

# Karakterizacija novog potenciometrijskog senzora za određivanje prometazina

---

**Budeš, Ana-Marija**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:477025>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-02**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija; smjer: nastavnički

Ana-Marija Budeš

**Karakterizacija novog potenciometrijskog senzora za  
određivanje prometazina**

Diplomski rad

Osijek, 2023.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija; smjer: nastavnički

Ana-Marija Budeš

**Karakterizacija novog potenciometrijskog senzora za  
određivanje prometazina**

Diplomski rad

Mentorica: Izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredna voditeljica: Doc. dr. sc. Mateja Budetić

Osijek, 2023.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija; smjer: nastavnički

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

## KARAKTERIZACIJA NOVOG POTENCIOMETRIJSKOG SENZORA ZA ODREĐIVANJE PROMETAZINA

Ana-Marija Budeš

**Rad je izrađen na:** Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

**Mentorica:** Izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić

**Neposredna voditeljica:** Doc. dr. sc. Mateja Budetić

### Sažetak

Prometazin hidroklorid (PM) je derivat fenotiazina sa snažnim antihistaminskim i sedativno-hipnotičkim učinkom. Također ima antiemetičko, antikolinergičko i lokalno anestetičko djelovanje. Prekomjerna upotreba lijeka može uzrokovati ozbiljne nuspojave kao što su gubitak koordinacije, pospanost, nesvjestica, proširene zjenice, teško disanje itd. Stoga je određivanje PM u farmaceutskim pripravcima i biološkim uzorcima iznimno značajan predmet znanstvenih istraživanja. Cilj ovog rada je karakterizacija novorazvijenog senzora s tekućom membranom za potenciometrijsko određivanje PM. Za pripravu tekuće membrane senzora, PM-tetrafenilboratni (PM-TPB) kompleks korišten je kao senzorski materijal. Tekuća membrana novorazvijenog PM-TPB senzora sadržava: 1 % senzorskog materijala, 33 % poli(vinil-klorida) (PVC) i 66 % *o*-nitrofenil oktil etera kao plastifikatora. Razvijeni senzor ima nagib kalibracijske krivulje od 56,2 mV/dekada aktiviteta, nisku granicu detekcije od  $1,25 \cdot 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup> u širokom mjernom području od  $6,17 \cdot 10^{-7}$  do  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>. Tijek signala novorazvijenog PM-TPB senzora iznosio je -2,5 mV/h. Senzor se može koristiti u pH rasponu od 2 do 8, u razdoblju od oko 4 tjedna i ima brzo vrijeme odziva od oko 10 s. Potenciometrijski koeficijenti selektivnosti izračunati metodom stalne koncentracije smetajuće tvari (interferenta) pokazuju da senzor ima dobru selektivnost.

**Diplomski rad obuhvaća:** 47 stranica, 9 slika, 4 tablice, 33 literaturna navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** prometazin hidroklorid / potenciometrijski senzor / ion-selektivna elektroda / tekuća membrana / direktna potenciometrija

**Rad prihvaćen:**

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. doc. dr. sc. Mateja Budetić, predsjednica povjerenstva i neposredna voditeljica
2. izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić, mentorica i članica
3. izv. prof. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić, članica
4. doc. dr. sc. Marija Jozanović, zamjena člana

**Rad je pohranjen:** u Knjižnici Odjela za kemiju, Franje Kuhača 20, Osijek

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Department of Chemistry

Graduate University Study of Chemistry; Educational programme

Scientific Area: Natural Sciences

Scientific Field: Chemistry

## CHARACTERIZATION OF THE NEW POTENTIOMETRIC SENSOR FOR DETERMINATION OF PROMETHAZINE

Ana-Marija Budeš

**Thesis completed at:** Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

**Supervisor:** Mirela Samardžić, PhD, associate prof.

**Assistant supervisor:** Mateja Budetić, PhD, assistant prof.

### Abstract

Promethazine hydrochloride (PM) is a phenothiazine derivative with potent antihistaminic and sedative-hypnotic effects. It also has antiemetic, anticholinergic effects and local anaesthetic actions. The excessive use of drug may cause serious side effects such as loss of coordination, severe drowsiness, fainting, dilated pupils, weak breathing etc. Thus, the determination of drug is subject of great scientific importance especially in pharmaceutical and biological samples. The aim of this work is the characterization of the new liquid membrane sensor for potentiometric determination of PM. For the preparation of the sensor liquid membrane, PM-tetraphenylborate (PM-TPB) complex was used as sensing material. The liquid membrane of the new PM-TPB sensor contained: 1% of sensing material, 33% of polyvinyl chloride (PVC) and 66% of *o*-nitrophenyl octyl ether as a plasticizer. The developed sensor has a slope of 56.2 mV/decade of activity, a low detection limit of  $1.25 \cdot 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup> in wide measurement range from  $6.17 \cdot 10^{-7}$  to  $5.0 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>. Signal drift of the new PM-TPB sensor was -2,5 mV/h. The sensor can be used in a pH range of 2 – 8, for a period of approximately 4 weeks and has fast response time of approximately 10 s. The potentiometric selectivity coefficients calculated using fixed interference method indicates that the sensor has good selectivity.

**Thesis includes:** 47 pages, 9 figures, 4 tables, 33 references

**Original in:** Croatian language

**Keywords:** promethazine hydrochloride / potentiometric sensor / ion-selective electrode / liquid membrane / direct potentiometry

**Thesis accepted:**

**Reviewers:**

1. Mateja Budetić, PhD, assist. prof., chair
2. Mirela Samardžić, PhD, assoc. prof., supervisor and member
3. Elvira Kovač-Andrić, PhD, assoc. prof., member
4. Marija Jozanović, PhD, assist. prof., alternate member

**Thesis deposited:** at the Library of Department of Chemistry, Franje Kuhača 20, 31 000 Osijek

# SADRŽAJ

1.	UVOD.....	1
2.	TEORIJSKI DIO.....	2
2.1.	PROMETAZIN HIDROKLORID, PM .....	2
2.2.	SENZORI.....	4
2.2.1.	ELEKTROKEMIJSKI SENZORI .....	5
2.3.	POTENCIOMETRIJSKI SENZORI.....	6
2.3.1.	ION-SELEKTIVNE ELEKTRODE .....	8
2.4.	OSOBINE POTENCIOMETRIJSKIH SENZORA .....	10
2.4.1.	SELEKTIVNOST .....	10
2.4.2.	MJERNO PODRUČJE I GRANICA DETEKCIJE .....	13
2.4.3.	DINAMIČKI ODZIV .....	15
2.4.4.	UTJECAJ pH .....	16
2.4.5.	RADNI VIJEK .....	16
3.	EKSPERIMENTALNI DIO .....	17
3.1.	PRIPREMA SENZORA .....	17
3.2.	REAGENSI I MATERIJALI .....	19
3.3.	APARATURA .....	19
3.4.	POSTUPAK MJERENJA .....	21
4.	REZULTATI I RASPRAVA .....	22
4.1.	ODZIVNE KARAKTERISTIKE .....	22
4.2.	DINAMIČKI ODZIV .....	24
4.3.	UTJECAJ pH NA ODZIVNE KARAKTERISTIKE PM-TPB SENZORA.....	26
4.4.	SELEKTIVNOST .....	27
4.5.	TIJEK SIGNALA I RADNI VIJEK SENZORA .....	28
5.	METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE.....	30
5.1.	PRIPREMA ZA NASTAVNI SAT .....	30
5.2.	STRUKTURA NASTAVNOG SATA .....	32
5.3.	PLAN UČENIČKOG ZAPISA.....	34
5.4.	RADNI LISTIĆI.....	35
5.4.1.	RADNI LISTIĆ 1. – EMPIRIJSKA I MOLEKULSKA FORMULA .....	35
5.4.2.	RADNI LISTIĆ 2. – POKUSI .....	36
5.4.3.	RADNI LISTIĆ 3. – PITANJA ZA PONAVLJANJE I DOMAĆU ZADAĆU .....	39



5.4.4.	OČEKIVANI ODGOVORI NA RADNI LISTIĆ 1. NA POČETKU SATA.....	40
5.4.5.	OČEKIVANI ODGOVORI NA RADNI LISTIĆ 2. – POKUSI.....	41
5.4.6.	OČEKIVANI ODGOVORI NA RADNI LISTIĆ 3. – PITANJA ZA PONAVLJANJE I DOMAĆA ZADAĆA .....	42
6.	ZAKLJUČAK.....	44
7.	LITERATURA .....	45

# 1. UVOD

Prometazin hidroklorid (PM) je derivat fenotiazina koji je općenito poznat kao neuroleptik. Najčešće se koristi kao lokalni anestetik, antiemetik, antihistaminik i sedativ. Prekomjerna upotreba lijeka može uzrokovati ozbiljne nuspojave kao što su gubitak koordinacije, pospanost, nesvjestica, proširene zjenice, teško disanje itd. Stoga je određivanje PM u farmaceutskim pripravcima i biološkim uzorcima iznimno značajan predmet znanstvenih istraživanja [1, 2].

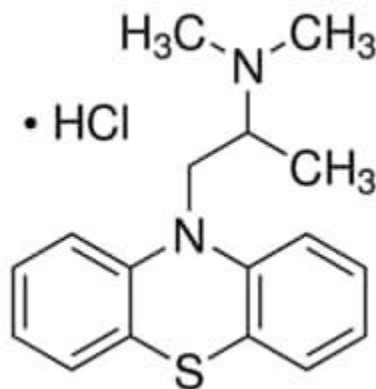
Mnoge analitičke metode kao što su kapilarna elektroforeza, kemiluminiscencija, spektrofotometrija, tekućinska kromatografija visoke učinkovitosti (engl. *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) i voltometrija korištene su za kvantitativno određivanje PM u čistim otopinama i/ili farmaceutskim pripravcima. Međutim, većina ovih metoda je komplicirana, dugotrajna i zahtijeva skupu instrumentaciju koja nije dostupna većini analitičkih laboratorija. Stoga postoji potreba za jednostavnijim, cjenovno prihvatljivijim i bržim alternativnim analitičkim metodama za određivanje PM. Potencimetrija je jedna od najjednostavnijih instrumentalnih metoda koja ima važnu ulogu u farmaceutskoj analizi zbog svoje jednostavnosti, brzine i točnosti. Potencimetrijski membranski senzori također imaju velik potencijal minijaturizacije te, zbog jednostavnih i cjenovno prihvatljivih tehnika izrade, jednostavnog rukovanja i prenosivosti, omogućuju izvođenje biomedicinskih, ekoloških i industrijskih analiza daleko od laboratorija.

Cilj ovog diplomskog rada je karakterizacija novorazvijenog senzora za potencimetrijsko određivanje PM. U svrhu karakterizacije novorazvijenog senzora, ispitane su odzivne karakteristike senzora, dinamički odziv, utjecaj pH na odzivne karakteristike senzora, stabilnost odziva i selektivnost senzora.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. PROMETAZIN HIDROKLORID, PM

PM (Slika 1.) je racemični spoj. Molekulska formula mu je  $C_{17}H_{21}ClN_2S$ , a njegova molekulska masa iznosi 320,88 g/mol. PM je derivat fenotiazina, kemijski imenovan po IUPAC-u kao N,N-dimetil-1-fenotiazin-10-il propan-2-amin hidroklorid. Bijeli je do blijedožućkasti kristalni prah gorkog okusa i bez mirisa koji uslijed dugotrajnog izlaganja zraku polako oksidira, što uglavnom uzrokuje plavu boju. PM kao hidrokloridna sol dobro je topljiv u vodi ( $100 \text{ mg/cm}^3$ ) i djelomično topljiv u alkoholu i metilen kloridu. Tali se na  $228,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , uz raspad. Budući da podliježe toplinskoj i fotokemijskoj oksidaciji, potrebno ga je čuvati na suhom, hladnom i tamnom mjestu, zaštićenog od svjetlosti, topline i kisika koliko god je to moguće [3].



SLIKA 1. Struktura PM [4].

