

MODIFIKACIJA UGLJIKOVIH NANOČESTICA BIZMUTOM I BIZMUTOVIM (III) OKSIDOM - ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE U SVRHU PRIMJENE U ELEKTROANALITIČKE SVRHE

Vasilj, Jure

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:370293>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-30**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO–TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**MODIFIKACIJA UGLJIKOVIH NANOČESTICA BIZMUTOM I
BIZMUTOVIM(III) OKSIDOM – ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE
U SVRHU PRIMJENE U ELEKTROANALITIČKE SVRHE**

ZAVRŠNI RAD

**JURE VASILJ
Matični broj: 438**

Split, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO–TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

MODIFIKACIJA UGLJIKOVIH NANOČESTICA BIZMUTOM I
BIZMUTOVIM(III) OKSIDOM – ELEKTROKEMIJSKO
PONAŠANJE U SVRHU PRIMJENE U ELEKTROANALITIČKE
SVRHE

ZAVRŠNI RAD

JURE VASILJ
Matični broj: 438

Split, rujan 2023.

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

**MODIFICATION OF CARBON NANOPARTICLES WITH
BISMUTH AND BISMUTH(III) OXIDE – ELECTROCHEMICAL
BEHAVIOR FOR ELECTROANALYTICAL APPLICATIONS**

BACHELOR THESIS

JURE VASILJ
Parent number: 438

Split, September, 2023.

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 25. Sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско–tehnološkog fakulteta dana 18. ožujka 2022.

Mentor: doc. dr. sc. Nives Vladislavić

**MODIFIKACIJA UGLJIKOVIH NANOČESTICA BIZMUTOM I BIZMUTOVIM(III)
OKSIDOM – ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE U SVRHU PRIMJENE U
ELEKTROANALITIČKE SVRHE**

Jure Vasilj Matični broj: 438

Sažetak: U ovom radu upoznat ćemo se s prednostima jednozidnih ugljikovih nanocjevčica (SWCNT) i njihovom potencijalnom primjenom u senzorske svrhe. Ideja rada je kombinirati njihova iznimna svojstva u cilju razvoja modificirane elektrode optimalnih karakteristika. Ovaj završni rad predstavlja rezultate istraživanja ponašanja galne kiseline i cisteina na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj ugljikovim nanocjevčicama s i bez dodatka bizmuta i bizmutova(III) oksida. Pripremljeni filmovi karakterizirani su cikličkom voltametrijom u fosfatnom elektrolitu pri različitim pH vrijednostima. U drugom dijelu rada, također na elektrodi od staklastog ugljika elektrodeponiran je bizmut i bizmutov(III) oksid, te je napravljena usporedba rezultata bez utjecaja ugljikovih nanocjevčica. Pripremljeni filmovi elektrodeponiranih Bi i Bi₂O₃ morfološki su karakterizirani pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Nakon provedenih mjerenja rezimiranjem dobivenih rezultata izvedeni su zaključci o ponašanju svih pripremljenih elektroda. Uočena je znatna ovisnost elektrokemijskog ponašanja galne kiseline i cisteina na modificiranim elektrodama u ovisnosti o pH elektrolita. Površinski aktivne ugljikove nanocjevčice olakšavaju adsorpciju i akumulaciju galne kiseline i cisteina i uvelike pojačavaju njezin oksidacijski signal. Dodatak Bi₂O₃ ugljikovim nanocjevčicama dodatno poboljšava prijenos elektrona za reakcije oksidacije galne kiseline i cisteina. Kao optimalni sustav za određivanje galne kiseline na osnovu analize, prometnule su se elektrode modificirane ugljikovim nanocjevčicama pri pH3 uz dodatak Bi₂O₃. Kao optimalni sustav za određivanje cisteina, prometnule su se elektrode modificirane dodatkom bizmuta.

Ključne riječi: jednozidne ugljikove nanocjevčice, bizmut, bizmutov(III) oksid, galna kiselina, cistein.

Rad sadrži: 60 stranica, 42 slike, 2 tablice, 34 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Ivana Škugor Rončević –predsjednica

2. Doc. dr. sc. Maša Buljac–član

3. Doc. dr. sc. Nives Vladislavić– član–mentor

Datum obrane: 26.9.2023.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijско–tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD
University of Split
Faculty of chemistry and technology Split
Undergraduate study of Chemistry

BACHELOR THESIS

Scientific area: Natural sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no 25, from March, 2022.

Mentor: Assistant Professor Nives Vladislavić PhD

MODIFICATION OF CARBON NANOPARTICLES WITH BISMUTH AND BISMUTH(III) OXIDE – ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR FOR ELECTROANALYTICAL APPLICATIONS

Jure Vasilj Parent number: 438

Abstract: This work presents the advantages of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and their potential application for sensing purposes. The idea of the work is to combine their exceptional properties to develop optimal properties of the modified electrode. This paper presents the research results on the behavior of gallic acid and cysteine on a glassy carbon electrode modified with carbon nanotubes with and without the addition of bismuth and bismuth(III) oxide. The prepared films were characterized by cyclic voltammetry in phosphate electrolyte at different pH values. In the second part of the work, bismuth and bismuth(III) oxide were electrodeposited on a glassy carbon electrode and the results were compared without the influence of carbon nanotubes. The prepared layers of electrodeposited Bi and Bi₂O₃ were morphologically characterized by scanning electron microscopy (SEM). After the measurements, conclusions were drawn about the behavior of all the prepared electrodes by summarizing the obtained results. A significant dependence of the electrochemical behavior of gallic acid and cysteine on the modified electrodes was found as a function of the pH of the electrolyte. Surface active carbon nanotubes facilitate the adsorption and accumulation of gallic acid and cysteine and significantly enhance their oxidation signal. The addition of Bi₂O₃ to the carbon nanotubes further enhances the electron transfer for the oxidation reactions of gallic acid and cysteine. Electrodes modified with carbon nanotubes at pH3 with the addition of Bi₂O₃ were profiled as the optimal system for the analytical determination of gallic acid. Bismuth modified electrodes were profiled as the optimal system for the determination of cysteine.

Keywords: single-walled carbon nanotubes, bismuth, bismuth(III) oxide, gallic acid, cysteine.

Thesis contains: 60 pages, 42 pictures, 2 tables, 34 literature references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Associate Professor Ivana Škugor Rončević–chair person
2. Assistant Professor Maša Buljac–member
3. Assistant Professor Nives Vladislavić–member/ supervisor

Defence date: 26.9.2023.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad je izrađen u Zavodu za Opću i anorgansku kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Nives Vladislavić u razdoblju od travnja do rujna 2023. godine.

Zahvala

Hvala mojoj obitelji, posebno majci, koja je cijelo vrijeme vjerovala u mene. Hvala mojim prijateljima, koji su me podržavali i bili uz mene. Također, veliko hvala mojoj mentorici, doc. dr. sc. Nives Vladislavić za znanje, iskustvo, trud te usmjeravanje tijekom izrade ovog rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Zadaci rada su sljedeći:

1. Modificirati elektrode od staklastog ugljika s jednozidnim ugljikovim nanocjevčicama, bez i uz dodatak bizmuta i bizmutova(III) oksida.
2. Ispitati elektrokemijsko ponašanje modificiranih elektroda u otopinama fosfatnog elektrolita pri različitim pH vrijednostima, uz dodatak galne kiseline, te uz dodatak cisteina.
3. Utvrditi ovisnost ponašanja galne kiseline i cisteina na priređenim elektrodama pri različitim pH vrijednostima.
4. Na osnovu analize provedenih mjerenja, predložiti najbolje uvjete za elektroanalitičko određivanje galne kiseline i cisteina.
5. Dodatno, radi potvrde utjecaja jednozidnih ugljikovih nanocjevčica na odziv prema odabranim analitima, modificirati elektrode od staklastog ugljika bizmutom i bizmutovim(III) oksidom bez dodatka ugljikovih nanocjevčica, te obrazložiti zapažanja.

SAŽETAK

U ovom radu upoznat ćemo se s prednostima jednozidnih ugljikovih nanocjevčica (SWCNT) i njihovom potencijalnom primjenom u senzorske svrhe. Ideja rada je kombinirati njihova iznimna svojstva u cilju razvoja modificirane elektrode optimalnih karakteristika. Ovaj završni rad predstavlja rezultate istraživanja ponašanja galne kiseline i cisteina na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj ugljikovim nanocjevčicama s i bez dodatka bizmuta i bizmutov(III) oksida. Pripremljeni filmovi karakterizirani su cikličkom voltametrijom u fosfatnom elektrolitu pri različitim pH vrijednostima. U drugom dijelu rada, također na elektrodi od staklastog ugljika elektrodeponiran je bizmut i bizmutov(III) oksid, te je napravljena usporedba rezultata bez utjecaja ugljikovih nanocjevčica. Pripremljeni filmovi elektrodeponiranih Bi i Bi_2O_3 morfološki su karakterizirani pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Nakon provedenih mjerenja rezimiranjem dobivenih rezultata izvedeni su zaključci o ponašanju svih pripremljenih elektroda. Uočena je znatna ovisnost elektrokemijskog ponašanja galne kiseline i cisteina na modificiranim elektrodama u ovisnosti o pH elektrolita. Površinski aktivne ugljikove nanocjevčice olakšavaju adsorpciju i akumulaciju galne kiseline i cisteina i uvelike pojačavaju njezin oksidacijski signal. Dodatak Bi_2O_3 ugljikovim nanocjevčicama dodatno poboljšava prijenos elektrona za reakcije oksidacije galne kiseline i cisteina. Kao optimalni sustav za određivanje galne kiseline na osnovu analize, prometnule su se elektrode modificirane ugljikovim nanocjevčicama pri pH3 uz dodatak Bi_2O_3 . Kao optimalni sustav za određivanje cisteina, prometnule su se elektrode modificirane dodatkom bizmuta.

Ključne riječi: jednozidne ugljikove nanocjevčice, bizmut, bizmutov(III) oksid, galna kiselina, cistein.

SUMMARY

This work presents the advantages of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and their potential application for sensing purposes. The idea of the work is to combine their exceptional properties to develop optimal properties of the modified electrode. This paper presents the research results on the behavior of gallic acid and cysteine on a glassy carbon electrode modified with carbon nanotubes with and without the addition of bismuth and bismuth(III) oxide. The prepared films were characterized by cyclic voltammetry in phosphate electrolyte at different pH values. In the second part of the work, bismuth and bismuth(III) oxide were electrodeposited on a glassy carbon electrode and the results were compared without the influence of carbon nanotubes. The prepared layers of electrodeposited Bi and Bi₂O₃ were morphologically characterized by scanning electron microscopy (SEM). After the measurements, conclusions were drawn about the behavior of all the prepared electrodes by summarizing the obtained results. A significant dependence of the electrochemical behavior of gallic acid and cysteine on the modified electrodes was found as a function of the pH of the electrolyte. Surface active carbon nanotubes facilitate the adsorption and accumulation of gallic acid and cysteine and significantly enhance their oxidation signal. The addition of Bi₂O₃ to the carbon nanotubes further enhances the electron transfer for the oxidation reactions of gallic acid and cysteine. Electrodes modified with carbon nanotubes at pH3 with the addition of Bi₂O₃ were profiled as the optimal system for the analytical determination of gallic acid. Bismuth modified electrodes were profiled as the optimal system for the determination of cysteine.

Keywords: single-walled carbon nanotubes, bismuth, bismuth(III) oxide, gallic acid, cysteine.

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| UVOD..... | 1 |
| 1. OPĆI DIO..... | 2 |
| 1.1. Ugljikove nanocjevčice..... | 2 |
| 1.2. Bizmut..... | 3 |
| 1.3. Spojevi bizmuta..... | 3 |
| 1.4. Metode..... | 5 |
| 1.4.1. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM analiza) sa spektroskopijom energetske disperzije (EDS analiza)..... | 5 |
| 1.4.2. Voltametrijske metode..... | 7 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 20 |
| 2.1. Priprava otopina..... | 20 |
| 2.2. Elektrokemijska mjerenja..... | 21 |
| 2.2.1. Elektrokemijska ćelija..... | 21 |
| 2.2.2. Priprema modificirane elektrode..... | 23 |
| 2.3. METODE..... | 24 |
| 2.3.1. Pretražna elektronska mikroskopija s analizom energetske–disperzijske spektroskopije – SEM EDS analiza..... | 24 |
| 2.3.2. Elektrokemijska mjerenja..... | 24 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA..... | 25 |
| 4. ZAKLJUČAK..... | 45 |
| 5. POPIS KRATICA I SIMBOLA..... | 46 |
| 6. LITERATURA..... | 47 |

UVOD

Pregledom literature utvrđene su mnoge prednosti ugljikovih nanocjevčica s jedne strane i bizmuta i njegovih spojeva s druge strane. Kombiniranjem iznimnih svojstva ugljikovih nanocjevčica u cilju razvoja modificirane elektrode optimalnih karakteristika za primjenu u elektroanalitičke svrhe, moguće je postići izvrsnu osjetljivost i selektivnost, što je neophodna i poželjna osobina svakog senzora.

Usporedbom s klasičnim staklastim ugljikovim (engl. *Glassy Carbon GC*) elektrodama ovakve modifikacije značajno mogu poboljšati signal koji potječe od analita.

Radi svoje iznimne važnosti odabrani su upravo sljedeći analiti:

- galna kiselina, koja je temelj mnogim spektroskopskim i kromatografskim tehnikama u određivanju antioksidacijske aktivnosti, obično se pojavljuje u obliku kristala topljivih u vodi, eteru i alkoholu. Upotrebljava se za proizvodnju tinte i u industriji bojila.
- cistein, kao poluesencijalna aminokiselina, čija je razina u tijelu, ali i u dodacima prehrani i namirnicama iznimno važna. Cistein je neutralna aminokiselina koja sadrži polarni bočni lanac. Njegove su funkcije u građi proteina brojne te zbog toga često sudjeluje u enzimskim reakcijama. Ima tendenciju povezivanja disulfidnim mostovima s drugom molekulom cisteina pri čemu nastaje cistin.

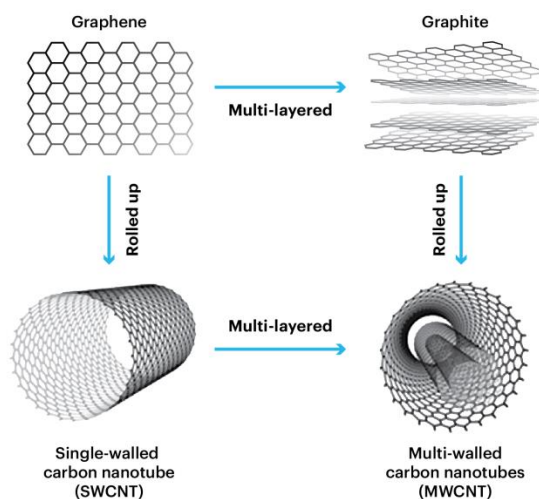
Rezultati ovog završnog rada mogu značajno doprinijeti razvoju nove metode za određivanje galne kiseline kao jednog od najvažnijih polifenola, što je ujedno i korak naprijed u razvoju voltametrijskih metoda za određivanje antioksidacijske aktivnosti različitih spojeva.

S druge strane doprinos u razvoju metoda određivanja tiolnih spojeva također može biti značajan, jer mogu pomoći u prevladavanju interferencija i povećanju osjetljivosti za primjenu u realnim uzorcima.

1. OPĆI DIO

1.1. Ugljikove nanocjevčice

Ugljikove nanocjevčice (*Carbon nanotube*–CNT) su posebna vrste ugljika velike aktivne površine. Istraživanja u proteklom desetljeću otkrila su da CNT čine novi oblik ugljikovih materijala koji pronalaze izvrsne primjene u mnogim područjima, poput energetike, pretvorbe i skladištenja, kao i kemijski senzor. Nanocjevčice mogu biti podijeljene u dvije kategorije: jednozidne (jednoslojne) ugljikove nanocjevčice (SWCNT) i višezidne (višeslojne) ugljikove nanocjevčice (MWNT). Jednozidne i višezidne CNT su osmišljene i proizvedene da posjeduju jedinstvene elektronske, kemijske, mehaničke i strukturne značajke koje ih čine vrlo atraktivnim za elektrokemijske studije i elektrokemijske primjene. Nanoskopska struktura CNT sastoji se od grafenske plohe savijene u obliku šupljeg cilindra ili takozvana struktura polufulerena. Strukturna i elektronička svojstva CNT–a (Slika 1) daju im različite elektrokatalitičke aktivnosti i sposobnosti za olakšavanje provedbe mnogih redoks reakcija. Ova posebna elektrokemijska svojstva CNT–a utiru put elektroanalitici i bioelektrokemiji temeljenoj na CNT–u i bioelektroničkim nanouređajima, poput elektrokemijskih senzora i biosenzora.¹



Slika 1. Smjer nastanka, struktura i svojstva ugljikovih nanočestica.²

1.2. Bizmut

Bizmut je bijeli kristalni metal sivkastog odsjaja (Slika 2). Pripada u petnaestu skupinu periodnog sustava elemenata zajedno s antimonom, arsenom, olovom i dušikom. Njegova vodljivost u krutom stanju je za 50% manja od vodljivosti u tekućem stanju te ima najnižu toplinsku vodljivost od svih metala. Bizmut najčešće tvori spojeve u oksidacijskom stanju +3 i +5. Od tehnološkog i toksikološkog interesa valja izdvojiti bizmutove okside, sulfide, oksokloride i soli anorganskih oksokiselina.³

Bizmut je prvenstveno nusprodukt rafinacije olova te operacija obogaćivanja visokokvalitetnih volframovih ruda. Jedinствена svojstva bizmuta čine ga neophodnim za mnoštvo primjena. Jedna od najvažnijih uloga bizmuta je da služi kao aditiv za legiranje čelika i aluminijsa. S obzirom na svijest o mnogim štetnim utjecajima metala na okoliš, očekuje se da će bizmut u budućnosti poslužiti kao potencijalno manje štetna opcija.⁴



Slika 2. Kristal bizmuta.⁵

1.3. Spojevi bizmuta

Spojevi bizmuta pokazuju širok spektar vrijednih svojstava koja se mogu iskoristiti. Razlog tomu leži u činjenici da bizmut može tvoriti spojeve u četiri oksidacijska stanja. Bizmutovi spojevi u kojima je bizmut u oksidacijskom stanju -1 i $+1$ su vrlo nestabilni i ne mogu se koristiti, dok su spojevi u kojima je bizmut u $+3$ i $+5$ oksidacijskom stanju izrazito stabilni i korisni. Najistaknutiji bizmutovi spojevi su: BiF_3 , Bi_2O_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ i Bi_2S_3 .⁶

