ln a_j$$

Potencijal membrane prikazuje se istom relacijom kao i za redoks-sustave, iako je način uspostavljanja potencijala različit, odnosno membranski potencijal nastaje zamjenom iona, dok na metalnoj elektrodi nastaje zbog redoks reakcije gdje sudjeluju elektroni<sup>8</sup>. Iako se u osnovi ionsko-selektivne elektrode mogu podijeliti u dvije osnovne grupe, ovisno o tome u kakvom je stanju membrana, tekućem ili čvrstom, ova se podjela, iako jednostavna, ne čini praktičnom jer ne daje uvid u sam sastav membrane, prirodu unutarnjeg kontakta i način prepoznavanja analita<sup>11,12</sup>.

Membranske se elektrode s obzirom na sastav membrane dijele na:

- elektrode s kristalnom membranom koje mogu imati homogene i heterogene membrane,
- elektrode s nekristalnom membranom koje mogu biti staklene elektrode i elektrode s mobilnim prenositeljem.

#### 1.1.2.2.1. Elektrode s kristalnom membranom

Elektrode s kristalnom membranom sadrže slabo topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Mogu biti homogene i nehomogene.

Membrane iz smjese PbS, CdS i CuS sa Ag<sub>2</sub>S su selektivne za Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> te Cu<sup>2+</sup>. Budući da su dvovalentni ioni u kristalima nepokretni, u ovim membranama struju provode ioni srebra koji su nužni. Razvijena je i kristalična elektroda za određivanje fluoridnih iona. Membrana takve elektrode sastoji se od dijela monokristala lantanova fluorida kojem je dodan europijev(II) fluorid kako bi se poboljšala vodljivost. Membrana postavljena između referentne i ispitivane otopine pokazuje teorijski odziv na promjene aktiviteta fluoridnih iona u području od 10<sup>0</sup> do 10<sup>-6</sup> M. Ta je elektroda za nekoliko redova veličine selektivnija za fluoridne ione nego za ostale anione. Samo hidroksidni ioni unose ozbiljne smetnje, ali samo

pri  $\text{pH} \geq 8$ .<sup>13</sup> Selektivnost ovih membrana je u ovisnosti o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli koja čini membranu. Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Ove elektrode su selektivne na ione sadržane u membrani.

#### **1.1.2.2.1.1. Homogene membrane**

Kod ove vrste membrana kristalna tvar je načinjena od jednog spoja ili iz homogene smjese spojeva (npr.  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$ ). Često se izrađuju membrane od smjese dviju (rijetko više) kristalnih tvari od kojih je, redovito, samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. E. Pungor i K. Toth su predložili da se ovaj tip membrane ubroji u taložne ionsko-selektivne elektrode jer se njihovo elektrokemijsko ponašanje može objasniti pomoću ravnoteže na granici faza i konstante produkta topljivosti. Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koji s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Tako je membrana izrađena od  $\text{Ag}_2\text{S}$  selektivna za ione  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ . Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i čvrstoj fazi membrane. Iz toga slijedi da su te elektrode selektivne na ione sadržane u kristalu membrane<sup>11</sup>. U vodljivim membranama (onima sa srebrovim solima) električni kontakt se može ostvariti izravno preko metalnog vodiča s unutarnjom stranom membrane.

#### **1.1.2.2.1.2. Heterogene membrane**

Kod heterogenih membrana, aktivna tvar, tj. kristalna krutina je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Kao nosivi materijal najčešće se koristi silikonska guma ili polimerni materijali na bazi polietilena, poli (dimetil-siloksana) i poli (vinil-klorida). Heterogene membrane se pripremaju miješanjem i prešanjem aktivne tvari i inaktivnog nosača u pločicu debljine  $\approx 5$  mm. Nakon stvrdnjavanja, membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača. Električni kontakt se ostvaruje preko unutrašnje elektrolitne otopine i unutrašnje referentne elektrode. Ove elektrode se moraju prije upotrebe kondicionirati u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini iona za koje su selektivne. Heterogene membrane se koriste za određivanje iona:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2^-$ .

#### 1.1.2.2.2. Elektrode s nekristalnom membranom

Ove elektrode sadrže ionske ili nenabijene kemijske vrste kao aktivne komponente membrana u inaktivnom nosaču. Inaktivni nosač membrane može biti porozan (npr. mikroporozni filter) ili neporozan (npr. staklo, PVC)<sup>11</sup>.

##### 1.1.2.2.2.1. Staklene elektrode

Ionsko-selektivne membranske elektrode zasnovane na staklu u kojima se potencijal razvija kao izmjena reakcija na površini membrane su staklene elektrode. Staklena elektroda je jedna od prvih membranskih elektroda s usidrenim veznim mjestima. Sastoji se od Ag/AgCl elektrode u otopini klorovodične kiseline stalnog pH koja se nalazi unutar posudice tankih staklenih stijenki. Pri određivanju pH staklena elektroda se spaja s referentnom elektrodom radi mjerenja elektromotorne sile članka<sup>10,12</sup>.

Shematski prikaz ovog članka je sljedeći<sup>10</sup>:



$a_1$  - aktivitet vanjske otopine (nepoznati)

$a_2$  - aktivitet unutarnje otopine (konstantan)

Membrane su od stakla specijalnog kemijskog sastava i pouzdane su do pH = 12, a one od litijevo stakla i iznad pH = 12. Na suha stakla pH ne utječe pa se staklena elektroda prije mjerenja mora močiti u vodi. Staklene elektrode imaju veliki otpor pa je s njima moguće raditi samo pomoću vrlo osjetljivih instrumenata, tzv. pH-metra. Vodljivost staklene elektrode posljedica je kretanja Na<sup>+</sup> i H<sup>+</sup> kationa. Natrijevi kationi nose naboj u suhoj unutrašnjosti membrane, a protoni se gibaju u sloju gela.

