

Univerza v Ljubljani
Fakulteta *za farmacijo*



TINA PERKO

**VPLIV VELIKOSTI OBORJENIH DELCEV NA MERJENJE KONCENTRACIJE
RAZTOPLJENEGA DIPIRIDAMOLA V PRENASIČENIH SISTEMIH**

**THE INFLUENCE OF PRECIPITATED PARTICLE SIZE ON THE
MEASUREMENT OF DISSOLVED DIPYRIDAMOLE CONCENTRATION IN
SUPERSATURATED SYSTEMS**

ENOVITI MAGISTRSKI ŠTUDIJSKI PROGRAM FARMACIJA

Ljubljana, 2018

Magistrsko nalogo sem opravljala na Katedri za biofarmacijo in farmakokinetiko Fakultete za farmacijo Univerze v Ljubljani pod mentorstvom prof. dr. Marije Bogataj.

Izjava

Izjavljam, da sem magistrsko nalogo samostojno izdelala pod mentorstvom prof. dr. Marije Bogataj.

Tina Perko

VSEBINA

VSEBINA	I
POVZETEK	III
ABSTRACT	IV
SEZNAM OKRAJŠAV	VI
1 UVOD	1
1.1 UV-VIS SPEKTROSKOPIJA NANODELCEV	1
1.1.1 Metode priprave nanodelcev	2
1.1.2 Absorpcijski spekter nanodelcev	2
1.2 UPORABA ODVODOV V SPEKTROSKOPIJI	6
2 NAMEN	12
3 MATERIALI IN METODE	13
3.1 MATERIALI IN APARATURE	13
3.2 PRIPRAVA RAZTOPIN IN MEDIJEV	13
3.3 OPTIMIZACIJA PARAMETROV MERJENJA SPEKTROV	14
3.4 DOLOČANJE KONCENTRACIJE UČINKOVINE.....	14
3.4.1 Umeritvene premice.....	15
3.4.2 Določanje deleža predvidoma raztopljene učinkovine pri poskusih obarjanja iz prenasičenih raztopin.....	16
3.5 DOLOČANJE PREDVIDENEGA SPEKTRA NANODELCEV	18
3.6 PORAZDELITEV VELIKOSTI DELCEV	19
3.7 ISTOČASNO MERJENJE ABSORBANCE IN PORAZDELITVE VELIKOSTI DELCEV V ISTEM SISTEMU	20
4 REZULTATI	21
4.1 OPTIMIZACIJA PARAMETROV MERJENJA SPEKTROV	21
4.2 UMERITVENE PREMICE	21
4.3 ABSORBANCE PRI POSKUSIH OBARJANJA DIPIRIDAMOLA IZ PRENASIČENIH RAZTOPIN	23
4.4 PREDVIDEN SPEKTER NANODELCEV	42
4.5 PORAZDELITEV VELIKOSTI DELCEV	45
4.6 ISTOČASNO MERJENJE ABSORBANCE IN PORAZDELITVE VELIKOSTI DELCEV V ISTEM SISTEMU	49
5 RAZPRAVA	52
5.1 OPTIMIZACIJA PARAMETROV MERJENJA SPEKTROV	52
5.2 UMERITVENE PREMICE	53

5.3 ABSORPCIJSKI SPEKTRI PRI POSKUSIH OBARJANJA DIPIRIDAMOLA IZ PRENASIČENIH RAZTOPIN BREZ DODANEGA POLIMERA	55
5.3.1 Motnost.....	55
5.3.2 Sipanje svetlobe	56
5.3.3 Delež predvidoma raztopljene učinkovine (DRU).....	56
5.4 ABSORPCIJSKI SPEKTRI PRI POSKUSIH OBARJANJA DIPIRIDAMOLA IZ PRENASIČENIH RAZTOPIN Z DODANIM POLIMEROM.....	62
5.5 PREDVIDEN SPEKTER NANODELCEV	64
5.6 PORAZDELITEV VELIKOSTI DELCEV IN PRIMERJAVA REZULTATOV Z REZULTATI SPEKTROFOTOMETRIČNIH MERITEV	66
5.7 ISTOČASNO MERJENJE ABSORBANCE IN PORAZDELITVE VELIKOSTI DELCEV V ISTEM SISTEMU	70
6 SKLEP	73
7 LITERATURA	74

POVZETEK

Raziskovali smo vpliv velikosti oborjenih delcev na določanje koncentracije raztopljenega dipiridamola v prenasičenih sistemih. Pripravili smo različno koncentrirane raztopine dipiridamola v 0,01 M HCl, nato pa z naalkaljenjem raztopin z 0,4 M Na₃PO₄ do pH 6,8 sprožili obarjanje. Z uporabo potopne sonde z optičnimi vlakni smo posneli absorpcijske spektre, na osnovi katerih smo izračunali koncentracije predvidoma raztopljenega dipiridamola. Posnete absorpcijske spektre smo odvajali po Savitzky-Golayevi metodi in s tem deloma odpravili vpliv sipanja svetlobe oborjenih delcev. Z odštevanjem absorpcijskih spektrov standardnih raztopin od spektrov prenasičenih raztopin smo se poskusili približati spektrumu nanodelcev, ki nastanejo tekom obarjanja. Porazdelitev velikosti delcev smo merili z uporabo analizatorja velikosti delcev. Primerjali smo rezultate ločenih poskusov merjenja porazdelitve velikosti delcev in spektrofotometričnih meritev, nato pa izvedli še poskuse obeh metod na istem vzorcu v disperzni celici analizatorja velikosti delcev. Preverili smo tudi vpliv dodatka polimera polivinilpirolidona na obarjanje dipiridamola.

Oborjeni mikrodenci so povzročili nazobčanje spektra. Zglajenost spektra lahko izboljšamo s podaljšanjem časa merjenja signala pri eni valovni dolžini, vendar smo morali zaradi hitrih sprememb med procesom obarjanja sprejeti kompromis med časom snemanja spektra in zglajenostjo spektra. Opazili smo, da obarjanje poteka hitreje iz prenasičenih raztopin z višjo koncentracijo učinkovine. Nekaj minut po sprožitvi obarjanja je bilo prisotno od valovne dolžine odvisno sipanje svetlobe (pri tem smo upoštevali čas, do katerega so bile vrednosti $(A_{600} - A_{800}) / A_{600}$ večje od 0,15). Absorpcijski vrhovi pri predvidenem spektru nanodelcev so bili prisotni toliko časa, kolikor časa je trajalo od valovne dolžine odvisno sipanje svetlobe. Medtem ko je pri poskusih v disperzni celici analizatorja velikosti delcev dodatek polimera v vseh primerih obarjanje upočasnili, so bili rezultati poskusov v čaši neponovljivi – v nekaterih primerih je polimer obarjanje upočasnili, v nekaterih pa pospešil. Zaradi vpliva različnih sistemov na rezultate ločenih poskusov merjenja absorbance v čaši in porazdelitve velikosti delcev v disperzni celici analizatorja velikosti delcev je za primerjavo rezultatov enih in drugih meritev smiselno izvajati obe metodi hkrati na istem vzorcu.

Ključne besede: dipiridamol, prenasičenje, obarjanje, UV-Vis spektroskopija, odvajanje absorpcijskih spektrov

ABSTRACT

We researched the influence of precipitated particles' size on the measurement of dissolved dipyrnidamole concentration in supersaturated systems. Firstly, solutions in 0,01 M HCl with different dipyrnidamole concentrations were prepared. The pH of the medium was subsequently increased to 6,8 using 0,4 M Na₃PO₄, which triggered the precipitation of dipyrnidamole. In order to determine the concentration of presumably dissolved dipyrnidamole, absorbance spectra were obtained using fiber optic dip probe. Precipitated particles caused wavelength-dependent light scattering. This influence was reduced using the Savitzky–Golay smoothing and differentiation filter. We tried to approximate the absorption spectra of nanoparticles in a supersaturated solution by subtracting the absorption spectra of the calibration solution from the absorption spectra of the supersaturated solution. The particle size distribution was measured with a particle size analyzer. After that we compared particle size distribution measurements to spectrophotometric measurements. Then, both measurements were performed on the same sample in parallel within the measurement cell of particle size analyzer. Additionally, we also tried to evaluate the influence of polymer polyvinylpyrrolidone on the process of dipyrnidamole precipitation.

Precipitated particles caused noisy signals, what could have been improved by increasing the signal averaging time at measured wavelengths. However, due to rapid changes during the process of dipyrnidamole precipitation we had to make a compromise between the recording speed and the desired shape of the spectrum. We noticed that a higher initial concentration of dipyrnidamole caused faster precipitation. A few minutes after triggering the dipyrnidamole precipitation, wavelength-dependent light scattering was observed (taking into account the time to which the values $(A_{600} - A_{800}) / A_{600}$ were greater than 0,15). Peaks in the absorption spectrum predicted for nanoparticles were observed for as long as wavelength-dependent light scattering was present. While the addition of the polymer in the measurement cell of the particle size analyzer slowed down the process of dipyrnidamole precipitation, the results in a beaker were unrepeatable. In some cases, the process of precipitation was slowed down and in others it was accelerated. Due to the influence different systems have on the results when performing separated experiments by measuring the absorbance in the beaker and the particle size distribution in the dispersion cell of the particle size analyzer, we have concluded that it is sensible to carry out both

methods on the same sample in parallel in the same system when studying the correlations between both analyses.

Keywords: dipyridamole, supersaturation, precipitation, UV-Vis spectroscopy, derivative spectroscopy

SEZNAM OKRAJŠAV

A – absorbanca

A_{max} – absorbanca pri absorpcijskem vrhu

A_x – absorbanca pri valovni dolžini x nm

$\frac{dA_x}{d\lambda}$ – vrednost prvega odvoda absorbance pri valovni dolžini x nm

$\frac{d^2A_x}{d\lambda^2}$ – vrednost drugega odvoda absorbance pri valovni dolžini x nm

DPL – dipiridamol

DRU – delež predvidoma raztopljene učinkovine

MCC – mikrokristalna celuloza

n – lomni količnik (refrakcijski indeks)

PVP – polivinilpirolidon

t – čas

t_{AVE} – čas merjenja signala pri eni valovni dolžini (ang. *signal averaging*)

λ_{max} – valovna dolžina absorpcijskega vrha

1 UVOD

Številne novoodkrite učinkovine imajo zaradi slabe vodotopnosti nizko biološko uporabnost. Biološko uporabnost učinkovin, ki so sicer slabo topne v vodi, a dobro permeabilne, lahko med drugim povečamo z uporabo dostavnih sistemov, ki temeljijo na doseganju prenasičenja, tj. metastabilnega stanja, v katerem je koncentracija raztopljene učinkovine večja od njene ravnotežne topnosti. Zaradi prenasičenja se v takšni raztopini po določenem času začnejo oblikovati nukleacijska jedra, ki so osnova za rast kristalov in s tem izoboritev učinkovine [1, 2]. Tekom obarjanja lahko nastanejo nanodelci [3], katerih fizikalno-kemijske in optične lastnosti se razlikujejo od lastnosti sorodnih delcev višjih velikostnih razredov. Glede na delce mikrometrskih velikosti imajo nanodelci večje razmerje med površino in prostornino (P/V). Z večanjem razmerja P/V se povečuje delež molekul oz. atomov na površini delca glede na število vseh molekul oz. atomov, ki sestavljajo delec. Zaradi večje specifične površine se nanodelci med seboj lažje povezujejo in tvorijo večje skupke [4].

UV-Vis spektroskopija je metoda, pri kateri vzorec obsevamo z virom svetlobe, na drugi strani vzorca pa je fotodetektor. Merimo razmerje intenzitete žarka svetlobe pred in po prehodu skozi vzorec. Na osnovi Beer-Lambert-ovega zakona lahko izračunamo, koliko svetlobe vzorec prepušča oz. absorbira. Na ordinatno os UV-Vis spektra običajno navajamo absorbanco ali molarni absorpcijski koeficient, vendar je takšno označevanje osi povsem pravilno le za spektre homogenih raztopin. Prisotnost delcev namreč povzroči sipanje svetlobe. Têrmin za vsoto absorpcije in sipanja svetlobe ter njenega odboja pri prehodu skozi vzorec je ekstinkcija. UV-Vis spekter disperzij je »ekstinkcijski« spekter. Z odpravo vpliva sipanja svetlobe pri ekstinkcijskem spektru dobimo absorpcijski spekter. V praksi se izraza absorpcija in ekstinkcija pogosto uporabljata kot sinonima [5].

1.1 UV-Vis spektroskopija nanodelcev

Po ISO definiciji (ISO/TR 18401:2017) so nanodelci delci, katerih zunanje dimenzije ustrezajo dimenzijam nanoskale, to je območju 1–100 nm, pri čemer se dolžini najdaljše in najkrajše stranice ne smeta signifikantno razlikovati (tj. za več kot trikrat). Kadar je med dolžinama stranic prisotna signifikantna razlika, nanoobjektu pravimo nanovlakno oz. nanoplošča [6]. Kljub strogi definiciji se izraz v praksi uporablja tudi za večje delce submikronskih velikosti.

1.1.1 Metode priprave nanodelcev

Poznamo dva osnovna procesa priprave nanodelcev: 1) »od spodaj navzgor« (ang. *bottom up*) in 2) »od zgoraj navzdol« (ang. *top down*). Pri tehniki od »od spodaj navzgor« z metodo obarjanja, kondenzacije ali s sintezo združujemo osnovne gradnike, tj. molekule učinkovine, do delcev nanovelikosti. Pri tehniki »od zgoraj navzdol« proces poteka obratno – z mokrim ali suhim mletjem večje delce pretvorimo v delce nanometrskih velikosti [7, 8]. Delci v nastalih nanosuspenzijah težijo k združevanju, zato jim dodamo stabilizator ali jih nadalje pretvorimo v suho obliko [8]. Za stabilizacijo nanosuspenzij uporabljamo polimere (npr. polivinilpirolidon (PVP), hidroksipropil metilceluloza, hidroksipropil celuloza, D- α -tokoferol polietilen glikol 1000 sukcinat, polietilen glikol, polivinil alkohol) ter ionske (natrijev dodecilsulfat) in neionske površinsko aktivne snovi (polisorbati, blok kopolimeri polietilen oksida in polipropilen oksida) [9].

1.1.2 Absorpcijski spekter nanodelcev

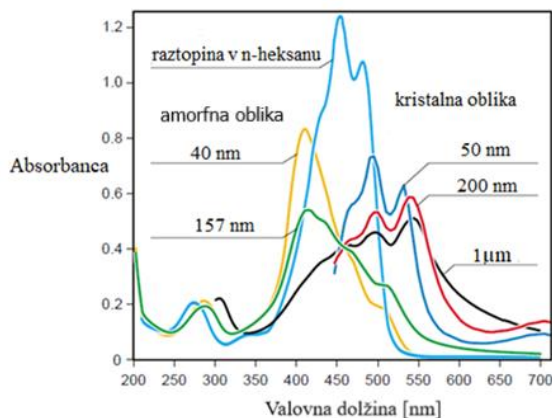
Optične lastnosti nanodelcev

Optične lastnosti nanodelcev (absorpcija in sipanje svetlobe) so odvisne od njihove velikosti, urejenosti notranje strukture in refrakcijskega indeksa snovi v bližini njihove površine [8, 10].

Prispevek sipanja svetlobe k ekstinkciji narašča z naraščanjem velikosti nanodelcev. Glede na absorpcijski vrh večjih nanodelcev, je za manjše nanodelce značilen ožji absorpcijski vrh, ki se pojavi pri nižjih valovnih dolžinah [10]. Z združevanjem nanodelcev v večje skupke pride do betakromnega premika, to je premika absorpcijskih vrhov k višjim valovnim dolžinam. Vzrok za omenjen premik absorpcijskih vrhov je po besedah raziskovalcev, ki so preučevali vpliv velikosti delcev C60 na absorpcijski spekter [11] in avtorjev članka, ki govori o vplivu agregacije zlatih in srebrnih nanodelcev na njihove optične lastnosti [10, 11], prevlada interakcij med sosednjimi delci nad močjo interakcij med delci in topilom. Tudi pri preučevanju absorpcijskih vrhov različno velikih nanokristalov difenil naftil pirazolina hipsokromni premik, to je premik absorpcijskih vrhov k nižjim valovnim dolžinam, razlagajo z zmanjšanjem intermolekularnih interakcij zaradi deformacije kristalne mreže [8].

Na absorpcijski spekter nanodelcev vpliva tudi kristaliničnost oz. amorfnost delcev. Slika 1 prikazuje absorpcijske spektre nanodelcev β -karotena z različno urejenostjo notranje strukture ter njegove raztopine v n-heksanu. Glede na spekter raztopine v

n-heksanu je spekter amorfne oblike pomaknjen k nižjim valovnim dolžinam, spekter kristalne oblike pa k višjim. Za premik spektra kristalne oblike k višjim valovnim dolžinam naj bi bila kriva različna prostorska razporeditev molekul β -karotena in posledično različne interakcije med molekulami. Na sliki je moč opaziti tudi pojav betakromnega premika pri večjih delcih glede na manjše delce z enako ureditvijo molekul [8].



Slika 1: Absorpcijski spektri različno velikih nanodelcev β -karotena v amorfni in kristalni obliki. Spektri suspenzij delcev amorfne oblike in raztopine v n-heksanu so pridobljeni eksperimentalno. Spektri suspenzij delcev kristalne oblike so z izjemo spektra delcev velikosti 1 μ m teoretični. Na črtah poleg posameznih spektrov so napisane velikosti delcev v suspenziji. Povzeto po [8].

Informacije o vplivu refrakcijskega indeksa na absorpcijski spekter smo našli le za zlate in srebrne nanodelce. S povišanjem refrakcijskega indeksa (n) medija se absorpcijski spekter nanodelcev pomakne k višjim valovnim dolžinam. Glede na valovno dolžino absorpcijskega vrha zlatih oz. srebrnih nanodelcev v vodi ($n = 1,33$), bo valovna dolžina absorpcijskega vrha istih nanodelcev nižja v primeru premika delcev iz vode na zrak ($n = 1,00$) oz. višja v primeru, da delce prestavimo v olje ($n = 1,5$) [10].

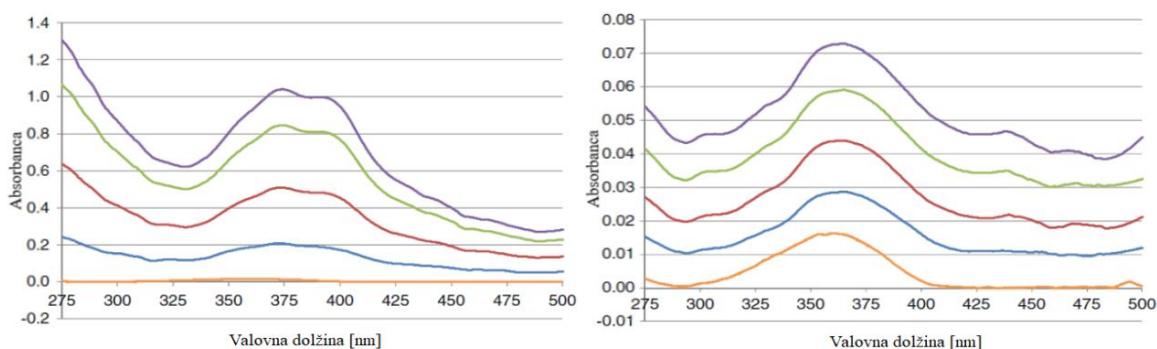
Položaj absorpcijskega vrha lahko nadziramo tudi z vgraditvijo nanodelcev v različne materiale. Z vgradnjo učinkovine v ogrodje, katerega lomni količnik je večji od lomnega količnika medija, se zaradi spremenjenega lokalnega refrakcijskega indeksa v bližini površine nanodelcev kovin absorpcijski vrh pomakne k višjim valovnim dolžinam [10]. Vendar ogrodje nanodelcev nima nujno enoličnega vpliva na premik absorpcijskega vrha. A. J. Vanderkooy v svojem magistrskem delu za nanodelce zlata, ki so vgrajeni v silicijev dioksid ($n = 1,5$), opisuje negativno korelacijo med betakromnim premikom in debelino ogrodja silicijevega dioksida – glede na absorpcijski vrh nanodelcev zlata, je za nanodelce zlata, obdane s tanjšo plastjo silicijevega dioksida, značilen večji premik absorpcijskega vrha v desno kot za nanodelce zlata, vgrajene v debelejši sloj silicijevega dioksida. Za

nanodelce z debelejšim ogrodjem silicijevega dioksida je namreč značilen večji prispevek sipanja svetlobe pri nižjih valovnih dolžinah, zaradi česar se absorpcijski vrh pomakne nazaj v levo [13].

Absorpcija svetlobe neraztopljenih delcev

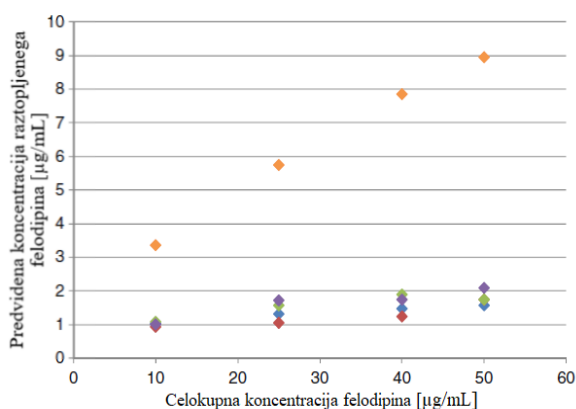
Van Eerdenbrugh s sodelavci je ugotovil, da svetlobo poleg raztopljenih molekul absorbirajo tudi neraztopljeni delci, zlasti delci submikronskih velikosti. Le-ti lahko nastanejo pri pripravi nanosuspenzij, raztapljanju večjih delcev ali pri procesu obarjanja [1].

Slika 2 predstavlja UV-Vis spektre suspenzij felodipina različnih koncentracij. Levi graf prikazuje spektre nanosuspenzij ($d_{(v,50\%)} = 0,38 \mu\text{m}$), desni graf pa spektre mikrosuspenzij ($d_{(v,50\%)} = 10,19 \mu\text{m}$). Na levem grafu je vidno, da z naraščanjem koncentracije nanosuspenzije naraščata tako absorpcija svetlobe kot tudi intenziteta sipanja svetlobe. Sipanje svetlobe je od valovne dolžine odvisno (kaže se Tyndall-ov efekt), njegov vpliv pa lahko zmanjšamo z dvakratnim odvajanjem spektra. Na osnovi ustaljene teorije, da svetlobo absorbirajo samo raztopljeni delci, bi bralci članka lahko sklepali, da z naraščajočo koncentracijo nanosuspenzije narašča koncentracija raztopljenega felodipina, vendar so avtorji članka na podlagi rezultatov analiz z jedrsko magnetno resonanco potrdili, da povečana topnost učinkovine v nanosuspenzijah ni vzrok za takšne razlike v intenzitetah absorpcijskega vrha. Pri spektrih suspenzij mikrometrskih delcev felodipina (Slika 2, desni graf) so opazili, da je sipanje svetlobe od valovne dolžine neodvisno ter da je po odvajanju spektrov, s čimer so zmanjšali vpliv sipanja svetlobe, za vse pripravljene suspenzije intenziteta absorpcijskega vrha podobna intenziteti vrha metanolne raztopine, katere koncentracija je enaka ravnotežni topnosti felodipina v vodi [1].



Slika 2: UV-Vis spektre **metanolne raztopine** felodipina s koncentracijo 0,81 $\mu\text{g/mL}$ in suspenzij felodipina s koncentracijami 10, 25, 40 in 50 $\mu\text{g/mL}$. Na levem grafu so prikazani spektre nanosuspenzij, na desnem pa spektre mikrosuspenzij. Povzeto po [1].

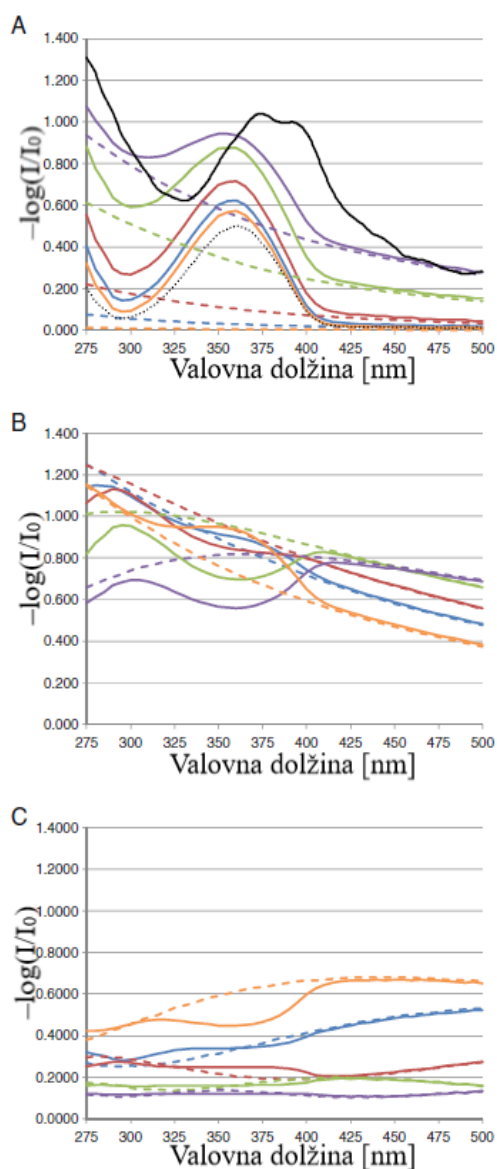
Slika 3 prikazuje odvisnost predvidene koncentracije raztopljenega učinkovine, določene na osnovi drugega odvoda UV-Vis spektrov, za suspenzije različno velikih delcev v odvisnosti od celokupne koncentracije felodipina. Z izjemo nanosuspenzij predvidena



Slika 3: Spreminjanje predvidene koncentracije raztopljenega učinkovine v odvisnosti od celokupne koncentracije felodipina za nanosuspenzije ($d(v,0,5) = 0,38 \mu\text{m}$) in mikrosuspenzije ($d(v,0,5) = 10,19 \mu\text{m}$, $d(v,0,5) = 38,39 \mu\text{m}$, $d(v,0,5) = 105,03 \mu\text{m}$, $d(v,0,5) = 380,21 \mu\text{m}$). Povzeto po [1].

koncentracija raztopljenega učinkovine le rahlo narašča s celokupno koncentracijo felodipina. Izračunane koncentracije za mikrosuspenzije verjetno predstavljajo ravnotežno topnost uporabljene učinkovine. Na podlagi strmega naraščanja predvidene koncentracije raztopljenega učinkovine pri nanosuspenzijah in zavržene teorije, da je večja topnost nanodelcev kriva za tako velike razlike v absorpciji svetlobe, so raziskovalci postavili teorijo, da nanodelci felodipina svetlobo absorbirajo na enak način kot proste molekule felodipina v raztopini [1].

Na Slikah 4A–4C so predstavljeni spektri absorbirajočih in neabsorbirajočih delcev felodipina različnih velikosti v suspenzijah s koncentracijo $50 \mu\text{g/mL}$. Spektri so rezultat Mie-jeve teorije, s katero lahko simuliramo vpliv elektromagnetnega valovanja na sferične delce in izračunamo, kolikšen delež ekstinkcije predstavlja sipanje oz. absorpcija svetlobe. Na Sliki 4A so prikazani teoretični rezultati spektrov suspenzij absorbirajočih in neabsorbirajočih delcev, velikosti 30–300 nm. Neabsorbirajoči del, na slikah prikazan s črtkanimi črtami, predstavlja sipanje svetlobe in ustreza Tyndall-ovemu efektu – intenziteta sipanja narašča z zmanjševanjem valovne dolžine. Večji kot so delci, večje so vrednosti $-\log(I / I_0)$. Absorbirajoči delci (polne barvne črte na Sliki 4) svetlobo absorbirajo v območju absorpcijskega vrha raztopine felodipina. Razlika med absorbirajočim in neabsorbirajočim delom je z naraščanjem velikosti delcev čedalje manjša. Na Sliki 4B in 4C so prikazani rezultati sipanja in absorpcije delcev velikosti od 400 nm do 4000 nm. Do delcev velikosti 500 nm z naraščanjem velikosti delcev naraščata tako intenziteta absorbirane kot sipane svetlobe. Za neabsorbirajoče delce velikosti 600 nm so vrednosti $-\log(I / I_0)$ in vrednosti valovne dolžine skoraj obratno sorazmerne, pri delcih velikosti 800 nm pa se krivulja neabsorbirajočih delcev pri nižjih valovnih dolžinah



Slika 4: Teoretični spektri absorbirajočih in neabsorbirajočih delcev v suspenzijah s koncentracijo 50 µg/mL. Pikčasta krivulja na Sliki 4A predstavlja spekter amorfnega filma, na podlagi katerega so določili refrakcijski indeks. Črna krivulja na Sliki 4A predstavlja eksperimentalno izmerjen spekter nanosuspenzije felodipina s koncentracijo 50 µg/mL. Črtkane črte predstavljajo spekter neabsorbirajočih delcev, polne črte pa spekter absorbirajočih delcev s premerem: (A) 30 nm, 60 nm, 100 nm, 200 nm, 300 nm, (B) 400 nm, 500 nm, 600 nm, 800 nm, 1000 nm; (C) 1200 nm, 1500 nm, 2000 nm, 3000 nm, 4000 nm. Povzeto po [1].

odvajanja, ki se danes najpogosteje uporablja, lahko spektre odvajamo tudi z uporabo optičnih ali elektronskih metod [14].

izravna. Pri še večjih neabsorbirajočih delcih vrednosti $-\log(I / I_0)$ naraščajo z naraščanjem valovne dolžine. Za krivulje absorbirajočih delcev, večjih od 500 nm, je značilno, da vrednosti $-\log(I / I_0)$ v območju absorpcijskega vrha felodipina padejo in ne narastejo, kot je značilno za manjše nanodelce. Tako pri absorbirajočih kot pri neabsorbirajočih delcih, večjih od 1000 nm, vrednosti $-\log(I / I_0)$ padajo z naraščanjem velikosti delcev. Hkrati so razlike med absorbirajočimi in neabsorbirajočimi delci čedalje manjše. Za delce, večje od 2000 nm, je značilno, da je tako spekter absorbirajočih kot neabsorbirajočih delcev približno vzporeden bazni liniji – njegovega vpliva se lahko znebimo z odštevanjem dviga bazne linije ali z odvajanjem spektra [1].

1.2 Uporaba odvodov v spektroskopiji

Odvajanje UV-Vis spektrov je pogosto uporabljena metoda za kvalitativne in kvantitativne analize na področju farmacije in biomedicine [18]. Da ima odvajanje spektrov številne prednosti, so vedeli že leta 1950, vendar temu zaradi kompleksnosti računanja niso posvečali veliko pozornosti. Danes lahko s pomočjo računalniških programov hitro in enostavno izračunamo višje odvode izmerjenih spektrov. Poleg matematičnega načina

Absorpcijski spekter običajno predstavimo kot vrednost absorbance A v odvisnosti od valovne dolžine λ . Odvod je definiran kot količnik med spremembo vrednosti na y osi in spremembo vrednosti na x osi. Iz tega sledi:

ničti odvod¹: $A = f(\lambda)$ *Enačba 1*

prvi odvod: $\frac{dA}{d\lambda} = f'(\lambda)$ *Enačba 2*

drugi odvod: $\frac{d^2A}{d\lambda^2} = f''(\lambda)$ *Enačba 3*

oz.

ničti odvod: $A = \varepsilon bc$ *Enačba 4*

prvi odvod: $\frac{dA}{d\lambda} = \frac{d\varepsilon}{d\lambda} bc$ *Enačba 5*

n-ti odvod: $\frac{d^n A}{d\lambda^n} = \frac{d^n \varepsilon}{d\lambda^n} bc$ *Enačba 6*

λ valovna dolžina [nm]

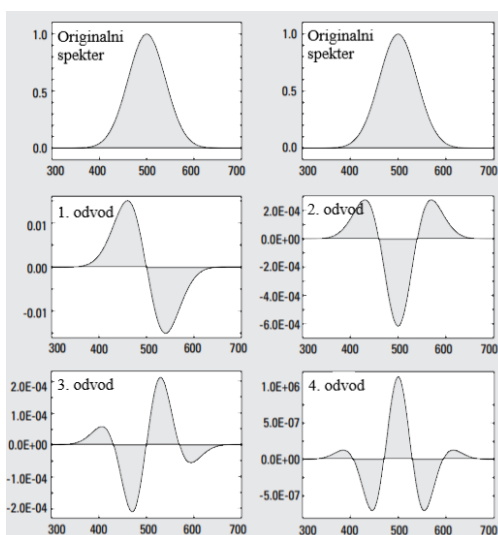
A absorbanca [/]

ε ekstinkcijski koeficient [$L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]

b dolžina poti žarka skozi vzorec [cm]

c koncentracija vzorca [mg L^{-1}]

Slika 5 predstavlja rezultate odvajanja preproste Gaussove krivulje. Pri vsakem odvajanju dobimo $n+1$ vrhov, pri čemer je n stopnja odvajanja. Z nastankom novih vrhov se lahko pojavijo očitne razlike pri spektrih, ki imajo na prvi pogled zelo podoben originalni spekter [14].



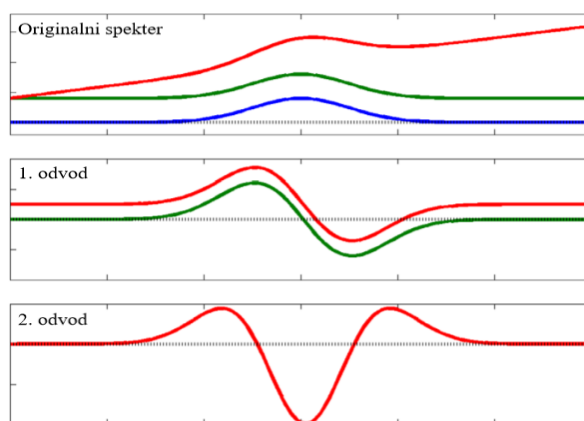
Slika 5: Odvodi Gaussove krivulje. Povzeto po [14].

¹ Ničti odvod absorpcijskega spektra je enak originalnemu spektru.

Prvi odvod predstavlja hitrost spreminjanja vrednosti absorbance glede na valovno dolžino, to je naklon tangente na krivuljo v posamezni točki. Za vse lihe stopnje odvodov je značilno, da se pri valovni dolžini, pri katerih je vrednost originalnega spektra najvišja (pri λ_{\max}), pojavi ničla funkcije. Na vsaki strani ničle sta pri valovni dolžini, pri kateri ima originalni spekter največji naklon, še dva vrhova. Za spektre sode stopnje je značilen pozitiven ali negativen glavni vrh pri valovni dolžini λ_{\max} originalnega vrha [14, 15].

Premik bazne linije

Pogost pojav pri merjenju absorpcijskih spektrov je premik bazne linije, do katerega lahko pride tudi pri snemanju absorpcijskega spektra raztopine zdravilne učinkovine z dodano pomožno snovjo. Celokupna absorbanca je v tem primeru vsota absorbance zdravilne učinkovine in absorbance pomožne snovi, ki povzroči dvig bazne linije. Ob predpostavki, da je absorbanca pomožne snovi enaka skozi celotno območje valovnih dolžin (zelena krivulja pri originalnih spektrih na Sliki 6), lahko z uporabo prvega odvoda izničimo njen prispevek [16]. Absorbanca se namreč z valovno dolžino ne spreminja, zato je vrednost prvega odvoda enaka 0. Da odpravimo linearno spreminjanje osnovne črte z valovno dolžino (rdeča krivulja pri originalnih spektrih na Sliki 6), spekter odvajamo dvakrat (Slika 6) [17].

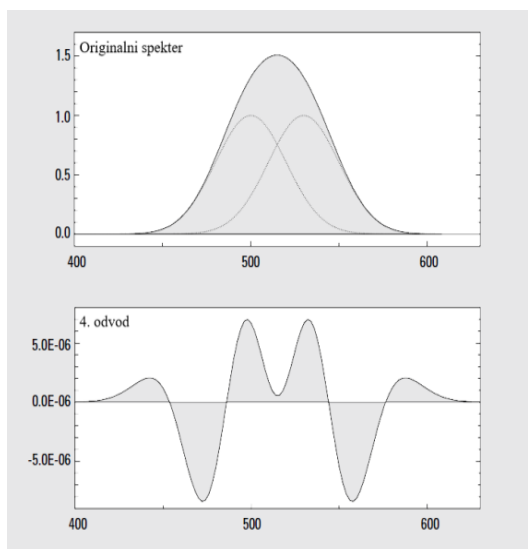


Slika 6: Odvajanje spektrov. Bazna linija modre krivulje je na nivoju 0. Povzeto po [17].

Ločljivost

Na Sliki 5 smo lahko opazili, da se pri sodih stopnjah odvodov »širina absorpcijskega vrha izmerjena na polovici njegove višine« (ang. *natural bandwidth*, NBW) glavnega vrha z vsako stopnjo odvajanja zmanjšuje (glede na Gaussovo krivuljo ničtega odvoda se širina vrha zmanjša na 53 % pri drugem odvodu, 41 % pri četrtem odvodu in 34 % pri šestem odvodu) [14, 15]. To lahko izkoristimo pri analizi večkomponentnih mešanic, katerih

vrhovi se združijo v skupni vrh. Slika 7 prikazuje 2 Gaussovi krivulji z NBW 40 nm, ki sta med seboj oddaljeni le 30 nm in zaradi prekrivanja dajeta skupni vrh z valovno dolžino vrha na sredini obeh vrhov. Šele pri 4. odvodu jasno vidimo, da originalni vrh dejansko sestavljata dva vrhova. Žal ne moremo z gotovostjo trditi, da gre za prisotnost dveh različnih analitov, saj sta vrhova lahko posledica različnih kromoforov istega analita [14].



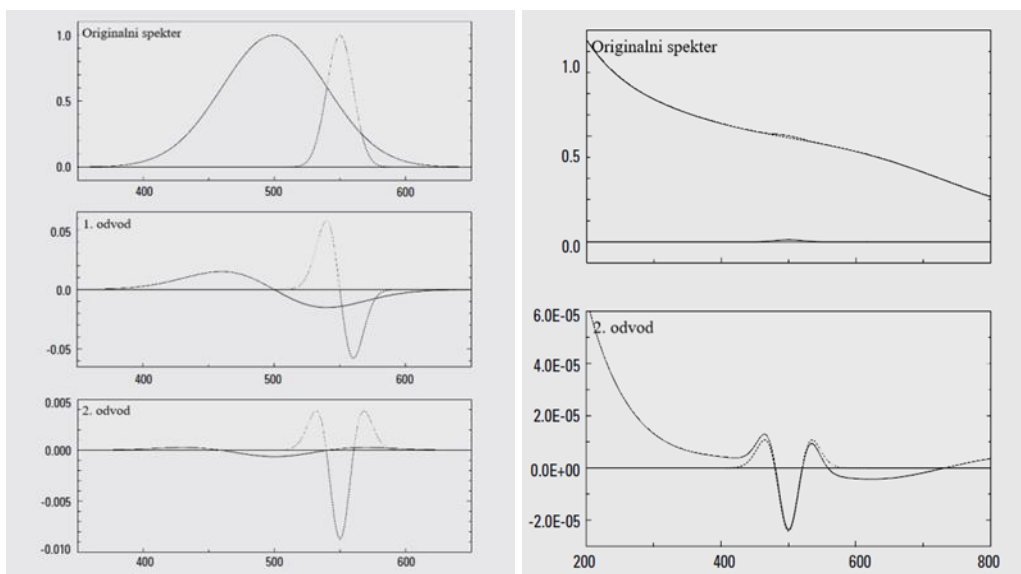
Slika 7: Uporaba 4. odvoda za identifikacijo dveh vrhov združenih v en vrh. Polna črta predstavlja rezultat meritve, črtkana črta pa komponente spektra. Povzeto po [14].

Izboljšanje točnosti kvantifikacije ozkih vrhov ob prisotnosti širših vrhov

Z odvajanjem spektrov lahko zmanjšamo vpliv širokih vrhov v korist ožjih. Amplituda Gaussove krivulje n -tega odvoda (D^n) je obratno sorazmerna originalni širini vrha (W) na n -to potenco [14,15].

$$D^n = \frac{1}{W^n} \quad \text{Enačba 7}$$

Kadar imamo dva vrhova z enako A_{\max} in različno širino vrha, je pri n -tem odvodu amplituda ožjega vrha večja od amplitude širšega vrha. Slika 8, levo prikazuje 2 vrhova, ki imata pri originalnem spektru enako amplitudo, z vsakim odvajanjem pa se razmerje amplitud ožjega in širšega vrha poveča. S tem se ožji vrh bolj izostri in ga lažje ovrednotimo. Opisana lastnost odvajanih spektrov je med drugim uporabna pri odpravljanju vpliva matriksa na spektre pri kompleksnih bioloških vzorcih – Slika 8, desno [14, 18].



Slika 8: Na levi sliki je prikazano povečevanje razmerja med amplitudama ožjega in širšega vrha. Na desni sliki zgoraj zaradi vpliva matriksa težko opazimo absorpcijski vrh pri valovni dolžini 500 nm. Po dvakratnem odvajanju spektra je njegova prisotnost očitna. Povzeto po [14].

Owen A. J. v vodiču o uporabi odvodov v spektroskopiji [14] navaja, da je sipanje svetlobe zaradi delcev obratno sorazmerno četrtemu (manjši delci, Rayleigh-ovo sipanje) ali drugemu (večji delci, Tyndall-ov efekt) kvadratu valovne dolžine. Ker gre za obraten odnos, z odvajanjem absorpcijskega spektra sipanja svetlobe ne moremo povsem izničiti. So pa vrhovi, ki so posledica sipanja svetlobe, zelo široki, zato uporaba odvodov njihov vpliv močno zmanjša [14].

Negativne lastnosti odvajanja

Poleg opisanih prednosti ima odvajanje spektrov tudi svoje slabosti. V primeru, da ima že originalni spekter številne vrhove, nam dodatni vrhovi, ki nastanejo z odvajanjem spektra, le še otežijo interpretacijo rezultatov. V vsakem spektru so prisotni šumi, za katere so značilni ostri vrhovi. Zaradi opisanega povečevanja razmerja amplitude med ožjimi in širšimi vrhovi z odvajanjem spektrov zmanjšamo razmerje med signalom in šumom. V praksi je zato potrebno pred računanjem uvesti še ustrezno glajenje spektra. Prav zaradi vpliva klasičnega odvajanja na razmerje signal/šum, se za odvajanje spektrov večinoma uporablja Savitzky-Golayeva metoda [14]. Pri tej metodi poleg odvajanja hkrati zgladimo funkcijo. Za izračun odvoda si izberemo ozko okno točk okoli valovne dolžine, pri kateri želimo izračunati odvod. Na te točke približno določimo polinom nizke stopnje, nato pa naredimo odvod krivulje polinoma v točki na sredini okna. Težava te metode je, da

izgubimo podatke na začetku in na koncu okna okoli izbrane valovne dolžine. S tem se prvotna informacija spektrov, ki jih odvajamo, zmanjša [15, 17].