PM ima snažno antihistaminsko djelovanje, kompetitivno i reverzibilno antagonizira središnje i periferne učinke histamina posredovane histaminskim  $H_1$  receptorima u gastrointestinalnom traktu, maternici, velikim krvnim žilama i bronhijalnim mišićima. Koristi se kao antiemetik za sprječavanje bolesti kretanja. Učinak PM protiv povraćanja, mučnine pri kretanju i vrtoglavice povezan je sa središnjim antikolinergičkim djelovanjem na vestibularni

aparata, centra za povraćanje i medularne kemoreceptore okidačke zone srednjeg mozga. Zbog izrazitog djelovanja na središnji živčani sustav djeluje i kao hipnotik, sredstvo za smirenje i pojačivač anestetika, hipnotika, sedativa i analgetika. PM brzo prolazi krvno-moždanu barijeru i smatra se da su sedativni učinci antihistaminika posljedica blokade H<sub>1</sub> receptora u mozgu [5].

Nakon oralne primjene, PM se dobro apsorbira iz gastrointestinalnog trakta i s parenteralnih mjesta. Vršne koncentracije u plazmi postižu se 2 do 3 sata nakon primjene ovim putem, iako je sistemska bioraspodjeljivost niska nakon oralne primjene zbog metabolizma prvog prolaza kroz jetru. Opsežno se raspodjeljuje u tjelesnim tkivima. Čvrsto se veže za proteine plazme (76-93 %). PM prolazi krvno-moždanu barijeru i placentu te se izlučuje u majčino mlijeko. Metabolizira se u jetri, pretežno u prometazin sulfoksid i N-dezmetilprometazin. Polako se izlučuje putem urina i žuči, uglavnom u obliku prethodno navedenih dominantnih metabolita. Zabilježeno je poluvrijeme eliminacije od 5 do 14 sati, dok antihistaminsko djelovanje traje između 4 i 12 sati. Trajanje sedativnog učinka može varirati od 2 do 8 sati, ovisno o dozi i načinu primjene [5].

## 2.2. SENZORI

Senzor je uređaj kojim se detektira određeno mjerljivo svojstvo tvari i kvantificira vrijednost te fizikalne veličine. Fizikalni senzori su uređaji koji se koriste za mjerenje fizikalnih veličina kao što su masa, tlak, temperatura, udaljenost itd. Kemijski senzor je prema Međunarodnoj uniji za čistu i primijenjenu kemiju (engl. *International Union for Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) definiran kao uređaj koji pretvara kemijske podatke, u rasponu od koncentracije pojedinačne komponente uzorka do kompletne analize sastava, u analitički upotrebljiv signal [6].

Kemijski senzor sastoji se od dvije bitne funkcionalne jedinice: receptora i fizikalno-kemijskog pretvornika. Receptor ili element za prepoznavanje ključni je dio senzora i zadužen je za selektivno prepoznavanje analita i izbjegavanje interferenata. Biosenzori su kemijski senzori koji imaju receptor biološkog podrijetla (npr. DNA, antitijela i enzimi). Receptori mogu varirati od aktiviranih ili dopiranih površina do složenih (makro)molekula koje stvaraju vrlo specifične interakcije s analitom. Jedan od primarnih zahtjeva senzora je održavanje visokog stupnja selektivnosti za određeni analit u prisutnosti potencijalno interferirajućih kemijskih vrsta kako bi se izbjegli lažno pozitivni rezultati. Druga bitna komponenta senzora je pretvornik, koji je odgovoran za pretvaranje signala nastalog interakcijom između receptora i analita u analitički signal koji se lagano obrađuje [6, 7].

Aktivnost receptora prema analitu može se mjeriti na različite načine. Interakcijom analita i receptora nastaje kemijski signal koji se očituje kao npr. promjena temperature, emisija elektromagnetskog zračenja, promjena mase, pokretljivost iona itd. Prema tipu promjene, pretvornici se dijele u četiri skupine: elektrokemijski, optički, termički i piezoelektrični.

### 2.2.1. ELEKTROKEMIJSKI SENZORI

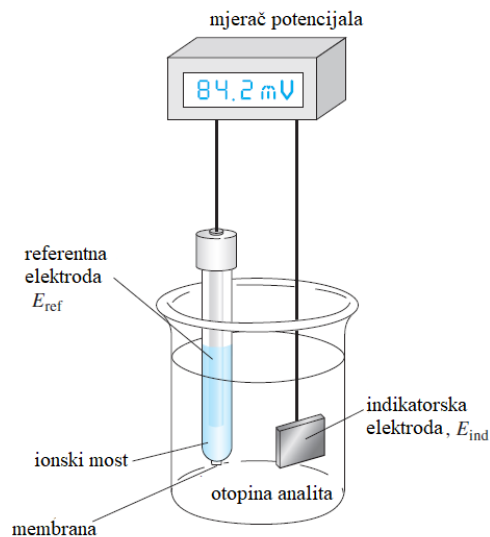
Elektrokemijski senzori su najveća i najrazvijenija grupa kemijskih senzora. Prednosti ovih senzora su jednostavnost izrade, cjenovno prihvatljiva oprema, visoka senzitivnost, kratko vrijeme odziva, mogućnost automatizacije i mogućnost minijaturizacije pri čemu se zadržava osjetljivost. Stoga se široko primjenjuju u kliničkim, industrijskim, ekološkim i poljoprivrednim analizama, a postoje i mnoge komercijalne inačice ovakvih senzora. Loše vezanje bioreceptora za elektrokemijski pretvornik, glavni je nedostatak ovih senzora jer utječe na smanjenje raspona odziva, selektivnost, osjetljivost i stabilnost elektrokemijskih biosenzora. Ovi senzori temelje se na elektrokemijskim vrstama koje se troše i/ili nastaju uslijed biološke i/ili kemijske interakcije receptora i analita [9, 10].

Ovisno o mjerenom elektrokemijskom parametru, dijele se na amperometrijske senzore (struja), konduktometrijske senzore (vodljivost) i potenciometrijske senzore (napon). Za potenciometrijske senzore, kao rezultat specifičnih interakcija senzora i analita, formira se lokalna Nernstova ravnoteža na sučelju senzora, pri čemu struja ne teče u sustavu, dajući informacije o koncentraciji analita. Amperometrijski senzori koriste napon postavljen između referentne i radne elektrode za pokretanje elektrokemijske oksidacije ili redukcije, mjereći rezultirajuću struju kao kvantitativni pokazatelj koncentracije analita. Kod konduktometrijskih senzora uslijed reakcije receptora i analita dolazi do potrošnje ili proizvodnje nabijenih čestica, odnosno promjene sastava otopine koja vodi promjeni vodljivosti otopine [11].

### 2.3. POTENCIOMETRIJSKI SENZORI

Potenciometrijski senzori su uređaji koji se temelje na spontanoj elektrokemijskoj reakciji na dodirnoj granici između ispitivane otopine i elementa za prepoznavanje, odnosno aktivne tvari senzora. Slobodna energija reakcije izravno se, potenciometrijskim pretvornikom, pretvara u razliku električnog potencijala. Upravo ta razlika potencijala predstavlja signal odziva potenciometrijskih senzora. Princip rada potenciometrijskih senzora zasniva se na mjerenju potencijala elektrokemijske ćelije pod termodinamičkim uvjetima bez izvora električne struje s potenciometrom ili voltmetrom visoke ulazne impedancije [12].

Indikatorska elektroda, referentna elektroda i uređaj za mjerenje potencijala čine sustav za potenciometrijska mjerenja (Slika 2.). Razlika potencijala nastaje uranjanjem obje elektrode u ispitivanu otopinu [13].



SLIKA 2. Sustav za potenciometrijska mjerenja [14].

Referentna elektroda tijekom provedbe mjerenja ima stalan potencijal neovisno o temperaturi, otopini u koju je uronjena i drugim čimbenicima. Prema tome se može zaključiti da na stalan potencijal referentne elektrode neće utjecati aktivitet bilo koje ionske vrste u otopini analita. Referentna elektroda služi kao standard u potenciometrijskim mjerenjima, odnosno

potencijal indikatorske elektrode izmjeren je u odnosu na potencijal referentne elektrode. Prilikom izrade referentne elektrode koriste se prikladni redoks sustavi, u kojima se lako reguliraju aktiviteti oba redoks oblika, te se na taj način postiže stabilan potencijal referentne elektrode. Osim poznatog i konstantnog potencijala, referentne elektrode trebaju biti robusne, jednostavne za izvođenje i pokazivati stalan potencijal u prisutnosti male struje. Univerzalna referentna elektroda je standardna vodikova elektroda (SVE), međutim najčešće se primjenjuje srebro/srebrov klorid elektroda koja je sekundarna referentna elektroda. Potencijali sekundarnih referentnih elektroda određeni su u odnosu na univerzalnu referentnu elektrodu [12, 15].

Potencijal indikatorske elektrode ovisi o promjenama aktiviteta iona u otopini analita. Indikatorske elektrode se prema načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini između ispitivane otopine i elektrode klasificiraju na: selektivne (membranske) i kovinske elektrode. Kod kovinskih elektroda uslijed redoks reakcije koja se odvija na elektrodi dolazi do razlike potencijala na dodirnoj površini kovinske elektrode i ispitivane otopine. Za razliku od kovinskih elektroda, potencijal selektivnih (membranskih) elektroda posljedica je promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona kroz međusloj ispitivane otopine i membrane. Selektivne (membranske) elektrode široko se primjenjuju u potenciometrijskim metodama analize, budući da potencijal ovih elektroda ovisi o aktivitetu samo jedne određene ionske vrste prisutne u ćeliji. Potencijal indikatorske elektrode opisuje se Nernstovom jednažbom (1) [12, 14]:

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_w}{a_m} \quad (1)$$

gdje je:  $E$  – elektrodni potencijal [V],  $E^{\circ}$  – standardni elektrodni potencijal [V],  $R$  – opća plinska konstanta, 8,314 J/Kmol,  $T$  – termodinamička temperatura [K],  $z$  – naboj iona,  $F$  – Faradayeva konstanta, 96 500 C/mol,  $a_w$  - aktivitet iona analita u vodenoj otopini [mol/dm<sup>3</sup>],  $a_m$  – aktivitet iona u membranskoj fazi [mol/dm<sup>3</sup>].

Metode kojima se izvode potenciometrijska mjerenja su direktna potenciometrija i potenciometrijska titracija. U ovome radu naglasak je na direktnim potenciometrijskim mjerenjima.



Direktna potenciometrija brza je i jednostavna metoda za određivanje aktiviteta iona u otopini analita. Princip direktne potenciometrijske metode usporedba je potencijala nastalog u potenciometrijskoj ćeliji koja sadrži indikatorsku elektrodu u standardnoj otopini i u ispitivanoj otopini. Potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetu ionske vrste za koju je ta elektroda selektivna. Nedestruktivnost je velika prednost ove metode, što znači da je analit očuvan te se kao takav može koristiti u daljnjim mjerenjima [12, 14]. Priprema serije otopina različitih poznatih koncentracija analita osnova je za izvedbu ove direktne metode. Potom se mjere potencijali tih pripremljenih otopina poznate koncentracije i kalibracijskim pravcem prikaže se ovisnost izmjerenih potencijala o aktivitetu analita. Potencijal određivane otopine analita nepoznate koncentracije izmjeri se u istim uvjetima kao i potencijali pripremljenih otopina poznate koncentracije. Aktivitet ili koncentracija ispitivane otopine određuje se pomoću jednadžbe kalibracijskog pravca [16]. Iako je ova metoda jednostavna, brza i prilagodljiva ne pronalazi svoju široku primjenu budući da na potencijal elektrode utječu drugi smetajući ioni čime je otežano točno određivanje aktiviteta ispitivanog iona analita [12].