##### 1.1.2.2.2.2. Selektivne elektrode s tekućom membranom (elektrode s mobilnim prenosiocem)

Kod ove vrste elektroda, razlika potencijala uspostavlja se na dodirnoj površini između otopine koja sadrži analit i tekućeg ionskog izmjenjivača koji selektivno veže ion analita. Membrana je hidrofobna, viskozna i sadrži mobilnu aktivnu komponentu, a obično je smještena između dvije vodene faze: uzorka i unutarnje otopine<sup>11,12</sup>.

### 1.1.2.2.3. 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 enzimске elektrode (biosenzore)<sup>10</sup>.

To su elektrokemijski senzori koji stvaraju elektrokemijski potencijal prema Nernstovoj jednadžbi kada se urone u otopinu slobodnih iona određene vrste. Svaka ionsko-selektivna elektroda pokazuje relativno visoki stupanj selektivnosti za određenu vrstu iona u otopini. Velika prednost ISE je u njezinom brzom odzivu i kod najmanje promjene koncentracije ispitivane otopine. Danas se te elektrode mogu koristiti u širokom koncentracijskom području od  $10^{-1}$  do  $10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> (s malim ili skorom nikakvim preinakama metode). ISE su široko prihvaćene prvenstveno zbog svoje jednostavnosti, relativno su jeftine, a u odnosu na druge tehnike značajno skraćuju vrijeme analize<sup>15</sup>. Najpogodnije su za one analize gdje je potrebna točnost i preciznost mjerenja veća od  $\pm 2\%$  u odnosu na koncentraciju. Kod nekih slučajeva, npr. industrijskih sustava gdje su temperaturne razlike jako izražene, postiže se točnost od  $\pm 5\%$  do  $\pm 10\%$ .

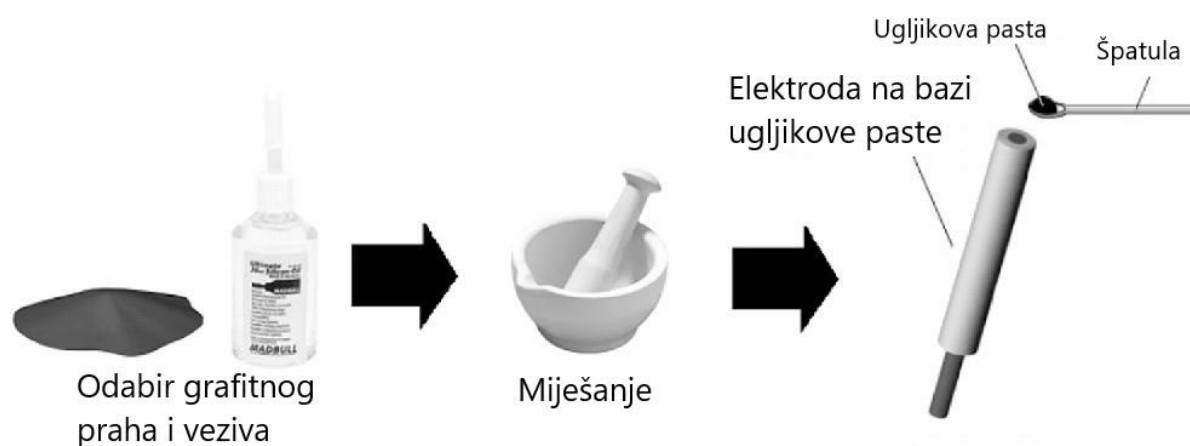
## 1.2. Ugljikova pasta

Ralph Norman Adams je 1958. godine objavio kratko izvješće o ugljikovim elektrodama (eng. *carbon paste electrode, CPE*) kao potencijalnoj zamjeni za do tada široko korištene živine elektrode. Ugljik ima određena svojstva zbog kojeg ga koristimo kao elektrodu, dok tekuće vezivo ima ulogu inertnog medija koji povezuje čestice ugljika. Iako dvije komponente ugljikove paste imaju oprečni karakter, uloga tekućeg veziva je podjednako važna kao i ona ugljikovog (grafitnog) materijala stoga se pažnja mora obratiti na odabir oba sastojka. Te elektrode ubrajamo u ionsko-selektivne elektrode. Prva ugljikova pasta je bila mješavina 1 g ugljikovog praha i 7 mL tribromometana te su njena svojstva proučavana na oksidaciji jodida u otopini H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

CPE imaju nekoliko prednosti naspram ostalih materijala koji se koriste za izradu elektroda: niska cijena, jednostavna izrada, nizak otpor, beznačajno mali utjecaj struje, raspon mjerenja potencijala je širok, lako se miješaju s drugim elementima te tako postaju visoko selektivne. Najveća mana koja ograničava uporabu ovih elektroda u praktičnoj analizi jest različitost svojstava ugljika od jedne do druge pripreve. Naime ugljik može imati različita fizikalna, kemijska i elektrokemijska svojstva prilikom pripreva. Zbog tog razloga svaka se elektroda mora kalibrirati posebno, što predstavlja znatan teret proizvođačima<sup>14</sup>.