Zaradi povečane ločljivosti odvajanega spektra glede na originalni spekter se poveča zahteva instrumenta po »ponovljivosti valovnih dolžin« (ang. *wavelength reproducibility*). Majhne razlike v izbrani valovni dolžini namreč vodijo v precej večje napake pri odvajanih spektrih v primerjavi z originalnimi spektri. Zaradi vpliva odvodov na povečanje šuma se dodatno poveča tudi zahteva po nizkem šumu instrumenta [14].

2 NAMEN

Cilj magistrske naloge je raziskati vpliv oborjenih delcev dipiridamola na določanje koncentracije raztopljene učinkovine v prenasičenih sistemih z uporabo UV-Vis spektroskopije. Na osnovi literaturnih podatkov [1] in predhodnih poskusov v našem laboratoriju vemo, da lahko v procesu obarjanja iz prenasičenih raztopin nastanejo submikronski delci, ki lahko sipajo in absorbirajo svetlobo ter tako motijo spektrofotometrične meritve. Tudi delci mikrometrskih velikosti lahko svetlobo absorbirajo in/ali sipajo, vendar se njihovega vpliva lahko enostavno znebimo z odštevanjem dviga bazne linije ali z odvajanjem spektrov [1].

Med procesom obarjanja dipiridamola prihaja do izjemno hitrih sprememb, zato bomo absorbance merili *in situ* z uporabo potopne sonde z optičnimi vlakni. Oborjeni delci lahko povzročijo nazobčanje spektra, zato bomo še pred začetkom preučevanja obarjanja iz prenasičenih raztopin pri vzorcu v 0,01 M HCl raztopljenega dipiridamola z dodano netopno mikrokristalno celulozo (MCC) preverili, pri katerih pogojih snemanja spektra je njegovo nazobčanje sprejemljivo glede na čas snemanja. Nato bomo pri izbranih pogojih posneli absorpcijske spektre disperzij, ki bodo nastale po sprožitvi obarjanja dipiridamola iz različno koncentriranih raztopin. Najprej bomo pripravili raztopino dipiridamola v 0,01 M HCl, nato pa z naalkaljenjem raztopine z 0,4 M Na₃PO₄ do pH 6,8 sprožili obarjanje. Ob različnih časovnih točkah do približno 30 min po dodatku fosfata bomo posneli absorpcijske spektre nastalih disperzij. Nekaterim raztopinam bomo dodali različno količino polimera PVP ter spremljali njegov vpliv na proces obarjanja. Z odvajanjem spektrov bomo poskusili zmanjšati vpliv sipanja svetlobe in odpraviti dvig bazne linije zaradi nastalih delcev ter preverili prisotnost morebiti nastalih novih vrhov v absorpcijskem spektru. Z odštevanjem spektrov standardnih raztopin od spektrov prenasičenih raztopin, posnetih v različnih časovnih točkah, bomo poskusili predvideti približen spekter nanodelcev. Z metodo laserske difrakcije bomo spremljali spreminjanje porazdelitve velikosti nastalih delcev po sprožitvi obarjanja disperzije dipiridamola. Poskusili bomo izvesti tudi poskuse obarjanja dipiridamola, kjer bomo hkrati določali absorpcijske spektre s spektrofotometrom in porazdelitev velikosti delcev z metodo laserske difrakcije.

3 MATERIALI IN METODE

3.1 Materiali in aparature

Materiali:

- dipiridamol, ≥ 98 %, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, ZDA;
- natrijev fosfat dodekahidrat $\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$, 98,0–102,0 %, Merck KGaA, Darmstadt, Nemčija;
- polivinilpirolidon (PVP) (Kollidon[®] 17 PF), BASF SE, Ludwigshafen, Nemčija;
- mikrokristalna celuloza (MCC) (Avicel PH-200), FMC, Philadelphia, ZDA;
- standardna raztopina za pripravo 1 L 1 M HCl (Titrisol[®]), Merck KGaA, Darmstadt, Nemčija;
- deionizirana voda.

Aparature in druga laboratorijska oprema:

- analizna tehtnica AG245, Mettler Toledo GmbH, Greifensee, Švica;
- precizna tehtnica Exacta 300 EB, Tehnica, Železniki, Slovenija;
- UV-Vis spektrofotometer Cary 60 s potopno sondo z optičnimi vlakni z dolžino poti 0,5 cm, Agilent Technologies, Santa Clara, ZDA;
- magnetno mešalo z možnostjo gretja RCT basic, IKA[®]-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Nemčija;
- ultrazvočna kopel Sonis 4, Iskra, Kranj, Slovenija;
- aparatura za vrednotenje velikosti delcev z lasersko difrakcijo Mastersizer S, Malvern Instruments, Worcestershire, Velika Britanija;
- pH meter MP220, Mettler Toledo GmbH, Greifensee, Švica;
- avtomatske pipete z različnimi razponi volumnov, Eppendorf, Hamburg, Nemčija;
- steklovina (merilne bučke, čaše, merilni valji, lij, tehtiči, epruvete);
- ostali pribor (spatule, žličke, kapalke, magneti, štoparica).

3.2 Priprava raztopin in medijev

1 M HCl: V 1 L merilno bučko smo kvantitativno prenesli vsebino vsebnika s standardno raztopino HCl (Titrisol[®]) in jo z deionizirano vodo dopolnili do oznake.

0,01 M HCl: v 2 L merilno bučko smo odmerili 20 mL 1 M HCl in jo z deionizirano vodo dopolnili do oznake.

0,4 M Na₃PO₄: 7,604 g Na₃PO₄ × 12H₂O smo kvantitativno prenesli v 50 mL merilno bučko in ga raztopili v deionizirani vodi.

Raztopina 0,01 M HCl s 30 mg/L PVP: na analizni tehtnici smo natančno natehtali približno 30 mg PVP in ga kvantitativno prenesli v 1 L merilno bučko, ki smo jo z 0,01 M HCl dopolnili do oznake.

Slepa raztopina s pH 6,8: 100 mL merilno bučko smo z 0,01 M HCl dopolnili do oznake in ji dodali toliko 0,4 M Na₃PO₄, da smo dosegli pH 6,8. Potreben dodatek trinatrijevega fosfata je bil med 1,43 mL in 1,48 mL. Količina se je med poskusi nekoliko razlikovala glede na koncentracijo fosfata v sveže pripravljene raztopini 0,4 M Na₃PO₄.

3.3 Optimizacija parametrov merjenja spektrov

Na analizni tehtnici smo natehtali približno 14,5 mg dipiridamola in ga kvantitativno prenesli v 100 mL merilno bučko ter ga raztopili v 0,01 M HCl. Da se je učinkovina hitreje raztopila, smo bučko za nekaj minut izpostavili ultrazvoku. Bistro raztopino smo prelili v ozko 250 mL čašo z magnetom in jo postavili na magnetno mešalo. Hitrost vrtenja magneta smo nastavili na 130 obratov/minuto. V čašo smo dodali približno 100 mg MCC, da je raztopina postala motna. Nastali disperziji smo nato posneli spektre *in situ* z UV-Vis spektrofotometrom s potopno sondo z optičnimi vlakni. Snemali smo v območju od 200 nm do 800 nm. Ozadje smo izbrisali z 0,01 M HCl. Prve meritve smo izvajali z enakim časom merjenja signala pri eni valovni dolžini (ang. *signal averaging*) 0,15 s in z različnimi koraki snemanja – 1 nm, 2 nm, 3 nm, 4 nm, 5 nm in 8 nm. Nato smo posneli spektre s konstantim korakom 2 nm in z različno hitrostjo snemanja, tako da je bil celoten čas snemanja spektra (t_s) enak 0,5 min, 0,75 min, 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min, 7,5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min in 60 min. Čas merjenja signala pri eni valovni dolžini (t_{AVE}) pri meritvah s korakom 2 nm lahko izračunamo z Enačbo 8.

$$t_{AVE} = t_s \times \frac{2 \text{ nm}}{(800 \text{ nm} - 200 \text{ nm})} \quad \text{Enačba 8}$$

3.4 Določanje koncentracije učinkovine

Umeritvene premice in deleže predvidoma raztopljene učinkovine pri poskusih obarjanja iz prenasičene raztopine smo določali z uporabo UV-Vis spektrofotometra sklopljenega s potopno sondo. Spektre smo snemali v območju 200–800 nm s korakom 2 nm in hitrostjo snemanja 800 nm/min. Med meritvami smo sondo najprej sprali z etanolom, nato pa še z deionizirano vodo. S pomočjo računalniškega programa smo po

Savitzky-Golayevi metodi izračunali 1., 2. in 4. odvod izmerjenih spektrov. Da smo dobili ustrezno zglajene spektre, smo izbrali okno 51 točk. To pomeni, da smo izgubili 25 točk na začetku in koncu spektra, vendar zaradi širokega območja snemanja predpostavljamo, da s tem nismo izgubili ključnih informacij.

3.4.1 Umeritvene premice

Pripravili smo umeritvene premice dipiridamola v 0,01 M HCl in v raztopini s pH 6,8. Pri valovnih dolžinah absorpcijskih vrhov (λ_{\max}) in vrhov odvajanih spektrov smo narisali grafe odvisnosti vrednosti na ordinati od koncentracije učinkovine in jim z linearno regresijo določili enačbo umeritvene premice ter Pearsonov koeficient korelacije (R^2). Upoštevali smo koncentracijsko območje, znotraj katerega je bil Pearsonov koeficient korelacije najmanj 0,9990. Pri originalnih spektrih smo izračunali še razlike absorbanc pri absorpcijskih vrhovih (A_{\max}) od absorbanc pri 600 nm in 800 nm, pri prvem in drugem odvodu spektrov pa razlike vrednosti prvega oz. drugega odvoda absorbanc pri vrhovih odvajanega spektra ($\frac{dA_{\max}}{d\lambda}$ in $\frac{d^2A_{\max}}{d\lambda^2}$) od vrednosti prvega oz. drugega odvoda absorbance pri 600 nm in 775 nm ter določili umeritvene premice za razlike $A_{\max} - A_{600}$ in $A_{\max} - A_{800}$ oz. $\frac{dA_{\max}}{d\lambda} - \frac{dA_{600}}{d\lambda}$ in $\frac{dA_{\max}}{d\lambda} - \frac{dA_{775}}{d\lambda}$ oz. $\frac{d^2A_{\max}}{d\lambda^2} - \frac{d^2A_{600}}{d\lambda^2}$ in $\frac{d^2A_{\max}}{d\lambda^2} - \frac{d^2A_{775}}{d\lambda^2}$.

Umeritvena premica dipiridamola v 0,01 M HCl

V izogib napakam smo pripravili 3 osnovne raztopine dipiridamola s koncentracijo približno 200 mg/L v 0,01 M HCl. Na analizni tehtnici smo natančno natehtali približno 10 mg dipiridamola, ga kvantitativno prenesli v 50 mL merilno bučko in ga raztopili v 0,01 M HCl. Osnovne raztopine smo z istim medijem redčili do raztopin, katerih koncentracije so bile enakomerno porazdeljene znotraj območja 0,5–200 mg/L. Z 0,01 M HCl smo izbrisali ozadje, nato pa redčenim raztopinam posneli absorpcijske spektre.

Enačbo umeritvene premice smo izračunali pri vseh absorpcijskih vrhovih in vrhovih odvajanih spektrov. Raztopina dipiridamola v 0,01 M HCl ima 2 absorpcijska vrhova, pri valovnih dolžinah 284 nm in 402 nm. Prvi odvod spektra ima vrh pri 270 nm in 375 nm, drugi odvod spektra pa pri 258 nm, 325 nm in 452 nm.

Umeritvena premica dipiridamola v raztopini s pH 6,8

Po zgoraj opisanem postopku smo ponovno pripravili 3 osnovne raztopine dipiridamola v 0,01 M HCl s koncentracijo približno 200 mg/L. Iz osnovnih raztopin smo pripravili po 100 mL raztopin dipiridamola v 0,01 M HCl s koncentracijami med 0,5 mg/L

in 100 mg/L. Poskusili smo pripraviti tudi raztopine višjih koncentracij, vendar se je po dvigu pH učinkovina izoborila še preden smo uspeli posneti spekter. S slepo raztopino s pH 6,8 smo izbrisali ozadje. Kisli raztopini dipiridamola smo dodali toliko 0,4 M Na₃PO₄, da smo dosegli pH 6,8. Potreben dodatek fosfata smo določili pri pripravi slepe raztopine. Po dodatku fosfata smo bučko dvakrat obrnili na glavo, da se je vsebina dobro premešala in 12 s po dodatku fosfata posneli spekter.

Tudi tokrat smo določili enačbe umeritvenih premic pri vseh absorpcijskih vrhovih in vrhovih odvajanih spektrov. Raztopina dipiridamola v mediju s pH 6,8 ima absorpcijski vrh pri 290 nm in 412 nm. Prvi odvod spektra ima vrh pri 272 nm in 382 nm, drugi odvod spektra pa pri 256 nm, 332 nm in 466 nm.

3.4.2 Določanje deleža predvidoma raztopljene učinkovine pri poskusih obarjanja iz prenasičenih raztopin

Priprava raztopin

V Tabeli I so predstavljene raztopine, v katerih smo določili delež predvidoma raztopljene učinkovine (DRU) s pomočjo potopne sonde z optičnimi vlakni pri poskusih obarjanja dipiridamola iz prenasičenih raztopin. Na analizni tehtnici smo natančno natehtali ustrezno količino suhih sestavin, jih kvantitativno prenesli v 100 mL merilno bučko in jih raztopili v 0,01 M HCl. Pri pripravi raztopine za poskus DPL-PVP1 smo natančno natehtali približno 14,5 mg dipiridamola, ga prenesli v 100 mL merilno bučko in ga raztopili v vnaprej pripravljene raztopine PVP s koncentracijo 30 mg/L. Zatehta polimera za 100 mL raztopine bi namreč bila pri natančnosti tehtnice, ki smo jo imeli na voljo, premajhna.

Tabela I: Raztopine za določanje deleža predvidoma raztopljene učinkovine v raztopini s pH 6,8. Prikazani so oznaka poskusa, uporabljena koncentracija dipiridamola, koncentracija PVP, kjer je bil prisoten, ter število ponovitev.

oznaka poskusa	c (DPL) [mg/L]	c (PVP) [mg/L]	število ponovitev
DPL1	80	0	3
DPL2	110		3
DPL3	145		3
DPL4	180		3
DPL-PVP1	145	30	4
DPL-PVP2		300	6
DPL-PVP3		1000	5
DPL-PVP4		3000	5

Snemanje absorpcijskih spektrov

Pred začetkom snemanja absorpcijskih spektrov prenasičenih raztopin smo s slepo raztopino s pH 6,8 izbrisali ozadje. Absorpcijski spekter smo v večini primerov posneli

tudi raztopini dipiridamola (in PVP) v 0,01 M HCl, tj. ob času 0. Nato smo pripravljene raztopine dipiridamola (in PVP) dodali toliko fosfata, da smo dosegli pH 6,8 (tj. toliko, kolikor smo ga potrebovali za dvig pH pri pripravi slepe raztopine s pH 6,8), bučko dvakrat obrnili na glavo, da se je vsebina dobro premešala, nastalo prenasičeno raztopino prelili v ozko 250 mL čašo z notranjim premerom približno 5,5 cm, v katero smo dali magnet dolžine 4,9 cm, ki se je vrtel s hitrostjo 130 obratov/minuto in čimprej pričeli s snemanjem spektrov. Spektre smo snemali v različnih časovnih točkah do približno 30 min od sprožitve obarjanja. V začetnem delu poskusa, ko so bile spremembe hitre, smo meritve izvajali na približno 1 min, kasneje pa smo časovni interval meritev podaljševali do približno 3,5 min.

Izračun deleža predvidoma raztopljenе učinkovine

Kot celokupno koncentracijo dipiridamola (c_Z) smo upoštevali koncentracijo, ki smo jo izračunali iz absorbanc ob času 0. V primeru, da tega podatka nismo imeli, smo celokupno koncentracijo učinkovine izračunali iz natehte dipiridamola z Enačbo 9. Pri tem smo upoštevali volumen dodatka fosfata in volumen začetne raztopine, ki je bil v vseh primerih 100 mL.

$$c_Z = \frac{m_{DPL}}{0,100 \text{ L} + X} \quad \text{Enačba 9}$$

c_Z – celokupna koncentracija dipiridamola [mg/L]

m_{DPL} – masa natehtanega dipiridamola [mg]

X – volumen dodatka 0,4 M fosfata [L]

Z uporabo enačb umeritvenih premic smo iz izmerjenih absorbanc v posameznih časovnih točkah izračunali koncentracijo učinkovine (c_I). Količnik izmerjene koncentracije c_I in celokupne koncentracije c_Z predstavlja DRU ob času t (Enačba 10). Izračunali smo tudi DRU z upoštevanjem razlik vrednosti absorbanc pri absorpcijskem vrhu in vrednosti absorbanc pri višjih valovnih dolžinah ($A_{\max} - A_{600}$ in $A_{\max} - A_{800}$) oz. razlik vrednosti prvega oz. drugega odvoda absorbanc pri vrhovih odvajanega spektra in vrednosti prvega oz. drugega odvoda absorbanc pri 600 nm in 775 nm ($\frac{dA_{\max}}{d\lambda} - \frac{dA_{600}}{d\lambda}$ in $\frac{dA_{\max}}{d\lambda} - \frac{dA_{775}}{d\lambda}$ oz. $\frac{d^2A_{\max}}{d\lambda^2} - \frac{d^2A_{600}}{d\lambda^2}$ in $\frac{d^2A_{\max}}{d\lambda^2} - \frac{d^2A_{775}}{d\lambda^2}$).

$$\text{delež predvidoma raztopljenе učinkovine} = \frac{c_I}{c_Z} \times 100 \% \quad \text{Enačba 10}$$

c_I – izmerjena koncentracija raztopljenega dipiridamola [mg/L]

c_Z – celokupna koncentracija dipiridamola [mg/L]

3.5 Določanje predvidenega spektra nanodelcev

Na osnovi literaturnih virov smo vedeli, da lahko tudi nanodelci, nastali tekom obarjanja učinkovine, prispevajo k izmerjeni celokupni absorbanca prenasočene raztopine [1]. Spektrom nanodelcev smo se poskusili približati tako, da smo za *spekter S*, to je katerikoli originalni spekter iz poskusov v Tabeli I, izračunali razliko absorbanca pri valovnih dolžinah vrhov (412 nm in 290 nm) in absorbanca pri 800 nm ($A_{412} - A_{800}$ in $A_{290} - A_{800}$). S tem smo želeli vrednosti absorbanca pri absorpcijskih vrhovih zmanjšati za vrednost dviga bazne linije, kakršen bi verjetno bil, če bi bilo sipanje od valovne dolžine neodvisno. Dobljene razlike absorbanca smo preračunali v koncentracije c_I – (navidezna) izmerjena koncentracija raztopljenе učinkovine. Nato smo od vrednosti absorbanca celotnega *spektra S* odšteli vrednosti absorbanca *spektra standardnih raztopin (spekter UP)* pri istih valovnih dolžinah. *Spekter UP* je spekter, ki smo ga posneli pri določanju umeritvene premice v raztopini s pH 6,8 s koncentracijo dipiridamola c_{UP} . Odštevali smo spekter tiste raztopine umeritvene premice, katere koncentracija dipiridamola je bila najbližja navidezni izračunani koncentraciji c_I , pri čemer velja $c_{UP} = c_I \pm 5 \text{ mg/L}$. Kadar je bilo odstopanje koncentracij c_{UP} od c_I preveliko, smo kot vrednosti absorbanca spektra UP uporabili izračunane povprečne vrednosti absorbanca spektrov UP raztopin s koncentracijami dipiridamola, katerih povprečna vrednost se je od c_I razlikovala za največ 5 mg/L. Razliko spektrov smo izračunali za vse časovne točke, pri katerih je bila navidezna izračunana koncentracija c_I manjša od 105 mg/L. Ker sta bili koncentraciji c_I , ki smo ju izračunali iz razlik absorbanca pri obeh maksimumih ($A_{412} - A_{800}$ ter $A_{290} - A_{800}$) predvsem v začetnih časovnih točkah različni, smo razliko spektrov izračunali na osnovi obeh koncentracij. Da je razlika absorbanca spektra S in absorbanca spektra UP enaka absorbanca nanodelcev, smo predvidevali glede na Enačbe 10–12.

$$A_S = A_{\text{raztopljen}a \text{ učinkovina}} + A_{\text{nanodelci}} \quad \text{Enačba 10}$$

$$A_{UP} = A_{\text{raztopljen}a \text{ učinkovina}} \quad \text{Enačba 11}$$

$$A_S - A_{UP} = A_{\text{nanodelci}} \quad \text{Enačba 12}$$

A_S absorbanca spektra S [/]

A_{UP} absorbanca spektra UP [/]

3.6 Porazdelitev velikosti delcev

Porazdelitev velikosti delcev smo merili z analizatorjem velikosti delcev (*Mastersizer S*), ki temelji na metodi laserske difrakcije. Uporabili smo lečo z oznako 300 RF, s katero smo lahko merili porazdelitev delcev velikosti v območju 0,05–900 μm . Kot vzorčno enoto smo izbrali MS1 (Small Volume Sample Dispersion Unit), se odločili, da imamo polidisperzni sistem z gostoto delcev 1,347 g/cm^3 in izbrali predlagano kombinacijo lomnih količnikov 3PHD (refrakcijski indeks učinkovine 1,5960, navidezni refrakcijski indeks 0,1000 in refrakcijski indeks medija – vode – 1,3300). Mešalo v disperzni celici se je vrtelo s hitrostjo 1200 obratov/minuto.

Za brisanje ozadja smo uporabili deionizirano vodo. V merilni bučki smo pripravili po 100 mL raztopin z različnimi koncentracijami dipiridamola in PVP (Tabela II). V 0,01 M HCl smo raztopili ustrezno količino suhih sestavin, nato pa raztopino prelili v disperzno celico aparature. Pri pripravi raztopine za poskus DPL-PVP1 smo natehtali približno 14,5 mg dipiridamola in ga v 100 mL bučki raztopili z vnaprej pripravljeno raztopino PVP s koncentracijo 30 mg/L. Dodali smo toliko 0,4 M Na_3PO_4 , da smo dosegli pH 6,8 (približno 1,45 mL), s čimer smo sprožili obarjanje dipiridamola. Potrebno količino fosfata smo določili podobno kot pri spektrofotometričnih meritvah – pred začetkom poskusa merjenja porazdelitve velikosti delcev smo k 100 mL 0,01 M HCl dodali toliko fosfata, da smo dosegli pH 6,8. Pol minute po dvigu pH smo prvič izmerili porazdelitev velikosti delcev. Poskus je trajal 16,5 min – sprva smo porazdelitev delcev merili vsake pol minute, kasneje vsako minuto in na koncu vsaki dve minuti. Po zadnji meritvi smo očistili disperzno celico aparature. Da bi raztopili oborjene delce, smo celico sprali z 0,01 M HCl in nato še z etanolom. Zatem smo celico še dvakrat sprali z deionizirano vodo.

Tabela II: Raztopine za merjenje porazdelitve velikosti delcev. Prikazani so oznaka poskusa, uporabljena koncentracija dipiridamola, koncentracija PVP, kjer je bil prisoten, ter število ponovitev.

oznaka poskusa	c (DPL) [mg/L]	c (PVP) [mg/L]	število ponovitev
DPL1	80	0	3
DPL3	145		3
DPL4	180		3
DPL5	220		3
DPL-PVP1	145		30
DPL-PVP2		300	3
DPL-PVP3		1000	3
DPL-PVP4		3000	4
DPL-PVP5	180	1000	3

Narisali smo grafe volumskih deležev delcev v odvisnosti od njihove velikosti, primerjali volumske deleže delcev večjih oz. manjših od 1,7 μm in opazovali spreminjanje zatemnitve (ang. *obscuration*²) nastale disperzije s časom.

3.7 Istočasno merjenje absorbance in porazdelitve velikosti delcev v istem sistemu

Za istočasno izvajanje obeh metod spremljanja obarjanja iz prenasičenih raztopin smo pripravili enaki raztopini, kot smo jih pripravili za poskusa DPL3 in DPL-PVP3 pri ločenem izvajanju ene in druge metode. Za poskus DPL3 smo v 100 mL 0,01 M HCl raztopili 14,5 mg dipiridamola, za poskus DPL-PVP3 pa smo poleg 14,5 mg dipiridamola v 100 mL 0,01 M HCl raztopili še 100 mg PVP. Pri spektrofotometričnih meritvah smo ozadje zbirali s slepo raztopino s pH 6,8, pri merjenju velikosti delcev pa smo kot slepo raztopino uporabili deionizirano vodo.

Najprej smo disperzno celico in cevke analizatorja velikosti delcev sprali z 0,01 M HCl, nato pa vanjo prelili 100 mL pripravljene raztopine dipiridamola (in PVP) ter še pred dodatkom fosfata posneli absorpcijski spekter in porazdelitev velikosti delcev. Absorpcijske spektre smo snemali *in situ* v vzorčni enoti analizatorja velikosti delcev s potopno sondo v območju od 200–800 nm s korakom 2 nm in hitrostjo snemanja 800 nm/min. Tudi pri merjenju velikosti delcev smo obdržali enake pogoje kot pri ločenih poskusih – uporabili smo lečo z oznako 300 RF, izbrali vzorčno enoto MS1, se odločili, da gre za polidisperzni sistem z gostoto delcev 1,347 g/cm³ in izbrali kombinacijo lomnih količnikov z oznako 3PHD. Vzorec se je mešal s hitrostjo 1200 obratov/minuto. Petnajst sekund po dodatku fosfata, s katerim smo dvignili pH na 6,8 (količino fosfata smo določili pri pripravi slepe raztopine s pH 6,8), smo istočasno začeli snemati absorpcijski spekter in meriti porazdelitev velikosti delcev. Hkratne meritve smo s časovnim intervalom 60 s izvajali še nadaljnih 14 min. Med meritvami smo sondo najprej sprali z etanolom, nato pa še s prečiščeno vodo. Po zadnji meritvi smo disperzno celico analizatorja velikosti delcev sprali z 0,01 M HCl, etanolom in deionizirano vodo. Naredili smo tri ponovitve za poskus DPL3 in poskus DPL-PVP3.

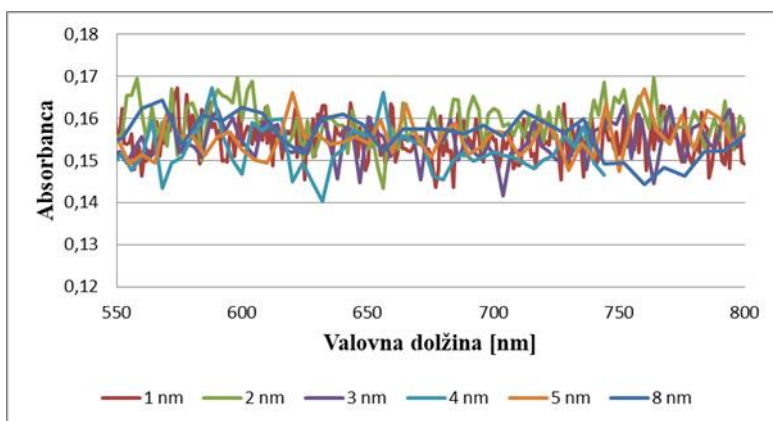
Po postopku, opisanem v poglavju 3.4.2, smo izračunali deleže predvidoma raztopljenе učinkovine v prenasičenih raztopinah ter izračunali volumske deleže delcev večjih oz. manjših od 1,7 μm .

² Za besedo »*obscuration*« ne obstaja slovenski prevod, zato bomo v nalogi uporabljali izraz zatemnitev.

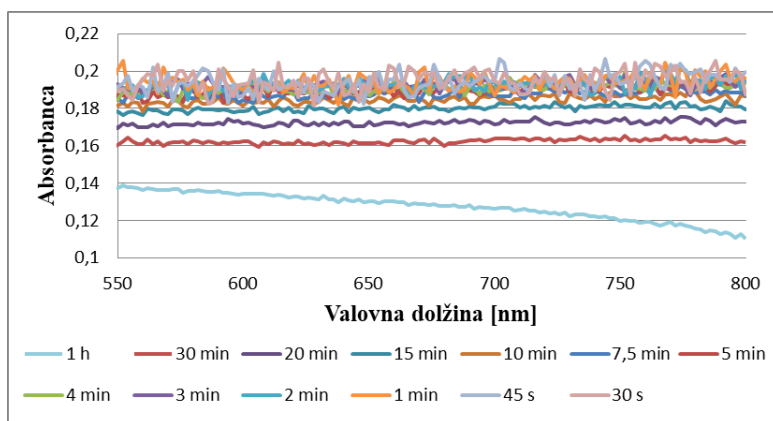
4 REZULTATI

4.1 Optimizacija parametrov merjenja spektrov

Na Slikah 9 in 10 so predstavljeni absorpcijski spektri raztopine dipiridamola v 0,01 M HCl z dodano MCC. Spektri na Sliki 9 so bili snemani z enakim časom merjenja signala pri eni valovni dolžini in z različnimi koraki merjenja, spektri na Sliki 10 pa so bili posneti z različnimi hitrostmi snemanja in enakim korakom merjenja. Da bi bile razlike med spektri bolj očitne, smo prikazali le izseke spektrov od 550 nm do 800 nm.



Slika 9: Izseki absorpcijskih spektrov posnetih z enakim časom merjenja signala pri eni valovni dolžini 0,15 s in z različnimi koraki merjenja.



Slika 10: Izseki absorpcijskih spektrov posnetih z različnimi hitrostmi snemanja in korakom 2 nm. V legendi so predstavljeni časi snemanja spektra od 200 nm do 800 nm.

4.2 Umeritvene premice

V Tabeli III so podane enačbe umeritvenih premic, pripadajoči Pearsonov koeficient korelacije (R^2) in koncentracijsko območje linearnosti. Predstavljene so umeritvene premice za vse absorpcijske vrhove in vrhove odvajanih spektrov ter umeritvene premice za razlike absorbanc pri absorpcijskih vrhovih od absorbanc pri 600 nm in 800 nm v

primeru originalnega spektra ($A_{\max} - A_{600}$ in $A_{\max} - A_{800}$) oz. razlike vrednosti prvega oz. drugega odvoda absorbanc pri vrhovih odvajanih spektrov od vrednosti prvega oz. drugega odvoda absorbanc pri 600 nm in 775 nm v primeru odvajanih spektrov ($\frac{dA_{\max}}{d\lambda} - \frac{dA_{600}}{d\lambda}$ in $\frac{dA_{\max}}{d\lambda} - \frac{dA_{775}}{d\lambda}$) oz. $\frac{d^2A_{\max}}{d\lambda^2} - \frac{d^2A_{600}}{d\lambda^2}$ in $\frac{d^2A_{\max}}{d\lambda^2} - \frac{d^2A_{775}}{d\lambda^2}$).

Tabela III: Enačbe umeritvenih premic raztopine dipiridamola v 0,01 M HCl in v mediju s pH 6,8 za različne stopnje odvoda. Poleg enačbe je podana valovna dolžina oz. razlika valovnih dolžin, pri kateri smo določili enačbo premice, pripadajoči R^2 in koncentracijsko območje linearnosti. V enačbi premice znak x predstavlja koncentracijo dipiridamola [mg/L], znak y pa absorbanco (pri originalnem spektru) oz. odvod absorbance (pri prvem in drugem odvodu spektra).

Medij/ stopnja odvoda	Valovna dolžina	Enačba premice	R^2	Koncentracijsko območje linearnosti [mg/L]
0,01 M HCl/ originalni spekter	402 nm	$y = 0,0061x - 0,0002$	$R^2 = 0,9997$	0,49–200,1
	402 nm – 600 nm	$y = 0,0061x + 0,0016$	$R^2 = 0,9999$	0,49–200,1
	402 nm – 800 nm	$y = 0,0061x + 0,001$	$R^2 = 0,9999$	0,49–200,1
	284 nm	$y = 0,0263x + 0,0025$	$R^2 = 0,9996$	0,49–74,1
	284 nm – 600 nm	$y = 0,0261x + 0,0075$	$R^2 = 0,9997$	0,49–74,1
	284 nm – 800 nm	$y = 0,0261x + 0,0062$	$R^2 = 0,9997$	0,49–74,1
0,01 M HCl/ prvi odvod	375 nm	$y = 0,0001x - 2E-06$	$R^2 = 0,9999$	0,49–200,1
	375 nm – 600 nm	$y = 0,0001x - 7E-06$	$R^2 = 0,9999$	0,49–200,1
	375 nm – 775 nm	$y = 0,0001x - 4E-05$	$R^2 = 0,9999$	0,49–200,1
	270 nm	$y = 0,0007x + 0,0002$	$R^2 = 0,9997$	0,49–49,93
	270 nm – 600 nm	$y = 0,0007x + 0,0002$	$R^2 = 0,9997$	0,49–49,93
	270 nm – 775 nm	$y = 0,0007x + 0,0001$	$R^2 = 0,9997$	0,49–49,93
0,01 M HCl/ drugi odvod	452 nm	$y = 5E-06x + 2E-06$	$R^2 = 0,9999$	0,49–200,1
	452 nm – 600 nm	$y = 5E-06x + 3E-06$	$R^2 = 0,9999$	0,49–200,1
	452 nm – 775 nm	$y = 5E-06x + 2E-06$	$R^2 = 0,9998$	0,49–200,1
	325 nm	$y = 2E-05x + 2E-06$	$R^2 = 0,9999$	0,49–74,1
	325 nm – 600 nm	$y = 2E-05x + 3E-06$	$R^2 = 0,9999$	0,49–74,1
	325 nm – 775 nm	$y = 2E-05x + 1E-06$	$R^2 = 0,9999$	0,49–74,1
	258 nm	$y = 4E-05x + 2E-05$	$R^2 = 0,9993$	0,49–74,1
	258 nm – 600 nm	$y = 4E-05x + 2E-05$	$R^2 = 0,9993$	0,49–74,1
pH 6,8/ originalni spekter	412 nm	$y = 0,0068x + 0,0032$	$R^2 = 0,9997$	0,50–80,52
	412 nm – 600 nm	$y = 0,0069x - 0,0014$	$R^2 = 0,9994$	0,50–100,1
	412 nm – 800 nm	$y = 0,0069x - 0,0008$	$R^2 = 0,9991$	0,50–100,1
	290 nm	$y = 0,0242x + 0,008$	$R^2 = 0,9995$	0,50–60,06
	290 nm – 600 nm	$y = 0,0242x + 0,0057$	$R^2 = 0,9996$	0,50–60,06
	290 nm – 800 nm	$y = 0,0242x + 0,0075$	$R^2 = 0,9996$	0,50–60,06
pH 6,8/ prvi odvod	382 nm	$y = 0,0001x + 5E-05$	$R^2 = 0,9998$	0,50–100,1
	382 nm – 600 nm	$y = 0,0001x + 4E-05$	$R^2 = 0,9993$	0,50–80,52
	382 nm – 775 nm	$y = 0,0001x + 4E-05$	$R^2 = 0,9996$	0,50–100,1
	272 nm	$y = 0,0007x + 0,0002$	$R^2 = 0,9993$	0,50–60,06
	272 nm – 600 nm	$y = 0,0007x + 0,0002$	$R^2 = 0,9992$	0,50–60,06
	272 nm – 775 nm	$y = 0,0007x + 0,0002$	$R^2 = 0,9993$	0,50–60,06

pH 6,8/ drugi odvod	466 nm	$y = 6E-06x + 1E-06$	$R^2 = 0,9994$	0,50–80,52
	466 nm – 600 nm	$y = 6E-06x - 1E-07$	$R^2 = 0,9992$	0,50–80,52
	466 nm – 775 nm	$y = 6E-06x - 3E-07$	$R^2 = 0,9996$	0,50–80,52
	332 nm	$y = 3E-05x - 1E-07$	$R^2 = 0,9990$	0,50–80,52
	332 nm – 600 nm	$y = 3E-05x - 2E-06$	$R^2 = 0,9989$	0,50–80,52
	332 nm – 775 nm	$y = 3E-05x - 5E-07$	$R^2 = 0,9991$	0,50–80,52
	256 nm	$y = 5E-05x + 1E-05$	$R^2 = 0,9997$	0,50–60,06
	256 nm – 600 nm	$y = 5E-05x + 1E-05$	$R^2 = 0,9997$	0,50–60,06
	256 nm – 775 nm	$y = 5E-05x + 1E-05$	$R^2 = 0,9997$	0,50–60,06

4.3 Absorbance pri poskusih obarjanja dipiridamola iz prenasenih raztopin

Tabele IV–XXVII vsebujejo vrednosti absorbanc, na osnovi katerih smo določili DRU pri poskusih obarjanja. Prikazane so absorbance absorpcijskih vrhov ter A_{600} in A_{800} pri originalnih spektrih in vrednosti prvega oz. drugega odvoda absorbanc pri vrhovih odvajanih spektrov ter vrednosti prvega oz. drugega odvoda absorbanc pri 600 nm in 775 nm ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata. Poševnica pomeni, da podatka nimamo na voljo. Na Slikah 11–18 so prikazani primeri četrnih odvodov spektrov.