- BiF_3 tvori bezbojne igličaste kristale te se upotrebljava u medicini i kozmetici kao sredstvo protiv sunčanih pjega.
- Bi_2O_3 (Slika 3) se može pronaći u prirodi kao mineral bizmit i sferobizmit, ali može nastati i kao nusprodukt pri taljenju ruda bakra. Netopljiv je i stabilan, te se koristi za izradu optičkih vlakana, u proizvodnji stakla visokog indeksa loma i kao katalizator u proizvodnji cijanovodika.
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ je najvažniji spoj bizmuta. Dobiva se otapanjem bizmuta u dušičnoj kiselini i kasnijom kristalizacijom iz otopine. Pretežno služi za dobivanje drugih bizmutovih soli.
- Bi_2S_3 je bijeli kristalni prah koji se koristi u medicini protiv fermentacije u crijevima.⁶



Slika 3. Bizmutov(III) oksid.⁷

Tablica 1: Osnovni podatci o bizmutu.

| | |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| Atomski (redni) broj: | 83 |
| Relativna atomska masa: | 208,98040 |
| Naziv na hrvatskom: | Bizmut |
| Internacionalni naziv: | Bismuth |
| Oksidacijska stanja: | -3,+1,+3,+5 |
| Talište / vrelište (K): | 544,15K/1833,15K |
| Elektronegativnost: | 2,02 |
| Konfiguracija zadnje ljuske: | $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ |
| Otkriće: | 1753. god. |

1.4. Metode

1.4.1. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM analiza) sa spektroskopijom energetske disperzije (EDS analiza)

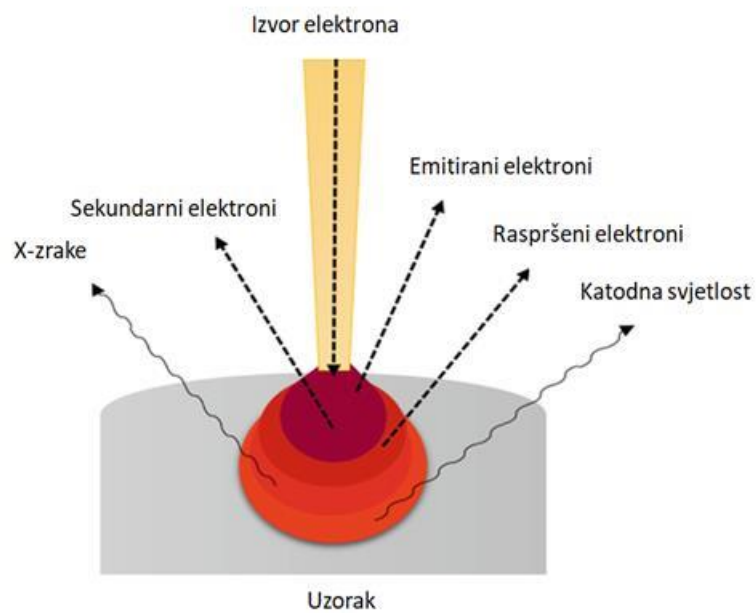
Pretražna elektronska mikroskopija je tehnika koja koristi snop elektronskih zraka u svrhu izrade visoko uvećanih slika površine uzorka. Za razliku od transmisijske elektronske mikroskopije (TEM analiza) primjenom koje snop elektronskih zraka prolazi kroz uzorak, kod pretražne elektronske mikroskopije zrake elektrona se reflektiraju od površinu uzorka ili čak ioniziraju atome uzorka, pri čemu dolazi do oslobađanja elektrona iz uzorka. Tako oslobođeni elektroni mogu poslužiti kao signal za izradu konačne slike uzorka. SEM analizom nastaju slike koje predstavljaju morfologiju snimane površine, uz naglasak da je pomoću njih moguća izrada trodimenzionalnog prikaza površine. Dakle, SEM analiza se koristi za izradu slika visoke razlučivosti površine, te je uvidom u njih moguće donijeti zaključke o rasporedu atoma i molekula u uzorku. Moderni SEM–uređaji, kao što je prikazan na Slici 4, omogućuju razlučivost bolju od jednog nanometra.⁸

Fizički proces koji stoji iza rada SEM–a relativno je sličan radu katodnih cijevi. Propuštanjem struje do katode, na njoj se generiraju elektroni koji pomoću visokog napona ubrzano putuju prema anodi. Na anodi se formiraju zrake elektrona kroz fine otvore te se usmjeravaju prema površini uzorka. Kada zraka elektrona padne na površinu uzorka oslobađaju se sekundarni elektroni i povratno raspršeni elektroni (Slika 5). Sekundarne elektrone prikuplja detektor i zatim od njih formira elektronički signal pomoću cijevi fotomultiplikatora. Povratno raspršeni elektroni imaju puno manje energije od sekundarnih i koriste se za identificiranje područja s više različitih elemenata, zbog njihove sposobnosti da pokažu razlike između elemenata. Uz većinu novih SEM uređaja dolazi i spektrometar energetske disperzije, odnosno EDS–detektor koji služi za mjerenje energije emitiranih fotona u elektromagnetskom spektru X–zraka. Detektirane rendgenske zrake se odvajaju u energetske kanale i tvore energijski spektar, iz kojeg se očitavaju vršne vrijednosti energija pri kojima elektroni prelaze iz jedne u drugu ljusku. Na temelju očitanih vrijednosti određuje se o kojim elementima se radi. SEM i EDS analiza se često zajedno koriste za formiranje mapa, odnosno prikaza na kojima se vide područja visokih koncentracija pojedinih elemenata. Dakle, SEM i EDS

analize se koriste kada trebamo dobiti fotografije visoke razlučivosti i elementarni sastav određenog materijala.⁹



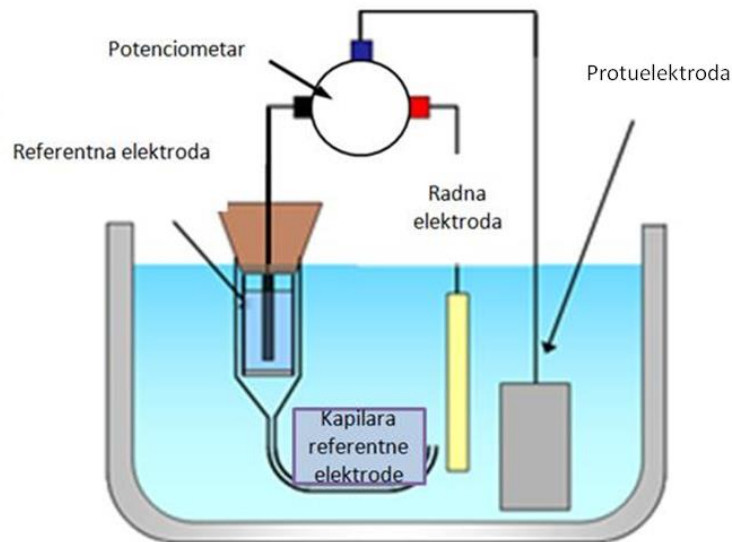
Slika 4. Pretražni elektronski mikroskop.¹⁰



Slika 5. Princip rada SEM mikroskopa.¹¹

1.4.2. Voltametrijske metode

Voltametrijske metode su sve metode u kojima se struja mjeri kao funkcija potencijala elektrode. Svaka elektrokemijska ćelija treba najmanje dvije elektrode, od kojih je jedna radna elektroda, a druga protuelektroda. Radna elektroda je manja od kontra elektrode i kroz radnu elektrodu teče struja. Iako su za funkcioniranje elektrokemijske ćelije dovoljne dvije elektrode, iznimno je korisno dodati i treću odnosno referentnu elektrodu. Potencijal referentne elektrode je uvijek isti i mora nam biti poznat. Kroz referentnu elektrodu struja nikada ne smije proći, jer bi joj mogla promijeniti potencijal i na taj način je oštetiti. Referentna elektroda služi za kontroliranje potencijala radne elektrode. Ovakva elektrokemijska ćelija s radnom, referentnom i protuelektrodom naziva se troelektrodom ćelijom (Slika 6).¹²



Slika 6. Troelektrodna ćelija.¹³

Do radne elektrode dolazi struja one jakosti koju bilježi potencijometar. Kod voltametrijskih metoda korisno je znati točno područje i oblik radne elektrode, čija je površina većinom ravna, ali može biti i drugih oblika. Kako bi se što točnije znao oblik i površina stvarnog radnog područja elektrode, bitno je osigurati da je radna elektroda ispolirana, kako ne bi imala oštih utora i rubova. Poliranjem se također postiže i potpuno čista elektroda, bez neželjenih vrsta koje bi mogle ometati prijenos elektrona. Radna elektroda je osjetljiva i tijekom dužeg boravka u atmosferi moguće je primijetiti

inhibicijski učinak na njenu sposobnost prijenosa elektrona. Primjer elektroda koja je najzastupljenija u elektrokemijskim mjerenjima načinjena je od staklastog ugljika (Slika 7).¹⁴



Slika 7. Radna elektroda od staklastog ugljika.¹⁵

Zadatak protuelektrode je prijenos elektrona između nje same i određenih vrsta iz otopine. Protuelektroda mora biti u stanju brzo prenositi elektrone, u protivnom bi mogla inhibirati prijenos elektrona na radnoj elektrodi. Za svaki elektron koji je prenesen s radne elektrode u otopinu uzorka, potrebno je prenijeti elektron iz otopine uzorka na protuelektrodu kako bi se održala ravnoteža naboja u otopini. Budući da je neophodna brza sposobnost prijenosa elektrona, protuelektrode se većinom izrađuju od metala koji imaju veliku vodljivost, kao na primjer od platine. Referentna elektroda spojena je preko potencijostata na radnu elektrodu, ali njen potencijal uvijek ostaje isti tijekom cijelog trajanja eksperimenta. Najčešće je u upotrebi referentna elektroda Ag/AgCl.¹⁶

Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija je kemijska metoda koja se koristi za mjerenje trenutnog odgovora redoks aktivne vrste na linearnu cikličku promjenu potencijala. Ona je jedna od ključnih metoda za proučavanje kinetike elektrokemijskih reakcija. U cikličkoj voltametriji struja se mjeri kao funkcija napona. Za izvođenje same cikličke voltametrije potrebna je troelektrodna ćelija s elektrolitom u koji se dodaje analit.

Učinke kemijskih reakcija i odziv analita kod ove metode moguće je pratiti na voltamogramima (slika 8) koji imaju specifičan oblik „patke“. Ravnotežu unutar otopine tijekom cikličke voltametrije opisuje Nernstov izraz (1):¹⁶

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Oks}{Red} \quad (1)$$

E – potencijal elektrokemijske ćelije

E^0 – standardni potencijal vrste

Oks – oksidirana vrsta

Red – reducirana vrsta

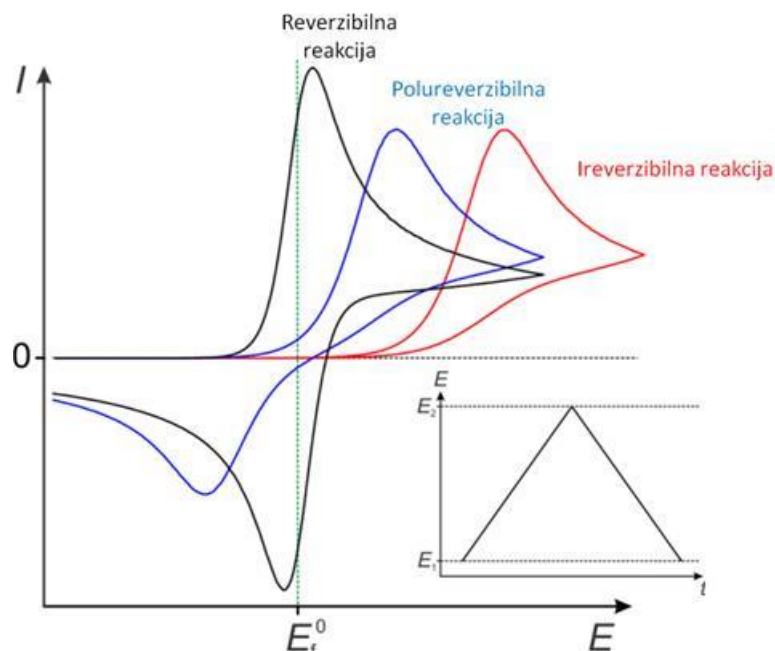
n – broj elektrona

R – opća plinska konstanta

F – Faradayeva konstanta

T – temperatura

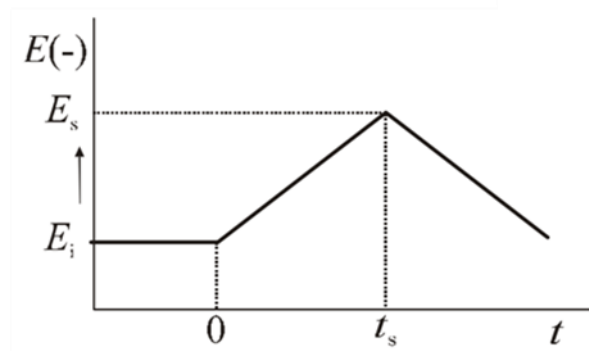
Cikličku voltametriju moguće je primijeniti za proučavanje mehanizma reverzibilnih, polureverzibilnih i ireverzibilnih reakcija.¹⁶



Slika 8. Primjer voltamograma za reverzibilnu, polureverzibilnu (kvazireverzibilnu) i ireverzibilnu reakciju.¹⁷

Kronoamperometrija

Kronoamperometrija je metoda ovisna o vremenu, gdje se linearna promjena potencijala primjenjuje na radnu elektrodu. Struja elektrode je izražena kao funkcija vremena i ona se izmjenjuje u skladu s difuzijom analita iz otopine prema površini elektrode. Dakle, kronoamperometrija se može koristiti za mjerenje ovisnosti o struji i vremenu u procesu koji je kontroliran difuzijom prema elektrodi. Ova metoda je osjetljiva i ne zahtjeva obilježavanje analita te se iz tog razloga može koristiti neovisno, ali i u kombinaciji s drugim elektrokemijskim metodama, primjerice s cikličkom voltametrijom.¹⁸ U kronoamperometriji se koristi kapajuća živina elektroda čija se radna površina konstantno mijenja i obnavlja. U otopini pri potencijalu radne elektrode, koji je pozitivniji od potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste, kroz ćeliju protječe samo osnovna struja. Negativiranjem potencijala elektrode, brzina reakcije redukcije raste, pri čemu počinje teći mjerljiva struja, a na voltamogramu se pojavljuje uzlazni dio krivulje odziva. S vremenom, koncentracija oksidiranog oblika tvari na površini radne elektrode opada, a raste koncentracija reduciranog oblika tvari. Istovremeno, oksidirani oblik tvari iz otopine putuje prema površini radne elektrode difuzijom, a reducirani oblik tvari s površine radne elektrode difuzijom odlazi u otopinu. U trenutku kada potencijal radne elektrode dostigne dovoljno negativnu vrijednost, sva koncentracija oksidirane tvari na površini elektrode je reducirana, pri čemu je struja odziva na vrhuncu. Tijekom procesa redukcije, sve je manja preostala koncentracija oksidiranog oblika tvari, te se brzina reakcije smanjuje, a kao posljedica toga, smanjuje se i struja odziva (Slika 9).¹⁹



Slika 9. Prikaz signala pobude i odziva kronoamperometrije.¹⁹

Razvoj elektroda na bazi bizmuta

Primjena elektroda na bazi bizmuta – pregled literature

U svijetu trenutno postoji nekoliko grupa znanstvenika koji u fokusu svojih istraživanja se bave isključivo bizmutom i njegovim spojevima, te modifikacijama elektroda u svrhu izrade senzora za različitu primjenu.

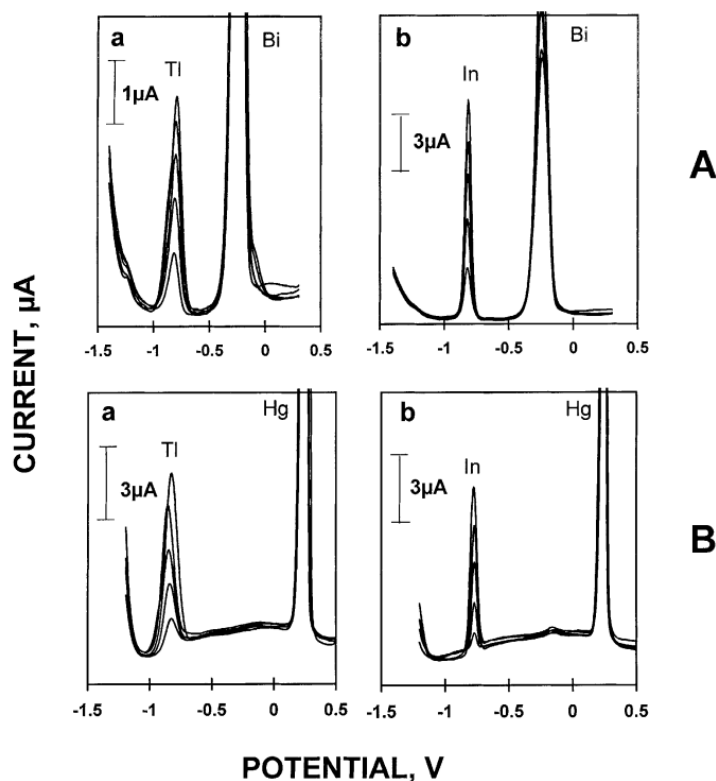
Možemo izdvojiti nekoliko preglednih radova na ovu temu i svaki od njih pokazuje kako se kroz posljednja dva desetljeća broj radova gdje se primjenjuje bizmut popeo na nekoliko stotina.

Švaancara i suradnici²⁰ su kroz dva pregledna rada dali opširan i detaljan uvid u mogućnosti primjene bizmut film elektroda i drugih Bi elektroda u elektroanalitičke svrhe. Prikazi nude retrospektivni uvid u kratku povijest, podsjećajući na sve važne prekretnice u ovom području, te osnovne karakteristike svih do sada poznatih tipova Bi elektroda uz neizostavnu usporedbu sa srodnim živinim elektrodama. Nadalje, posebna pozornost posvećena je raspravi o specifičnostima elektroda na bazi bizmuta u elektrokemijskoj stripping analizi. Tekst je ilustriran brojnim primjerima koji se uglavnom temelje na rezultatima autora, a uključuje i tablice sa sažetkom pojedinih studija i metoda navedenih u pregledu.