### 1.2.1. Priprema ugljikove paste

Prema izvješću koje su objavili Vytras i sur. (2009) elektrode s ugljičnom pastom općenito se pripremaju kombiniranjem ugljičnog materijala i veziva. Smjesa ugljika i veziva se ručno miješa u omjeru 1 g ugljika : 0.4-1.0 mL tekućeg veziva kako bi se dobila pasta odgovarajuće konzistencije, ni pretvrde ni premeke ni preljepljive. Navedeni omjeri nisu fiksni već ovise o sastojcima paste te njihovoj međusobnom prijanjanju pa tako neke mješavine mogu sadržavati i veći udio veziva. Pasta se obično puni u držač koji može biti polietilenska štrcaljka, staklena cijev ili teflonska šipka električno spojena vodljivom žicom.



**Slika 7.** Prikaz pripreme elektrode od ugljikove paste

Postoji puno vrsta ugljikovog praha: spektralni grafit, ugljični materijali i novi oblici ugljika kao što su grafen, fuleren, ugljikove nanočestice, nanovlakna itd. Ugljični prah mora zadovoljavati određene kriterije za njegovo korištenje pri izradi ugljikove paste. Neke od njih su sljedeće:

- Odgovarajuća veličina i distribucija čestica ugljika- uobičajene veličine čestica su izražene u mikrometrima. Poželjno je da veličina raspršenog zrnja bude što ujednačenija. Danas se mogu pripremiti paste koje sadržavaju čestice veličine nekoliko desetaka nanometara, ali uobičajeno se koriste čestice 5-20 mikrometara.
- Niska mogućnost adsorpcije- ova neželjena značajka može se detektirati putem sadržaja kisika koji se nalazi u porama grafita što ometa rezultate mjerenja.
- Visoka čistoća- ugljični prah ne smije sadržavati nečistoće koje bi mogle poremetiti mjerenja. Ovo je posebno slučaj u eksperimentima povezanim s detekcijom vrlo malih struja (nA) gdje bi čak i zanemarivi tragovi elektroaktivnih nečistoća mogli pokazati preklapajuće i nepoželjne signale<sup>15</sup>.

Tekuće vezivo ima ulogu povezivanja ugljikovih čestica te daje određena kemijsko-fizikalna i elektrokemijska svojstva samoj pasti. Vezivo bi trebalo biti netopljivo u otopini koja se ispituje kako se elektrode ne bi raspale u dodiru s ispitivanom otopinom, trebalo bi imati nizak tlak pare koji osigurava mehaničku stabilnost i dugi vijek trajanja elektrodnog sustava te bi trebalo biti elektrokemijski inaktivno kako bi se spriječile visoke pozadinske struje i promjene sastava materijala<sup>15</sup>.

Kao vezivo može služiti parafinsko ulje, silikonsko ulje, bromonaftalen, trikrezil fosfat, halogenirani, alifatski i aromatski ugljikovodici i dr.<sup>15</sup> Nijedan spoj ne ispunjava savršeno sve uvjete.

Zanimljivo je spomenuti da se CPE mogu modificirati kako bi se povećala selektivnost mjerenja. Modifikatori mogu biti kemijski (brojni anorganski i organski spojevi) ili biološki (enzimi, DNA, bakterije itd.). U najvećem broju slučajeva se zbog jednostavnosti pripreme modifikator dodaje direktno u mješavinu elektrodne paste. Miješanje se može obaviti uz lagano zagrijavanje paste ili uz dodatak male količine organskog otapala (kloroform, ugljikov tetraklorid) zbog lakšeg homogeniziranja vodonetopivog modifikatora u masi paste. Nakon isparavanja otapala na sobnoj temperaturi, pasta je spremna za upotrebu. Koristeći alge kao modifikatore, one akumuliraju metalne ione kao zlato, bakar, olovo i kadmij. Ako se, pak, koriste bakterije kao modifikatori, one služe kao izvor dehidrogenaze ili oksidaze pa služe za određivanje etanola ili glukoze. Bakrov(I) oksid,  $\text{Cu}_2\text{O}$  se kao modifikator u staklenim ugljikovim elektrodama koristio za određivanje dopamina<sup>15</sup>.

### **1.2.2. Vrste elektroda od ugljikove paste**

CPE se mogu podijeliti na nekoliko različitih vrsta, ovisno o fizikalno-kemijskim svojstvima veziva, konzistenciji te mogućim modifikacijama ugljikove paste<sup>15</sup>.

Ovisno o fizikalno-kemijskim svojstvima postoje razne vrste CPE, ali najkorištenije su klasične elektrode od ugljikove paste. One čine 80-90% današnjih elektroda od ugljikove paste, a sastoje se od ugljikovog praha i tekućeg veziva koje čine uglavnom kemijski i elektroinaktivne tvari kao što je parafin i sumporovi oksidi<sup>15</sup>.

Ovisno o konzistenciji, CPE se dijele na suhe i mokre elektrode. Sama konzistencija ovisi o omjeru ugljika i veziva. Navedena podjela nije široko korištena te se uglavnom koristila u ranije objavljenim radovima<sup>15</sup>.

Najčešće podjela je ona na nemodificirane i modificirane CPE. Nemodificirane elektrode se još nazivaju i nativnim ili djevičanskim elektrodama jer se sastoje od samo dva sastojka: grafitnog praha i veziva. Modificirane elektrode imaju dodatnu komponentu (tzv. modifikator), ovisno o kojoj ih dijelimo na kemijski modificirane elektrode od ugljikove paste (CMCPE) i biološki modificirane elektrode koje nazivamo i biosenzorima od ugljikove paste. Biološki modificirane elektrode imaju modifikator podrijetlom iz prirode primjerice alge, bakterije, sastavne makromolekule iz biljaka kao što je keratin, hitin itd. Kemijski modificirane elektrode na bazi ugljikove paste u svom sastavu imaju modifikator kemijskog podrijetla npr. dušičnu kiselinu, fenole, surfaktante itd<sup>15</sup>.

