

Elektrokemijsko ponašanje kofeinske kiseline na ugljikovim nanomaterijalima: prilog optimizaciji elektroanalitičkih metoda određivanja prirodnih reducensa

Boban, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:719106>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE KOFEINSKE KISELINE NA
UGLJIKOVIM NANOMATERIJALIMA: PRILOG OPTIMIZACIJI
ELEKTROANALITIČKIH METODA ODREĐIVANJA PRIRODNIH
REDUCENSA**

DIPLOMSKI RAD

ANA BOBAN

Matični broj: 100

Split, listopad 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE

Smjer: Organska kemija i biokemija

ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE KOFEINSKE KISELINE NA
UGLJIKOVIM NANOMATERIJALIMA: PRILOG OPTIMIZACIJI
ELEKTROANALITIČKIH METODA ODREĐIVANJA PRIRODNIH
REDUCENSA

DIPLOMSKI RAD

ANA BOBAN

Matični broj: 100

Split, listopad 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMISTRY
ORGANIC CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY

**ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF CAFFEIC ACID ON
CARBON NANOMATERIALS: A CONTRIBUTION TO THE
OPTIMIZATION OF ELECTROANALYTICAL METHODS FOR
DETERMINATION OF NATURAL REDUCERS**

DIPLOMA THESIS

ANA BOBAN

Parent number: 100

Split, October 2020

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski sveučilišni studij kemije, smjer: Organska kemija i biokemija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk

Pomoć pri izradi: doc. dr. sc. Radovan Metelka

ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE KOFEINSKE KISELINE NA UGLJIKOVIM NANOMATERIJALIMA: PRILOG OPTIMIZACIJI ELEKTROANALITIČKIH METODA ODREĐIVANJA PRIRODNIH REDUCENSA

Ana Boban, 100

Sažetak: U ovom radu su predstavljene rezultati istraživanja ponašanja kofeinske kiseline na različito modificiranim elektrodama od staklastog ugljika. Elektrokemijska ispitivanja su vršena u tri različite puferne otopine (acetatnom, otopini model vina, Britton-Robinson puferu) te pri različitim pH vrijednostima (2,6 – 3,6 u Britton-Robinson puferu). Uočena je znatna ovisnost elektrokemijskog ponašanja kofeinske kiseline na modificiranim elektrodama u ovisnosti o puferu u kojima su mjerenja vršena. Kao najpogodniji pufer pokazao se Britton-Robinson pufer, dok su značajna kinetička ograničenja zabilježena u acetatnom pufer. Ove pojave su pripisane Frumkinovom efektu, koji je posebno naglašen na elektrodama modificiranim s ugljikovim nanocijevčicama. Nadalje, kinetička ograničenja vezana za prijenos elektrona kroz heterogenu granicu faza ispitivana su u širokom području brzina posmika. Na osnovu analize izračunati su koeficijenti prijelaza (α), kao i konstante brzine prijenosa elektrona za sve modificirane elektrode i u svim puferima. Povišenjem pH vrijednosti dolazi do pomaka potencijala strujnih pikova, ali i do smanjenja osjetljivosti. Ove pojave objašnjene su u kontekstu predloženih mehanizama oksidacije/redukcije kofeinske kiseline. Kao najoptimalniji sustav za određivanje kofeinske kiseline, na osnovu analize, isprofilirale su se elektrode modificirane ugljikovim nanocijevčicama u Britton-Robinson puferu, pri pH 3,6. Rezultati ovog diplomskog rada, zajedno s rezultatima dobivenim s drugim polifenolima na istim elektrodama mogu pomoći u prevladavanju interferencija, povećanju osjetljivosti i razvoju nove metode za određivanje polifenola u realnim uzorcima.

Ključne riječi: prirodni reducensi (antioksidansi), polifenoli, kofeinska kiselina, ciklička voltometrija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, ugljikovi nanomaterijali, elektroanalitika

Rad sadrži: 94 stranica, 55 slika, 5 tablica, 65 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. doc. dr. sc. Nives Vladislavić - predsjednik
2. doc. dr. sc. Maša Buljac - član
3. izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk - član-mentor

Datum obrane: 28. listopad 2020.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate study of Chemistry, Organic Chemistry and Biochemistry

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

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

Mentor: Marijo Buzuk - PhD, associate prof.

Technical assistance: Radovan Metelka - PhD, assistant prof.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF CAFFEIC ACID ON CARBON NANOMATERIALS: A CONTRIBUTION TO THE OPTIMIZATION OF ELECTROANALYTICAL METHODS FOR DETERMINATION OF NATURAL REDUCERS

Ana Boban, 100

Abstract: This graduate thesis presents the results of research on the behavior of caffeic acid on variously modified glassy carbon electrodes. Electrochemical tests were performed in three different buffer solutions (acetate, wine model solution, Britton-Robinson buffer) at different pH values (2,6 – 3,6 in Britton-Robinson buffer). A significant dependence of the electrochemical behavior of caffeic acid on the modified electrodes was observed depending on the buffer in which the measurements were performed. Britton-Robinson buffer proved to be the most suitable buffer, while significant kinetic limitations were noted in acetate buffer. These phenomena are attributed to the Frumkin effect, which is particularly pronounced on electrodes modified with carbon nanotubes. Furthermore, the kinetic constraints related to electron transfer across the heterogeneous phase boundary were investigated over a wide range of scan rates. Based on the analyses, the transition coefficients (α), and constant electron transfer rates for all modified electrodes in all buffers were calculated. Increasing the pH value shifts the potential of current peaks, but also reduces the sensitivity. These phenomena are explained in the context of the proposed mechanisms of oxidation / reduction of caffeic acid. Based on analyses, the most optimal system for the determination of caffeic acids are modified electrodes with carbon nanotubes in Britton-Robinson buffer, at pH 3,6. The results of this thesis, together with the results obtained with other polyphenols on the same electrodes can help to overcome interference, increase sensitivity and develop new methods for the determination of polyphenols in real samples.

Keywords: natural reducers (antioxidants), polyphenols, caffeic acid, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, carbon nanomaterial, electroanalytics

Thesis contains: 94 pages, 55 figures, 5 tables, 65 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Nives Vladislavić, PhD, assistant prof.
2. Maša Buljac, PhD, assistant prof.
3. Marijo Buzuk - PhD, associate prof.

chair person
member
supervisor

Defence date: October 28th 2020.

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marija Buzuka, u razdoblju od svibnja do rujna 2020. godine.

Zahvaljujem se svojoj obitelji, posebno mojoj majci, koji su mi bili podrška i vjetar u leđa kroz čitavo moje školovanje.

Veliko hvala mom mentoru izv. prof. dr. sc. Mariju Buzuku na pomoći, stručnim savjetima, strpljenu i uloženom vremenu pri izradi ovog diplomskog rada.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Modificirati elektrode od staklastog ugljika s različitim ugljikovim materijalima metodom nakapavanja.
2. Elektrokemijski karakterizirati pripravljene modificirane elektrode.
3. Ispitati elektrokemijsko ponašanje kofeinske kiseline na pripremljenim elektrodama u različitim eksperimentalnim uvjetima (puferi, pH itd.).
4. Predložiti mehanizam i objasniti pojave koje se uočavaju kod elektrokemijskog ponašanja kofeinske kiseline.
5. Na osnovu analize dobivenih podataka, predložiti uvjete i elektrokemijsku metodu za određivanje kofeinske kiseline u realnim uzorcima.

SAŽETAK

U ovom radu su predstavljeni rezultati istraživanja ponašanja kofeinske kiseline na različito modificiranim elektrodama od staklastog ugljika. Elektrokemijska ispitivanja su vršena u tri različite puferne otopine (acetatnom, otopini model vina, Britton-Robinson puferu) te pri različitim pH vrijednostima (2,6-3,6 u Britton-Robinson puferu). Uočena je znatna ovisnost elektrokemijskog ponašanja kofeinske kiseline na modificiranim elektrodama u ovisnosti o puferu u kojima su se mjerenja vršena. Kao najpogodniji pufer pokazao se Britton-Robinson pufer, dok su značajna kinetička ograničenja zabilježena u acetatnom puferu. Ove pojave su pripisane Frumkinovom efektu, koji je posebno naglašen na elektrodama modificiranim s ugljikovim nanocijevčicama. Nadalje, kinetička ograničenja vezana za prijenos elektrona kroz heterogenu granicu faza ispitivana su u širokom području brzina posmika. Na osnovu analize izračunati su koeficijenti prijelaza (α), kao i konstante brzine prijenosa elektrona za sve modificirane elektrode i u svim puferima. Povišenjem pH vrijednosti dolazi do pomaka potencijala strujnih pikova, ali i do smanjenja osjetljivosti. Ove pojave objašnjene su u kontekstu predloženih mehanizama oksidacije/redukcije kofeinske kiseline. Kao najoptimalniji sustav za određivanje kofeinske kiseline, na osnovu analize, isprofilirale su se elektrode modificirane ugljikovim nanocijevčicama u Britton-Robinson puferu, pri pH 3,6. Rezultati ovog diplomskog rada, zajedno s rezultatima dobivenim s drugim polifenolima na istim elektrodama mogu pomoći u prevladavanju interferencija, povećanju osjetljivosti i razvoju nove metode za određivanje polifenola u realnim uzorcima.

Ključne riječi: prirodni reducenski (antioksidansi), polifenoli, kofeinska kiselina, ciklička voltometrija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, ugljikovi nanomaterijali, elektroanalitika.

SUMMARY

This graduate thesis presents the results of research on the behavior of caffeic acid on variously modified glassy carbon electrodes. Electrochemical tests were performed in three different buffer solutions (acetate, wine model solution, Britton-Robinson buffer) at different pH values (2,6-3,6 in Britton-Robinson buffer). A significant dependence of the electrochemical behavior of caffeic acid on the modified electrodes was observed depending on the buffer in which the measurements were performed. Britton-Robinson buffer proved to be the most suitable buffer, while significant kinetic limitations were noted in acetate buffer. These phenomena are attributed to Frumkin effect, which is particularly pronounced on electrodes modified with carbon nanotubes. Furthermore, the kinetic constraints related to electron transfer across the heterogeneous phase boundary were investigated over a wide range of scan rates. Based on the analysis, the transition coefficients (α), and constant electron transfer rates for all modified electrodes in all buffers were calculated. Increasing the pH value shifts the potential of current peaks, but also reduces the sensitivity. These phenomena are explained in the context of the proposed mechanisms of oxidation/reduction of caffeic acid. Based on analyzes most optimal system for the determination of caffeic acids are modified electrodes with carbon nanotubes in Britton-Robinson buffer, at pH 3,6. The results of this thesis, together with the results obtained with other polyphenols on the same electrodes can help to overcome interference, increase sensitivity and develop new methods for the determination of polyphenols in real samples.

Keywords: natural reducers (antioxidants), polyphenols, caffeic acid, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, carbon nanomaterial, electroanalytics.

Sadržaj

1. OPĆI DIO	1
1.1. Polifenoli.....	2
1.1.1. Fenolne kiseline	3
1.1.2. U središtu radnje – kofeinska kiselina.....	4
1.2. Elektrokemijske metode.....	6
1.2.1. Voltometrija	7
1.2.2. Ciklička voltometrija	8
1.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	10
1.3. Uporaba elektroda od staklastog ugljika.....	12
1.3.1. Nanomaterijali	13
1.3.2. Grafen	13
1.3.3. Grafenov oksid.....	14
1.3.4. Ugljikove nanocjevčice	15
1.4. Određivanje kofeinske kiseline s elektrode od staklastog ugljika.....	18
2. EKSPERIMENTALNI DIO	23
2.1. Priprava otopina.....	24
2.1.1. Priprava otopine natrijevog acetata ($V= 250$ mL).....	25
2.1.2. Priprava otopine octene kiseline ($c= 0,1$ M; $V= 1000$ mL)	25
2.1.3. Priprava otopine sumporne kiseline ($c= 0,5$ M; $V= 500$ mL).....	25
2.1.4. Priprava otopine natrijevog hidroksida ($c= 1$ M; $V= 100$ mL).....	25
2.1.5. Priprava otopine acetatnog pufera (jakost= $0,1$ M; $pH= 3,6$; $V= 1000$ mL)....	26
2.1.6. Priprava model otopine vina ($pH= 3,6$; $V= 1000$ mL).....	26
2.1.7. Priprava otopine Britton-Robinson pufera (jakost= $0,1$ M; $pH= 3,6 - 6,6$;	
$V= 1000$ mL).....	26

2.1.8.	Priprava otopine 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ u 0,1 M otopini KCl ($V= 500$ mL)	26
2.1.9.	Priprava kofeinske kiseline ($c= 0,05$ M, $V= 50$ mL)	27
2.1.10.	Priprava otopine grafena ($c= 0,5$ mg mL ⁻¹ ; $V= 10$ mL)	27
2.1.11.	Priprava otopine reduciranog grafenovog oksida ($c= 0,5$ mg mL ⁻¹ ; $V= 10$ mL)	27
2.1.12.	Priprava suspenzije SWCNT ($c= 0,5$ mg mL ⁻¹ ; $V= 10$ mL)	27
2.1.13.	Priprava suspenzije MWCNT ($c= 0,5$ mg mL ⁻¹ ; $V= 10$ mL).....	27
2.2.	Aparatura i elektrodni materijal.....	28
2.2.1.	Uređaj za elektrokemijsko mjerenje	28
2.2.2.	Elektrokemijska ćelija s pripadajućim elektrodama	29
2.2.3.	Priprema elektroda.....	30
2.2.4.	Modifikacija radne elektrode grafenom (Gr).....	31
2.2.5.	Modifikacija radne elektrode elektrokemijskim reduciranim grafenovim oksidom (ErGO)	31
2.2.4.	Modifikacija radne elektrode sa SWCNT i MWCNT	31
3.	REZULTATI	32
3.1.	Elektrokemijska priprema ugljikovih materijala.....	33
3.1.1.	ErGO.....	33
3.1.2.	SWCNT	34
3.1.3.	MWCNT	35
3.2.	Elektrokemijsko ponašanje elektroda u $K_3[Fe(CN)_6]$	36
3.2.1.	CV.....	36
3.2.2.	EIS	37
3.3.	Mikroskopska karakterizacija elektrodnog materijala.....	38
3.4.	Elektrokemijsko ponašanje elektroda u prisutnosti kofeinske kiseline	39
3.4.1.	GCE	39

3.4.2.	Gr	40
3.4.3.	ErGO	41
3.4.4.	EoGCE	42
3.4.5.	SWCNT	43
3.4.6.	MWCNT	44
3.5.	Elektrokemijsko ponašanje elektroda u prisutnosti kofeinske kiseline pri različitim brzinama posmika.....	45
3.5.1.	GCE	45
3.5.2.	Gr	46
3.5.3.	ErGO	47
3.5.4.	EoGCE	48
3.5.5.	SWCNT	49
3.5.6.	MWCNT	50
3.6.	Ciklički voltamogrami pri različitim brojem ciklusa.....	51
3.6.1.	GCE	51
3.6.2.	Gr	52
3.6.3.	ErGO	53
3.6.4.	EoGCE	54
3.6.5.	SWCNT	55
3.6.6.	MWCNT	56
3.7.	Ovisnost elektrokemijskog ponašanja elektroda u prisutnosti kofeinske kiseline u ovisnosti o pH.....	57
3.7.1.	GCE	57
3.7.2.	Gr	58
3.7.3.	ErGO	58
3.7.4.	EoGCE	59

3.7.5.	SWCNT	59
3.7.6.	MWCNT	60
3.8.	Izračun kinetičkih parametara.....	61
4.	RASPRAVA	63
4.1.	Elektrokemijsko ponašanje ugljikovih materijala.....	64
4.2.	Elektrokemijsko ponašanje elektroda u $K_3[Fe(CN)_6]$	66
4.3.	Ponašanje elektroda u ovisnosti o koncentraciji kofeinske kiseline u mjernom puferu.....	68
4.3.1.	Ovisnost cikličkih voltamograma o koncentraciji kofeinske kiseline	68
4.3.2.	Frumkinov efekt.....	69
4.3.3.	Usporedba snimljenih cikličkih voltamograma na različitim elektrodama	74
4.3.4.	Ovisnosti vrhova strujnih pikova o koncentraciji kofeinske kiseline	78
4.4.	Ovisnost cikličkih voltamograma o brzini posmika.....	79
4.5.	Elektrokemijsko ponašanje kofeinske kiseline u ovisnosti o pH.....	80
4.6.	Izračun kinetičkih parametara.....	83
5.	ZAKLJUČAK.....	86
6.	LITERATURA	89