### 2.3.1. ION-SELEKTIVNE ELEKTRODE

Ion-selektivne elektrode (ISE) najpoznatiji su potenciometrijski senzori. Idealna ISE je senzor čiji je potencijal proporcionalan logaritmu aktiviteta samo jedne, određene ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Za selektivno prepoznavanje iona analita zadužena je ion-selektivna membrana. Općenito, membrana je film, pločica ili sloj tekućeg, polutekućeg ili čvrstog materijala koji odvaja dvije tekuće faze. Ion-selektivne membrane klasificiraju se kao permselektivne membrane kod kojih promjena potencijala na dodirnoj površini membrana-ispitivana otopina nastaje uslijed kemijske reakcije određene ionske vrste iz ispitivane otopine s istom ionskom vrstom koja se nalazi unutar membranskog materijala, ili je nanesa na površinu inertne membrane ili otopljena u nekom otapalu. ISE se mogu klasificirati u tri kategorije na temelju vrste membrane: staklene elektrode, ISE s tekućom membranom i ISE s čvrstom membranom [12, 14]. Više od dvadesetak ISE komercijalno je dostupno od tvrtki, kao što su *Corning*, *Orion*, *Radiometer*, *Beckman* i *Hitachi*, i naširoko se koriste za analizu organskih iona i anionskih ili kationskih vrsta u različitim otpadnim vodama, u naftnoj industriji i u proizvodnom

procesu te praćenju lijekova, pri čemu se prati odziv membranskih elektroda posebno dizajniranih za tu svrhu [17-19].

ISE su korištene za identifikaciju širokog spektra lijekova u farmaceutskim formulacijama i proizvodnim procesima. Lijekovi i njihovi metaboliti mogu se kvantificirati u stvarnim tjelesnim tekućinama. Iako se ISE trenutno ne koriste često u farmaceutskoj kemiji, imaju potencijal za takav način primjene, što se vidi iz razvoja niza primjena ISE posljednjih godina [20-23]. Većina elektroda selektivnih za lijekove temelji se na ionskoj izmjeni i koristi prednost često visoke lipofilnosti lijekova i metabolita [24].

## 2.4. OSOBINE POTENCIOMETRIJSKIH SENZORA

### 2.4.1. SELEKTIVNOST

Selektivnost je jedno od najvažnijih obilježja ISE i definira se kao mogućnost određivanja analita u prisutnosti drugih ionskih vrsta. Opseg u kojem se uređaj može koristiti za određivanje iona analita u prisutnosti drugih iona određen je selektivnošću. Ion za koji je senzor dizajniran naziva se primarni ion, a svi ostali ioni nazivaju se interferirajućim ionima ili sekundarnim ionima. Selektivnost određuje komercijalnu važnost svakog senzora. Stupanj selektivnosti senzora za primarne ione (I) u odnosu na interferirajuće ione (J), izražava se potenciometrijskim koeficijentom selektivnosti,  $K_{I,J}^{pot}$ , koji pokazuje pri kojem aktivitetu ili koncentraciji primarnog iona je još uvijek moguće odrediti analit, odnosno primarni ion u prisutnosti drugih interferirajućih iona. Najčešće se izražava kao logaritam od  $K_{I,J}^{pot}$  [25].

Potenciometrijski koeficijent selektivnosti,  $K_{I,J}^{pot}$ , definiran je Nikolskii-Eisenmannovom jednadžbom (2):

$$E = E_I^\circ + \frac{RT}{z_I F} \ln(\alpha_I(I)) = E_I^\circ + \frac{RT}{z_I F} \ln(\alpha_I(IJ) + K_{I,J}^{pot} \alpha_J(IJ)^{z_I/z_J}) \quad (2)$$

gdje je:  $E_I^\circ$  – standardni elektrodni potencijal u otopini primarnog iona (I) [V],  $z_I$  – naboj primarnog iona (I),  $z_J$  – naboj interferirajućeg iona (J),  $\alpha_I(I)$  – aktivitet primarnog iona (I) u otopini primarnog iona (I) [mol/dm<sup>3</sup>],  $\alpha_I(IJ)$  – aktivitet primarnog iona (I) u miješanom uzorku (IJ) [mol/dm<sup>3</sup>],  $\alpha_J(IJ)$  – aktivitet interferirajućeg iona (J) u miješanom uzorku (IJ) [mol/dm<sup>3</sup>],  $K_{I,J}^{pot}$  – potenciometrijski koeficijent selektivnosti za interferirajući ion (J) u odnosu prema primarnom ionu (I).

Ako je  $K_{I,J}^{pot}$  veći od 1, ISE je selektivnija za interferirajuće ione u odnosu na primarne ione, u tom slučaju interferirajući ion uzrokuje značajne interferencije. U većini slučajeva  $K_{I,J}^{pot}$  je manji od 1, što znači da su takve ISE selektivnije za primarne ione u odnosu na interferirajuće ione. Vrijednost  $K_{I,J}^{pot} = 1$  označava jednak odziv za primarni i interferirajući ion. Vrijednosti koje

pokazuju jednak odziv za ione I i J, ne ovise samo o  $z_I$  i  $z_J$ , već i o koncentraciji interferirajućih iona [25].

Zbroj koeficijenata selektivnosti ( $\sum_j K_{I,J}^{pot}$ ) koristi se ako u otopini postoji više od jednog interferirajućeg iona. U slučaju da dođe do interferencije uzrokovane interferirajućim ionom, potencijal za otopinu s određenim aktivitetom primarnog iona u mješovitom uzorku ( $\alpha_I(IJ)$ ) bit će veći nego što bi bio za isti aktivitet primarnog iona u otopini koja ne sadrži interferirajuće ione ( $\alpha_I(I)$ ). Što je manji koeficijent, to je bolja selektivnost elektrode. Ako je  $K_{I,J}^{pot}$  vrlo malen, aktivitet primarnog iona  $\alpha_I(IJ)$  u mješovitom uzorku se približava aktivitetu primarnog iona  $\alpha_I(I)$  u otopini bez interferirajućih iona, prema sljedećoj jednačbi (3):

$$\alpha_I(I) = \alpha_I(IJ) + K_{I,J}^{pot} \alpha_J(IJ) \quad (3)$$

to znači da nema interferencija. Ako se primijeti interferencija, niži aktivitet  $\alpha_I(IJ)$  miješanog uzorka dat će isti odziv kao aktivitet  $\alpha_I(I)$  otopine koja ne sadrži interferirajuće ione. Nikolskii-Eisenmanova jednačba korištena je za opisivanje odziva miješanih iona u otopini i vrlo je točan formalizam sve dok interferirajući ioni imaju isti naboj kao primarni ion. Za slučajeve gdje je  $z_I \neq z_J$  Nikolskii-Eisenmanova jednačba nije važeća u rasponu aktiviteta gdje primarni i interferirajući ion značajno doprinose potencijalu. Nikolskii-Eisenmanova jednačba će dati različite analitičke izraze ovisno o tome koji se ion tretira kao primarni ion, a koji je interferirajući ion. Izračunate vrijednosti elektrodnih potencijala,  $E_{IJ}$  i  $E_{JI}$ , neće biti jednake u takvim slučajevima i stoga Nikolskii-Eisenmanova jednačba može dovesti do značajnih pogrešaka kada se koristi za određivanje koeficijenata selektivnosti i opisivanje odziva miješanih iona različitih naboja u otopini. Nikolskii-Eisenmanova jednačba vrijedi samo u linearnim rasponima odziva krivulje, tj. u graničnim slučajevima kada je  $\alpha_I \ll K_{I,J}^{pot} \alpha_J^{z_I/z_J}$  i  $\alpha_I \gg K_{I,J}^{pot} \alpha_J^{z_I/z_J}$ . Unatoč ovom nedostatku Nikolskii-Eisenmanove jednačbe, potenciometrijski koeficijent selektivnosti još uvijek je najbolja moguća mjera za kvantificiranje interferencije jer odgovara selektivnosti ionske izmjene membrane i konstantna je za određenu elektrodu [25, 26].

Metode koje se koriste za određivanje potenciometrijskih koeficijenata selektivnosti su [26-28]:

1. Metoda odvojenih otopina (engl. *The Separate Solution Method*, SSM)

a) Metoda odvojenih otopina istih aktiviteta [SSM ( $a_I = a_J$ )]

b) Metoda odvojenih otopina istih potencijala [SSM ( $E_I = E_J$ )]

2. Metoda miješane otopine (engl. *The Mixed Solution Method*, MSM)

a) Metoda stalne interferencije (engl. *Fixed Interference Method*, FIM)

b) Metoda stalnog primarnog iona (engl. *Fixed Primary Ion Method*, FPM)

c) Metoda dviju otopina (engl. *Two Solution Method*, TSM)

d) Metoda usporednog potencijala (engl. *The Matched Potential Method*, MPM)

Među svim ovim metodama, metoda stalne koncentracije interferenta najpoznatija je i najjednostavnija metoda za izračunavanje vrijednosti koeficijenta selektivnosti.

#### 2.4.1.1. METODA STALNE INTERFERENCIJE

FIM se temelji na mjerenju potencijala elektrode u otopini konstantnog aktiviteta interferirajućeg iona, pri čemu se aktivitet primarnog iona, za koji je elektroda selektivna, mijenja u širokom rasponu kako bi se uočila odstupanja od Nernstovog ponašanja pri malim aktivitetima iona. Potom se koeficijent selektivnosti određuje grafički. Koeficijent selektivnosti dobiva se iz poprečnog presjeka linearnog dijela krivulje, čime je određena granica detekcije krivulje Nernstovog odziva elektrode kao funkcija aktiviteta primarnog iona  $a_I$  (LDL). Iz te vrijednosti potenciometrijski koeficijent selektivnosti računa se prema jednadžbi (4) [28]:

$$K_{I,J}^{pot} = \frac{a_I(LDL)}{(\alpha_J(BG))^{z_I/z_J}} \quad (4)$$

gdje je:  $a_I$  (LDL) – aktivitet primarnog iona (I) na donjoj granici detekcije (LDL) [mol/dm<sup>3</sup>],  $\alpha_J$  (BG) – konstantni aktivitet interferirajućeg iona (J) u pozadini (BG) [mol/dm<sup>3</sup>].

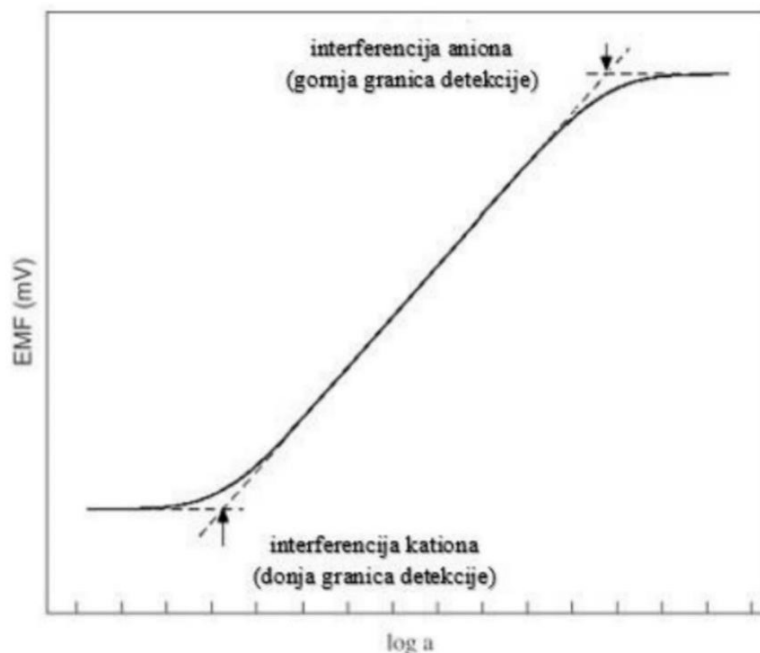
Tradicionalno, membrana se kondicionira u otopini koja sadrži relativno visoku koncentraciju primarnog iona kako bi se osiguralo stabilno i ponovljivo ponašanje elektrode. Međutim, ovaj postupak ne uzima u obzir činjenicu da odziv elektrode nema uvijek Nernstov nagib, što je slučaj ako se primarni ioni ne mogu u potpunosti zamijeniti s interferirajućim ionima. Važno je potvrditi Nernstov nagib odziva za svaki ion kako bi se izbjegla eksperimentalna pristranost. Metoda stalne interferencije uključuje kondicioniranje elektrode u otopinama interferirajućih iona umjesto u otopinama primarnih iona i mjerenje primarnih iona na kraju mjerenja. Budući da su primarni ioni poželjni, oni se lako zamjenjuju s interferirajućim ionima i membrana ponovno pokazuje Nernstov nagib. Na ovaj način se može dobiti Nernstov nagib odziva i za interferirajuće ione i za primarne ione [28].