### **1.2.3. Kemijsko-fizikalna svojstva elektroda od ugljikove paste**

- Mikrostruktura se određuje mikroskopijom. Što je više tekućeg veziva, to je manje praznih prostora između ugljikovih čestica i obrnuto.
- Otpor u omima je izrazito malen pa ugljikove paste karakterizira visoka vodljivost. Standardne ugljikove paste s parafinskim ili silikonskim uljima imaju otpor od 10  $\Omega$  i manje.
- Nestabilnost u organskim otapalima.
- Dugovječnost paste ovisi o kvaliteti sastojaka i stabilnosti tekućeg veziva. Iz toga razloga potrebno je pripremiti odgovarajuću količinu paste koja je potrebna za eksperiment. Ako je smjesa ispravno napravljena može se koristiti za tjedan dana mjerenja. Ugljikove paste pripremljene od hlapljivih vezivnih tekućina imaju prilično ograničen vijek trajanja. Odgovarajuće mješavine ugljikovih pasta se zbog sporog isparavanja veziva brzo suše, što je popraćeno vidnim promjenama u konzistenciji, i nepovratnim fizikalno- kemijskim i elektrokemijskim svojstvima. CPE na bazi organskih fosfata, mineralnih i silikonskih ulja mogu ispariti iz paste, unatoč njihovoj relativno visokoj viskoznosti, tijekom jednog ili dva tjedna, a to je moguće spriječiti pohranom i skladištenjem na hladno i mračno mjesto. Dugoročno skladištenje

ugljkovih pasta nije praktično je im je životni vijek ograničen, čak i ako su pakirane u čvrsto zatvorene posude.

- Hidrofobnost odnosno lipofilnost ugljikove paste je najbitnija karakteristika koja određuje ostala kemijsko-fizikalna svojstva pasti<sup>15</sup>.

#### 1.2.4. Upotreba elektroda od ugljikove paste

Ugljikova pasta se u praksi koristi u kulometriji, voltmetriji, amperometriji i potenciometriji, za elektrokatalitičko određivanje aktivnih spojeva u farmaceutskim ispitivanjima, štetnih metala u uzorcima vode, kao biosenzor glukoze, za mjerenje tumorskih markera i kolesterola u krvi, detekciju mikroorganizama<sup>16</sup>... Nedvojbeno se najviše u elektrokemiji koristi u određivanju anorganskih spojeva te je do sada potenciometrijski ispitano više od 70 kemijskih elemenata.

Posebno zanimljiva je primjena elektroda na bazi ugljikove paste u mikrobiologiji, tzv. biosenzora. Senzori na temelju kemijski modificiranog grafena mogu detektirati samo jednu koloniju bakterije *S. aureus* po mL što do sada nijednoj metodi nije uspjelo<sup>17</sup>. Značajno su jeftiniji, jednostavniji, brži i osjetljiviji od dosadašnjih širokokorištenih metoda detekcije bakterija kao što su PCR, kultura stanica i dr<sup>17</sup>. PCR je mnogo skuplja i složenija tehnika jer zahtijeva ekstrakciju DNA, a kultura stanica zahtijeva dugo vremena do rezultata/nalaza. Stoga zaključujemo kako će CPE biti od izuzetne koristi u mikrobiologiji i dijagnostici brojnih bolesti uzrokovanih mikroorganizmima.

Kako s razvojem industrije dolazi do sve većeg onečišćenja okoliša bitno je imati što bolju metodu koja bi brzo otkrila onečišćenja u površinskim vodama te omogućila brzu reakciju lokalnih vlasti na to. Jedni od glavnih onečišćivača su fosfati, sulfati, nitrati, teški metali, srebro te živa.

Za mjerenje koncentracija tih onečišćivača su korisne površinski-modificirane zeolitne CPE (SMZ-CPE). Zeoliti imaju trajno negativan naboj što ih čini idealnim kationskim izmjenjivačima. U kombinaciji s velikim kationima kao što je heksadeciltrimetilamonijak (HDTMA) dolazi do reverzije naboja pa su zbog toga surfaktant-modificirane zeolitne elektrode ugljikove paste prikladne anion-selektivne elektrode<sup>18</sup>.



Koncentracije fosfata iznad 0,1 mg/L predstavljaju opasnost od prekomjernog razmnožavanja algi u vodama što vodi k smanjenim količinama kisika u vodi koji je neophodan u životu svih živih bića<sup>18</sup>. Posebno velike količine fosfora koje zagađuju površinske vode se nalaze u umjetnim gnojivima. Ista stvar je i s nitratima u vodama. U pojedinim istraživanjima Na-Y zeolit se modificirao s HDTMA te se tako modificirana CPE koristila za određivanje koncentracija fosfata u raznim otopinama<sup>18</sup>. Pokazalo se da je takva potenciometrija visoko selektivna, pouzdana, stabilna te da detektira relativno niske koncentracije fosfata<sup>18</sup>. Ako se tijekom vremena zamijeti sporiji odgovor ili osjetljivost, potrebno je jednostavno ispolirati elektrodu i ona je opet spremna za korištenje. Ista uspješnost detekcije niskih koncentracija nitrata je zabilježena<sup>19</sup>.