1. OPĆI DIO

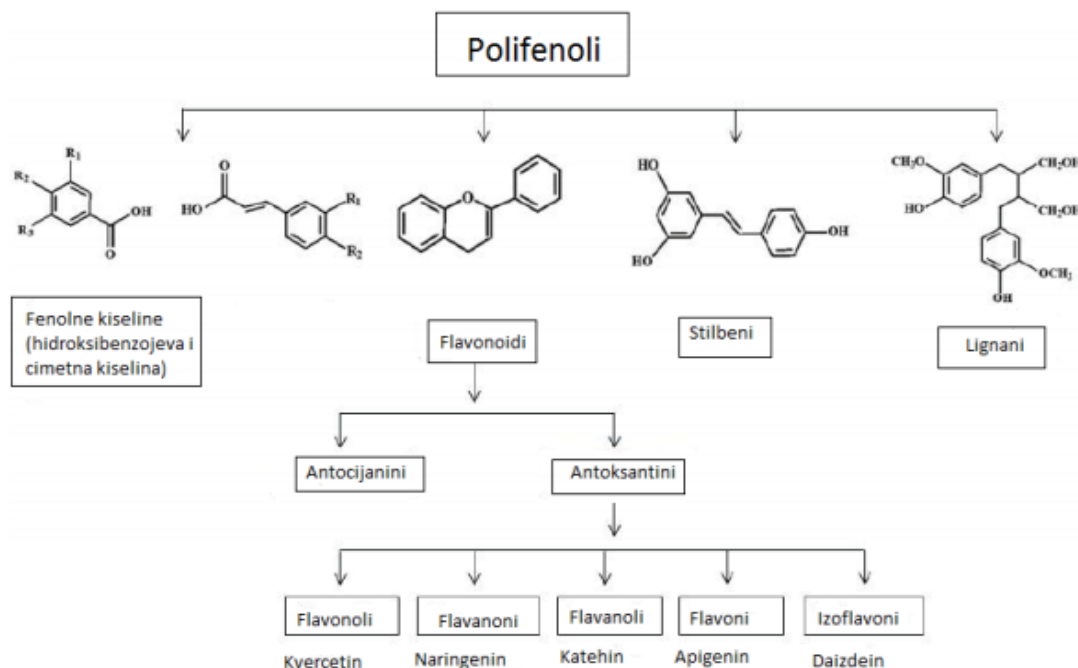
1.1. Polifenoli

Polifenoli kao sekundarni metaboliti biljnih organizama čine vrlo raznoliku skupinu kemijskih spojeva, koji se mogu na temelju sličnih kemijskih svojstava i njihove stukture svrstati u nekoliko grupa, a svi nastaju od zajedničkog intermedijera, fenilalanina. U biljkama primarno služe kao molekule uključene u obranu od UV zračenja ili napada patogena, također kao molekule za pigmentaciju, rast i razmnožavanje. Strukturu polifenola čini aromatski prsten koji na sebi ima vezanu jednu ili više hidroksilnih skupina.^[1]

U polifenole spadaju:

- fenolne kiseline,
- flavanoidi,
- stilbeni i
- lignani, koji se zatim dijele u manje podskupine (Slika 1).

U prirodi se polifenoli uglavnom nalaze u konjugiranom obliku, tj. u obliku glikozida, s jednom ili više šećernih jedinica koje su vezane na hidroksilne skupine. Vezani šećeri mogu biti u obliku monosaharida, disaharida, pa čak i oligosaharida, a najzastupljenija šećerna jedinica je glukoza.^[2]



Slika 1. Podjela polifenola na temelju njihovih kemijskih struktura i primjeri.^[3]

Polifenoli su česti sastojci hrane biljnog podrijetla i glavni antioksidansi u našoj prehrani. Najveći izvor polifenola su voće i pića dobivena od biljaka, kao što su voćni sokovi, čaj, kava i crno vino. Trešnje, jabuke, kruške, grožđe i razno bobičasto voće sadrže 200-300 mg polifenola na 100 g svježeg voća. Šalica čaja, kave ili čaša vina sadrže u prosjeku oko 100 mg polifenola.

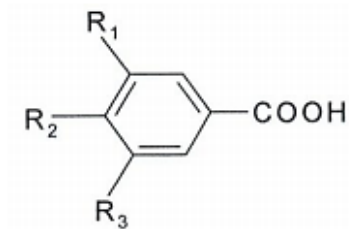
Pozitivna djelovanja polifenola navedena u znanstvenim istraživanjima obuhvaćaju: antiinflamatorno, antimikrobno, antifungalno, diuretičko, antihepatotoksično, antihipertenzivno, antiaritmično, antikoagulirajuće, spazmolitičko, kardiotonično, antialergijsko, antiulkusno, analgetsko, antimalarično, hipoglikemijsko i antioksidativno djelovanje.^[4]

1.1.1. Fenolne kiseline

Strukturu fenolnih kiselina čini benzenski prsten povezan karboksilnom skupinom. Na temelju strukture, razlikuju se dvije skupine fenolnih kiselina:

- derivati benzojeve kiseline (hidroksibenzojeva kiselina, C₆-C₁), (Slika 2),
- derivati cinaminske kiseline (hidroksicinaminska kiselina, C₆-C₃), (Slika 3).^[5]

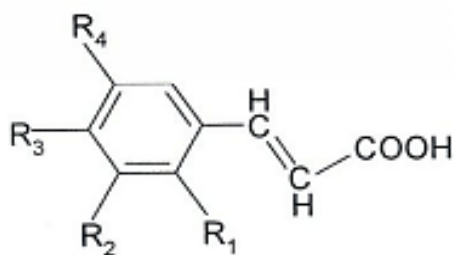
Najzastupljeniji derivati hidroksibenzojeve kiseline su galna, protokatehinska, vanilinska, siringinska i elaginska kiselina. Mogu izravno nastati iz međuprodukta puta šikiminske kiseline. No, u biljkama često nastaju degradacijom derivata cinaminske kiseline.^[6]



Slika 2. Kemijska struktura hidroksibenzojevih kiselina.^[5]

Najzastupljeniji derivati hidroksicinaminske su kofeinska, kumarinska, ferulična i sinapinska kiselina. Predstavljaju važne građevne jedinice mnogih drugih prirodnih spojeva te često

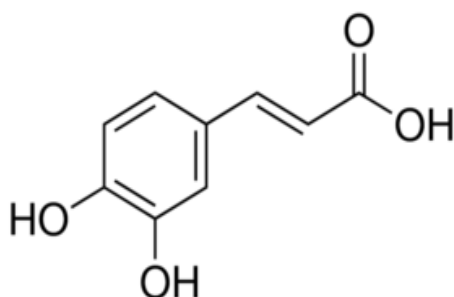
dolaze u obliku specifičnih estera.^[6] Manji se broj fenolnih kiselina javlja u slobodnom obliku, dok su većinom u biljkama prisutne konjugirane (ponajviše esterifikacijom) sa strukturnim biljnim dijelovima (celulozom, proteinima i ligninom) ili s različitim molekulama, uključujući jednostavne šećere i organske kiseline.^[7]



Slika 3. Kemijska struktura hidroksicinaminskih kiselina.^[8]

1.1.2. U središtu radnje – kofeinska kiselina

Kofeinska kiselina (eng. *caffetic acid*, CA), $C_9H_8O_4$, je organski spoj koji pripada skupini fenolnih kiselina. Ovaj spoj se pri sobnoj temperaturi pojavljuje kao krutina žute boje. Sastoji se od fenolne i akrilne funkcionalne skupine, a njena strukturna formula prikazana je na Slici 4. Prema nomenklaturi IUPAC-a naziv je: 3, 4 – dihidroksicinaminska kiselina.



Slika 4. Prikaz strukturne formule kofeinske kiseline^[9]

Fenolne kiseline, su prirodno prisutne u mnogim poljoprivrednim proizvodima poput voća, povrća, maslinovog ulja, kave i vina. CA je kiselina koja je široko rasprostranjena u višim biljkama u obliku glikozida, estera i u slobodnom obliku, ključni je međuprodukt u biosintezi lignina. Najzastupljenija je fenolna kiselina te čini između 75 % i 100 % ukupnog sadržaja fenolnih kiselina kod većine voća. Dvije hidroksilne skupine u njenoj strukturi značajno doprinose antioksidacijskim svojstvima.^[10] Kofeinska kiselina pokazuje veliku antioksidacijsku aktivnost, *in vitro* i *in vivo* hepatoprotektivno, protuvirusno, protuupalno djelovanje, a u kombinaciji s ružmarinskom kiselinom i antimikrobno djelovanje. Također, kofeinska kiselina i njezin derivat, feniletil ester kofeinske kiseline, inhibiraju karcinogenezu.^[11]

Nužno je uspostaviti jednostavnu, brzu, jeftinu i osjetljivu metodu za kvantitativnu analizu kofeinske kiseline. Do sada su razvijene različite analitičke metode za određivanje kofeinske kiseline, uključujući metodu kapilarne plinske kromatografije, tekućinske kromatografije - masene spektrometrije, visokotlačne tekućinske kromatografije, kapilarne elektroforeze i voltametrijsku metodu. Ove razvijene metode zahtjevaju sofisticiranu opremu i visoko kvalificirane tehničare za rad na sofisticiranoj opremi.^[10,12]

Za razliku od gore navedenih tehnika i metoda, elektrokemijske tehnike su troškovno učinkovitije, selektivnije i brže. Razvijeno je nekoliko elektrokemijskih CA senzora na temelju različitih modificiranih elektroda. Posebno se izdvaja senzor za CA temeljen na staklastoj ugljikovoj elektrodi.

1.2. Elektrokemijske metode

Elektrokemija je dio znanosti koji se bavi razumijevanjem posebnih vrsta fizikalnih i kemijskih pojava i procesa pretvorbe tvari vezanih za postojanje i djelovanje osnovne čestice elektriciteta “slobodnih” (pokretnih) elektrona koji u koordiniranom gibanju predstavljaju električnu struju. To je područje znanosti koje opisuje stvaranje elektriciteta trošenjem tvari i stvaranje tvari pomoću elektriciteta. U današnje vrijeme ovim područjem dominira elektroanalitička kemija zbog mogućnosti automatizacije i izgradnje elektronskih instrumenata koji nam olakšavaju zapise rezultata.^[13,14]

Elektroanalitička mjerenja se provode u elektrokemijskoj ćeliji. To je posuda koja sadrži otopinu (elektrolit) u kojoj su uronjene elektrode - elektronski vodiči. Elektrode imaju dvojni karakter; na njima može nastati dana električna veličina, dok mogu služiti i za dovođenje iste iz vanjskog izvora.

Elektroda se ponaša kao senzor kada biva uronjena u otopinu, jer tada nastaje elektrokemijska reakcija prilikom koje se promjena koncentracije ispitivane kemijske vrste manifestira kao promjena razlike potencijala uspostavljene na dodirnoj površini elektroda - otopina. Također, elektroda može biti sredstvo za dovođenje električne veličine koja će uzrokovati promjene na dodirnoj površini elektroda - otopina.

Elektroanalitičke metode predstavljaju analitičke postupke i tehnike kojima željenu informaciju, odnosno podatak o koncentraciji, aktivitetu ili nekom drugom podatku određivane molekulske vrste dobivamo pomoću električnog napona, električne struje ili električnog naboja.

Elektroanalitičke metode dijelimo u dvije osnovne kategorije:

- 1) metode kod kojih, kroz elektrokemijsku ćeliju, ne teče električna struja, i
- 2) metode kod kojih, kroz elektrokemijsku ćeliju, teče električna struja kao posljedica djelovanja vanjskog izvora električne struje.

Kod prve kategorije gdje nema protoka električne struje. Električni napon, koji nastaje između dvije elektrode, uspostavlja se spontano, odvijanjem elektrokemijskih reakcija na elektrodama. S obzirom da između elektroda ne teče struja, elektrokemijske reakcije mogu postići dinamičku ravnotežu na elektrodama. Tako se uspostavlja određeni, ravnotežni, elektrodni potencijal. Razlika potencijala, odnosno napona, između elektroda pokazuje samo

nakanu tijekom reakcije koja bi se odvijala u ćeliji kad bi zatvorili strujni krug, tj. omogućili tok električne struje između elektroda. Ova metoda se naziva potenciometrija.

Druga, mnogobrojnija kategorija elektroanalitičkih metoda, je ona kod kojih kao posljedica vanjskog izvora struje kroz elektrokemijski članak teče električna struja. Tok električne struje kroz električnu ćeliju, a time i kroz vanjski električni krug koji povezuje elektrode, dovodi do elektrokemijske reakcije na elektrodama, odnosno do reakcija oksidacije i redukcije. Mjerena fizikalna veličina jest odziv sustava u ćeliji na vanjski signal pobude. Dakle, ako je signal pobude električni napon, kroz radnu će elektrodu teći električna struja, čija jakost ovisi o obliku naponskog signala pobude, vrsti primjenjene elektrode i koncentraciji elektroaktivnih čestica. Rezultirajuća fizikalna veličina, tj. signal odziva je električna struja. Možemo je mjeriti kao funkciju narinutog napona, te tada govorimo o voltametrijskim metodama.^[15]

1.2.1. Voltometrija

Povijesno se grana elektrokemije koju danas nazivamo voltometrija razvila otkrićem polarografije 1922. godine češkog kemičara Jaroslava Heyrovskog, za koju je 1959. godine osvojio Nobelovu nagradu za kemiju.

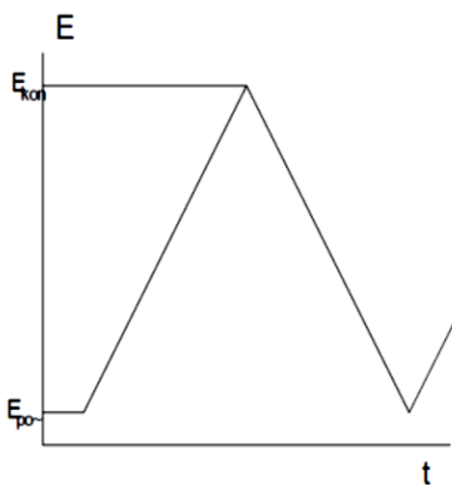
Voltometrija obuhvaća skupinu elektroanalitičkih metoda kod kojih je zajednička značajka primjena potencijala (E) na elektrodu te praćenje nastale jakosti struje (I) u elektrokemijskoj ćeliji. Često se primijenjeni potencijal mijenja ili se jakost struje nadzire u nekom vremenu (t), stoga se voltametrijske metode mogu smatrati funkcijama potencijala, protoka struje te vremena. Signal pobude je električni napon, a signal odziva je struja ćelije koja se mjeri kao funkcija narinutog napona. Smatraju se aktivnim tehnikama, za razliku od pasivnih tehnika poput potenciometrije, jer primijenjeni potencijal potiče reakciju tvari na površini elektrode i uzrokuje promjenu njene koncentracije oksidirajući ili reducirajući navedenu tvar. Prikaz ovisnosti struje o potencijalu naziva se voltamogram.^[16]

Elektrokemijska ćelija kod voltometrije sadrži otopine analita i osnovnog elektrolita u koju su uronjene tri elektrode. Prva od elektroda je radna i njen potencijal se mijenja linearno s vremenom, a površina radne elektrode je mala zbog težnje k polarizaciji. Druga elektroda je referentna i njen potencijal je konstantan. Treća elektroda je protuelektroda koja je uglavnom od platine i služi za provođenje struje od izvora signala do radne elektrode kroz otopinu.