Kroz nekoliko primjera pokazati ćemo mogućnosti bizmuta i njegovih spojeva u elektroanalitičke svrhe.^{20,21}

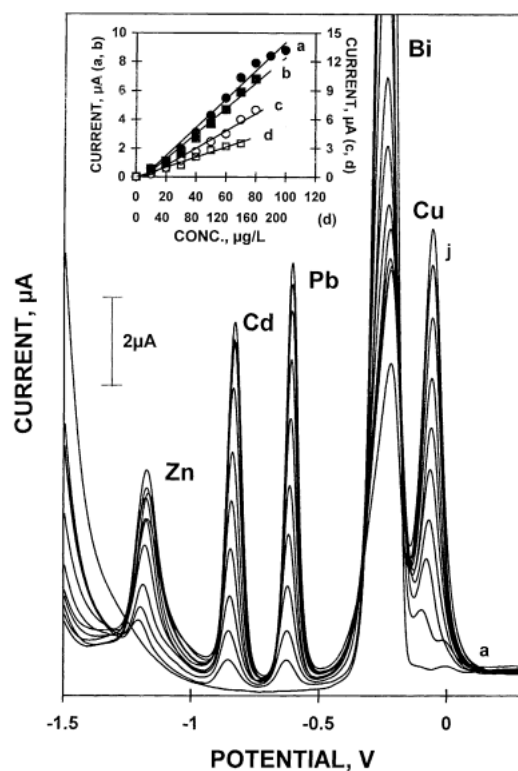
U literaturi se prvi put 2000. godine spominju bizmutove film elektrode i njihova primjena u elektroanalitičke svrhe. Svijet je u bizmutu prepoznao novi „zeleni“ materijal, jer pruža mogućnost zamjene žive bizmutom u stvaranju filmova na različitim elektrodnim materijalima kao što su elektroda od staklastog ugljika, grafita, ugljikovih mikrovlakana, zlata, platine itd. Od svih teških metala bizmut je najmanje toksičan i može stvarati legure s teškim metalima kao što su Pb, Cd, Sn, Zn. Ova mogućnost se koristi za određivanje teških metala u ispitivanim otopinama od interesa (pitka voda, more, rijeke) metodom stripping analize. Bizmutov film se taloži na odabranoj elektrodi umjesto žive zajedno sa teškim metalima pri čemu postoji dobra separacija analitičkih signala.

Kao primjer jedne takve analize uzet ćemo primjenu bizmutove film (BiF) elektrode za analizu teških metala primjenom dvaju različitih elektroda: staklasti ugljik (GC) i ugljikova mikrovlakna. Za usporedbu dati su i rezultati na živinoj film elektrodi u istim uvjetima prikazani na Slici 10. Stripping analiza se provodi na način da se na određenom potencijalu odvija redukcija bizmuta i analita, gdje očekujemo stvaranje filma. Taj potencijal je negativan toliko da se izluče svi metali skupa sa bizmutom.²¹



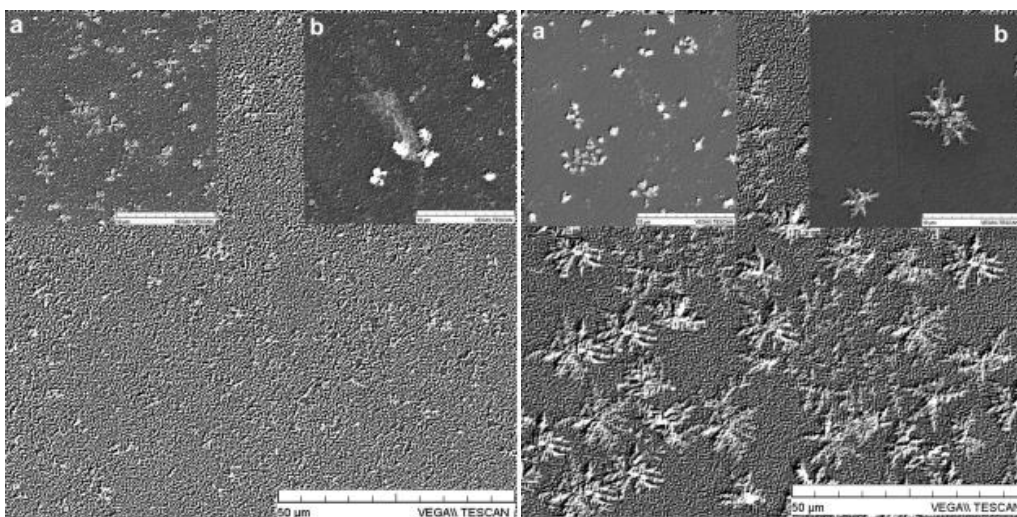
Slika 10. Stripping voltamogram za Zn, Cd i Pb na GC elektrodi (A) i MV (B), gdje je a–Hg, a b–Bi elektroda.²²

Na Slici 11 je dat tipičan primjer simultane analize više metala sa *in situ* bizmutom. Na osnovu očitanih pikova struje u ovisnosti o koncentraciji konstruira se kalibracijski graf. Vidljivo je kako je bizmutova film elektroda (BiFE) pokazala dobra svojstva, linearnost i nisku granicu detekcije za sve date metale.

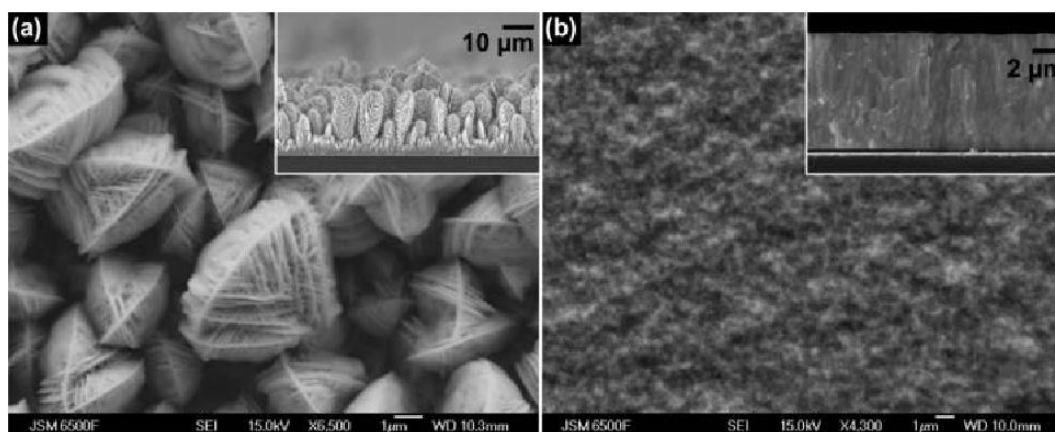


Slika 11. Voltamogram sa kvadratnom promjenom potencijala za rastuće koncentracije bakra, olova, kadmija i cinka. Isječak: Odgovarajući kalibracijski graf kroz dato područje 10–100 µg/l olova (a), 10–80 µg/l bakra (b), 10–70 µg/l kadmija (c), i 20–120 µg/l cinka (d).²²

Poseban naglasak u drugoj dekadi 20. stoljeća je dan na utjecaju dodataka, kao na primjer kompleksirajućih tvari na konačnu morfologiju elektrodeponiranog bizmuta i njegovu bolju osjetljivost.^{23,24} Slike 12 i 13 pokazuju kako morfološki najuređeniji supstrati se dobivaju iz otopine uz dodatak nekog surfaktanta. Pravilne dendritne strukture, kao i nanočestice bizmuta, nanoštapići ili latice (*flowerlike*) moguće je dobiti dodatkom kompleksirajuće tvari, koja mijenja kinetiku, brzinu i potencijal depozicije bizmuta.



Slika 12. SEM snimke BiF elektrode dobivene elektodepozicijom iz otopine acetatnog pufera bez (lijevo) i uz dodatak EDTA kao kompleksirajućeg reagensa.²⁴

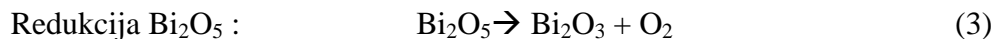


Slika 13. SEM snimke BiF elektrode dobivene elektodepozicijom bez (lijevo) i uz dodatak natrijeva lignosulfonata kao kompleksirajućeg reagensa.²⁵

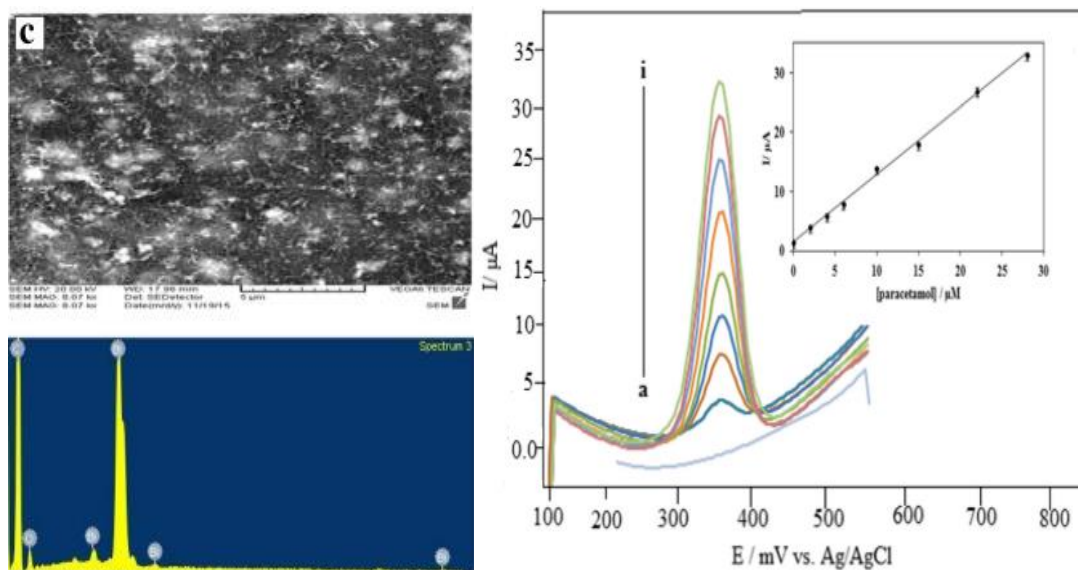
Bizmutove elektrode testirane su za mjerenje niskih koncentracija sildenafil citrata. Mjerenja su izvršena katodnom stripping voltametrijom. Elektrode za tu primjenu pripremaju se na staklastim ugljikovim elektrodama na koje se nanosi bizmut. Usporedno, provedeno je mjerenje na elektrodama s olovom, živom i samom staklastom ugljikovom elektrodom. Uvjerljivo najbolji odaziv pokazala je bizmutova elektroda, što otvara vrata brojnim mogućnostima primjene elektroda i senzora na bazi bizmuta za mjerenje raznih organskih analita.²⁶

Od oko 500 radova s bizmutovim elektrodama objavljenih do danas skoro 50% se odnosi na analizu teških metala, dok je u porastu primjena bizmutovih elektroda za određivanje organskih tvari, pa primjere nalazimo za primjenu u elektroanalizi lijekova, kao što su: daunomicin, aminosalicilat, cilostazol, cistein, glutation, i lokalni anestetici, dok se za određivanje glukoze koriste elektrode na bazi bizmutovih oksida (BiO_x).²⁴

Rađeno je istraživanje na temu niskotemperaturnog elektrotaloženja polimorfa bizmutova(III) oksida koji je inače stabilan pri visokim temperaturama. U istraživanju su nanokristalni filmovi bizmutovih oksidaelektrotaloženi izravno iz alkalnih otopina bizmutovih tartaratnih kompleksa. Pokazano je kako je Bi_2O_3 iznenađujuće stabilan pri sobnoj temperaturi, što je vjerojatno posljedica strukture tankih nanokristalnih filmova u obliku kojih je Bi_2O_3 elektrotaložen.²⁷ Slijede reakcije oksidacije i redukcije kojima se mogu prikazati reakcije nastanka Bi_2O_5 i Bi_2O_3 .²⁷

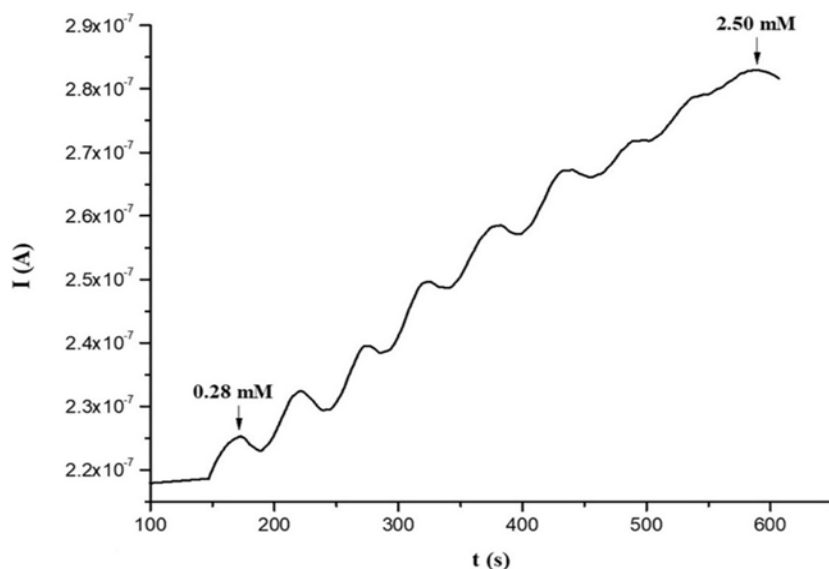


Jedna od primjena bizmutova(III) oksida je elektrokemijski senzor za detekciju paracetamola modificiranjem GC elektrode i višeslojnih ugljikovih nanocijevi (MWCNT) uz dodatak Bi_2O_3 (slika 14), temeljen na primjeni tehnike „*drop dry*“. To je ujedno i najjednostavnija tehnika pripreme modificirane elektrode. U konačnici daje odlične rezultate, jer objedinjuje svojstva ugljikovih nanocijevčica i Bi_2O_3 . Takva modifikacija poboljšava redoks kinetiku paracetamola, odnosno rastu vršne struje, a dobivena granica detekcije je i za nekoliko redova veličine poboljšana u odnosu na nemodificiranu elektrodu. Takve metode primjene modificiranih elektroda se dodatno optimiraju, te se uspješno primjenjuju za određivanje paracetamola u biološkim uzorcima.²⁸

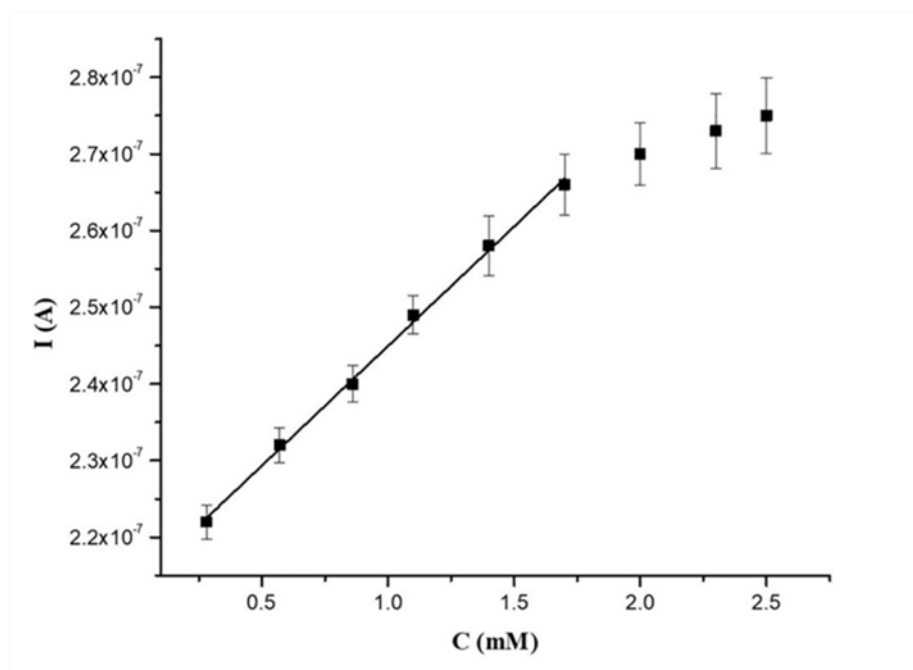


Slika 14. Lijevo – SEM – EDS analiza MWCNT uz dodatak Bi_2O_3 , te desno – Voltamogram sa kvadratnom promjenom potencijala za rastuće koncentracije paracetamola s odgovarajućom krivuljom umjeravanja.²⁸

Bizmutov(III) oksid ima primjenu i kao amperometrijski biosenzor za glukozu na elektrodama s ugljikovim nanovrpama. Smjesa je sintetizirana jednostavnom sataložnom metodom nakon koje je izvršena ultrazvučna obrada. Zatim je uslijedila karakterizacija materijala i nanošenje u kapljicama na površinu elektrode. Na tako modificiranu elektrodu dodana je glukozna oksidaza (GO_x), te je elektroda prekrivena Nafion-filmom. Na ovaj način je dobivena biosenzorska elektroda (SPCE/GNR/ Bi_2O_3 / GO_x /Naf) koja je pokazala izvrsnu preciznost u otkrivanju glukoze u uzorcima meda s radnim linearnim rasponom od 0,28 – 1,70 mM i granicom otkrivanja od 0,07mM. S obzirom na visoku selektivnost i osjetljivost ove elektrode, moguća je i primjena u detektiranju glukoze u uzorcima krvnog seruma i urina. Na sljedećim grafovima (Slike 15 i 16) dobro se vidi utjecaj povećanja koncentracije glukoze na odziv biosenzora modificiranih s bizmutovim(III) oksidom.²⁹



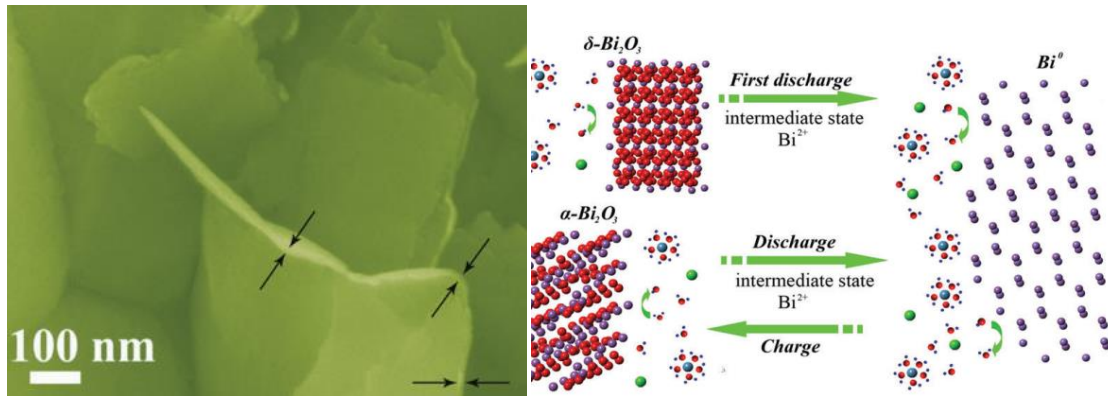
Slika 15. Utjecaj uzastopnog dodavanja glukoze u različitim alikvotima pri optimalnom naponu od $0,6\text{V}$.²⁹