U literaturi je pronađeno relativno malo radova o sulfat-selektivnim elektrodama koje bi služile za mjerenje koncentracije sulfata u površinskim vodama. Oni, naime, remete pH vode te tako narušavaju uvjete života za brojne organizme pa je iz tog razloga bitno kontrolirati njihovu koncentraciju. Dosadašnje metode su manjkave, a potenciometrijsko određivanje sulfata SMZ-CPE-om pokazuje najbolju selektivnost i brzinu te ostali anioni najmanje utječu na rezultate mjerenja<sup>20</sup>.

Osim već spomenutog srebra i žive, potenciometrija na bazi ugljikove paste se uspješno primjenjuje za analizu zlata i bakra u raznim supstratima. Od teških metala, osim žive i bakra, potenciometrijom na bazi ugljikove paste se najčešće određuju i olovo, kadmij, cink, talij, kositar, indij, bizmut i antimon.

Samo nekoliko radova je objavljeno koji se bave analizom arsena i selenija na bazi ugljikove paste iako ima mnogo radova koji drugim metodama analiziraju navedene kemijske elemente.

Određivanje željeza, kobalta, nikla, mangana, kroma, molibdena i sl. metala zahtijeva sofisticiranu opremu te se ne oslanja samo na CPE. Razlog tome je postojanje nekoliko oksidacijskih stanja i tendencija mijenjanja valencije ovisno o uvjetima medija (npr. uvjeti skladištenja i pripreme paste).

Još uvijek nije pronađena dobra metoda za određivanje Rb(I), Sr(II), Ba(II), Hf(IV), Te(IV/VI), Nb(V), Ta(V) i Re(IV/VII) niti za određivanje alifatskih i aromatskih ugljikovodika.

S obzirom na sve veću osviještenost o zagađenju okoliša i štetnosti žive za čovjeka i ostale organizme, javlja se potreba za što boljom detekcijom niskih koncentracija žive u raznim

supstratima. Potencijometrija na bazi trijodomerkatat modificirane elektrode ugljikove paste se pokazala kao dovoljno osjetljiva, selektivna i pouzdana metoda u određivanju niskih koncentracija žive kao i dosada široko korištene metode kao što su spektrofotometrija, fluorimetrija, voltmetrija te fluorescencija X-zrakama<sup>21</sup>.

Pesticidi su još jedna vrsta onečišćivača okoliša. Ideja je da se raspad pesticida tijekom vremena prati pomoću CPE jer one mogu otkriti i male koncentracije pesticida u okolišu. Pokazano je da metoda izbora može biti ESA (eng. *electrochemical stripping analysis, ESA*) s trikrezil fosfat modificiranom CPE čije elektroaktivno vezivo reagira s lipofilnim molekulama nekih pesticida.

Lijekovi su posebna skupina tvari koje ispituje s CPE-ama. Bilo da je riječ o provjeri koncentracije aktivnih tvari u farmaceutskim pripravcima ili o mjerenju koncentracije lijeka u krvi, urinu i ostalim tjelesnim tekućinama, potencijometrija s CPE-om ima svoju ulogu u medicini/farmaciji. U nastavku su opisani konkretni primjeri te primjene.

Biperiden hidroklorid, poznatiji kao lijek *Akineton*, se koristi za liječenje Parkinsonove bolesti. Djeluje kao kompetitivni antagonist acetilkolinških receptora. Koristeći FIA-u, mjerene su koncentracije biperidena u farmaceutskim formulacijama pomoću biperiden-polivinilkloridnih modificiranih CPE-a. FIA je jedna od metoda kontinuiranog protoka, bazirana na injektiranju uzorka u struju nosioca<sup>22</sup>. Na dodirnim površinama injektiranog uzorka i reagensa nastaje produkt koji prolazi preko detektora te uzokuje promjenu u signalu koja se mjeri. FIA omogućava automatizirano ispitivanje brojnih uzoraka te je zbog toga idealna za ispitivanje kvalitete lijekova<sup>22</sup>. Opisana tehnika bi se, stoga, mogla koristiti u farmaceutskoj industriji jer su rezultati sukladni rezultatima dosada korištenih metoda.

Provedena su mjerenja koncentracije još jednog antiparkinsonika uz pomoć CPE i potencijometrije. Riječ je o antikolinergiku triheksifenidil hidrokloridu. CPE senzor se temelji na triheksifenidil-tetrafenilboratu otopljenom u dibutilftalatu te su mjerenja provedena s njime jednako uspješna kao ona dobivena konvencionalnim metodama<sup>23</sup>.

Olanzapin je atipični antipsihotik koji se koristi u liječenju shizofrenije, bipolarnog poremećaja i drugih psihijatrijskih poremećaja. Vrlo je bitno u svakom trenutku moći brzo izmjeriti koncentraciju lijeka kako bi nuspojave bile što manje, a terapijski uspjeh što veći. Pokazalo se da je potencijometrijsko određivanje koncentracije olanzapina na bazi ugljikove paste superiornije mnogo složenijim i skupljim tehnikama koje se koriste u tu svrhu:

voltmetriji, spektroskopiji i kromatografiji<sup>24</sup>. Kako bi se dobio potenciometrijski senzor za kvantifikaciju olanzapina u različitim medijima, znanstvenici su koristili olanzapin-tungstofosfat (OLP-TP) kompleks kako bi dobili kemijski modificiranu elektrodu s kojom su dalje provodili mjerenja<sup>24</sup>. Takva CPE detektira niže koncentracije olanzapina no što to čine prije korištene tehnike<sup>24</sup>.