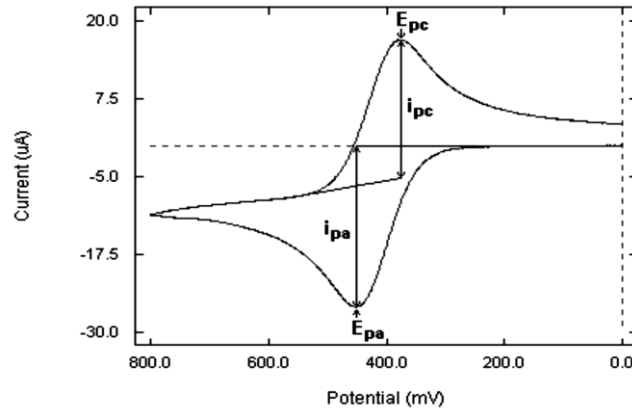
1.2.2. Ciklička voltometrija

Ciklička voltometrija (eng. *cyclic voltammetry*, CV) je bitna i široko primjenjivana elektroanalitička tehnika u raznim granama kemije. Signal odziva je struja, a signal pobude je vremensko linearno promjenjiv potencijal radne elektrode (Slika 5a i 5b). Jakost struje mjeri se u ovisnosti o narinutom naponu. Prvo se potencijal mijenja u jednom smjeru od početnog do postavljenog maksimalnog potencijala, a zatim u suprotnom do početne vrijednosti i tako u krug, u jednom ili više ciklusa. Promjena potencijala odvija se određenim brzinama i to najčešće u rasponu od 2 mV s^{-1} do 500 mV s^{-1} . Kako se potencijal približava redoks potencijalu analita, raste mjerena jakost struje. Promjenom potencijala preko karakterističnog potencijala redoks procesa nastaje strujni vrh (pik) zbog promjene oksidacijskog stanja analita, a nakon toga dolazi do pada jakosti struje, posljedica je smanjenja koncentracije analita u blizini elektrode. Povratkom potencijala na početnu vrijednost dolazi do oksidacije/redukcije produkata nastalih u prvoj polovici ciklusa u slučaju reverzibilne reakcije. Oblik cikličkog voltamograma ovisi o raznim parametrima, poput brzine prijenosa tvari, prijenosa elektrona i kemijskim reakcijama koje se odvijaju uz redoks reakcije. Zato je ova metoda pogodna za ispitivanje sporih, ali i vrlo brzih elektrodnih reakcija. Rezultat mjerenja je ciklički voltamogram, graf na kojem je prikazana ovisnost dobivene struje o potencijalu radne elektrode.

Važni parametri cikličke voltometrije su potencijali vrha redukcije (E_{pc}) i oksidacije (E_{pa}) te vršne jakosti struje (i_{pc} i i_{pa}).^[16]



Slika 5a. Signal pobude u CV.^[18]



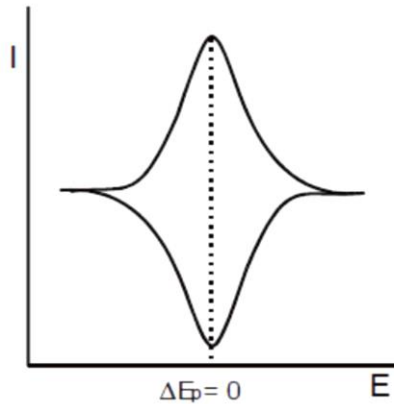
Slika 5b. Signal odziva u CV.

CV se može koristiti za određivanje koncentracije analizirane tvari, difuzijskog koeficijenta i formalnog (standardnog) redukcijskog potencijala analita, elektronske stehiometrije sustava, proučavanje oksidacijsko - redukcijskih procesa na površinama elektrode i kinetike prijenosa elektrona.

Cikličkom voltametrijom može se odrediti i reverzibilnost procesa. S obzirom na brzinu prijenosa naboja procesi koji se za vrijeme mjerenja odvijaju na elektrodi mogu se svrstati u tri skupine:

- reverzibilni procesi - prijenos naboja je puno brži od difuzije pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednadžbom. Struja ovisi o dopremi reaktanta do površine elektrode.
- ireverzibilni procesi - prijenos naboja je spor u usporedbi s difuzijom. Izmjena naboja je spora, a struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku.
- kvazireverzibilni procesi - promjena potencijala kod malih brzina ponašaju se reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja.

CV se koristi kako bi se proučile i adsorbirane tvari na površini elektrode kao i za karakterizaciju mono- i višemolekularnih slojeva. Na Slici 6 prikazan je ciklički voltamogram koji predstavlja “površinski val”. Kod površinske reakcija visina strujnog vrha linearno je ovisna o brzini promjene potencijala. U idealnim slučajevima, pri brzom prijenosu elektrona, a $\Delta E_p = 0$, potencijali strujnih vrhova, kao i oblici anodnog i katodnog dijela voltamograma su identični. Međutim, ako je prijenos naboja spor u jednoj od reakcija, anodnoj ili katodnoj, doći će do pomaka potencijala strujnih vrhova što rezultira s $\Delta E_p > 0$.^[17,18]



Slika 6. Prikaz cikličkog voltamograma za reverzibilni val elektroaktivnog sloja na elektroda (idealni slučaj).^[18]

1.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (eng. *Electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) se razvila u jednu od ključnih tehnika u fudamentalnoj i primjenjenoj elektrokemiji za istraživanje korozije, elektrodepozicije, organskih prevlaka, kemijskih izvora struje, biokemije i elektrosinteze.^[17]

Elektrokemijska impedancija je mjera suprotavljanja prolaska izmjenične struje kroz strujni krug. Otpor prolaska struje kod električnih vodiča je u normalnim okolnostima jednak i za istosmjernu i za izmjeničnu struju (eventualne razlike nastaju pri dovoljno visokim frekvencijama izmjenične struje). Odnosi napona, struje i otpora u istosmjernom strujnom krugu definirani su Ohmovim zakonom gdje je otpor nekog elementa određen omjerom pada napona na njemu i struje koja prolazi kroz njega te uzrokuje taj pad napona:

$$R = \frac{U}{I} \quad (1)$$

Međutim, ukoliko se u strujni krug uključe i kondenzatori i/ili zavojnice, dakle elementi koji imaju reaktivni otpor odnosno električnu reaktanciju, Ohmov zakon se mora posredstvom Fourierove transformacije, odnosno Laplaceove transformacije za $s = j\omega$, izraziti u području kružne frekvencije $j\omega$:

$$Z(j\omega) = \frac{U(j\omega)}{I(j\omega)}, \quad (2)$$

gdje U i I predstavljaju vektore napona, odnosno struje u kompleksnoj ravnini, a Z je električna impedancija. Pojednostavljeno, transformacija napona, otpora, struje i reaktancije, dakle cijelog strujnog kruga, iz domene vremena u domenu kružne frekvencije, zaustavlja se u proizvoljnom trenutku vremena rotacija vektora napona i struje (fazora). Omjer apsolutnih vrijednosti napona i struje (amplitude napona, odnosno struje) određuje tada apsolutnu vrijednost ili modul impedancije, a argument impedancije proizlazi iz razlike u faznim kutovima. Najčešće se u takvom prikazu vektor napona izvora postavlja na realnu os kompleksne ravnine i tek nakon toga se određuje položaj vektora struje. Također se prikazuje u kompleksnoj ravnini kao vektor određene dužine i argumenta, odnosno faznog kuta, pri čemu se otpor kao realni dio impedancije postavlja na realnu os kompleksne ravnine, a reaktancija kao imaginarni dio impedancije na imaginarnu os kompleksne ravnine.^[19]

1.2.3.1. Mjerenje impedancije

EIS se temelji na mjerenju odgovora sustava na pobudni signal. Koristi se nisko-amplitudni sinusni pobudni (potencijalni ili strujni) signal, a prati se odzivni sinusni (strujni ili potencijalni) signal.

Mjerenje impedancije mora zadovoljavati sljedeće nužne uvjete :

1. linearnost - relacija između pobudnog i odzivnog signala mora biti linearna,
2. stabilnost - uklanjanjem stimulansa, sustav se mora vratiti u prvotno stanje i
3. kauzalnost - sustav ne smije producirati odgovor prije primjene pobudnog signala.

Postoje dvije metode mjerenja impedancije:

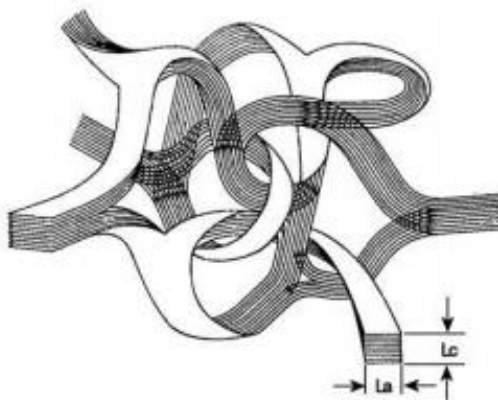
- single-sine tehnika,
- multi-sine tehnika.

Osnova objiju metoda jest da se sinusni signal s malom amplitudom narine na elektrodu i mjeri se potencijalni ili strujni odziv.^[19]

1.3. Uporaba elektroda od staklastog ugljika

Krute elektrode zasnovane na ugljiku su trenutno u širokoj primjeni u elektroanalitici, ponajviše zbog širokog raspona potencijala, male pozadinske struje, kemijske inertnosti i prikladnosti za različite kvalitativne i kvantitativne metode. Svi korišteni ugljikovi materijali u elektrodama imaju osnovnu strukturu šesteročlanog aromatskog prstena i sp^2 hibridizaciju, ali se razlikuju u relativnoj gustoći na svojim površinama te posljedično i u kinetici prijenosa elektrona. Najpopularniji ugljikovi materijali u primjeni uključuju staklasti ugljik, ugljikova vlakna, ugljikovu pastu, film, trake, grafit impregniran voskom i druge.

Staklasti ugljik (eng. *glassy carbon*, GC) je zastupljen materijal za izradu krutih elektroda zbog svojih mehaničkih i električkih svojstava, kemijske inertnosti te reproducibilnosti. Materijal se priprema zagrijavanjem predmodelirane polimerne smole u inertnoj atmosferi. Strukturno, staklasti ugljik se sastoji od tankih i smotanih trakica poprečno povezanih slojeva grafita (Slika 7).



Slika 7. Struktura staklastog ugljika.^[16]

Zbog svoje velike gustoće i male veličine pora, ove elektrode ne zahtjevaju proces impregnacije. Elektroda se priprema utiskivanjem valjčića ili pločice staklastoga ugljika u teflonski nosač ili se staklasti ugljik zalijepi aralditnim ljepilom u staklenu cjevčicu. No, predobradba površine je potrebna kako bi se osigurala reproducibilnost, često u vidu poliranja aluminijevim česticama promjera oko $0,05 \mu\text{m}$ i ispiranja deioniziranom vodom.^[16]

Predobrada elektroda se vrši fizikalnom i elektrokemijskom pripremom, gdje je elektrokemijska priprema pokazala znatniji utjecaj na aktivnost elektrode. Modifikacije se lako nanose na površinu senzora. Najčešći materijali koji se upotrebljavaju za modifikaciju su grafen, grafenov oksid i ugljikove nanocjevčice.

1.3.1. Nanomaterijali

Nanotehnologija obuhvaća discipline koje se bave istraživanjem, razvojem i primjenom struktura, uređaja i sustava kojima su veličine reda veličine atoma, molekula i makromolekula. Nanomaterijali već imaju veliku ulogu i utjecaj u svakoj sferi ljudskog života, od kozmetike do israživanja lijekova. Široko primjenu u istraživanjima dobili su različiti oblici ugljika (npr. nanocjevčice, žice, fuleren, grafen, nanodijamant itd.).^[20]

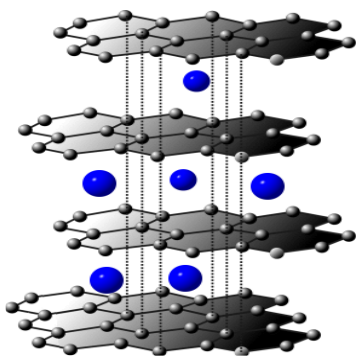
Ugljik je crni materijal, niske topljivosti u vodi i slabe fluoresencije. Ovisno o rasporedu atoma ugljik može imati različita svojstva i može se koristiti u različite svrhe. Svojstvo hibridizacije mu pruža mogućnost da formira stotine spojeva različitih svojstava. Nanomaterijali na bazi ugljika su često sferičnog oblika te oblika šupljih sfera i elipsoide. Sferični i elipsoidni ugljični nanomaterijali se nazivaju fulerenima, a cilindrični nanocjevčicama.^[21]

1.3.2. Grafen

Grafen (Gr) se smatra jednim od najpoznatijih ugljikovih materijala. U svojoj strukturi ima povezane sp^2 hibridizirane atome ugljika s velikim brojem delokaliziranih π elektrona. Grafen se može sintetizirati dvjema metodama: “odozgo prema dolje” i “odozdo prema gore”. Pristup od gore prema dolje uključuje eksfolijaciju grafita mehaničkim (ljepljiva traka), kemijskim (piling na bazi otopine) i elektrokemijskim procesima (oksidacija i redukcija). S druge strane, odozdo prema gore uključuju kemijsko taloženje para, termičke i kemijske procese. Nadalje, grafen u svojoj strukturi sadrži otvorene i presavijene rubove, bilo kao jednostruke, dvostruke ili višestruke petlje koje imaju značajan utjecaj na njegove karakteristike.

Na Slici 8. prikazana je struktura grafena koji se sastoji od sloja grafita debljine jednog atoma i duljine do nekoliko mikrometara. Dvodimenzionalna mreža ugljikovih atoma heksagonalne

strukture koji su međusobno povezani sp^2 vezama. Svaki atom ugljika je povezan sa susjednim ugljikovim atomom snažnom σ -vezom, ali i slabom π -vezom, upravo zbog toga grafen ima odlična mehanička svojstva. Zbog iznimnih mehaničkih svojstava (velike gustoće, čvrstoće, elastičnosti), velike električne vodljivosti i potpune prozirnosti dvodimenzionalni grafen pokazao je ogroman potencijal kao materijal senzora za elektrokatalitička ispitivanja.^[22] Također, grafen pokazuje izvanrednu sposobnost prijenosa elektrona, koji se slobodno mogu kretati u kristalu grafena zbog postojanja π -orbitale. Smatra se da je grafen osnovna građevna jedinica za ostale ugljikove nanočestice kao što su grafit, nanocjevčice i fulereni.



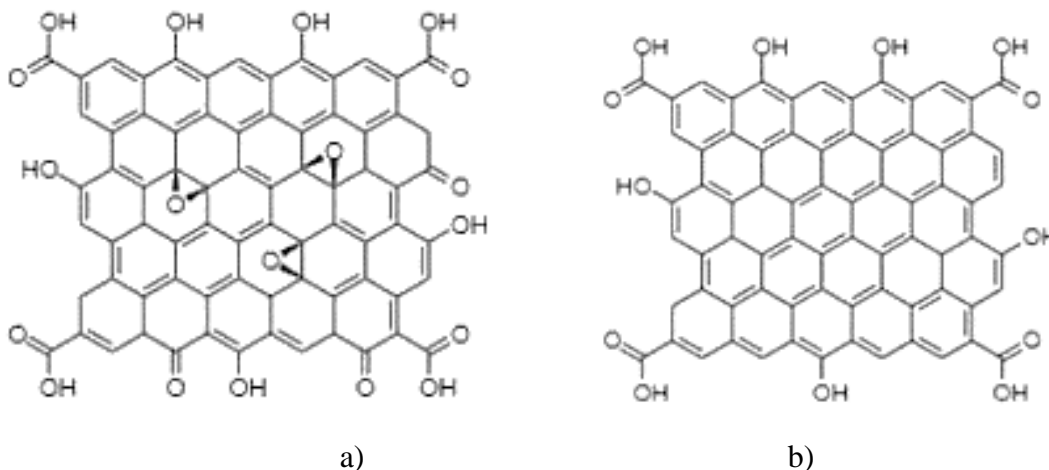
Slika 8. Strukturni prikaz grafena.^[22]

1.3.3. Grafenov oksid

Grafenov oksid (GO) smatra se jednim od najvažnijih naprednih nanomaterijala s visokim katalitičkim funkcijama. GO obično se sintetizira kemijskom oksidacijom prirodnog grafita. Dobiveni GO posjeduje obilne nedostatke, rubne ravnine i skupine koje sadrže kisik, poput epoksi, karboksilne i hidroksilne skupine, koji djeluje kao katalitički aktivni centri u elektrokemijskom procesu (Slika 9a). Grafenov oksid se smatra jednim grafitnim aromatskim hidrofilnim monoplastnim sustavom koji se lako dispergira u vodi. Prisutnost kisika je glavni faktor hidrofilne prirode i visoke kemijske aktivnosti. Zbog prisutnosti kisikovih funkcionalnih skupina sp^3 hibridizirane strukture grafenov oksid se smatra izolatorom. Nadalje, sadrži aromatsku (sp^2 hibridizacija) i alifatsku (sp^3 hibridizacija) domenu što pokazuje mogućnost da se ostvare različite interakcije na površini. Reducirani grafenov oksid (Slika 9b, rGO) podrazumijeva prijelaz iz sp^3 u sp^2 hibridizaciju. Dobiva se

redukcijom grafenovog oksida pomoću raznih metoda kao što su kemijska, termička, fotokemijska, foto-termička i elektrokemijska redukcija.