Tabela IV: Absorbance originalnega spektra pri poskusu DPL1 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL1 t [s]	1. ponovitev				t [s]	2. ponovitev				t [s]	3. ponovitev			
	A_{800}	A_{600}	A_{412}	A_{290}		A_{800}	A_{600}	A_{412}	A_{290}		A_{800}	A_{600}	A_{412}	A_{290}
20	0,005	0,010	0,576	1,917	19	0,012	0,007	0,546	1,857	0	0,000	0,003	0,516	2,101
83	0,006	0,008	0,561	1,894	82	0,000	0,002	0,520	1,820	86	0,008	0,009	0,555	1,860
143	0,008	0,009	0,546	1,844	144	0,003	0,003	0,532	1,822	148	0,010	0,010	0,549	1,832
213	0,013	0,013	0,522	1,768	204	0,004	0,004	0,526	1,801	210	0,018	0,017	0,530	1,771
281	0,018	0,021	0,493	1,655	265	0,008	0,005	0,518	1,775	272	0,009	0,011	0,489	1,671
370	0,024	0,025	0,439	1,454	326	0,007	0,005	0,503	1,734	334	0,025	0,034	0,462	1,549
448	0,028	0,038	0,375	1,257	388	0,008	0,009	0,486	1,681	396	0,037	0,032	0,420	1,413
526	0,033	0,041	0,329	1,079	449	0,008	0,012	0,468	1,614	459	0,030	0,027	0,380	1,287
646	0,038	0,057	0,275	0,873	511	0,012	0,010	0,444	1,526	521	0,044	0,041	0,360	1,168
766	0,035	0,044	0,232	0,757	595	0,016	0,009	0,405	1,404	583	0,047	0,047	0,327	1,057
936	0,050	0,056	0,219	0,654	685	0,016	0,014	0,370	1,259	674	0,070	0,046	0,280	0,922
1056	0,037	0,043	0,206	0,599	790	0,022	0,012	0,316	1,103	779	0,061	0,050	0,266	0,831
1204	0,041	0,039	0,178	0,546	911	0,033	0,020	0,279	0,951	869	0,059	0,047	0,248	0,763
1354	0,033	0,045	0,165	0,485	1037	0,025	0,025	0,254	0,822	989	0,062	0,058	0,240	0,672
1504	0,063	0,024	0,149	0,470	1174	0,033	0,031	0,223	0,734	1114	0,061	0,061	0,226	0,619
1684	0,045	0,048	0,184	0,437	1326	0,038	0,032	0,220	0,659	1268	0,068	0,063	0,211	0,579
					1515	0,032	0,029	0,195	0,577	1452	0,063	0,078	0,194	0,556
					1701	0,032	0,027	0,178	0,537	1672	0,086	0,077	0,195	0,500

Tabela V: Vrednosti prvega odvoda absorbance pri poskusu DPL1 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

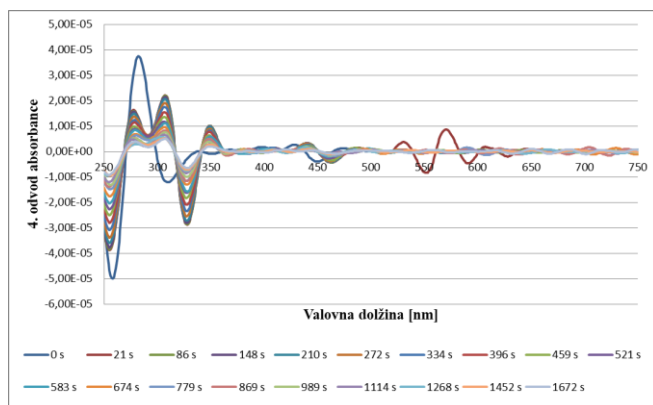
DPL1 - 1. odvod; 1. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
20	8,45E-05	-1,07E-06	9,72E-03	5,16E-02	646	-1,74E-05	-3,19E-04	4,44E-03	2,37E-02
83	3,26E-05	4,93E-06	9,64E-03	5,12E-02	766	-9,15E-05	3,73E-04	3,88E-03	2,03E-02
143	2,46E-05	-4,53E-06	9,51E-03	5,04E-02	936	-8,07E-05	2,88E-04	2,83E-03	1,67E-02
213	9,55E-06	-2,36E-05	8,96E-03	4,82E-02	1056	6,25E-06	-3,75E-04	2,90E-03	1,59E-02
281	4,70E-06	-8,23E-05	8,16E-03	4,52E-02	1204	1,84E-05	5,47E-05	2,14E-03	1,42E-02
370	-1,92E-04	-1,64E-05	7,18E-03	3,98E-02	1354	7,19E-04	-3,75E-04	1,82E-03	1,18E-02
448	1,50E-04	1,43E-04	6,06E-03	3,46E-02	1504	2,22E-05	-4,06E-05	1,69E-03	1,22E-02
526	-2,23E-05	-5,25E-04	5,42E-03	2,91E-02	1684	-1,04E-03	-5,17E-05	2,00E-03	1,24E-02

DPL1 - 1. odvod; 2. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$

19	3,41E-04	-3,83E-05	9,45E-03	5,07E-02	595	-9,70E-06	4,23E-05	7,06E-03	3,89E-02
82	5,41E-05	1,78E-05	9,41E-03	5,06E-02	685	-3,01E-04	1,13E-04	6,94E-03	3,50E-02
144	3,69E-05	-1,16E-05	9,40E-03	5,02E-02	790	5,06E-04	2,51E-04	5,35E-03	3,08E-02
204	4,49E-05	1,56E-05	9,27E-03	4,97E-02	911	2,69E-04	-2,37E-04	5,12E-03	2,63E-02
265	4,81E-05	-1,03E-04	9,10E-03	4,90E-02	1037	3,86E-04	-8,57E-05	4,11E-03	2,23E-02
326	-2,98E-05	5,38E-05	8,80E-03	4,78E-02	1174	-1,16E-04	-5,55E-05	3,42E-03	2,06E-02
388	-1,17E-05	-4,10E-05	8,51E-03	4,63E-02	1326	4,42E-04	1,35E-04	3,23E-03	1,82E-02
449	-1,14E-04	7,06E-06	8,08E-03	4,45E-02	1515	2,55E-04	2,74E-04	2,81E-03	1,61E-02
511	-1,11E-04	-1,37E-05	7,67E-03	4,19E-02	1701	-3,56E-04	-2,51E-04	2,85E-03	1,47E-02
DPL1 - 1. odvod; 3. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	-4,87E-05	-6,04E-06	8,86E-03	5,61E-02	583	4,64E-04	7,23E-04	5,43E-03	2,85E-02
21	-3,60E-06	-3,27E-05	9,54E-03	5,05E-02	674	3,11E-05	-5,33E-04	3,96E-03	2,48E-02
86	-3,60E-06	-3,27E-05	9,52E-03	5,02E-02	779	1,12E-03	6,48E-04	3,17E-03	2,20E-02
148	-1,66E-05	-5,91E-05	9,33E-03	4,96E-02	869	5,73E-05	5,26E-04	4,16E-03	1,90E-02
210	-1,36E-05	-2,11E-06	8,93E-03	4,79E-02	989	-5,79E-04	-2,57E-04	3,12E-03	1,75E-02
272	-2,28E-04	1,04E-04	8,44E-03	4,55E-02	1114	-3,80E-05	3,11E-04	3,11E-03	1,53E-02
334	1,46E-04	1,71E-05	7,70E-03	4,20E-02	1268	-7,23E-04	-1,47E-04	2,42E-03	1,34E-02
396	-2,62E-04	-1,51E-04	7,31E-03	3,84E-02	1452	-3,33E-05	-4,07E-05	2,22E-03	1,36E-02
459	-7,26E-04	-5,59E-04	6,10E-03	3,43E-02	1672	-9,80E-05	-2,49E-04	2,31E-03	1,25E-02
521	3,02E-04	-2,03E-04	5,77E-03	3,14E-02					

Tabela VI: Vrednosti drugega odvoda absorbance pri poskusu DPL1 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL1 - 2. odvod; 1. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
20	5,61E-07	3,45E-06	4,99E-04	2,54E-03	3,60E-03	646	-1,32E-05	1,64E-05	2,17E-04	1,11E-03	1,61E-03
83	-1,99E-06	-2,74E-08	4,94E-04	2,53E-03	3,56E-03	766	-9,97E-06	-1,66E-05	2,18E-04	9,18E-04	1,36E-03
143	1,75E-07	5,59E-07	4,82E-04	2,47E-03	3,49E-03	936	1,11E-05	3,67E-06	1,28E-04	7,76E-04	1,11E-03
213	4,75E-07	-5,27E-06	4,60E-04	2,36E-03	3,33E-03	1056	-3,72E-07	2,17E-05	1,14E-04	7,19E-04	1,03E-03
281	3,95E-06	1,11E-07	4,18E-04	2,19E-03	3,09E-03	1204	-2,90E-06	-1,45E-05	9,35E-05	6,56E-04	9,34E-04
370	-3,77E-06	-1,94E-06	3,72E-04	1,90E-03	2,70E-03	1354	3,03E-05	-1,82E-05	7,05E-05	6,02E-04	8,53E-04
448	-7,72E-06	2,61E-06	3,14E-04	1,64E-03	2,33E-03	1504	-3,59E-06	-7,53E-06	1,17E-04	5,58E-04	8,58E-04
526	-2,17E-05	-2,52E-05	2,70E-04	1,41E-03	1,99E-03	1684	5,07E-05	-3,57E-05	1,16E-04	4,94E-04	8,48E-04
DPL1 - 2. odvod; 2. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
19	3,40E-06	7,29E-07	4,83E-04	2,51E-03	3,52E-03	595	1,81E-06	-7,66E-06	3,60E-04	1,87E-03	2,64E-03
82	2,60E-07	7,11E-07	4,80E-04	2,49E-03	3,50E-03	685	1,94E-05	8,09E-06	3,03E-04	1,70E-03	2,39E-03
144	7,70E-07	4,97E-07	4,81E-04	2,48E-03	3,46E-03	790	1,52E-05	1,55E-05	2,93E-04	1,50E-03	2,08E-03
204	2,01E-06	-4,30E-07	4,71E-04	2,46E-03	3,42E-03	911	-2,74E-05	-4,27E-05	2,42E-04	1,26E-03	1,78E-03
265	5,46E-07	1,85E-06	4,63E-04	2,41E-03	3,37E-03	1037	1,22E-05	-2,68E-05	2,22E-04	1,11E-03	1,54E-03
326	2,63E-06	2,96E-07	4,49E-04	2,36E-03	3,28E-03	1174	-6,73E-06	-1,29E-05	1,78E-04	9,55E-04	1,37E-03
388	-4,40E-07	-5,34E-06	4,35E-04	2,27E-03	3,17E-03	1326	-2,15E-05	1,07E-05	1,66E-04	8,46E-04	1,19E-03
449	8,97E-06	9,05E-06	4,29E-04	2,17E-03	3,03E-03	1515	-6,82E-06	-2,38E-05	1,83E-04	7,44E-04	1,06E-03
511	-1,02E-05	2,35E-06	3,97E-04	2,05E-03	2,86E-03	1701	5,15E-06	1,25E-05	1,14E-04	7,10E-04	1,00E-03
DPL1 - 2. odvod; 3. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	-1,96E-06	7,98E-07	4,52E-04	1,22E-03	3,44E-03	583	-2,73E-06	3,23E-05	2,47E-04	1,39E-03	1,91E-03
21	-2,22E-06	4,30E-07	4,96E-04	2,54E-03	3,52E-03	674	-1,73E-05	-1,48E-05	1,88E-04	1,19E-03	1,67E-03
86	-2,22E-06	4,30E-07	4,93E-04	2,54E-03	3,48E-03	779	2,26E-05	2,20E-05	2,21E-04	1,03E-03	1,44E-03
148	-3,40E-06	2,77E-07	4,82E-04	2,50E-03	3,43E-03	869	-4,59E-05	2,09E-05	1,71E-04	9,74E-04	1,30E-03
210	2,99E-06	-6,50E-07	4,63E-04	2,41E-03	3,29E-03	989	-1,96E-05	-1,13E-05	1,66E-04	8,56E-04	1,17E-03
272	-4,36E-06	1,94E-05	4,36E-04	2,25E-03	3,11E-03	1114	1,50E-05	3,07E-06	1,04E-04	7,47E-04	1,10E-03
334	6,31E-06	5,40E-06	4,11E-04	2,09E-03	2,87E-03	1268	3,83E-05	9,25E-06	1,46E-04	7,08E-04	9,60E-04
396	-6,57E-06	1,00E-05	3,50E-04	1,88E-03	2,60E-03	1452	-1,15E-05	-1,32E-05	1,32E-04	6,56E-04	9,11E-04
459	-3,57E-05	-3,36E-06	3,55E-04	1,64E-03	2,33E-03	1672	2,62E-05	1,25E-05	1,25E-04	5,99E-04	8,80E-04
521	4,19E-05	-6,05E-06	2,97E-04	1,51E-03	2,14E-03						



Slika 11: Četrty odvod spektra 3. ponovitve poskusa DPL1 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata. Čas od dodatka fosfata do sprožitve merjenja spektra je predstavljen v legendi. Izstopajoče nihanje med 500 nm in 650 nm pri 21 s je posledica sunkovitega premika sonde med merjenjem

Tabela VII: Absorbance originalnega spektra pri poskusu DPL2 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL2	1. ponovitev					2. ponovitev					3. ponovitev			
t [s]	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀	t [s]	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀	t [s]	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀
19	0,083	0,053	0,809	2,172	22	0,019	0,054	0,848	2,186	22	0,019	0,049	0,796	2,161
79	0,019	0,054	0,768	2,145	95	0,028	0,060	0,763	2,108	87	0,025	0,052	0,752	2,110
139	0,025	0,052	0,728	2,099	157	0,034	0,047	0,657	1,974	149	0,031	0,049	0,685	2,025
200	0,025	0,038	0,665	2,030	227	0,046	0,049	0,521	1,608	211	0,031	0,037	0,591	1,843
261	0,022	0,031	0,580	1,870	291	0,065	0,062	0,413	1,254	274	0,043	0,043	0,513	1,606
321	0,025	0,023	0,506	1,669	358	0,075	0,090	0,340	1,010	334	0,037	0,063	0,454	1,389
385	0,034	0,034	0,442	1,436	428	0,073	0,085	0,289	0,819	396	0,038	0,057	0,377	1,165
449	0,033	0,027	0,373	1,240	516	0,082	0,089	0,254	0,705	454	0,046	0,058	0,332	1,030
524	0,040	0,043	0,321	1,049	607	0,084	0,092	0,246	0,617	515	0,042	0,049	0,290	0,907
602	0,032	0,042	0,282	0,894	697	0,073	0,071	0,221	0,557	585	0,045	0,043	0,262	0,808
722	0,037	0,041	0,233	0,739	807	0,092	0,088	0,188	0,516	671	0,050	0,051	0,236	0,705
842	0,050	0,045	0,217	0,647	931	0,082	0,098	0,203	0,522	779	0,046	0,051	0,209	0,641
962	0,055	0,045	0,179	0,585	1046	0,081	0,093	0,187	0,479	897	0,057	0,055	0,199	0,582
1112	0,054	0,051	0,188	0,526	1195	0,066	0,085	0,177	0,459	1027	0,045	0,055	0,185	0,541
1292	0,070	0,067	0,193	0,501	1345	0,081	0,078	0,176	0,445	1157	0,051	0,044	0,180	0,510
1355	0,084	0,094	0,203	0,493	1495	0,071	0,087	0,172	0,439	1323	0,047	0,054	0,167	0,478
1505	0,058	0,072	0,166	0,465	1645	0,076	0,087	0,176	0,444	1521	0,047	0,040	0,145	0,453
1715	0,075	0,084	0,170	0,436	1767	0,076	0,083	0,169	0,429	1730	0,040	0,047	0,149	0,418

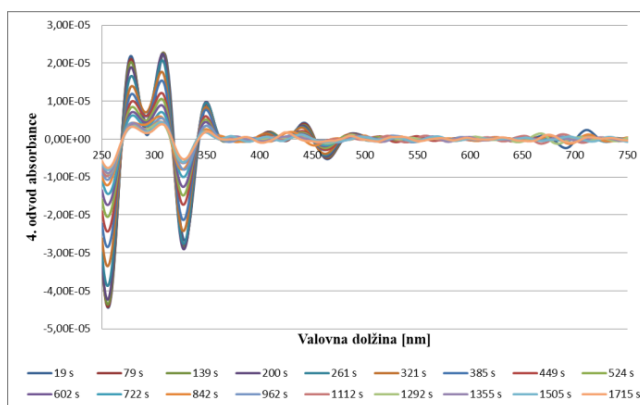
Tabela VIII: Vrednosti prvega odvoda absorbance pri poskusu DPL2 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL2 - 1. odvod; 1. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
19	-2,55E-04	-3,76E-04	1,07E-02	5,30E-02	602	1,41E-04	-1,55E-04	4,18E-03	2,40E-02
79	-1,51E-04	-3,39E-04	1,06E-02	5,44E-02	722	2,70E-04	-2,96E-04	3,16E-03	1,99E-02
139	-9,38E-05	-2,41E-04	1,05E-02	5,41E-02	842	4,20E-04	-1,95E-04	2,92E-03	1,67E-02
200	-3,44E-05	-1,60E-04	1,03E-02	5,35E-02	962	1,64E-04	3,25E-04	2,22E-03	1,47E-02
261	2,74E-05	6,52E-06	9,65E-03	5,05E-02	1112	-4,08E-04	-5,09E-04	2,01E-03	1,30E-02
321	7,61E-05	1,33E-04	8,53E-03	4,53E-02	1292	8,69E-05	-1,51E-04	2,22E-03	1,25E-02
385	5,62E-04	-1,02E-04	7,12E-03	3,88E-02	1355	-4,70E-04	-3,70E-04	1,92E-03	1,26E-02
449	1,04E-04	-1,07E-04	5,95E-03	3,34E-02	1505	-1,00E-03	-4,88E-04	1,29E-03	1,13E-02
524	6,55E-05	2,72E-05	4,71E-03	2,80E-02	1715	1,14E-04	-2,17E-04	1,70E-03	1,06E-02
DPL2 - 1. odvod; 2. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
22	-1,13E-04	-4,56E-04	1,06E-02	5,15E-02	697	4,48E-05	3,47E-04	2,81E-03	1,37E-02
95	-5,33E-05	-1,77E-04	1,05E-02	5,30E-02	807	4,88E-04	-2,85E-04	2,38E-03	1,24E-02
157	-1,16E-04	-2,05E-05	1,02E-02	5,18E-02	931	2,44E-04	-1,33E-04	1,69E-03	1,19E-02
227	1,34E-04	-5,74E-04	7,93E-03	4,31E-02	1046	-4,08E-04	1,74E-04	2,01E-03	1,14E-02
291	2,07E-04	1,12E-04	5,53E-03	3,30E-02	1195	2,71E-04	-1,34E-04	1,91E-03	1,14E-02
358	-1,65E-04	3,29E-04	4,92E-03	2,62E-02	1345	2,59E-04	5,00E-04	2,09E-03	1,07E-02
428	4,18E-04	1,77E-04	3,85E-03	2,13E-02	1495	-1,06E-04	-1,40E-04	1,93E-03	1,03E-02
516	2,60E-04	2,41E-04	2,81E-03	1,76E-02	1645	4,78E-04	-5,23E-04	1,51E-03	1,06E-02
607	3,96E-05	7,52E-05	2,90E-03	1,52E-02	1767	-1,27E-04	-4,64E-04	2,17E-03	1,01E-02
DPL2 - 1. odvod; 3. ponovitev									

t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
22	-7,64E-05	-2,90E-04	1,09E-02	5,30E-02	585	-9,21E-05	-1,19E-05	3,54E-03	2,09E-02
87	-2,39E-05	-3,02E-04	1,07E-02	5,35E-02	671	1,05E-04	1,38E-04	3,55E-03	1,87E-02
149	1,62E-05	-1,23E-04	1,05E-02	5,27E-02	779	-2,08E-04	-9,45E-05	3,32E-03	1,67E-02
211	-3,29E-05	6,94E-05	9,53E-03	4,94E-02	897	8,46E-05	-1,25E-04	2,65E-03	1,48E-02
274	-2,18E-04	1,79E-04	7,87E-03	4,29E-02	1027	-1,53E-04	1,21E-04	3,29E-03	1,38E-02
334	-7,83E-05	-2,65E-04	6,58E-03	3,66E-02	1157	-6,58E-05	3,60E-04	2,40E-03	1,28E-02
396	-3,35E-04	8,41E-05	5,94E-03	3,07E-02	1323	-2,52E-05	1,25E-04	1,88E-03	1,29E-02
454	1,87E-04	-1,65E-04	4,78E-03	2,76E-02	1521	3,05E-04	-2,27E-05	1,59E-03	1,21E-02
515	2,75E-04	-3,71E-04	4,43E-03	2,37E-02	1730	-2,29E-04	-4,29E-04	1,68E-03	1,08E-02

Tabela IX: Vrednosti drugega odvoda absorbanca pri poskusu DPL2 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL2 - 2. odvod; 1. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{256}}{d\lambda^2}$
19	-6,41E-05	3,10E-06	5,67E-04	2,35E-03	3,77E-03	602	8,63E-06	-3,75E-06	2,10E-04	1,14E-03	1,61E-03
79	1,23E-07	3,54E-06	5,45E-04	2,47E-03	3,82E-03	722	-2,00E-06	2,80E-06	1,95E-04	9,11E-04	1,33E-03
139	1,46E-06	2,94E-07	5,31E-04	2,51E-03	3,81E-03	842	4,38E-06	-4,04E-05	1,12E-04	7,65E-04	1,13E-03
200	3,22E-07	-1,30E-06	5,26E-04	2,56E-03	3,74E-03	962	-4,64E-06	-8,32E-06	1,26E-04	7,25E-04	1,00E-03
261	2,24E-06	1,29E-06	4,89E-04	2,47E-03	3,48E-03	1112	4,74E-06	1,35E-05	8,85E-05	6,00E-04	8,89E-04
321	-8,25E-06	5,79E-06	4,27E-04	2,18E-03	3,08E-03	1292	8,98E-06	1,66E-05	1,37E-04	5,52E-04	8,40E-04
385	-9,31E-06	2,37E-06	3,41E-04	1,89E-03	2,63E-03	1355	9,67E-06	-7,14E-06	1,32E-04	5,56E-04	8,45E-04
449	8,80E-06	2,20E-05	3,13E-04	1,57E-03	2,26E-03	1505	-4,01E-05	-1,43E-05	1,20E-04	5,36E-04	7,58E-04
524	-6,78E-06	-9,66E-06	2,53E-04	1,33E-03	1,90E-03	1715	-2,89E-05	2,30E-05	1,10E-04	5,04E-04	7,01E-04
DPL2 - 2. odvod; 2. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{256}}{d\lambda^2}$
22	1,72E-07	7,33E-06	5,82E-04	2,30E-03	3,65E-03	697	5,07E-06	3,43E-06	1,42E-04	5,93E-04	9,07E-04
95	3,30E-06	4,64E-06	5,40E-04	2,45E-03	3,73E-03	807	2,01E-05	-1,04E-05	1,17E-04	5,83E-04	8,30E-04
157	3,32E-06	5,33E-06	5,19E-04	2,53E-03	3,61E-03	931	1,08E-05	-9,32E-06	9,79E-05	5,85E-04	7,69E-04
227	-9,56E-06	2,01E-05	3,98E-04	2,12E-03	2,93E-03	1046	3,18E-06	-1,07E-05	9,52E-05	5,33E-04	7,77E-04
291	-1,61E-05	-3,67E-06	2,74E-04	1,59E-03	2,23E-03	1195	-1,62E-05	1,62E-05	1,04E-04	5,20E-04	7,45E-04
358	5,18E-05	1,16E-05	2,74E-04	1,24E-03	1,76E-03	1345	2,39E-05	-3,34E-05	9,13E-05	5,14E-04	7,16E-04
428	-2,00E-06	-1,70E-05	2,29E-04	9,91E-04	1,44E-03	1495	2,54E-06	5,35E-06	9,86E-05	4,90E-04	6,76E-04
516	9,16E-06	3,85E-06	1,34E-04	8,12E-04	1,19E-03	1645	2,58E-05	3,16E-05	7,73E-05	4,68E-04	7,06E-04
607	-8,44E-06	2,16E-06	1,24E-04	7,11E-04	1,02E-03	1767	3,73E-05	-2,34E-06	9,60E-05	4,87E-04	7,17E-04
DPL2 - 2. odvod; 3. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2A_{256}}{d\lambda^2}$
22	2,85E-07	2,24E-06	5,91E-04	2,42E-03	3,77E-03	585	-1,55E-05	5,55E-06	1,87E-04	9,87E-04	1,41E-03
87	4,27E-06	3,18E-06	5,51E-04	2,49E-03	3,76E-03	671	-2,15E-05	4,36E-06	1,44E-04	8,79E-04	1,27E-03
149	1,09E-06	2,23E-06	5,32E-04	2,57E-03	3,68E-03	779	-1,88E-05	-1,14E-05	1,53E-04	7,98E-04	1,09E-03
211	6,31E-06	1,06E-06	4,92E-04	2,45E-03	3,41E-03	897	3,91E-06	1,61E-05	1,35E-04	7,20E-04	1,00E-03
274	1,04E-05	-2,09E-05	4,11E-04	2,08E-03	2,91E-03	1027	-9,99E-06	1,81E-05	1,08E-04	6,52E-04	9,34E-04
334	3,71E-06	8,15E-06	3,47E-04	1,75E-03	2,46E-03	1157	-1,11E-05	1,47E-05	9,72E-05	6,43E-04	8,42E-04
396	7,19E-06	-6,97E-06	2,89E-04	1,51E-03	2,08E-03	1323	6,19E-06	2,58E-05	1,39E-04	5,99E-04	8,19E-04
454	-7,55E-06	6,33E-07	2,40E-04	1,29E-03	1,84E-03	1521	8,55E-06	2,83E-05	9,81E-05	4,95E-04	7,75E-04
515	7,66E-06	2,21E-05	2,03E-04	1,13E-03	1,58E-03	1730	-3,87E-07	1,09E-05	8,45E-05	4,87E-04	7,49E-04



Slika 12: Četrti odvod spektra 1. ponovitve poskusa DPL2 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata. Čas od dodatka fosfata do sprožitve merjenja spektra je predstavljen v legendi.

Tabela X: Absorbance originalnega spektra pri poskusu DPL3 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL3	1. ponovitev					2. ponovitev					3. ponovitev			
t [s]	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀	t [s]	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀	t [s]	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀
21	0,067	0,183	1,151	2,389	21	0,082	0,214	1,196	2,324	21	0,075	0,194	1,158	2,361
86	0,100	0,220	1,063	2,294	86	0,138	0,284	1,104	2,242	86	0,114	0,246	1,085	2,266
148	0,122	0,223	0,967	2,232	148	0,136	0,216	0,868	2,105	148	0,128	0,236	0,961	2,207
210	0,104	0,165	0,816	2,128	210	0,090	0,108	0,654	1,886	210	0,119	0,153	0,785	2,049
272	0,064	0,071	0,633	1,889	272	0,087	0,066	0,482	1,439	272	0,078	0,089	0,585	1,680
334	0,065	0,068	0,503	1,523	334	0,082	0,118	0,393	1,139	334	0,094	0,095	0,455	1,289
396	0,073	0,064	0,405	1,214	396	0,098	0,107	0,349	0,985	396	0,129	0,107	0,380	1,051
459	0,080	0,089	0,349	1,013	459	0,106	0,120	0,321	0,854	459	0,132	0,111	0,350	0,885
521	0,090	0,091	0,309	0,896	521	0,100	0,102	0,283	0,805	521	0,133	0,140	0,301	0,806
583	0,086	0,088	0,272	0,801	583	0,107	0,110	0,294	0,702	583	0,136	0,127	0,289	0,729
674	0,112	0,113	0,262	0,697	674	0,111	0,126	0,259	0,638	674	0,136	0,143	0,298	0,663
779	0,096	0,098	0,246	0,633	779	0,107	0,122	0,241	0,579	779	0,129	0,136	0,259	0,597
869	0,093	0,081	0,249	0,594	869	0,100	0,114	0,225	0,546	869	0,130	0,135	0,272	0,584
989	0,116	0,113	0,237	0,580	989	0,114	0,126	0,221	0,507	989	0,130	0,120	0,244	0,553
1114	0,095	0,093	0,216	0,510	1114	0,114	0,109	0,208	0,523	1114	0,150	0,117	0,271	0,517
1268	0,102	0,102	0,220	0,499	1268	0,121	0,124	0,226	0,504	1268	0,135	0,133	0,242	0,521
1452	0,100	0,114	0,221	0,489	1452	0,110	0,097	0,223	0,464	1452	0,114	0,123	0,227	0,523
1672	0,103	0,088	0,205	0,483	1672	0,117	0,118	0,234	0,468	1672	0,110	0,124	0,189	0,502

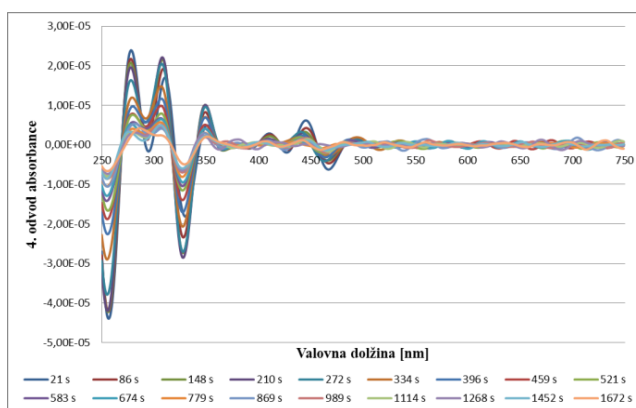
Tabela XI: Vrednosti prvega odvoda absorbance pri poskusu DPL3 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL3 - 1. odvod; 1. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
21	-4,10E-04	-1,20E-03	1,01E-02	5,05E-02	583	-2,36E-04	4,76E-04	3,32E-03	1,96E-02
86	-4,89E-04	-1,15E-03	9,42E-03	5,07E-02	674	1,66E-04	6,23E-04	3,10E-03	1,70E-02
148	-3,32E-04	-8,73E-04	9,59E-03	5,21E-02	779	5,90E-04	-2,32E-04	2,78E-03	1,49E-02
210	-1,20E-04	-5,24E-04	9,90E-03	5,31E-02	869	2,11E-04	-1,23E-03	2,46E-03	1,49E-02
272	-3,51E-05	2,08E-05	9,67E-03	4,96E-02	989	4,04E-04	-7,43E-04	1,74E-03	1,27E-02
334	2,79E-05	-2,83E-04	7,43E-03	3,98E-02	1114	4,49E-04	3,76E-05	2,43E-03	1,15E-02
396	-2,93E-04	6,67E-04	6,18E-03	3,22E-02	1268	-2,60E-04	2,52E-04	1,61E-03	1,15E-02
459	-2,32E-04	-5,57E-05	4,71E-03	2,64E-02	1452	-4,74E-04	5,49E-04	1,92E-03	1,06E-02
521	1,03E-03	7,35E-04	3,81E-03	2,33E-02	1672	-5,91E-04	-1,00E-04	1,45E-03	1,09E-02
DPL3 - 1. odvod; 2. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
21	-4,24E-04	-1,53E-03	8,84E-03	4,62E-02	583	4,01E-04	-1,24E-04	2,99E-03	1,72E-02
86	-4,84E-04	-1,30E-03	8,31E-03	4,71E-02	674	-4,77E-04	-3,00E-04	2,11E-03	1,55E-02
148	-1,55E-04	-9,59E-04	9,25E-03	5,05E-02	779	-5,76E-04	-1,90E-04	2,60E-03	1,37E-02
210	-1,36E-04	2,79E-04	9,80E-03	4,87E-02	869	-2,94E-04	-1,13E-03	2,15E-03	1,25E-02
272	-1,96E-04	-3,45E-04	6,80E-03	3,79E-02	989	4,31E-04	-9,72E-04	2,63E-03	1,19E-02
334	-3,68E-04	1,74E-05	5,22E-03	2,96E-02	1114	-4,57E-04	3,85E-04	1,18E-03	1,13E-02
396	-4,07E-04	-1,26E-03	4,46E-03	2,49E-02	1268	3,31E-05	-1,60E-04	1,66E-03	1,17E-02
459	7,12E-04	-7,49E-04	3,92E-03	2,14E-02	1452	5,20E-04	-1,77E-04	2,03E-03	1,09E-02
521	-1,59E-04	2,68E-05	2,99E-03	1,89E-02	1672	-8,86E-04	4,33E-04	1,33E-03	9,59E-03
DPL3 - 1. odvod; 3. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
21	-3,77E-04	-1,28E-03	1,01E-02	5,00E-02	583	-9,21E-05	-1,19E-05	3,54E-03	2,09E-02
86	-1,99E-04	-1,28E-03	8,99E-03	4,96E-02	674	1,05E-04	1,38E-04	3,55E-03	1,87E-02
148	-2,93E-04	-1,03E-03	9,26E-03	5,11E-02	779	-2,08E-04	-9,45E-05	3,32E-03	1,67E-02
210	-3,70E-04	-7,06E-04	1,00E-02	5,20E-02	869	8,46E-05	-1,25E-04	2,65E-03	1,48E-02
272	-8,89E-05	4,29E-04	8,79E-03	4,45E-02	989	-1,53E-04	1,21E-04	3,29E-03	1,38E-02
334	7,40E-04	-4,64E-04	7,23E-03	3,30E-02	1114	-6,58E-05	3,60E-04	2,40E-03	1,28E-02
396	1,78E-04	-5,11E-04	4,92E-03	2,74E-02	1268	-2,52E-05	1,25E-04	1,88E-03	1,29E-02
459	-1,86E-04	-2,32E-04	4,47E-03	2,19E-02	1452	3,05E-04	-2,27E-05	1,59E-03	1,21E-02
521	-1,92E-05	-1,18E-03	4,16E-03	1,85E-02	1672	-2,29E-04	-4,29E-04	1,68E-03	1,08E-02

Tabela XII: Vrednosti drugega odvoda absorbance pri poskusu DPL3 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL3 - 2. odvod; 1. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
21	2,54E-06	1,13E-05	5,36E-04	1,56E-03	3,49E-03	583	-1,48E-05	-2,63E-06	1,87E-04	9,19E-04	1,33E-03
86	1,62E-06	8,99E-06	4,16E-04	1,95E-03	3,52E-03	674	-1,86E-05	1,75E-06	1,28E-04	8,25E-04	1,17E-03
148	6,02E-06	1,07E-05	4,13E-04	2,27E-03	3,61E-03	779	-5,95E-07	-1,15E-06	8,48E-05	7,20E-04	1,01E-03

210	2,70E-06	2,55E-07	4,69E-04	2,46E-03	3,67E-03	869	-1,04E-05	-5,74E-06	1,11E-04	6,36E-04	9,56E-04
272	1,04E-05	-2,74E-05	4,92E-04	2,41E-03	3,39E-03	989	3,29E-05	-3,85E-05	1,64E-04	6,15E-04	8,43E-04
334	1,87E-06	-2,03E-05	3,71E-04	1,88E-03	2,66E-03	1114	1,80E-05	-4,29E-06	1,31E-04	5,56E-04	7,82E-04
396	-2,95E-06	-2,37E-05	3,34E-04	1,52E-03	2,13E-03	1268	5,37E-06	-7,42E-06	6,81E-05	5,60E-04	7,21E-04
459	2,15E-06	2,77E-05	2,45E-04	1,24E-03	1,75E-03	1452	1,85E-05	2,06E-05	1,07E-04	5,32E-04	7,40E-04
521	-3,86E-06	-2,13E-05	2,22E-04	1,05E-03	1,53E-03	1672	2,61E-06	-1,60E-05	1,02E-04	5,01E-04	6,97E-04
DPL3 - 2. odvod; 2. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
21	-3,13E-07	1,55E-05	4,50E-04	1,38E-03	3,19E-03	583	4,06E-06	2,42E-05	1,41E-04	8,30E-04	1,16E-03
86	-2,29E-06	9,15E-06	3,59E-04	1,89E-03	3,28E-03	674	-4,74E-05	6,03E-05	1,50E-04	7,10E-04	1,02E-03
148	-3,61E-06	-6,19E-06	4,20E-04	2,32E-03	3,49E-03	779	-5,55E-05	6,07E-06	8,76E-05	6,91E-04	9,24E-04
210	6,84E-06	1,76E-05	4,44E-04	2,37E-03	3,35E-03	869	-4,65E-06	2,87E-05	1,36E-04	5,96E-04	8,79E-04
272	-2,20E-05	-1,66E-05	3,82E-04	1,85E-03	2,55E-03	989	2,50E-05	-5,64E-06	7,49E-05	5,71E-04	8,09E-04
334	-3,07E-05	3,21E-05	2,71E-04	1,48E-03	1,97E-03	1114	-1,87E-05	6,44E-07	1,43E-04	5,63E-04	7,66E-04
396	-4,02E-05	2,35E-05	2,29E-04	1,21E-03	1,70E-03	1268	6,24E-05	2,85E-05	1,01E-04	5,00E-04	8,19E-04
459	-1,53E-05	-2,21E-05	2,18E-04	1,09E-03	1,45E-03	1452	6,56E-06	-5,60E-06	9,37E-05	4,29E-04	7,33E-04
521	-1,21E-05	-5,52E-05	1,47E-04	9,93E-04	1,33E-03	1672	-4,91E-05	-2,55E-05	9,25E-05	4,69E-04	6,46E-04
DPL3 - 2. odvod; 3. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
21	3,26E-06	8,83E-06	5,22E-04	1,52E-03	3,44E-03	583	1,68E-05	4,08E-06	1,36E-04	8,55E-04	1,14E-03
86	-3,49E-06	7,81E-06	3,91E-04	1,92E-03	3,42E-03	674	1,87E-05	5,59E-05	3,51E-05	7,70E-04	9,65E-04
148	4,10E-07	2,77E-06	3,83E-04	2,27E-03	3,53E-03	779	3,79E-05	-1,80E-05	1,24E-04	6,05E-04	8,76E-04
210	1,62E-05	-1,07E-05	4,55E-04	2,46E-03	3,60E-03	869	-1,81E-05	8,17E-06	1,21E-04	6,07E-04	8,53E-04
272	-2,15E-05	-5,58E-05	3,91E-04	2,11E-03	3,01E-03	989	1,85E-05	-1,76E-05	1,05E-04	5,61E-04	7,96E-04
334	-1,91E-05	-6,70E-05	2,72E-04	1,64E-03	2,17E-03	1114	-8,63E-06	-8,24E-05	1,14E-04	5,42E-04	7,88E-04
396	9,35E-06	6,27E-06	2,22E-04	1,27E-03	1,76E-03	1268	-1,23E-05	-3,23E-05	1,07E-04	4,65E-04	7,94E-04
459	3,44E-05	2,20E-05	2,22E-04	1,06E-03	1,43E-03	1452	-9,03E-06	2,97E-05	1,44E-04	4,82E-04	7,50E-04
521	2,82E-05	1,78E-05	1,78E-04	8,69E-04	1,27E-03	1672	-2,55E-05	-2,28E-05	1,26E-04	4,52E-04	7,73E-04



Slika 13: Četrti odvod spektra 1. ponovitve poskusa DPL3 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata. Čas od dodatka fosfata do sprožitve merjenja spektra je predstavljen v legendi.

Tabela XIII: Absorbance originalnega spektra pri poskusu DPL4 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL4	1. ponovitev					2. ponovitev					3. ponovitev			
t [s]	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀	t [s]	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀	t [s]	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀
					0	0,001	0,000	1,113	2,621	0	-	-	1,056	2,653
22	0,155	0,398	1,491	2,526	21	0,141	0,375	1,504	2,473	21	0,169	0,408	1,507	2,484
87	0,246	0,489	1,300	2,392	86	0,241	0,486	1,382	2,376	86	0,264	0,509	1,335	2,417
158	0,260	0,435	1,051	2,271	148	0,268	0,466	1,206	2,300	148	0,270	0,407	1,061	2,258
213	0,243	0,360	0,900	2,179	210	0,262	0,372	1,044	2,214	210	0,202	0,222	0,751	1,900
271	0,168	0,232	0,597	1,946	272	0,129	0,188	0,780	2,087	272	0,181	0,185	0,546	1,333
332	0,162	0,195	0,416	1,499	334	0,042	0,040	0,559	1,728	334	0,160	0,175	0,408	1,030
394	0,062	0,053	0,287	1,167	396	0,132	0,108	0,444	1,317	396	0,192	0,203	0,415	0,956
457	0,117	0,108	0,310	1,063	459	0,092	0,116	0,402	1,089	459	0,188	0,168	0,360	0,886
519	0,088	0,087	0,252	0,924	521	0,051	0,079	0,316	0,951	521	0,194	0,176	0,337	0,722
581	0,151	0,126	0,286	0,901	583	0,055	0,061	0,300	0,869	583	0,193	0,177	0,343	0,729
672	0,184	0,197	0,328	0,868	674	0,105	0,144	0,360	0,820	674	0,196	0,176	0,318	0,700
777	0,172	0,161	0,301	0,841	779	0,067	0,054	0,239	0,716	779	0,193	0,199	0,321	0,677
867	0,087	0,081	0,178	0,683	869	0,059	0,052	0,232	0,672	869	0,193	0,212	0,318	0,671
987	0,148	0,131	0,245	0,681	989	0,075	0,036	0,216	0,651	989	0,191	0,193	0,313	0,642

1113	0,147	0,132	0,256	0,653	1114	0,075	0,082	0,228	0,626	1114	0,190	0,178	0,305	0,639
1267	0,159	0,146	0,236	0,634	1268	0,079	0,037	0,190	0,564	1268	0,191	0,203	0,315	0,648
1459	0,133	0,102	0,207	0,590	1452	0,144	0,126	0,263	0,626	1452	0,195	0,207	0,317	0,624
1685	0,138	0,130	0,209	0,565	1672	0,138	0,155	0,284	0,580	1672	0,182	0,210	0,325	0,624

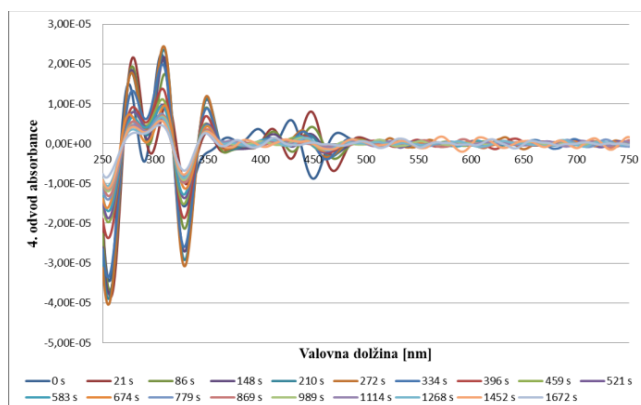
Tabela XIV: Vrednosti prvega odvoda absorbance pri poskusu DPL4 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL4 - 1. odvod; 1. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
22	-8,59E-04	-2,42E-03	7,66E-03	4,51E-02	581	4,31E-04	-3,73E-04	3,59E-03	2,13E-02
87	-8,24E-04	-2,26E-03	6,79E-03	4,53E-02	672	6,77E-04	-3,40E-04	3,04E-03	1,93E-02
158	-7,34E-04	-1,42E-03	8,01E-03	4,85E-02	777	1,08E-03	1,19E-04	2,73E-03	1,83E-02
213	7,63E-04	-1,21E-03	8,50E-03	5,14E-02	867	-1,42E-04	5,71E-05	2,95E-03	1,82E-02
271	7,47E-04	-2,02E-03	8,36E-03	4,96E-02	987	4,09E-04	-6,20E-04	3,35E-03	1,55E-02
332	7,55E-04	1,23E-03	7,89E-03	3,83E-02	1113	-4,97E-05	-3,31E-04	2,61E-03	1,44E-02
394	-1,12E-04	1,47E-04	5,41E-03	3,14E-02	1267	7,43E-04	2,08E-03	2,28E-03	1,39E-02
457	3,12E-04	1,27E-05	5,03E-03	2,64E-02	1459	-2,91E-04	1,50E-03	2,41E-03	1,37E-02
519	2,80E-04	-4,57E-04	4,56E-03	2,48E-02	1685	-1,37E-04	4,02E-04	2,36E-03	1,33E-02
DPL4 - 1. odvod; 2. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	1,06E-05	-3,07E-06	1,92E-02	2,67E-02	583	-6,76E-04	-6,33E-04	4,67E-03	2,36E-02
21	-8,27E-04	-2,39E-03	8,06E-03	4,29E-02	674	-3,36E-04	5,30E-05	3,24E-03	1,94E-02
86	-9,75E-04	-2,20E-03	6,80E-03	4,39E-02	779	-6,51E-05	1,92E-04	3,34E-03	1,88E-02
148	-8,21E-04	-1,71E-03	7,22E-03	4,65E-02	869	-6,76E-04	6,14E-05	3,45E-03	1,86E-02
210	-4,13E-04	-1,10E-03	9,30E-03	4,86E-02	989	8,42E-04	4,14E-05	3,12E-03	1,69E-02
272	2,17E-04	-8,42E-04	1,00E-02	5,19E-02	1114	-2,00E-04	1,86E-04	2,24E-03	1,62E-02
334	-3,03E-04	2,05E-04	8,94E-03	4,59E-02	1268	-1,37E-04	5,34E-04	2,33E-03	1,50E-02
396	-6,08E-05	3,81E-04	6,13E-03	3,31E-02	1452	1,10E-03	-3,14E-04	3,37E-03	1,54E-02
459	2,36E-04	2,64E-04	4,98E-03	2,76E-02	1672	-4,45E-04	-2,66E-04	2,01E-03	1,21E-02
521	-5,38E-04	1,32E-04	4,45E-03	2,60E-02					
DPL4 - 1. odvod; 3. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	-3,51E-05	4,41E-06	1,88E-02	2,63E-02	583	-4,92E-05	-1,92E-04	2,56E-03	1,58E-02
21	-7,75E-04	-2,49E-03	7,75E-03	4,35E-02	674	-9,37E-04	1,13E-04	3,41E-03	1,52E-02
86	-9,30E-04	-2,13E-03	7,30E-03	4,71E-02	779	-5,27E-04	-2,47E-04	2,49E-03	1,41E-02
148	-4,96E-04	-1,10E-03	8,77E-03	5,10E-02	869	-3,36E-04	-7,86E-04	2,19E-03	1,44E-02
210	-1,36E-05	-1,66E-05	8,20E-03	4,72E-02	989	-2,94E-06	-6,12E-04	1,93E-03	1,33E-02
272	-7,76E-04	1,78E-04	5,60E-03	3,11E-02	1114	-1,37E-04	-2,70E-04	2,17E-03	1,39E-02
334	5,26E-04	-2,45E-04	4,64E-03	2,46E-02	1268	1,02E-04	-3,62E-04	2,20E-03	1,31E-02
396	-1,47E-04	9,26E-05	3,40E-03	2,14E-02	1452	-6,61E-04	1,55E-03	1,67E-03	1,38E-02
459	-4,11E-04	1,36E-04	3,59E-03	2,09E-02	1672	8,42E-04	2,28E-04	2,15E-03	1,28E-02
521	1,99E-04	1,45E-03	2,33E-03	1,64E-02					

Tabela XV: Vrednosti drugega odvoda absorbance pri poskusu DPL4 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL4 - 2. odvod; 1. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
21	6,90E-06	1,88E-05	3,21E-04	1,06E-03	3,05E-03	583	3,43E-05	-6,23E-05	2,18E-04	1,03E-03	1,46E-03
86	4,97E-06	1,76E-05	1,92E-04	1,77E-03	3,13E-03	674	-9,89E-06	2,33E-05	1,86E-04	9,28E-04	1,27E-03
148	-5,18E-06	1,39E-05	2,92E-04	2,30E-03	3,36E-03	779	-3,86E-05	3,35E-05	1,73E-04	9,03E-04	1,24E-03
210	4,86E-05	1,02E-05	4,20E-04	2,47E-03	3,58E-03	869	1,81E-05	-3,17E-06	1,55E-04	8,74E-04	1,25E-03
272	-3,97E-05	9,64E-05	4,62E-04	2,48E-03	3,42E-03	989	-2,98E-05	-4,46E-05	1,19E-04	7,83E-04	1,04E-03
334	-4,08E-05	-5,87E-05	3,29E-04	1,89E-03	2,59E-03	1114	2,20E-05	2,68E-05	1,19E-04	7,59E-04	1,00E-03
396	-3,54E-05	-1,42E-06	2,96E-04	1,49E-03	2,13E-03	1268	1,89E-05	-1,35E-05	1,22E-04	6,09E-04	9,34E-04
459	1,14E-05	8,23E-06	2,30E-04	1,27E-03	1,77E-03	1452	-1,78E-05	-2,55E-05	1,07E-04	6,81E-04	9,11E-04
521	-3,52E-05	-1,28E-05	2,57E-04	1,09E-03	1,70E-03	1672	-8,03E-06	-2,71E-05	1,18E-04	6,35E-04	8,81E-04
DPL4 - 2. odvod; 2. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	-1,22E-06	-1,46E-06	9,84E-04	1,32E-03	1,83E-03	583	-3,23E-06	1,70E-05	1,78E-04	1,14E-03	1,59E-03
21	4,61E-06	1,60E-05	3,65E-04	7,59E-04	2,87E-03	674	3,70E-05	1,91E-05	1,90E-04	9,80E-04	1,35E-03
86	8,91E-06	1,55E-05	1,91E-04	1,56E-03	3,01E-03	779	-4,34E-05	-1,69E-05	1,90E-04	8,79E-04	1,31E-03
148	7,94E-06	1,20E-05	2,31E-04	2,10E-03	3,22E-03	869	2,59E-05	3,74E-05	1,22E-04	8,74E-04	1,24E-03
210	1,20E-05	1,17E-05	3,44E-04	2,39E-03	3,42E-03	989	5,56E-05	9,05E-06	1,58E-04	8,22E-04	1,15E-03
272	5,19E-06	-3,53E-05	4,56E-04	2,58E-03	3,59E-03	1114	2,58E-06	2,10E-06	1,33E-04	7,47E-04	1,11E-03

334	3,76E-05	4,76E-06	4,39E-04	2,27E-03	3,10E-03	1268	1,83E-05	-4,27E-05	1,53E-04	7,60E-04	1,03E-03
396	1,70E-05	3,16E-05	2,95E-04	1,62E-03	2,22E-03	1452	4,27E-05	-5,14E-05	1,91E-04	6,96E-04	1,07E-03
459	-4,09E-06	-6,34E-06	2,40E-04	1,34E-03	1,86E-03	1672	-1,30E-05	-4,78E-06	5,01E-05	6,06E-04	8,15E-04
521	5,08E-06	5,70E-06	2,52E-04	1,23E-03	1,75E-03						
DPL4 - 2. odvod; 3. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	1,42E-08	0,00E+00	5,60E-04	2,08E-03	1,85E-03	583	8,86E-07	-1,35E-05	1,01E-04	7,30E-04	1,06E-03
21	2,75E-06	1,87E-05	3,01E-04	1,00E-03	2,97E-03	674	1,26E-05	-2,89E-05	1,46E-04	6,70E-04	1,06E-03
86	6,61E-06	1,70E-05	2,12E-04	1,94E-03	3,28E-03	779	1,89E-05	-3,43E-05	1,40E-04	7,04E-04	9,50E-04
148	1,97E-05	-8,12E-07	3,39E-04	2,40E-03	3,58E-03	869	-3,29E-05	-2,06E-06	1,17E-04	6,85E-04	9,47E-04
210	2,52E-05	-2,26E-05	4,73E-04	2,29E-03	3,18E-03	989	-1,53E-05	5,52E-06	1,07E-04	6,40E-04	9,22E-04
272	-3,09E-05	3,94E-06	3,10E-04	1,52E-03	2,09E-03	1114	2,71E-06	-1,16E-05	1,15E-04	6,62E-04	9,02E-04
334	-1,40E-05	-1,64E-05	2,12E-04	1,15E-03	1,64E-03	1268	1,13E-05	3,45E-06	1,39E-04	5,98E-04	8,56E-04
396	-1,64E-05	1,15E-05	1,90E-04	9,89E-04	1,42E-03	1452	2,22E-05	-5,49E-05	1,32E-04	5,66E-04	9,25E-04
459	-1,87E-05	4,26E-06	1,70E-04	9,78E-04	1,38E-03	1672	1,09E-05	4,70E-06	1,93E-04	5,97E-04	8,40E-04
521	-3,83E-05	-4,19E-05	1,54E-04	7,69E-04	1,13E-03						



Slika 14: Četrti odvod spektra 2. ponovitve poskusa DPL4 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata. Čas od dodatka fosfata do sprožitve merjenja spektra je predstavljen v legendi.