Vilazodon je antidepresiv koji djeluje tako da blokira ponovni unos serotonina u neurone te kao parcijalni agonist serotoninских receptora. Mjerenja provedena elektrodama od ugljikove paste, točnije onima izgrađenima od nanočestica grafena su jeftinija, brža i detektiraju niže koncentracije vilazodona od konvencionalnih metoda<sup>25</sup>.

Haloperidol je jedan od najjačih antipsihotika koji se koristi u liječenju shizofrenije, svih vrsta psihoza, Huntigtonove bolesti i nekih drugih stanja. Do nedavno su se njegove koncentracije određivale izuzetno selektivnim, ali skupim i složenim metodama čiji su se rezultati dugo čekali. Stoga se pojavila potreba za novim načinom mjerenja. Posebno obećavajuće su kemijski modificirane CPE kao što je elektroda modificirana haloperidol-fosfomolibdatom kao ionskim izmjenjivačem otopljenim u dibutil ftalatu<sup>26</sup>. Takvom elektrodom su se dobili jednako dobri rezultati kao drugim tehnikama, ali je izvedba bila jednostavnija i jeftinija<sup>26</sup>.

Gabapentin je antikonvulzivni lijek koji se koristi u liječenju epilepsije i neuropatske boli. CPE modificirana s GO/Ag-NPs (grafen oksidom i srebrovim nanočesticama) i MIP-NPs (molekularno utisnutim nanočesticama) se pokazala uspješnom u potenciometrijskom mjerenju koncentracija gabapentina u farmaceutskim formulacijama i plazmi. Jedan od razloga toj uspješnosti su srebrove nanočestice jer poboljšavaju stabilnost senzora i povećavaju transfer elektrona u elektrokemijskim reakcijama te sinergija grafena i srebrovih nanočestica koja povećava reaktivnu površinu, osjetljivost i selektivnost tehnike te ubrzava transfer elektrona pa tako i smanjuje vrijeme potrebno za dobivanje rezultata mjerenja<sup>27</sup>.

Slovenski znanstvenici su napravili mikroelektrode od ugljikove paste (CPME) koje ujedanjuju visoku vodljivost ugljikovih nanočestica s izvrsnim elektrokemijskim svojstvima mikroelektroda. Rađena su mjerenja koncentracija dopamina, askorbata, kadmija i olova te su na temelju izvrsnih rezultata tih istraživanja postavili tvrdnju kako su CPME vrijedan alat u budućnosti elektrokemije<sup>28</sup>.

Tiamin hidroklorid je vitamin B skupine, točnije B1 vitamin. Djeluje kao koenzim u brojnim enzimatskim procesima kao što je sinteza neurotransmitera, sinteza nukleinskih kiselina i

redukcijskih tvari bitnih u obrani od staničnog stresa. Preporuka je da se TH-TPB (tiamin-tetrafenilborat) senzori na temelju ugljikove paste koriste u određivanju koncentracija tiamina u laboratorijima jer su rezultati dobiveni na taj način slični, ako ne i bolji za neke varijable, od dosada korištenih metoda<sup>29</sup>.

Rifampicin pripada makrolidnoj skupini antibiotika. Elektroda na temelju ugljikove paste i 2-hidroksipropil beta-ciklodekstrina je koristan alat u kvantifikaciji rifampicina u različitim medijima, uključujući farmaceutske otopine i krv, te postiže jednako vrijedne rezultate kao dosada korištene kromatografija, spektroskopija i voltmetrija<sup>30</sup>.

Atorvastatin kalcij je kalcijaska sol koja pripada u skupinu lijekova koji snižavaju povišene lipide u krvi, tzv. statine. Kemijski modificirani senzori na temelju ugljikove paste te ionskog para atorvastatina i 5,6-diaminouracil hidroklorida ili pirične kiseline su se pokazali jednako uspješni kao i dosada korištene metode mjerenja koncentracije atorvastatina u farmaceutskim formulacijama<sup>31</sup>.

Klopidogrel bisulfat je antikoagulans koji se koristi u liječenju akutnog koronarnog sindroma i tome sličnih stanja. Potencimetrija s kemijski modificiranom CPE koja se temelji na ionskom paru klopidogrela i silikotungstata daje jednako dobre rezultate kao do sada korištene metode mjerenja u uzorcima seruma, urina i farmaceutskim pripravcima<sup>32</sup>.

Karbakol je ester kolina koji se koristi u liječenju glaukoma i oftalmološkim operacijama. Vrlo je bitno da svi lijekovi na tržištu imaju terapijski aktivne koncentracije karbakola u sebi. Dosadašnje metode određivanja koncentracija su skupe, složene, nisu *eco friendly* i zahtijevaju više vremena za dobivanje rezultata. Al-Harbijevu istraživanje je pokazalo da CPE na temelju grafena ili višezidnih ugljikovih nanotubula (MWCNT) daje rezultate sukladne dosadašnjim metodama<sup>33</sup>. Također, pokazalo se da su MWCNT elektrode selektivnije, preciznije i dugotrajnije od grafenovih<sup>33</sup>.