Stoga, rGO postiže izvrsne karakteristike poput dobre vodljivosti, velike površine i visoke elektrokemijske aktivnosti.^[21]



Slika 9. Prikaz strukturnih formula grafenovog oksida (a) i reduciranog grafenovog oksida (b).^[22]

1.3.4. Ugljikove nanocjevčice

Ugljikove nanocjevčice (eng. *carbon nanotubes* - CNT) predstavljaju sve važniju skupinu nanomaterijala s jedinstvenim mehaničkim, elektroničkim, kemijskim i geometrijskim svojstvima. CNT se može promatrati kao šuplji cilindar koje se oblikuje valjanjem grafitnih listova. Otkrićem ugljikovih nanocjevčica, 1991. god., otvorilo se novo područje u znanosti o materijalima.

CNT-ovi su sastavljeni od ugljikovih atoma povezanih u šesterokutni oblik, promjera manjeg od 1 μm i duljine do nekoliko centimetara, pri čemu je svaki ugljikov atom kovalentno vezan na preostala tri atoma. Druga vrsta nanocjevčica ima zatvorene krajeve, formirane od atoma ugljika koji se formiraju u peterokut na samim krajevima nanocjevčica.

Ugljikove nanocjevčice pokazuju jako dobru vodljivost. Dvodimenzionalni listovi od sp^2 hibridiziranog ugljika se mogu uvijati i tvoriti cilindre, koji su čvršće vezne strukture od sp^3

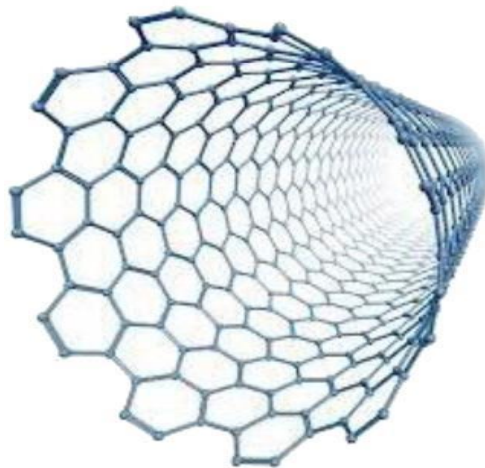
veza koje nalazimo u dijamantnom materijalu. Višezidne nanocjevčice nastaju π interakcijom susjednih listova. Ove strukture imaju odlična elektronska, magnetska i mehanička svojstva. Pokazuju izuzetnu čvrstoću, hidrofobni su, nekompatibilni s većinom otapala i imaju sklonost aglomeraciji.

Ugljikove nanocjevčice se mogu grupirati u dva glavna oblika:

- jednozidne ugljikove nanocjevčice (SWCNT) i
- višezidne ugljikove nanocjevčice (MWCNT).

1.3.4.1. SWCNT

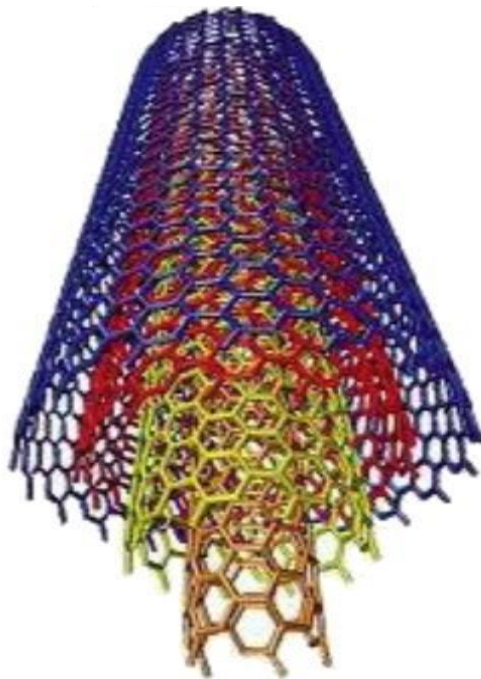
SWCNT (eng. *single walled carbon nanotubes*) su jednozidne ugljikove nanocjevčice. Sastavljene su od jednog grafenskog lista koji je sastavljen od šesterokutnog prstena benzene u obliku cijevi promjera 1-2 nm (Slika 10). Grafenski list je smotan u obliku šupljeg cilindra koji obavija uzdužnu os cijevi. SWCNT-ovi se udružuju u snopove od nekoliko desetaka cijevi i vanjski promjer je obično manji od 2 nm. Većina autora SWCNT smatra jedinstvenom velikom molekulom, dok MWCNT-ovi su promatrani kao grafitni sustav.^[21]



Slika 10. Jednozidne ugljikove nanocjevčice.^[21]

1.3.4.2. MWCNT

MWCNT (eng. *multi walled carbon nanotubes*) su višezidne ugljikove nanocjevčice. Sastoje se od dvostrukih veza, sličnim onima u grafitu, pružaju jedinstvenu snagu. Zidovi svakog sloja MWCNT-a paralelni su sa središnjom osi. Njihova molekularna struktura rezultira jedinstvenim makroskopskim svojstvima, uključujući visoku čvrstoću, visoku električnu vodljivost, otpornost na toplinu i kemijsku neaktivnost. SWCNT je jedan takav cilindar, dok se MWCNT sastoji od više ugniježdenih cilindara, odnosno od koncentričnog rasporeda SWCNT-ova obično s konstantnim razmakom između slojeva kao što je prikazano na Slici 11. Napravljeni su od koaksijalnih tubula formiranih od valjanih grafitnih listova, promjenjivog promjera od 2-100 nm. Promjer ovisi o broju koncentričnih nanocjevčica. Obično se u jezgri ovih cijevi nalazi cilindrična praznina. Njegov promjer može biti od 1 nm do nekoliko nm. Najmanja moguća praznina određena je veličinom unutarnje SWCNT, pa je mala vjerojatnost da će se pronaći promjer manji od 1-2 nm.^[21]



Slika 11. Višezidne ugljikove nanocjevčice.^[21]

1.4. Određivanje kofeinske kiseline s elektrode od staklastog ugljika

Tablica 1 - Pregled metode i uvjeta za određivanje kofeinske kiseline^[23-60]

Analyte	Support electrode	Modifier	Immobilization of modifier/treatment	Potential of peaks E /V	pH	LOD/LOQ	Linear range	Sensitivity ($\mu A \mu M^{-1} cm^{-2}$)	Method	Ref.
Caffeic acid	GCE	SmNPs/MWCNTs	adsorption, dipping	+ 0.174 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.1M PBS)	$2.0 \times 10^{-10}/6.67 \times 10^{-10}$ $2.0 \times 10^{-9}/6.67 \times 10^{-9}$ M	5.0×10^{-10} - 1.0×10^{-7} M; 5.0×10^{-9} - 8.0×10^{-8} M		adsorptive transfer (CV, SWV); solution phase voltammetric methods	1
	GCE	GR/CuO@Cu-BTC		+ 0.5 V vs. SCE	4.0 (0.1M PBS)	0.007 μ M	0.02–10 μ M	1.873	CV; DPV	2
	CPE	Fe ₃ O ₄ -NPs/MBIBr	mixing 0.95 g graphite powder + 0.50 g Fe ₃ O ₄ -NPs in the presence of ethanol as solvent + MBIBr and paraffin oil	+ 0.295 V vs. Ag/AgCl	6.5 (PBS)	0.008 μ M	0.03-410.0 μ M		DPV; LSW; Chronoamperometry	3
	GCE	PEDOT-AuNPs-SV	drop-casting; sinusoidal voltage deposition	~ + 0.25 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.1M PBS)	4.24 μ M	1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-3} M	0.39	CV	4
	fluorine-doped tin oxide electrode (FTO)	TiO ₂ /CNTs /CdTeQDs/ FTO PEC		+ 0.4 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.1M PBS)	0.15 μ M	0.5 – 360 μ M		LSV	5

GCE	N-CQD/HP-Cu ₂ O/MWCNT		+ 0.23 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.1M PBS)	0.004 μM	0.05–43 μM	31.85	CV; DPV	6
CPE	MWCNTs-Bi/CTAB	drop casted	+ 0.284 V	7.0 (0.1M PBS)	0.157/ 1.910 nM	0.06×10 ⁻⁶ - 5.0×10 ⁻⁴ M		CV; DPV	7
GCE	Cu ₂ O-PdNPs@MWCNTs-COOH		~ + 0.5 V vs. SCE	2.0 (BR)	0.002 μM	0.006-60 μM		DPV	8
SPCE	Cu ₂ S NDs@GOS NC	drop casted	~ + 0.25 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.1 M PBS)	0.22 nM	0.055-2455 μM		CV	9
GCE	Chit-CB/rGO nanocomposites		+ 0.30 V vs. Ag/AgCl	3.0	0.03x10 ⁻⁹ M	0.3x10 ⁻⁹ - 57.3x10 ⁻⁵ M	5.96 A M ⁻¹ cm ⁻²	CV; DPV	10
GCE	MWCNT		+ 0.47 V vs. SCE	(0.04 M BR)	5.0×10 ⁻⁷ μg.mL ⁻¹	5.0×10 ⁻⁷ -2.0×10 ⁻⁵ M		CV; DPV	11
<i>Polyphenols</i>	SPCE	Ppy/Lac/AuNPs	electrodeposition	+ 0.46 V vs Ag/AgCl	3.5 (0.1 M Ac buffer)	0.83 μM	1.0 – 250 μM	CV	12
GCE	Pt-PEDOT/rGO	one-pot method	~ + 0.5 V vs. SCE	2.5 (BR)	0.002 μM	0.005–50 μM		CV; DPV	13
GCE	HMGO		+ 0.30 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.05 M PBS)	0.004 μM	0.01-608 μM	429	CV	14
SPCE	Co ₃ O ₄ microballs	drop casted	~ + 0.25 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.05 M PBS)	48 nM	0.2 – 272 μM	1.276	CV; DPV	15

ITO (indium tin oxide)	(PEDOT: PSS/ CHITOSAN: PEDOT: PSS/ AuNPs: PEDOT: PSS	polymerization drop cast method	+ 0.68 V, + 0.58 V + 0.52 V vs. Ag/AgCl	6.5 (0.01 M PBS)	1.2×10^{-7} $^{2/4} 1.16 \times 10^{-2} \text{M}$; 1.32×10^{-7} $^{2/4} 4.39 \times 10^{-2}$	2.0 μM – 10 mM	3.90×10^{-2} 6.80×10^{-3} M	CV	16
GCE	PEDOT/g- C ₃ N ₄ /CS	electro-polymerized drop casted	+ 0.30 V vs. SCE	4.5 (0.1 M Ac buffer)	0.354 $\mu\text{g/mL}$	1-30 $\mu\text{g/mL}$		CV; DPV	17
GCE	Au/PdNPs-GRF	electrodeposition	+ 0.245 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.05 M PBS)	6.0 nM	0.03-938.97 μM		CV; DPV	18
SPCE	ERGO	drop casted	+ 0.224 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.05 M PBS)	0.064 μM	0.2 – 2100 μM		CV; DPV	20
GCE	NDC	flame synthesis method	~ + 0.25 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.05 M PBS)	0.0024/0.004 μM	0.01 – 350 μM		CV; DPV	21
GCE	3DG/MWCNTs- Nc	hydrothermal drop coated	+ 0.26 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.05 M PBS)	17.8 nM	0.2 – 174 μM	5.8308	CV; amperometry	22
FTO	ZrO ₂ /Co ₃ O ₄ /rGOn anocomposite	reflux method	+ 0.375 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.05 M PBS)	0.62 nmol L ⁻¹	2.48-524.90 nmol L ⁻¹		CV; DPV	23
GCE	MWCNTs/ dsDNA	drop casted	~ + 0.50 V vs. SCE/ + 0.478 V vs. SCE	2.12 (0.2 M PBS)				CV; chronocoulom etry; SWV	24

GCE	MWCNTs- [BuPy]PF ₆ -CS		+ 0.32 V vs. SCE	4.0 (0.04 M BR)	5.7×10 ⁻⁹ M	2.5×10 ⁻⁸ -7.0×10 ⁻⁶ M		CV; DPV	25	
GCE	RGO@PDA	Electrochemical method	+ 0.23 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.1 M PBS)	0.0012 μM	0.05–450.55 μM	2.15	CV; DPV	26	
PGE			+ 0.52 V + 0.3 V vs. Ag/AgCl	pH<2 (0.1 M H ₂ SO ₄) 7.0 (PBS)	0.0883 μM	0.10–3000 μM		CV; DPV	27	
CPE	GO		+ 0.43 V vs. Ag/AgCl	2.3 (0.1 M PBS)	1.1×10 ⁻⁹ M	0.5–100.0 μM		CV; DPV	28	
<i>Phenolic Acids (GA and CA)</i>	GCE	LDHf	electrodeposition	~ + 0.50 V vs. SCE	3.0 (0.1 M PBS)	2.6 μM	7.0-180 μM	CV; DPV	29	
	Pt- electrode	PEDOT	electropolymerizati on	+ 0.23 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.1 M PBS)	3 nmol l ⁻¹ /10 mmol l ⁻¹	10.0 nmol l ⁻¹ –6.5 mmol l ⁻¹	CV	30	
	GCE	CRGO		+ 0.2 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.1 M PBS)	2.0 x 10 ⁻⁹ M	1.0 x 10 ⁻⁸ – 8.0 x 10 ⁻⁴ M	192.21	CV; DPV; amperometry	31
	Au electrode	MIS film	sol–gel process	+ 0.55 V vs. Ag/AgCl	8.0 (0.1 M PBS)	0.15/0.49 μM	0.50 - 60.00 μM	0.0062	DPV	32
	GCE	GO	coated	~ + 0.40 V vs. Ag/AgCl	4.7 (0.2 M BR)	2.5 x 10 ⁻⁹ M	1.5 - 270.00 μM		CV; DPV chronocoulom etry	33

	GCE	Nafion/ERGO	drop-casting electrochemically reduced	+ 0.404 V vs. Ag/AgCl	5.0 (0.1 M Ac buffer)	0.091 μ M	0.1 - 1.5 up to 10	CV; SW-AdSV	34
	GCE	Ag/PTh	electropolymerization electrodeposition	+ 0.45 V vs. Ag/AgCl	3.5 (BR)	5.3×10^{-9} M	1.0×10^{-8} - 4.83×10^{-6} M	CV; DPV	35
	GCE	PbFE	electrodeposition	+ 0.38 V vs. Ag/AgCl	4.0 (0.05 M Ac buffer)	4.0×10^{-9} / 1.3×10^{-8} M	1.0×10^{-8} - 5.0×10^{-7} M	CV; SWV (AdSV)	36
<i>Polyphenols in the wines</i>	GCE			+ 0.42 V + 0.845 V vs. Ag/AgCl	3.3 (12% MWS)			CV	37
	GPCE	phenolic resin thermally treated		+ 0.40 V vs. SCE + 0.35 V vs. SCE ~ + 0.33 V vs. SCE ~ + 0.70 V vs. SCE	3.5 (AcB) 5.0 (AcB) 7.0 (PBS) 8.5 (PBS)	1.21×10^{-4} $/2.54 \times 10^{-4}$ M (for CV) 2.90×10^{-7} $7/9.70 \times 10^{-7}$ M (for DPV)	4.05×10^{-4} - 1.20×10^{-3} M (for CV) 9.65×10^{-7} - 1.10×10^{-5} M (for DPV)	CV; DPV	38
<i>Phenolic antioxidants in orange juice</i>	GCE	immersed in 0.1 mol/ L sodium bicarbonate		+ 0.36 V vs. Ag/AgCl	5.6 (Ac buffer)	1.0×10^{-5} M		CV; LSV	39
	Pt-electrode			+ 0.47 V + 0.809 V vs. Ag/AgCl	1.50 (BR)			CV; LSV	40

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprava otopina

Za pripravu otopina koje su bile potrebne za eksperiment korištene su sljedeće kemikalije:

Tablica 2 - Kemikalije korištene za pripravu eksperimentalnih otopina

KEMIKALIJA	MOLEKULSKA FORMULA	DOBAVLJAČ
natrijev acetat	CH ₃ COONa	GRAM-MOL d.o.o, Zagreb
natrijev hidroksid	NaOH	GRAM –MOL d.o.o, Zagreb
kalijev klorid	KCl	GRAM –MOL d.o.o, Zagreb
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
N,N-dimetilformamid	C ₃ H ₇ NO	Merck KgaA, Darmstadt
octena kiselina (99,8 %)	CH ₃ COOH	GRAM –MOL d.o.o, Zagreb
fosforna kiselina (85 %)	H ₃ PO ₄	Alkaloid, Skopje
boratna kiselina	H ₃ BO ₃	Kemika d.d., Zagreb
tartaratna (vinska) kiselina	C ₄ H ₆ O ₆	GRAM –MOL d.o.o, Zagreb
sumporna kiselina (96 %)	H ₂ SO ₄	T.T.T. d.o.o., Sveta Nedjelja
kofeinska kiselina	C ₉ H ₈ O ₄	SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH

grafen (Gr)	SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH
grafenov oksid (GO)	SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH
jednozidne ugljikove nanocijevčice (SWCNT)	SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH
vižezidne ugljikove nanocijevčice (MWCNT)	SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH

2.1.1. Priprava otopine natrijevog acetata ($V= 250$ mL)

Otapanjem 2,05 g CH_3COONa u 250 mL destilirane vode pripravljena je otopina natrijevog acetate koncentracije 0,1 M, $\{c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1 \text{ M}\}$.