Tabela XVI: Absorbance originalnega spektra pri poskusu DPL-PVP1 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL-PVP1	1. ponovitev				t [s]	2. ponovitev				t [s]	3. ponovitev			
	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀		A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀		A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀
0	-	0,003	0,890	2,533	0	0,010	0,012	0,877	2,488	0	0,001	0,001	0,896	2,565
21	0,077	0,201	1,150	2,318	21	0,069	0,197	1,158	2,289	21	0,091	0,209	1,172	2,417
86	0,118	0,258	1,099	2,277	86	0,119	0,234	0,993	2,167	86	0,120	0,256	1,110	2,314
148	0,138	0,266	1,013	2,220	148	0,116	0,129	0,695	1,908	148	0,138	0,263	1,022	2,269
210	0,133	0,225	0,892	2,134	210	0,090	0,080	0,461	1,414	210	0,134	0,220	0,897	2,182
272	0,104	0,135	0,724	1,993	272	0,077	0,064	0,369	1,137	272	0,107	0,136	0,721	2,014
334	0,067	0,067	0,549	1,703	334	0,071	0,057	0,321	0,982	334	0,088	0,085	0,555	1,685
396	0,061	0,064	0,449	1,397	396	0,069	0,054	0,292	0,892	396	0,082	0,076	0,442	1,364
459	0,067	0,070	0,382	1,195	459	0,066	0,057	0,269	0,820	459	0,080	0,069	0,386	1,165
521	0,068	0,065	0,345	1,056	521	0,067	0,060	0,261	0,770	521	0,074	0,076	0,344	1,036
583	0,068	0,067	0,308	0,948	583	0,069	0,062	0,248	0,718	583	0,074	0,068	0,306	0,932
674	0,073	0,061	0,279	0,853	674	0,068	0,057	0,236	0,674	674	0,074	0,073	0,277	0,838
779	0,060	0,069	0,263	0,775	779	0,061	0,052	0,216	0,626	779	0,071	0,058	0,252	0,744
869	0,071	0,069	0,227	0,700	869	0,065	0,052	0,203	0,594	869	0,075	0,059	0,238	0,691
989	0,074	0,061	0,234	0,647	989	0,061	0,054	0,191	0,560	989	0,074	0,072	0,220	0,631
1114	0,076	0,070	0,219	0,615	1114	0,066	0,046	0,189	0,545	1114	0,078	0,061	0,207	0,596
1268	0,078	0,071	0,208	0,570	1268	0,059	0,053	0,182	0,517	1268	0,075	0,073	0,196	0,555
1452	0,074	0,076	0,196	0,541	1452	0,064	0,046	0,172	0,502	1452	0,075	0,074	0,192	0,521
1672	0,068	0,074	0,187	0,517	1672	0,059	0,058	0,171	0,482	1672	0,074	0,075	0,180	0,500
DPL-PVP1	4. ponovitev													
t [s]	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀										
0	-	0,007	0,874	2,450										
21	0,089	0,208	1,183	2,297										
86	0,125	0,264	1,104	2,238										

148	0,152	0,277	1,024	2,184
210	0,155	0,257	0,937	2,131
272	0,126	0,179	0,804	2,046
334	0,085	0,088	0,633	1,862
396	0,063	0,061	0,518	1,609
459	0,064	0,057	0,430	1,368
521	0,064	0,061	0,386	1,219
583	0,065	0,059	0,349	1,093
674	0,062	0,056	0,309	0,977
779	0,059	0,045	0,283	0,871
869	0,061	0,057	0,260	0,809
989	0,057	0,055	0,241	0,739
1114	0,066	0,059	0,228	0,686
1268	0,061	0,056	0,211	0,635
1452	0,056	0,043	0,182	0,588
1672	0,059	0,054	0,188	0,546

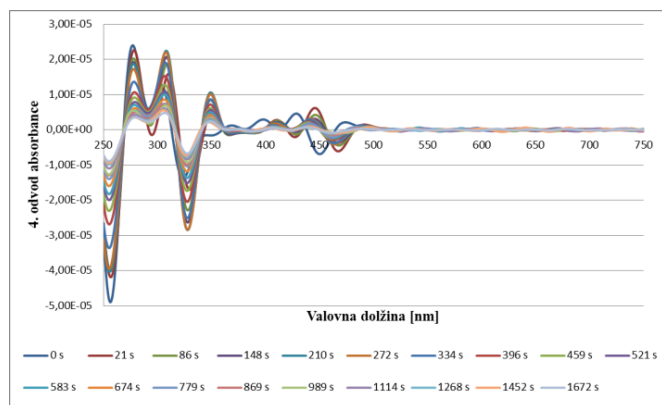
Tabela XVII: Vrednosti prvega odvoda absorbance pri poskusu DPL-PVP1 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL-PVP1 - 1. odvod; 1. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	-4,57E-05	2,24E-05	1,53E-02	4,57E-02	583	-1,23E-04	1,60E-04	4,41E-03	2,47E-02
21	-4,35E-04	-1,27E-03	9,46E-03	4,82E-02	674	8,32E-05	-8,49E-05	3,86E-03	2,20E-02
86	-5,75E-04	-1,35E-03	8,43E-03	4,82E-02	779	-8,72E-05	2,96E-05	3,17E-03	1,97E-02
148	-5,42E-04	-1,16E-03	8,42E-03	4,89E-02	869	-2,93E-04	7,32E-05	3,27E-03	1,80E-02
210	-3,81E-04	-7,48E-04	9,01E-03	5,05E-02	989	-1,75E-04	-1,74E-04	2,72E-03	1,67E-02
272	-1,56E-04	-2,21E-04	9,51E-03	5,09E-02	1114	-2,55E-04	1,50E-04	2,48E-03	1,53E-02
334	-4,65E-06	6,18E-05	8,50E-03	4,52E-02	1268	2,99E-04	1,45E-04	2,23E-03	1,39E-02
396	-1,06E-04	1,32E-04	6,64E-03	3,72E-02	1452	2,51E-05	1,19E-04	2,25E-03	1,32E-02
459	-2,81E-04	-9,89E-05	5,56E-03	3,16E-02	1672	-4,58E-05	-2,83E-05	1,96E-03	1,27E-02
521	-9,47E-06	1,54E-04	5,15E-03	2,77E-02					
DPL-PVP1 - 1. odvod; 2. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	2,82E-05	6,53E-05	1,53E-02	4,46E-02	583	1,47E-04	1,48E-04	3,24E-03	1,83E-02
21	-3,60E-04	-1,42E-03	9,34E-03	4,69E-02	674	1,33E-04	-3,35E-05	3,01E-03	1,71E-02
86	-4,11E-04	-9,41E-04	9,01E-03	4,81E-02	779	-3,29E-05	-1,24E-04	2,78E-03	1,60E-02
148	-8,52E-05	-9,53E-05	9,80E-03	4,87E-02	869	1,12E-04	-1,19E-05	2,70E-03	1,52E-02
210	6,39E-05	1,29E-04	7,08E-03	3,71E-02	989	8,50E-05	1,55E-04	2,55E-03	1,43E-02
272	1,72E-04	1,44E-04	5,69E-03	2,98E-02	1114	1,99E-04	1,24E-04	2,34E-03	1,36E-02
334	8,76E-05	2,06E-05	4,58E-03	2,55E-02	1268	8,16E-05	8,83E-05	2,41E-03	1,31E-02
396	2,52E-04	1,43E-04	4,31E-03	2,31E-02	1452	3,18E-04	3,31E-04	2,24E-03	1,25E-02
459	1,03E-04	2,13E-04	3,78E-03	2,11E-02	1672	3,64E-05	1,99E-04	2,08E-03	1,22E-02
521	3,27E-04	2,26E-04	3,32E-03	1,98E-02					
DPL-PVP1 - 1. odvod; 3. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	8,5E-05	1,7E-05	1,5E-02	4,7E-02	583	2,0E-04	5,8E-05	4,0E-03	2,5E-02
21	-2,9E-04	-1,3E-03	9,9E-03	5,1E-02	674	4,3E-04	2,5E-05	3,8E-03	2,2E-02
86	-4,4E-04	-1,3E-03	8,8E-03	5,0E-02	779	-4,9E-05	-6,4E-05	3,4E-03	1,9E-02
148	-4,2E-04	-1,0E-03	8,8E-03	5,1E-02	869	1,4E-04	2,0E-04	3,0E-03	1,8E-02
210	-2,2E-04	-7,1E-04	9,3E-03	5,2E-02	989	4,6E-04	1,5E-04	3,0E-03	1,6E-02
272	1,1E-04	-2,2E-04	9,7E-03	5,2E-02	1114	3,3E-04	2,9E-04	2,6E-03	1,5E-02
334	-3,7E-05	5,2E-05	8,2E-03	4,4E-02	1268	1,9E-04	1,1E-04	2,3E-03	1,4E-02
396	-7,4E-05	-3,3E-06	6,7E-03	3,6E-02	1452	1,2E-04	-6,0E-05	2,3E-03	1,3E-02
459	2,4E-04	-4,3E-05	5,5E-03	3,1E-02	1672	-1,2E-04	9,7E-06	2,1E-03	1,2E-02
521	3,4E-04	-1,8E-04	4,8E-03	2,7E-02					
DPL-PVP1 - 1. odvod; 4. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	-3,13E-05	-3,06E-06	1,52E-02	3,99E-02	583	1,15E-04	1,02E-04	5,34E-03	2,90E-02
21	-3,58E-04	-1,37E-03	9,52E-03	4,65E-02	674	6,64E-06	2,21E-04	4,52E-03	2,59E-02
86	-6,22E-04	-1,39E-03	8,43E-03	4,65E-02	779	1,14E-04	1,12E-04	4,13E-03	2,34E-02
148	-4,06E-04	-1,28E-03	8,37E-03	4,73E-02	869	-1,38E-04	9,05E-05	3,77E-03	2,11E-02
210	-4,96E-04	-8,17E-04	8,76E-03	4,84E-02	989	-1,60E-04	-2,01E-04	3,46E-03	1,93E-02
272	-1,52E-04	-4,62E-04	9,35E-03	4,98E-02	1114	4,19E-04	2,44E-04	3,15E-03	1,79E-02
334	-1,11E-04	-3,80E-05	9,50E-03	4,87E-02	1268	7,84E-06	8,27E-05	2,97E-03	1,64E-02
396	-3,14E-04	1,47E-04	8,29E-03	4,28E-02	1452	6,06E-05	-3,27E-05	2,57E-03	1,52E-02
459	1,40E-05	1,26E-04	6,74E-03	3,64E-02	1672	-2,67E-05	1,89E-04	2,55E-03	1,39E-02

521	1,24E-04	-1,39E-04	5,82E-03	3,22E-02						
-----	----------	-----------	----------	----------	--	--	--	--	--	--

Tabela XVIII: Vrednosti drugega odvoda absorbanca pri poskusu DPL-PVP1 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL-PVP1 - 2. odvod; 1. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	1,33E-06	-3,89E-07	7,82E-04	1,54E-03	2,91E-03	583	-9,58E-06	-5,03E-06	2,34E-04	1,22E-03	1,69E-03
21	-4,02E-07	1,21E-05	4,88E-04	1,43E-03	3,34E-03	674	4,32E-07	9,28E-06	1,95E-04	1,06E-03	1,49E-03
86	9,12E-07	8,25E-06	3,67E-04	1,84E-03	3,33E-03	779	-2,10E-05	3,63E-06	1,99E-04	9,58E-04	1,33E-03
148	2,61E-06	8,52E-06	3,57E-04	2,14E-03	3,42E-03	869	2,46E-06	-6,03E-07	1,58E-04	8,69E-04	1,21E-03
210	4,17E-06	5,26E-06	4,01E-04	2,39E-03	3,53E-03	989	1,16E-05	1,19E-05	1,34E-04	8,12E-04	1,12E-03
272	1,36E-06	6,32E-07	4,69E-04	2,46E-03	3,53E-03	1114	-1,29E-05	1,61E-05	1,42E-04	7,48E-04	1,03E-03
334	-1,06E-05	2,22E-05	4,42E-04	2,23E-03	3,08E-03	1268	1,11E-05	2,46E-06	1,27E-04	6,85E-04	9,50E-04
396	-1,11E-05	-8,70E-06	3,55E-04	1,83E-03	2,50E-03	1452	-1,28E-05	3,34E-06	1,11E-04	6,22E-04	9,01E-04
459	2,54E-06	2,08E-05	2,98E-04	1,55E-03	2,14E-03	1672	3,46E-06	7,59E-07	1,05E-04	6,13E-04	8,47E-04
521	1,28E-06	-6,94E-06	2,60E-04	1,36E-03	1,87E-03						
DPL-PVP1 - 2. odvod; 2. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	-4,01E-06	2,60E-06	7,62E-04	1,56E-03	2,82E-03	583	1,02E-06	1,26E-05	1,68E-04	9,04E-04	1,24E-03
21	1,29E-07	1,65E-05	4,71E-04	1,43E-03	3,24E-03	674	-1,06E-05	1,94E-06	1,46E-04	8,47E-04	1,16E-03
86	-1,08E-07	7,60E-06	4,01E-04	2,03E-03	3,36E-03	779	-1,31E-05	-8,42E-06	1,35E-04	7,82E-04	1,08E-03
148	-1,23E-06	3,97E-06	4,76E-04	2,39E-03	3,35E-03	869	-3,59E-07	-1,19E-06	1,30E-04	7,45E-04	1,02E-03
210	7,22E-06	-4,35E-06	3,75E-04	1,87E-03	2,52E-03	989	5,57E-06	-1,19E-06	1,27E-04	7,03E-04	9,87E-04
272	4,94E-06	-7,82E-06	2,80E-04	1,49E-03	2,02E-03	1114	-7,16E-06	-8,11E-06	1,23E-04	6,63E-04	9,20E-04
334	-1,36E-05	1,67E-05	2,35E-04	1,29E-03	1,76E-03	1268	4,86E-06	2,55E-06	9,98E-05	6,33E-04	8,79E-04
396	-7,05E-06	1,30E-05	2,17E-04	1,14E-03	1,56E-03	1452	-3,30E-06	-1,42E-06	9,35E-05	6,17E-04	8,53E-04
459	-1,08E-05	-6,72E-07	2,02E-04	1,04E-03	1,43E-03	1672	-1,39E-05	-7,92E-07	9,94E-05	6,06E-04	8,28E-04
521	-4,62E-06	2,26E-05	1,76E-04	9,66E-04	1,33E-03						
DPL-PVP1 - 2. odvod; 3. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	1,45E-07	1,24E-06	7,86E-04	1,61E-03	3,08E-03	583	-1,32E-05	-5,73E-06	2,19E-04	1,18E-03	1,66E-03
21	-5,39E-10	9,79E-06	5,20E-04	1,58E-03	3,68E-03	674	1,13E-05	3,69E-06	1,95E-04	1,04E-03	1,46E-03
86	-1,66E-06	1,00E-05	3,94E-04	1,93E-03	3,54E-03	779	-1,17E-05	-7,66E-06	1,71E-04	9,30E-04	1,30E-03
148	-8,95E-07	8,66E-06	3,73E-04	2,23E-03	3,64E-03	869	1,84E-06	2,16E-05	1,58E-04	8,52E-04	1,20E-03
210	-4,38E-06	5,10E-06	4,15E-04	2,44E-03	3,69E-03	989	4,87E-06	-1,57E-06	1,35E-04	7,79E-04	1,09E-03
272	-1,06E-05	-9,35E-07	4,74E-04	2,50E-03	3,61E-03	1114	/	/	1,35E-04	7,21E-04	1,01E-03
334	-2,25E-06	6,16E-08	4,31E-04	2,18E-03	3,03E-03	1268	/	3,18E-06	1,13E-04	6,66E-04	9,37E-04
396	3,08E-06	1,87E-06	3,36E-04	1,77E-03	2,46E-03	1452	-1,72E-05	1,21E-05	1,23E-04	6,09E-04	8,72E-04
459	3,54E-06	-4,74E-08	2,83E-04	1,50E-03	2,09E-03	1672	-1,25E-06	-4,76E-06	1,21E-04	5,76E-04	8,36E-04
521	-1,03E-06	6,38E-06	2,43E-04	1,32E-03	1,84E-03						
DPL-PVP1 - 2. odvod; 4. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	1,03E-06	7,73E-07	7,67E-04	1,52E-03	2,73E-03	583	5,70E-06	-3,19E-06	2,63E-04	1,43E-03	1,99E-03
21	5,12E-06	1,07E-05	5,09E-04	1,36E-03	3,23E-03	674	-8,32E-06	7,14E-06	2,32E-04	1,26E-03	1,76E-03
86	-3,71E-06	1,04E-05	3,65E-04	1,79E-03	3,22E-03	779	3,45E-05	-5,05E-06	2,07E-04	1,13E-03	1,58E-03
148	4,64E-06	1,26E-05	3,48E-04	2,09E-03	3,29E-03	869	-9,70E-06	-9,31E-06	2,07E-04	1,03E-03	1,44E-03
210	-3,87E-06	5,65E-06	3,80E-04	2,30E-03	3,40E-03	989	6,43E-06	-1,89E-05	1,81E-04	9,40E-04	1,32E-03
272	-1,29E-06	2,86E-06	4,41E-04	2,42E-03	3,48E-03	1114	1,06E-05	7,78E-07	1,50E-04	8,72E-04	1,23E-03
334	2,42E-06	-1,69E-06	4,75E-04	2,42E-03	3,38E-03	1268	2,38E-08	-1,12E-05	1,44E-04	8,20E-04	1,11E-03
396	-2,57E-06	3,34E-07	4,22E-04	2,13E-03	2,93E-03	1452	-6,46E-06	1,36E-05	1,42E-04	7,41E-04	1,03E-03
459	2,62E-06	-3,61E-06	3,32E-04	1,82E-03	2,49E-03	1672	1,03E-05	-7,79E-07	1,26E-04	6,78E-04	9,50E-04
521	-1,01E-05	1,77E-06	2,99E-04	1,58E-03	2,20E-03						



Slika 15: Četrti odvod spektra 1. ponovitve poskusa DPL-PVP1 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata. Čas od dodatka fosfata do sprožitve merjenja spektra je predstavljen v legendi.

Tabela XIX: Absorbance originalnega spektra pri poskusu DPL-PVP2 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL-PVP2	1. ponovitev				t [s]	2. ponovitev				t [s]	3. ponovitev			
	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀		A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀		A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀
0	-0,001	0,001	0,896	2,600	0	-0,004	0,000	0,883	2,472	0	-0,002	-0,004	0,891	2,504
21	0,067	0,184	1,159	2,402	21	0,054	0,169	1,117	2,290	21	0,079	0,205	1,176	2,350
86	0,109	0,241	1,089	2,324	86	0,115	0,244	1,108	2,277	86	0,160	0,225	1,087	2,292
148	0,151	0,220	0,746	1,841	148	0,121	0,248	1,027	2,224	148	0,138	0,271	1,053	2,244
210	0,232	0,249	0,516	1,185	210	0,130	0,232	0,946	2,183	210	0,148	0,255	0,958	2,197
272	0,218	0,214	0,427	0,963	272	0,128	0,192	0,851	2,116	272	0,125	0,194	0,846	2,125
334	0,206	0,197	0,380	0,862	334	0,091	0,111	0,705	1,987	334	0,090	0,113	0,708	1,998
396	0,196	0,200	0,350	0,803	396	0,067	0,068	0,558	1,732	396	0,059	0,062	0,570	1,775
459	0,190	0,204	0,337	0,754	459	0,059	0,062	0,466	1,479	459	0,054	0,053	0,472	1,522
521	0,190	0,188	0,340	0,730	521	0,060	0,060	0,409	1,276	521	0,057	0,051	0,415	1,323
583	0,192	0,192	0,326	0,714	583	0,057	0,060	0,359	1,140	583	0,056	0,053	0,366	1,178
674	0,199	0,195	0,327	0,680	674	0,071	0,067	0,331	1,005	674	0,060	0,050	0,325	1,035
779	0,190	0,180	0,311	0,665	779	0,068	0,062	0,288	0,885	779	0,056	0,055	0,295	0,920
869	0,189	0,177	0,323	0,645	869	0,089	0,113	0,338	0,907	869	0,051	0,053	0,262	0,843
989	0,182	0,181	0,305	0,630	989	0,006	-0,026	0,182	0,719	989	0,049	0,050	0,244	0,765
1114	0,187	0,198	0,313	0,624	1114	0,050	0,053	0,220	0,671	1114	0,042	0,037	0,218	0,703
1268	0,186	0,185	0,294	0,614	1268	0,057	0,055	0,210	0,630	1268	0,044	0,045	0,208	0,662
1452	0,185	0,194	0,309	0,619	1452	0,050	0,048	0,190	0,573	1452	0,042	0,041	0,196	0,605
1672	0,193	0,190	0,290	0,604	1672	0,062	0,056	0,186	0,534	1672	0,040	0,048	0,176	0,561
DPL-PVP2	4. ponovitev				t [s]	5. ponovitev				t [s]	6. ponovitev			
t [s]	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀		A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀		A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀
0	0,004	0,004	0,901	2,526	0	0,000	-0,002	0,893	2,518	0	-0,001	-0,001	0,887	2,486
21	0,068	0,192	1,180	2,340	21	0,066	0,184	1,160	2,300	21	0,068	0,198	1,169	2,263
86	0,118	0,256	1,107	2,278	86	0,119	0,252	1,081	2,243	86	0,132	0,261	1,062	2,205
148	0,138	0,264	1,022	2,204	148	0,156	0,201	0,757	1,895	148	0,139	0,205	0,861	2,075
210	0,138	0,223	0,893	2,137	210	0,186	0,185	0,487	1,286	210	0,093	0,093	0,621	1,823
272	0,105	0,139	0,737	2,013	272	0,163	0,152	0,403	1,052	272	0,078	0,078	0,469	1,382
334	0,067	0,063	0,573	1,739	334	0,151	0,155	0,358	0,926	334	0,078	0,068	0,392	1,151
396	0,055	0,060	0,444	1,437	396	0,146	0,144	0,340	0,854	396	0,077	0,074	0,339	1,008
459	0,054	0,052	0,382	1,229	459	0,147	0,144	0,321	0,801	459	0,074	0,079	0,304	0,921
521	0,055	0,049	0,339	1,079	521	0,136	0,135	0,300	0,765	521	0,065	0,055	0,284	0,843
583	0,058	0,051	0,312	0,982	583	0,147	0,129	0,295	0,722	583	0,061	0,079	0,270	0,792
674	0,061	0,057	0,278	0,879	674	0,104	0,093	0,273	0,668	734	0,067	0,066	0,246	0,699
779	0,060	0,061	0,245	0,792	779	0,138	0,128	0,271	0,671	809	0,064	0,061	0,235	0,659
869	0,062	0,052	0,243	0,749	884	0,141	0,146	0,304	0,647	899	0,050	0,041	0,187	0,615
959	0,051	0,061	0,235	0,688	1004	0,139	0,124	0,267	0,634	1019	0,063	0,066	0,217	0,604
1084	0,020	0,019	0,185	0,598	1150	0,101	0,109	0,233	0,580	1144	0,055	0,049	0,194	0,569
1238	0,047	0,052	0,184	0,579	1326	0,146	0,145	0,266	0,606	1298	0,074	0,057	0,202	0,564
1422	0,059	0,055	0,180	0,552	1506	0,155	0,150	0,260	0,593	1482	0,066	0,056	0,186	0,531
1642	0,057	0,056	0,171	0,524	1626	0,110	0,116	0,215	0,573	1702	0,064	0,061	0,188	0,521

Tabela XX: Vrednosti prvega odvoda absorbanca pri poskusu DPL-PVP2 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL-PVP2 - 1. odvod; 1. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	-3,87E-05	8,33E-06	1,55E-02	4,89E-02	583	2,47E-04	-2,06E-04	2,27E-03	1,54E-02
21	-3,75E-04	-1,20E-03	1,02E-02	5,04E-02	674	3,01E-04	8,18E-05	2,02E-03	1,49E-02
86	-4,44E-04	-1,20E-03	9,35E-03	5,13E-02	779	-6,05E-04	-5,39E-05	2,35E-03	1,43E-02
148	-4,15E-04	-3,12E-04	9,16E-03	4,55E-02	869	4,19E-04	9,76E-04	1,95E-03	1,38E-02
210	4,35E-05	-1,04E-04	5,39E-03	2,79E-02	989	4,25E-04	-6,76E-04	2,64E-03	1,29E-02
272	3,68E-04	-3,66E-04	3,77E-03	2,18E-02	1114	7,58E-05	3,29E-04	1,62E-03	1,28E-02
334	-4,13E-04	-5,04E-05	3,85E-03	1,94E-02	1268	-5,18E-04	-1,06E-04	2,74E-03	1,25E-02
396	2,32E-04	-4,96E-04	2,63E-03	1,79E-02	1452	-7,57E-05	2,77E-04	2,26E-03	1,23E-02
459	2,91E-04	6,89E-05	2,34E-03	1,68E-02	1672	-9,99E-05	-3,69E-05	1,73E-03	1,22E-02
521	-5,39E-05	-1,61E-04	3,06E-03	1,58E-02					
DPL-PVP2 - 1. odvod; 2. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	-4,85E-05	-1,76E-05	1,52E-02	4,33E-02	583	-1,74E-04	2,49E-04	5,55E-03	3,01E-02
21	-3,79E-04	-1,17E-03	1,01E-02	4,81E-02	674	1,45E-04	-6,77E-05	4,69E-03	2,62E-02
86	-4,87E-04	-1,24E-03	9,20E-03	4,80E-02	779	-1,28E-04	5,86E-05	4,11E-03	2,32E-02
148	-4,87E-04	-1,16E-03	8,98E-03	4,90E-02	869	-1,97E-04	1,61E-04	5,13E-03	2,22E-02
210	-4,29E-04	-9,20E-04	9,19E-03	4,98E-02	989	-2,89E-04	1,64E-04	3,67E-03	2,03E-02
272	-2,07E-04	-5,65E-04	9,66E-03	5,06E-02	1114	-8,71E-05	-1,17E-04	3,08E-03	1,75E-02
334	-1,43E-04	-7,44E-05	1,00E-02	5,11E-02	1268	1,97E-04	-1,06E-05	3,12E-03	1,60E-02
396	-2,81E-05	-9,97E-05	8,88E-03	4,59E-02	1452	-7,04E-05	-2,01E-04	2,81E-03	1,46E-02
459	5,29E-05	-1,90E-05	7,19E-03	3,93E-02	1672	4,98E-05	-2,26E-06	2,37E-03	1,37E-02
521	-1,77E-04	1,54E-04	6,27E-03	3,40E-02					
DPL-PVP2 - 1. odvod; 3. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	-4,03E-05	-1,21E-05	1,54E-02	4,32E-02	583	7,25E-05	-1,37E-04	5,69E-03	3,12E-02
21	-5,06E-04	-1,34E-03	9,76E-03	4,82E-02	674	-6,08E-05	1,03E-04	4,89E-03	2,75E-02
86	-8,44E-04	-1,39E-03	8,78E-03	4,93E-02	779	6,36E-05	-1,66E-05	4,32E-03	2,42E-02
148	-4,51E-04	-1,32E-03	8,46E-03	4,87E-02	869	1,99E-04	1,41E-07	3,73E-03	2,20E-02
210	-4,46E-04	-9,66E-04	8,91E-03	5,00E-02	989	-8,08E-07	1,36E-04	3,48E-03	2,03E-02
272	-2,12E-04	-5,84E-04	9,41E-03	5,13E-02	1114	-9,94E-05	5,91E-05	3,33E-03	1,85E-02
334	-1,29E-04	-1,96E-04	9,90E-03	5,12E-02	1268	9,08E-05	1,80E-04	2,95E-03	1,69E-02
396	7,63E-05	-1,70E-05	9,03E-03	4,71E-02	1452	1,40E-04	-2,24E-04	2,65E-03	1,55E-02
459	-6,80E-05	-1,46E-04	7,48E-03	4,07E-02	1672	9,17E-05	8,59E-05	2,42E-03	1,43E-02
521	-1,23E-04	4,23E-05	6,44E-03	3,51E-02					
DPL-PVP2 - 1. odvod; 4. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	-1,14E-04	1,31E-05	1,55E-02	4,42E-02	583	-3,63E-04	-4,81E-05	4,63E-03	2,58E-02
21	-5,56E-04	-1,26E-03	9,86E-03	4,80E-02	674	-3,42E-04	2,91E-04	3,88E-03	2,28E-02
86	-5,35E-04	-1,38E-03	8,65E-03	4,85E-02	779	-3,20E-04	-6,29E-05	3,55E-03	2,09E-02
148	-6,51E-04	-1,08E-03	8,58E-03	4,88E-02	869	-2,86E-05	-4,15E-04	3,38E-03	1,93E-02
210	-3,28E-04	-8,04E-04	9,08E-03	5,04E-02	959	-7,20E-05	2,00E-04	3,14E-03	1,79E-02
272	-3,36E-04	-1,90E-04	9,63E-03	5,09E-02	1084	1,73E-04	-1,22E-04	2,52E-03	1,59E-02
334	-3,12E-04	9,05E-05	8,95E-03	4,60E-02	1238	-1,63E-04	-3,29E-05	3,03E-03	1,45E-02
396	-5,52E-05	2,54E-04	7,19E-03	3,84E-02	1422	-1,63E-04	3,50E-04	2,79E-03	1,38E-02
459	1,99E-05	3,02E-04	5,91E-03	3,26E-02	1642	-3,62E-04	7,21E-05	2,61E-03	1,28E-02
521	4,13E-05	-2,16E-04	5,33E-03	2,85E-02					
DPL-PVP2 - 1. odvod; 5. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	-9,66E-05	-1,82E-05	1,54E-02	4,43E-02	583	-4,90E-04	-3,50E-05	3,21E-03	1,63E-02
21	-5,37E-04	-1,37E-03	9,99E-03	4,76E-02	674	1,86E-05	5,55E-04	2,94E-03	1,50E-02
86	-6,82E-04	-1,31E-03	9,24E-03	4,84E-02	779	-1,47E-04	6,60E-04	2,35E-03	1,48E-02
148	-2,90E-04	-3,29E-04	9,64E-03	4,70E-02	884	1,77E-05	1,13E-03	2,35E-03	1,44E-02
210	-1,05E-05	7,51E-05	5,57E-03	3,16E-02	1004	-1,21E-04	2,20E-04	1,93E-03	1,42E-02
272	1,69E-04	4,63E-05	4,41E-03	2,52E-02	1150	4,91E-04	1,91E-04	1,87E-03	1,31E-02
334	2,98E-04	1,10E-03	4,31E-03	2,22E-02	1326	-2,37E-04	-2,34E-04	2,46E-03	1,33E-02
396	4,40E-04	1,07E-04	3,67E-03	2,01E-02	1506	-2,64E-04	1,48E-04	2,10E-03	1,26E-02
459	-1,12E-04	-5,29E-04	3,77E-03	1,80E-02	1626	2,91E-04	2,80E-05	2,33E-03	1,33E-02
521	-1,26E-04	-5,89E-04	2,66E-03	1,75E-02					
DPL-PVP2 - 1. odvod; 6. ponovitev									

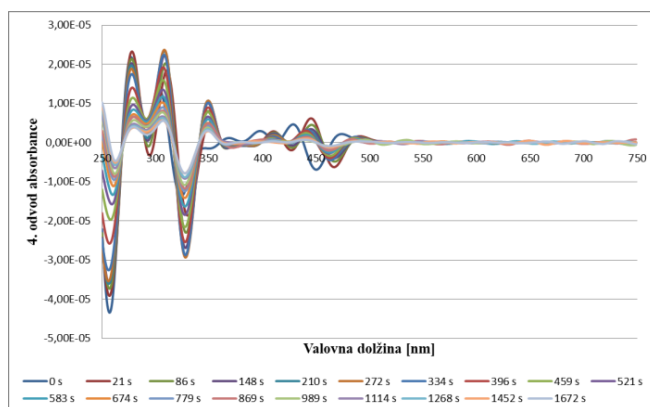
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	-1,69E-05	-1,17E-04	1,54E-02	4,24E-02	583	-3,78E-04	-2,50E-04	3,39E-03	2,01E-02
21	-3,02E-04	-1,47E-03	9,70E-03	4,59E-02	734	2,30E-04	-1,20E-05	3,16E-03	1,75E-02
86	-2,77E-04	-1,19E-03	8,95E-03	4,74E-02	809	4,02E-04	2,04E-04	2,92E-03	1,67E-02
148	-3,24E-04	-8,37E-04	9,55E-03	4,96E-02	899	1,32E-05	1,57E-06	2,77E-03	1,55E-02
210	-1,67E-05	9,86E-05	9,36E-03	4,72E-02	1019	1,90E-04	-2,19E-04	3,05E-03	1,48E-02
272	-5,67E-04	3,75E-05	7,06E-03	3,60E-02	1144	-2,16E-04	6,85E-05	2,41E-03	1,44E-02
334	-1,64E-04	-2,66E-04	5,48E-03	3,00E-02	1298	-4,95E-04	-2,11E-04	2,55E-03	1,37E-02
396	-4,71E-04	-6,61E-05	5,21E-03	2,61E-02	1482	1,50E-04	-2,09E-04	2,34E-03	1,30E-02
459	-4,19E-05	-2,47E-04	4,36E-03	2,36E-02	1702	-5,83E-04	-1,02E-04	2,04E-03	1,25E-02
521	5,92E-04	-5,25E-05	4,58E-03	2,15E-02					

Tabela XXI: Vrednosti drugega odvoda absorbanca pri poskusu DPL-PVP2 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL-PVP2 - 2. odvod; 1. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	-2,61E-06	3,33E-07	7,89E-04	1,63E-03	3,35E-03	583	-2,21E-05	-7,79E-06	1,18E-04	6,83E-04	1,12E-03
21	-4,01E-06	1,08E-05	5,41E-04	1,55E-03	3,68E-03	674	1,51E-05	3,39E-05	1,05E-04	6,78E-04	1,09E-03
86	-2,00E-06	1,09E-05	4,22E-04	1,97E-03	3,72E-03	779	3,74E-06	6,47E-06	1,63E-04	6,51E-04	1,01E-03
148	-7,58E-06	-2,63E-06	4,62E-04	2,21E-03	3,13E-03	869	1,47E-05	-3,60E-06	8,64E-05	6,65E-04	1,01E-03
210	3,65E-06	-2,34E-06	2,69E-04	1,34E-03	1,94E-03	989	2,97E-05	-1,83E-05	9,60E-05	6,18E-04	9,81E-04
272	-3,24E-06	3,32E-05	1,98E-04	1,04E-03	1,55E-03	1114	2,50E-05	9,35E-06	1,02E-04	6,24E-04	9,67E-04
334	-3,72E-06	8,62E-06	1,64E-04	9,06E-04	1,39E-03	1268	3,96E-05	-5,36E-06	1,09E-04	5,89E-04	9,12E-04
396	5,86E-06	-6,46E-06	1,28E-04	8,24E-04	1,28E-03	1452	-7,54E-06	2,30E-06	9,24E-05	5,68E-04	9,04E-04
459	1,00E-05	-5,27E-06	1,66E-04	8,00E-04	1,22E-03	1672	9,55E-06	1,24E-05	1,08E-04	6,21E-04	9,04E-04
521	-2,08E-05	6,30E-06	1,37E-04	7,62E-04	1,14E-03						
DPL-PVP2 - 2. odvod; 2. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	5,18E-07	-9,81E-07	7,79E-04	1,50E-03	521	583	-6,08E-06	1,90E-05	2,80E-04	1,48E-03	2,10E-03
21	4,62E-06	1,02E-05	4,99E-04	1,55E-03	3,30E-03	674	2,00E-06	-4,56E-06	2,33E-04	1,28E-03	1,84E-03
86	3,16E-06	7,64E-06	3,87E-04	1,85E-03	3,31E-03	779	-4,46E-06	-2,74E-06	2,03E-04	1,12E-03	1,63E-03
148	2,86E-07	1,00E-05	3,63E-04	2,17E-03	3,40E-03	869	6,46E-05	1,89E-05	1,94E-04	1,05E-03	1,56E-03
210	6,83E-07	9,87E-06	3,89E-04	2,36E-03	3,51E-03	989	-1,81E-05	-5,75E-06	1,50E-04	9,75E-04	1,47E-03
272	-2,27E-06	3,41E-06	4,38E-04	2,49E-03	3,56E-03	1114	-1,14E-05	2,61E-06	1,52E-04	8,61E-04	1,26E-03
334	4,23E-06	3,16E-06	4,91E-04	2,51E-03	3,56E-03	1268	-9,44E-06	-5,78E-06	1,29E-04	7,77E-04	1,15E-03
396	-1,67E-06	1,52E-06	4,44E-04	2,26E-03	3,19E-03	1452	3,03E-06	1,23E-06	1,48E-04	7,16E-04	1,08E-03
459	-9,14E-06	4,95E-06	3,67E-04	1,93E-03	2,72E-03	1672	-6,19E-06	-7,88E-06	1,17E-04	6,76E-04	1,01E-03
521	6,45E-06	6,50E-06	3,01E-04	1,66E-03	2,35E-03						
DPL-PVP2 - 2. odvod; 3. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	-4,85E-06	3,02E-06	7,80E-04	1,52E-03	2,80E-03	583	-3,01E-06	1,63E-05	2,92E-04	1,53E-03	2,21E-03
21	-4,51E-06	1,20E-05	5,26E-04	1,45E-03	3,40E-03	674	-4,08E-06	7,17E-06	2,50E-04	1,33E-03	1,94E-03
86	6,15E-06	1,33E-05	3,92E-04	1,86E-03	3,47E-03	779	-6,59E-06	6,95E-06	2,25E-04	1,18E-03	1,73E-03
148	-5,12E-06	1,03E-05	3,61E-04	2,14E-03	3,48E-03	869	-1,01E-05	2,51E-07	1,97E-04	1,08E-03	1,58E-03
210	-4,29E-06	1,04E-05	3,86E-04	2,37E-03	3,58E-03	989	-4,37E-06	2,16E-05	1,86E-04	9,86E-04	1,46E-03
272	-7,64E-06	7,28E-06	4,37E-04	2,50E-03	3,67E-03	1114	1,06E-05	7,33E-06	1,61E-04	9,13E-04	1,33E-03
334	-6,01E-06	3,74E-06	4,79E-04	2,53E-03	3,65E-03	1268	-1,61E-05	-2,08E-06	1,54E-04	8,25E-04	1,24E-03
396	-3,77E-06	4,74E-06	4,60E-04	2,33E-03	3,31E-03	1452	4,06E-06	2,21E-06	1,34E-04	7,47E-04	1,15E-03
459	-7,77E-06	1,33E-05	3,86E-04	2,00E-03	2,85E-03	1672	-7,12E-06	-3,07E-07	1,25E-04	7,07E-04	1,05E-03
521	-5,14E-06	-8,79E-06	3,38E-04	1,73E-03	2,47E-03						
DPL-PVP2 - 2. odvod; 4. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	-1,98E-07	-4,80E-07	7,88E-04	1,56E-03	2,88E-03	583	-1,51E-05	-1,71E-05	2,32E-04	1,30E-03	1,85E-03
21	3,20E-06	7,31E-06	5,50E-04	1,37E-03	3,39E-03	674	5,00E-06	-5,59E-06	2,01E-04	1,13E-03	1,65E-03
86	8,59E-07	1,01E-05	3,94E-04	1,80E-03	3,40E-03	779	-3,54E-06	1,80E-06	1,89E-04	1,01E-03	1,52E-03
148	5,53E-06	9,44E-06	3,62E-04	2,14E-03	3,49E-03	869	2,18E-07	1,46E-05	1,82E-04	9,33E-04	1,39E-03
210	-2,71E-06	4,97E-06	4,09E-04	2,38E-03	3,60E-03	959	-1,08E-05	1,40E-05	1,41E-04	8,97E-04	1,32E-03
272	-1,34E-07	9,51E-07	4,71E-04	2,48E-03	3,62E-03	1084	1,10E-05	7,73E-06	1,41E-04	7,94E-04	1,16E-03
334	-2,84E-06	-4,61E-06	4,65E-04	2,32E-03	3,26E-03	1238	-1,37E-06	-1,07E-05	1,50E-04	7,26E-04	1,09E-03
396	1,73E-06	8,85E-06	3,63E-04	1,93E-03	2,70E-03	1422	-1,58E-05	-6,24E-06	1,06E-04	6,97E-04	1,03E-03
459	3,77E-06	8,55E-06	3,08E-04	1,62E-03	2,30E-03	1642	-3,06E-06	-4,36E-05	1,17E-04	6,40E-04	9,56E-04
521	-2,65E-08	-1,21E-05	2,58E-04	1,44E-03	2,03E-03						
DPL-PVP2 - 2. odvod; 5. ponovitev											

t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	8,20E-06	4,09E-07	7,86E-04	1,55E-03	2,82E-03	583	2,13E-05	-1,66E-06	1,82E-04	7,83E-04	1,21E-03
21	1,16E-05	8,10E-06	5,27E-04	1,41E-03	3,37E-03	674	3,60E-05	-4,23E-05	1,39E-04	7,41E-04	1,11E-03
86	1,39E-05	1,24E-05	4,06E-04	1,91E-03	3,40E-03	779	1,43E-05	-5,02E-06	1,25E-04	7,30E-04	1,08E-03
148	1,69E-05	-3,77E-06	4,69E-04	2,30E-03	3,28E-03	884	2,50E-05	-2,64E-05	1,14E-04	6,88E-04	1,08E-03
210	1,25E-05	1,04E-05	3,14E-04	1,57E-03	2,23E-03	1004	3,80E-05	7,73E-10	1,36E-04	6,97E-04	1,05E-03
272	2,73E-05	-1,00E-05	2,49E-04	1,25E-03	1,80E-03	1150	-8,38E-06	-1,08E-05	1,04E-04	6,20E-04	9,59E-04
334	4,27E-06	2,53E-05	2,19E-04	1,12E-03	1,56E-03	1326	-2,96E-06	7,40E-07	1,17E-04	6,24E-04	9,73E-04
396	9,97E-06	2,46E-07	1,73E-04	9,74E-04	1,45E-03	1506	-3,11E-05	-1,02E-05	1,16E-04	6,19E-04	9,31E-04
459	2,18E-06	1,63E-05	1,82E-04	9,33E-04	1,31E-03	1626	-1,58E-05	-4,86E-06	6,32E-05	5,95E-04	9,42E-04
521	4,73E-05	-1,90E-05	1,53E-04	8,56E-04	1,27E-03						

DPL-PVP2 - 2. odvod;6. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	-5,65E-06	3,42E-06	7,66E-04	1,50E-03	2,66E-03	583	-2,57E-05	9,06E-06	1,76E-04	9,99E-04	1,46E-03
21	4,70E-08	1,67E-05	5,00E-04	1,36E-03	3,20E-03	734	8,34E-06	3,28E-06	1,67E-04	8,85E-04	1,28E-03
86	7,28E-07	6,51E-06	3,88E-04	1,90E-03	3,37E-03	809	-5,99E-06	2,32E-05	1,75E-04	8,14E-04	1,22E-03
148	-1,22E-05	8,29E-06	4,18E-04	2,33E-03	3,52E-03	899	1,52E-05	-5,42E-06	1,23E-04	7,73E-04	1,14E-03
210	2,67E-06	-3,52E-07	4,80E-04	2,35E-03	3,28E-03	1019	9,25E-07	5,68E-06	1,51E-04	7,81E-04	1,10E-03
272	-5,39E-07	2,13E-05	3,37E-04	1,82E-03	2,52E-03	1144	-1,63E-05	8,45E-06	1,29E-04	7,07E-04	1,07E-03
334	-4,68E-06	8,33E-06	3,04E-04	1,50E-03	2,15E-03	1298	-1,19E-05	1,17E-06	1,41E-04	6,57E-04	1,02E-03
396	-3,08E-06	1,63E-05	2,55E-04	1,31E-03	1,87E-03	1482	-8,12E-06	-2,90E-06	1,11E-04	6,71E-04	9,89E-04
459	-9,04E-06	1,81E-07	2,20E-04	1,17E-03	1,71E-03	1702	8,66E-06	-2,10E-05	1,34E-04	5,98E-04	9,30E-04
521	4,55E-06	-2,72E-05	1,82E-04	1,09E-03	1,57E-03						



Slika 16: Četrty odvod spektra 2. ponovitve poskusa DPL-PVP2 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata. Čas od dodatka fosfata do sprožitve merjenja spektra je predstavljen v legendi.