Srebro je plemeniti metal koji se ne koristi samo u draguljarstvu, već i u industriji fotografije, elektronike, stomatologiji itd. Velike količine srebra u vodama su toksične kako za biljke i životinje, tako i za ljude. Stoga je bitno otkrivati što manje koncentracije srebra u vodama da se na vrijeme može spriječiti i najmanje onečišćenje. Difenilacetilenom, tioninom i grafenskim nanoslojevima modificirane CPE u odnosu na nemodificirane CPE su značajno selektivnije, osjetljivije i imaju niži prag detekcije srebra<sup>34</sup>.

## 2. RASPRAVA

Za određivanje biološki aktivnih tvari koriste se uglavnom kromatografija, spektroskopija, voltmetrija, fluorimetrija, fluorescencija X- zrakama i neke druge metode koje su sofisticirane, skupe te se na rezultate čeka relativno dugo. Mnogi znanstvenici su nastojali pronaći jednostavniju i bržu tehniku za određivanje biološki aktivnih tvari. Potencijometrija s elektrodama na bazi ugljikove paste ili grafena, odnosno nanočestica ugljika, se pokazala kao jedna od boljih metoda određivanja, a njena jednostavnost i niska cijena kao i niska granica detekcije te brzina dobivanja rezultata mjerenja omogućuju njenu široku primjenu u određivanju biološki aktivnih spojeva u raznim uzorcima. Rezultati dobiveni mjerenjima s elektrodama na bazi ugljikove paste su sukladni, ponekad i precizniji od rezultata dobivenih konvencionalnim metodama. Primjerice, potencijometrija na bazi CPE detektira lijek rifampicin već pri  $2,3 \times 10^{-8}$  mol/L, dok ga tekuća kromatografija detektira pri  $2,9 \times 10^{-6}$  mol/L, a fluorescencija pri  $3,0 \times 10^{-7}$  mol/L.

Također, modificirane elektrode su se pokazale selektivnijima i osjetljivijima od nemodificiranih elektroda na bazi ugljikove paste.

Iz tog razloga potencijometrija na bazi ugljikove paste se u praksi koristi u kulometriji, voltmetriji, amperometriji i potencijometriji, za elektrokatalitičko određivanje aktivnih spojeva u farmaceutskim ispitivanjima, štetnih metala u uzorcima vode, kao biosenzor glukoze, za mjerenje tumorskih markera i kolesterola u krvi, detekciju pojedinih mikroorganizama...

CPE imaju nekoliko prednosti naspram ostalih materijala koji se koriste za izradu elektroda: niska cijena, jednostavna izrada, nizak otpor, beznačajno mali utjecaj struje, raspon mjerenja potencijala je širok, lako se miješaju s drugim elementima i tako postaju visoko selektivne. Najveća mana koja ograničava uporabu ovih elektroda u praktičnoj analizi jest različitost svojstava ugljika od jedne do druge pripreve. Zbog tog razloga svaka se elektroda mora kalibrirati posebno, što predstavlja znatan teret proizvođačima<sup>12</sup>.

### 3. ZAKLJUČAK

Zbog svoje jednostavnosti i mogućnosti mjerenja u širokom koncentracijskom području, potenciometrija ima brojne prednosti u određivanju prisutnosti i mjerenju koncentracija mnogobrojnih spojeva u raznim uzorcima.

Svojstva i karakteristike ugljika i ugljikove paste te grafena, odnosno nanočestica ugljika, omogućuju njihovu primjenu u izradi ionskih senzora za određivanje mnogobrojnih biološki aktivnih spojeva.

Potenciometrija na bazi ugljikove paste je jeftinija, brža, selektivnija i jednostavnija od konvencionalnih metoda koje se koriste za određivanje biološki aktivnih spojeva. Iz tog razloga smatramo da će se u budućnosti sve više koristiti u elektrokemiji.

Modificirane elektrode su se pokazale selektivnijima i osjetljivijima od nemodificiranih elektroda na bazi ugljikove paste.

Nedostatak ovih elektroda leži u različitosti svojstava ugljika od jedne do druge pripreve te se svaka elektroda mora kalibrirati posebno, što predstavlja znatan teret proizvođačima.

#### 4. LITERATURA

1. <https://www.chemicool.com/definition/potentiometry.html> (30.6.2020.)
2. <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=potenciometrija> (30.6.2020.)
3. *J.D. Kruse-Jarres*, Ion-selective potentiometry in clinical chemistry. A review, *Medical Progress Technology*, **13** (1988) 107-130.
4. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=referentna+elektroda> (30.6.2020.)
5. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\\_Chemistry/Map%3A\\_Chemistry\\_-\\_The\\_Central\\_Science\\_\(Brown\\_et\\_al.\)/20%3A\\_Electrochemistry/20.4%3A\\_Cell\\_Potential\\_Under\\_Standard\\_Conditions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_-_The_Central_Science_(Brown_et_al.)/20%3A_Electrochemistry/20.4%3A_Cell_Potential_Under_Standard_Conditions) (30.6.2020.)
6. *A. Prkić*, Razvoj spektrofotometrijskih i potenciometrijskih metoda za određivanje tiola, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2013.
7. <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=elektroda+prvog+reda> (15.7.2020.)
8. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=srebro%2Fsrebrov+klorid+elektroda> (15.7.2020.)
9. *S. Aljić, M. Begović, N. Džanić i B. Smajlović*, Potenciometrija, Seminarski rad, JU Univerzitet u Tuzli, Prirodno – matematički fakultet, Tuzla, (2013.), str. 1-5, doi: <https://www.scribd.com/doc/188301787/Seminarski-Rad-Potenciometrija>
10. [https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski\\_senzori.html](https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html) (30.6.2020.)
11. *M. Buzuk*, Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju, disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010. ; web izvor: [https://bib.irb.hr/datoteka/480945.diertacija\\_zajedno.pdf](https://bib.irb.hr/datoteka/480945.diertacija_zajedno.pdf) (28.07.2020.)
12. *I. Piljac*, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode. MediaPrint, Zagreb, 2010.
13. *D. Skoog, D. M. West, J. F. Holler*, Osnove analitičke kemije. Vol. 1, Školska knjiga, Zagreb, 1999, str. 382-419.
14. *N. Bojorge, E. Alhadef*, Graphite-Composites Alternatives for Electrochemical Biosensor. Vol. 1, InTech, Rijeka, 2011, str.598
15. *I. Švancara, K. Kalcher, A. Walcarius, K. Vytras*, Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes. Vol. 1, CRC Press, Boca Raton, 2012, str. 11-74.
16. <https://www.azosensors.com/article.aspx?ArticleID=407> (20.7.2020.)
17. *R. Hernández, C. Vallés, A. M. Benito, W. K. Maser, F. X. Rius, J. Riu*, Graphene-based potentiometric biosensor for the immediate detection of living bacteria, *Biosensors and Bioelectronics*. **54** (2014) 553–557.