#### 2.4.2. MJERNO PODRUČJE I GRANICA DETEKCIJE

Linearni raspon koncentracije je dio kalibracijske krivulje u kojem izmjerena razlika potencijala ne odstupa od linearnosti za više od  $\pm 2$  mV. Teorijska vrijednost Nernstovog odziva prema Nernstovoj jednadžbi iznosi: 59,16 mV/dekada aktiviteta pri 298 K za jednovalentni ion ili  $59,16/2 = 29,58$  mV/dekada aktiviteta za dvovalentni ion. Nagib između 50-60 mV/dekada aktiviteta je značajan. Pri vrlo velikim i vrlo malim aktivitetima primarnih iona postoje odstupanja od linearnosti [29].

Svaka ISE ima donju i gornju granicu detekcije, gdje odziv počinje odstupati od teorijskog nagiba i elektroda gubi osjetljivost za primarni ion. Prema preporukama IUPAC-a, granica detekcije ISE definirana je kao aktivitet primarnog iona u točki presjeka ekstrapoliranih linearnih područja kalibracijske krivulje. To je najniža koncentracija koja se može detektirati ovom metodom [29].

Donja i gornja granica detekcije mogu se procijeniti prema preporuci IUPAC-a kao što je prikazano na Slici 3. Eksperimentalno je za većinu ISE izmjerena granica detekcije reda veličine  $1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> [26].



SLIKA 3. Gornja i donja granica detekcije ISE prema preporuci IUPAC-a [26].

Mjerno područje ISE određeno je donjom i gornjom granicom kvantifikacije i grubo odgovara području u kojem elektroda ima linearan odziv.

Pri nižim koncentracijama, ion-selektivne membrane mogu početi istiskivati primarni ion iz membrane ionskom izmjenom s interferirajućim ionom istog naboja, što rezultira promjenama koncentracije membrane koje se očituju kao odstupanja od Nernstovog nagiba [29].

Ako se odstupanje od Nernstovog nagiba pri niskim koncentracijama može opisati ravnotežnom teorijom ionske izmjene, tada je donja granica detekcije određena aktivitetom interferirajućeg iona i koeficijentom selektivnosti prema jednadžbi (5):

$$\alpha_I(LDL) = K_{I,J}^{pot} (\alpha_J(BG))^{z_I/z_J} \quad (5).$$

Ova relacija može biti neuspješna za membrane izuzetno visoke selektivnosti u odsutnosti ionskog pufera u uzorku. To je uzrokovano lokalnim procesima otapanja, ponekad uzrokovanim nečistoćama, ili spontanom oslobađanjem primarnih iona iz membrane u otopinu uzorka. Ovaj drugi učinak obično potječe samo od djelomične ionske izmjene s interferirajućim ionom. Primarni ioni izbacuju se protudifuzijom iz unutarnje referentne otopine na stranu otopine uzorka, gdje se sada natječu s interferirajućim ionom, čime se ometa daljnja izmjena. Otopina koja vjerojatno ne

sadrži primarne ione uvijek će sadržavati zaostalu koncentraciju primarnog iona na dodirnoj površini između membrane i otopine uzorka, što može rezultirati pogoršanjem donje granice detekcije [30].

Za polimerne membranske elektrode opsežno je proučavan učinak protudifuzijskih tokova između primarnih i interferirajućih iona na granicu detekcije [30, 31]. Ako su oba ova iona jednovalentna, granica detekcije (napisana kao koncentracija iona) opisana je sljedećom jednadžbom (6):

$$c_I^{aq}(LDL) = \left( \frac{\delta^{aq} D^m}{\delta^m D^{aq}} c_R^m K_{I,J}^{pot} c_J \right)^{1/2} \quad (6)$$

gdje je:  $c_I^{aq}(LDL)$  - donja granica detekcije (LDL) za primarni ion (I) u vodenoj fazi [mol/dm<sup>3</sup>],  $\delta^{aq}$  – koeficijent debljine difuzijskog sloja u vodenoj fazi,  $\delta^m$  – koeficijent debljine difuzijskog sloja u membranskoj fazi,  $D^m$  – koeficijent difuzije iona u membranskoj fazi,  $D^{aq}$  – koeficijent difuzije iona u vodenoj fazi,  $c_R^m$  – molarna koncentracija ionskog izmjenjivača u membranskoj fazi [mol/dm<sup>3</sup>],  $c_J$  – molarna koncentracija interferirajućeg iona (J) [mol/dm<sup>3</sup>].

Odnos pretpostavlja da unutarnja strana membrane sadrži istu koncentraciju primarnih iona kao ionski izmjenjivač, stoga nije dopuštena koekstrakcija ili ionska izmjena s drugim ionima na toj strani. Ova jednadžba pokazuje da se za danu selektivnost granice detekcije mogu poboljšati smanjenjem pozadinske koncentracije elektrolita, razine ionskog izmjenjivača, povećanjem debljine membrane, korištenjem "tvrdih" membrana s manjom propusnošću gdje dolazi do sporije difuzije, i miješanjem uzorka kako bi se smanjila debljina difuzijskog sloja u vodenoj fazi [31].

#### 2.4.3. DINAMIČKI ODZIV

Dinamički odziv je važan faktor pri karakterizaciji ISE. Prema preporukama IUPAC-a, vrijeme odziva definirano je kao prosječno vrijeme senzora potrebno za postizanje 90 % konačne vrijednosti potencijala nakon nagle promjene koncentracije analita. Za ISE vrijeme odziva ovisi o koncentraciji kao i o stabilnosti spoja koji nastaje između iona, koji se određuje, i liganda, na dodirnoj površini membrane i ispitivane otopine. Stanje površine aktivnog sloja membrane, temperatura, brzina miješanja otopine, koncentracija analita i drugi čimbenici također utječu na



vrijeme odziva. Mjerenje se provodi naglom promjenom koncentracije analita u određenim vremenskim intervalima, a određeno je vremenom potrebnim da se potencijal stabilizira uslijed promjene koncentracije ispitivane otopine [32].

#### 2.4.4. UTJECAJ pH

U odzivu potenciometrijskih senzora vrlo važnu ulogu ima pH vrijednost. Može utjecati na stvaranje protoniranih i neprotoniranih vrsta iste tvari, a također utječe i na sposobnost kompleksiranja elektroaktivnih materijala. Stoga se posebno mora voditi računa o puferiranju otopina, jer mala razlika u pH može uzrokovati značajnu promjenu potencijala, a to će rezultirati greškom u mjerenju.

#### 2.4.5. RADNI VIJEK

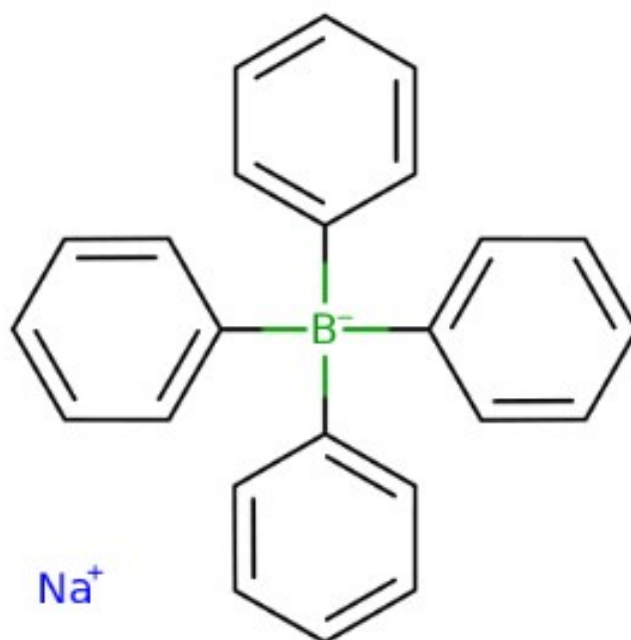
Radni vijek senzora odnosi se na vremensko razdoblje tijekom kojeg se senzor može koristiti za određivanje analita, a određen je stabilnošću senzorskog materijala. Nakon tog vremena, nagib i granica detekcije senzora počinju se smanjivati ili povećavati. Prosječni radni vijek za većinu prijavljenih ISE je u rasponu od 4 do 10 tjedana. Tijekom radnog vijeka elektrode, granica detekcije i nagib elektrode trebaju ostati gotovo nepromijenjeni.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. PRIPREMA SENZORA

PM (Sigma-Aldrich, SAD) i natrijev tetrafenilborat (NaTPB, Acros Organics, Belgija) (Slika 4.) korišteni su za pripremu novoga senzorskoga materijala ( $\text{PM}^+\text{TPB}^-$ ). PM (160,45 mg, 0,5 mmol) otopljen je u 50 cm<sup>3</sup> ultračiste vode, a zatim je tako pripravljena otopina PM pomiješana s otopinom TPB-a (171 mg, 0,5 mmol). Uslijed miješanja ekvimolarnih otopina dolazi do taloženja. Dobiveni bijeli talog je filtriran preko Buchnerovog lijevka i osušen pri sobnoj temperaturi.

Novopripremljeni senzorski materijal  $\text{PM}^+\text{TPB}^-$  (0,0018 g), tetrahidrofuran (THF, Fischer Scientific, Velika Britanija, 2 cm<sup>3</sup>), poli(vinil-klorid) (PVC, Fluka, Švicarska, 0,0600 g) i *o*-nitrofenil oktil eter (*o*-NPOE, Fluka, Švicarska, 115 μL) pomiješani su kako bi se pripremila tekuća membrana senzora, koja je potom izlivena u stakleni prsten koji je gumicom pričvršćen na staklenu podlogu. U Tablici 1. prikazan je sastav tekuće membrane senzora. Tekuća membrana senzora prekrivena je papirom i ostavljena na zraku oko 24 sata, kako bi isparilo otapalo. Membrana je zatim odvojena od stakla i pomoću „modlice“ izrezani su membranski diskovi koji se koriste za daljnju izvedbu elektrode s tekućom membranom. Tekuća membrana potom je ugrađena u tijelo komercijalne elektrode (Philips elektroda IS-561, Glasblaeserei Moeller, Zürich, Švicarska).



SLIKA 4. Struktura NaTPB-a [33].

TABLICA 1. Sastav tekuće membrane PM-TPB senzora.

Elektroaktivni materijal (PM-TPB)		Plastifikator		PVC	
[%; w/w]	Masa/g	[%; w/w]	Volumen/ $\mu$ L	[%; w/w]	Masa/g
1	0,0018	66; <i>o</i> -NPOE	115	33	0,0600

## 3.2. REAGENSI I MATERIJALI

Otapanjem 0,64176 g PM u 200 cm<sup>3</sup> ultračiste vode pripravljena je izvorna otopina PM koncentracije 1,0·10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>. Odgovarajućim razrjeđivanjem izvorne otopine PM, pripravljene su sve ostale radne otopine PM nižih koncentracija. Svaka odmjerna tikvica, u kojoj je pripravljena otopina PM, omotana je aluminijskom folijom kako bi otopina bila zaštićena od svjetlosti i skladištena u hladnjaku kada nije u upotrebi. Za pripremu svih otopina korištena je ultračista voda (vodljivosti 0,055 μS/cm). Selektivnost senzora ispitana je u otopinama 7 interferenata koncentracije 1,0·10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (Kemika, Hrvatska), CaCl<sub>2</sub> (Kemika, Hrvatska), ZnSO<sub>4</sub> (Kemika, Hrvatska), CuCl<sub>2</sub> (Merck, Njemačka), NaCl (Sigma-Aldrich, SAD), L(+)-askorbinska kiselina (GRAM-MOL, Hrvatska) i KCl (Kemika, Hrvatska).

## 3.3. APARATURA

Za pripremu tekuće membrane senzora i otopine PM korištena je ultrazvučna kupelj (BADELIN RK-100, Berlin, Njemačka). Mjerenja su provedena korištenjem automatskog univerzalnog titratora (794 Basic Titrino) s pripadajućom izmjenjivom jedinicom za doziranje (806 Exchange unit), magnetske miješalice (728 Titration Stirrer) i prijenosnog pH metra (826 mobile pH meter) (svi proizvodnje Metrohm, Herisau, Švicarska). Uređaji su kontrolirani programom Tiamo (Metrohm, Švicarska) i programom vlastite izrade. Direktna potenciometrijska mjerenja provedena su korištenjem aparature prikazane na Slici 5.