2.1.2. Priprava otopine octene kiseline ($c= 0,1$ M; $V= 1000$ mL)

Otopina octene kiseline pripravljena je dodavanjem 5,7 mL koncentrirane HAc ($\omega= 99,8 \%$) u tikvicu od 1000 mL. Ovako pripravljena otopina ima koncentraciju 0,1 M, $\{c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ M}\}$.

2.1.3. Priprava otopine sumporne kiseline ($c= 0,5$ M; $V= 500$ mL)

Otopina sumporne kiseline koncentracije 0,5 M je pripravljena dodavanjem 13,9 mL H_2SO_4 ($w= 96 \%$) u 500 mL destilirane vode. Ovako pripravljena otopina ima koncentraciju 0,5 M, $\{c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ M}\}$.

2.1.4. Priprava otopine natrijevog hidroksida ($c= 1$ M; $V= 100$ mL)

Otopina natrijevog hidroksida je pripremljena otapanjem 4 g NaOH u 100 mL destilirane vode. Ovako pripravljena otopina ima koncentraciju 1 M, $\{c(\text{NaOH}) = 1 \text{ M}\}$.

2.1.5. Priprava otopine acetatnog pufera (jakost= 0,1 M; pH= 3,6; V= 1000 mL)

U 0,1 M otopinu octene kiseline (pH je iznosio 3,07) dodavana je, uz miješanje, 0,1 M otopina natrijevog acetate za postizanje željene pH vrijednosti, pH 3,6. Ovo dodavanje se vršilo uz stalno praćenje pH vrijednosti pH metrom sa staklenom pH elektrodom.

2.1.6. Priprava model otopine vina (pH= 3,6; V= 1000 mL)

Model otopina vina (MW) se sastoji od 12 % (v/v/) udjela etanola i koncentracijom tartaratne kiseline od 33 mM. Za pripravu 1000 mL gore navedene otopine 5 g tartaratne kiseline je otopljeno u 12 % (v/v/) vodenoj otopini etanola.

pH vrijednost ove otopine je iznosila 2,5 te je dodatkom 1 M otopine NaOH u prethodno pripravljenu otopinu podešavana do 3,6. Ovo dodavanje se vršilo uz stalno praćenje pH vrijednosti pH-metrom sa staklenom pH elektrodom.

2.1.7. Priprava otopine Britton-Robinson pufera (jakost= 0,1 M; pH= 3,6 – 6,6; V= 1000 mL)

6,2 g boratne kiseline, 6,3 mL koncentrirane fosfatne kiseline ($\omega = 85\%$) i 5,7 mL koncentrirane octene kiseline ($\omega = 99,8\%$) je otopljeno u destiliranoj vodi do konačnog volumena od 1000 mL. pH otopine bio je 1,8.

Željeni pH je podešen dodatkom 1 M otopine NaOH, uz stalno praćenje pH vrijednosti pH-metrom.

2.1.8. Priprava otopine 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ u 0,1 M otopini KCl (V= 500 mL)

0,825 g $K_3[Fe(CN)_6]$ i 3,75 g KCl je otopljeno u destiliranoj vodi na konačni volume od 500 mL.

2.1.9. Priprava kofeinske kiseline ($c= 0,05 \text{ M}$, $V= 50 \text{ mL}$)

0,45 g kofeinske kiseline je dodano u 30 mL destilirane vode i preneseno u kivetu od 50 mL. Zbog slabe topljivosti kofeinske kiseline u čistoj vodi, u otopinu je dodano 20 mL etanola ($\omega= 96 \%$). Ovako pripravljena otopina ima koncentraciju 0,05 M, $\{c(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4) = 0,05 \text{ M}\}$.

2.1.10. Priprava otopine grafena ($c= 0,5 \text{ mg mL}^{-1}$; $V= 10 \text{ mL}$)

Suspenzija grafena je pripravljena miješanjem 5 mg grafena s destiliranom vodom do konačnog volumena od 10 mL, te tretirana u ultrazvučnoj kupelji oko 6 sati.

2.1.11. Priprava otopine reduciranog grafenovog oksida ($c= 0,5 \text{ mg mL}^{-1}$; $V= 10 \text{ mL}$)

Suspenzija grafenovog oksida je pripravljena miješanjem 5 mg grafenovog oksida s destiliranom vodom do konačnog volumena od 10 mL, te tretirana u ultrazvučnoj kupelji oko 6 sati.

2.1.12. 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.

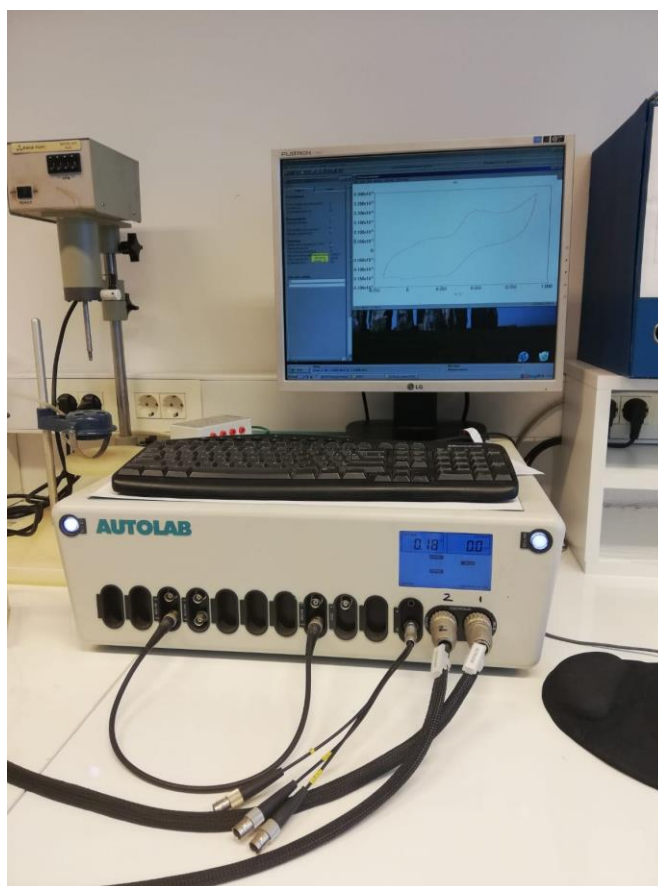
2.1.13. Priprava suspenzije MWCNT ($c= 0,5 \text{ mg mL}^{-1}$; $V= 10 \text{ mL}$)

5 mg SWCNT dodano je u 10 mL dimetilformamida (DMF), te je smjesa tretirana u ultrazvučnoj kupelji 2 sata, za dobivanje homogene suspenzije.

2.2. Aparatura i elektrodni materijal

2.2.1. Uredaj za elektrokemijsko mjerenje

Sva elektrokemijska mjerenja su izvršena s potenciostatom (Autolab PGSTAT 302N) spojenim na osobno računalo (PC), a kojim se upravlja pomoću GPES 4.9 Softwarea (Eco Chemie).

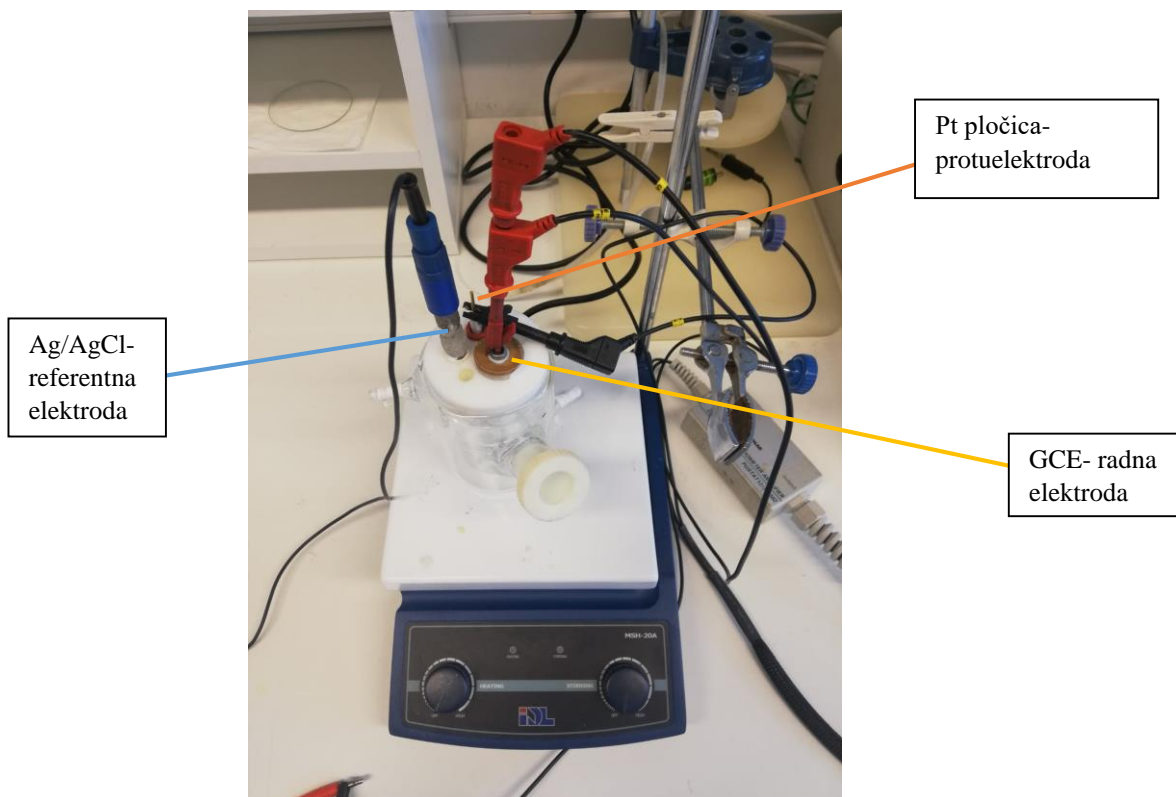


Slika 12. Prikaz potenciostata spojenog na osobno računalo.

2.2.2. Elektrokemijska ćelija s pripadajućim elektrodama

Korištena je elektrokemijska ćelija (Slika 13) od staklenog materijala sa:

- srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) kao referentnom elektrodom,
- platinskom pločicom kao protuelektrodom te
- modificiranom elektrodom od staklastog ugljika kao radnom elektrodom.



Slika 13. Prikaz elektrokemijske ćelije s pripadajućim elektrodama.

Prije svakog mjerenja ćelija je pripremljena na sljedeći način:

1. ispiranje koncentriranom dušičnom kiselinom – osigurava se uklanjanje nečistoća ili ostatak iz prethodnih mjerenja,
2. ispiranje vodovodnom vodom,
3. ispiranje destiliranom vodom
4. ispiranje etanolom,
5. ispiranje destiliranom vodom i
6. ispiranje malom količinom elektrolita koji se koristi za sljedeće mjerenje.

2.2.3. Priprema elektroda

- *Referentna elektroda*

Kao referentna elektroda korištena je srebro/srebrov klorid elektroda koja je prije svakog mjerenja isprana vodovodnom vodom, a zatim destiliranom vodom.

- *Protuelektroda*

Platinska pločica je prije svakog mjerenja očišćena koncentriranom dušičnom kiselinom, potom isprana vodovodnom i destiliranom vodom.

- *Radna elektroda*

Prije prvog mjerenja s GC elektrodom, elektroda je pripremljena na sljedeći način:

1. mehanička priprema:

- brušenje papirima finoće 1200, 2000 i metalografski redom kako su navedeni (papir se prije brušenja namoči vodom, a brušenje se vrši na mekanoj podlozi),
- poliranje je vršeno pastom od aluminijevog (III) oksida finoće čestica 1 μm , zatim 0,05 μm .

2. elektrokemijska priprema

- u 0,5 M otopini H_2SO_4 cikličkom voltametrijom (deset ciklusa) u području potencijala od - 0,2 V do + 1,2 V uz izostanak miješanja otopine.



Slika 14. Radna elektroda od staklastog ugljika uklopljena u bazu načinjenu od teflona.

2.2.4. Modifikacija radne elektrode grafenom (Gr)

Prethodno mehanički pripravljena GC elektroda je elektrokemijski oksidirana u 0,5 M H₂SO₄ deset ciklusa u području potencijala od - 0,2 V do + 1,2 V. Nakon toga je na elektrodu nanoseno 25 μL suspenzije grafena, te je elektroda sušena u sušioniku 30 minuta na temperaturi od 50 °C.

2.2.5. Modifikacija radne elektrode elektrokemijskim reduciranim grafenovim oksidom (ErGO)

Na prethodno mehanički pripremljenu GC elektrodu nanosen je sloj od 25 μL suspenzije grafenovog oksida. Modificirana elektroda je sušena u sušioniku 30 minuta na temperaturi od 50 °C. Zatim je vršena elektrokemijska redukcija grafenovog oksida (ErGO) u mjernom puferu, deset ciklusa u području potencijala od 0 V do - 1,5 V.

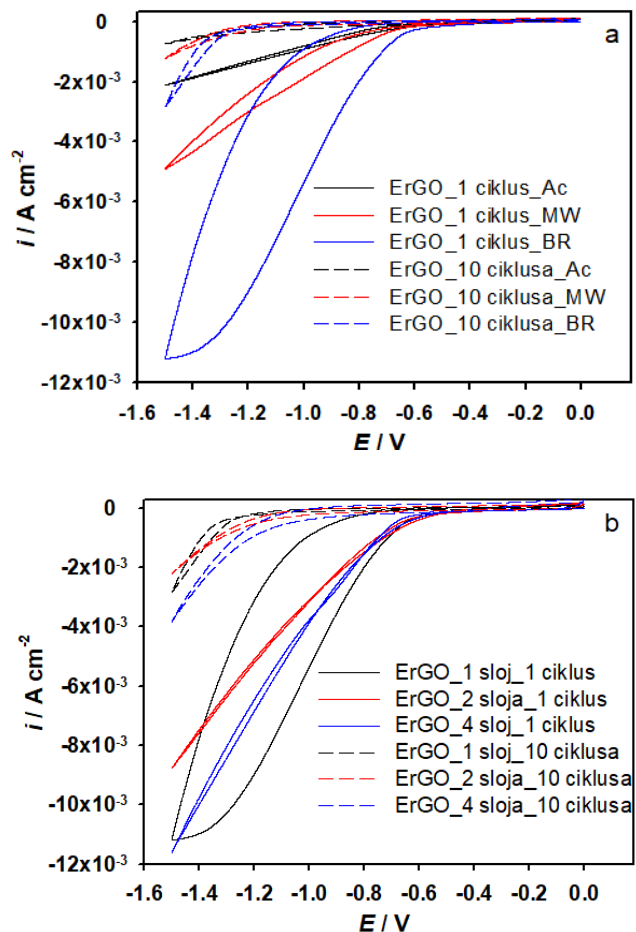
2.2.4. Modifikacija radne elektrode sa SWCNT i MWCNT

Na prethodno mehanički ili elektrokemijski pripremljenu GC elektrodu nanoseno je 15 μL suspenzije SWCNT/MWCNT. Zatim, elektroda je sušena u sušioniku 30 minuta na temperaturi od 50 °C. Nakon sušenja, elektroda je ciklizirana u 0,5 M H₂SO₄ deset ciklusa u području potencijala od - 0,2 V do + 1,2 V, te zatim u mjernom puferu pri istim uvjetima.