18. A. Nezamzadeh Ejhieha, N. Masoudipoura, Application of a new potentiometric method for determination of phosphate based on a surfactant-modified zeolite carbon-paste electrode (SMZ-CPE), *Analytica Chimica Acta*, **658** (2010) 68–74.
19. A. Nezamzadeh-Ejhieh, Z. Nematollahi, Surfactant modified zeolite carbon paste electrode (SMZ-CPE) as a nitrate selective electrode, *Electrochimica Acta*, **56** (2011) 8334–8341.
20. A. Nezamzadeh-Ejhieh, A. Esmaeilian, Application of surfactant modified zeolite carbon paste electrode (SMZ-CPE) towards potentiometric determination of sulfate, *Microporous and Mesoporous Materials*, **147** (2012) 302–309.
21. M. N. Abbas, G. A. E. Mostafa, New triiodomercurate-modified carbon paste electrode for the potentiometric determination of mercury, *Analytica Chimica Acta*, **478** (2003) 329–335.
22. E. Khaleda, I. A. El-Sabbagh, N.G. El-Kholyb, E.Y. Abdel Ghannib, Novel PVC-membrane electrode for flow injection potentiometric determination of Biperiden in pharmaceutical preparations, *Talanta*. 87 (2011) 40–45.
23. H. M. Abu Shawisha, M. Elhabiby, H. S. Abu Aziz, S. M. Saadeh, A. Tbazada, Determination of Trihexyphenidyl hydrochloride drug in tablets and urine using a potentiometric carbon paste electrode, *Sensors and Actuators B*, **235** (2016) 18–26.
24. M. Rouhani, A. Soleymannpour, A new selective carbon paste electrode for potentiometric analysis of olanzapine, *Measurement*, **140** (2019) 472–478.
25. A. M. El-Kosasy, M. H. Abdel Rahman, S. H. Abdelaal, Graphene nanoplatelets in potentiometry: A nanocomposite carbon paste and PVC based membrane sensors for analysis of Vilazodone HCl in plasma and milk samples, *Talanta*, **193** (2019) 9–14.
26. H. M. Abu Shawish, K. I. Abed Almonem, S. M. Saadeh, W. S. Al-lham, Determination of haloperidol drug in ampoules and in urine samples using a potentiometric modified carbon paste electrode, *Measurement*, **78** (2016) 180–186.
27. N. A. Abdallah and H. F. Ibrahim, Potentiometric sensor of graphene oxide decorated with silver nanoparticles/molecularly imprinted polymer for determination of gabapentin, *Carbon Letters*, **27** (2018) 50-63.
28. S. B. Hočevár, B. Ogorevc, Preparation and characterization of carbon paste micro-electrode based on carbon nano-particles, *Talanta*, **74** (2007) 405–411.
29. Y. M. Issa, F. M. Abou Attia, O. E. Sherif, A. S. Abo Dena, Potentiometric and surface topography studies of new carbon-paste sensors for determination of thiamine in Egyptian multivitamin ampoules, *Arabian Journal of Chemistry*, **10** (2017) 751–760.



30. A. Dehnavi, A. Soleymanpour, New chemically modified carbon paste sensor for nanomolar concentration measurement of rifampicin in biological and pharmaceutical media, *Materials Science & Engineering*, **94** (2019) 403–409.
31. S. F. Rassi, Chemically modified carbon paste ion-selective electrodes for determination of atorvastatin calcium in pharmaceutical preparations, *Analytical Chemistry Research*, **12** (2017) 65-73.
32. A. F. Khorshid, New analysis of clopidogrel bisulfate in plavix tablet and human biological fluids utilizing chemically modified carbon paste sensor, *Arabian Journal of Chemistry*, **12** (2019) 1740–1750.
33. E. A. Al-Harbi, M. H. Abdelrahman and A. M. El-Kosasy, Ecofriendly Long Life Nanocomposite Sensors for Determination of Carbachol in Presence of Choline: Application in Ophthalmic Solutions and Biological Fluids, *Sensors*, **19** (2019) 2357.
34. A. Afkhami, A. Shirzadmehr, T. Madrakian, H. Bagheri, New nano-composite potentiometric sensor composed of graphene nanosheets/thionine/molecular wire for nanomolar detection of silver ion in various real samples, *Talanta*, **131** (2015) 548–555.