SLIKA 5. Aparatura za direktnu potenciometriju.

### 3.4. POSTUPAK MJERENJA

Sva su mjerenja izvedena na sobnoj temperaturi uz magnetsko miješanje i bez podešavanja pH i ionske jakosti, korištenjem komercijalne elektrode (Philips IS-561) u čije je tijelo ugrađena tekuća membrana koja u svom sastavu kao senzorski materijal ima ionofor PM-TPB, a otopina natrijeva klorida ( $c = 3,0 \text{ mol/dm}^3$ ) unutarnji je elektrolit indikatorske elektrode. Za izvođenje direktnih potenciometrijskih mjerenja, osim prethodno navedene indikatorske elektrode koja je novorazvijeni PM-TPB senzor, korištena je i referentna srebro/srebrov klorid elektroda (Metrohm, Švicarska), čiji je unutarnji elektrolit otopina kalijeva klorida ( $c = 3,0 \text{ mol/dm}^3$ ).

Kondicioniranje senzora u otopini PM ( $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ) tijekom 15 minuta i kratka kalibracija u koncentracijskom rasponu između  $5,0 \cdot 10^{-6}$  i  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  provodili su se svakodnevno prije mjerenja, kako bi se provjerila pouzdanost senzora. Mjerenja odzivnih karakteristika provedena su postupnim dodavanjem otopine PM ( $c = 1,0 \cdot 10^{-2}$  i  $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ) u destiliranu vodu ( $V = 20 \text{ cm}^3$ ) korištenjem programa vlastite izrade. Za mjerenje dinamičkog odziva, PM ( $c = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ,  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , i  $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ) postupno je dodavan, svakih 45 s, u destiliranu vodu ( $V = 50 \text{ cm}^3$ ). Pomak signala mjeren je u otopini PM ( $c = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ,  $V = 20 \text{ cm}^3$ ). Selektivnost senzora ispitana je metodom stalne interferencije [29], gdje je otopina PM ( $c = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ) postupno dodavana u otopine potencijalnih interferenata ( $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ,  $V = 20 \text{ cm}^3$ ). Utjecaj pH vrijednosti na odziv senzora ispitano je koristeći otopine NaOH i HCl ( $c = 1,0 \text{ mol/dm}^3$ ,  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$  i  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ) za podešavanje pH vrijednosti.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. ODZIVNE KARAKTERISTIKE

Novorazvijeni senzor je ISE s tekućom membranom. Njegova tekuća membrana, koja je odgovorna za odziv senzora, u svom sastavu ima 1 % senzorskog materijala, odnosno ionofora PM-TPB te 66 % *o*-NPOE-a kao plastifikatora i 33 % PVC-a. Senzorski membranski materijal PM-TPB pripremljen je prema jednadžbi (7):

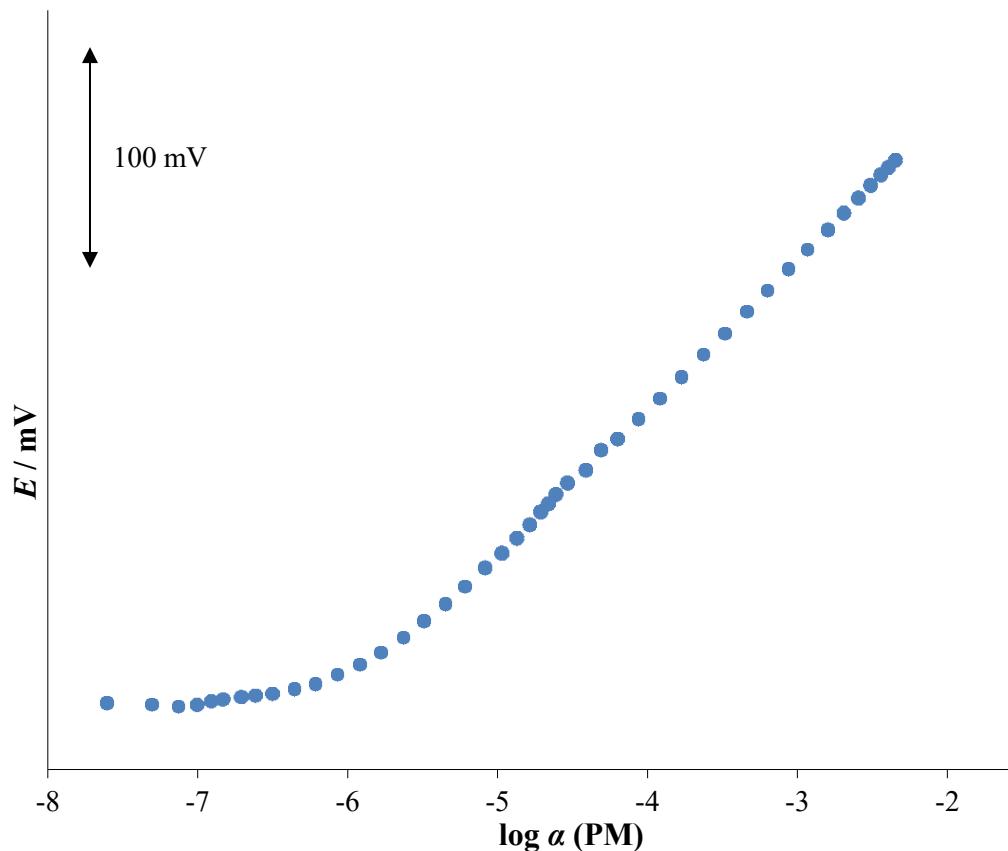


Senzor ima potenciometrijski odziv na PM prema Nernstovoj jednadžbi (8):

$$E = E^0 + S \cdot \log a_{\text{PM}^+} \quad (8)$$

gdje je:  $a_{\text{PM}^+}$  aktivitet kationa PM, a  $S$  – nagib kalibracijskog pravca. Nernstov nagib koji predstavlja teorijski nagib za kation PM iznosi 59,2 mV/dekada aktiviteta pri 25 °C. Novorazvijeni senzor omogućava određivanje PM direktnim potenciometrijskim mjerenjem.

Odzivne karakteristike novog PM-TPB senzora ispitane su u vodi u koncentracijskom rasponu od  $2,5 \cdot 10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup> do  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>. Otopina PM ( $c = 1 \cdot 10^{-2}$  i  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>) korištena je kao analit. Izmjereni odziv prikazan je na Slici 6. U tablici 2. prikazani su odgovarajući podaci i statistika dobivena linearnom regresijskom analizom.



SLIKA 6. Odziv novog PM-TPB senzora na PM.

TABLICA 2. Statistika odzivnih karakteristika novog PM-TPB senzora na PM<sup>a)</sup>.

Odzivne karakteristike	
Nagib [mV / dekada aktiviteta]	56,2 ± 1,3
Korelacijski koeficijent [R <sup>2</sup> ]	0,9967
Granica detekcije [mol/dm <sup>3</sup> ]	1,3·10 <sup>-7</sup>
Mjerno područje [mol/dm <sup>3</sup> ]	6,2·10 <sup>-7</sup> – 5,0·10 <sup>-3</sup>

a) prosjek 5 mjerenja ± interval pouzdanosti ( $p = 0.95$ )

Novorazvijeni PM-TPB senzor pokazao je nagib kalibracijske krivulje od 56,2 mV po dekadi aktiviteta, široko mjerno područje linearnog raspona koncentracija od  $6,17 \cdot 10^{-7}$  do  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> i nisku granicu detekcije od  $1,25 \cdot 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>.

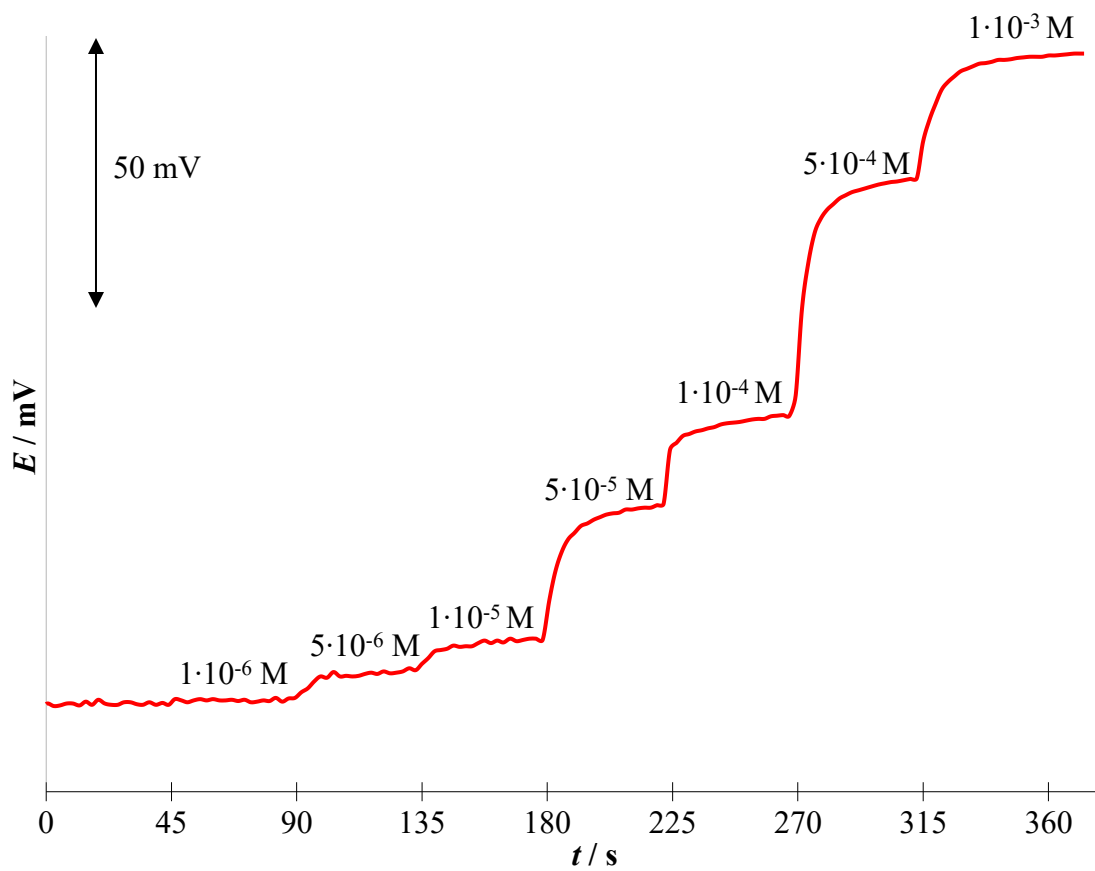


## 4.2. DINAMIČKI ODZIV

Dinamičko vrijeme odziva karakteristika je senzora koja je važna za određivanje PM. Nakon uranjanja senzora u otopinu analita potrebno je neko vrijeme kako bi se potencijal ustalio. Dinamički odziv predstavlja vrijeme potrebno za postizanje 90 % konačne vrijednosti potencijala nakon nagle promjene koncentracije PM-a. Mjerenje dinamičkog odziva provedeno je promjenom koncentracije PM (dodatkom određenog volumena otopine PM-a u 50 cm<sup>3</sup> ultračiste vode) svakih 45 s u rasponu koncentracija između 1·10<sup>-6</sup> i 1·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>. U tablici 3. prikazane su koncentracije i volumeni dodanog PM-a i koncentracije PM-a nakon dodatka. Rezultirajući odziv prikazan je na Slici 7. Može se vidjeti da novi senzor ima brz odziv, čije je prosječno vrijeme manje od 10 s.

TABLICA 3. Koncentracije ( $c_A$ ) i volumeni ( $V$ ) dodanog PM-a i koncentracije PM-a nakon dodatka ( $c_B$ ) pri mjerenju dinamičkog odziva PM-TPB senzora.