3. REZULTATI

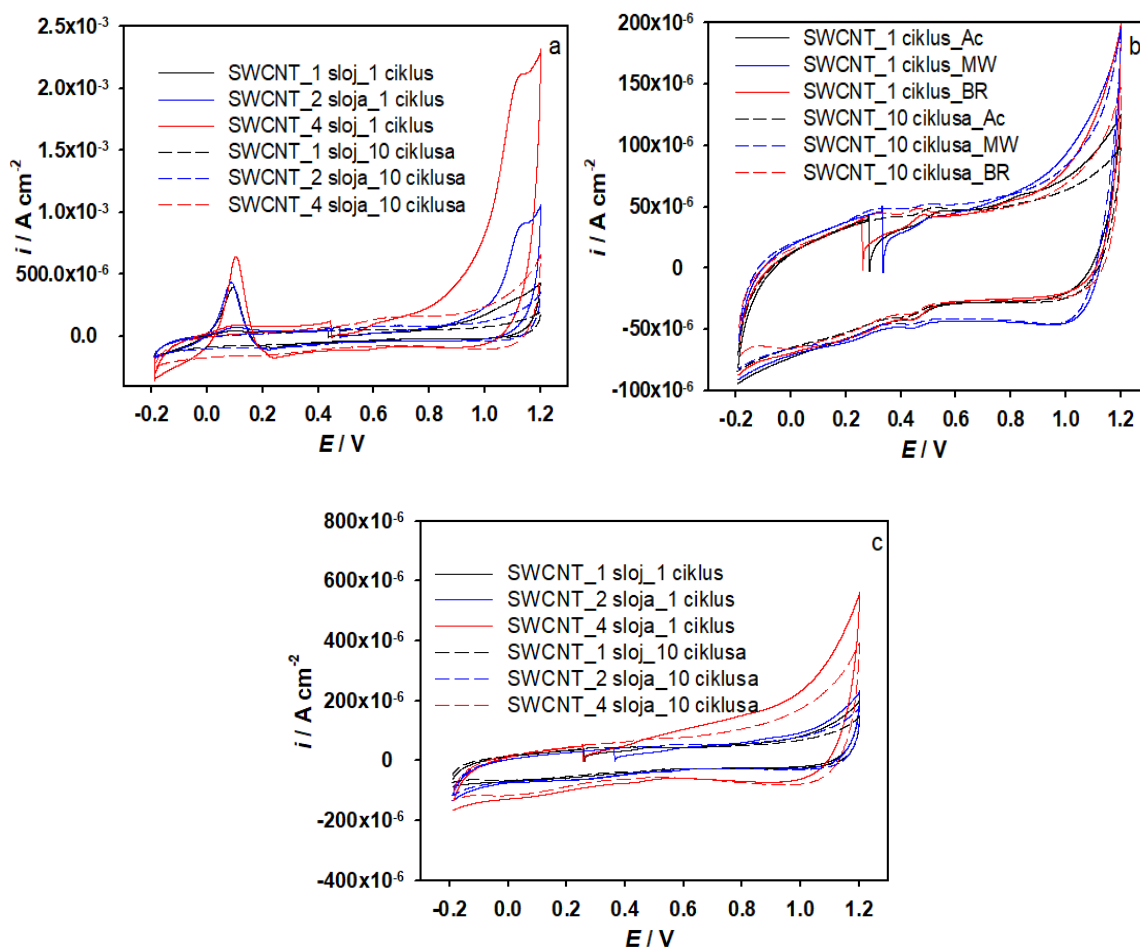
3.1. Elektrokemijska priprema ugljikovih materijala

3.1.1. ErGO



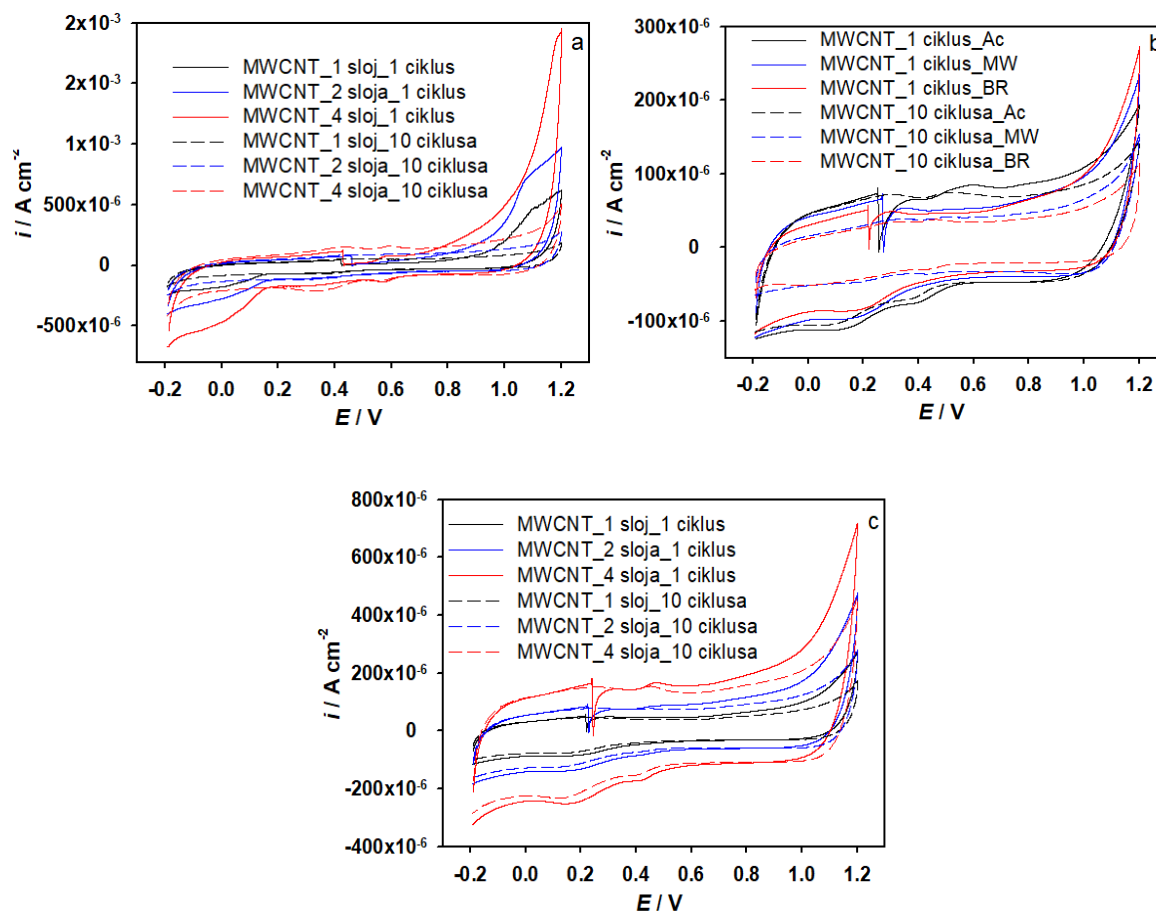
Slika 15. (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodama modificiranim s ErGO, pri različitim brojem ciklusa i u različitim puferima; (b) ciklički voltamogrami snimljeni za različit broj ciklusa za različite debljine modifikatora na GC elektrodi (mjerena rađena u puferu Britton-Robinson; pH 3,6; 0,1 M).

3.1.2. SWCNT



Slika 16. (a) Ciklički voltamogrami snimljeni za elektrode modificirane sa SWCNT u 0,5 M H_2SO_4 pri različitim brojem ciklusa i za različite debljine modifikatora; (b) ciklički voltamogrami snimljeni u različitim puferima za različiti broj ciklusa i za jedan sloj modifikatora; (c) ciklički voltamogrami snimljeni u BR puferu (pH 3,6; 0,1 M) za različite debljine modifikatora za različit broj ciklusa.

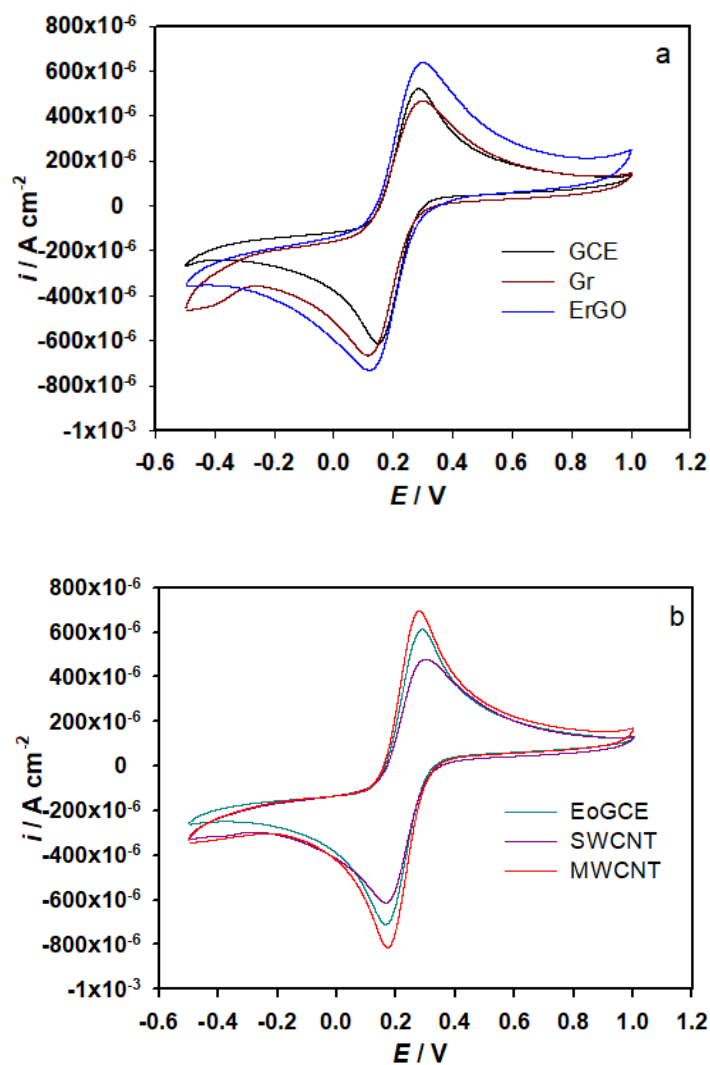
3.1.3. MWCNT



Slika 17. (a) Ciklički voltamogrami snimljeni za elektrode modificirane s MWCNT u 0,5 M H_2SO_4 pri različitim brojem ciklusa i za različite debljine modifikatora; (b) ciklički voltamogrami snimljeni u različitim puferima za različiti broj ciklusa i za jedan sloj modifikatora; (c) ciklički voltamogrami snimljeni u BR puferu (pH 3,6; 0,1 M) za različite debljine modifikatora za različit broj ciklusa.

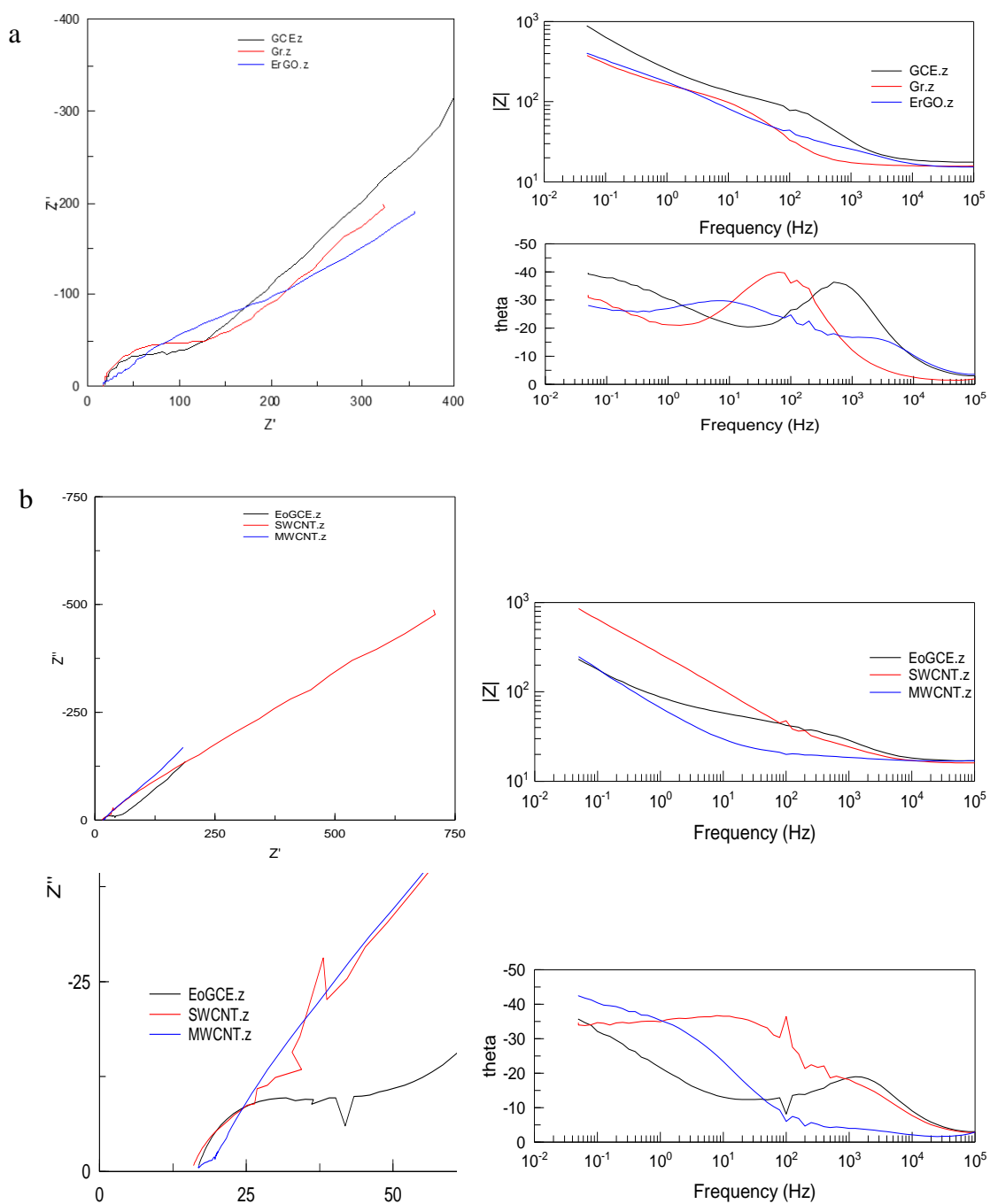
3.2. Elektrokemijsko ponašanje elektroda u $K_3[Fe(CN)_6]$

3.2.1. CV



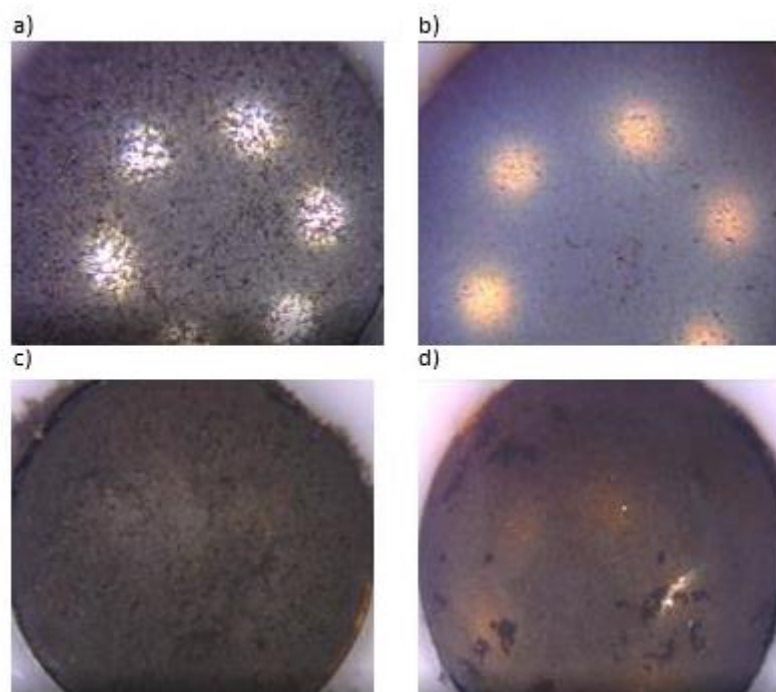
Slika 18. Ciklički voltamogrami snimljeni za različite elektrode u 5 mM otopini $K_3[Fe(CN)_6]$ + 0,1 M KCl.

3.2.2. EIS



Slika 19. (a) Impedacijski spektri snimljeni za različite elektrode u 5 mM otopini $K_3[Fe(CN)_6]$ + 0,1 M KCl; **(b)** impedacijski spektri snimljeni za elektrokemijski oksidirane elektrode u 5 mM otopini $K_3[Fe(CN)_6]$ + 0,1 M KCl.