Slika 16. Kalibracijska krivulja koja pokazuje odgovor struje biosenzora na promjenu koncentracije glukoze (s relativnom pogreškom).²⁹

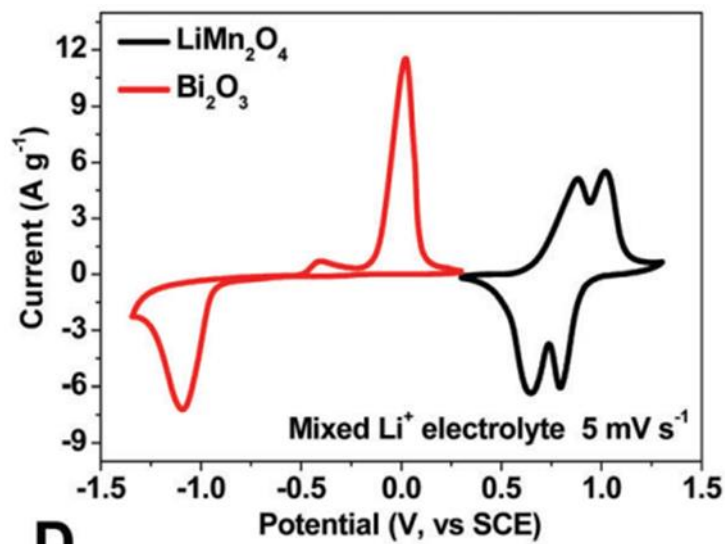
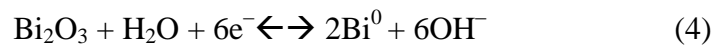
Zahvaljujući svojoj svestranosti, bizmutov(III) oksid ima potencijala za primjenu i kao materijal za punjive metal–ionske baterije koje su u novije vrijeme od iznimne važnosti. Bizmutov(III) oksid se pokazao kao elektrođni materijal koji je sposoban elektrokemijski pohraniti naboje kod više od deset vrsta vodenih monovalentnih, dvovalentnih i trovalentnih metalnih iona (Slika 18). Izuzetan specifični kapacitet, velika brzina prijenosa elektrona i dobar životni vijek daje zanimljive mogućnosti

bizmutovu(III) oksidu. Bizmutov(III) oksid u ovom radu dobiven je jednostavnim hidrotermalnim postupkom (u autoklavu). Rezultat hidrotermalnog postupka su ultratanke nanolatice, prikazane na Slici 17, sa zavnutim rubovima debljine približno 10nm. Takve strukture izuzetno pogoduju bržem prijenosu elektrona, kao i porastu kapaciteta pohrane elektrona.³⁰



Slika 17. (Lijevo) Prikaz bizmutovih(III) oksid nanolatice i (desno) reakcija oksidacije bizmutova(III) oksida.³⁰

Reakcija na anodi može se prikazati na slijedeći način:



Slika 18. Usklađeni ciklički voltamogrami LiMn_2O_4 katode i Bi_2O_3 anode bez vezivnog materijala.³⁰

Na kraju ovog pregleda može se reći kako je iza nas relativno kratko, ali vrlo plodonosno razdoblje istraživanja elektroda na bazi bizmuta, koje je posljednjih godina atraktivno za područje primjene u ekologiji, farmaciji i medicini. S napretkom tehnologije jasno se vidi tendencija i trend usvajanja novih saznanja o modifikacijama i metodama u analizi. Elektrode su dizajnirane kao mikrosenzori, integrirani multielektrodni sustavi, dok su metode ultrasenzitivne. Granica otkrivanja je u rangu s vrlo osjetljivim sofisticiranim instrumentalnim metodama, kao što su atomska apsorpcijska spektrometrija, spektrometrija masa, plinsko–tekućinska kromatografija i sl., a prednost im je u ekonomičnosti, te mogućnosti određivanja specijacije pojedine vrste.

Posebno su interesantne metode gdje se ove vrste senzora koriste kao senzor u kombinaciji s drugom analitičkom metodom s ciljem primjene u industrijske svrhe, tzv „*in situ*“ monitoringa za direktno praćenje.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprava otopina

Za pripravu otopina potrebnih za provedbu eksperimenta korištene su sljedeće kemikalije:

Tablica 2: Korištene kemikalije.

| Kemikalija | Molekulska formula | Dobavljač |
|--|---|-------------------------------|
| Dušična kiselina (65%) | HNO ₃ | T.T.T. d.o.o., Sveta Nedjelja |
| Fosforna kiselina (85%) | H ₃ PO ₄ | Merck-Alkaloid, Skoplje |
| Etanol (96%) | C ₂ H ₅ OH | GRAM-MOL d.o.o., Zagreb |
| Etanol (apsolutni) | C ₂ H ₅ OH | GRAM-MOL d.o.o., Zagreb |
| Galna kiselina | C ₇ H ₆ O ₅ | SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH |
| Cistein | C ₃ H ₇ NO ₂ S | SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH |
| Natrijev hidroksid | NaOH | GRAM-MOL d.o.o., Zagreb |
| Jednozidne ugljikove nanocijevčice (SWCNT) | | SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH |
| Dimetilformamid (DMF) | C ₃ H ₇ NO | SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH |

Priprema otopina zadane koncentracije:

Otopina dušične kiseline, $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ $V = 1 \text{ L}$

Otopina HNO₃ koncentracije 0,5 mol dm⁻³ pripremljena je razrjeđivanjem 34,62 mL HNO₃ (masenog udjela 65%) do 1 L destiliranom vodom.

Priprava otopine fosforne kiseline, $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ $V = 1,0 \text{ L}$

Otopina H₃PO₄ koncentracije 0,05 mol dm⁻³ pripremljena je razrjeđivanjem 3,38 mL (masenog udjela 85%) do 1 L destiliranom vodom.

Priprava otopine natrijeve lužine, $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ $V = 1,0 \text{ L}$

Za pripravu otopine natrijeve lužine, koncentracije 0,05 mol dm⁻³ na analitičkoj vagi je izvagano 2,000 g NaOH, te je otopljeno u deioniziranoj vodi na konačni volumen od 1,0 L.

Priprava otopine galne kiseline, $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ $V = 0,05 \text{ L}$

0,43 g galne kiseline je dodano u destiliranu vodu i odmjerna tikvica je nadopunjena do konačnog volumena od 50 mL.

Priprava otopine cisteina, $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ $V = 0,05 \text{ L}$

0,31 g cisteina je dodano u destiliranu vodu i odmjerna tikvica je nadopunjena do konačnog volumena od 50 mL.

2.2. Elektrokemijska mjerenja

2.2.1. Elektrokemijska ćelija

Radna elektroda izrađena je od staklastog ugljika. Staklasti ugljik je negrafitirajući ugljik (što znači da se ni pri kojoj temperaturi ne transformira u grafit) koji objedinjuje staklasta i keramička svojstva sa svojstvima grafita. Specifičan je jer ima vrlo veliku tvrdoću, vodljivost i otpornost na visoke temperature i kemikalije. Zbog mogućih hibridizacija jednostruke veze C–C (sp , sp^2 , sp^3) staklasti ugljik može tvoriti niz različitih alotropskih modifikacija.

Za elektroanalitička mjerenja, istraživanje mehanizama redoks–reakcija i izradu različitih biosenzora najčešće se koristi elektroda od staklastog ugljika različitih oblika i površine – GC (*Glassy carbon*) Za naš eksperimentalni rad uzet je uzorak GC (Sigradur–Sigri Elektrographite, GmbH, Germany) promjera 2 mm. Valjak baze 2 mm i visine 5 mm izoliran je u teflonu. Dobivena površina za modifikaciju, odnosno baza valjka je $0,0314 \text{ cm}^2$. Električni kontakt elektrode s elementima strujnog kruga ostvaren je premazom metalnim tekućim srebrom i oprugom od čelika. Prije elektrokemijskih mjerenja i modifikacije priređena elektroda je pripremljena mehanički, kemijski i elektrokemijski. Mehanička priprema podrazumijeva brušenje brusnim papirima gradacije od 800 do 3000, a nakon čega slijedi fino poliranje brusnim pastama Al_2O_3 finoće $1 \mu\text{m}$ i $0,05 \mu\text{m}$. Kemijska priprema uključuje ispiranje elektrode u destiliranoj vodi, etilnom alkoholu, ultrazvučno čišćenje u redestiliranoj vodi, a zatim sušenjem u struji dušika 5 minuta. Treći korak uključuje elektrokemijsku pripremu površine, i ujedno je najvažniji korak. U svrhu uklanjanja zaostalih nečistoća iz pora i aktiviranja površine, elektrode se cikliziraju u području potencijala od $-1,0 \text{ mV}$ do $1,0 \text{ mV}$ u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ dušičnoj kiselini, čemu prethodi katodna predobrada 60 s na potencijalu $-1,2$

V, a zatim anodna predobrada 60 s na 1,5 V. Prema više različitih autora koji su se bavili tematikom GC elektrode, na taj način se dobiva elektroda bolje elektrokemijske aktivnosti, bez promjena u izgledu površine i topografiji.

U eksperimentu je korištena troelektrodna elektrokemijska ćelija dvostrukih stjenki volumena 50 mL prikazana na Slici 19. Uz radnu elektrodu kao korištena je protuelektroda od platinskog lima površine 1 cm^2 postavljena nasuprot radnoj elektrodi zbog postizanja simetričnog električnog polja. Kao referentna elektroda uzeta je srebro/srebrov(I) klorid (Ag/AgCl/zas. KCl) elektroda.



Slika 19. Troelektrodna ćelija za elektrokemijska mjerenja.

Prije svakog mjerenja potrebno je pripremiti i troelektrodnu ćeliju i to na sljedeći način: Prvi korak je ispiranje pomoću 0,5 M otopine dušične kiseline, kako bi osigurali uklanjanje svih ostataka ili nečistoća iz prethodnih mjerenja. Nadalje, ćeliju je potrebno dobro isprati vodovodnom, te destiliranom vodom i zaključno malom količinom osnovnog elektrolita.

2.2.2. Priprema modificirane elektrode

Modifikacija radne elektrode sa SWCNT

Za pripremu jednog sloja ugljikovih nanocjevčica na prethodno mehanički ili elektrokemijski pripremljenu GC elektrodu nanoseno je 15 μL suspenzije SWCNT, te je elektroda sušena u sušioniku 30 minuta na 50 °C.

Priprava suspenzije SWCNT ($c= 0,5 \text{ mg mL}^{-1}V=10 \text{ mL}$)

5 mg SWCNT dodano je u 10 mL dimetilformamida (DMF), te je smjesa tretirana u ultrazvučnoj kupelji 2 sata, za dobivanje homogene suspenzije pomoću uređaja Bandelin Sonorex SUPER RK 103 H.

Priprava suspenzije SWCNT/Bi ($c= 0,5 \text{ mg mL}^{-1}V=10 \text{ mL}$)

5 mg SWCNT i 1 mg praha bizmuta dodano je u 10 mL dimetilformamida (DMF), te je smjesa tretirana u ultrazvučnoj kupelji 2 sata, za dobivanje homogene suspenzije pomoću uređaja Bandelin Sonorex SUPER RK 103 H.

Priprava suspenzije SWCNT/ Bi_2O_3 ($c= 0,5 \text{ mg mL}^{-1}V=10 \text{ mL}$)

5 mg SWCNT 1 mg praha bizmutova(III) oksida dodano je u 10 mL dimetilformamida (DMF), te je smjesa tretirana u ultrazvučnoj kupelji 2 sata, za dobivanje homogene suspenzije pomoću uređaja Bandelin Sonorex SUPER RK 103 H.

2.3. METODE

2.3.1. Pretražna elektronska mikroskopija s analizom energetske–disperzijske spektroskopije – SEM EDS analiza

Dobiveni kristali su vizualno karakterizirane pretražnom elektronskom mikroskopijom visoke razlučivosti (SEM) s analizom energetske–disperzijske spektroskopije (EDS). Analiza je napravljena pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (JEOL JSM – 7610F Plus) na 0,5 kV SEI (Slika 20).



Slika 20. SEM/EDS JEOL JSM – 7610F Plus.

2.3.2. Elektrokemijska mjerenja

Svi elektrokemijski eksperimenti izvedeni su u standardnoj ćeliji s tri elektrode. Elektrokemijska mjerenja izvršena su s potenciostatom (Autolab PGSTAT 302N) prikazan na Slici 21, koji je spojen na osobno računalo (PC), kojim se upravlja pomoću GPES 4,9 Softwarea (Eco Chemie, Eco Utrecht, Nizozemska) i zabilježeni su u širem rasponu od $-1,0$ do $1,0$ V u odnosu na Ag/AgCl.



Slika 21. Uređaj za elektrokemijska mjerenja.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Formirani filmovi bizmuta i bizmutova(III) oksida, te film bez dodatka modifikatora studirani su cikličkom voltametrijom u odabranom fosfatnom elektrolitu, na odabranim vrijednostima pH 3, 5, 7 i 9. Filmovi GC/SWCNT, GC/SWCNT/Bi i GC/SWCNT/Bi₂O₃ priređeni su neposredno prije mjerenja kako je opisano u eksperimentalnom dijelu.

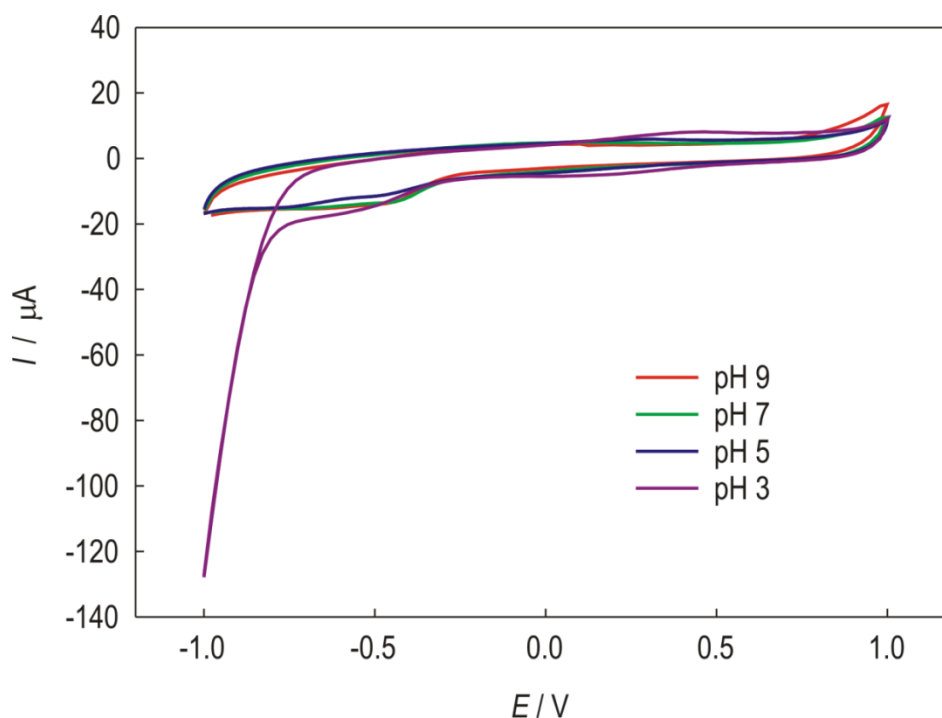
2.1.1. Rezultati i rasprava mjerenja cikličke voltametrije

Elektrokemijska karakterizacija pripremljenih filmova provedena je cikličkom voltametrijom na nemodificiranoj, GC/SWCNT elektrodi te na elektrodama modificiranim dodatkom bizmutova praha ili praha bizmutova(III) oksida. Ciklički voltamogrami snimani su u području potencijala od -1,0 V do +1,0 V vs. Ag|AgCl. Mjerenja su provedena polazeći od potencijala 0 V u katodnom smjeru, zatim u povratno anodnom smjeru i natrag na 0 V. Sva elektrokemijska mjerenja provedena su u fosfatnom elektrolitu odgovarajućeg pH s brzinom promjene potencijala od 25mV s⁻¹.

Cilj modifikacija usmjeren je k razvoju filma s visokom intersticijskom aktivnošću, odnosno postojanjem aktivnih međuprostora, koji će omogućiti i olakšati prijenos elektrona određene reakcije između elektrolita/analita i elektrode. Takve elektrode trebaju imati visoko poroznu strukturu, koja može osigurati dovoljno kanala za transport analita unutar filma na elektrodi. Upravo se ove poželjne osobine mogu postići modificiranjem površine GC elektrode nanocjevčicama.

Uloga dodatka bizmuta i bizmutova(III) oksida je dodatno poboljšati prijenos elektrona. Kako bizmut i njegovi spojevi pokazuju izvjesnu selektivnu reakciju za određene vrste, kombiniranjem svojstava s nanocjevčicama možemo dobiti senzor s odličnim katalitičkim svojstvima.

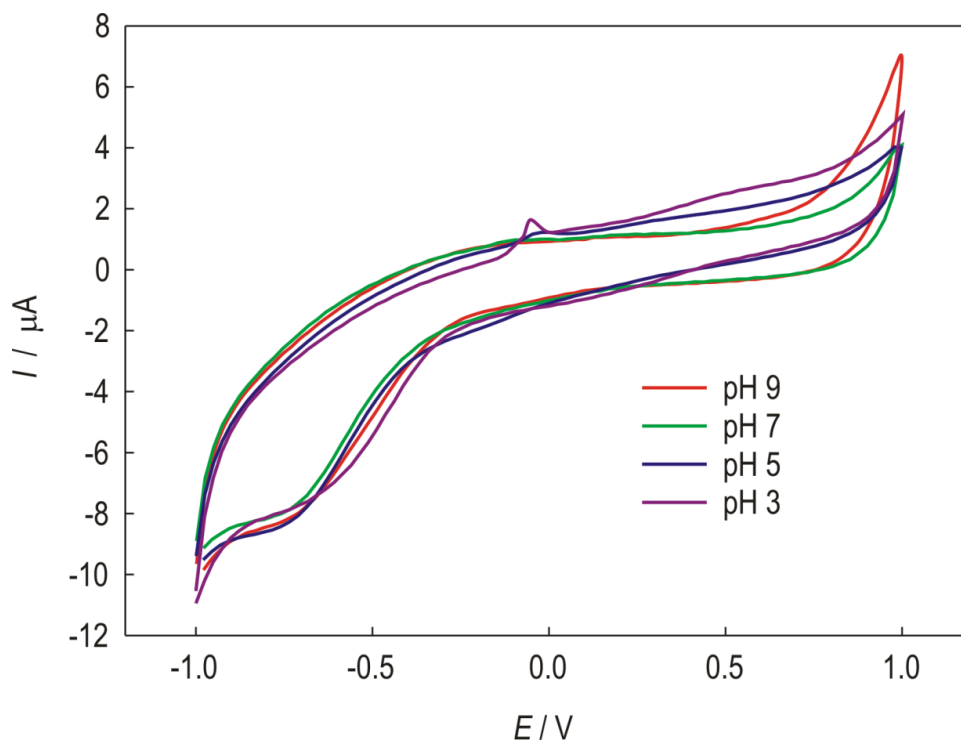
Na Slikama 22, 23, i 24 prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni na GC elektrodi modificiranoj jednozidnim ugljikovim nanocjevčicama bez dodataka (GC/SWCNT) i uz dodatak praha Bi (GC/SWCNT/Bi) ili praha Bi₂O₃ (GC/SWCNT/Bi₂O₃).