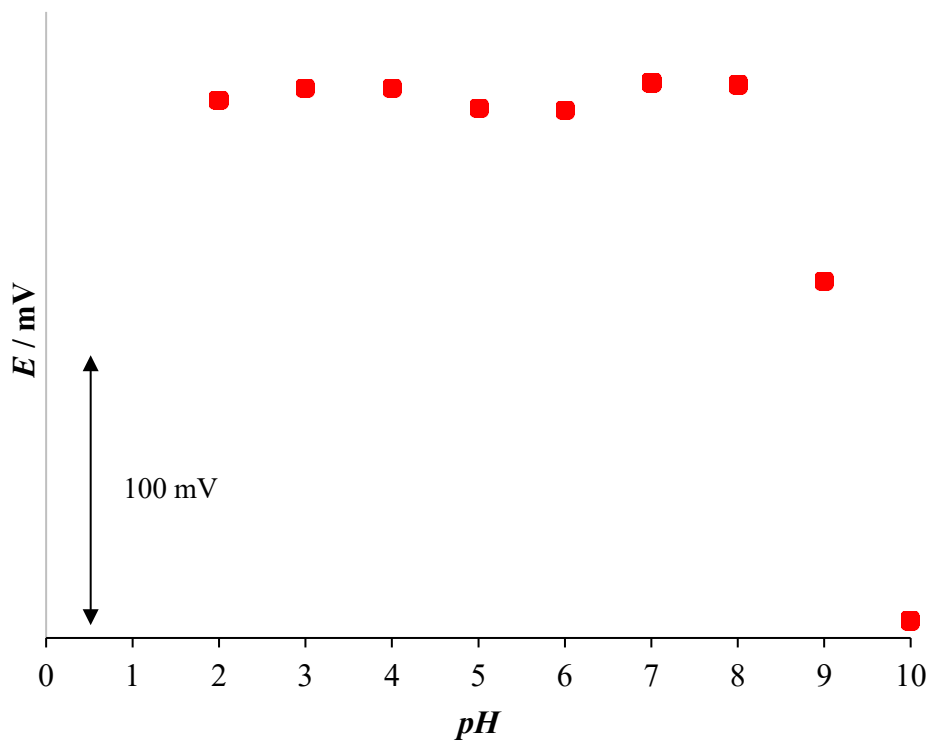
PM		
$c_A$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$V$ (mL)	$c_B$ (mol/dm <sup>3</sup> )
5·10 <sup>-4</sup>	0,050	1·10 <sup>-6</sup>
5·10 <sup>-3</sup>	0,040	5·10 <sup>-6</sup>
5·10 <sup>-3</sup>	0,050	1·10 <sup>-5</sup>
5·10 <sup>-2</sup>	0,040	5·10 <sup>-5</sup>
5·10 <sup>-2</sup>	0,050	1·10 <sup>-4</sup>
5·10 <sup>-2</sup>	0,406	5·10 <sup>-4</sup>
5·10 <sup>-2</sup>	0,517	1·10 <sup>-3</sup>



SLIKA 7. Dinamički odziv novorazvijenog PM-TPB senzora.

### 4.3. UTJECAJ pH NA ODZIVNE KARAKTERISTIKE PM-TPB SENZORA

PM je dobro topljiv u vodi. Utjecaj pH vrijednosti na potenciometrijski odziv novorazvijenog PM-TPB senzora ispitan je u rasponu pH od 2 do 10. U tu svrhu korištena je otopina PM ( $c = 4 \cdot 10^{-3}$  mol/L). Rezultati su prikazani na Slici 8.



SLIKA 8. Utjecaj pH vrijednosti na potenciometrijski odziv novorazvijenog PM-TPB senzora.

Može se uočiti da je potencijal senzora bio stabilan u pH rasponu između 2 i 8, što upućuje na primjenjivost ovog senzora u specifičnom pH području. Naglo smanjenje potencijala pri pH vrijednostima većim od 8 dogodilo se kao posljedica promjene ionskog oblika PM.

#### 4.4. SELEKTIVNOST

Selektivnost senzora jedno je od njegovih najvažnijih svojstava koje određuje njegovu primjenjivost za određivanje PM u realnim uzorcima. Može se procijeniti izračunavanjem  $K_{i,j}^{pot}$  koji pokazuju koliko puta koncentracija interferenta može biti veća od koncentracije PM bez promjene potencijala senzora izmjerenog za PM. Za ispitivanje selektivnosti korištena je metoda stalne koncentracije interferenta. Odziv senzora mjereno je u otopinama koje sadrže potencijalne interferente ( $c = 1,0 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>) u koje je postupno dodavana otopina PM ( $c = 4,0 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>). Potenciometrijski koeficijenti selektivnosti zatim su izračunati matematičkim prilagođavanjem Nikolskii-Eisenmanove jednadžbe (2) eksperimentalnim podacima pomoću *Solvera* (Microsoft Excel).

U tablici 4. prikazani su izračunati potenciometrijski koeficijenti selektivnosti potencijalnih interferenata koji se mogu očekivati u realnim uzorcima.

TABLICA 4. Potenciometrijski koeficijenti selektivnosti novorazvijenog PM-TPB senzora dobiveni metodom stalne koncentracije interferenta.

Interferent	$K_{ij}^{pot}$
Bakar	$6,81 \cdot 10^{-5}$
Kalcij	$7,19 \cdot 10^{-5}$
Cink	$2,40 \cdot 10^{-4}$
Kalij	$2,64 \cdot 10^{-4}$
Askorbinska kiselina	$1,23 \cdot 10^{-3}$
Natrij	$1,27 \cdot 10^{-3}$
Amonij	$2,18 \cdot 10^{-3}$

S obzirom da su sve vrijednosti  $K_{ij}^{pot}$  reda veličine  $10^{-3}$  ili manje, može se zaključiti da je novi PM-TPB senzor selektivan za PM, stoga bi se mogao primijeniti za određivanje PM u realnim uzorcima.

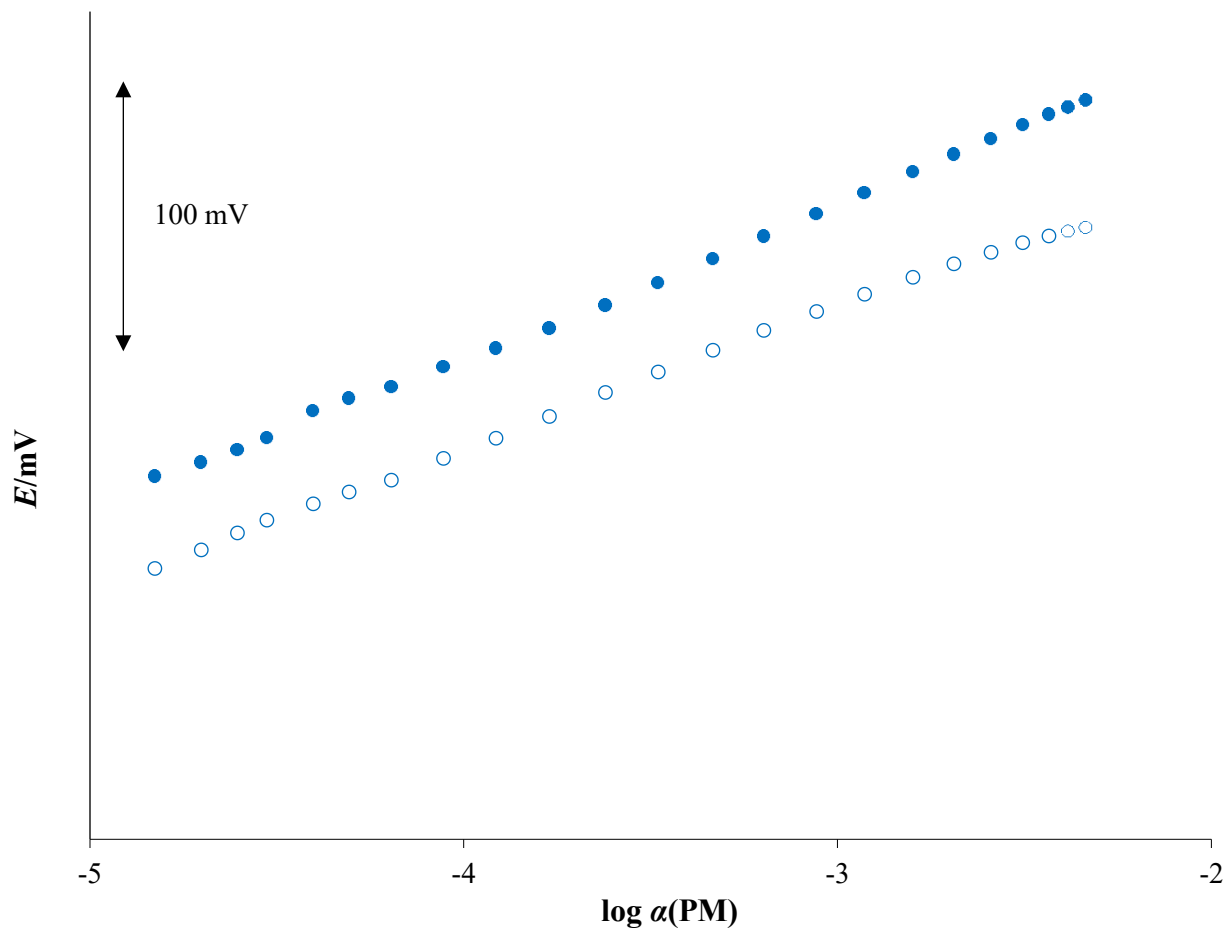
#### 4.5. TIJEK SIGNALA I RADNI VIJEK SENZORA

Stabilnost odziva senzora može se promatrati pomoću tijeka signala. Predstavlja promjenu potencijala senzora kao funkciju vremena. Tijek signala PM-TPB senzora mjeren je u otopini PM ( $c = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/ dm}^3$ ) tijekom pet sati. Na temelju izračuna dobivenog linearnom regresijskom analizom, može se opisati jednadžbom (9):

$$E \text{ (mV)} = -0,00136 \cdot t \text{ (s)} + 151,27 \quad (9).$$

Izračunati tijek signala novorazvijenog PM-TPB senzora iznosio je -2,5 mV/h.

Radni vijek senzora je vrijeme u kojem senzor ima stalne analitičke karakteristike i može se koristiti za točno određivanje analita. Kako bi se provjerila učinkovitost i odredio radni vijek novog PM-TPB senzora, svaki dan prije mjerenja provodila se kratka kalibracija u rasponu koncentracija između  $5 \cdot 10^{-6}$  i  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Uz svakodnevna mjerenja, radni vijek novog senzora je otprilike mjesec dana, bez značajnih odstupanja u karakteristikama senzora. Nakon otprilike mjesec dana nagib kalibracijske krivulje se smanjio za oko 10 % što se može vidjeti na Slici 9.



SLIKA 9. Odziv PM-TPB senzora na PM u vodi (● novorazvijeni senzor, ○ nakon otprilike mjesec dana uz svakodnevna mjerenja).