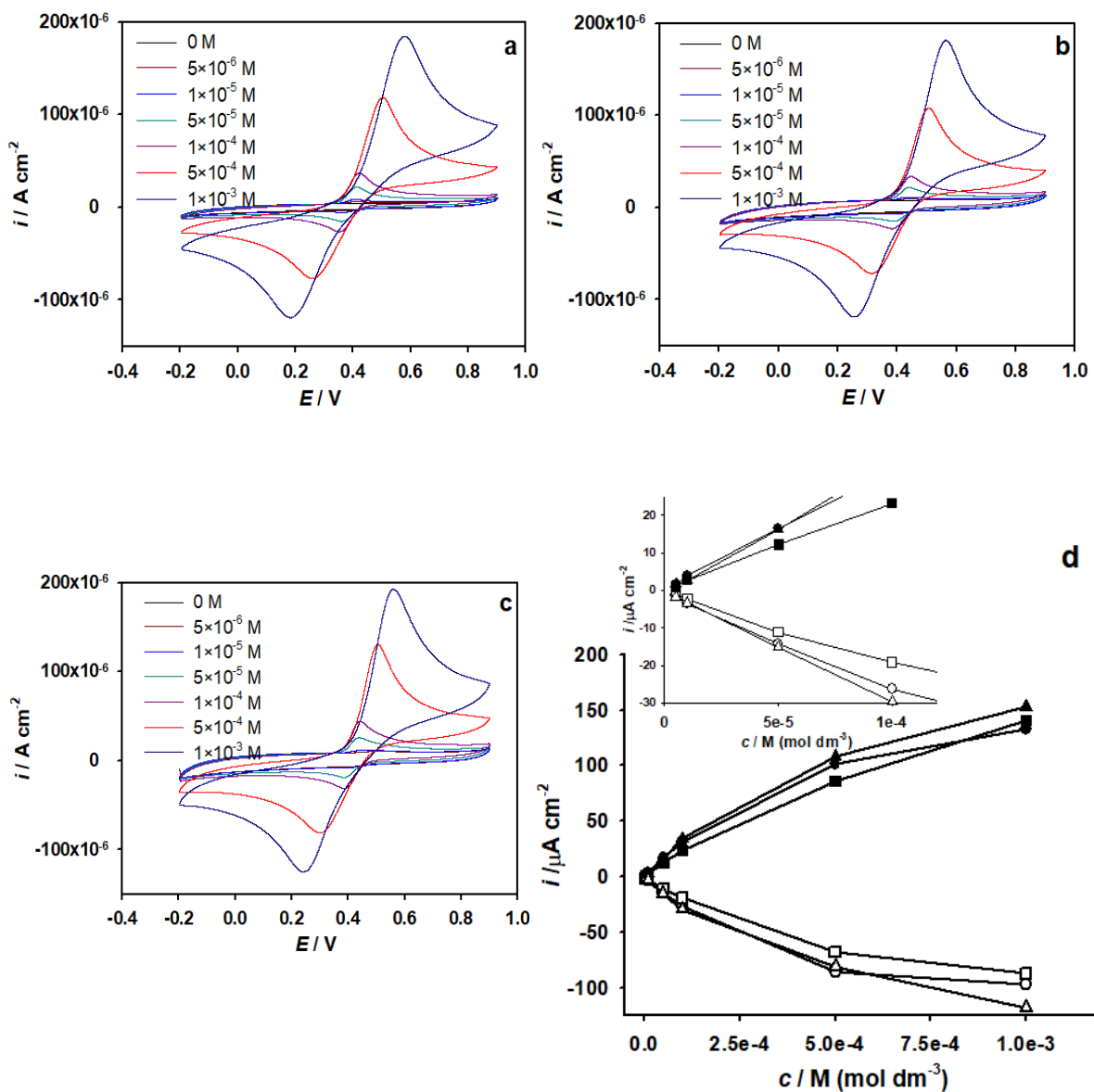
3.3. Mikroskopska karakterizacija elektrodnog materijala



Slika 20. Mikroskopski snimak površine modificiranih elektroda: **(a)** Gr; **(b)** ErGO; **(c)** SWCNT; **(d)** MWCNT.

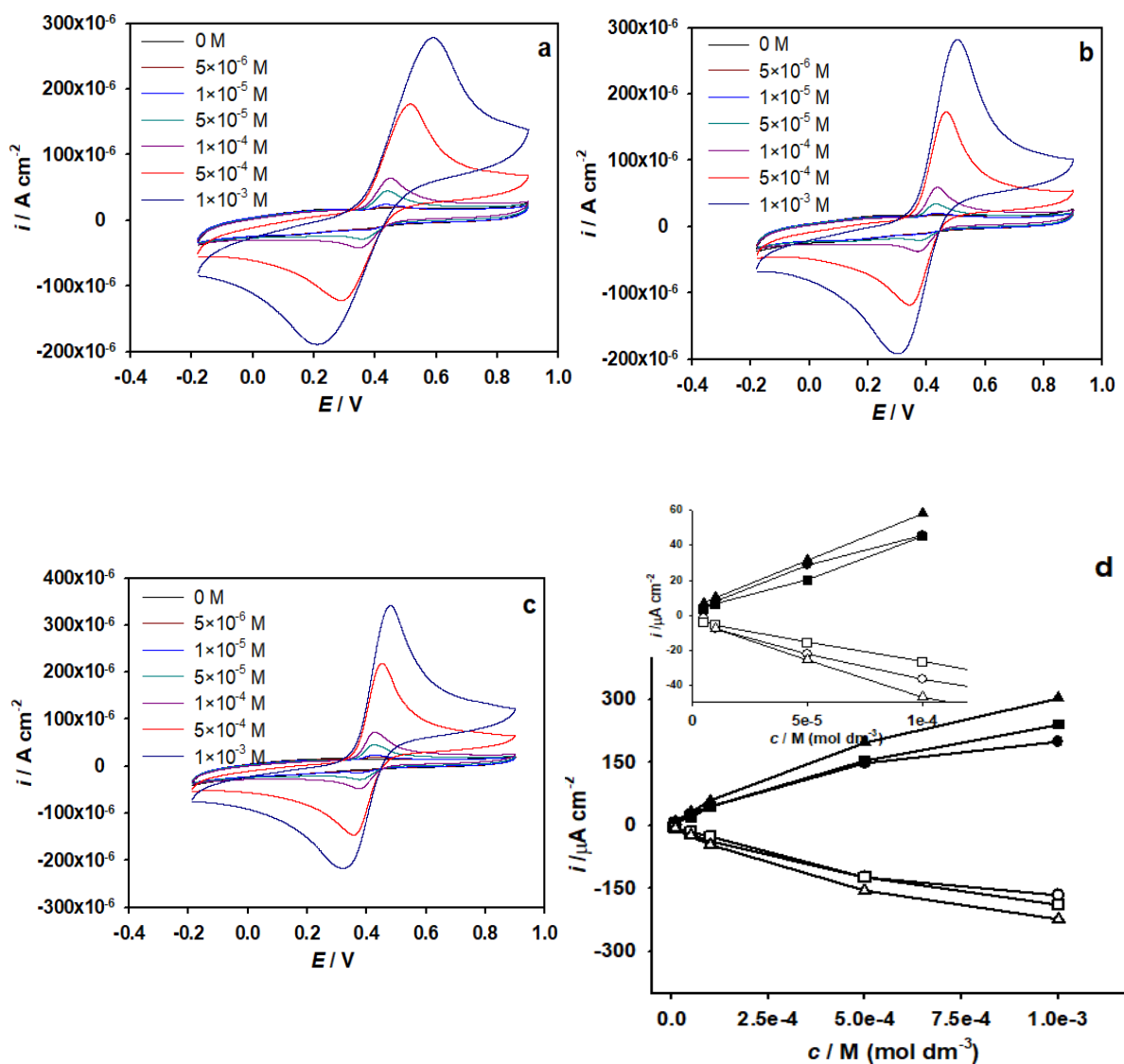
3.4. Elektrokemijsko ponašanje elektroda u prisutnosti kofeinske kiseline

3.4.1. GCE



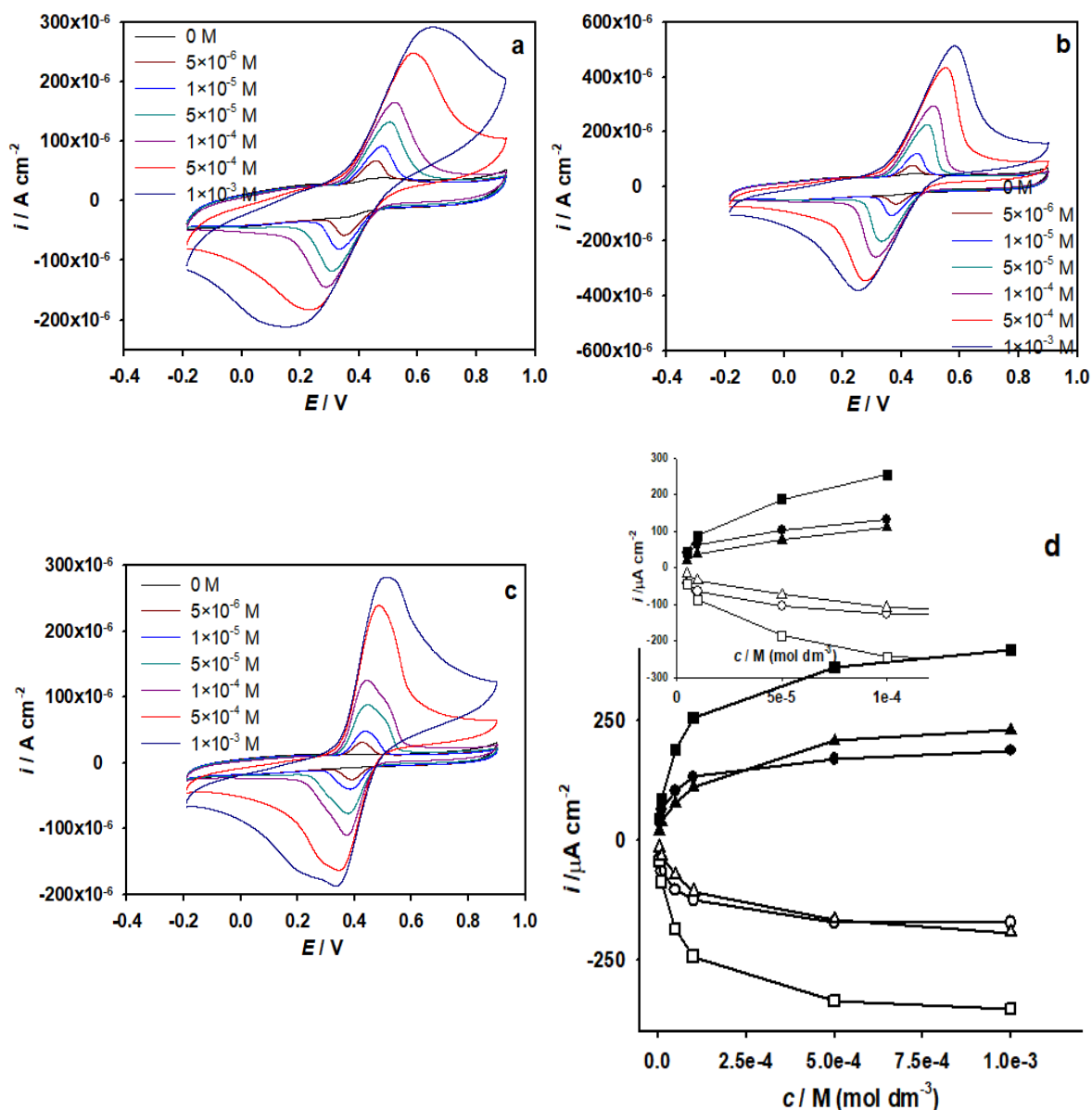
Slika 21. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, pri različitim koncentracijama kofeinske kiseline u različitim puferima: **a)** acetatni pufer; **b)** model otopine vina; **c)** Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Posmik 50 mV s^{-1} . **d)** Ovisnost visine strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o koncentraciji kofeinske kiseline za različite puferne: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6.

3.4.2. Gr



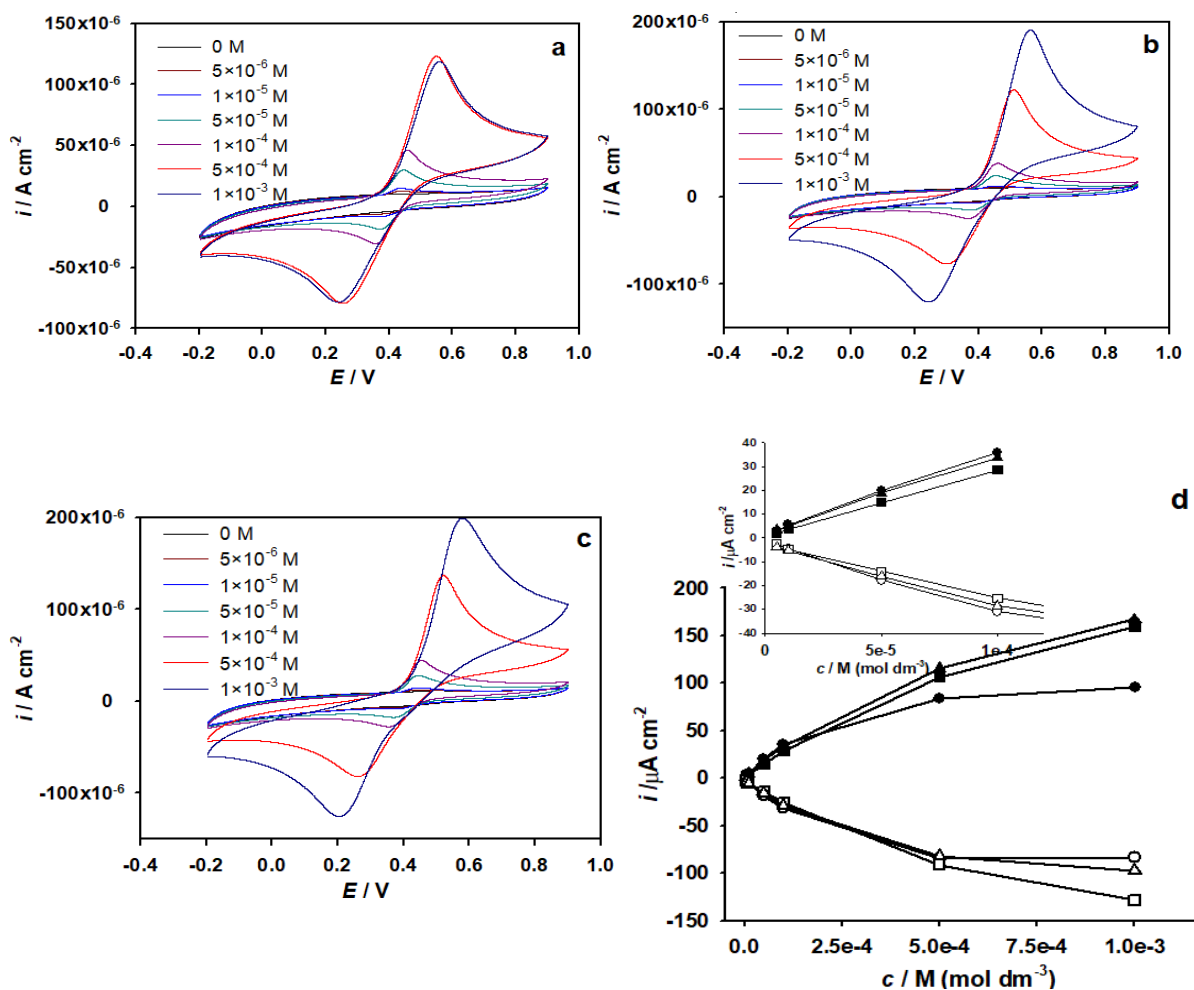
Slika 22. Ciklički voltamogrami snimljeni na modificiranoj elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s Gr, pri različitim koncentracijama kofeinske kiseline u različitim puferima: **a)** acetatni pufer; **b)** model otopine vina; **c)** Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Posmik 50 mV s^{-1} . **d)** Ovisnost visine strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o koncentraciji kofeinske kiseline za različite puferne: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6.