Slika 22. Ciklički voltamogrami GC/SWCNT pri različitom pH fosfatnog elektrolita uz brzinu promjene potencijala 25 mV/s.

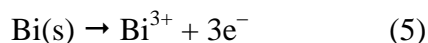
Iz prikazanih voltamograma na Slici 22 možemo vidjeti kako je odziv elektrode GC/SWCNT stabilan u širokom području potencijala za pH vrijednosti 5 i 7. Pri pH 3 vidljivo je kako intenzivno razvijanje vodika počinje na potencijalu približno – 0,8 V, te taj potencijal predstavlja katodnu granicu upotrebe elektrode.

Kao što se može zaključiti površina filma pospješuje oslobađanje mjehurića vodika. Negativna posljedica razvijanja vodika je blokirana površine filma i onemogućena difuzija analita iz otopine k elektrodi – smanjena efektivna površina elektrode. Reakcija razvijanja kisika za pH9 počinje na potencijalu 0,8V, te nije jednakog intenziteta kao reakcija razvijanja vodika za pH3.

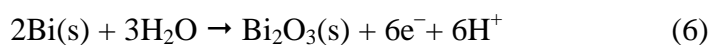


Slika 23. Ciklički voltamogrami GC/SWCNT/Bi pri različitim pH fosfatnog elektrolita uz brzinu promjene potencijala 25 mV/s.

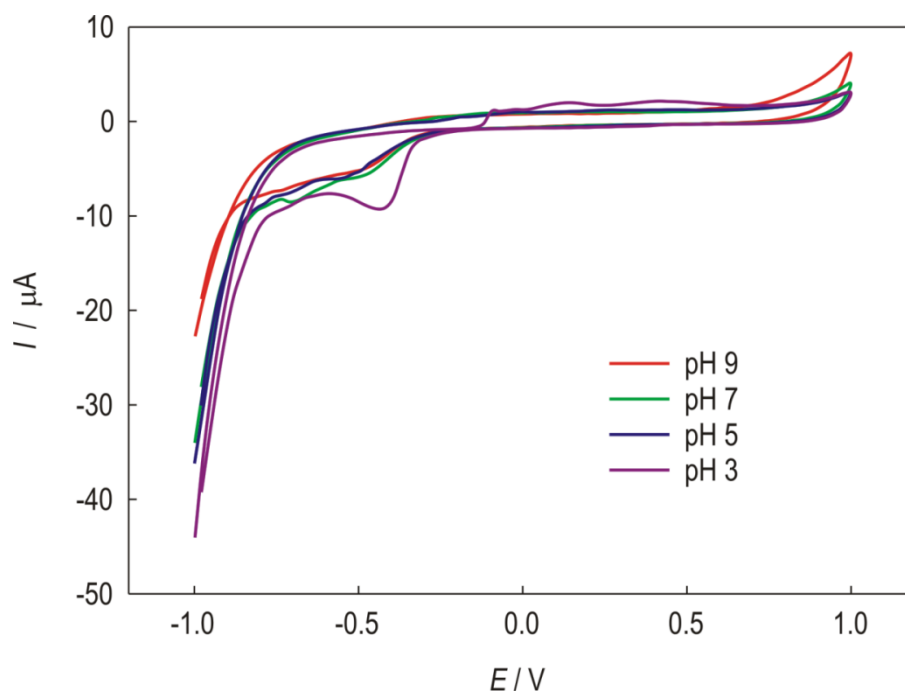
Iz prikazanih voltamograma na Slici 23 možemo vidjeti kako je dodatkom Bi nanocjevčicama odziv elektrode GC/SWCNT/Bi stabilan u širokom području potencijala za sve pH vrijednosti. Pri pH3 na potencijalu približno 0 V odvija se reakcija oksidacije bizmuta prema reakciji



Povećanje pH na 5 može se također uočiti oksidacijski strujni vrh manje vršne struje u odnosu na pH3, koji se može pripisati reakciji elementarnog bizmuta u bizmutov(III) oksid:



Na ovako modificiranoj elektrodi ne dolazi do intenzivnog razvijanja vodika pri pH3, niti se može uočiti veća promjena u anodnom području za reakciju razvijanja kisika. GC/SWCNT/Bi elektroda može se koristiti u širokom području potencijala i za sve pH vrijednosti.

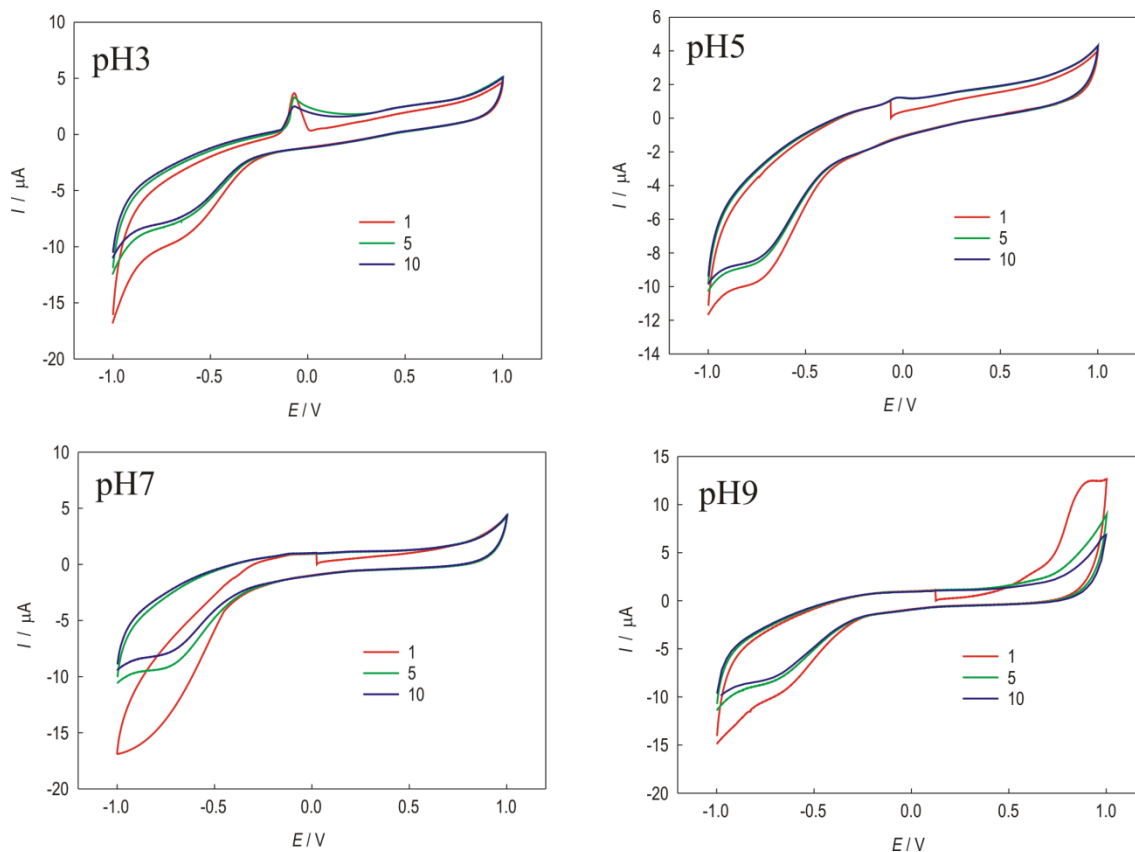


Slika 24. Ciklički voltamogrami GC/SWCNT/Bi₂O₃ pri različitim pH fosfatnog elektrolita uz brzinu promjene potencijala 25 mV/s.

Iz prikazanih voltamograma na Slici 24 možemo vidjeti kako je dodatkom Bi₂O₃ nanocjevčicama odziv elektrode GC/SWCNT/Bi₂O₃ stabilan u području potencijala -0,6 V do 1,0 V za sve pH vrijednosti. Pri pH3 reakcije oksidacije se mogu opisati u tri reakcije, koje prate prijelaze Bi(s) u okso-forme bizmuta(III), dok katodni strujni vrh pokazuje redukciju istih spojeva u jednom koraku u elementarni bizmut. Povećanjem pH reakcije oksidacije nisu značajne, dok katodne grane ipak pokazuju izvjesnu redukciju Bi(III) u elementarni Bi. Za ovakvu modifikaciju pri pH9 u filmu možemo reći kako izostaje redoks-reakcija od dodanog Bi₂O₃.

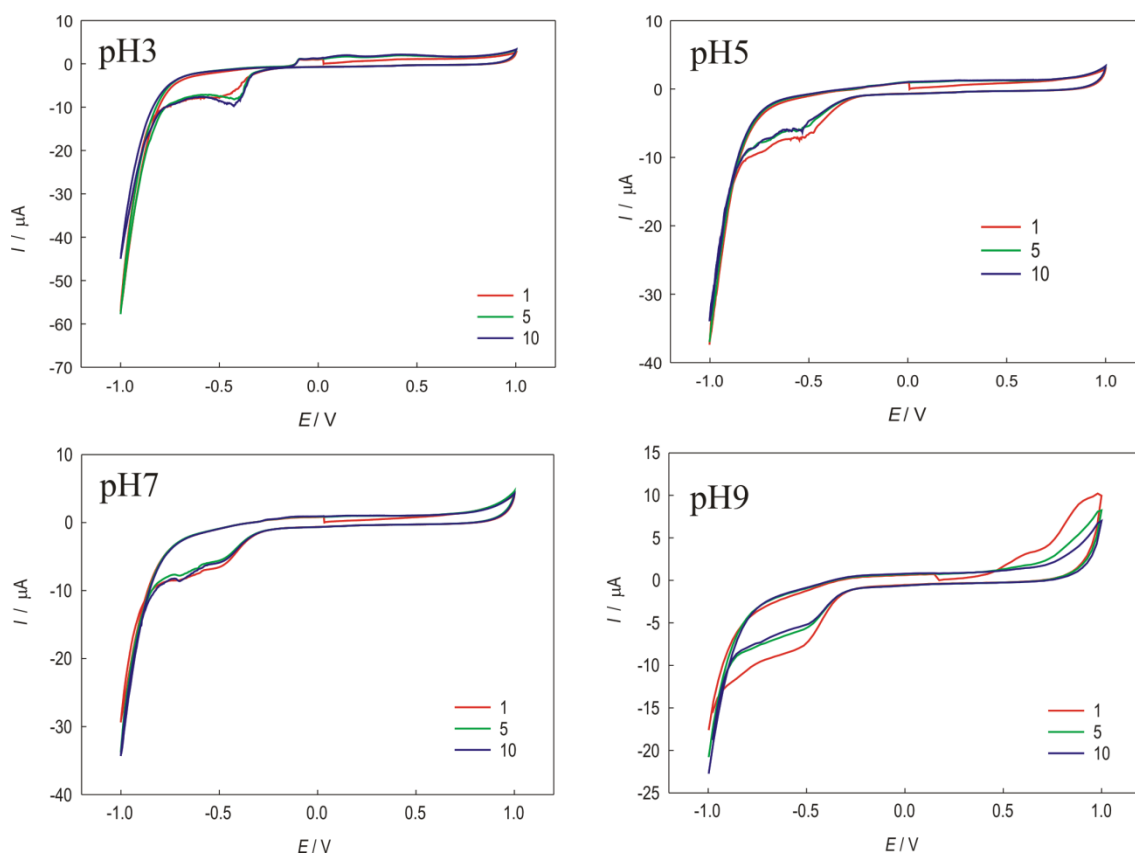
Nakon prvog razmatranja zaključak je bio kako je bilo potrebno promatrati promjene unutar filma obzirom na broj ciklusa. Na Slikama 25 i 26 prikazani su ciklički voltamogrami svih elektroda u istim uvjetima za prvi, peti i deseti ciklus.

GC/SWCNT za sve vrijednosti pH i veliki broj ciklusa nije pokazala odstupanja.



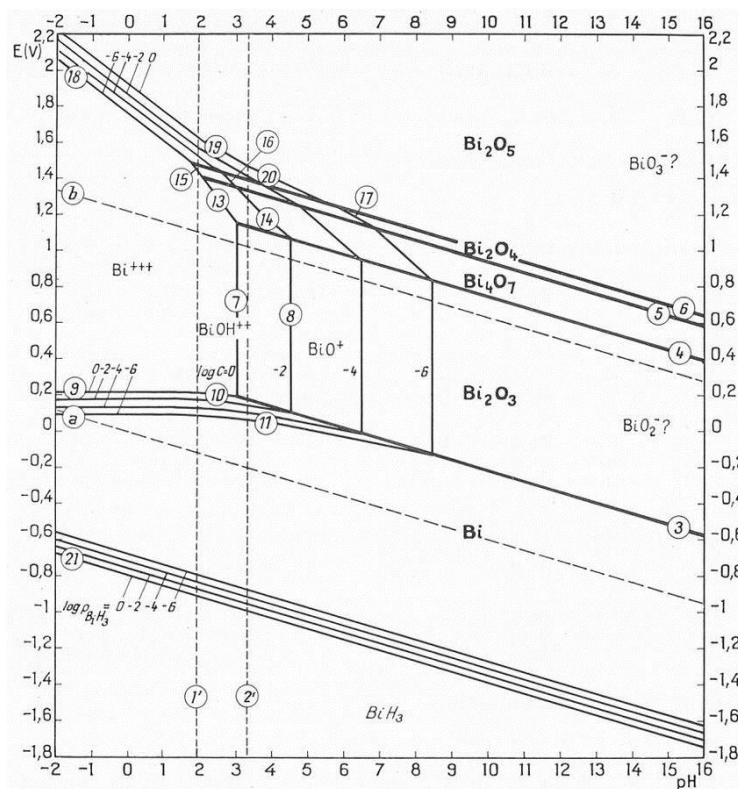
Slika 25. Ciklički voltamogrami ovisnosti broja ciklusa za GC/SWCNT/ Bi pri različitom pH fosfatnog elektrolita uz brzinu promjene potencijala 25 mV/s; 1. 5. i 10.ciklus

Na Slici 25 za modifikaciju uz dodatak Bi za pH3 prikazano je kako oksidirani Bi^{3+} većim dijelom ostaje „zarobljen“ unutar nanocjevčica, te se ponovno reducira u samom filmu. Povećanjem pH Bi(III) vrsta ostaju u potpunosti u filmu, te se unutar nanocjevčica odvija i redoks–reakcija.



Slika 26. Ciklički voltamogrami ovisnosti broja ciklusa za GC/SWCNT/Bi₂O₃ pri različitim pH fosfatnog elektrolita uz brzinu promjene potencijala 25 mV/s; 1. 5. i 10. ciklus.

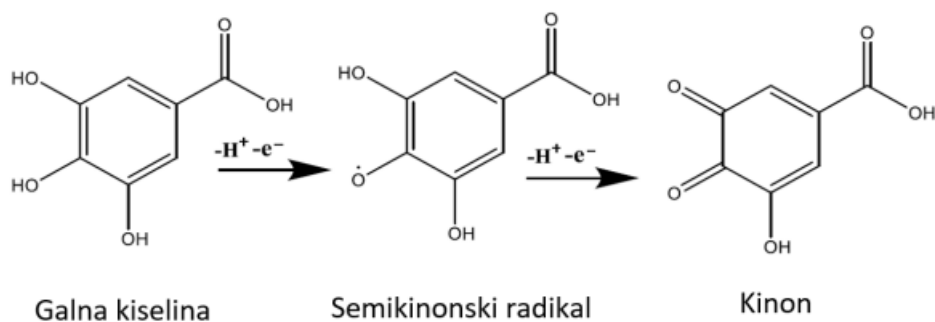
Na Slici 26 za modifikaciju uz dodatak Bi₂O₃ za pH3 pokazao je kako je mehanizam oksidacije i redukcije dodatkom Bi₂O₃ kompleksan i sastoji se od nekoliko stupnjeva, ovisno o pH elektrolita, dok produkti reakcija ostaju također „zarobljeni“ unutar nanocjevčica. Reakcije se i u desetom ciklusu odvijaju u samom filmu, što se može zaključiti iz vrijednosti vršnih struja i potencijalima, koji su relativno konstantni. Za sve vrijednosti pH redoks–reakcije se odvijaju unutar filma nanocjevčica. Sve moguće reakcije oksidacije i redukcije obzirom na pH mogu se pratiti pomoću Pourbaixovog dijagrama danog na Slici 27.



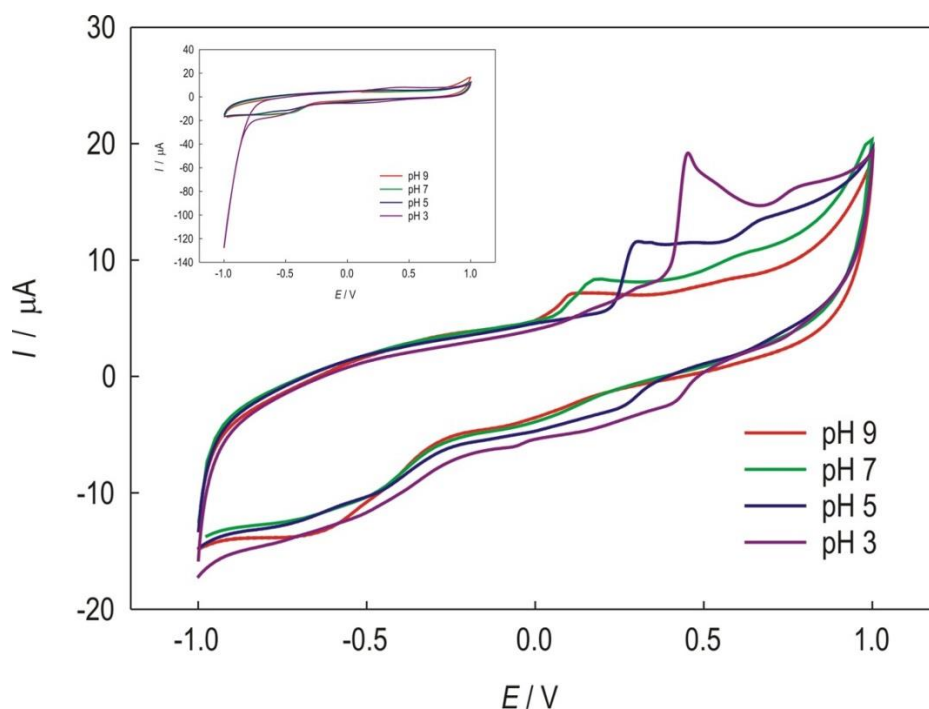
Slika 27. Pourbaixov dijagram (potencijal pH dijahgram) za bizmut.³¹

Na Slikama 29, 30 i 31 prikazano je elektrokemijsko ponašanje galne kiseline na svim prirednim film elektrodama u fosfatnom elektrolitu pri pH 3, 5, 7 i 9. Za sve cikličke voltamograme u otopinu je dodano 1×10^{-4} mol dm^{-3} galne kiseline.