## 5. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE

### 5.1. PRIPREMA ZA NASTAVNI SAT

**Datum:** ...

**Razred:** 2. razred gimnazije

**Ime i prezime učitelja/nastavnika kemije:** Ana-Marija Budeš

**Tematska cjelina:** Uvod u organsku kemiju

**Nastavna jedinica:** Kvalitativna i kvantitativna analiza organskih spojeva

**Tip sata:** Obrada novog gradiva i ponavljanje

**Cilj:** Objasniti kvalitativnu i kvantitativnu analizu organskih spojeva

ISHODI IZ KURIKULUMA	ISHODI UČENJA I POUČAVANJA	RAZINA ISHODA (prema Crooksu, 1988):	PLANIRANI ZADACI / AKTIVNOSTI ZA PROVJERU USVOJENOSTI ISHODA UČENJA I POUČAVANJA	OSTVARENOST PLANIRANIH ZADATAKA / AKTIVNOSTI ZA PROVJERU USVOJENOSTI ISHODA UČENJA I POUČAVANJA
KEM SŠ D.2.2. Primjenjuje matematičke vještine	Definirati empirijsku i molekulska formulu.	R2, R3	Što je empirijska formula spoja?  Što je molekulska formula spoja?  Kemijском analizom utvrđeno je da spoj sadržava	

	Izračunati empirijsku i molekulsku formulu spoja.		92,3 % ugljika i 7,7 % vodika. Relativna molekulska masa spoja iznosi 78. Odredite empirijsku i molekulsku formulu spoja.	
KEM SŠ A.2.2. Primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za opisivanje sastava tvari	Razlikovati kvalitativnu i kvantitativnu analizu.  Navedi vrste atoma u organskim spojevima.	R1	Ako je analizom nekog organskog spoja utvrđeno samo da se on sastoji od ugljika, vodika i kisika, koja vrsta analize je provedena?  Koji elementi su najzastupljeniji u ljudskom organizmu?	
KEM SŠ D.2.1. Povezuje rezultate pokusa s konceptualnim spoznajama.	Opisati dokazivanje ugljika, vodika i sumpora.  Na temelju izvedenog pokusa navesti	R2, R3	Nakon pročitanih uputa za izvođenje pokusa, učenici objašnjavaju postupak dokazivanja ugljika, vodika, dušika i sumpora.  Učenici prema uputama izvode	



	elemente prisutne u organskom spoju.		određeni pokus i objašnjavaju dobivene rezultate.	
--	--------------------------------------	--	---	--

**Potrebna predznanja i vještine:** maseni udio, empirijska formula, molekulska formula

**Ključni pojmovi:** kvalitativna analiza, kvantitativna analiza

**Povezanost s nastavnim predmetima:** - Biologija

**Razrada postignuća (ishoda) i zadaci/aktivnosti za provjeru njihove usvojenosti**

## 5.2. STRUKTURA NASTAVNOG SATA

ETAPE NASTAVNOG SATA	AKTIVNOSTI UČITELJA/NASTAVNIKA	AKTIVNOSTI UČENIKA	SOCIOLOŠKI OBLICI RADA
Uvodni dio (10 min)	Rješavanjem radnog listića učenici će ponoviti osnovne pojmove neophodne za razumijevanje nastavne jedinice, odnosno empirijsku i molekulsku formulu.	Učenici prema uputama rješavaju radni listić za ponavljanje, a potom usmeno izlažu odgovore.	Individualni rad
Središnji dio (30 min)	Napisati na ploču naslov Kvalitativna i kvantitativna analiza organskih spojeva. Porazgovarati s učenicima o organskim spojevima i njihovom sastavu te primjeni u svakodnevnom životu. Objasniti pojmove kvalitativne i kvantitativne analize i napisati definicije na ploču.	Aktivno sudjelovanje u razgovoru.  Aktivno slušanje.  Pisanje zapisa s ploče u bilježnicu prema uputama nastavnice.	Frontalni, individualni rad  - razgovor  - pisanje

	<p>Podijeliti učenike u tri grupe (svaka grupa izvodi jedan pokus) i zadati im da pročitaju upute za izvođenje pokusa.</p> <p>Prozvati nasumično učenike koji objašnjavaju izvođenje pojedinog pokusa. Pojasniti postupke dokazivanja koji će se koristiti na nastavi i podijeliti materijale za rad. Odrediti koja grupa izvodi koji pokus dokazivanja i kontinuirano pratiti izvođenje pokusa.</p> <p>Nakon izvođenja pokusa, predstavnici pojedinačnih grupa izlaze na ploču i usmeno izlažu opažanja i zaključke.</p> <p>Nadopuniti informacijama koje su možda učenici izostavili. Ostali učenici zapisuju informacije drugih učenika.</p>	<p>Aktivno slušati koristeći pritom podijeljene upute za izvođenje pokusa.</p> <p>Izvesti pokus prema uputama.</p> <p>Zapisivati bilješke i opažanja.</p> <p>Izložiti svoja opažanja pred razredom, dok ostali učenici koji nisu izvodili taj pokus, opažanja bilježe na podijeljenim materijalima za izvođenje pokusa.</p> <p>Aktivno sudjelovanje u razgovoru.</p> <p>Aktivno slušanje.</p>	<p>Grupni rad</p> <p>-Izvođenje pokusa</p> <p>Frontalni, individualni rad</p> <p>- razgovor</p> <p>- pisanje</p>
Završni dio (5 min)	Ponoviti gradivo u paru uz pomoć radnog listića sa zadacima za provjeru ostvarenosti ishoda učenja i zadati domaću zadaću.	Aktivno sudjelovati u rješavanju zadataka.	Rad u paru

### 5.3. PLAN UČENIČKOG ZAPISA

#### **KVALITATIVNA I KVANTITATIVNA ANALIZA ORGANSKIH SPOJEVA**

##### KVALITATIVNI SASTAV ORGANSKIH SPOJEVA

Kvalitativna analiza → utvrđuje se prisutnost različitih sastojaka tvari, ponajprije kemijskih elemenata u uzorku neke tvari.

##### KVANTITATIVNI SASTAV ORGANSKIH SPOJEVA

Kvantitativna analiza → određuje u kojoj se količini ili međusobnom omjeru nalaze sastavni dijelovi u nekoj tvari.

1. korak: Izolacija čistog uzorka i određivanje empirijske formule organskoga spoja.
2. korak: Određivanje molekulske formule organskoga spoja.
3. korak: Određivanje strukturne formule organskoga spoja.

## 5.4. RADNI LISTIĆI

### 5.4.1. RADNI LISTIĆ 1. – EMPIRIJSKA I MOLEKULSKA FORMULA

1. Što je kemijska analiza ili kemijsko rastavljanje?

---

---

2. Što je empirijska formula spoja?

---

---

3. Što je molekulska formula spoja?

---

---

4. Kemijskom analizom utvrđeno je da spoj sadržava 92,3 % ugljika i 7,7 % vodika. Relativna molekulska masa spoja iznosi 78. Odredite empirijsku i molekulsku formulu spoja.

## 5.4.2. RADNI LISTIĆ 2. – POKUSI

### POKUS 1. DOKAZIVANJE UGLJIKA I VODIKA U ORGANSKOME SPOJU

Pribor i kemikalije: epruveta, epruveta od teško taljiva stakla, kapaljka, špatula, menzura, svinuta staklena cijev, probušeni gumeni čep, plamenik, žigice, željezni stalak, drvena hvataljka, etanol, bakrov(II) oksid,  $\text{CuO(s)}$ , bistra otopina kalcijeva hidroksida (vapnena voda),  $\text{Ca(OH)}_2(\text{aq})$ .

Opis postupka:

1. U epruvetu od teško taljiva stakla stavi se malo bakrova(II) oksida te se kapaljkom doda nekoliko kapi etanola.
2. U običnu epruvetu ulije se oko 3 mL bistre vapnene vode.
3. Epruveta od teško taljiva stakla, kroz koju je provučena svinuta staklena cijev, začepi se gumenim čepom i pričvrsti na željezni stalak. Epruvetu je potrebno ukositi.
4. Drugi, dulji kraj svinute staklene cijevi uroni se u epruvetu s bistrom vapnenom vodom. Koja se također pričvrsti na drugi željezni stalak.
5. Sadržaj epruvete od teško taljiva stakla zagrijava se blagim plamenom. Potrebno je pratiti promjene u obje epruvete.
6. Zagrijavanje se prekine kada je vidljiva promjena u epruveti s vapnenom vodom.

Oprez! Čim prestanete zagrijavati epruvetu, izvucite staklenu cijev iz vapnene vode.

Pribilježite svoja zapažanja i izvedite zaključak.

Odgovorite na pitanja:

1. Za koji su element dokaz kapljice vode, a za koji ugljikov(IV) oksid?
2. Napišite jednadžbu reakcije ugljikova(IV) oksida i vapnene vode.

## POKUS 2. DOKAZIVANJE DUŠIKA U ORGANSKOME SPOJU

Pribor i kemikalije: stalak za epruvete, epruveta, menzura, pinceta, plamenik, drvena hvataljka, žigice, univerzalni indikatorski papir, otopina karbamida (uree),  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{aq})$ , otopina natrijeva hidroksida,  $\text{NaOH}(\text{aq})$ , destilirana voda, koncentrirana klorovodična kiselina.

Opis postupka:

1. U epruvetu od teško taljiva stakla ulije se oko 1 mL otopine karbamida i 1 mL otopine natrijeva hidroksida.
2. Kroz otvor epruvete na stijenku nalijepi se navlaženi univerzalni indikatorski papir.
3. Sadržaj epruvete zagrijava se sve dok se ne počnu razvijati plinovi, odnosno dok se boja indikatorskog papira ne promijeni.
4. Zagrijavanje se prekine, a otvoru epruvete prinese otvorena boca s koncentriranom klorovodičnom kiselinom.

Pribilježite svoja opažanja i kemijskim jednadžbama prikažite kemijske promjene uočene tijekom pokusa.

Odgovorite na pitanja:

1. Na temelju čega možete zaključiti da je zagrijavanjem uree (organskoga spoja) s natrijevim hidroksidom nastao amonijak, koji je dokaz da spoj sadrži dušik?
2. Zašto indikatorski papir mora biti navlažen? Napišite jednadžbu reakcije amonijaka i vode.

### POKUS 3. DOKAZIVANJE SUMPORA U ORGANSKOME SPOJU

Pribor i kemikalije: epruveta od teško taljiva stakla, menzura, stalak za epruvete, drvena hvataljka, plamenik, žigice, bjelanjak, otopina natrijeva hidroksida, NaOH(aq), otopina olovova(II) acetata,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}(\text{aq})$ .

Opis postupka:

1. U epruvetu od teško taljiva stakla ulije se oko 1 mL otopine natrijeva hidroksida i nekoliko kapi destilirane vode s malo bjelanjka.
2. Sadržaj epruvete se kratko i oprezno zagrijava.
3. Epruveta se odloži na stalak i potom se doda 1-2 kapi olovova(II) acetata.

Pribilježite svoja zapažanja i izvedite zaključak.

Odgovorite na pitanja:

1. Koji ioni nastaju redukcijom sumpora zagrijavanjem organskoga spoja?
2. Napišite jednadžbu nastajanja olovova(II) sulfida.

### 5.4.3. RADNI LISTIĆ 3. – PITANJA ZA PONAVLJANJE I DOMAĆU ZADAĆU

U sljedećim zadacima od 1. do 5. zaokruži slovo ispred točnog odgovora.

1. Što prikazuje empirijska formula?

- a) Vrstu veze između atoma u molekuli.
- b) Vrstu atoma u molekuli.
- c) Najmanji odnos broja atoma elemenata u molekuli ili formulskoj jedinki.
- d) Stvarni odnos broja atoma u molekuli.

2. Što određuje kvalitativna analiza organskog spoja?

- a) Koji kemijski elementi grade spoj.
- b) Omjer broja atoma elemenata u spoju.
- c) Koje je kvalitete spoj.
- d) Kemijsku formulu spoja.

3. Koliki je maseni udio ugljika u molekuli propana?

- a) 0,18
- b) 18 %
- c) 0,82
- d) 0,82 %

4. Koja je od ponuđenih empirijska formula butana?

- a)  $C_2H_5$
- b)  $C_4H_6$
- c)  $C_4H_8$
- d)  $C_4H_{10}$



5. Maseni udio ugljika u nekom ugljikovodiku je 85,7 %, a relativna molekulska masa spoja iznosi 42. Koja je molekulska formula spoja?

- a)  $C_3H_8$
- b)  $C_3H_6$
- c)  $CH_4$
- d)  $C_4H_{10}$

#### 5.4.4. OČEKIVANI ODGOVORI NA RADNI LISTIĆ 1. NA POČETKU SATA

1. Što je kemijska analiza ili kemijsko rastavljanje?

Kemijska analiza je kemijska reakcija rastavljanja neke tvari na dvije ili više novih tvari.

2. Što je empirijska formula spoja?

Empirijska formula je simbolički prikaz kemijskog spoja koji pokazuje najmanji omjer broja atoma pojedine vrste u molekuli ili formulskoj jedinki.

3. Što je molekulska formula spoja?

Molekulska formula je simbolički prikaz kemijskog spoja koji prikazuje točan broj atoma pojedine vrste u molekuli.

4. Kemijskom analizom utvrđeno je da spoj sadržava 92,3 % ugljika i 7,7 % vodika. Relativna molekulska masa spoja iznosi 78. Odredite empirijsku i molekulsku formulu spoja.