Tabela XXII: Absorbance originalnega spektra pri poskusu DPL-PVP3 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL-PVP3	1. ponovitev				t [s]	2. ponovitev				t [s]	3. ponovitev			
	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀		A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀		A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀
0	0,000	0,002	0,894	2,575	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
21	0,065	0,178	1,156	2,357	21	0,072	0,194	1,223	2,448	21	0,058	0,153	1,117	2,443
86	0,105	0,228	1,100	2,301	86	0,108	0,236	1,094	2,297	86	0,092	0,199	1,018	2,269
148	0,124	0,241	1,029	2,263	148	0,171	0,226	0,686	1,615	148	0,116	0,159	0,731	1,937
210	0,124	0,209	0,927	2,204	210	0,219	0,223	0,475	1,131	210	0,158	0,157	0,496	1,347
272	0,091	0,139	0,791	2,106	272	0,196	0,196	0,401	0,950	272	0,151	0,146	0,410	1,061
334	0,077	0,088	0,655	1,923	334	0,192	0,195	0,356	0,844	334	0,140	0,153	0,356	0,914
396	0,102	0,103	0,554	1,639	396	0,186	0,178	0,329	0,777	396	0,148	0,127	0,325	0,825
459	0,092	0,081	0,446	1,353	459	0,180	0,184	0,329	0,749	459	0,143	0,141	0,312	0,770
521	0,082	0,084	0,393	1,177	521	0,188	0,180	0,325	0,713	521	0,147	0,157	0,299	0,736
583	0,059	0,115	0,362	1,071	583	0,181	0,179	0,319	0,703	612	0,129	0,134	0,279	0,683
674	0,058	0,054	0,286	0,893	674	0,183	0,184	0,300	0,676	674	0,138	0,133	0,270	0,665
779	0,109	0,114	0,319	0,865	779	0,175	0,159	0,297	0,656	764	0,133	0,119	0,270	0,633
869	0,109	0,117	0,285	0,817	869	0,179	0,181	0,303	0,646	869	0,135	0,127	0,270	0,613
989	0,046	0,039	0,234	0,733	989	0,191	0,176	0,296	0,649	989	0,135	0,122	0,247	0,599
1114	0,030	0,028	0,206	0,674	1114	0,173	0,174	0,291	0,637	1114	0,134	0,124	0,257	0,588
1268	0,100	0,102	0,262	0,696	1268	0,188	0,177	0,305	0,632	1268	0,126	0,127	0,248	0,578
1473	0,011	0,007	0,162	0,563	1452	0,179	0,179	0,301	0,622	1452	0,121	0,119	0,235	0,563
2073	0,022	0,032	0,160	0,524	1672	0,170	0,174	0,293	0,600	1672	0,114	0,119	0,232	0,547

DPL-PVP3	4. ponovitev				5. ponovitev				
	t [s]	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀	t [s]	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂
0	0,021	0,019	0,895	2,509	0	0,015	0,015	0,919	2,482
21	0,065	0,181	1,179	2,334	21	0,073	0,200	1,194	2,299
86	0,129	0,246	0,892	1,997	86	0,134	0,261	1,082	2,241
148	0,252	0,270	0,512	1,183	148	0,131	0,182	0,849	2,106
210	0,247	0,242	0,429	0,998	210	0,104	0,098	0,605	1,747
272	0,224	0,219	0,417	0,916	272	0,095	0,094	0,466	1,363
334	0,234	0,229	0,392	0,846	334	0,102	0,090	0,387	1,146
396	0,227	0,233	0,386	0,810	396	0,094	0,086	0,357	1,021
459	0,229	0,218	0,361	0,781	459	0,088	0,076	0,314	0,933
521	0,218	0,220	0,365	0,764	521	0,086	0,077	0,298	0,864
583	0,232	0,233	0,366	0,753	583	0,091	0,087	0,288	0,815
674	0,229	0,230	0,365	0,735	674	0,089	0,087	0,263	0,760
779	0,187	0,205	0,323	0,694	779	0,089	0,075	0,253	0,690
869	0,221	0,213	0,342	0,704	869	0,103	0,085	0,243	0,674
989	0,221	0,227	0,345	0,702	989	0,088	0,079	0,234	0,634
1114	0,234	0,228	0,354	0,692	1114	0,085	0,077	0,227	0,618
1268	0,216	0,219	0,327	0,671	1268	0,094	0,093	0,221	0,591
1452	0,220	0,230	0,333	0,663	1452	0,087	0,082	0,207	0,557
1672	0,217	0,217	0,323	0,653	1672	0,096	0,082	0,213	0,543

Tabela XXIII: Vrednosti prvega odvoda absorbance pri poskusu DPL-PVP3 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

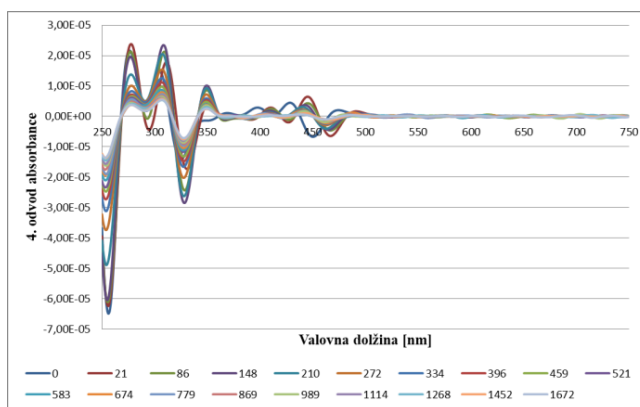
DPL-PVP3 - 1. odvod; 1. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	-7,06E-06	-7,89E-06	1,48E-02	4,47E-02	583	2,46E-03	-3,51E-04	4,74E-03	2,69E-02
21	-3,79E-04	-1,18E-03	1,06E-02	4,97E-02	674	1,44E-04	1,18E-04	4,48E-03	2,35E-02
86	-4,40E-04	-1,24E-03	9,52E-03	4,95E-02	779	-6,77E-05	-1,96E-04	3,84E-03	2,05E-02
148	-4,02E-04	-1,08E-03	9,35E-03	5,03E-02	869	2,42E-04	1,62E-05	3,52E-03	1,96E-02
210	-2,59E-04	-7,31E-04	9,59E-03	5,13E-02	989	6,70E-04	-1,41E-04	3,31E-03	1,85E-02
272	-2,11E-04	-3,57E-04	1,01E-02	5,26E-02	1114	1,21E-04	9,74E-05	2,97E-03	1,73E-02
334	1,75E-06	-1,03E-04	9,78E-03	5,01E-02	1268	7,65E-05	-8,93E-05	2,68E-03	1,57E-02
396	-3,24E-05	6,25E-06	8,01E-03	4,24E-02	1473	-6,02E-05	6,68E-05	2,57E-03	1,49E-02
459	-1,03E-04	-9,94E-05	6,33E-03	3,51E-02	2073	-1,38E-04	1,29E-04	2,02E-03	1,29E-02
521	-8,63E-06	7,93E-05	5,67E-03	3,02E-02					
DPL-PVP3 - 1. odvod; 2. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
21	-4,63E-04	-1,28E-03	1,07E-02	5,07E-02	583	-4,48E-04	-6,12E-05	2,88E-03	1,52E-02
86	-4,85E-04	-1,25E-03	1,01E-02	5,12E-02	674	2,42E-04	6,85E-05	2,60E-03	1,42E-02
148	-3,52E-04	2,58E-04	8,03E-03	3,91E-02	779	-1,16E-04	4,72E-04	2,51E-03	1,34E-02
210	-1,74E-06	3,58E-04	5,42E-03	2,66E-02	869	-7,43E-05	2,01E-04	2,78E-03	1,35E-02
272	-2,30E-05	4,42E-04	3,90E-03	2,12E-02	989	-1,80E-04	8,13E-04	2,39E-03	1,32E-02
334	2,25E-04	4,56E-05	3,23E-03	1,92E-02	1114	-1,87E-04	-1,86E-04	2,52E-03	1,28E-02
396	-5,01E-05	2,23E-04	3,59E-03	1,75E-02	1268	-4,89E-06	1,02E-04	2,18E-03	1,29E-02
459	2,23E-05	2,54E-04	2,42E-03	1,64E-02	1452	-2,35E-05	1,49E-04	2,25E-03	1,26E-02
521	-3,12E-04	4,48E-05	2,69E-03	1,50E-02	1672	1,22E-05	-1,01E-04	2,10E-03	1,22E-02
DPL-PVP3 - 1. odvod; 3. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
21	-3,05E-04	-1,03E-03	1,09E-02	5,34E-02	612	9,70E-05	9,58E-05	2,82E-03	1,53E-02
86	-3,87E-04	-1,05E-03	1,01E-02	5,17E-02	674	-4,56E-05	-2,39E-04	2,61E-03	1,49E-02
148	-1,91E-04	-2,76E-04	1,02E-02	4,95E-02	764	8,32E-05	-2,38E-04	2,43E-03	1,42E-02
210	-2,12E-04	-4,64E-04	6,29E-03	3,35E-02	869	1,72E-04	-4,55E-04	2,44E-03	1,38E-02
272	-6,43E-06	3,19E-04	5,13E-03	2,59E-02	989	-2,35E-04	-2,24E-07	2,23E-03	1,31E-02
334	-3,06E-05	-3,46E-05	4,23E-03	2,19E-02	1114	-5,08E-04	5,97E-05	2,47E-03	1,28E-02
396	-5,48E-04	1,64E-04	3,32E-03	1,95E-02	1268	3,22E-05	1,10E-04	2,19E-03	1,28E-02
459	6,40E-05	1,11E-04	3,23E-03	1,74E-02	1452	1,72E-04	2,67E-04	2,40E-03	1,26E-02
521	-3,58E-04	-9,42E-05	2,37E-03	1,69E-02	1672	-6,87E-05	-1,00E-04	2,29E-03	1,24E-02
DPL-PVP3 - 1. odvod; 4. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	-2,66E-05	-3,65E-05	1,51E-02	4,48E-02	583	3,28E-04	7,37E-05	2,32E-03	1,51E-02
21	-4,22E-04	-1,21E-03	1,01E-02	4,80E-02	674	1,91E-04	-3,52E-04	2,48E-03	1,43E-02
86	-4,78E-04	-7,42E-04	1,06E-02	4,76E-02	779	-1,70E-04	1,46E-04	2,38E-03	1,43E-02
148	6,61E-05	-2,62E-05	5,25E-03	2,69E-02	869	2,47E-04	7,09E-06	2,48E-03	1,39E-02

210	-4,82E-04	-5,25E-05	3,53E-03	2,20E-02	989	9,71E-05	5,79E-05	2,48E-03	1,36E-02
272	2,46E-04	-3,44E-04	3,13E-03	1,92E-02	1114	-1,15E-05	2,53E-04	2,39E-03	1,36E-02
334	5,13E-04	-6,23E-05	3,57E-03	1,77E-02	1268	2,03E-04	2,28E-04	2,34E-03	1,31E-02
396	3,04E-04	3,41E-04	3,16E-03	1,68E-02	1452	-9,60E-05	-5,36E-05	1,81E-03	1,26E-02
459	-5,56E-04	7,47E-05	2,63E-03	1,62E-02	1672	-6,05E-05	6,71E-05	2,66E-03	1,24E-02
521	8,95E-04	-3,01E-05	2,79E-03	1,52E-02					
DPL-PVP3 - 1. odvod; 5. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	9,26E-05	1,87E-05	1,57E-02	4,07E-02	583	-1,96E-04	-1,69E-04	3,75E-03	2,01E-02
21	-6,32E-04	-1,28E-03	9,85E-03	4,63E-02	674	-4,01E-04	1,29E-04	3,21E-03	1,87E-02
86	-4,40E-04	-1,16E-03	9,31E-03	4,80E-02	779	-2,62E-04	3,69E-04	3,02E-03	1,79E-02
148	-2,32E-04	-5,63E-04	1,02E-02	5,10E-02	869	-1,44E-05	1,97E-04	3,07E-03	1,67E-02
210	1,44E-05	1,18E-04	9,02E-03	4,54E-02	989	2,81E-05	3,39E-05	2,94E-03	1,57E-02
272	2,94E-04	-4,87E-05	6,66E-03	3,53E-02	1114	-1,22E-05	4,47E-05	2,75E-03	1,48E-02
334	1,62E-04	1,56E-04	5,65E-03	2,98E-02	1268	-1,63E-04	-6,14E-05	2,63E-03	1,43E-02
396	-9,24E-05	-2,18E-05	4,47E-03	2,61E-02	1452	2,03E-07	5,94E-05	2,25E-03	1,32E-02
459	6,54E-04	-5,36E-05	4,32E-03	2,38E-02	1672	-5,99E-04	-3,43E-05	2,16E-03	1,30E-02
521	2,23E-04	1,62E-04	3,47E-03	2,19E-02					

Tabela XXIV: Vrednosti drugega odvoda absorbanca pri poskusu DPL-PVP3 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL-PVP3 - 2. odvod; 1. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	-1,27E-06	3,25E-07	7,84E-04	1,62E-03	3,03E-03	583	-3,45E-05	4,11E-05	2,31E-04	1,30E-03	2,11E-03
21	-1,72E-06	1,01E-05	5,75E-04	1,56E-03	3,54E-03	674	1,45E-06	8,67E-06	2,11E-04	1,14E-03	1,88E-03
86	-4,95E-07	8,75E-06	4,44E-04	1,92E-03	3,58E-03	779	-2,34E-05	7,33E-06	2,13E-04	1,02E-03	1,70E-03
148	-7,87E-07	9,56E-06	4,15E-04	2,21E-03	3,68E-03	869	1,74E-06	1,05E-05	1,34E-04	9,66E-04	1,62E-03
210	-2,73E-06	4,83E-06	4,37E-04	2,44E-03	3,77E-03	989	-2,10E-05	-8,30E-06	1,71E-04	9,19E-04	1,58E-03
272	-3,10E-06	-5,21E-06	4,85E-04	2,58E-03	3,88E-03	1114	-1,35E-05	-9,73E-07	1,54E-04	8,52E-04	1,49E-03
334	-2,78E-06	5,89E-06	5,03E-04	2,51E-03	3,69E-03	1268	-3,95E-07	-3,27E-06	1,59E-04	7,95E-04	1,39E-03
396	1,46E-06	-4,51E-06	4,30E-04	2,12E-03	3,14E-03	1473	8,32E-06	6,10E-06	1,35E-04	7,24E-04	1,33E-03
459	-6,82E-08	1,03E-05	3,23E-04	1,75E-03	2,65E-03	2073	1,54E-05	-6,20E-07	1,13E-04	6,51E-04	1,20E-03
521	-5,17E-05	-1,06E-05	2,75E-04	1,52E-03	2,33E-03						
DPL-PVP3 - 2. odvod; 2. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
21	3,15E-06	9,73E-06	5,80E-04	1,55E-03	3,62E-03	583	-1,50E-05	8,62E-06	1,51E-04	7,39E-04	1,31E-03
86	4,05E-06	6,69E-06	4,69E-04	2,01E-03	3,71E-03	674	1,17E-05	-1,05E-05	1,09E-04	6,84E-04	1,26E-03
148	4,42E-06	-1,77E-05	4,06E-04	1,97E-03	2,87E-03	779	-4,23E-05	-6,61E-06	1,39E-04	6,77E-04	1,21E-03
210	2,45E-05	-1,04E-05	2,44E-04	1,28E-03	2,04E-03	869	1,76E-05	1,47E-05	1,20E-04	6,45E-04	1,21E-03
272	3,18E-07	4,76E-06	2,10E-04	1,06E-03	1,71E-03	989	-7,34E-06	-2,83E-06	1,17E-04	6,72E-04	1,19E-03
334	1,78E-05	-2,23E-05	1,54E-04	9,24E-04	1,55E-03	1114	-4,56E-06	-1,44E-05	1,23E-04	6,35E-04	1,17E-03
396	8,15E-06	1,67E-06	1,31E-04	8,59E-04	1,46E-03	1268	4,95E-06	-1,35E-05	1,10E-04	6,46E-04	1,17E-03
459	6,69E-06	-7,47E-06	1,27E-04	7,89E-04	1,39E-03	1452	1,18E-05	-1,16E-05	1,17E-04	6,00E-04	1,16E-03
521	-2,48E-05	7,20E-06	1,39E-04	7,67E-04	1,31E-03	1672	2,52E-06	5,68E-06	1,00E-04	6,15E-04	1,12E-03
DPL-PVP3 - 2. odvod; 3. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
21	8,79E-07	8,33E-06	6,11E-04	1,78E-03	3,87E-03	612	8,47E-06	7,10E-06	1,30E-04	7,64E-04	1,34E-03
86	8,28E-07	6,35E-06	4,89E-04	2,09E-03	3,80E-03	674	1,17E-05	-8,71E-06	1,73E-04	7,23E-04	1,30E-03
148	1,53E-06	-2,74E-06	5,15E-04	2,45E-03	3,61E-03	764	2,11E-05	-1,30E-05	1,36E-04	7,27E-04	1,26E-03
210	1,22E-05	-2,15E-05	3,33E-04	1,67E-03	2,52E-03	869	-1,62E-05	-3,11E-05	1,26E-04	6,89E-04	1,23E-03
272	1,49E-06	-2,08E-05	2,51E-04	1,31E-03	2,03E-03	989	3,17E-05	8,90E-06	1,31E-04	6,63E-04	1,17E-03
334	7,88E-06	-1,80E-06	1,92E-04	1,10E-03	1,75E-03	1114	6,78E-06	4,30E-06	1,33E-04	6,60E-04	1,16E-03
396	1,64E-05	-5,70E-06	1,61E-04	9,53E-04	1,60E-03	1268	-1,86E-05	-1,19E-05	1,13E-04	6,19E-04	1,13E-03
459	-9,25E-06	1,96E-05	1,55E-04	8,93E-04	1,47E-03	1452	6,23E-06	5,68E-06	9,84E-05	6,23E-04	1,11E-03
521	5,27E-07	5,60E-06	1,87E-04	8,43E-04	1,42E-03	1672	-2,54E-06	9,18E-06	1,05E-04	6,17E-04	1,13E-03
DPL-PVP3 - 2. odvod; 4. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	-3,92E-06	-2,97E-06	7,62E-04	1,54E-03	2,94E-03	583	-1,65E-05	2,07E-06	1,33E-04	7,40E-04	1,33E-03
21	-2,34E-06	5,20E-06	5,81E-04	1,44E-03	3,47E-03	674	2,44E-05	-7,13E-06	1,51E-04	7,30E-04	1,28E-03
86	-5,46E-07	-4,95E-06	4,91E-04	2,34E-03	3,47E-03	779	-3,94E-05	-5,26E-06	1,65E-04	6,99E-04	1,27E-03
148	-3,46E-06	-1,62E-05	2,71E-04	1,35E-03	2,09E-03	869	-7,34E-06	-6,49E-06	1,23E-04	6,93E-04	1,25E-03
210	-1,84E-05	8,07E-06	1,82E-04	1,08E-03	1,76E-03	989	-2,93E-06	-6,46E-06	1,29E-04	6,61E-04	1,23E-03
272	-1,78E-05	3,39E-05	1,91E-04	9,73E-04	1,60E-03	1114	7,98E-06	-5,17E-06	1,27E-04	6,68E-04	1,21E-03
334	1,40E-05	-4,07E-06	1,61E-04	8,65E-04	1,50E-03	1268	1,45E-05	-1,06E-05	1,24E-04	6,62E-04	1,18E-03

396	-1,25E-06	-1,51E-05	1,62E-04	8,41E-04	1,42E-03	1452	-6,58E-07	5,47E-06	1,37E-04	6,28E-04	1,14E-03
459	-2,42E-05	-1,18E-05	1,48E-04	8,05E-04	1,39E-03	1672	7,64E-06	1,16E-05	9,85E-05	6,44E-04	1,13E-03
521	8,23E-06	7,77E-06	1,35E-04	7,70E-04	1,32E-03						
DPL-PVP3 - 2. odvod; 5. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	5,15E-06	-3,50E-07	7,75E-04	1,47E-03	2,47E-03	583	-7,86E-06	-9,84E-06	1,72E-04	1,01E-03	1,39E-03
21	1,03E-06	1,02E-05	5,41E-04	1,38E-03	3,10E-03	674	9,73E-06	-2,24E-06	2,17E-04	9,42E-04	1,30E-03
86	1,97E-06	1,01E-05	4,17E-04	1,97E-03	3,27E-03	779	1,53E-05	1,58E-05	1,67E-04	8,68E-04	1,24E-03
148	-3,16E-06	-4,99E-07	4,75E-04	2,41E-03	3,51E-03	869	-4,93E-06	-2,46E-06	1,55E-04	8,30E-04	1,15E-03
210	1,86E-06	-2,61E-06	4,61E-04	2,31E-03	3,10E-03	989	8,58E-06	3,89E-06	1,58E-04	7,77E-04	1,08E-03
272	3,00E-06	-1,15E-05	3,40E-04	1,79E-03	2,41E-03	1114	8,39E-07	-1,90E-07	1,30E-04	7,25E-04	1,03E-03
334	-1,04E-05	-1,14E-05	2,88E-04	1,48E-03	2,04E-03	1268	-1,92E-05	8,83E-06	1,20E-04	6,96E-04	9,76E-04
396	3,64E-06	-4,06E-06	2,43E-04	1,33E-03	1,80E-03	1452	2,87E-08	-7,31E-06	1,37E-04	6,77E-04	9,18E-04
459	-3,66E-06	-1,65E-05	2,08E-04	1,17E-03	1,63E-03	1672	5,36E-06	-2,82E-06	1,15E-04	6,48E-04	9,00E-04
521	3,68E-05	-1,91E-05	2,13E-04	1,05E-03	1,51E-03						



Slika 17: Četrty odvod spektra 5. ponovitve poskusa DPL-PVP3 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata. Čas od dodatka fosfata do sprožitve merjenja spektra je predstavljen v legendi.

Tabela XXV: Absorbance originalnega spektra pri poskusu DPL-PVP4 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL-PVP4 t [s]	1. ponovitev				t [s]	2. ponovitev				t [s]	3. ponovitev			
	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀		A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀		A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀
0	0,000	-	0,885	2,491	0	0,000	-	0,897	2,556	0	0,002	0,004	0,893	2,535
21	0,049	0,136	1,126	2,435	21	0,051	0,134	1,128	2,414	21	0,055	0,145	1,133	2,344
86	0,102	0,200	0,912	2,130	86	0,087	0,186	1,104	2,351	86	0,091	0,202	1,098	2,300
148	0,263	0,290	0,585	1,333	148	0,104	0,194	1,018	2,315	148	0,108	0,210	1,021	2,264
210	0,230	0,230	0,440	1,044	210	0,102	0,141	0,849	2,191	210	0,111	0,172	0,901	2,185
272	0,217	0,213	0,405	0,926	272	0,093	0,085	0,646	1,894	272	0,087	0,097	0,715	2,031
334	0,211	0,205	0,370	0,851	334	0,099	0,089	0,505	1,531	334	0,069	0,063	0,563	1,726
396	0,203	0,207	0,356	0,817	396	0,095	0,088	0,432	1,301	396	0,073	0,059	0,466	1,449
459	0,205	0,194	0,345	0,788	459	0,085	0,071	0,375	1,133	459	0,063	0,061	0,405	1,257
521	0,195	0,192	0,343	0,760	521	0,077	0,071	0,331	1,025	521	0,065	0,061	0,356	1,117
583	0,189	0,196	0,340	0,754	583	0,080	0,066	0,310	0,945	583	0,069	0,063	0,332	1,020
674	0,204	0,194	0,333	0,735	674	0,078	0,073	0,295	0,867	674	0,071	0,068	0,302	0,920
779	0,207	0,188	0,331	0,716	779	0,085	0,072	0,273	0,790	779	0,064	0,054	0,270	0,825
869	0,198	0,191	0,323	0,707	869	0,086	0,073	0,262	0,744	869	0,060	0,063	0,258	0,773
989	0,178	0,183	0,314	0,692	989	0,079	0,071	0,254	0,709	989	0,058	0,059	0,240	0,717
1114	0,186	0,180	0,308	0,683	1268	0,080	0,073	0,228	0,653	1114	0,062	0,061	0,223	0,661
1268	0,183	0,192	0,323	0,676	1452	0,079	0,066	0,219	0,618	1268	0,060	0,062	0,217	0,618
1452	0,194	0,211	0,331	0,684	1672	0,080	0,070	0,211	0,587	1452	0,063	0,054	0,204	0,579
1672	0,177	0,183	0,302	0,644						1672	0,062	0,050	0,193	0,544
DPL-PVP4 t [s]	4. ponovitev				t [s]	5. ponovitev								
	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀		A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀					
0	0,002	0,003	0,882	2,509	0	0,007	0,019	0,895	2,509					
21	0,073	0,158	1,121	2,325	21	0,072	0,181	1,179	2,334					
86	0,105	0,201	1,072	2,308	86	0,143	0,246	0,892	1,997					
148	0,122	0,193	0,969	2,258	148	0,264	0,270	0,512	1,183					
210	0,106	0,124	0,778	2,103	210	0,234	0,242	0,429	0,998					

272	0,094	0,089	0,604	1,788	272	0,217	0,219	0,417	0,916
334	0,099	0,097	0,498	1,479	334	0,207	0,229	0,392	0,846
396	0,092	0,087	0,426	1,264	396	0,212	0,233	0,386	0,810
459	0,095	0,085	0,372	1,125	459	0,205	0,218	0,361	0,781
521	0,088	0,089	0,340	1,030	521	0,203	0,220	0,365	0,764
612	0,085	0,083	0,312	0,917	583	0,206	0,233	0,366	0,753
717	0,083	0,085	0,290	0,835	674	0,197	0,230	0,365	0,735
807	0,087	0,085	0,264	0,775	779	0,207	0,205	0,323	0,694
927	0,082	0,080	0,243	0,729	869	0,195	0,213	0,342	0,704
1052	0,083	0,081	0,239	0,675	989	0,198	0,227	0,345	0,702
1206	0,059	0,057	0,214	0,626	1114	0,202	0,228	0,354	0,692
1390	0,085	0,082	0,223	0,608	1268	0,190	0,219	0,327	0,671
1610	0,092	0,088	0,223	0,576	1452	0,194	0,230	0,333	0,663
					1627	0,191	0,217	0,1672	0,653

Tabela XXVI: Vrednosti prvega odvoda absorbanca pri poskusu DPL-PVP4 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

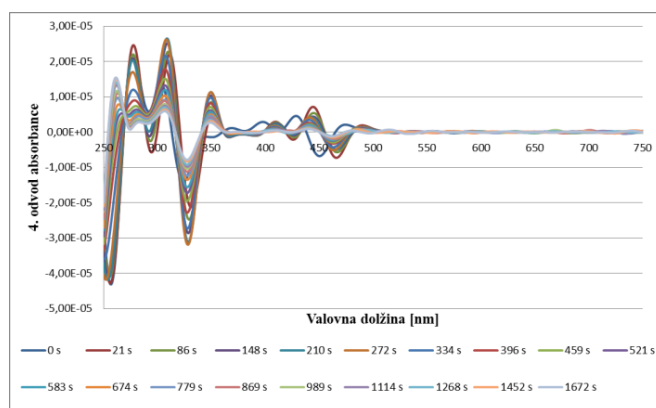
DPL-PVP4 - 1. odvod; 1. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	-7,85E-05	1,14E-04	1,52E-02	4,28E-02	583	-9,60E-08	-2,56E-04	2,66E-03	1,50E-02
21	-3,03E-04	-8,87E-04	1,18E-02	5,12E-02	674	3,90E-04	3,55E-04	2,89E-03	1,45E-02
86	-4,69E-04	-6,35E-04	1,13E-02	5,03E-02	779	1,67E-04	7,19E-05	2,53E-03	1,42E-02
148	1,51E-04	2,57E-04	5,85E-03	2,94E-02	869	1,51E-04	3,33E-04	2,49E-03	1,41E-02
210	1,75E-04	1,31E-04	4,19E-03	2,28E-02	989	5,35E-05	-4,32E-05	2,54E-03	1,35E-02
272	-1,03E-04	1,73E-04	3,72E-03	1,96E-02	1114	-1,19E-04	1,33E-04	2,49E-03	1,32E-02
334	9,79E-05	6,80E-05	3,54E-03	1,76E-02	1268	-5,82E-05	2,81E-06	2,18E-03	1,29E-02
396	-2,27E-04	1,32E-04	3,05E-03	1,70E-02	1452	-2,40E-04	6,59E-05	2,28E-03	1,31E-02
459	9,62E-05	-4,06E-04	3,15E-03	1,60E-02	1672	3,78E-04	3,81E-04	2,16E-03	1,22E-02
521	-1,21E-04	-1,56E-04	2,76E-03	1,58E-02					
DPL-PVP4 - 1. odvod; 2. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	-2,39E-05	-3,50E-05	1,55E-02	4,35E-02	583	1,41E-04	2,38E-04	4,43E-03	2,32E-02
21	-3,06E-04	-9,84E-04	1,18E-02	5,07E-02	674	1,95E-04	-1,64E-05	3,91E-03	2,08E-02
86	-3,74E-04	-1,07E-03	1,08E-02	4,94E-02	779	7,96E-05	-1,21E-05	3,17E-03	1,89E-02
148	-3,05E-04	-8,43E-04	1,08E-02	5,13E-02	869	-4,69E-05	-1,20E-04	3,10E-03	1,77E-02
210	-2,44E-04	-2,96E-04	1,13E-02	5,32E-02	989	2,28E-04	2,22E-05	3,14E-03	1,65E-02
272	6,15E-05	-6,53E-05	9,73E-03	4,82E-02	1268	-7,94E-05	-1,43E-04	2,61E-03	1,50E-02
334	2,54E-04	-6,93E-05	7,58E-03	3,89E-02	1452	-2,41E-05	-1,06E-05	2,50E-03	1,37E-02
396	1,48E-04	4,23E-05	6,20E-03	3,28E-02	1672	3,11E-04	-1,59E-05	2,35E-03	1,30E-02
459	2,01E-04	2,93E-05	5,14E-03	2,82E-02					
521	1,96E-04	-8,28E-05	4,60E-03	2,54E-02					
DPL-PVP4 - 1. odvod; 3. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	-9,63E-06	-7,89E-06	1,53E-02	4,35E-02	583	4,60E-05	2,51E-05	4,75E-03	2,53E-02
21	-3,24E-04	-9,64E-04	1,12E-02	4,84E-02	674	-1,22E-05	1,33E-04	4,14E-03	2,27E-02
86	-4,33E-04	-1,13E-03	1,01E-02	4,79E-02	779	-3,90E-04	6,32E-05	3,92E-03	2,00E-02
148	-4,49E-04	-9,08E-04	9,95E-03	4,91E-02	869	-1,96E-04	9,21E-06	3,55E-03	1,85E-02
210	-3,34E-04	-5,83E-04	1,05E-02	5,12E-02	989	1,61E-04	-4,40E-05	3,32E-03	1,70E-02
272	7,88E-05	-1,51E-04	1,05E-02	5,14E-02	1114	-3,56E-06	-4,43E-05	2,88E-03	1,54E-02
334	3,40E-05	-1,82E-04	8,63E-03	4,44E-02	1268	4,97E-05	-7,59E-05	2,78E-03	1,44E-02
396	1,17E-04	4,74E-05	7,11E-03	3,71E-02	1452	3,11E-05	2,02E-05	2,86E-03	1,34E-02
459	6,13E-05	-1,76E-04	6,08E-03	3,20E-02	1672	1,74E-04	-1,06E-04	2,35E-03	1,26E-02
521	3,30E-05	1,50E-04	5,19E-03	2,82E-02					
DPL-PVP4 - 1. odvod; 4. ponovitev									
t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	-1,08E-04	1,95E-05	1,52E-02	4,33E-02	521	-1,76E-04	1,31E-04	4,83E-03	2,54E-02
21	-2,95E-04	-1,06E-03	1,14E-02	4,74E-02	612	3,14E-04	6,13E-04	3,83E-03	2,26E-02
86	-3,59E-04	-9,51E-04	1,06E-02	4,89E-02	717	-2,21E-04	2,49E-04	3,79E-03	1,99E-02
148	-1,85E-04	-5,73E-04	1,08E-02	5,06E-02	807	-1,05E-04	3,58E-04	3,37E-03	1,84E-02
210	-1,65E-04	-1,48E-04	1,10E-02	5,22E-02	927	1,98E-05	1,27E-04	3,44E-03	1,71E-02
272	-1,81E-04	1,41E-04	9,21E-03	4,56E-02	1052	2,10E-04	-3,75E-04	3,00E-03	1,60E-02
334	7,09E-05	-9,66E-05	7,27E-03	3,75E-02	1206	4,03E-04	3,48E-04	2,73E-03	1,43E-02
396	-1,45E-04	-4,92E-05	6,26E-03	3,20E-02	1390	1,78E-04	1,03E-04	2,39E-03	1,35E-02
459	2,86E-04	3,03E-04	5,34E-03	2,78E-02	1610	-3,11E-05	-3,15E-05	2,51E-03	1,28E-02
DPL-PVP4 - 1. odvod; 5. ponovitev									

t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$	t [s]	$\frac{dA_{775}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{600}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{382}}{d\lambda}$	$\frac{dA_{272}}{d\lambda}$
0	-6,47E-05	2,83E-05	1,57E-02	4,16E-02	583	-2,58E-04	-4,04E-05	2,99E-03	1,51E-02
21	-3,67E-04	-1,07E-03	1,14E-02	4,79E-02	674	4,45E-04	1,02E-05	2,45E-03	1,43E-02
86	-4,85E-04	-4,30E-04	1,04E-02	4,59E-02	779	1,74E-04	1,78E-04	2,28E-03	1,34E-02
148	2,20E-05	4,21E-04	5,56E-03	2,83E-02	869	3,52E-04	2,11E-04	2,71E-03	1,40E-02
210	1,54E-04	8,20E-05	4,58E-03	2,24E-02	989	-5,64E-05	-2,67E-04	2,57E-03	1,41E-02
272	-3,93E-04	1,25E-04	3,90E-03	1,98E-02	1114	3,03E-04	2,53E-04	2,99E-03	1,34E-02
334	-2,71E-04	1,79E-04	3,42E-03	1,83E-02	1268	1,63E-04	-1,29E-04	2,37E-03	1,33E-02
396	-1,07E-04	-1,53E-04	3,37E-03	1,72E-02	1452	-4,85E-04	-2,44E-04	1,90E-03	1,24E-02
459	-3,21E-04	-3,95E-04	3,00E-03	1,66E-02	1672	-1,31E-04	5,55E-04	2,32E-03	1,29E-02
521	-2,41E-05	-2,11E-04	3,10E-03	1,52E-02					

Tabela XXVII: Vrednosti drugega odvoda absorbanca pri poskusu DPL-PVP4 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata

DPL-PVP4 - 2. odvod; 1. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	2,64E-06	1,98E-07	7,82E-04	1,57E-03	2,82E-03	583	2,40E-07	-1,95E-05	1,52E-04	7,78E-04	1,87E-03
21	7,00E-06	7,84E-06	6,69E-04	1,96E-03	4,04E-03	674	-1,10E-05	-1,08E-05	1,26E-04	7,64E-04	1,84E-03
86	5,25E-06	2,97E-07	5,68E-04	2,61E-03	4,05E-03	779	1,73E-05	5,42E-06	1,30E-04	7,39E-04	1,83E-03
148	1,37E-05	-2,86E-06	3,08E-04	1,54E-03	2,78E-03	869	-1,00E-05	1,14E-05	1,35E-04	7,37E-04	1,80E-03
210	1,63E-05	1,11E-05	2,35E-04	1,18E-03	2,37E-03	989	2,42E-05	-1,93E-06	1,20E-04	7,09E-04	1,76E-03
272	-2,90E-07	5,14E-06	1,89E-04	1,01E-03	2,17E-03	1114	3,62E-06	5,21E-06	1,27E-04	6,94E-04	1,75E-03
334	1,13E-05	9,75E-07	1,68E-04	9,21E-04	2,03E-03	1268	-7,65E-07	5,06E-06	1,38E-04	6,81E-04	1,73E-03
396	-9,11E-06	-1,62E-05	1,61E-04	8,79E-04	1,99E-03	1452	1,62E-05	2,00E-05	1,28E-04	6,80E-04	1,77E-03
459	3,61E-06	-1,42E-05	1,53E-04	8,29E-04	1,92E-03	1672	-5,58E-06	-1,64E-05	1,13E-04	6,72E-04	1,69E-03
521	-2,77E-05	1,70E-05	1,54E-04	8,08E-04	1,91E-03						
DPL-PVP4 - 2. odvod; 2. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	1,62E-06	-9,91E-08	7,89E-04	1,52E-03	2,78E-03	583	3,85E-06	1,36E-05	2,18E-04	1,19E-03	2,39E-03
21	6,61E-06	9,92E-06	6,55E-04	1,86E-03	3,91E-03	674	6,81E-08	-2,43E-07	2,09E-04	1,07E-03	2,23E-03
86	5,40E-06	7,51E-06	5,41E-04	2,03E-03	3,79E-03	779	7,75E-06	4,62E-06	1,94E-04	9,77E-04	2,12E-03
148	6,46E-06	5,73E-06	5,21E-04	2,37E-03	4,01E-03	869	1,98E-06	3,44E-07	1,74E-04	9,18E-04	2,03E-03
210	3,11E-06	1,82E-06	5,63E-04	2,68E-03	4,24E-03	989	7,67E-06	-9,33E-06	1,53E-04	8,49E-04	1,95E-03
272	-2,37E-06	-6,04E-06	5,17E-04	2,52E-03	3,97E-03	1268	-1,37E-06	2,44E-06	1,61E-04	8,00E-04	1,86E-03
334	6,98E-06	3,84E-07	3,94E-04	2,00E-03	3,39E-03	1452	8,39E-06	-2,55E-06	1,38E-04	7,29E-04	1,79E-03
396	8,48E-06	3,29E-07	3,13E-04	1,68E-03	2,99E-03	1672	3,85E-07	4,00E-06	1,27E-04	6,89E-04	1,72E-03
459	8,61E-06	-3,70E-06	2,75E-04	1,46E-03	2,71E-03						
521	1,49E-06	-7,28E-06	2,52E-04	1,31E-03	2,54E-03						
DPL-PVP4 - 2. odvod; 3. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	8,14E-07	-3,68E-07	7,74E-04	1,54E-03	2,81E-03	583	2,73E-05	-1,61E-05	2,53E-04	1,36E-03	2,59E-03
21	1,43E-06	8,40E-06	6,45E-04	1,69E-03	3,68E-03	674	3,79E-06	1,36E-05	2,27E-04	1,22E-03	2,40E-03
86	4,65E-06	7,86E-06	5,08E-04	1,98E-03	3,71E-03	779	2,74E-05	2,08E-06	1,97E-04	1,08E-03	2,23E-03
148	1,51E-06	9,82E-06	4,78E-04	2,31E-03	3,87E-03	869	-8,15E-06	-7,46E-06	2,02E-04	1,00E-03	2,15E-03
210	4,71E-06	1,59E-06	5,19E-04	2,57E-03	4,11E-03	989	-2,91E-06	1,06E-05	1,74E-04	9,18E-04	2,03E-03
272	6,19E-06	3,55E-07	5,53E-04	2,72E-03	4,21E-03	1114	5,54E-06	-4,42E-06	1,55E-04	8,62E-04	1,94E-03
334	4,38E-06	1,93E-05	4,69E-04	2,37E-03	3,78E-03	1268	9,72E-06	-4,25E-06	1,48E-04	7,93E-04	1,85E-03
396	5,37E-07	-4,41E-06	3,79E-04	1,98E-03	3,34E-03	1452	-3,54E-06	-2,18E-05	1,40E-04	7,41E-04	1,79E-03
459	-1,33E-06	1,25E-05	3,20E-04	1,70E-03	3,01E-03	1672	-5,39E-06	-7,22E-07	1,15E-04	6,87E-04	1,75E-03
521	-1,39E-05	-7,05E-09	2,77E-04	1,50E-03	2,77E-03						
DPL-PVP4 - 2. odvod; 4. ponovitev											
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	-2,47E-07	2,31E-06	7,68E-04	1,51E-03	2,74E-03	521	-1,07E-05	1,70E-05	2,34E-04	1,32E-03	2,55E-03
21	-3,18E-06	6,69E-06	6,33E-04	1,78E-03	3,64E-03	612	-1,07E-05	-1,87E-06	2,12E-04	1,17E-03	2,38E-03
86	-2,02E-06	7,66E-06	5,35E-04	2,10E-03	3,80E-03	717	-9,81E-08	-7,63E-06	1,99E-04	1,07E-03	2,20E-03
148	2,72E-06	2,21E-06	5,32E-04	2,44E-03	4,01E-03	807	-4,51E-06	4,01E-06	2,00E-04	9,75E-04	2,11E-03
210	-2,93E-06	-1,89E-06	5,73E-04	2,70E-03	4,21E-03	927	3,41E-06	-7,50E-06	1,72E-04	9,03E-04	2,01E-03
272	7,08E-06	-2,98E-06	4,79E-04	2,40E-03	3,82E-03	1052	-2,64E-06	1,00E-05	1,38E-04	8,37E-04	1,94E-03
334	-7,50E-06	-2,78E-06	3,76E-04	1,97E-03	3,32E-03	1206	1,15E-05	1,24E-05	1,49E-04	7,70E-04	1,83E-03
396	1,81E-05	-1,40E-05	2,94E-04	1,66E-03	2,98E-03	1390	1,22E-05	4,47E-05	1,30E-04	7,15E-04	1,79E-03
459	-5,00E-06	9,51E-06	2,87E-04	1,47E-03	2,73E-03	1610	1,29E-05	-1,56E-06	1,31E-04	6,99E-04	1,73E-03
DPL-PVP4 - 2. odvod; 5. ponovitev											

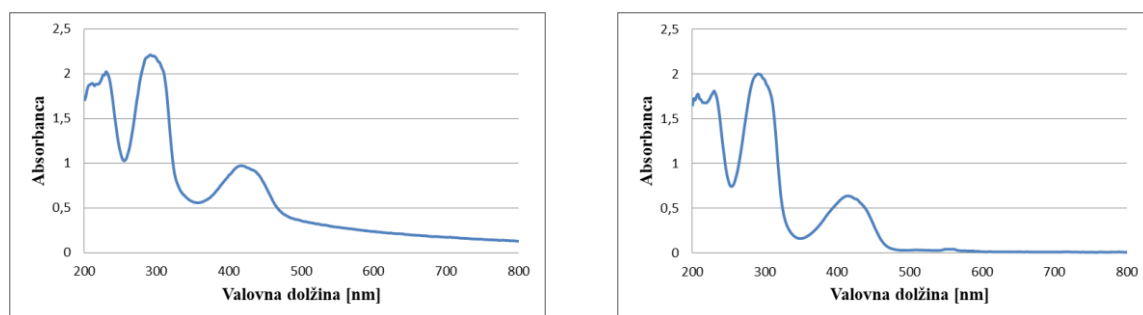
t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$	t [s]	$\frac{d^2 A_{775}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{465}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$	$\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$
0	6,06E-06	-1,33E-06	7,88E-04	1,52E-03	2,67E-03	583	5,21E-06	3,41E-06	1,64E-04	8,22E-04	1,88E-03
21	7,94E-06	1,11E-05	6,32E-04	1,76E-03	3,67E-03	674	2,14E-05	4,29E-05	1,43E-04	7,78E-04	1,84E-03
86	2,82E-06	-2,04E-06	5,37E-04	2,43E-03	3,75E-03	779	1,01E-05	3,29E-05	1,09E-04	7,51E-04	1,79E-03
148	-2,77E-06	1,06E-05	2,91E-04	1,46E-03	2,71E-03	869	3,98E-06	-2,90E-05	1,24E-04	7,59E-04	1,78E-03
210	1,60E-05	9,33E-07	2,19E-04	1,16E-03	2,37E-03	989	2,67E-06	4,00E-05	1,01E-04	7,53E-04	1,79E-03
272	1,56E-05	2,51E-05	1,95E-04	1,05E-03	2,22E-03	1114	-1,42E-05	7,63E-06	1,29E-04	7,39E-04	1,79E-03
334	6,46E-07	-8,64E-06	1,81E-04	9,65E-04	2,07E-03	1268	-2,86E-05	8,78E-06	1,31E-04	7,42E-04	1,75E-03
396	2,49E-05	1,69E-05	1,63E-04	8,93E-04	2,02E-03	1452	1,15E-05	-9,23E-06	1,16E-04	7,11E-04	1,70E-03
459	-4,03E-06	-2,49E-05	1,33E-04	8,75E-04	1,96E-03	1672	1,70E-05	-5,95E-06	1,17E-04	7,01E-04	1,69E-03
521	1,34E-05	4,66E-06	1,48E-04	8,29E-04	1,90E-03						



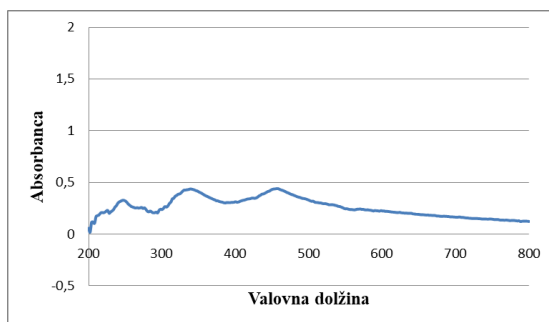
Slika 18: Četrti odvod spektra 3. ponovitve poskusa DPL-PVP4 ob različnih časovnih točkah po dodatku fosfata. Čas od dodatka fosfata do sprožitve merjenja spektra je predstavljen v legendi.

4.4 Predviden spekter nanodelcev

Leva stran Slike 19 prikazuje spekter, posnet pri poskusu DPL3 (3. ponovitev) ob času 148 s (*»spekter S«*). Z umeritveno premico smo za razliko vrednosti absorbanc $A_{290} - A_{800}$ pri spektru S izračunali koncentracijo c_I 85,60 mg/L. Na desni strani Slike 19 je spekter raztopine s koncentracijo dipiridamola 90,31 mg/L, ki smo ga posneli pri določanju umeritvene premice dipiridamola v raztopini s pH 6,8 (*»spekter UP«*). Slika 20 prikazuje razliko spektra S in spektra UP s Slike 19 in predstavlja predviden spekter nanodelcev.

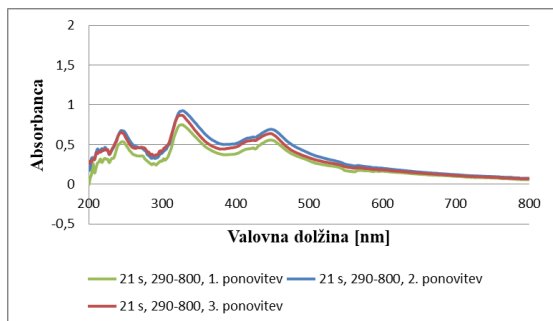


Slika 19: Na levi strani je prikazan spekter 3. ponovitve poskusa DPL3 pri 148 s, na desni strani pa spekter standardne raztopine dipiridamola s koncentracijo 90,31 mg/L.

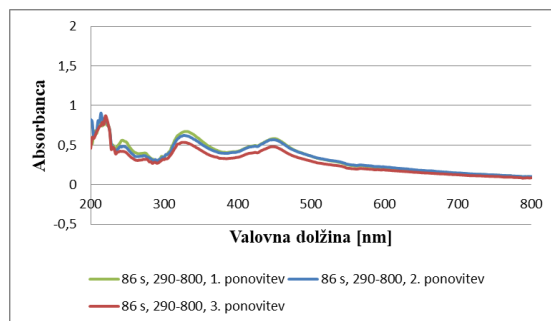
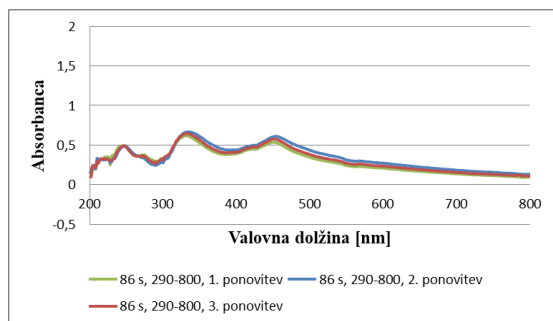


Slika 20: Predviden spekter nanodelcev pri 148 s za poskus DPL3 (3. ponovitev).

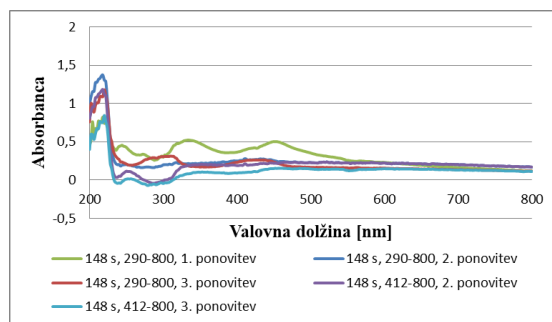
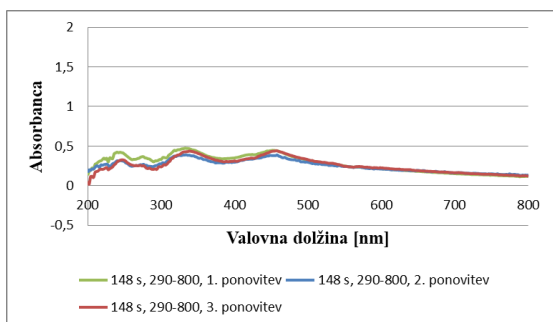
Na Slikah 21–28 so prikazani predvideni spektri nanodelcev ključnih časovnih točk za prve tri ponovitve spremljanja obarjanja dipiridamola iz prenasočene raztopine s koncentracijo dipiridamola 145 mg/L (poskus DPL3, leva stran slik) oz. iz prenasočene raztopine z enako koncentracijo dipiridamola in dodanim PVP, katerega koncentracija je bila 1000 mg/L (poskus DPL-PVP3, desna stran slik). Oznaka »21s, 290 – 800, 1. ponovitev« v legendi pomeni, da je bil *spekter S* posnet ob času 21 s, c_{UP} je približno enaka koncentraciji, ki smo jo pri *spektro S* izračunali iz razlike absorbanc $A_{290} - A_{800}$, rezultat pa se navezuje na 1. ponovitev spremljanja obarjanja pri poskusu DPL3 oz. DPL-PVP3. Ponovitve, pri katerih so bile koncentracije c_I ob času t večje od 105 mg/L, niso prikazane.



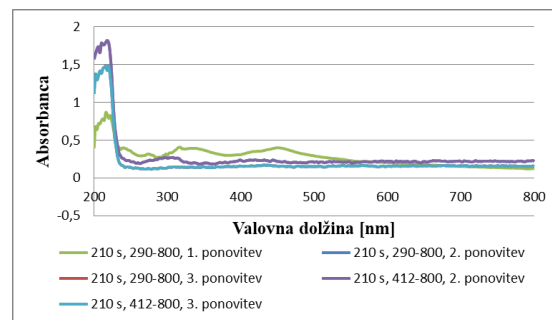
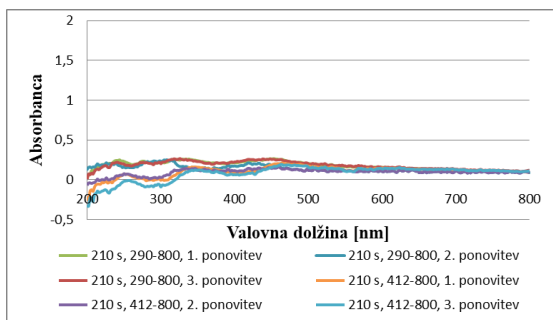
Slika 21: Predviden spekter nanodelcev pri 21 s za poskus DPL3.



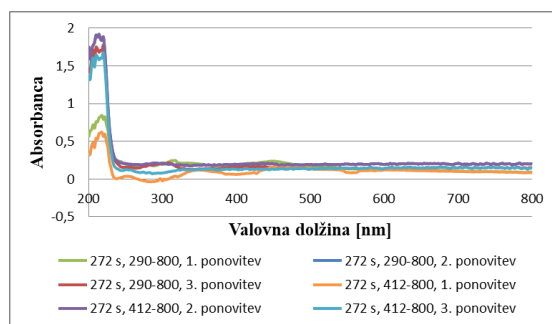
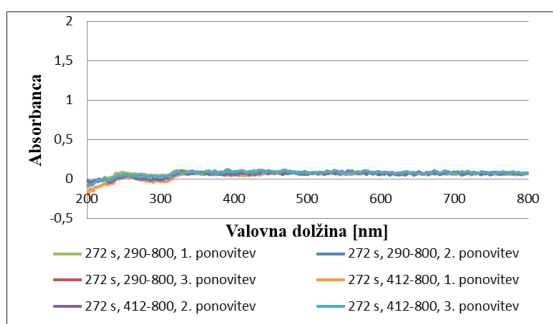
Slika 22: Predviden spekter nanodelcev pri 86 s. Na levi strani je rezultat odštevanja spektrov za poskus DPL3, na desni pa za poskus DPL-PVP3.



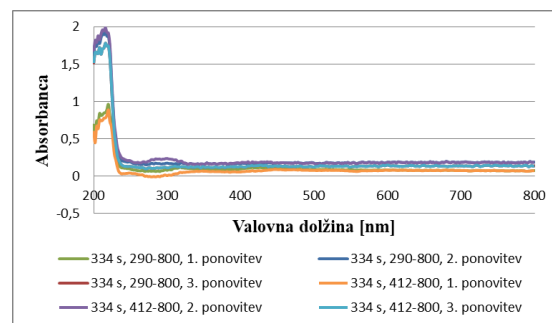
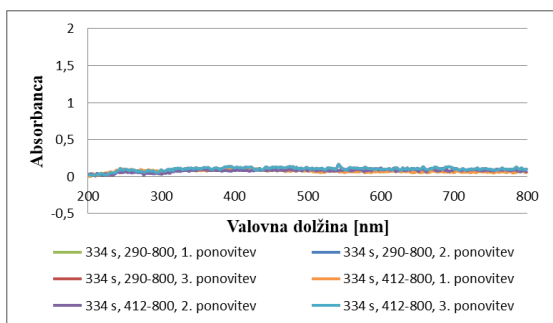
Slika 23: Predviden spekter nanodelcev pri 148 s. Na levi strani je rezultat odštevanja spektrov za poskus DPL3, na desni pa za poskus DPL-PVP3.



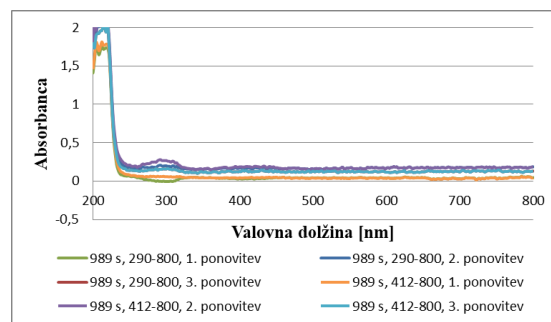
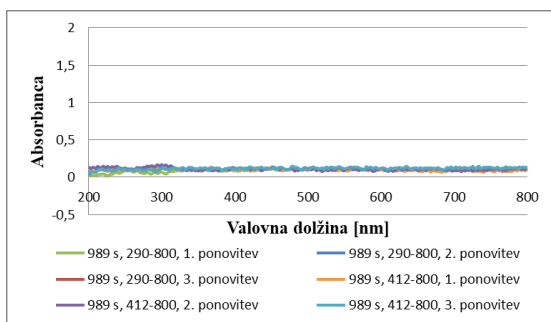
Slika 24: Predviden spekter nanodelcev pri 210 s. Na levi strani je rezultat odštevanja spektrov za poskus DPL3, na desni pa za poskus DPL-PVP3.



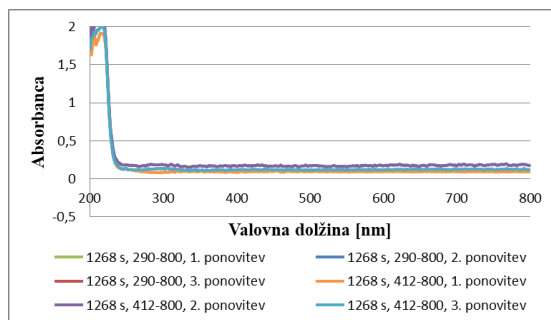
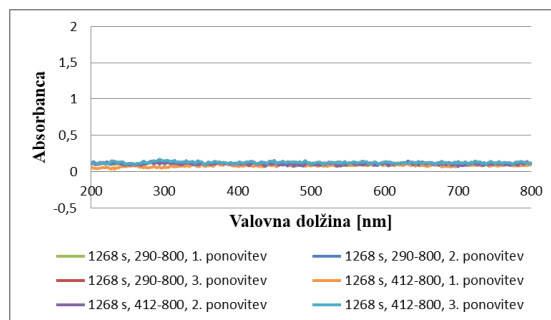
Slika 25: Predviden spekter nanodelcev pri 272 s. Na levi strani je rezultat odštevanja spektrov za poskus DPL3, na desni pa za poskus DPL-PVP3.



Slika 26: Predviden spekter nanodelcev pri 334 s. Na levi strani je rezultat odštevanja spektrov za poskus DPL3, na desni pa za poskus DPL-PVP3.



Slika 27: Predviden spekter nanodelcev pri 989 s. Na levi strani je rezultat odštevanja spektrov za poskus DPL3, na desni pa za poskus DPL-PVP3.



Slika 28: Predviden spekter nanodelcev pri 1268 s. Na levi strani je rezultat odštevanja spektrov za poskus DPL3, na desni pa za poskus DPL-PVP3.

4.5 Porazdelitev velikosti delcev

V Tabelah XXVIII–XXXVI so podani volumski deleži delcev manjših oz. večjih od 1,7 μm ter odstotek zatemnitve pri spremljanju obarjanja iz prenasajenih raztopin.

Tabela XXVIII: Volumski deleži delcev manjših oz. večjih od 1,7 μm ter odstotek zatemnitve nastale disperzije med obarjanjem dipiridamola pri poskusu DPL1

DPL1	1. ponovitev			2. ponovitev			3. ponovitev		
	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]
0,5	58,6	41,4	0,0	0,0	100,0	0,0	3,6	96,4	0,1
1,0	59,8	40,2	0,0	0,0	100,0	0,0	6,2	93,8	0,1
1,5	61,7	38,3	0,0	0,0	100,0	0,0	5,7	94,3	0,1
2,0	63,6	36,4	0,0	0,0	100,0	0,0	5,2	94,8	0,0
2,5	58,3	41,7	0,0	0,0	100,0	0,0	5,1	94,9	0,1
3,0	37,1	62,9	0,0	0,0	100,0	0,0	5,3	94,7	0,1
3,5	59,2	40,8	0,0	14,1	85,9	0,1	5,2	94,8	0,1
4,0	45,0	55,0	0,0	4,2	95,8	0,0	5,4	94,6	0,1
4,5	32,5	67,5	0,0	4,8	95,2	0,1	5,2	94,8	0,2
5,0	14,4	85,6	0,0	4,5	95,5	0,0	4,4	95,6	0,3
5,5	17,7	82,3	0,0	14,1	85,9	0,3	4,1	95,9	0,3
6,5	10,5	89,5	0,1	12,4	87,6	0,5	3,6	96,4	0,5
7,5	12,1	87,9	0,3	11,5	88,5	0,7	4,0	96,0	0,8
8,5	11,4	88,6	0,4	10,0	90,0	0,8	3,6	96,4	1,0
10,5	11,4	88,6	0,6	10,2	89,8	0,4	4,2	95,8	0,7
12,5	11,2	88,8	0,5	11,2	88,8	0,1	12,3	87,7	0,4
14,5	12,0	88,0	0,4	12,3	87,7	0,0	13,2	86,8	0,2
16,5	15,5	84,5	0,3	4,4	95,6	0,2	15,8	84,2	0,1

Tabela XXIX: Volumski deleži delcev manjših oz. večjih od 1,7 μm ter odstotek zatemnitve nastale disperzije med obarjanjem dipiridamola pri poskusu DPL3

DPL3	1. ponovitev			2. ponovitev			3. ponovitev		
	delež manjših	delež večjih	zatemnitev [%]	delež manjših	delež večjih	zatemnitev [%]	delež manjših	delež večjih	zatemnitev [%]
t [min]									

	delcev [%]	delcev [%]		delcev [%]	delcev [%]		delcev [%]	delcev [%]	
0,5	100,0	0,0	21,3	100,0	0,0	22,2	100,0	0,0	21,7
1,0	100,0	0,0	26,7	100,0	0,0	25,4	100,0	0,0	25,8
1,5	100,0	0,0	29,4	100,0	0,0	26,7	98,2	1,8	28,1
2,0	95,4	4,6	29,0	93,2	6,8	26,5	94,2	5,8	27,7
2,5	82,3	17,7	24,1	80,1	19,9	23,7	82,5	17,5	23,3
3,0	55,1	44,9	15,6	64,6	35,4	19,6	61,0	39,0	15,8
3,5	27,2	72,8	7,6	44,8	55,2	13,4	33,9	66,1	7,9
4,0	12,9	87,1	5,3	22,7	77,3	8,5	14,9	85,1	4,7
4,5	11,1	88,9	5,8	12,3	87,7	7,5	12,3	87,7	4,9
5,0	10,9	89,1	6,2	11,0	89,0	8,5	9,8	90,2	5,1
5,5	11,1	88,9	6,2	9,6	90,4	9,4	9,5	90,5	5,1
6,5	10,3	89,7	6,3	9,7	90,3	9,7	7,9	92,1	5,0
7,5	8,7	91,3	6,2	8,8	91,2	9,9	7,0	93,0	4,8
8,5	8,5	91,5	6,2	9,1	90,9	10	5,7	94,3	4,6
10,5	7,8	92,2	6,0	8,0	92,0	10,3	6,0	94,0	4,3
12,5	6,6	93,4	5,9	7,5	92,5	10,3	5,1	94,9	4,1
14,5	5,6	94,4	5,9	6,9	93,1	10,3	4,2	95,8	4,3
16,5	5,9	94,1	5,9	6,5	93,5	10,2	4,0	96,0	4,1

Tabela XXX: Volumski deleži delcev manjših oz. večjih od 1,7 μ m ter odstotek zatemnitve nastale disperzije med obarjanjem dipiridamola pri poskusu DPL4

DPL4	1. ponovitev			2. ponovitev			3. ponovitev		
t [min]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]
0,5	100,0	0,0	38,9	100,0	0,0	37,8	100,0	0,0	40,6
1,0	100,0	0,0	45,3	100,0	0,0	44,5	100,0	0,0	47,1
1,5	100,0	0,0	47,9	97,1	2,9	47,4	97,3	2,7	49,3
2,0	96,0	4,0	46,9	91,4	8,6	46,2	93,2	6,8	47,6
2,5	88,6	11,4	41,6	76,9	23,1	40,7	81,8	18,2	41,4
3,0	64,7	35,3	32,5	48,5	51,5	32,0	59,2	40,8	31,4
3,5	38,8	61,2	20,5	27,5	72,5	20,6	29,9	70,1	18,6
4,0	17,6	82,4	10,2	11,8	88,2	11,6	13,1	86,9	9,2
4,5	9,2	90,8	7,1	7,7	92,3	9,9	8,9	91,1	7,6
5,0	7,6	92,4	7,4	7,8	92,2	10,9	8,0	92,0	8,0
5,5	7,5	92,5	7,6	7,0	93,0	11,3	7,4	92,6	8,0
6,5	6,6	93,4	7,5	6,4	93,6	11,8	6,9	93,1	7,6
7,5	/	/	/	5,6	94,4	11,7	6,1	93,9	7,5
8,5	4,9	95,1	7,4	5,1	94,9	11,7	5,4	94,6	7,3
10,5	4,4	95,6	7,1	3,8	96,2	11,5	4,8	95,2	6,9
12,5	3,8	96,2	7,0	0,6	99,4	11,3	4,0	96,0	6,6
14,5	3,4	96,6	6,7	0,6	99,4	11,0	3,4	96,6	6,3
16,5	3,3	96,7	6,7	0,3	99,7	11,5	2,9	97,1	6,2

Tabela XXXI: Volumski deleži delcev manjših oz. večjih od 1,7 μ m ter odstotek zatemnitve nastale disperzije med obarjanjem dipiridamola pri poskusu DPL5

DPL5	1. ponovitev			2. ponovitev			3. ponovitev		
t [min]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]
0,5	100,0	0,0	58,4	100,0	0,0	59,1	100,0	0,0	56,0
1,0	100,0	0,0	64,0	100,0	0,0	64,8	100,0	0,0	63,6
1,5	100,0	0,0	64,3	100,0	0,0	65,2	100,0	0,0	64,6
2,0	97,0	3,0	60,3	96,9	3,1	61,4	96,8	3,2	60,7
2,5	94,4	5,6	52,1	94,2	5,8	53,3	94,8	5,2	52,1
3,0	90,1	9,9	39,6	90,7	9,3	42,7	88,5	11,5	39,5
3,5	80,8	19,2	26,5	83,9	16,1	30,1	68,0	32,0	24,0
4,0	54,3	45,7	13,6	89,2	10,8	17,6	35,6	64,4	11,2
4,5	21,7	78,3	5,0	29,7	70,3	7,5	/	/	/
5,0	12,0	88,0	3,0	12,8	87,2	3,6	7,8	92,2	2,2
5,5	8,7	91,3	2,9	2,0	98,0	3,5	8,0	92,0	2,4
6,5	8,0	92,0	3,1	1,6	98,4	3,7	7,4	92,6	2,1
7,5	7,0	93,0	3,2	1,5	98,5	3,7	7,2	92,8	2,5
8,5	6,7	93,3	3,2	2,1	97,9	3,8	6,5	93,5	2,2
10,5	6,5	93,5	3,2	1,0	99,0	4,1	6,8	93,2	2,4
12,5	6,4	93,6	3,2	1,4	98,6	4,0	6,4	93,6	2,5
14,5	6,4	93,6	3,2	1,3	98,7	4,2	6,2	93,8	2,4

16,5	6,5	93,5	3,3	1,3	98,7	4,1	6,1	93,9	2,2
------	-----	------	-----	-----	------	-----	-----	------	-----

Tabela XXXII: Volumski deleži delcev manjših oz. večjih od 1,7 μm ter odstotek zatemnitve nastale disperzije med obarjanjem dipiridamola pri poskusu DPL-PVP1

DPL-PVP1	1. ponovitev			2. ponovitev			3. ponovitev		
t [min]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]
0,5	100,0	0,0	24,1	100,0	0	24,3	100,0	0,0	22,1
1,0	100,0	0,0	28,5	100,0	0	28,8	100,0	0,0	26,8
1,5	100,0	0,0	31,3	100,0	0	31,5	100,0	0,0	59,5
2,0	100,0	0,0	32,7	100,0	0	32,8	100,0	0,0	30,3
2,5	97,7	2,3	32,8	96,8	3,2	32,5	100,0	0,0	29,5
3,0	94,8	5,2	31,3	92,3	7,7	30,4	95,8	4,2	26,8
3,5	89,5	10,5	28,1	84,8	15,2	26,4	90,0	10,0	22,4
4,0	89,5	10,5	23,7	72,3	27,7	21,0	80,4	19,6	16,5
4,5	70,8	29,2	18,2	53,6	46,4	15,2	62,8	37,2	10,4
5,0	51,6	48,4	12,5	35,5	64,5	9,8	37,3	62,7	5,6
5,5	33,9	66,1	7,8	20,3	79,7	6,6	22,3	77,7	3,3
6,5	14,7	85,3	4,2	14,1	85,9	5,9	14,6	85,4	2,6
7,5	11,7	88,3	4,2	13,5	86,5	5,9	13,2	86,8	2,8
8,5	11,2	88,8	4,1	12,9	87,1	6,0	12,8	87,2	2,9
10,5	10,5	89,5	4,1	12,7	87,3	5,8	12,9	87,1	2,6
12,5	10,4	89,6	4,1	12,4	87,6	5,6	11,2	88,8	2,7
14,5	10,4	89,6	4,1	11,9	88,1	5,5	10,9	89,1	2,3
16,5	9,9	90,1	4,0	11,5	88,5	5,4	11,6	88,4	2,4
DPL-PVP1	4. ponovitev			5. ponovitev					
t [min]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]			
0,5	100,0	0,0	33,9	100,0	100,0	10,4			
1,0	100,0	0,0	40,9	100,0	100,0	33,9			
1,5	97,3	2,7	44,6	100,0	100,0	40,9			
2,0	91,0	9,0	46,4	100,0	100,0	44,6			
2,5	80,6	19,4	46,2	100,0	100,0	46,4			
3,0	63,3	36,7	44,2	100,0	100,0	46,2			
3,5	40,7	59,3	40,4	97,0	100,0	44,2			
4,0	24,1	75,9	35,2	92,9	100,0	40,4			
4,5	16,5	83,5	28,4	87,2	100,0	35,2			
5,0	14,9	85,1	20,6	77,1	100,0	28,4			
5,5	15,4	84,6	13,3	59,9	100,0	20,6			
6,5	14,6	85,4	6,9	37,7	100,0	13,3			
7,5	14,0	86	6,6	17,0	100,0	6,9			
8,5	12,7	87,3	6,5	12,9	100,0	6,6			
10,5	11,6	88,4	6,4	12,5	100,0	6,5			
12,5	11,4	88,6	6,2	11,5	100,0	6,4			
14,5	10,6	89,4	6,1	12,3	100,0	6,2			
16,5	9,9	90,1	5,7	11,8	100,0	6,1			

Tabela XXXIII: Volumski deleži delcev manjših oz. večjih od 1,7 μm ter odstotek zatemnitve nastale disperzije med obarjanjem dipiridamola pri poskusu DPL-PVP2

DPL-PVP2	1. ponovitev			2. ponovitev			3. ponovitev		
t [min]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]
0,5	100,0	0,0	21,2	100,0	0,0	20,1	100,0	0,0	20,0
1,0	100,0	0,0	25,6	100,0	0,0	23,7	100,0	0,0	22,6
1,5	100,0	0,0	28,7	100,0	0,0	26,3	100,0	0,0	25,0
2,0	100,0	0,0	30,5	100,0	0,0	27,9	100,0	0,0	26,4
2,5	100,0	0,0	31,5	100,0	0,0	28,8	100,0	0,0	26,9
3,0	95,7	4,3	31,5	96,6	3,4	28,7	96,2	3,8	26,2
3,5	90,8	9,2	30,1	92,9	7,1	27,5	91,3	8,7	24,4
4,0	84,7	15,3	27,5	87,0	13,0	25,2	83,9	16,1	21,3
4,5	75,2	24,8	23,7	77,8	22,2	21,9	72,2	27,8	17,2
5,0	60,5	39,5	18,8	65,1	34,9	17,6	55,5	44,5	12,5
5,5	41,8	58,2	13,7	47,5	52,5	13,1	36,4	63,6	8,5
6,5	17,4	82,6	7,3	19,9	80,1	7,1	15,8	84,2	5,3
7,5	11,0	89,0	6,5	11,8	88,2	6,2	12,0	88,0	5,3

8,5	11,0	89,0	6,8	10,3	89,7	6,3	11,3	88,7	5,8
10,5	9,0	91,0	6,7	10,4	89,6	6,3	10,6	89,4	5,9
12,5	8,9	91,1	6,5	10,4	89,6	6,2	10,1	89,9	5,9
14,5	8,3	91,7	6,5	9,8	90,2	6,3	10,0	90,0	5,5
16,5	8,3	91,7	6,4	9,1	90,9	6,0	9,7	90,3	5,6

Tabela XXXIV: Volumski deleži delcev manjših oz. večjih od 1,7 μ m ter odstotek zatemnitve nastale disperzije med obarjanjem dipiridamola pri poskusu DPL-PVP3

DPL-PVP3	1. ponovitev			2. ponovitev			3. ponovitev		
	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]
t [min]									
0,5	100,0	0,0	16,8	100,0	0,0	17,8	100,0	0,0	18,6
1,0	100,0	0,0	20,8	100,0	0,0	21,5	100,0	0,0	22,5
1,5	100,0	0,0	23,8	100,0	0,0	24,2	100,0	0,0	25,4
2,0	100,0	0,0	25,7	100,0	0,0	26,2	100,0	0,0	27,1
2,5	100,0	0,0	26,6	100,0	0,0	27,2	94,3	5,7	27,9
3,0	95,5	4,5	26,4	94,6	5,4	27,2	92,8	7,2	27,7
3,5	90,0	10,0	24,8	89,3	10,7	26,3	86,6	13,4	26,1
4,0	81,3	18,7	21,9	82,1	17,9	24,1	77,4	22,6	23,1
4,5	67,9	32,1	17,7	71,9	28,1	20,6	64,7	35,3	18,9
5,0	51,3	48,7	12,9	58,8	41,2	16,5	46,6	53,4	14,1
5,5	30,8	69,2	8,5	41,4	58,6	11,9	29,6	70,4	10,1
6,5	13,9	86,1	6,0	18,2	81,8	6,8	12,9	87,1	7,1
7,5	12,1	87,9	6,3	11,6	88,4	6,8	10,3	89,7	7,3
8,5	11,6	88,4	6,5	11,2	88,8	7,1	9,7	90,3	7,7
10,5	11,3	88,7	6,4	9,4	90,6	7,4	9,3	90,7	7,9
12,5	10,9	89,1	6,2	9,5	90,5	7,3	9,2	90,8	7,7
14,5	9,8	90,2	6,0	8,5	91,5	7,0	9,5	90,5	7,4
16,5	9,2	90,8	5,9	8,0	92,0	6,9	9,0	91,0	7,0

Tabela XXXV: Volumski deleži delcev manjših oz. večjih od 1,7 μ m ter odstotek zatemnitve nastale disperzije med obarjanjem dipiridamola pri poskusu DPL-PVP4

DPL-PVP4	1. ponovitev			2. ponovitev			3. ponovitev		
	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]
t [min]									
0,5	100,0	0,0	16,1	100,0	0,0	14,1	100,0	0,0	15,6
1,0	100,0	0,0	19,7	100,0	0,0	15,9	100,0	0,0	18,4
1,5	100,0	0,0	22,3	100,0	0,0	17,8	100,0	0,0	20,3
2,0	98,5	1,5	24,0	100,0	0,0	19,2	100,0	0,0	20,9
2,5	94,7	5,3	24,5	96,0	4,0	19,8	93,8	6,2	19,8
3,0	/	/	/	88,9	11,1	19,2	89,2	10,8	17,1
3,5	81,7	18,3	22,0	78,2	21,8	17,3	79,2	20,8	13,4
4,0	70,9	29,1	18,8	61,4	38,6	14,2	60,2	39,8	9,1
4,5	56,3	43,7	14,8	42,3	57,7	10,7	36,7	63,3	5,5
5,0	38,7	61,3	10,8	24,8	75,2	8,3	21,1	78,9	4,0
5,5	24,6	75,4	7,8	16,8	83,2	7,9	15,6	84,4	4,0
6,5	14,5	85,5	7,0	12,6	87,4	8,7	13,4	86,6	4,6
7,5	13,0	87,0	7,6	12,0	88,0	9,5	12,9	87,1	4,6
8,5	12,3	87,7	8,0	11,4	88,6	9,7	11,8	88,2	5,0
10,5	11,1	88,9	8,1	11,1	88,9	9,8	10,9	89,1	5,0
12,5	10,7	89,3	8,1	10,8	89,2	9,7	10,5	89,5	4,9
14,5	10,4	89,6	8,0	10,2	89,8	9,7	10,4	89,6	4,6
16,5	10,0	90,0	8,0	9,8	90,2	9,7	10,5	89,5	4,4
DPL-PVP4	4. ponovitev								
t [min]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]						
0,5	100,0	0,0	14,3						
1,0	100,0	0,0	17,2						
1,5	100,0	0,0	19,6						
2,0	100,0	0,0	21,2						
2,5	100,0	0,0	22,2						
3,0	100,0	0,0	22,4						
3,5	95,8	4,2	21,6						
4,0	89,9	10,1	19,8						
4,5	82,5	17,5	17						

5,0	69,3	30,7	13,5
5,5	51,8	48,2	9,8
6,5	20,1	79,9	5,4
7,5	12,9	87,1	5,6
8,5	11,8	88,2	6
10,5	10,7	89,3	6,5
12,5	10,4	89,6	6,7
14,5	9,9	90,1	6,7
16,5	10,0	90,0	6,6

Tabela XXXVI: Volumski deleži delcev manjših oz. večjih od 1,7 μm ter odstotek zatemnitve nastale disperzije med obarjanjem dipiridamola pri poskusu DPL-PVP5

DPL-PVP5	1. ponovitev			2. ponovitev			3. ponovitev		
	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]
0,5	100,0	0,0	33,9	100,0	0,0	33,0	100,0	0,0	35,3
1,0	100,0	0,0	40,9	100,0	0,0	40,5	100,0	0,0	42,1
1,5	100,0	0,0	44,6	100,0	0,0	45,0	91,4	8,6	45,9
2,0	100,0	0,0	46,4	100,0	0,0	47,4	100,0	0,0	47,8
2,5	100,0	0,0	46,2	100,0	0,0	48,3	100,0	0,0	48,1
3,0	96,7	3,3	44,2	100,0	0,0	47,9	97,2	2,8	46,8
3,5	92,7	7,3	40,4	96,6	3,4	46,1	94,8	5,2	44,1
4,0	86,3	13,7	35,2	92,8	7,2	43,1	89,2	10,8	39,9
4,5	73,6	26,4	28,4	88,1	11,9	39,0	81,7	18,3	34,5
5,0	55,1	44,9	20,6	78,9	21,1	33,7	68,2	31,8	27,6
5,5	36,3	63,7	13,3	66,9	33,1	27,4	52,6	47,4	21,1
6,5	16,9	83,1	6,9	34,0	66,0	14,2	21,8	78,2	9,7
7,5	13,5	86,5	6,6	13,4	86,6	7,0	11,6	88,4	6,3
8,5	14,0	86,0	6,5	9,9	90,1	5,8	10,2	89,8	6,0
10,5	13,6	86,4	6,4	8,9	91,1	5,9	10,5	89,5	6,0
12,5	12,0	88,0	6,2	9,3	90,7	5,7	9,5	90,5	5,8
14,5	10,1	89,9	6,1	9,2	90,8	5,6	9,4	90,6	5,6
16,5	9,7	90,3	5,7	9,4	90,6	5,5	9,4	90,6	5,4

4.6 Istočasno merjenje absorbance in porazdelitve velikosti delcev v istem sistemu

V nadaljevanju so prikazani rezultati poskusov obarjanja dipiridamola v celici analizatorja velikosti delcev, kjer smo istočasno merili absorpcijske spektre in porazdelitev velikosti delcev. V Tabelah XXXVII in XXXVIII so predstavljene vrednosti A_{290} , A_{412} , A_{600} in A_{800} , pridobljene iz posnetega spektra pri poskutih DPL3 in DPL-PVP3 ob času t po naaklajenju raztopine, v Tabelah XXXIX in XL pa volumski deleži delcev manjših oz. večjih od 1,7 μm ter odstotek zatemnitve disperzije ob času, ko smo začeli snemati absorpcijski spekter.

Tabela XXXVII: Absorbance originalnega spektra pri poskusu DPL3 pri merjenju v celici analizatorja velikosti delcev.

DPL3	1. ponovitev				t [s]	2. ponovitev				t [s]	3. ponovitev			
	A_{800}	A_{600}	A_{412}	A_{290}		A_{800}	A_{600}	A_{412}	A_{290}		A_{800}	A_{600}	A_{412}	A_{290}
0	0,028	0,030	0,845	2,460	0	0,024	0,020	0,847	2,543	0	0,014	0,013	0,845	2,537
15	0,173	0,162	1,036	2,311	15	0,090	0,176	1,072	2,338	15	0,158	0,172	1,070	2,301
75	0,109	0,188	0,891	2,159	75	0,106	0,197	0,931	2,240	75	0,110	0,203	0,951	2,185
135	0,069	0,062	0,575	1,750	135	0,073	0,081	0,664	1,948	135	0,073	0,077	0,646	1,904
195	0,038	0,034	0,367	1,171	195	0,022	0,019	0,399	1,301	195	0,025	0,021	0,391	1,264
255	0,031	0,020	0,254	0,852	255	0,020	0,022	0,284	0,929	255	0,026	0,018	0,267	0,886
315	0,031	0,026	0,217	0,705	315	0,025	0,022	0,218	0,726	315	0,030	0,027	0,215	0,695
375	0,029	0,023	0,187	0,624	375	0,029	0,025	0,194	0,625	375	0,031	0,026	0,184	0,595
435	0,024	0,021	0,169	0,562	435	0,035	0,027	0,174	0,565	435	0,017	0,015	0,157	0,529
495	0,031	0,029	0,167	0,537	495	0,032	0,030	0,164	0,525	495	0,023	0,019	0,149	0,499
555	0,015	0,010	0,145	0,497	555	0,025	0,020	0,147	0,488	555	0,023	0,020	0,144	0,474

615	0,014	0,010	0,140	0,481	615	0,017	0,012	0,133	0,461	615	0,018	0,014	0,134	0,451
675	0,027	0,020	0,145	0,476	675	0,019	0,014	0,133	0,450	675	0,030	0,028	0,144	0,449
735	0,028	0,028	0,145	0,469	735	0,021	0,016	0,130	0,442	735	0,028	0,035	0,153	0,456
795	0,030	0,030	0,154	0,469	795	0,023	0,011	0,125	0,430	795	0,034	0,026	0,137	0,435
855	0,020	0,019	0,135	0,452	855	0,022	0,016	0,130	0,429	855	0,038	0,037	0,142	0,437

Tabela XXXVIII: Absorbance originalnega spektra pri poskusu DPL-PVP3 pri merjenju v celici analizatorja velikosti delcev.