Tri hidroksilne skupine, koje su direktno vezane nabenzenski prstengalne kiseline, sklone su oksidaciji. To rezultira nastankom vodikovog peroksida, kinona i semikinona, kao što je prikazano na Slici 28.



Slika28. Prikaz procesa oksidacije galne kiseline pri čemu nastaju semikinonski radikal i kinon.³²

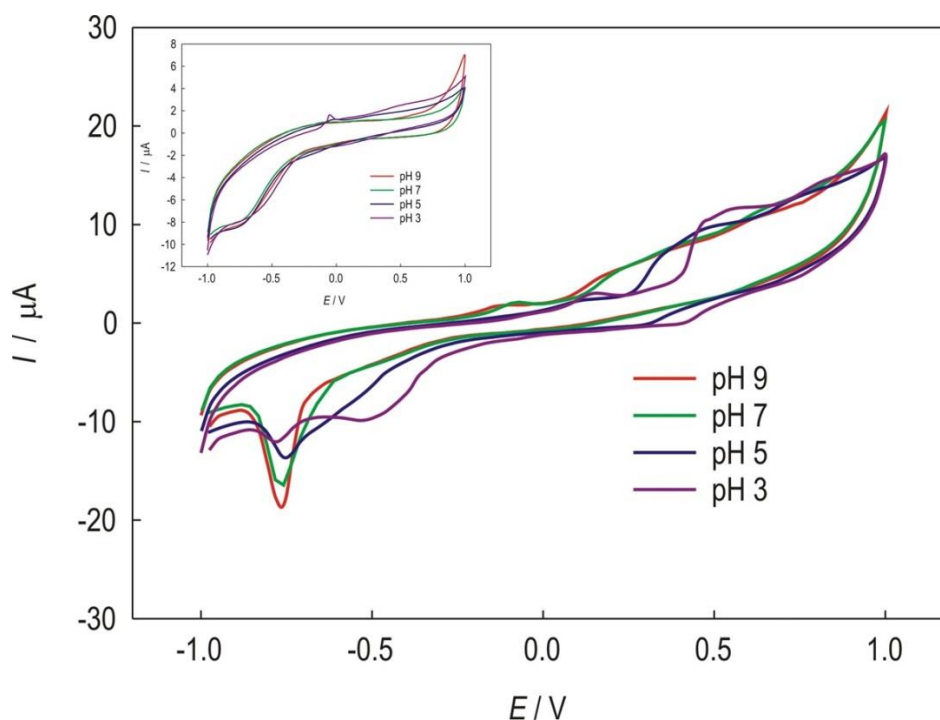


Slika 29. Ciklički voltamogrami GC/SWCNT pri različitom pH fosfatnog elektrolita uz brzinu promjene potencijala 25 mV/s uz dodatak galne kiseline, 1×10^{-4} mol dm^{-3} .
Isječak: GC/SWCNT bez analita.

GC/SWCNT elektroda pokazuje kako povećanje pH pomiče strujni vrh oksidacije galne kiseline u katodnom smjeru, redom 466 mV, 285 mV, 150 mV te 87 mV. Drugi stupanj oksidacije galne kiseline postaje vidljiv sa smanjenjem pH, za pH3 je na vrijednosti 756 mV te za pH5 na vrijednosti 645 mV.

Pri nižem pH može se uočiti pojava strujnog vrha koji bi se mogao pripisati redukciji galne kiseline pri potencijalu 426 mV za pH3 i 266 mV za pH5, ali u mnogo manjem intenzitetu u odnosu na oksidacijski strujni vrh, ukazujući na kvazireverzibilnu reakciju. Pri pH višem od 5 ne zamjećuje se reakcija redukcije galne kiseline, ukazujući na ireverzibilnu reakciju.

Strujni vrhovi oksidacije i redukcije galne kiseline najizraženiji su za pH3.

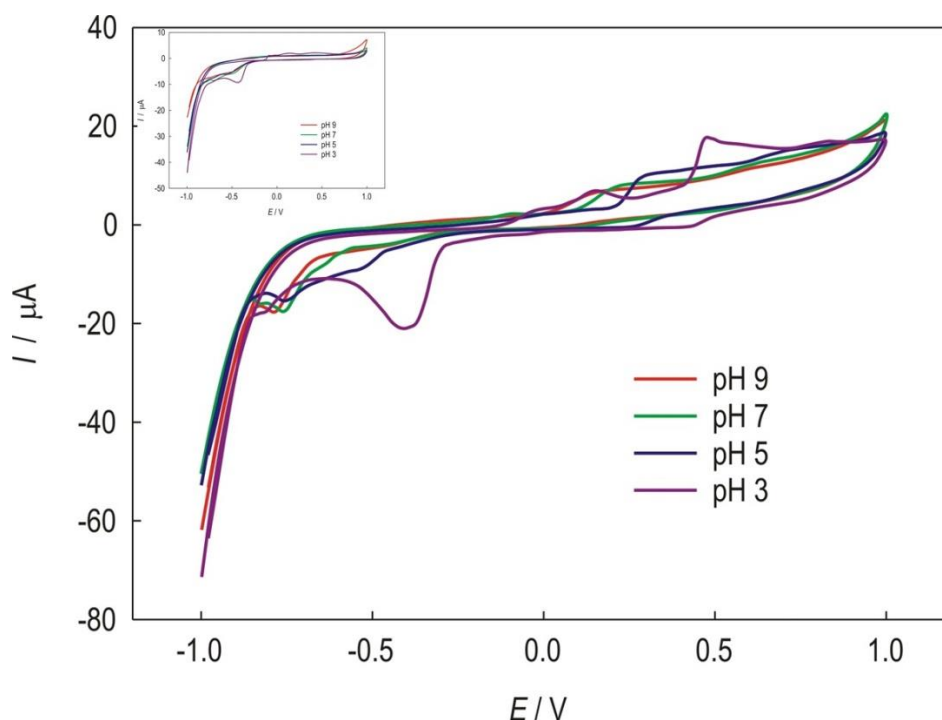


Slika 30. Ciklički voltamogrami GC/SWCNT/Bi pri različitom pH fosfatnog elektrolita uz brzinu promjene potencijala 25 mV/s uz dodatak galne kiseline, 1×10^{-4} mol dm⁻³.
Isječak: GC/SWCNT bez analita.

Kada je u filmu prisutan Bi može se uočiti cijeli niz reakcija koje na elektrodi bez galne kiseline nisu zamijećene. GC/SWCNT/Bi elektroda također pokazuje kako povećanje pH pomiče strujni vrh oksidacije galne kiseline u katodnom smjeru, redom 465 mV, 417 mV, 245 mV te 172 mV. Drugi stupanj oksidacije galne kiseline postaje vidljiv sa smanjenjem pH, za pH3 je na vrijednosti 831 mV te za pH5 na vrijednosti 746 mV. Pri nižem pH može se uočiti pojava strujnog vrha koji bi se mogao pripisati redukciji galne pri potencijalu 416 mV za pH3 i 315 mV za pH5, ali u mnogo manjem intenzitetu u odnosu na oksidacijski strujni vrh, ukazujući na kvazireverzibilnu reakciju. Pri pH višem od 5 ne zamjećuje se reakcija redukcije galne kiseline, ukazujući na ireverzibilnu reakciju.

Anodne struje su manje vrijednosti nego za elektrodu bez dodatka Bi, a strujni vrhovi loše definirani. Reakcije oksidacije su najizraženije pri pH3, gdje reakciju oksidacije prati kvazireverzibilna reakcija redukcije.

Svakako je važno ukazati na pojavu izraženih redukcijskih strujnih vrhova za sve vrijednosti pH na potencijalu približno -0,75 V. Ti strujni vrhovi su izvrsno definirani i najizraženiji pri pH9.



Slika 31. Ciklički voltamogrami GC/SWCNT/Bi₂O₃ pri različitim pH fosfatnog elektrolita uz brzinu promjene potencijala 25 mV/s uz dodatak galne kiseline, 1×10^{-4} mol dm⁻³. Isječak: GC/SWCNT bez analita.

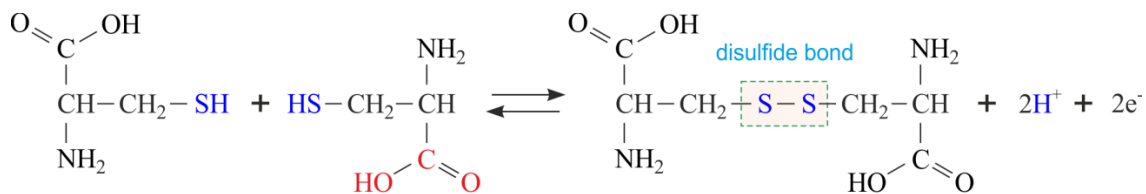
GC/SWCNT/Bi₂O₃ elektroda također pokazuje kako povećanje pH pomiče strujni vrh oksidacije galne kiseline u katodnom smjeru, redom 446 mV, 295 mV, 222 mV te 150 mV. Drugi stupanj oksidacije galne kiseline postaje vidljiv sa smanjenjem pH, za pH3 je na vrijednosti 808 mV te za pH5 na vrijednosti 709 mV. Pri nižem pH može se uočiti pojava strujnog vrha koji bi se mogao pripisati redukciji galne kiseline pri potencijalu 406 mV za pH3 i 245 mV za pH5, ali u mnogo manjem intenzitetu u odnosu na oksidacijski strujni vrh, ukazujući na kvazireverzibilnu reakciju. Pri pH višem od 5 ne zamjećuje se reakcija redukcije galne kiseline, ukazujući na ireverzibilnu reakciju.

Anodne struje su nešto veće vrijednosti nego za elektrodu bez dodatka Bi₂O₃, a strujni vrhovi za niže vrijednosti pH su dobro definirani. Reakcije oksidacije su najizraženije pri pH3 gdje reakciju oksidacije prati reakcija kvazireverzibilna redukcije.

Kao i kod elektrode s dodatkom Bi mogu se uočiti redukcijski strujni vrhovi za sve vrijednosti pH na potencijalu približno -800 mV. Ti strujni vrhovi su dobro definirani i svakako interesantni, za daljnje proučavanje.

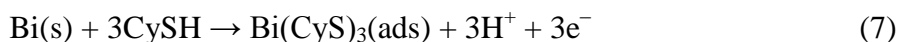
Na Slikama 32, 33 i 34 prikazano je elektrokemijsko ponašanje cisteina na svim priređenim film elektrodama u fosfatnom elektrolitu pri pH 3, 5, 7 i 9. Za sve cikličke voltamogramе u otopinu je dodano 1×10^{-4} mol dm⁻³ cisteina.

Oksidacijom tiolnih skupina cisteina (–SH) nastaje dimer, cistin, pri čemu nastaje disulfidna veza (–S–S–), čiji je nastanak prikazan sljedećom reakcijom (shema 1):

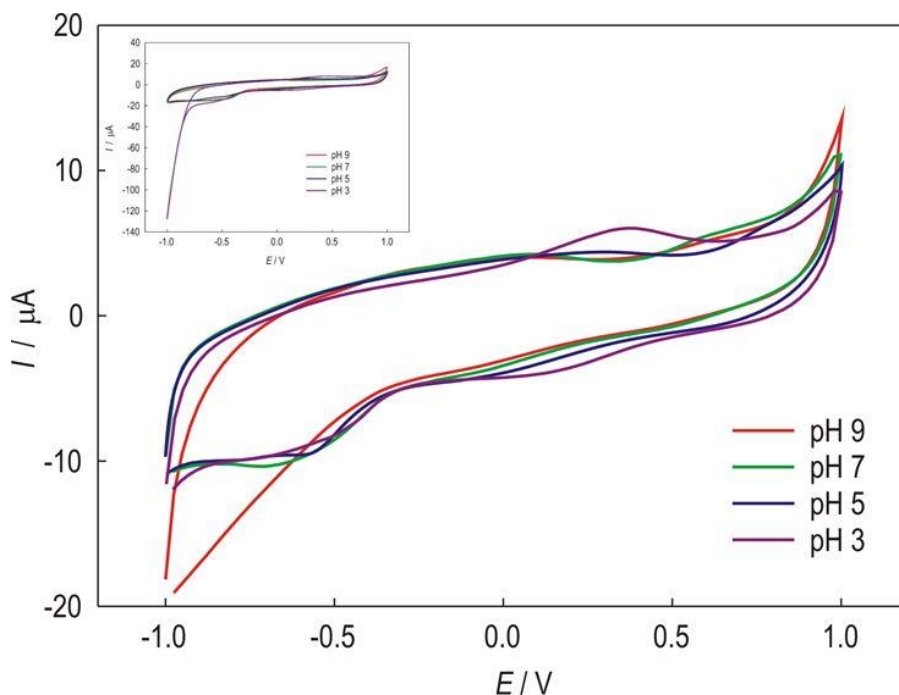
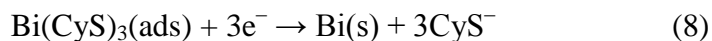


Shema 1 Reakcija oksidacije cisteina.³³

Poznato je kako bizmut u svom oksidiranom obliku pokazuje afinitet prema tiolnim spojevima, slično živi i bakru. Takve reakcije odvijaju se prema sljedećoj reakciji:³⁴

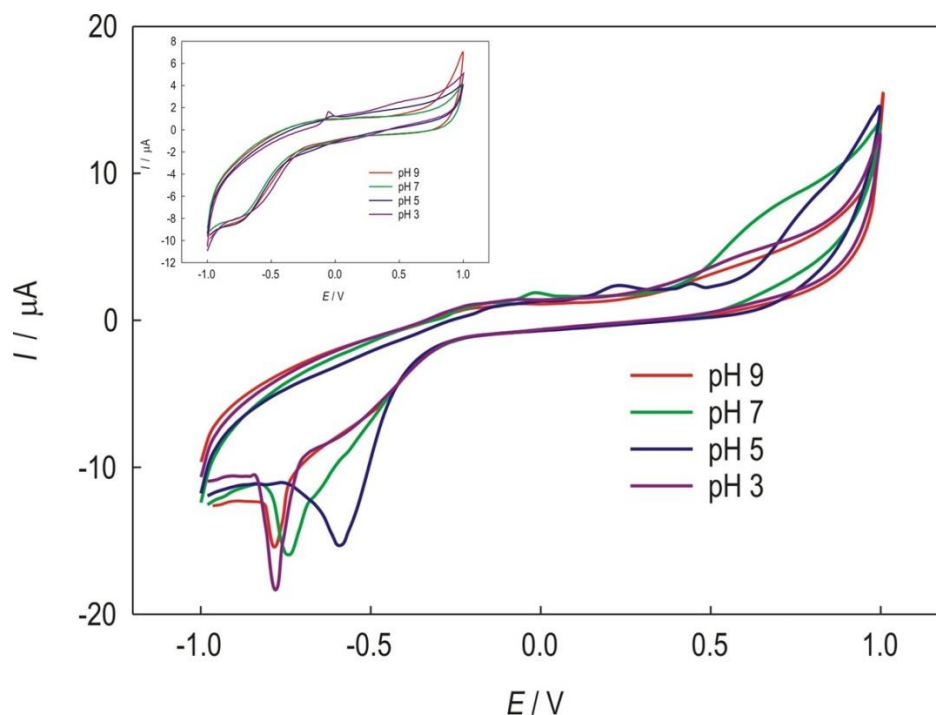


Formiranje površinskog kompleksa bizmuta s cisteinom može se iskoristiti za određivanje cisteina indirektnom metodom, putem elektrokemijske redukcije Bi(III) iz formiranog kompleksa:³⁴



Slika 32. Ciklički voltamogrami GC/SWCNT pri različitom pH fosfatnog elektrolita uz dodatak cisteina, 1×10^{-4} mol dm^{-3} . Isječak: GC/SWCNT bez analita.

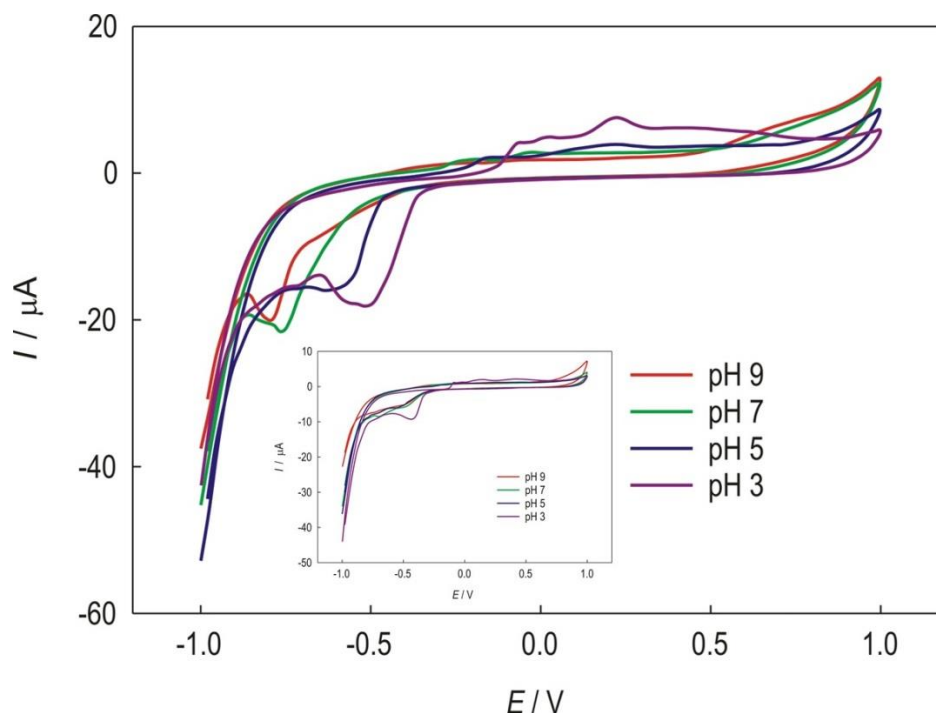
Elektrokemijsko ponašanje cisteina na film elektrodi bez dodatka prikazano je na Slici 32. Može se uočiti oksidacijski strujni vrh pri pH3 i pri potencijalu 365 mV, koji se može pripisati upravo oksidaciji cisteina. S povećanjem pH vrijednosti uočava se također promjena u izgledu cikličkog voltamograma u vidu porasta struje pri potencijalu približno 600 mV, što također sugerira reakciju oksidacije cisteina i pri višim pH vrijednostima.