Zadano je:

$$w(C) = 92,3 \% = 0,923$$

$$w(H) = 7,7 \% = 0,077$$

$$\underline{M_r(\text{spoj}) = 78,0}$$

$$n(C) : n(H) = N(C) : N(H)$$

$$= \frac{m(C)}{Ar(C)} : \frac{m(H)}{Ar(H)}$$

Traži se:

empirijska formula spoja = ?

molekulska formula spoja = ?

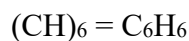
$$\begin{aligned}
N(C) : N(H) &= \frac{m(C)}{Ar(C)} : \frac{m(H)}{Ar(H)} \\
&= \frac{0,923 \text{ g}}{12,01} : \frac{0,077 \text{ g}}{1,008} \\
&= 0,076853 : 0,076389 / : 0,076389 \\
&= 1,0061 : 1 \\
&= 1 : 1
\end{aligned}$$

Empirijska formula spoja je CH.

$$E_r(\text{CH}) = 13$$

$$\frac{Mr(\text{spoj})}{Er(\text{CH})} = \frac{78,0}{13,0} = 6$$

$$M_r(\text{spoj}) = E_r(\text{CH}) \cdot 6$$



Molekulska formula spoja je C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

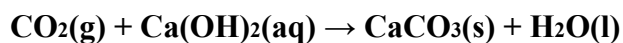
#### 5.4.5. OČEKIVANI ODGOVORI NA RADNI LISTIĆ 2. – POKUSI

##### POKUS 1. DOKAZIVANJE UGLJIKA I VODIKA U ORGANSKOME SPOJU

1. Za koji su element dokaz kapljice vode, a za koji ugljikov(IV) oksid?

Zagrijavanjem alkohola u prisustvu bakrova(II) oksida u gornjem su se dijelu epruvete pojavile kapljice vode, što je dokaz da ispitivani spoj sadrži vodik. Vapnena se voda zamutila jer reakcijom kalcijevog hidroksida s ugljikovim(IV) oksidom nastaje netopljivi kalcijev karbonat.

2. Napišite jednadžbu reakcije ugljikova(IV) oksida i vapnene vode.

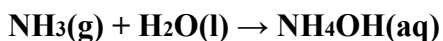


## POKUS 2. DOKAZIVANJE DUŠIKA U ORGANSKOME SPOJU

1. Na temelju čega možete zaključiti da je zagrijavanjem uree (organskoga spoja) s natrijevim hidroksidom nastao amonijak, koji je dokaz da spoj sadrži dušik?

Zagrijavanjem uzorka organskog spoja (uree) s natrijevim hidroksidom dolazi do raspadanja uz oslobađanje amonijaka (plin svojstvena mirisa), a stijenke epruvete orosile su se od nastale vode.

2. Zašto indikatorski papir mora biti navlažen? Napišite jednadžbu reakcije amonijaka i vode. Amonijak reagira s vodom na navlaženom indikatorskom papiru, a promjena boje indikatorskog papira ukazuje da razvijeni plin s vodom daje lužnatu otopinu. Reakcijom je, naime nastao amonijak (NH<sub>3</sub>) koji s klorovodikom daje bijeli dim amonijevog klorida (NH<sub>4</sub>Cl).

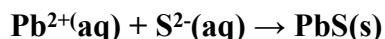


## POKUS 3. DOKAZIVANJE SUMPORA U ORGANSKOME SPOJU

1. Koji ioni nastaju redukcijom sumpora zagrijavanjem organskoga spoja?

Bjelanjak je organski spoj koji se razgrađuje kuhanjem u natrijevoj lužini; sumpor, prisutan u organskom spoju reducira se tijekom reakcije na sulfidne ione (S<sup>2-</sup>). Reakcijom s otopinom olovova(II) acetata nastaje crni talog olovova(II) sulfida (PbS).

2. Napišite jednadžbu nastajanja olovova(II) sulfida.



### 5.4.6. OČEKIVANI ODGOVORI NA RADNI LISTIĆ 3. – PITANJA ZA PONAVLJANJE I DOMAĆA ZADAĆA

U sljedećim zadacima od 1. do 5. zaokruži slovo ispred točnog odgovora.

1. Što prikazuje empirijska formula?

a) Vrstu veze između atoma u molekuli.

b) Vrstu atoma u molekuli.

**c) Najmanji odnos broja atoma elemenata u molekuli ili formulskoj jedinki.**

d) Stvarni odnos broja atoma u molekuli.

2. Što određuje kvalitativna analiza organskog spoja?

**a) Koji kemijski elementi grade spoj.**

b) Omjer broja atoma elemenata u spoju.

c) Koje je kvalitete spoj.

d) Kemijsku formulu spoja.

3. Koliki je maseni udio ugljika u molekuli propana?

a) 0,18

b) 18 %

**c) 0,82**

d) 0,82 %

4. Koja je od ponuđenih empirijska formula butana?

**a) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>**

b) C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>

c) C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>

d) C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

5. Maseni udio ugljika u nekom ugljikovodiku je 85,7 %, a relativna molekulska masa spoja iznosi

42. Koja je molekulska formula spoja?

a) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

**b) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>**

c) CH<sub>4</sub>

d) C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

## 6. ZAKLJUČAK

Za pripravu tekuće membrane senzora korišten je prometazin-tetrafenilboratni kompleks kao senzorski materijal koji je ugrađen u membranu novorazvijenog senzora. Sastav tekuće membrane novorazvijenog PM-TPB senzora sadržava: 1 % senzorskog materijala, odnosno ionofora PM-TPB, 33 % PVC-a i 66 % *o*-NPOE-a kao plastifikatora. Predložena ISE s tekućom membranom, odnosno novorazvijeni PM-TPB senzor pokazao je nagib kalibracijske krivulje od 56,2 mV/dekada aktiviteta, nisku granicu detekcije od  $1,25 \cdot 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup> u širokom mjernom području od  $6,17 \cdot 10^{-7}$  do  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>. Izračunati tijek signala novorazvijenog PM-TPB senzora iznosio je -2,5 mV/h. Predloženi senzor može se koristiti u pH rasponu od 2 do 8, u razdoblju od oko 4 tjedna i ima brzo vrijeme odziva od oko 10 s. Potenciometrijski koeficijenti selektivnosti izračunati FIM metodom pokazuju da se senzor može koristiti za određivanje PM u realnim uzorcima. U narednim istraživanjima potrebno je ispitati primjenjivost novorazvijenog senzora za direktno potenciometrijsko određivanje PM u farmaceutskim pripravcima i biološkim uzorcima.

## 7. LITERATURA

- [1] T. Alizadeh, M. Akhoundian, A novel potentiometric sensor for promethazine based on a molecularly imprinted polymer (MIP): The role of MIP structure on the sensor performance, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 3477–3485.
- [2] A. M. Idris, F. N. Assubaie, S. M. Sultan, Chemometric optimization of a SIA promethazine hydrochloride assay method, *Microchem. Jour.* 83 (2006) 7–13.
- [3] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Promethazine-hydrochloride> (11.09.2023.)
- [4] <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/aldrich/284114> (05.09.2023.)
- [5] <https://www.medsafe.govt.nz/profs/datasheet/a/AdiramedicaPromethazinetaab.pdf> (24.08.2023.)
- [6] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, Chemical sensors: Definitions and classification. *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 1247–1250.
- [7] P. S. Miri, N. Khosroshahi, M. Darabi Goudarzi, V. Safarifard, MOF-biomolecule nanocomposites for electroensing, *Nanochem. Res.* 6 (2021) 213–222.
- [8] N. P. Shetti, D. S. Nayak, K. R. Reddy, T. M. Aminabhvi, *Graphene-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules: Graphene–Clay-Based Hybrid Nanostructures for Electrochemical Sensors and Biosensors*, Elsevier, Amsterdam, 2019.
- [9] M. D. Meti, J. C. Abbar, J. Lin, Q. Han, Y. Zheng, Y. Wang, J. Huang, X. Xu, Z. Hu, H. Xu, Nanostructured Au-graphene modified electrode for electroensing of chlorzoxazone and its biomedical applications, *Mater. Chem. Phys.* 266 (2021) 124538.
- [10] E. G. C. Neiva, M. F. Bergamini, M. M. Oliveira, L. H. Marcolino, A. J. G. Zarbin, PVP-capped nickel nanoparticles: Synthesis, characterization and utilization as a glycerol electroensor, *Sens. Actuators B Chem.* 196 (2014) 574–581.
- [11] M. Rahman, P. Kumar, D. S. Park, Y. B. Shim, *Electrochemical Sensors Based on Organic Conjugated Polymers*, *Sensors* 8 (2008) 118–141.

- [12] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Zagreb, 2010.
- [13] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Promethazine-hydrochloride> (28.09.2023.)
- [14] D. A. Skoog, F. J. Holler, *Fundamentals of analytical chemistry*, 9th Edition, Brooks/Cole, Belmont, 2014.
- [15] M. Hajduković, *Određivanje anionskih tenzida u realnim sustavima metodom injektiranja u protok*, Specijalistički rad, Osijek 2016.
- [16] W. Vonau, *Encyclopedia of Applied Electrochemistry* 48 (2014) 1692-1697.
- [17] T. Yoshinobu, M. J. Schöning, *Light-addressable potentiometric sensors for cell monitoring and biosensing*. *Curr. Opin. Electrochem.* 28 (2021) 100727.
- [18] Ö. Isildak, O. Özbek, *Application of Potentiometric Sensors in Real Samples*. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 51 (2020) 218–231.
- [19] N. B. ElDin, M. K. A. El-Rahman, H. E. Zaazaa, A. A. Moustafa, S. A. Hassan, *Microfabricated potentiometric sensor for personalized methacholine challenge tests during the COVID-19 pandemic*, *Biosens. Bioelectron.* 190 (2021) 113439.
- [20] H. R. Lim, S. M. Lee, M. Mahmood, S. Kwon, Y. S. Kim, Y. Lee, W. H. Yeo, *Development of Flexible Ion-Selective Electrodes for Saliva Sodium Detection*, *Sensors* 21 (2021) 1642.
- [21] G. Dimeski, T. Badrick, A. S. John, *Ion Selective Electrodes (ISEs) and interferences—A review*. *Clin. Chim. Acta* 411 (2010) 309–317.
- [22] S. K. Datta, P. Chopra, *Interference in Ion-Selective Electrodes Due to Proteins and Lipids*. *J. Appl. Lab. Med.* 7 (2022) 589–595.
- [23] T. Monteyne, M. Oyaert, A. Van Dalem, M. Godefroid, M. Cuykx, N. Callewaert, *Impact of Bicarbonate Interference on Routine Ion-Selective Electrode Chloride Measurements*, *Ann. Lab. Med.* 42 (2022) 566–574.
- [24] V. K. Gupta, A. K. Singh, B. Gupta, *Development of membrane electrodes for selective determination of some antiepileptic drugs in pharmaceuticals, plasma and urine*, *Anal. Bioanal. Chem.* 389 (2007) 2019–2028.

- [25] Y. Umezawa, Handbook of Ion-Selective Electrodes: Selectivity Coefficients, CRC Press, Boca Raton, Boston, 1990.
- [26] Y. Umezawa, K. Umezawa and H. Sato, Pure Appl. Chem. 67 (1995) 507.
- [27] C. Macca, Anal. Chim. Acta. 1 (1996) 321.
- [28] E. Bakker, E. Pretsch, P. Buhlmann, Anal. Chem. 72 (2000) 1127.
- [29] R. P. Buck, E. Lindner, Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes (IUPAC Recommendations 1994). Pure Appl. Chem. 66 (1994) 2527–2536.
- [30] E. Bakker, E. Pretsch, Advances in Potentiometry, In Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances, 2012.
- [31] A. Radu, S. Peper, E. Bakker, D. Diamond, Electroanalysis 19 (2007) 144.
- [32] J. Inczedy, T. Lengyal, A. M. Ure, A. Gelencser, A. Hulanicki, Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules, 3rd Edition. Blackwell Science Ltd., Great Britain, 1998.
- [33] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-tetraphenylborate> (19.09.2023.)