DPL-PVP3 t [s]	1. ponovitev				t [s]	2. ponovitev				t [s]	3. ponovitev			
	A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀		A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀		A ₈₀₀	A ₆₀₀	A ₄₁₂	A ₂₉₀
0	0,016	0,013	0,847	2,569	0	0,012	0,016	0,846	2,496	0	0,017	0,016	0,857	2,476
15	0,068	0,122	1,029	2,394	15	0,059	0,125	1,027	2,353	15	0,082	0,173	1,081	2,267
75	0,080	0,160	0,979	2,331	75	0,073	0,153	0,982	2,313	75	0,118	0,236	1,023	2,207
135	0,085	0,144	0,869	2,249	135	0,084	0,142	0,891	2,247	135	0,131	0,226	0,908	2,144
195	0,058	0,070	0,702	2,103	195	0,063	0,074	0,732	2,135	195	0,101	0,145	0,764	2,043
255	0,045	0,038	0,548	1,761	255	0,036	0,034	0,570	1,837	255	0,047	0,049	0,584	1,804
315	0,052	0,047	0,442	1,422	315	0,036	0,033	0,448	1,495	315	0,028	0,034	0,454	1,456
375	0,044	0,035	0,356	1,164	375	0,040	0,043	0,378	1,250	375	0,029	0,035	0,362	1,180
435	0,042	0,039	0,309	1,001	435	0,040	0,040	0,323	1,073	435	0,031	0,032	0,307	0,997
495	0,038	0,034	0,270	0,894	495	0,036	0,035	0,284	0,952	495	0,030	0,035	0,269	0,870
555	0,039	0,036	0,249	0,812	555	0,040	0,039	0,263	0,867	555	0,029	0,029	0,241	0,782
615	0,040	0,037	0,236	0,762	615	0,040	0,042	0,248	0,805	615	0,030	0,039	0,232	0,726
675	0,035	0,031	0,216	0,707	675	0,038	0,035	0,229	0,752	675	0,030	0,031	0,206	0,671
735	0,038	0,034	0,207	0,676	735	0,031	0,033	0,223	0,711	735	0,032	0,034	0,200	0,637
795	0,033	0,035	0,198	0,647	795	0,034	0,031	0,206	0,683	795	0,027	0,027	0,185	0,601
855	0,033	0,030	0,191	0,622	855	0,032	0,029	0,196	0,655	855	0,028	0,033	0,183	0,583

Tabela XXXIX: Volumski deleži delcev manjših oz. večjih od 1,7 µm ter odstotek zatemnitve nastale disperzije med obarjanjem dipiridamola pri poskusu DPL3

DPL3 t [min]	1. ponovitev			2. ponovitev			3. ponovitev		
	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]
0	100,0	0,0	0,1	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,3
15	100,0	0,0	15,8	94,5	5,5	15,9	100,0	0,0	17,2
75	91,4	8,6	22,1	94,4	5,6	22,2	89,8	10,2	24,8
135	43,9	56,1	11,0	59,9	40,1	12,0	59,2	40,8	15,4
195	24,2	75,8	10,0	20,8	79,2	7,1	23,2	76,8	9,7
255	24,0	76,0	10,9	19,3	80,7	8,4	20,8	79,2	11,1
315	23,1	76,9	11,3	18,9	81,1	9,0	22,0	78,0	11,5
375	22,9	77,1	11,6	18,6	81,4	9,2	21,5	78,5	11,7
435	22,9	77,1	11,7	18,4	81,6	9,5	21,5	78,5	11,8
495	22,4	77,6	11,8	18,0	82,0	9,6	21,1	78,9	12,1
555	22,4	77,6	11,8	17,9	82,1	9,7	21,0	79,0	12,3
615	22,5	77,5	12,0	17,4	82,6	9,8	21,0	79,0	12,3
675	22,2	77,8	12,1	17,9	82,1	9,9	20,7	79,3	12,4
735	22,1	77,9	12,2	17,4	82,6	9,9	21,1	78,9	12,3
795	22,1	77,9	12,2	17,4	82,6	10,1	20,7	79,3	12,5
855	22,3	77,7	12,4	17,5	82,5	10,1	20,5	79,5	12,5

Tabela XL: Volumski deleži delcev manjših oz. večjih od 1,7 µm ter odstotek zatemnitve nastale disperzije med obarjanjem dipiridamola pri poskusu DPL-PVP3

DPL-PVP3 t [min]	1. ponovitev			2. ponovitev			3. ponovitev		
	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]	delež manjših delcev [%]	delež večjih delcev [%]	zatemnitev [%]
0	100,0	0,0	0,4	100,0	0,0	0,3	100,0	0,0	0,3
15	96,0	4,0	13,4	100,0	0,0	12,1	100,0	0,0	17,8
75	97,1	2,9	19,1	100,0	0,0	16,8	100,0	0,0	26,0
135	87,2	12,8	20,0	89,6	10,4	17,7	94,2	5,8	27,9
195	57,8	42,2	13,9	61,2	38,8	12,5	75,4	24,6	21,9
255	28,6	71,4	9,3	29,4	70,6	8,2	42,7	57,3	11,9
315	22,8	77,2	10,2	23,1	76,9	11,3	23,8	76,2	9,1
375	21,4	78,6	11,0	20,1	79,9	10,1	20,8	79,2	9,8
435	19,9	80,1	11,3	19,1	80,9	10,5	20,4	79,6	10,4
495	19,9	80,1	11,3	18,5	81,5	10,8	19,6	80,4	10,7
555	19,4	80,6	11,4	18,0	82,0	11,0	19,5	80,5	10,8

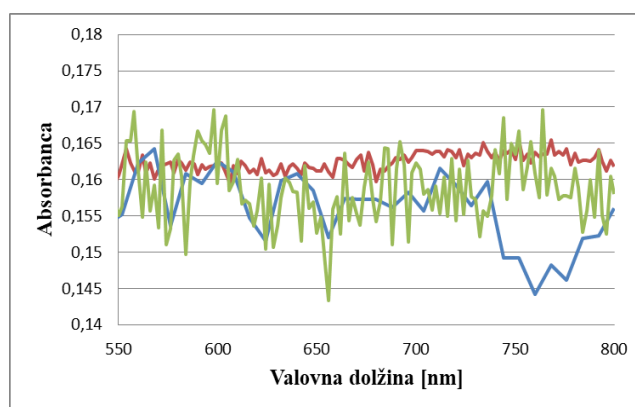
615	17,6	82,4	11,4	17,6	82,4	11,0	19,5	80,5	10,9
675	18,6	81,4	11,3	17,5	82,5	11,1	19,2	80,8	10,8
735	18,5	81,5	11,3	17,1	82,9	11,1	18,8	81,2	10,7
795	16,6	83,4	11,1	16,9	83,1	11,0	18,7	81,3	10,7
855	16,6	83,4	11,3	16,7	83,3	11,1	18,5	81,5	10,9

5 RAZPRAVA

V okviru magistrske naloge smo z UV-Vis spektrofotometrom s potopno sondo in z analizatorjem velikosti delcev spremljali obarvanje dipiridamola iz prenasičenih raztopin. Nekaterim raztopinam smo dodali različno količino PVP ter spremljali njegov vpliv na proces obarvanja. Poleg tega smo želeli najti metodo, s katero bi ugotovili, kolikšen je prispevek absorbance nastalih nanodelcev k celokupni absorbanci prenasičene raztopine.

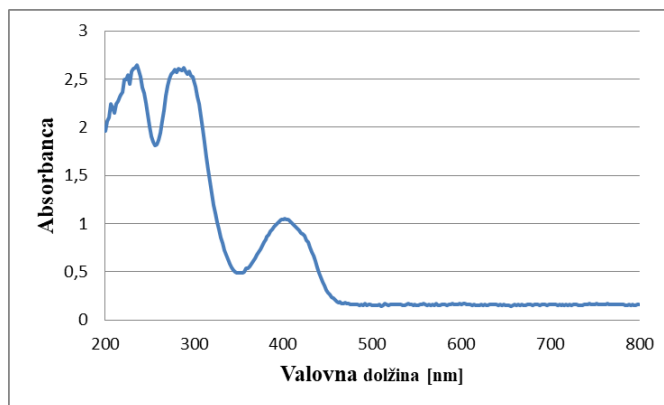
5.1 Optimizacija parametrov merjenja spektrov

Pri snemanju absorpcijskih spektrov disperzij lahko prisotni delci povzročijo nazobčanje spektra, kar lahko vpliva na točnost izmerjenih absorbanc. Prav zato smo pri vzorcu raztopljenega dipiridamola z dodano MCC, katere delci so povzročili nazobčanje spektra, preverili, pri katerih pogojih snemanja je nazobčanost še sprejemljiva z ozirom na čas snemanja spektra. Spektrofotometer nam omogoča spreminjanje časa merjenja signala pri eni valovni dolžini (t_{AVE}) in/ali korak snemanja. S podaljšanjem časa t_{AVE} pri enakem koraku snemanja se podaljša čas snemanja celotnega spektra. Ugotovili smo, da so zobci pri spektrih, snemanih z enakim časom merjenja signala pri eni valovni dolžini in različnimi koraki snemanja, približno enako veliki. Na Sliki 29 lahko vidimo, da so razlike med največjimi in najmanjšimi vrednostmi absorbanc približno enake pri zelenem spektru, ki je bil posnet s korakom 2 nm, in modrem spektru, ki je bil posnet s korakom 8 nm. Z večjim korakom snemanja zglajenosti spektra očitno ne izboljšamo. Nasprotno pa smo opazili, da so zobci pri spektrih, ki jih snemamo počasneje, torej pri spektrih z daljšim časom merjenja signala pri eni valovni dolžini, manjši (rdeča krivulja na Sliki 29).



Slika 29: Zelena krivulja predstavlja izsek spektra, snemanega s časom merjenja signala pri eni valovni dolžini (t_{AVE}) 0,15 s in s korakom 2 nm. Modra krivulja predstavlja izsek spektra snemanega z enakim časom t_{AVE} in s korakom 8 nm. Rdeča krivulja predstavlja izsek spektra, snemanega s časom merjenja signala pri eni valovni dolžini 6 s in korakom snemanja 2 nm. Da je nazobčanje bolj jasno vidno, prikazujemo le izseke absorpcijskih spektrov, kjer ne pričakujemo absorpcijskih vrhov.

Ker obarjanje dipiridamola iz prenasičene raztopine poteka zelo hitro, smo morali sprejeti kompromis med zglajenostjo spektrov in časom snemanja celotnega spektra. Odločili smo se za meritve s časom merjenja signala pri eni valovni dolžini 0,15 s in korakom snemanja 2 nm, kar pomeni, da je bil spekter med valovnimi dolžinami od 200 nm do 800 nm posnet v 45 s. Povečan spekter v tem primeru izgleda precej nazobčan (zelena krivlja na Sliki 29), vendar predpostavljamo, da je napaka zaradi nazobčanosti spektra pri odčitavanju absorbanca pri absorpcijskih vrhovih, ko so vrednosti A_{\max} še dovolj velike (pri poskusih obarjanja iz prenasičenih raztopin je to nekaj minut po sprožitvi obarjanja), zanemarljivo majhna (Slika 30). Počasnejšega snemanja si nismo mogli privoščiti, saj so se pri poskusih obarjanja iz prenasičenih raztopin že med spektri, posnetih v enominutnih intervalih, v prvih minutah po sprožitvi obarjanja pokazale velike razlike. S podaljšanjem časa snemanja spektrov bi izgubili še več informacij.



Slika 30: Absorpcijski spekter dipiridamola v 0,01 M HCl z dodano MCC, ki je povzročila nazobčanje spektra. Spekter je posnet pri končnih pogojih snemanja: s korakom 2 nm in časom merjenja signala pri eni valovni dolžini 0,15 s.

V okviru optimizacije parametrov merjenja spektrov smo vse poskuse izvedli na istem vzorcu. Opazili smo, da se je bazna linija spektra s časom pomikala k višjim vrednostim. Predvidevamo, da bi eden izmed možnih razlogov za to lahko bilo združevanje delcev MCC v večje kosme (Slika 10 v poglavju 4.1).

5.2 Umeritvene premice

Pripravili smo umeritvene premice dipiridamola v 0,01 M HCl in v mediju s pH 6,8. Spektri dipiridamola pri pH 6,8 so podobni spektrom v kislini, le da so absorpcijski vrhovi nekoliko premaknjeni v desno. Medtem ko smo umeritvene premice v 0,01 M HCl enostavno določili, smo imeli večje težave pri določitvi umeritvene premice v raztopini s pH 6,8. Po dvigu pH do 6,8 se dipiridamol začne zelo hitro obarjati, zato je pomembno, da je čas od dodatka fosfata (s katerim povzročimo dvig pH) do meritve spektra pri vseh

raztopinah enak ter čim krajši. Umeritveno premico v mediju s pH 6,8 smo lahko pripravili samo do koncentracije dipiridamola, pri kateri je bila raztopina znotraj časa merjenja spektra še bistra. Motnost prenasičene raztopine nam je namreč predstavljala grobo oceno začetka obarjanja. Opazili smo, da bolj koncentrirana prenasičena raztopina postane po dodatku fosfata hitreje motna kot raztopina z nižjo koncentracijo dipiridamola.

Pri obeh medijih je določeno območje linearnosti umeritvenih premic za absorpcijske vrhove pri nižjih valovnih dolžinah ožje kot za absorpcijske vrhove pri višjih valovnih dolžinah. Glede na definicijo Beer-Labmertovega zakona je vrednost absorbance odvisna od vrednosti logaritma razmerja intenzitete žarka svetlobe pred prehodom skozi vzorec (I_0) in intenzitete žarka svetlobe po prehodu skozi vzorec (I) ($A = \log \frac{I_0}{I}$). V primeru, ko so vrednosti I že zelo majhne (tj. ko so absorbance že relativno velike), enako velike absolutne spremembe vrednosti I pomenijo večjo spremembo v izračunani absorbanci kot v primeru, ko je intenziteta prepuščene svetlobe večja [5]. Verjetno je prav to razlog za ožje območje linearnosti pri nižjih valovnih dolžinah, saj so tam vrednosti absorbanc za enako koncentrirane raztopine veliko večje od absorbanc absorpcijskih vrhov pri višjih valovnih dolžinah (npr. za kislino raztopino dipiridamola s koncentracijo 49,93 mg/l smo izmerili vrednosti $A_{284} = 1,332$ in $A_{402} = 0,315$). Pri poskusih obarjanja so koncentracije dipiridamola presegale območje linearnosti oz. območje, do katerega smo zaradi obarjanja v mediju s pH 6,8 sploh lahko izdelali umeritveno premico, vendar smo ob zavedanju, da naši izračuni ne bodo povsem točni, umeritvene premice ekstrapolirali tudi do višjih koncentracij.

Poleg umeritvenih premic pri absorpcijskih vrhovih smo določili tudi umeritvene premice razlik absorbanc pri absorpcijskih vrhovih ter absorbanc pri 600 nm in 800 nm. Dvig bazne linije, ki se je pojavil pri poskusih obarjanja dipiridamola iz prenasičenih raztopin, smo namreč želeli korigirati z odštevanjem absorbanc pri valovnih dolžinah, kjer dipiridamol ne absorbira. Pri odvajanih spektrih smo namesto vrednosti odvodov absorbanc pri 800 nm, od vrednosti odvodov absorbanc pri vrhovih odvajanih spektrov, odštevali vrednosti odvodov absorbanc pri 775 nm. Pri odvajanju po Savitzky-Golayevi metodi smo namreč izbrali okno 51 točk in s tem izgubili 25 točk na začetku in koncu spektra. Umeritvene premice razlik vrednosti na ordinati pri absorpcijskih vrhovih oz. vrhovih odvajanih spektrov in vrednosti na ordinati pri 600 nm in 800 nm (oz. 600 nm in 775 nm pri odvajanih spektrih) so po pričakovanjih zelo podobne premicam za

absorpcijske vrhove oz. vrhove odvajanih spektrov, saj so bile vrednosti na ordinati pri 600 nm in 800 nm (oz. pri 600 nm in 775 nm) zanemarljivo majhne (velikostnega reda 10^{-3} ali manjše).

5.3 Absorpcijski spektri pri poskusih obarjanja dipiridamola iz prenasičenih raztopin brez dodanega polimera

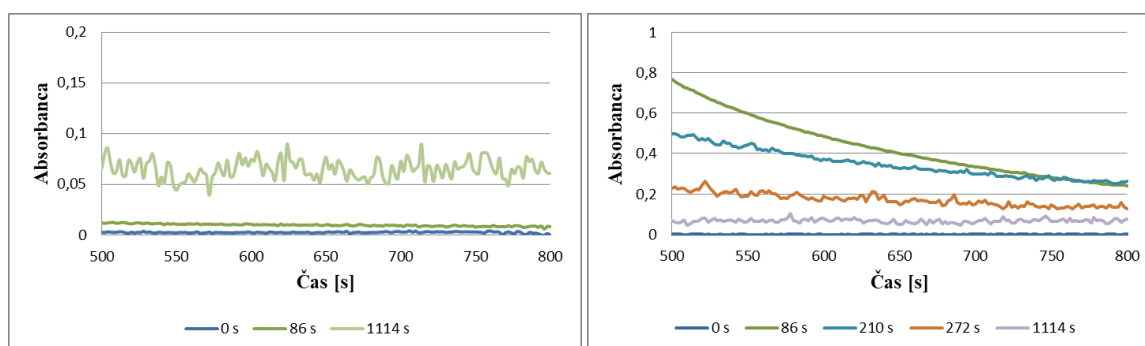
Večji del našega raziskovalnega dela so predstavljale spektrofotometrične meritve, na osnovi katerih smo opazovali spreminjanje absorbance prenasičenih raztopin po sprožitvi obarjanja. Opazili smo, da nekaj minut po dodatku fosfata, s katerim smo sprožili obarjanje, pri disperzijah s koncentracijo dipiridamola večjo od 100 mg/l, vrednosti na ordinati naraščajo s padanjem valovne dolžine. Gre za pojav od valovne dolžine odvisnega sipanja svetlobe, kakršno je značilno za delce submikronskih velikosti. Takšnega sipanja se za razliko od valovne dolžine neodvisnega sipanja, ki ga povzročajo delci mikrometrskih velikosti, ne moremo enostavno znebiti z odštevanjem dviga bazne linije. Kljub temu smo si z odštevanjem vrednosti A_{600} od vrednosti A_{\max} želeli nekoliko zmanjšati vpliv sipanja svetlobe na vrednosti pri absorpcijskih vrhovih. Zavedati se moramo, da še vedno lahko določamo lažno višje koncentracije. Poleg tega v začetnih časovnih točkah, ko so koncentracije predvidoma raztopljene učinkovine še visoke, zaradi uporabe umeritvenih premic izven območja linearnosti oz. območja, do katerega smo pri pH 6,8 sploh lahko izdelali umeritveno premico, določamo lažno nižje koncentracije. Naši rezultati so tako le okvirni in se na njih ne moremo povsem zanesti.

5.3.1 Motnost

Med poskusi merjenja absorbanc smo spremljali tudi motnost nastale disperzije. Že pri pripravi umertivene premice v mediju s pH 6,8 smo opazili, da bolj koncentrirane raztopine po sprožitvi obarjanja postanejo prej motne. Glede na vizualna opažanja je raztopina dipiridamola s koncentracijo približno 80 mg/L (poskus DPL1) takoj po dvigu pH z dodatkom fosfata ostala bistra. Šele po nekaj minutah smo opazili oborjene delce, ki pa nastale disperzije niso zamotnili. Disperzija, nastala pri poskusu DPL2 ($c_{DPL2} = 110$ mg/L), je bila rahlo motna, disperziji pri poskusih DPL3 ($c_{DPL3} = 145$ mg/L) in DPL4 ($c_{DPL4} = 180$ mg/L) pa sta bili takoj po sprožitvi obarjanja zelo motni. Vizualna opažanja potrjujejo tudi vrednosti A_{600} in A_{800} , ki so bile nekaj minut po dodatku fosfata pri poskusu DPL1 velikostnega razreda 10^{-3} , pri poskusih z višjimi koncentracijami dipiridamola pa velikostnega razreda 10^{-2} (DPL2) ali celo 10^{-1} (DPL3, DPL4).

5.3.2 Sipanje svetlobe

Spekter prenasičene raztopine s koncentracijo dipiridamola približno 80 mg/L (poskus DPL1) je v območju 500–800 nm, kjer ne pričakujemo absorpcijskih vrhov, ves čas vzporeden z abscisno osjo. S časom se je pojavil dvig bazne linije, ki bi ga lahko povzročili delci mikrometrskih velikosti (Slika 31, levo). Pri poskusih z višjo koncentracijo dipiridamola so absorbance pri 600 nm prvih nekaj minut očitno večje od absorbanc pri 800 nm (Slika 31, desno). Na osnovi literaturnih podatkov predvidevamo, da je ta čas v disperziji dovolj velik delež nanodelcev, da povzročijo od valovne dolžine odvisno sipanje svetlobe [3].



Slika 31: Na levi strani so spektri 3. ponovitve poskusa DPL1 ($c_{DPL1} = 80$ mg/L), na desni pa spektri 2. ponovitve poskusa DPL4 ($c_{DPL4} = 180$ mg/L) ob različnih časovnih točkah po sprožitvi obarjanja.

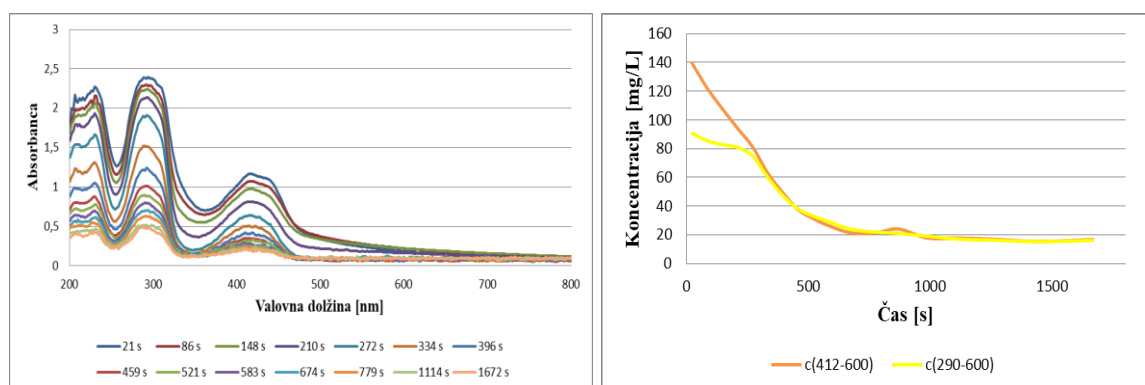
5.3.3 Delež predvidoma raztopljene učinkovine (DRU)

Z uporabo umeritvenih premic smo iz izmerjenih absorbanc želeli izračunati delež raztopljene učinkovine glede na celokupno koncentracijo dipiridamola v prenasičeni raztopini. Kmalu smo ugotovili, da izmerjena absorbanca ni posledica zgolj absorpcije raztopljenih molekul učinkovine, saj smo pri vseh poskusih v prvih časovnih točkah iz vrednosti pri 412 nm (originalni spekter) izračunali več kot 100 % delež »raztopljene« učinkovine. Prav zato smo in bomo v nalogi uporabljali izraz »delež predvidoma raztopljene učinkovine«.

5.3.3.1 Rezultati na osnovi originalnih absorpcijskih spektrov

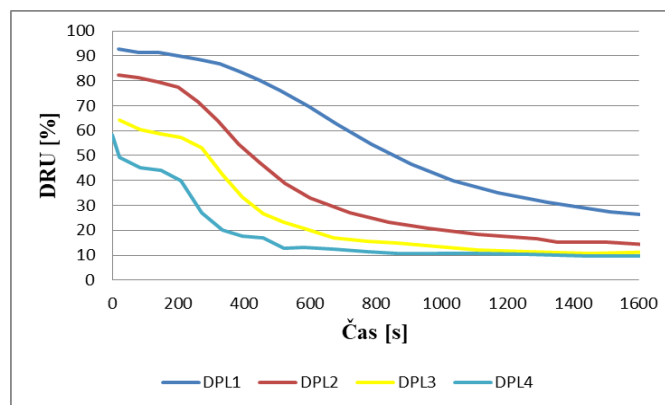
Na desni strani Slike 32 predstavljamo absorpcijske spektre dipiridamola v različnih časovnih točkah po sprožitvi obarjanja. Koncentracije in DRU smo izračunali na osnovi absorbanc pri obeh absorpcijskih vrhovih originalnega spektra (A_{290} in A_{412}). Pri tem smo ugotovili, da so v prvih časovnih točkah koncentracije, izračunane na osnovi absorbanc pri 290 nm, manjše od koncentracij, izračunanih na osnovi absorbanc pri 412 nm (Slika 32, levo). Da so izračunane koncentracije (in s tem DRU) pri 290 nm manjše kot pri 412 nm,

obstajata 2 razloga: 1) pri 412 nm je večji prispevek absorbance nanodelcev in/ali 2) manjše koncentracije pri 290 nm so posledica določanja lažno nižjih koncentracij zaradi ekstrapolacije umeritvene premice izven koncentracijskega območja linearnosti. Eksperimentalno določeno koncentracijsko območje linearnosti, pri čemer smo upoštevali kriterij, da je Pearsonov koeficient korelacije večji od 0,9990, je namreč za absorpcijski vrh pri 290 nm ožje kot za absorpcijski vrh pri 412 nm. Poleg tega koncentraciji, izračunani na osnovi absorbanc pri obeh vrhovih, postaneta podobni, ko je njuna vrednost manjša od 60 mg/L (Slika 32, desna stran), kar je tudi meja določenega območja linearnosti umeritvene premice pri 290 nm.



Slika 32: Na levi strani prikazujemo absorpcijske spektre dipiridamola ob različnih časovnih točkah po sprožitvi obarjanja pri 1. ponovitvi poskusa DPL3. Na desni strani prikazujemo spreminjanje koncentracij, izračunanih na osnovi razlike absorbanc $A_{412} - A_{600}$ in $A_{290} - A_{600}$, s časom.

DRU, izračunan na osnovi razlike absorbanc $A_{290} - A_{600}$, v prvih časovnih točkah po sprožitvi obarjanja pada počasneje kot v kasnejših časovnih točkah (Slika 33). Vzrok za počasnejše padanje koncentracij v prvih časovnih točkah bi lahko bili nanodelci, ki prav tako lahko absorbirajo svetlobo in s tem navidezno povečajo koncentracijo raztopljene učinkovine, saj je čas, do katerega koncentracije počasneje padajo, podoben času, do katerega je A_{600} večja od A_{800} .



Slika 33: Spreminjanje deleža predvidoma raztopljene učinkovine, določenega na osnovi razlike absorbanca $A_{290} - A_{600}$ za posamezne ponovitve poskusov obarjanja iz različno koncentriranih prenasičenih raztopin ($c_{DPL1} = 80 \text{ mg/L}$, $c_{DPL2} = 110 \text{ mg/L}$, $c_{DPL3} = 145 \text{ mg/L}$, $c_{DPL4} = 180 \text{ mg/L}$).

5.3.3.2 Rezultati na osnovi odvajanih absorpcijskih spektrov

Posnete absorpcijske spektre smo odvajali po Savitzky-Golayevi metodi. Podobno kot pri originalnih spektrih, smo tudi tokrat na osnovi vrednosti odvodov absorbanca pri vrhovih prvega odvoda (vrhova z valovno dolžino 272 nm in 382 nm) in vrhovih drugega odvoda (vrhovi z valovno dolžino 256 nm, 332 nm in 466 nm) izračunali deleže predvidoma raztopljene učinkovine. Z odvajanjem smo želeli zmanjšati vpliv sipanja svetlobe oborjenih delcev in poiskati dodatne informacije, ki so pri originalnih spektrih zakrite.

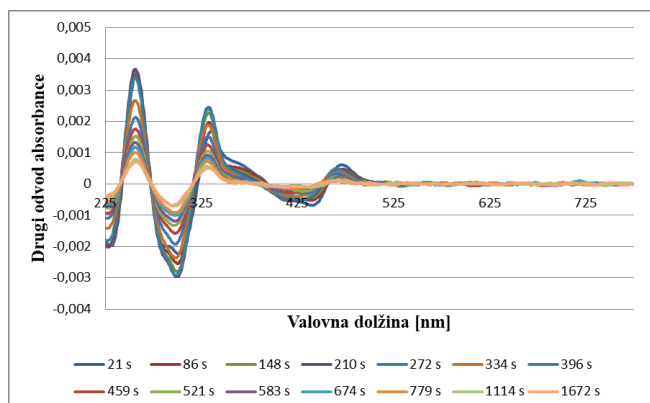
Prvi in drugi odvod

Tudi tokrat smo od vrednosti odvodov absorbanca pri vrhovih odvajanih spektrov odštevali vrednosti odvodov absorbanca pri valovnih dolžinah, kjer ne pričakujemo vrhov (pri 600 nm in 775 nm). Za razliko od originalnega spektra, so bile vrednosti prvega in drugega odvoda absorbanca pri 600 oz. 775 nm približno enake in zanemarljivo majhne, zato s praktičnega vidika odštevanje teh vrednosti ni smiselno. Kljub temu smo se zaradi podobnosti predstavitve rezultatov odločili, da se tudi tu osredotočimo na razlike

$$\frac{dA_{max}}{d\lambda} - \frac{dA_{600/775}}{d\lambda} \text{ OZ. } \frac{d^2 A_{max}}{d\lambda^2} - \frac{d^2 A_{600/775}}{d\lambda^2} .$$

V okviru naših poskusov smo pri originalnih spektrih prvih nekaj minut po sprožitvi obarjanja opazili naraščanje absorbanca z zmanjševanjem valovne dolžine (prisotnost od valovne dolžine odvisnega sipanja svetlobe). Iz literature je znano, da dvig bazne linije, ki se linearno spreminja z valovno dolžino, v večji meri odpravimo z uporabo drugega odvoda [17]. Prav zato se bomo v nadaljevanju osredotočili predvsem na rezultate, ki smo jih dobili z dvakratnim odvajanjem spektrov (to so rezultati, izračunani iz vrednosti

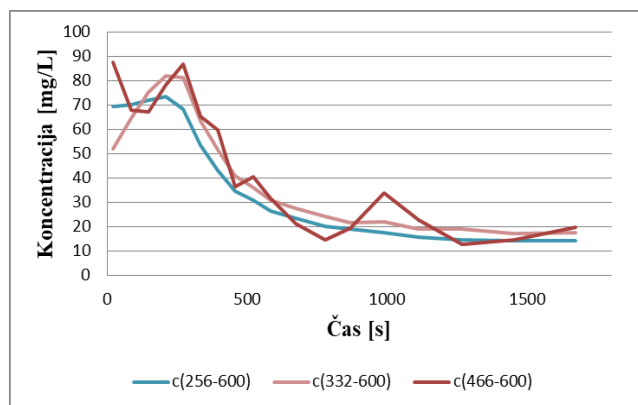
drugega odvoda absorbance pri 256 nm, 332 nm in 466 nm). Drugi odvod spektrov dipiridamola v različnih časovnih točkah po sprožitvi obarjanja prikazujemo na Sliki 34. Pripadajoči originalni spektri so predstavljeni na levi strani Slike 32.



Slika 34: Drugi odvod absorpcijskih spektrov dipiridamola ob različnih časovnih točkah po sprožitvi obarjanja pri 1. ponovitvi poskusa DPL3.

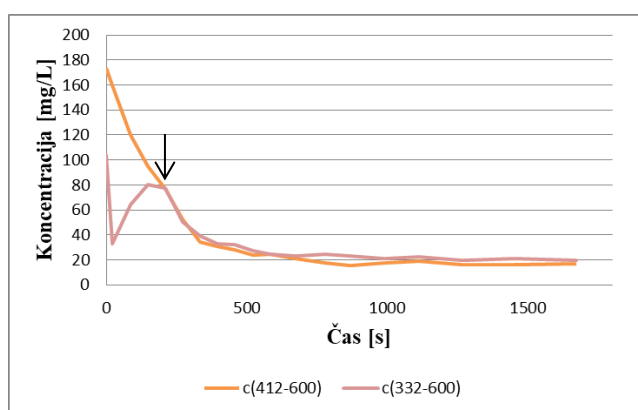
Na Sliki 35 prikazujemo spreminjanje koncentracij, izračunanih na osnovi razlik $\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2} - \frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$, $\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2} - \frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$ in $\frac{d^2 A_{466}}{d\lambda^2} - \frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$. Za razliko od koncentracij, izračunanih iz vrednosti drugega odvoda absorbance vrhov z visoko amplitudo ($\frac{d^2 A_{256}}{d\lambda^2}$ in $\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2}$), koncentracije, izračunane na osnovi vrednosti drugega odvoda absorbance vrha z nizko amplitudo ($\frac{d^2 A_{466}}{d\lambda^2}$), ves čas zelo nihajo. Glede na definicijo odvoda sklepamo, da je nihanje izračunanih koncentracij pri odvajanih spektrih posledica nazobčanosti originalnega spektra.

Tako koncentracije, izračunane iz vrednosti drugega odvoda absorbance pri 256 nm kot tudi koncentracije, izračunane na osnovi vrednosti drugega odvoda absorbance pri 332 nm, pri vseh poskusih, razen pri DPL1, nekaj minut po pričetku obarjanja naraščajo, nato pa strmo padejo (Slika 35). Pri tem so koncentracije, izračunane na osnovi vrednosti drugega odvoda absorbance pri 256 nm, ves čas nekoliko nižje od koncentracij, izračunanih iz vrednosti drugega odvoda absorbance pri 332 nm. Časi, ko koncentracije, izračunane iz vrednosti drugega odvoda absorbanc pri 256 nm in 332 nm, po začetnem porastu pričnejo strmo padati, so pri posamezni ponovitvi zelo podobni časom, do katerih so pri originalnem spektru vrednosti A_{600} večje od A_{800} . Naraščanje koncentracije v začetnih časovnih točkah bi lahko bilo povezano s prisotnostjo submikronskih delcev v prenasičeni raztopini, kateri vplivajo tudi na prisotnost od valovne dolžine odvisnega sipanja svetlobe.



Slika 35: Spreminjanje koncentracij, določenih na osnovi razlike vrednosti drugega odvoda absorbance pri 256 nm ($c(256-600)$), 332 nm ($c(332-600)$) oz. 466 nm ($c(466-600)$) in vrednosti drugega odvoda absorbance pri 600 nm pri 1. ponovitvi poskusa DPL3.

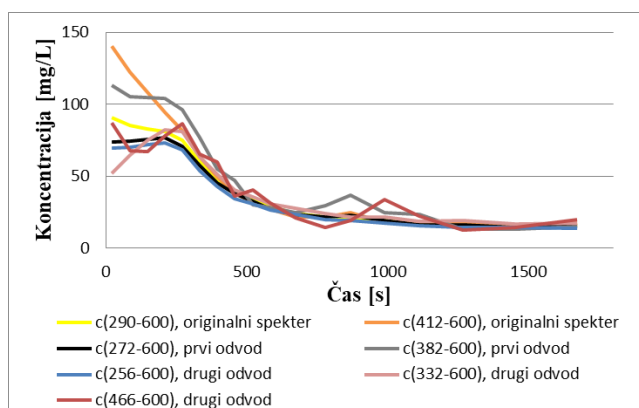
Pri vseh poskusih, razen DPL1, smo od določene časovne točke naprej opazili ujemanje koncentracij, izračunanih na osnovi vrednosti drugega odvoda absorbance pri 332 nm in koncentracij, izračunanih na osnovi absorbanc pri 412 nm (originalni spekter). Koncentracije, izračunane iz absorbance pri 412 nm in vrednosti drugega odvoda absorbance pri 332 nm, postanejo zelo podobne, ko koncentracije, izračunane na osnovi vrednosti drugega odvoda absorbance pri 332 nm, po začetnem porastu strmo padejo (s puščico označena časovna točka na Sliki 36). Predvidevamo, da izračunane koncentracije od točke, ko se obe krivulji začneta prekrivati, predstavljajo realne vrednosti koncentracij raztopljenega dipiridamola. Tako dobrega ujemanja med koncentracijami, izračunanih iz absorbanc oz. vrednosti odvodov absorbanc pri valovnih dolžinah ostalih vrhov, nismo opazili. Pri poskusu DPL1 so koncentracije, izračunane na osnovi vrednosti $\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2} - \frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$ in $A_{412} - A_{600}$, že od prve časovne točke zelo podobne.



Slika 36: Ujemanje koncentracij, izračunanih na osnovi razlike $A_{412} - A_{600}$ ($c(412-600)$, originalni spekter) in razlike $\frac{d^2 A_{332}}{d\lambda^2} - \frac{d^2 A_{600}}{d\lambda^2}$ ($c(332-600)$, drugi odvod spektra) pri 3. ponovitvi določanja DRU pri poskusu DPL4.

Glede na to, da so prvih nekaj minut koncentracije, izračunane na osnovi vrednosti odvodov absorbanc pri vrhovih odvajanih spektrov, manjše od koncentracij, izračunanih na

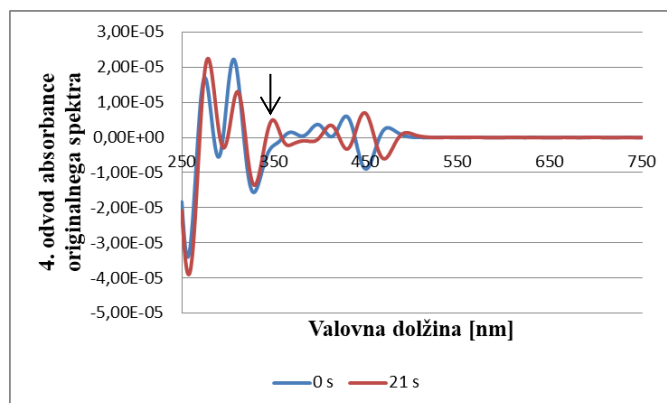
osnovi absorbanc absorpcijskih vrhov originalnih spektrov, predvidevamo, da smo z odvajanjem spektrov uspešno zmanjšali vpliv sipanja svetlobe. Pri tem smo primerjali koncentracije, izračunane na osnovi absorbanc oz. odvodov absorbanc tistih vrhov, kateri imajo podobno široko koncentracijsko območje linearnosti (to so vrhovi z valovno dolžino 290 nm pri originalnem spektru, 272 nm pri prvem odvodu spektra in 256 nm pri drugem odvodu spektra oz. vrhovi z valovno dolžino 412 nm pri originalnem spektru, 382 nm pri prvem odvodu spektra ter 332 nm in 466 nm pri drugem odvodu spektra). Ne glede na stopnjo odvoda in valovno dolžino absorpcijskega vrha oz. vrha odvajanega spektra, pri katerem smo iz pripadajočih vrednosti na oridnati izračunali spreminjanje koncentracije učinkovine v disperziji, so izračunane koncentracije pri poskusih DPL2, DPL3 in DPL4 ekstrapolirale k isti končni koncentraciji, za katero predvidevamo, da predstavlja ravnotežno topnost dipiridamola pri pH 6,8 – Slika 37.



Slika 37: Spreminjanje koncentracije s časom na osnovi izračunov pri različnih valovnih dolžinah za 1. ponovitev poskusa DPL3.

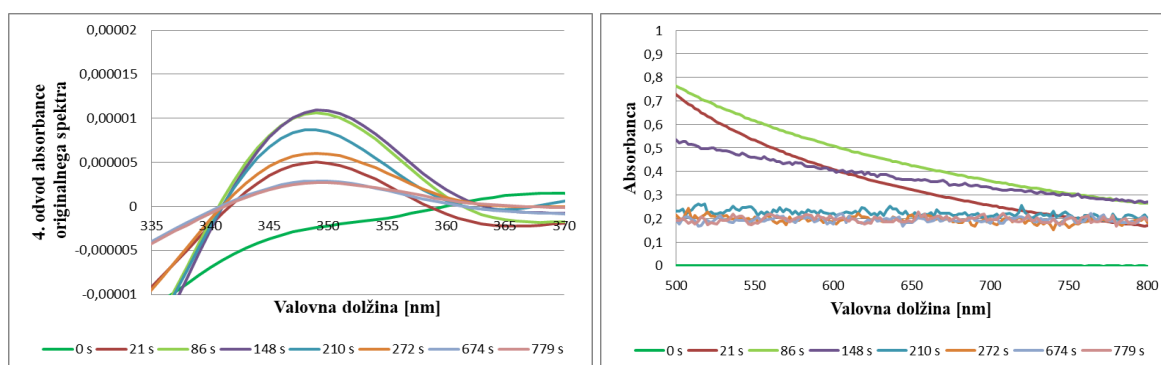
Četrty odvod

Pri četrtem odvodu spektra prenasičene raztopine smo opazili vrh, ki se pri četrtem odvodu spektra raztopine dipiridamola v 0,01 M HCl ni pojavil. Na Sliki 38 modra krivulja predstavlja četrti odvod spektra ob času 0 s, torej spektra raztopine dipiridamola v 0,01 M HCl, rdeča krivulja pa četrti odvod spektra 21 s po sprožitvi obarjanja. Če primerjamo oba spektra, lahko vidimo, da se vrhovi prekrivajo (z upoštevanjem rahlega zamika rdečega spektra v desno, ki se je zgodil zaradi spremembe pH po naalkaljenju pri vseh poskusih). Edini vrh brez para je vrh rdeče krivulje pri 349 nm (na Sliki 38 označen s puščico). S četrtem odvodom smo torej pri poskusih obarjanja lahko opazili nov vrh. Pri ostalih stopnjah odvodov se je število vrhov pri kisli raztopini dipiridamola preden smo sprožili obarjanje ujemalo s številom vrhov spektra prenasičene raztopine pri pH 6,8.



Slika 38: Modra krivulja predstavlja četrti odvod spektra raztopine dipiridamola v 0,01 M HCl ob času 0 s, rdeča krivulja pa četrti odvod spektra 21 s po sprožitvi obarjanja pri 3. ponovitvi poskusa DPL4.