Slika 33. Ciklički voltamogrami GC/SWCNT/Bi pri različitom pH fosfatnog elektrolita uz brzinu promjene potencijala 25 mV/s uz dodatak cisteina, 1×10^{-4} mol dm^{-3} . Isječak: GC/SWCNT bez analita.

Elektrokemijsko ponašanje cisteina na film elektrodi s dodatkom bizmuta prikazano je na Slici 33. Dobiveni rezultati pokazuju kako je otapanje bizmuta olakšano u prisutnosti cisteina, stvaranjem bizmutova cisteinata na površini elektrode, odnosno unutar filma. Bez dodanog cisteina oksidacija bizmuta bila je uočena samo pri pH3, te slabo pri pH5. Formiranje bizmutova cisteinata može se uočiti na potencijalu približno – 200 mV za sve vrijednosti pH. Ta promjena na cikličkom voltamogramu nije definirana strujnim vrhom, već izvjesnim porastom struje, nakon čega slijede u anodnom smjeru reakcije oksidacije elektrodnog materijala ili adsorbiranog cisteina. Pri pH5 i pH7 reakcije oksidacije su izraženije u odnosu na pH3 i pH9. Interesantan je redukcijski strujni vrh u katodnoj grani koji pokazuje intenzivnu redukciju bizmuta u prisutnosti

cisteina. Prema literaturi, možemo pretpostaviti kako je upravo ta struja redukcije bizmuta proporcionalna koncentraciji cisteina. Za razliku od metoda koje se temelje na oksidaciji cisteina na modificiranim ugljičnim elektrodama, koje su uglavnom istražene, metode koje se temelje na redukciji Bi–cistein kompleksa slabo su proučavane.



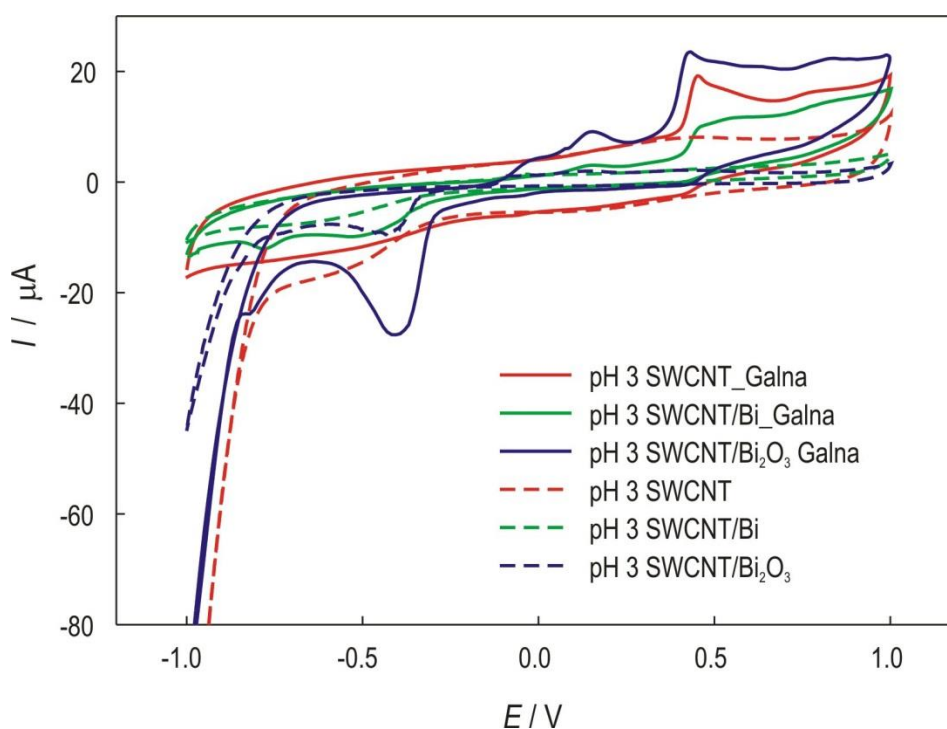
Slika 34. Ciklički voltamogrami GC/SWCNT/Bi₂O₃ pri različitom pH fosfatnog elektrolita uz brzinu promjene potencijala 25 mV/s uz dodatak cisteina, 1×10^{-4} mol dm⁻³. Isječak: GC/SWCNT bez analita.

Na Slici 34 prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi modificiranoj uz dodatak Bi₂O₃ koji pokazuju jasniji oksidacijski strujni vrh na potencijalu 0,260 V pri pH3 i strujni vrh nešto manje vrijednosti pri pH5. Za vrijednosti pH7 i pH9 mogu se uočiti samo manje promjene u vrijednosti struje pri potencijalu -200 mV, što bi se moglo opisati također adsorpcijom cisteina na prisutnu Bi(III) vrstu unutar filma. Katodna grana cikličkog voltamograma pokazuje izražene reakcije redukcije, koje se pripisuju redukciji bizmuta. Te reakcije su prisutne za pH3 i kod elektrolita bez dodatka cisteina, ali nešto manje vršne struje. Kada je u elektrolitu prisutan cistein na svim višim vrijednostima pH strujni vrh redukcije bizmuta je dobro definiran i viših vršnih vrijednosti struja.

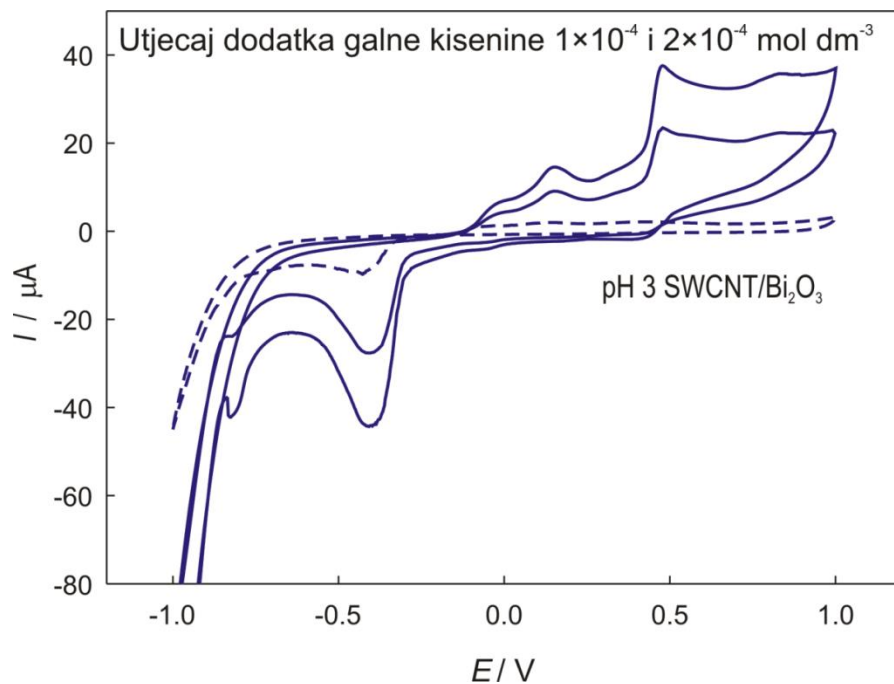
Nakon što smo usporedili sve dobivene rezultate zaključak je bio kako najveći afinitet svih modifikacija prema odabranim analitima se može uočiti pri pH3. Na Slikama 35, 36, 37, 38, i 39 prikazane su usporedbe svih film elektroda prema odabranim analitima.

Najbolji odziv prema galnoj kiselini (Slika 35) pokazuje elektroda modificirana sa SWCNT uz dodatak Bi_2O_3 . Pomak potencijala oksidacije u katodnom smjeru za približno 20 mV sugerira i katalitičko djelovanje ove modifikacije. Objedinjujući svojstva ugljikovih nanocjevčica i Bi_2O_3 postignuta je veća osjetljivost naspram galne kiseline.

Povećanje koncentracije galne kiseline (Slika 36) prati porast vršnih struja za sve promatrane potencijale. Ovakva modifikacija može se uspješno koristiti za određivanje koncentracije galne kiseline uz optimiranje eksperimentalnih uvjeta.



Slika 35. Usporedba svih pripremljenih elektroda prema galnoj kiselini bez i uz dodatak galne kiseline, $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

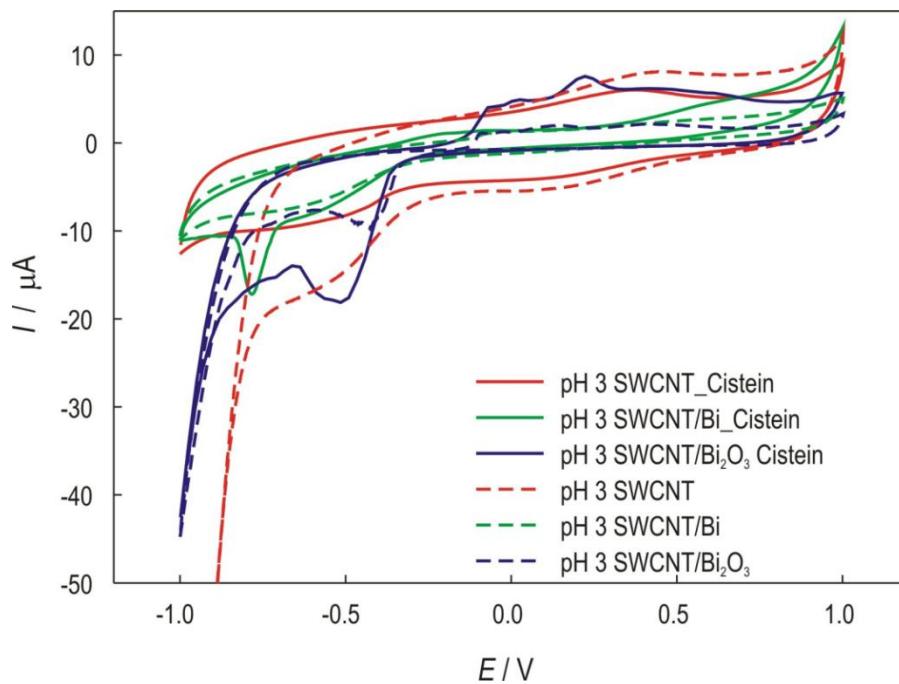


Slika 36. Ciklički voltamogrami GC/SWCNT/Bi₂O₃ pri pH3 uz brzinu promjene potencijala 25 mV/s bez i uz dodatak galne kiseline, 1×10^{-4} mol dm⁻³ i 2×10^{-4} mol dm⁻³.

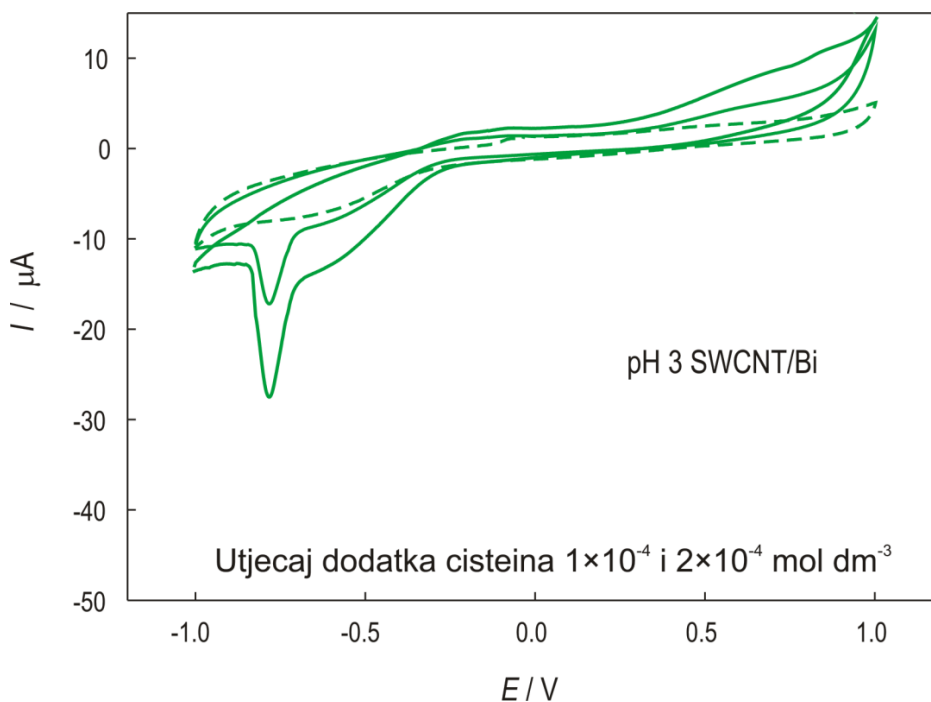
Najbolji odziv prema cisteinu (Slika 37) pokazuje elektroda modificirana sa SWCNT uz dodatak Bi₂O₃. Pojava višestrukih anodnih reakcija i znatan pomak potencijala oksidacije sugerira i katalitičko djelovanje ove modifikacije. Objedinjujući svojstva ugljikovih nanocjevčica i Bi₂O₃ postignuta je veća osjetljivost naspram cisteina.

Elektroda modificirana dodatkom Bi omogućava određivanje cisteina indirektno putem struje reduciranog bizmuta iz kompleksa Bi–cistein, što se može vidjeti na Slici 38. Porastom koncentracije cisteina raste vršna struja za reakciju redukcije bizmuta, pri potencijalu 755 mV. Strujni vrhovi su veoma dobro definirani, a razlike vršnih struja potječu isključivo od prisutnog cisteina unutar filma.

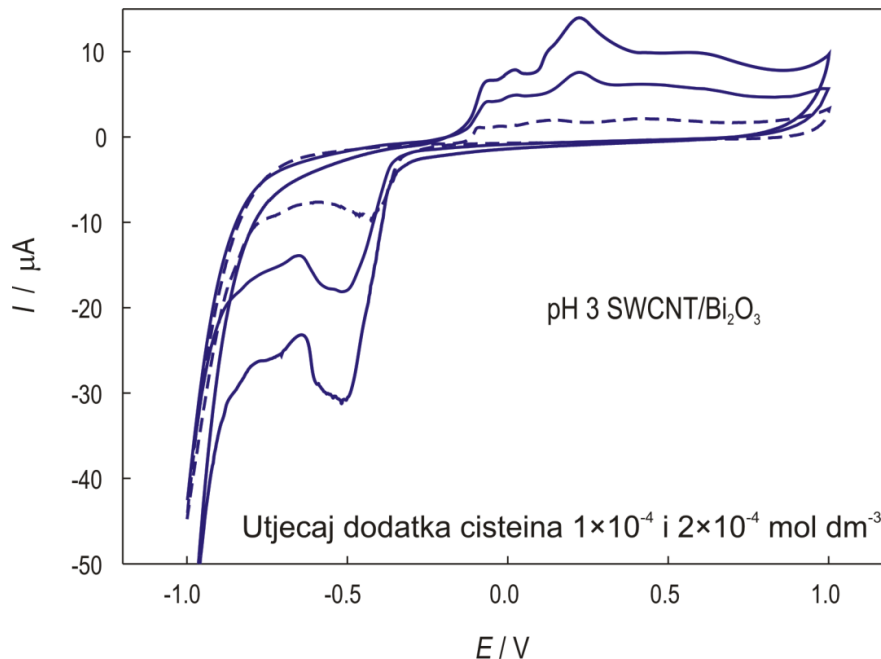
Povećanje koncentracije cisteina (Slika 39) prati porast vršnih struja za sve promatrane potencijale. Određivanje cisteina moguće je direktno preko reakcije oksidacije cisteina, ali i indirektno putem struje reduciranog bizmuta iz kompleksa Bi–cistein. Redukcija bizmuta znatno je pospješena uz cistein prisutan u otopini. Ovakva modifikacija može se uspješno koristiti za određivanje koncentracije cisteina uz optimiranje eksperimentalnih uvjeta.



Slika 37. Usporedba svih pripremljenih elektroda prema cisteinu bez i uz dodatak cisteina, $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.



Slika 38. Ciklički voltamogrami GC/SWCNT/Bi pri pH3 uz brzinu promjene potencijala 25 mV/s bez i uz dodatak cisteina, $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.



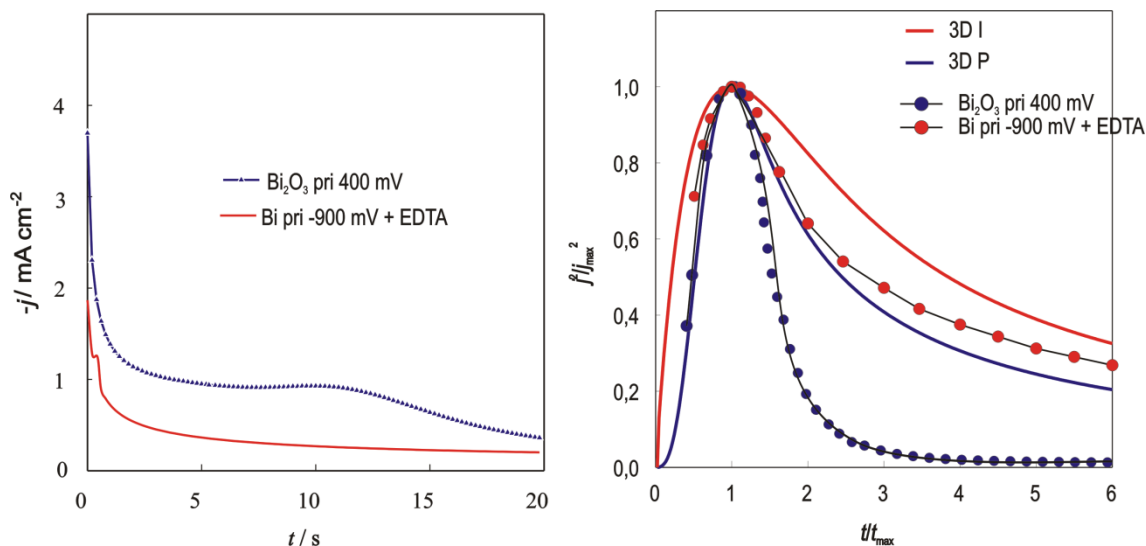
Slika 39. Ciklički voltamogrami GC/SWCNT/Bi₂O₃ pri pH3 uz brzinu promjene potencijala 25 mV/s bez i uz dodatak cisteina, 1×10^{-4} mol dm⁻³ i 2×10^{-4} mol dm⁻³.

U nastavku ovog rada dodatno je kronoamperometrijski modificirana GC elektroda bizmutom i bizmutovim(III) oksidom. Kronoamperometrija je provedena potenciostatski u troelektrodnoj ćeliji na GC elektrodi promjera 2 mm, koja je mehanički i kemijski priređena kako je opisano u eksperimentalnom dijelu ovog rada.

Bizmut je elektrodeponiran iz acetatnog pufera pri pH4,5 s dodatkom EDTA kao kompleksirajućeg reagensa na potencijalu -900 mV u trajanju od 600 s, što je poznato iz literature kao optimalni potencijal depozicije bizmuta. U acetatni pufer je dodano 1×10^{-3} mol dm⁻³ Bi(NO₃)₃ i ista koncentracija EDTA.

Bi₂O₃ deponiran je kronoamperometrijski iz 0,1 mol dm⁻³ otopine NaOH pri potencijalu 400 mV uz koncentraciju Bi(NO₃)₃ 1×10^{-3} mol dm⁻³.

Snimljeni potenciostatski tranzijenti bizmuta i bizmutova(III) oksida i njihovi normalizirani prikazi slijede na slici Slici 40.

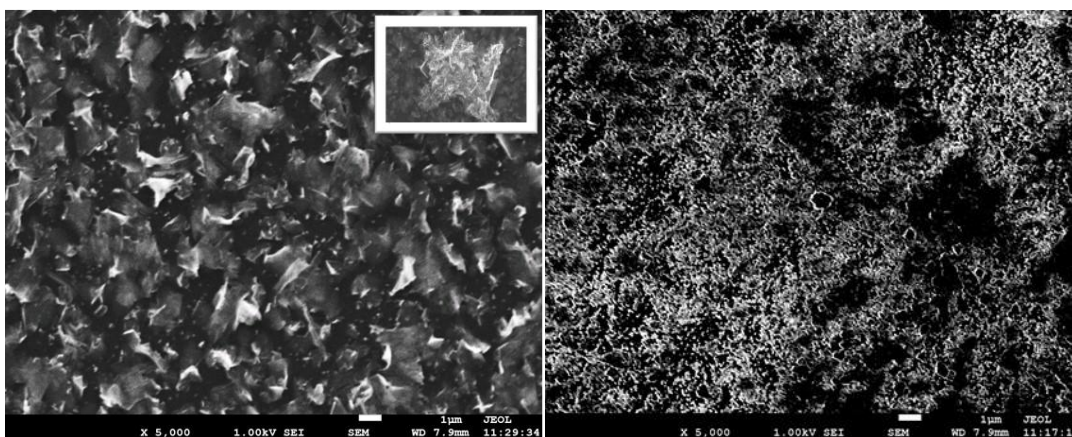


Slika 40. Potenciostatski tranzijenti i normalizirani tranzijenti za bizmut i bizmutov(III) oksid film elektrodu.

Usporedbom s teorijskim krivuljama izveden je zaključak kako model nukleacije i raste za bizmut prati *Scharifker–Hills* modelza progresivnu nukleaciju i 3D rast. Nukleacija i rast za Bi_2O_3 prati isti model samo za kratka vremena. Iz strujnih vrhova određen je i broj nukleusa koji za Bi iznosi 847255 a za Bi_2O_3 257271 po jedinici površine.

2.1.2. Karakterizacija površine pripremljene Bi film elektrode i Bi_2O_3 film elektrode i pretražnim elektronskim mikroskopom – SEM analiza

Priređeni filmovi su snimljeni pretražnim elektronskim mikroskopom, te su na Slici 41 prikazani dobivene SEM snimke.



Slika 41. SEM snimke Bi film elektrode i Bi_2O_3 film elektrode.

Iz SEM slika prikazanih na Slici 41, može se uočiti kako Bi nanostrukture nalik laticama cvjetova pokazuju očiglednu neplanarnu i složenu površinsku morfologiju. Sadrže različite, uglavnom izolirane i nepravilne morfološke niskodimenzionalne forme, uglavnom nasumično deponiranih latica dimenzija, odnosno debljine na razini desetaka nanometara. Također pregledom cijele površine uočena je i pojava dendrita većeg promjera ($\sim 10 \mu\text{m}$), koji sugeriraju višestruke procese nukleacije tijekom elektrodepozicije bizmuta iz otopine koja sadrži EDTA. Može se reći kako je dobiven uniforman film, dobrih morfoloških karakteristika. Zahvaljujući jedinstvenim prednostima ovakve morfologije (*flower-like*) i visokoj gustoći aktivnih mjesta, Bi film elektroda može biti dobar novi kandidat za sljedeću generaciju inteligentnih materijala za elektroanalitičke svrhe.

Slika 41 desno predstavlja pregled tankog filma Bi_2O_3 i pokazuje prilično jednoliku distribuciju bizmutovog(III) oksida deponiranog na GC elektrodi. Postoji homogena morfologija, ali s pukotinama između nakupina materijala. Daljnja istraživanja pokazala su kako su adhezijska svojstva ovako priređenog filma vrlo loša. Ispitivanje svojstava elektrodeponiranog Bi_2O_3 bez vezivnog materijala nije bilo moguće.

EDS analiza za obje modifikacije potvrđuje ciljane elemente na površini. Prema očitanim EDS dijagramima na maseni udio Bi na BiF elektrodi je 99,90%, dok je ostatak 0,1 udio ugljika. Ovaj rezultat govori u prilog dobre prekrivenosti površine. U slučaju filma Bi_2O_3 udio ugljika je 27%, što ukazuje na veći broj pukotinama na formiranom filmu.

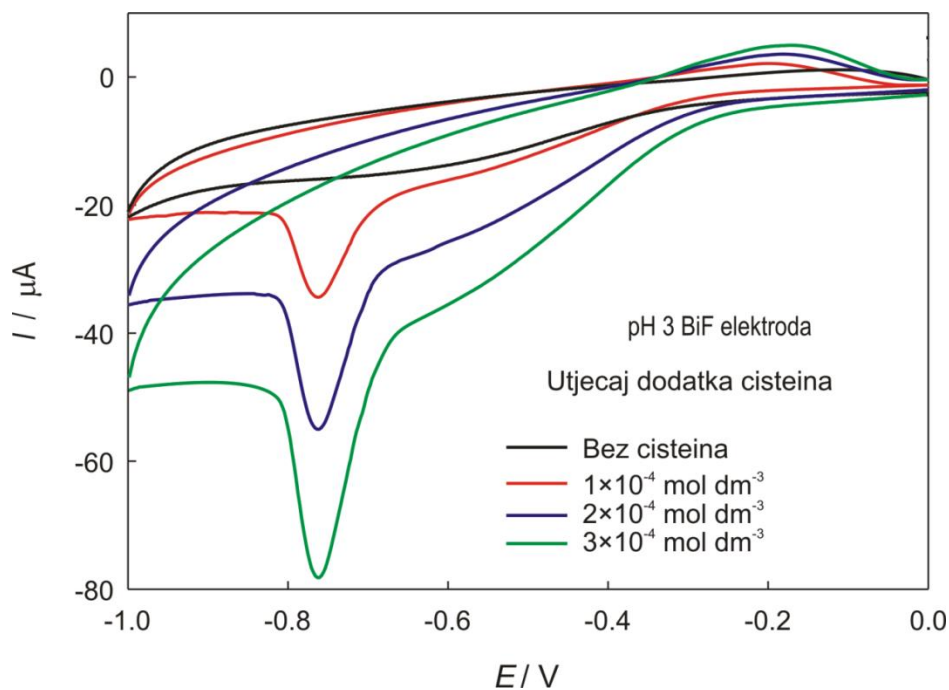
U nastavku promatrano je ponašanje priređene BiF elektrode u fosfatnom elektrolitu uz dodatak cisteina samo za vrijednost pH3. Prethodna saznanja pokazala su kako najbolji odziv prema cisteinu ima upravo modifikacija s bizmutom.

Obzirom kako je elektroda izrađena od čistog bizmuta bilo je potrebno spriječiti masovno otapanje bizmuta, te je anodna granica primjene BiF elektrode određena na 0,0 V. Snimljeni su ciklički voltamogrami u području potencijala od 0 V do $-1,0 \text{ V}$ s brzinom promjene potencijala 25 mV s^{-1} .

Ciklički voltamogrami na BiF elektrodi u fosfatnom elektrolitu pri pH3 u odsutnosti i prisutnosti različitih koncentracija cisteina, prikazani su na slici 42. Kao što se vidi, sukcesivnim dodavanjem cisteina povećava se anodna struja pri potencijalu približno -150 mV , koja u ovom području potencijala vjerojatno predstavlja stvaranje površinskog filma bizmutova(III) cisteinata, prema ranije spomenutoj jednadžbi. S

porastom koncentracije cisteina može se uočiti porast vršne struje na tom potencijalu. Posljedično, može se primijetiti izrazito dobro definiran katodni vrh redukcije $\text{Bi}(\text{Cys})_3$ do elementarnog bizmuta pri potencijalu -750 mV .

Usporedbom dobivenih rezultata za BiF elektrodu i GC/SWCNT/Bi možemo zaključiti kako elektrodeponirani bizmut uz dodatak EDTA kao kompleksirajućeg reagensa pokazuje najbolji odziv prema cisteinu uz date eksperimentalne uvjete.



Slika 42. Ciklički voltamogrami BiF elektrode pri pH3 uz brzinu promjene potencijala 25 mV/s bez i uz dodatak cisteina, $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ i $3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

4. ZAKLJUČAK

Elektrode od staklastog ugljika modificirane su s jednozidnim ugljikovim nanocjevčicama, bez i uz dodatak bizmuta i bizmutova(III) oksida.

Nakon provedenih mjerenja rezimiranjem dobivenih rezultata izvedeni su zaključci o ponašanju svih priređenih elektroda. Uočena je znatna ovisnost elektrokemijskog ponašanja galne kiseline i cisteina na modificiranim elektrodama u ovisnosti o pH elektrolita puferu u kojima su mjerenja provedena.

1. Površinski aktivne ugljikove nanocjevčice olakšavaju adsorpciju i akumulaciju galne kiseline i cisteina i uvelike pojačavaju njezin oksidacijski signal.
2. Dodatak Bi_2O_3 ugljikovim nanocjevčicama dodatno poboljšava prijenos elektrona za reakcije oksidacije galne kiseline i cisteina.
3. Kao najoptimalniji sustav za određivanje galne kiseline na osnovu analize, prometnule su se elektrode modificirane ugljikovim nanocjevčicama pri pH3 uz dodatak Bi_2O_3 .
4. Kao najoptimalniji sustav za određivanje cisteina, prometnule su se elektrode modificirane uz dodatak Bi. Elektrokemijska studija potvrdila je kako je oksidacija bizmuta olakšana u prisutnosti cisteina uz istovremenu nastanak bizmutova cisteinata na površini elektrode.

Usporedbom s klasičnim GC elektrodama ovakve modifikacije značajno poboljšavaju signal analita. Proces modifikacije poboljšao je redoks kinetiku galne kiseline i cisteina, što je prikazano povećanim vršnim strujama. Rezultati ovog završnog rada mogu znatno doprinijeti razvoju nove metode za određivanje galne kiseline kao jednog od najvažnijih polifenola, što je ujedno i korak naprijed u razvoju voltometrijskih metoda za određivanje antioksidacijske aktivnosti različitih spojeva. S druge strane dat je i doprinos u razvoju metoda određivanja tiolnih spojeva, jer mogu pomoći u prevladavanju interferencija i povećanju osjetljivosti za primjenu u realnim uzorcima.

5. POPIS KRATICA I SIMBOLA

GC – glassycarbon – staklasti ugljik

BiF – bizmut film

SWCNT – Single walled carbon nanotubes – jednozidneugljikove nanocjevčice

MWCNT – Multi walled carbon nanotubes – višezidneugljikove nanocjevčice

SEM – scanning electron microscopy – pretražnaelektronskamikroskopija

EDS – energy dispersive X–ray spectroscopy – spektroskopijaenergetskedisperzije

6. LITERATURA

1. K. Gong, Y. Yan, M. Zhang, L. Su, S. Xiong, L. Mao, Electrochemistry and Electroanalytical Applications of Carbon Nanotubes: A Review, *Anal. Sci.* **21** (2005) 1383-1393. DOI: 10.2116/analsci.21.1383
2. URL:https://tuball.com/pages/single-walled-carbon-nanotubes?gclid=CjwKCAjw2bmLBhBREiwAZ6ugo4ZATWdOvvE2MHA M3A-NXAnHVftjStuQBE5m6CBXYaERhnaYphMxphoCZuUQAvD_BwE(29.8.2023.)
3. B.A. Fowler, M.J.Sexton. Bismuth In Nordber Gunnar (ed.). Handbook on the toxicology of metals. Academic Press. (2007)pp. 433. ISBN 978-0-12-369413-3.
4. K.F. Ojebuoboh. Bismuth—Production, properties, and applications. *JOM.***44** (1992) 46–49.<https://doi.org/10.1007/BF03222821>
5. URL:<https://m.media-amazon.com/images/I/71aC1Ny9LtL.jpg> (29.8.2023.)
6. URL:<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/bi/spojevi.html> (29.8.2023.)
7. URL:<https://ae01.alicdn.com/kf/Hf997e0d818494aef83f613ac8316f3294/Bi2O3-High-Purity-Powder-99-9-Bismuth-Oxide-for-R-D-Ultrafine-Nano-Powders-About-1.jpg> (29.8.2023.)
8. URL:<https://www.twi-global.com/what-we-do/services-and-support/failure-analysis-and-repair/microscopy/scanning-electron-microscopy-sem-analysis-and-imaging> (29.8.2023.)
9. URL:<https://rtilab.com/techniques/sem-eds-analysis/> (2.9.2023.)
10. URL:<https://www.cet-science.com/wp-content/uploads/2016/08/SEM1.jpg> (29.8.2023.)
11. URL:https://media.springernature.com/lw685/springer-static/image/chp%3A10.1007%2F978-3-319-92955-2_4/MediaObjects/428575_1_En_4_Fig2_HTML.png (2.9.2023.)
12. URL:<https://www.sentek.co.uk/an-introduction-to-voltammetry/> (2.9.2023.)
13. URL:https://mycourses.aalto.fi/pluginfile.php/1659406/mod_book/chapter/6804/Fig4.6.png (7.9.2023.)
14. URL:<https://link.springer.com/article/10.1007/s40828-015-0016-y> (7.9.2023.)

15. URL:<https://www.basinc.com/assets/img/products/ec/voltelec.jpg> (7.9.2023.)
16. URL:<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jchemed.7b00361> (9.9.2023.)
17. URL:<https://www.researchgate.net/profile/Junqiao-Lee/publication/301647753/figure/fig2/AS:652228448768002@1532514788336/A-comparison-of-cyclic-voltammetric-wave-shapes-for-reversible-quasireversible-and.png> (9.9.2023.)
18. URL:<https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/chronoamperometry> (14.9.2023.)
19. *I. Piljac. Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Mediaprint, Zagreb, **2010**.
20. *I. Švancara, C. Prior, S. B. Hočevar, J. Wang*, A Decade with Bismuth Based Electrodes in Electroanalysis, *Electroanalysis*, **22** (2010) 1405–1420. <https://doi.org/10.1002/elan.200970017>
21. *I. Švancara, K. Vytřas*. Electroanalysis with Bismuth Electrodes: State of the Art and Future Prospects. **100**(2006) 90-113.
22. *J. Wang, J. Lu, Ü.A. Kirgöz, S.B. Hocevar, B.Ogorevc*. Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes, *Anal.Chim. Acta*, **434**(2001) 29–34. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)00818-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)00818-2).
23. *N.Vladislavić, M.Buzuk, M.Buljac, S. Kožuh, M. Bralić, S. Brinić*. Sensitive Electrochemical Determination of Folic Acid Using ex-situ Prepared Bismuth Film Electrodes. *Croatica Chem. Acta*, **90**(2017) 231–239. <https://doi.org/10.5562/cca3162>
24. *N. Vladislavić, M. Buzuk, S. Brinić*. Morphological characterization of ex situ prepared bismuth film electrodes and their application in electroanalytical determination of the biomolecules. *J. Solid State Electrochem* **20** (2016) 2241–2250. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3234-3>
25. *A.J. Naylor, E. Koukharenko, I.S. Nandhakumar, N.M. White*. Surfactant-mediated electrodeposition of bismuth telluride films and its effect on microstructural properties. *Langmuir*. **5** (2012) 8296–9. doi: 10.1021/la301367m
26. *H. Sopha, S.B. Hocevar, B.Pihlar, B. Ogorevc*. Bismuth film electrode for stripping voltammetric measurement of sildenafil citrate. *Electrochim Acta*, **60** (2012) 274-277. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.049>

27. E.W. Bohannon, C.C. Jaynes, M.G. Shumsky, J.K. Barton, J.A. Switzer. Low-temperature electrodeposition of the high-temperature cubic polymorph of bismuth(III) oxide. *Solid State Ionics*. **131** (2000) 97-107. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00625-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00625-1)
28. A.T. Chipeture, D. Apath, M. Moyo. et al. Multiwalled carbon nanotubes decorated with bismuth(III) oxide for electrochemical detection of antipyretic and analgesic drug paracetamol in biological samples. *J. Anal. Sci. Technol.* **10** (2019) 22. <https://doi.org/10.1186/s40543-019-0181-5>
29. S. Đurđića, V. Vukojević, F. Vlahović, M. Ognjanović, L. Švorc, K. Kalcher, J. Mutić, D.M. Stanković. Application of bismuth (III) oxide decorated graphene nanoribbons for enzymatic glucose biosensing. *J. Electroanal. Chem.* **850** (2019) 113400. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113400>
30. W. Zuo, W. Zhu, D. Zhao, Y. Sun, Y. Li, J. Liu, X. Wen, D. Loud. Bismuth oxide: a versatile high-capacity electrode material for rechargeable aqueous metal-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **9** (2016) 2881-2891. doi: 10.1039/C6EE01871H
31. M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C*, Gauthier-Villars & Cie – Paris (1963)
32. R. Gordon, C.O. Chikere. Electrochemical determination of gallic acid in food matrices using novel materials, University, Aberdeen, 2020. (doktorska dizertacija)
33. URL: <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=cistein> (17.9.2023.)
34. N. Vladislavić, *Razvoj bizmutovih Film-elektroda za određivanje organskih tvari u vodenom mediju*, FKIT, Zagreb, 2014, doktorska disertacija