Spreminjanje amplitude vrha pri 349 nm prikazujemo na Sliki 39. Spekter ob času 0 s je posnet v 0,01 M HCl, kjer je bil dipiridamol popolnoma raztopljen, ostali spektri pa so bili posneti po pričetku obarjanja, torej po naalkaljenju raztopine s fosfatom. Predvidevamo, da je vrh pri 349 nm posledica prisotnosti nanodelcev, ki so nastali tekom obarjanja učinkovine. Medtem ko bi na osnovi rezultatov absorpcijskega spektra lahko sklepali, da so nanodelci prisotni le toliko časa, kolikor časa traja od valovne dolžine odvisno sipanje svetlobe, nam četrti odvod spektra nakazuje, da so nanodelci (v manjši količini) prisotni tudi kasneje.

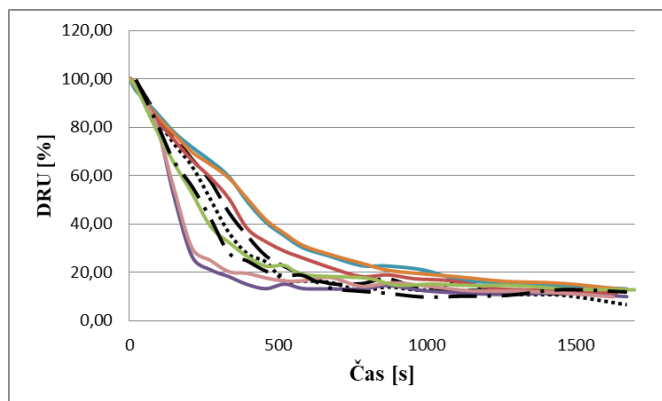


Slika 39: Graf na levi strani prikazuje spreminjanje amplitude vrha pri 349 nm (četrti odvod) s časom pri 3. ponovitvi poskusa DPL4. Na desni strani so prikazani originalni spektri ob različnih časovnih točkah po sprožitvi obarjanja pri isti ponovitvi poskusa DPL4. Da je naraščanje amplitude vrha pri 349 nm in prisotnost od valovne dolžine odvisnega sipanja svetlobe pri originalnih spektrih bolj očitno, so prikazani le izseki spektrov (izseka valovnih dolžin sta na slikah različna).

5.4 Absorpcijski spektri pri poskusih obarjanja dipiridamola iz prenasičenih raztopin z dodanim polimerom

V sklopu spektrofotometričnih meritev smo želeli preveriti tudi vpliv različnih koncentracij polimera PVP na proces obarjanja dipiridamola po naalkaljenju raztopine do pH 6,8. Pričakovali smo, da bo polimer obarjanje upočasnil in da bo stopnja upočasnitve odvisna od njegove koncentracije.

Opazili smo, da ne glede na koncentracijo PVP, le-ta nima ponovljivega vpliva na proces obarjanja dipiridamola (Slika 40). Pri nekaterih ponovitvah istega poskusa so se izračunani deleži predvidoma raztopljene učinkovine (DRU) ustalili prej, v nekaterih pa kasneje kot pri poskusu z enako koncentracijo učinkovine brez dodanega polimera.



Slika 40: Spreminjanje deleža predvidoma raztopljene učinkovine s časom, izračunanega na osnovi absorbanc pri 412 nm. Črne krivulje predstavljajo različne ponovitve poskusa DPL3 brez dodanega PVP ($c_{DPL3} = 145 \text{ mg/L}$), ostale krivulje pa različne ponovitve poskusa DPL-PVP2 z dodanim polimerom ($c_{DPL} = 145 \text{ mg/L}$, $c_{PVP} = 300 \text{ mg/L}$).

Pri poskusih, kjer smo raztopini dipiridamola dodali polimer, so bile disperzije v začetnih časovnih točkah po pričetku obarjanja bolj bistre od disperzije samega dipiridamola z enako koncentracijo učinkovine. Šele čez nekaj minut so disperzije z dodanim PVP dosegle motnost, kakršna je bila pri poskusu brez PVP že takoj po dodatku fosfata, ko pa se je motnost ustalila, so disperzije pri ponovitvah, pri katerih je polimer obarjanje upočasnili, izgledale bistveno bolj bistre od disperzij pri ponovitvah, pri katerih je imel PVP nasproten učinek.

Vse ostale značilnosti, ki smo jih opazili pri prenasičenih raztopinah samega dipiridamola, smo opazili tudi pri poskusih, kjer smo začetni raztopini dodali različno koncentracijo polimera. Tudi tokrat smo že v prvi časovni točki opazili od valovne dolžine odvisno sipanje svetlobe. Trajanje takšnega sipanja ni bilo odvisno od koncentracije dodanega polimera, smo pa opazili, da hitreje kot so absorbance pri absorpcijskih vrhovih padale s časom, krajši čas so bile absorbance pri 600 nm večje od tistih pri 800 nm (Tabela XLI).

Tabela XLI: Čas, do katerega so vrednosti A_{600} večje od A_{800} pri poskusih obarjanja dipiridamola iz raztopine z dodanim polimerom. Upoštevali smo čas, do katerega so vrednosti $(A_{600} - A_{800}) / A_{600}$ večje od 0,15. Vrednosti so zaokrožene na pol minute. Pri vseh poskusih DPL3 je bil ta čas enak, in sicer 3,5 min. Modro obarvane celice predstavljajo ponovitve, pri katerih je obarjanje potekalo hitreje kot pri poskusu z enako koncentracijo dipiridamola brez dodanega polimera (poskus DPL3), oranžno obarvane celice pa ponovitve, pri katerih je obarjanje potekalo počasneje kot pri poskusu DPL3. Pri ponovitvah z neobarvanimi celicami je obarjanje potekalo podobno hitro kot pri poskusu DPL3.

oznaka poskusa	t [min]					
	1. ponovitev	2. ponovitev	3. ponovitev	4. ponovitev	5. ponovitev	6. ponovitev
DPL-PVP1	4,5	1,5	4,5	4,5		
DPL-PVP2	2,5	5,5	5,5	4,5	2,5	2,5
DPL-PVP3	4,5	2,5	2,5	1,5	2,5	
DPL-PVP4	1,5	3,5	3,5	2,5	1,5	

5.5 Predviden spekter nanodelcev

Spektrom nanodelcev smo se poskusili približati z odštevanjem spektrov standardnih raztopin od spektrov, posnetih v različnih časovnih točkah v poskusih obarjanja dipiridamola. Koncentracijo učinkovine, s pomočjo katere smo poiskali ustrezen spekter, posnet pri določevanju umeritvene premice, smo določili na osnovi obeh absorpcijskih vrhov učinkovine pri originalnem spektru, spekter nanodelcev pa smo predvidili na način A in način B:

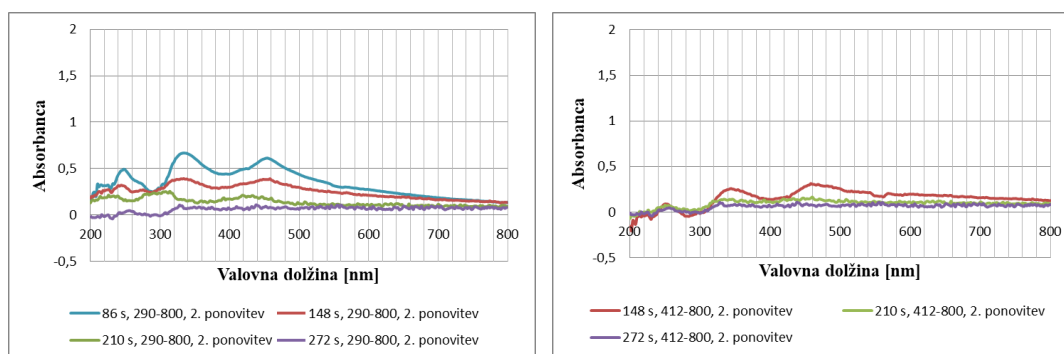
način A: odštevanje spektrov glede na koncentracijo učinkovine, določeno iz vrednosti absorbanc pri 290 nm pri poskusih obarjanja in

način B: odštevanje spektrov glede na koncentracijo učinkovine, določeno iz vrednosti absorbanc pri 412 nm pri poskusih obarjanja.

Razliko spektrov smo izračunali samo za časovne točke, pri katerih je bila izračunana koncentracija učinkovine pri poskusih obarjanja manjša od 105 mg/L. Spekter UP smo imeli namreč na voljo le do koncentracije dipiridamola 100 mg/L. Raztopine s koncentracijo dipiridamola večjo od 100 mg/L so pri pripravi umeritvenih premic še preden smo uspeli posneti spekter »raztopljenega« dipiridamola pri pH 6,8 postale motne. Motnost so verjetno povzročili oborjeni delci, ki bi lahko prispevali k celokupni absorbanci spektra. Če bi takšen spekter UP odštevali pri pripravi predvidenega spektra nanodelcev, bi lahko izračunali napačne absorbance nanodelcev.

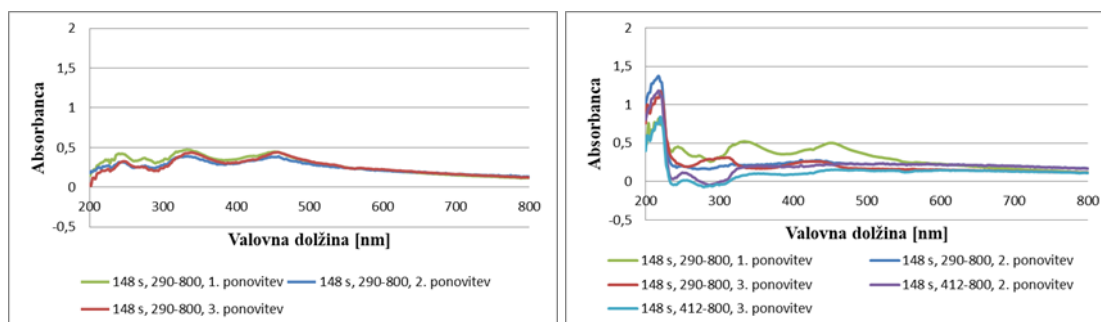
Absorpcijska vrhova v predvidenem spektru nanodelcev se pojavita pri nekoliko višjih valovnih dolžinah kot vrhova raztopine dipiridamola pri določanju UP. Za poskus DPL3 velja, da neodvisno od načina odštevanja postane predviden spekter nanodelcev zanemarljiv pri 3,5 min (Slika 41). Od takrat naprej je tudi razlika spektrov, izračunana po obeh načinih, enaka. To je čas, ko so koncentracije v poskusih obarjanja, izračunane na osnovi absorbanc pri 290 nm in 412 nm že tako podobne, da smo pri načinu A in načinu B

odštevali isti spekter UP. To je tudi čas, do katerega je pri originalnem spektru trajalo od valovne dolžine odvisno sipanje svetlobe. Po približno 4,5 min je razlika spektrov v območju absorpcijskih vrhov nanodelcev enaka dvigu bazne linije.



Slika 41: Razlika spektrov za 2. ponovitev poskusa DPL3 ob različnih časovnih točkah. Na levi sliki je prikazana razlika spektrov določena po načinu A, na desni sliki pa po načinu B. 86 s po sprožitvi obarjanja so bile koncentracije, izračunane na osnovi razlike absorbanca $A_{412} - A_{800}$ večje od 105 mg/L, zato pri načinu B predvidenega spektra nanodelcev ob času 86 s nismo določili.

Pri poskusih z dodanim polimerom so rezultati tako kot pri določanju deleža predvidoma raztopljene učinkovine variabilni, velja pa enako kot pri poskusih brez dodanega polimera, da je čas, ko je predviden spekter nanodelcev enak bazni liniji, enak času, do katerega je A_{600} večja od A_{800} . Na Sliki 42 so predstavljeni predvideni spektri nanodelcev pri poskusu obarjanja enake koncentracije dipiridamola (145 mg/L) brez (leva stran, poskus DPL3) in z dodanim polimerom (desna stran, poskus DPL-PVP3) 148 s po sprožitvi obarjanja. Medtem ko so pri vseh ponovitvah poskusa DPL3 ob času 148 s še vedno prisotni predvideni absorpcijski vrhovi nanodelcev, so le-ti prisotni le pri prvi ponovitvi poskusa DPL-PVP3. Pri ostalih dveh ponovitvah je predviden spekter nanodelcev ob času 148 s že enak bazni liniji. Pri predvidenem spektru nanodelcev za poskus DPL-PVP3 se je pojavil tudi absorpcijski vrh pri približno 220 nm, za katerega predvidevamo, da je posledica absorpcije polimera, saj slepi raztopini, s katero smo izbrisali ozadje pri poskusih snemanja absorpcijskih spektrov, nismo dodali PVP.

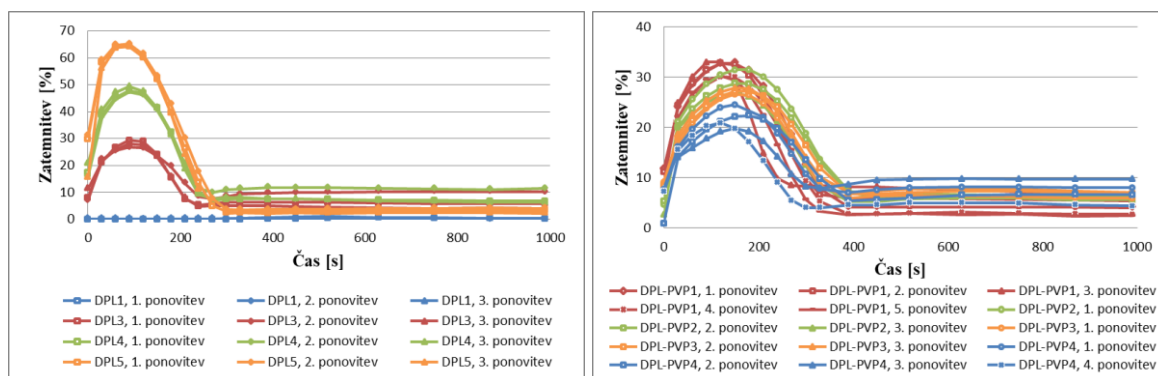


Slika 42: Predviden spekter nanodelcev pri 148 s. Na levi strani je rezultat odštevanja spektrov za poskus DPL3, na desni pa za poskus DPL-PVP3.

5.6 Porazdelitev velikosti delcev in primerjava rezultatov z rezultati spektrofotometričnih meritev

Spremljali smo porazdelitev velikosti delcev med procesom obarjanja iz prenasičene raztopine in faktor zatemnitve (»obscuration«) nastale disperzije. Naredili smo poskuse s prenasičenimi raztopinami samega dipiridamola in poskuse s prenasičenimi raztopinami dipiridamola z različno koncentracijo dodanega polimera PVP. Iskali smo povezave med rezultati porazdelitve velikosti delcev in rezultati spektrofotometričnih meritev.

Faktor zatemnitve je pri poskusih merjenja z analizatorjem velikosti delcev predvsem pomemben zaradi pomena za zanesljivost rezultatov. Priročnik za uporabo naprave za merjenje velikost delcev navaja, da je optimalna zatemnitev vzorca med 10–30 % [19]. V okviru naših poskusov smo odstotek zatemnitve uporabili tudi kot enega izmed parametrov vrednotenja obarjanja. Spreminjanje zatemnitve disperzij brez dodanega polimera s časom po sprožitvi obarjanja smo predstavili na Sliki 43 (levi graf). Podobno kot smo opazili že pri opazovanju motnosti pri poskusih merjenja absorbance, vrednost zatemnitve takoj po dodatku fosfata narašča z naraščajočo koncentracijo učinkovine v nastali disperziji, končni odstotek zatemnitve pa od koncentracije dipiridamola ni odvisen.

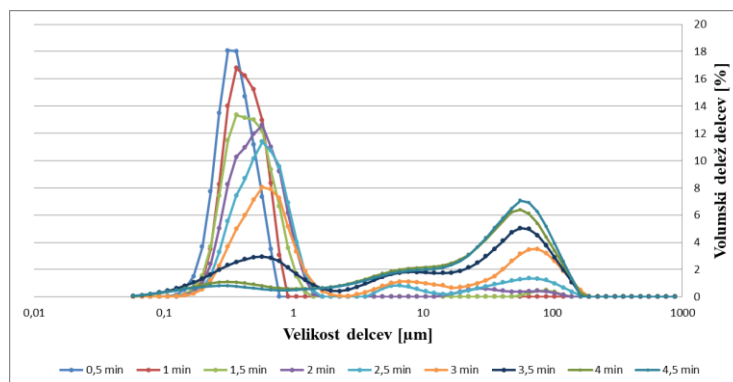


Slika 43: Levi graf prikazuje spreminjanje faktorja zatemnitve med obarjanjem iz različno koncentriranih prenasičenih raztopin dipiridamola brez dodanega polimera ($c_{DPL1} = 80 \text{ mg/L}$, $c_{DPL3} = 145 \text{ mg/L}$, $c_{DPL4} = 180 \text{ mg/L}$, $c_{DPL5} = 220 \text{ mg/L}$), desni graf pa spreminjanje faktorja zatemnitve med obarjanjem iz prenasičene raztopine dipiridamola ($c_{DPL} = 145 \text{ mg/L}$) z različno koncentracijo dodatnega polimera PVP ($c_{PVP1} = 30 \text{ mg/L}$, $c_{PVP2} = 300 \text{ mg/L}$, $c_{PVP3} = 1000 \text{ mg/L}$, $c_{PVP4} = 3000 \text{ mg/L}$).

Vrednosti zatemnitve pri poskusih z dodanim polimerom so v primerjavi z vrednostmi pri poskusih brez polimera slabše ponovljive (desni graf na Sliki 43). Kljub temu smo opazili, da je zatemnitev disperzije z dodanim PVP v začetnih točkah po pričetku obarjanja (to je čas, dokler odstotek zatemnitve ne začne padati) večja pri manjših koncentracijah dodanega polimera glede na zatemnitve pri večjih količinah dodatka polimera. Pri poskusu DPL-PVP1 ($c_{DPL} = 145 \text{ mg/L}$, $c_{PVP} = 30 \text{ mg/L}$) smo opazili, da je vrednost zatemnitve v začetnih časovnih točkah celo nekoliko večja kot pri poskusu DPL3 ($c_{DPL} = 145 \text{ mg/L}$),

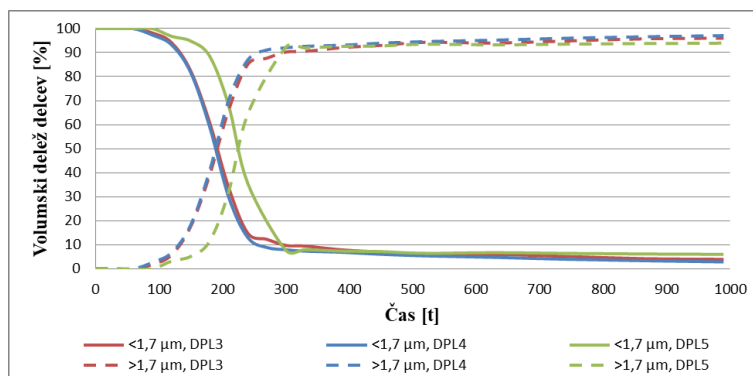
kjer ni bilo dodanega polimera. Pri ostalih poskusih z dodanim polimerom so bile vrednosti zatemnitve v začetnih časovnih točkah nižje glede na vrednosti pri poskusu DPL3. Sklepamo, da koncentracija PVP vpliva na obarjanje dipiridamola, česar pa pri spektrofotometričnih poskusih nismo uspeli pokazati. Vsem poskusom, pri katerih smo v začetno raztopino dodali PVP, je skupno, da največjo zatemnitev pri disperzijah s polimerom dosežemo kasneje kot pri disperzijah brez dodanega polimera – podobno kot smo opazili pri spreminjanju motnosti v okviru poskusov merjenja absorbance.

Na Sliki 44 prikazujemo spreminjanje porazdelitve velikosti delcev s časom pri 3. ponovitvi poskusa DPL3. Pri vseh poskusih je bila porazdelitev delcev bimodalna, zato smo zaradi enostavnosti predstavitve rezultatov le-te predstavili v obliki volumskih deležev delcev manjših oz. večjih od 1,7 μm .



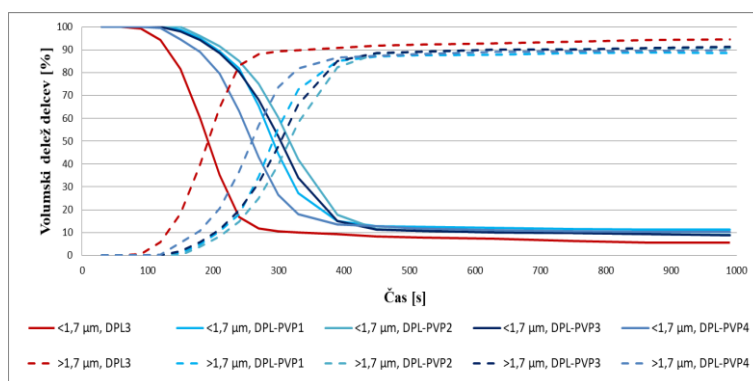
Slika 44: Porazdelitev velikosti delcev ob različnih časovnih točkah po sprožitvi obarjanja pri 3. ponovitvi poskusa DPL3

Pri poskusih DPL3 ($c_{\text{DPL3}} = 145 \text{ mg/L}$) in DPL4 ($c_{\text{DPL4}} = 180 \text{ mg/L}$) delci, večji od 1,7 μm , prevladajo nad manjšimi delci prej kot pri poskusu DPL5 ($c_{\text{DPL5}} = 220 \text{ mg/L}$) (Slika 45). Ker je razlika v koncentraciji dipiridamola med poskusoma DPL3 in DPL4 približno enaka razliki v koncentraciji dipiridamola v poskusih DPL4 in DPL5, časovnega zamika pri poskusu DPL5 nismo pričakovali. Razlog za razliko bi lahko bila prevelika zatemnitev disperzije pri poskusu DPL5, saj je bil faktor zatemnitve manjši od 30 % šele pri 3,5 min.

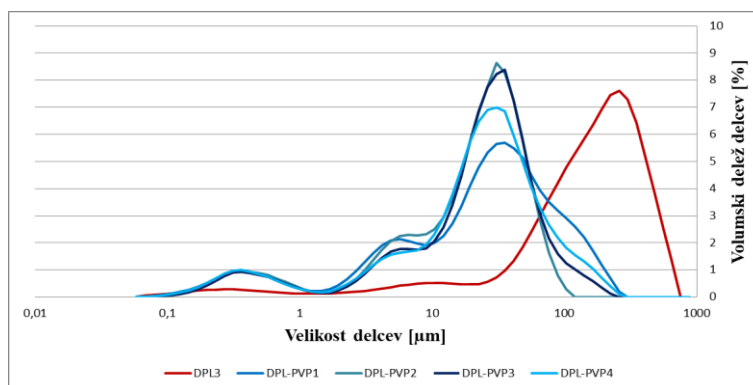


Slika 45: Volumski delež delcev v posamezni velikostni skupini pri 3. ponovitvi poskusa DPL3 (rdeči krivulji), DPL4 (modri krivulji) in DPL5 (zeleni krivulji).

Pri poskusih z dodanim polimerom večji delci prevladajo nad manjšimi kasneje kot pri poskusu brez dodatka polimera, in sicer po preteku 4,5–5,5 min (Slika 46). Pri poskusih z dodanim polimerom je velikost prevladajočih delcev v zadnji časovni točki, tj. 16,5 min po sprožitvi obarjanja, manjša kot pri poskusu brez polimera (Slika 47). Sklepamo, da PVP prepreči, da bi se manjši delci združevali v večje.



Slika 46: Volumski delež delcev v posamezni velikostni skupini pri poskusih z različnimi koncentracijami PVP. Rdeči krivulji predstavljata poskus z enako uporabljeno koncentracijo dipiridamola (145 mg/L), kjer PVP ni bil dodan. Krivulje posameznega poskusa predstavljajo povprečje vseh ponovitev.



Slika 47: Porazdelitev velikosti delcev 16,5 min po sprožitvi obarjanja pri 3. ponovitvi merjenja porazdelitve velikosti delcev pri poskusih z različnimi koncentracijami PVP. Rdeča krivulja predstavlja poskus z enako uporabljeno koncentracijo dipiridamola (145 mg/L), kjer PVP ni bil dodan.

Primerjali smo čas, do katerega je delež delcev, manjših od 1,7 μm , večji od deleža delcev, večjih od 1,7 μm , in čas, do katerega so absorbance pri 600 nm večje od absorbance pri 800 nm, na osnovi česar smo pri spektrofotometričnih meritvah predvideli čas prisotnosti nanodelcev (Tabela XLII in Tabela XLIII). Ti časi se ujemajo samo pri poskusu DPL3 in še to samo približno ($\pm 0,5$ min). Rezultati spektrofotometričnih meritev pri poskusu DPL4 in pri poskusih z dodanim PVP so bili preveč neponovljivi, da bi lahko govorili o povezavah med rezultati ene in druge metode. Smo pa za večino ponovitev opazili, da je pri poskusih brez polimera, čas, do katerega prevladujejo delci, manjši od 1,7 μm , kvečjemu krajši od časa trajanja od valovne dolžine odvisnega sipanja svetlobe in obratno pri poskusih z dodanim polimerom – čas, do katerega prevladujejo delci, manjši od 1,7 μm , je kvečjemu daljši od časa, do katerega so vrednosti A_{600} večje od vrednosti A_{800} . Glede na to, da so bili poskusi izvedeni ločeno – merjenje absorpcijskih spektrov je potekalo v čaši, v kateri se je mešal magnet s hitrostjo 130 obratov/minuto, določanje porazdelitve velikosti delcev pa v celici analizatorja velikosti delcev z mešalom, ki je povzročilo mešanje vzorca s hitrostjo 1200 obratov/min, predvidevamo, da različen sistem pri enih in drugih meritvah vpliva na proces obarjanja dipiridamola in na učinek PVP v prenasičenih raztopinah.

Tabela XLII: Čas, do katerega so vrednosti A_{600} večje od A_{800} za več kot 15 %. Vrednosti so zaokrožene na pol minute. Prikazani so rezultati poskusov z različnimi koncentracijami dipiridamola in PVP.

oznaka poskusa	t [min]					
	1. ponovitev	2. ponovitev	3. ponovitev	4. ponovitev	5. ponovitev	6. ponovitev
DPL3	3,5	3,5	3,5			
DPL4	5,5	4,5	2,5			
DPL-PVP1	4,5	1,5	4,5	4,5		
DPL-PVP2	2,5	5,5	5,5	4,5	2,5	2,5
DPL-PVP3	4,5	2,5	2,5	1,5	2,5	
DPL-PVP4	1,5	3,5	3,5	2,5	1,5	

Tabela XLIII: Čas, do katerega je delež delcev, manjših od 1,7 μm , večji od deleža večjih delcev. Vrednosti so zaokrožene na pol minute. Prikazani so rezultati poskusov z različnimi koncentracijami dipiridamola in PVP.

oznaka poskusa	t [min]				
	1. ponovitev	2. ponovitev	3. ponovitev	4. ponovitev	5. ponovitev
DPL3	3,0	3,0	3,0		
DPL4	3,0	2,5	3,0		
DPL-PVP1	5,0	4,5	4,5	5,0	4,5
DPL-PVP2	5,0	5,0	5,0		
DPL-PVP3	5,0	5,0	4,5		
DPL-PVP4	4,5	4,0	4,0	4,0	

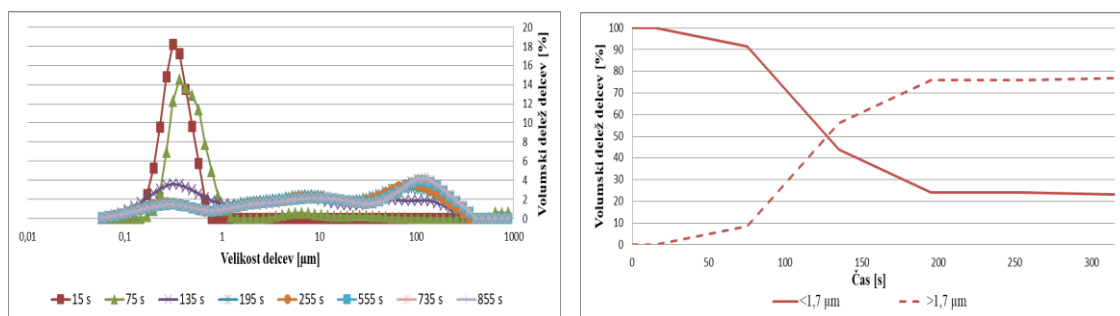
5.7 Istočasno merjenje absorbance in porazdelitve velikosti delcev v istem sistemu

Ker je dinamika procesa obarjanja zelo občutljiva na okolico, smo si želeli hkrati meriti absorbance in porazdelitev velikosti delcev na istem vzorcu. Predpostavljali smo, da se bodo tokrat rezultati ene in druge metode bolje ujemali kot pri poskusih v ločenih sistemih. Poskuse smo izvajali v disperzni celici analizatorja velikosti delcev. Meritev smo se lotili podobno kot pri prejšnjih poskusih. Disperzno celico analizatorja velikosti delcev smo sprali z deionizirano vodo, nato pa vanjo nalili vzorec. Še pred dodatkom fosfata, s katerim smo povzročili dvig pH, smo z UV-Vis potopno sondo posneli absorpcijski spekter in opazili, da ima bazna linija ob času 0 negativno vrednost. Predvidevali smo, da je za to kriva voda, ki je ostala v disperzni celici ali v cevkah, po katerih teče vzorec iz disperzne celice mimo leče nazaj v celico. Pri absorpcijskih spektrih smo namreč ozadje izbrisali s slepo raztopino s pH 6,8, pri merjenju porazdelitve velikosti delcev pa samo z vodo. Pred naslednjimi meritvami smo disperzno celico in s tem tudi cevke sprali z 0,01 M HCl in s tem odpravili nastali problem.

Porazdelitev velikosti delcev smo začeli meriti istočasno kot snemati absorpcijski spekter. Ker merjenje porazdelitve velikosti delcev traja le približno 7 s, snemanje absorpcijskega spektra pa 45 s, bi bilo bolj smiselno, da bi velikost delcev pomerili na sredini snemanja absorpcijskega spektra.

Prednosti istočasnega merjenja smo preverili pri enakih prenasajenih raztopinah, kot smo jih uporabili pri ločenem izvajanju ene in druge metode pri poskusu DPL3 in DPL-PVP3. Presenetilo nas je, da je delež delcev, večjih od 1,7 μm , prevladal minuto (DPL3) oz. dve (DPL-PVP3) prej, kot pri poskusih, ko smo meritve izvajali samo na analizatorju velikosti delcev. Tega nismo pričakovali, saj je bila edina sprememba to, da smo disperzno celico pred začetkom poskusa sprali z 0,01 M HCl in tako iz sistema odstranili zaostalo vodo. V prejšnjih poskusih je zaostala voda v sistemu razredčila kislino, v kateri je bil raztopljen dipiridamol, s čimer bi lahko dvignila pH vzorca in s tem vplivala tudi na obarjanje. Opazili smo tudi, da se je spreminjanje porazdelitve velikosti delcev pri vseh poskusih, ne glede na prisotnost PVP, ustavilo, ko je bil delež delcev, manjših od 1,7 μm , približno 20 % (Slika 48). Pri poskusih, ko smo meritve izvajali samo na analizatorju velikosti delcev, je bil končni delež delcev, manjših od 1,7 μm , približno 5 % pri poskusih brez polimera oz. 10 % pri poskusih z dodanim polimerom. Razlogov za razlike v

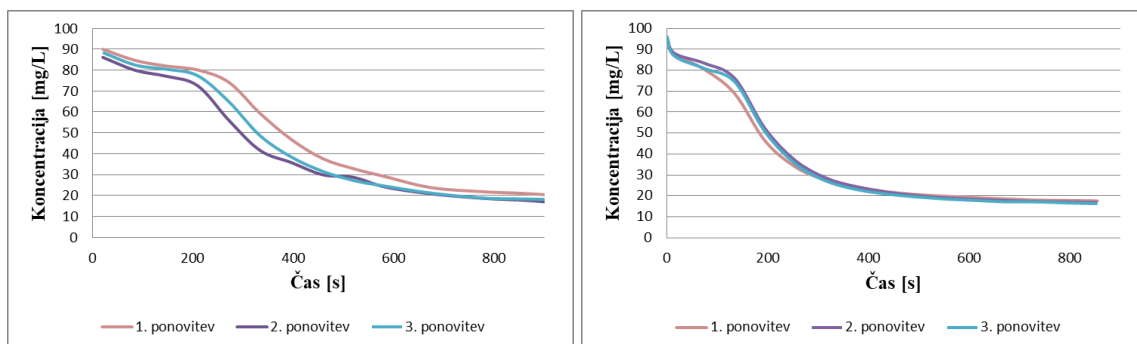
rezultatih glede na prejšnje poskuse ne poznamo. Kot smo že omenili, so se tokratni poskusi razlikovali od prejšnjih le v tem, da smo pred pričetkom meritev disperzno celico analizatorja velikosti delcev sprali z 0,01 M HCl. Dejstvo je, da so bile meritve narejene z nekajtedenskim zamikom in mogoče razlog za drugačen ritem spreminjanja velikosti delcev tiči v kontaminaciji uporabljenih materialov ali instrumentov.



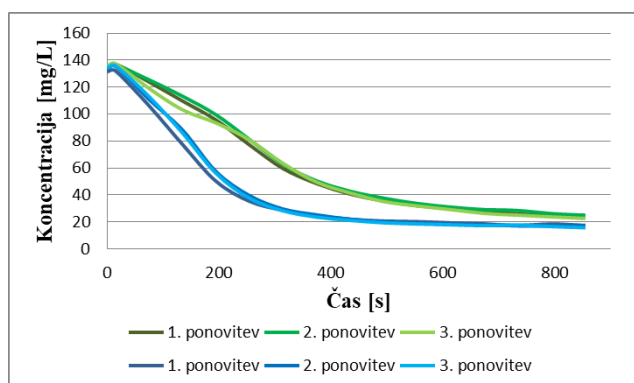
Slika 48: Levi graf prikazuje spreminjanje porazdelitve velikosti delcev s časom, desni graf pa spreminjanje volumnskega deleža delcev večjih oz. manjših od 1,7 µm pri 1. ponovitvi poskusa DPL3 pri hkratnem merjenju absorbance in porazdelitve velikosti delcev. Po 195 s se porazdelitev velikosti delcev bistveno ne spreminja več.

Nivo bazne linije pri spektrofotometričnih meritvah je bil potem, ko je sipanje svetlobe postalo od valovne dolžine neodvisno, pri vseh časovnih točkah približno enak. Pri ločenih meritvah v čaši se je nivo bazne linije ves čas nekoliko spreminjal. Kot smo že omenili, se je tokrat, za razliko od prejšnjih poskusov, porazdelitev velikost delcev na neki točki ustavila, enako veliki mikrodelci pa povzročijo enak dvig bazne linije. Vrednosti A_{600} in A_{800} so bile potem, ko od valovne dolžine odvisno sipanje svetlobe ni bilo več prisotno, tokrat nižje kot pri ločenih poskusih – pri meritvah v čaši so bile vrednosti A_{600} oz. A_{800} približno 0,10, pri meritvah v celici analizatorja velikosti delcev pa približno 0,02. Spektri so bili tokrat tudi manj nazobčani.

Ne glede na prisotnost polimera, so bili rezultati merjenja absorbance v celici analizatorja velikosti delcev bolj ponovljivi kot pri ločenih poskusih v čaši (Slika 49). Polimer se je tokrat pri vseh poskusih izkazal kot učinkovit zaviralec obarjanja dipiridamola iz prenasičenih sistemov (Slika 50). PVP ima pri pogojih, kakršni so pri meritvah v disperzni celici analizatorja velikosti delcev, očitno drugačen učinek na proces obarjanja dipiridamola kot pri meritvah v čaši.



Slika 49: Spreminjanje koncentracije, določene iz absorbanc pri 290 nm, s časom po dodatku fosfata pri poskusu DPL3. Na levem grafu so rezultati merjenja absorbance v čaši, na desnem pa rezultati merjenja absorbance v disperzni celici analizatorja velikosti delcev.



Slika 50: Spreminjanje koncentracija, določene iz absorbanc pri 412 nm, s časom po dodatku fosfata pri poskusu DPL-PVP3 (zeleno krivulje) in pri poskusu DPL3 (modre krivulje)

Na osnovi rezultatov v Tabelah XLIV in XLV smo potrdili predpostavko, da je časovno ujemanje med prisotnostjo delcev, manjših od $1,7 \mu\text{m}$, ter prisotnostjo od valovne dolžine odvisnega sipanja svetlobe boljše pri istočasnem izvajanju obeh metod v istem sistemu glede na ločeno izvajanje ene in druge metode.

Tabela XLIV: Čas, do katerega so vrednosti A_{600} večje od A_{800} za več kot 15 %.

oznaka poskusa	t [s]		
	1. ponovitev	2. ponovitev	3. ponovitev
DPL3	75	135	135
DPL-PVP3	195	195	195

Tabela XLV: Čas, do katerega je delež delcev, manjših od $1,7 \mu\text{m}$, večji od deleža večjih delcev.

oznaka poskusa	t [s]		
	1. ponovitev	2. ponovitev	3. ponovitev
DPL3	75	135	135
DPL-PVP3	195	195	195

6 SKLEP

Cilj naloge je bil preiskati vpliv oborjenih delcev dipiridamola na določanje koncentracije raztopljene učinkovine v prenasičenih sistemih z uporabo UV-Vis potopne sonde. Tekom dela smo ugotovili naslednje:

- Oborjeni mikrodenci povzročijo nazobčanje spektra. Zglajenost spektra lahko izboljšamo s podaljšanjem časa merjenja signala pri eni valovni dolžini.
- Obarjanje iz bolj prenasičenih raztopin dipiridamola poteka hitreje. Dodatek polimera na hitrost procesa obarjanja v čaši nima ponovljivega vpliva, medtem ko smo pri poskusih obarjanja v disperzni celici analizatorja velikosti delcev na osnovi absorpcijskih spektrov ugotovili, da PVP obarjanje upočasni.
- Spektrofotometrične meritve pri poskusih obarjanja dipiridamola v celici analizatorja velikosti delcev so bolj ponovljive od meritev obarjanja v čaši.
- Nekaj minut po sprožitvi obarjanja je prisotno od valovne dolžine odvisno sipanje svetlobe. Po tem času se začnejo koncentracije, izračunane na osnovi razlike absorbanc $A_{290} - A_{600}$ (originalni spekter) hitreje spreminjati kot v začetnih časovnih točkah. Vrednosti drugega odvoda absorbanc pri 256 nm in 332 nm so v času trajanja od valovne dolžine odvisnega sipanja svetlobe naraščale, nato pa so se začele zmanjševati.
- Zaradi vpliva različnih sistemov na rezultate ločenih poskusov merjenja absorbance v čaši in porazdelitve velikosti delcev v disperzni celici analizatorja velikosti delcev, je za primerjavo rezultatov ene in druge metode smiselno izvajati obe metodi hkrati na istem vzrocu.
- Absorpcijski vrhovi pri predvidenem spektru nanodelcev so prisotni za čas trajanja od valovne dolžine odvisnega sipanja svetlobe.
- Uporaba odvodov pri analizi spektrov v poskusih obarjanja je smiselna. S prvim in drugim odvodom smo zmanjšali vpliv sipanja svetlobe delcev. Pri četrtem odvodu spektra prenasičene raztopine smo opazili vrh, za katerega predvidevamo, da je posledica prisotnosti nanodelcev.
- Koncentracije, izračunane na osnovi absorbanc kateregakoli absorpcijskega vrha, ekstrapolirajo k isti končni koncentraciji, za katero predvidevamo, da je blizu ravnotežni topnosti dipiridamola pri pH 6,8.

7 LITERATURA

1. Kalepu S, Nekkanti V. Insoluble drug delivery strategies: review of recent advances and business prospects. *Acta Pharmaceutica Sinica B* 2015; 5(5): 442–453.
2. Mettler T, Supersaturation and crystallization for nucleation and growth – The driving force for crystal nucleation and growth.
https://www.mt.com/gb/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_Crystallization/Supersaturation_Application.html (dostop: 17. 9. 2018).
3. Van Eerdenbrugh B, Alonzo DE, Taylor LS. Influence of particle size on the ultraviolet spectrum of particulate-containing solutions: Implications for in-situ concentration monitoring using UV/Vis fiber-optic probes. *Pharm Res* 2011; 28: 1643–1652.
4. Khan I, Saeed K, Khan I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab J Chem* 2017, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>. (dostop: 17. 9. 2018)
5. Mäntele W, Deniz E. UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. *Spectrochim Acta Part A: Mol Biomol Spectrosc* 2017; 173: 965–968.
6. ISO/TR 18401:2017(en), Nanotechnologies – Plain language explanation of selected terms from the ISO/IEC 80004 series.
<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:tr:18401:ed-1:v1:en> (dostop: 16. 10. 2018).
7. Kocbek P. Nanosuspenzije – aktualni nanotehnoški pristop za izdelavo farmacevtskih oblik s težko topnimi učinkovinami?. *Farm vest* 2016; 67: 296–302.
8. Horn D, Rieger J. Organic nanoparticles in the aqueous phase – theory, experiment, and use. *Angew Chem Int Ed* 2001; 40: 4330–4361.
9. Wang Y, Zheng Y, Zhang L, Wang Q, Zhang D. Stability of nanosuspension in drug delivery. *J Control Release* 2013; 172: 1126–1141.
10. NanoComposix. Gold Nanoparticles: Optical Properties.
<https://nanocomposix.eu/pages/gold-nanoparticles-optical-properties> (dostop: 21. 06. 2018).
11. Kato H, Nakamura A, Takahashi K, Kinugasa S. Size effect on UV-Vis absorption properties of colloidal C60 particles in water. *Phys Chem Chem Phys* 2009; 11: 4946–4948.
12. NanoComposix. UV/VIS/IR spectroscopy analysis of nanoparticles.
<http://50.87.149.212/sites/default/files/nanoComposix%20Guidelines%20for%20UV-vis%20Analysis.pdf> (dostop: 17. 10. 2018)
13. Vanderkooy AJ. Synthesis of silica shell/gold core nanoparticles and plasmonic characterization of the aggregates. Master of science, McMaster University, Hamilton, 2012.
14. Owen AJ. Uses of derivative spectroscopy: Application note: UV-Visible spectroscopy. Agilent Technologies 1995.
15. Knowles A, Knowles C. Practical absorption spectrometry: ultraviolet spectrometry. London: Chapman and Hall, 1984.
16. Guillot A, Limberger M, Krämer J, Lehr CM. In situ drug release monitoring with a fiber-optic system: Overcoming matrix interferences using derivative spectrophotometry. *Dissolut Technol* 2013; 20: 15–19.
17. Rinnan A, Van den Berg F, Engelsens SB. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. *Trends Analyt Chem* 2009; 28: 1201–1222.
18. Wang L, Asgharnejad M. Second-derivative UV spectrometric determination of simvastatin in its tablet dosage form. *J Pharm Biomed Anal* 2000; 21: 1243–1248.
19. Malvern Instruments Ltd. Software Reference. Issue 1.0. United Kingdom. 1996.