3.4.3. ErGO



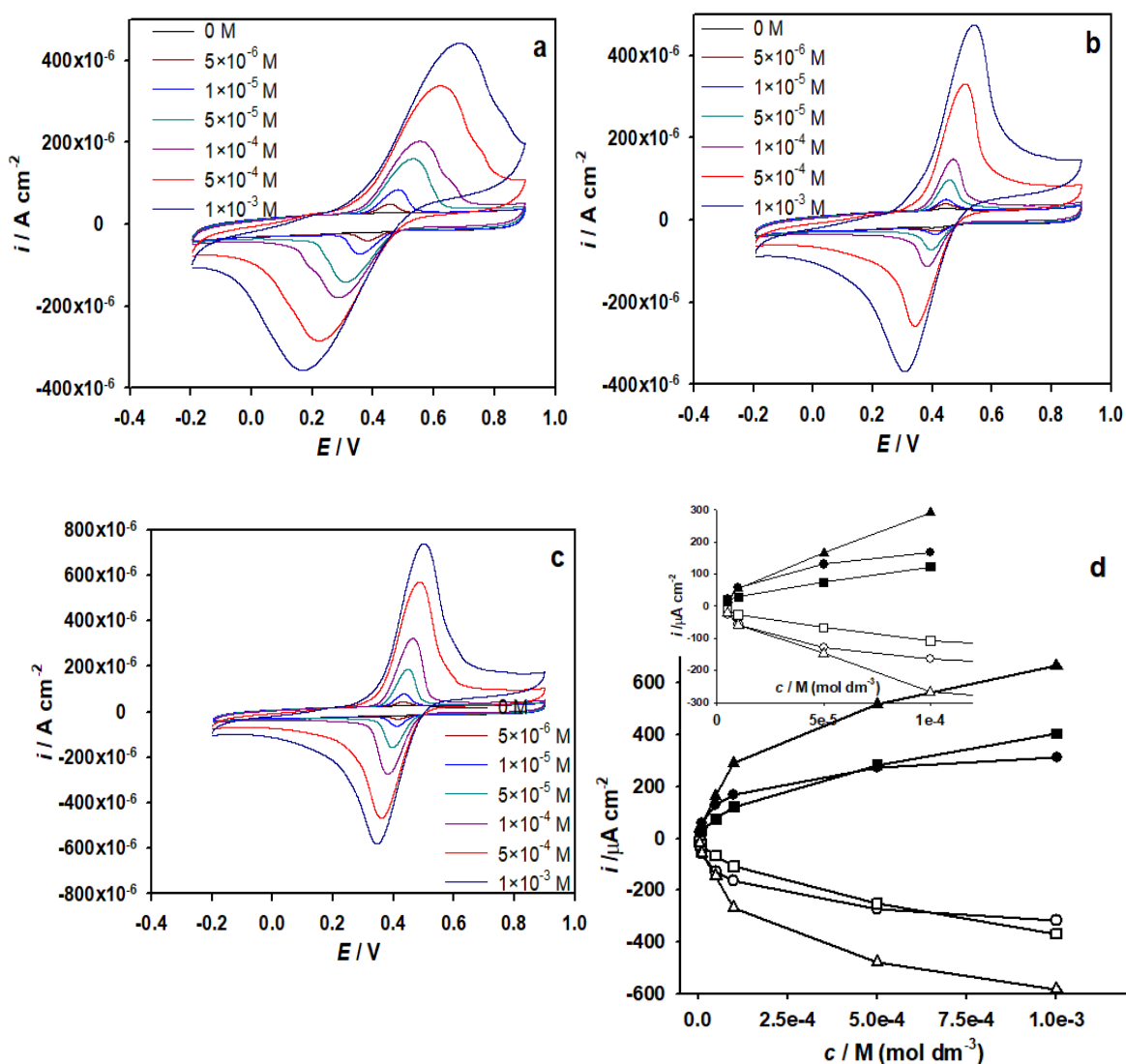
Slika 23. Ciklički voltamogrami snimljeni na modificiranoj elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s ErGO, pri različitim koncentracijama kofeinske kiseline u različitim puferima: **a)** acetatni pufer; **b)** model otopine vina; **c)** Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Posmik 50 mV s^{-1} . **d)** Ovisnost visine strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o koncentraciji kofeinske kiseline za različite pufere: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6.

3.4.4. EoGCE



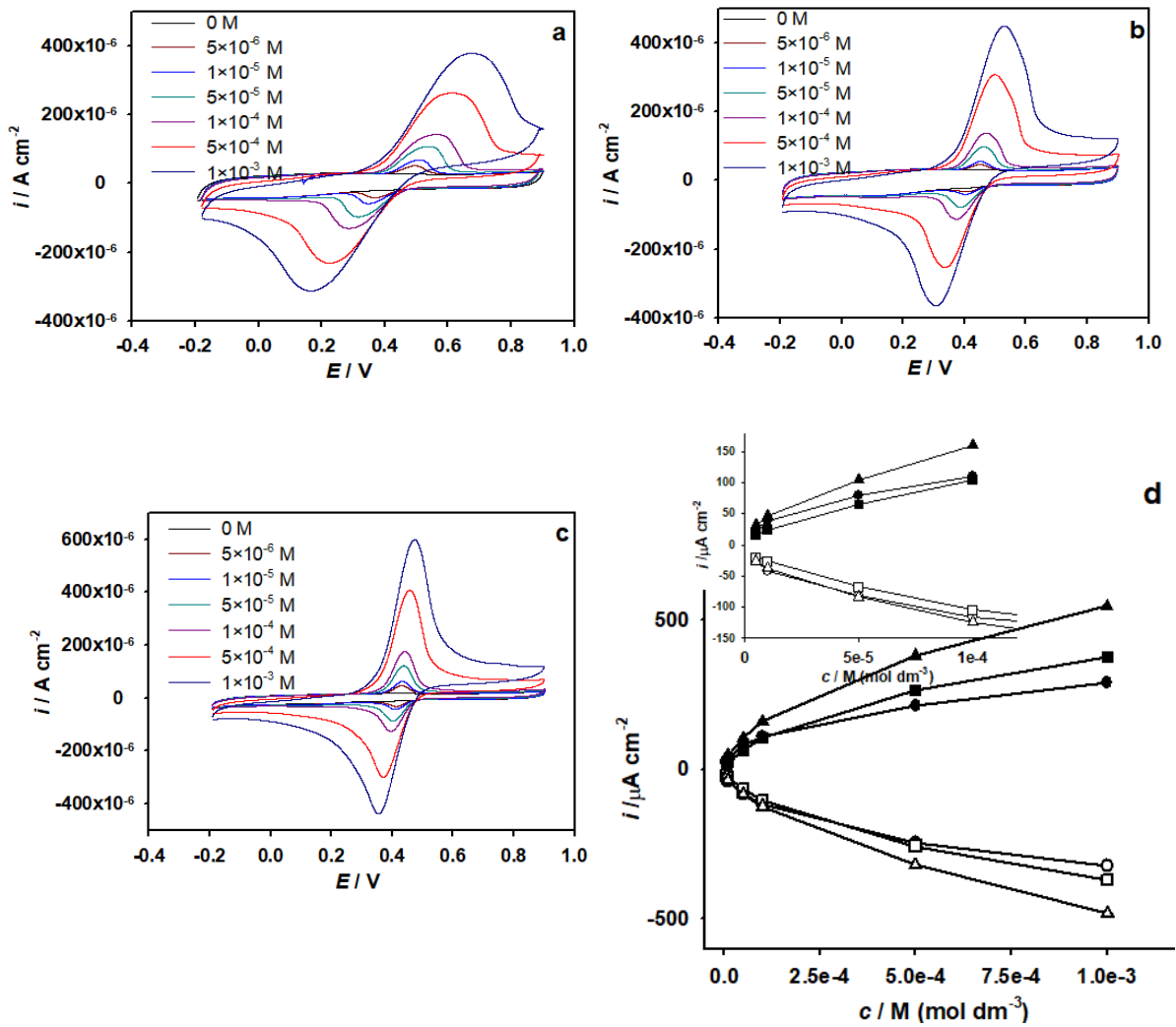
Slika 24. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrokemijski pripremljenoj elektrodi od staklastog ugljika, pri različitim koncentracijama kofeinske kiseline u različitim puferima: **a)** acetatni pufer; **b)** model otopine vina; **c)** Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Posmik 50 mV s⁻¹. **d)** Ovisnost visine strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o koncentraciji kafeinske za različite puferne: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6.

3.4.5. SWCNT



Slika 25. Ciklički voltamogrami snimljeni na modificiranoj elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj sa SWCNT, pri različitim koncentracijama kofeinske kiseline u različitim puferima: **a)** acetatni pufer; **b)** model otopine vina; **c)** Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Posmik 50 mV s^{-1} . **d)** Ovisnost visine strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o koncentraciji kofeinske kiseline za različite pufere: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6.

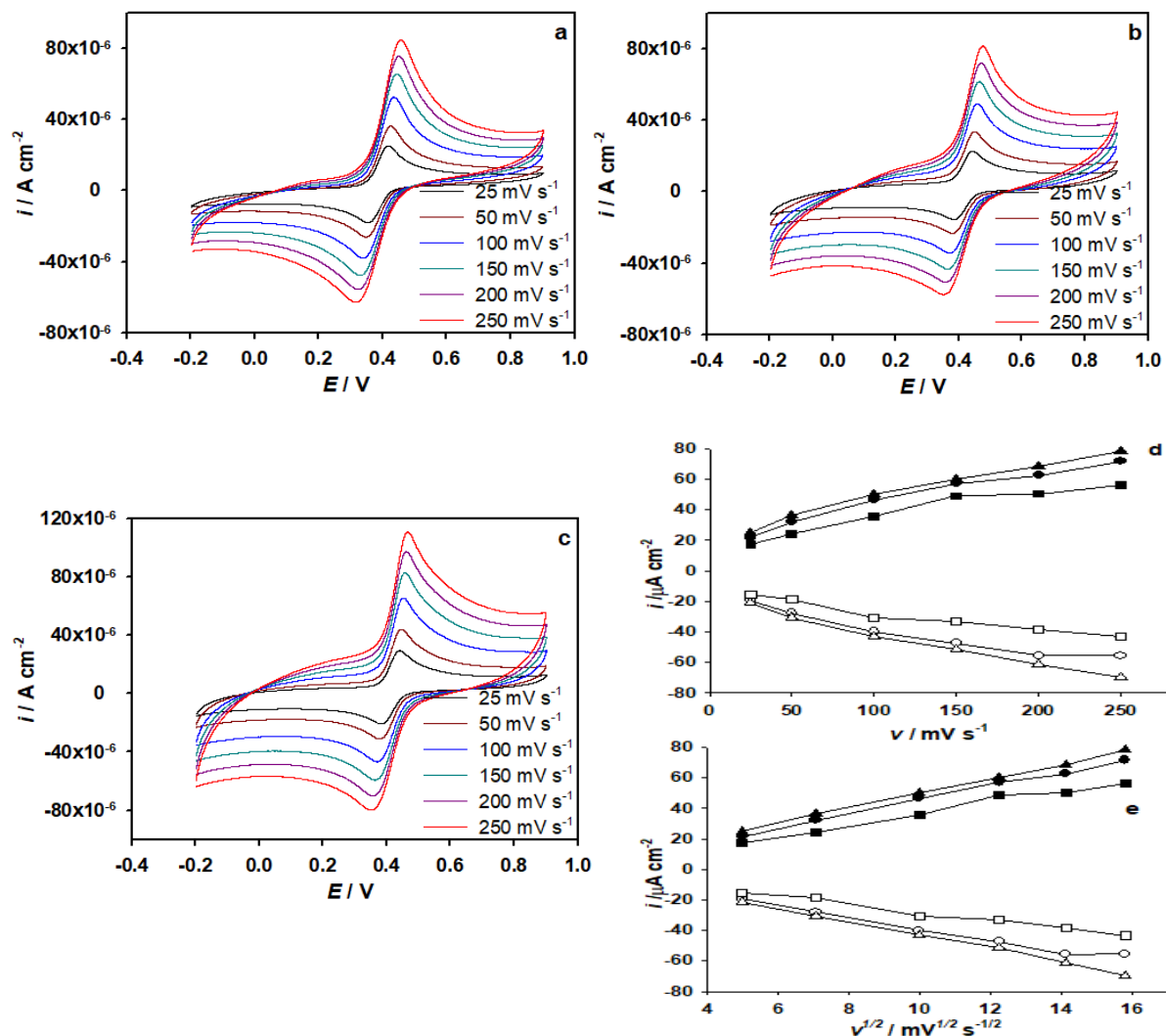
3.4.6. MWCNT



Slika 26. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s MWCNT, pri različitim koncentracijama kofeinske kiseline u različitim puferima: **a)** acetatni pufer; **b)** model otopine vina; **c)** Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Posmik 50 mV s^{-1} . **d)** Ovisnost visine strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o koncentraciji kofeinske kiseline za različite puferne: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6.

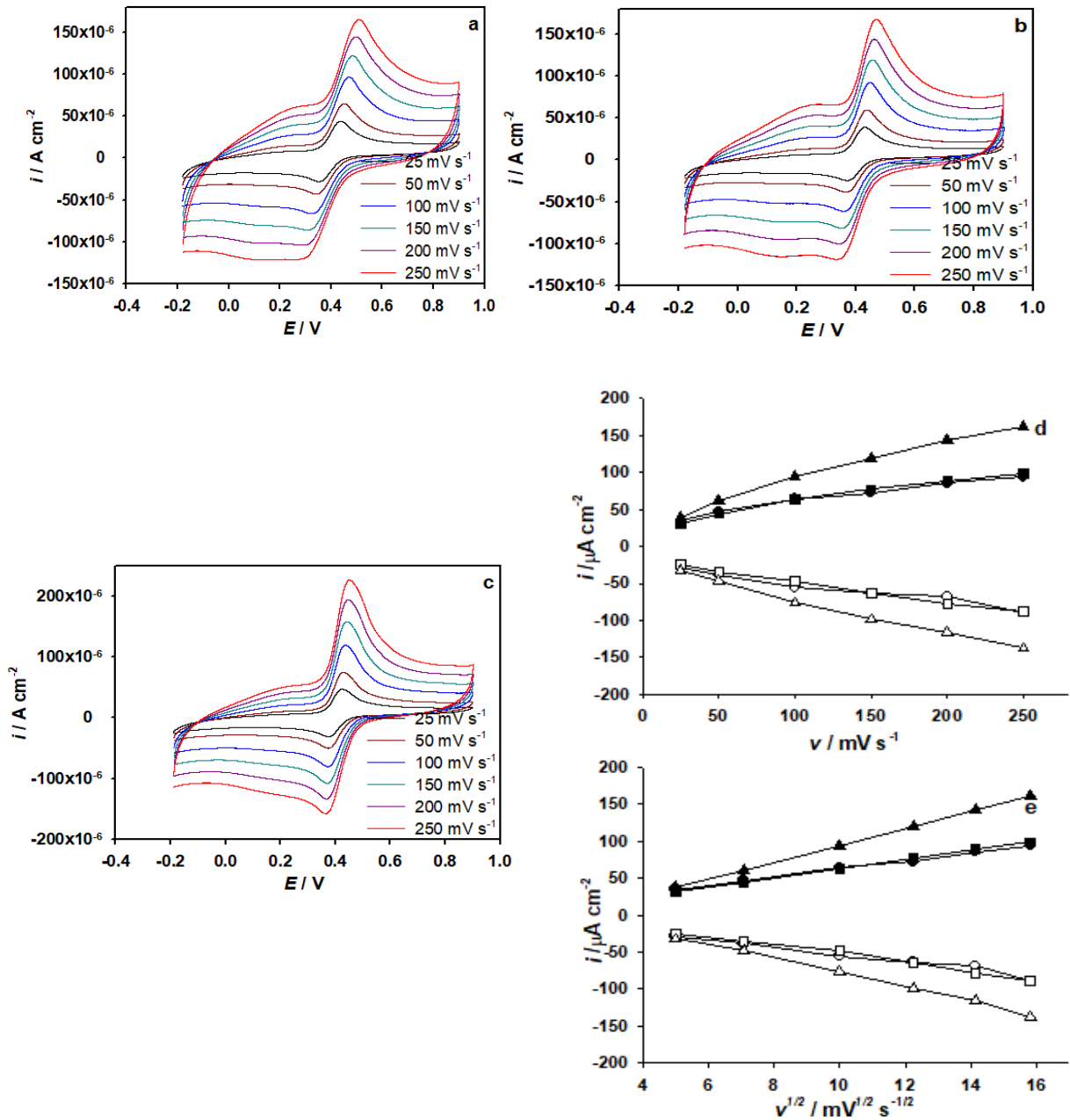
3.5. Elektrokemijsko ponašanje elektroda u prisutnosti kofeinske kiseline pri različitim brzinama posmika

3.5.1. GCE



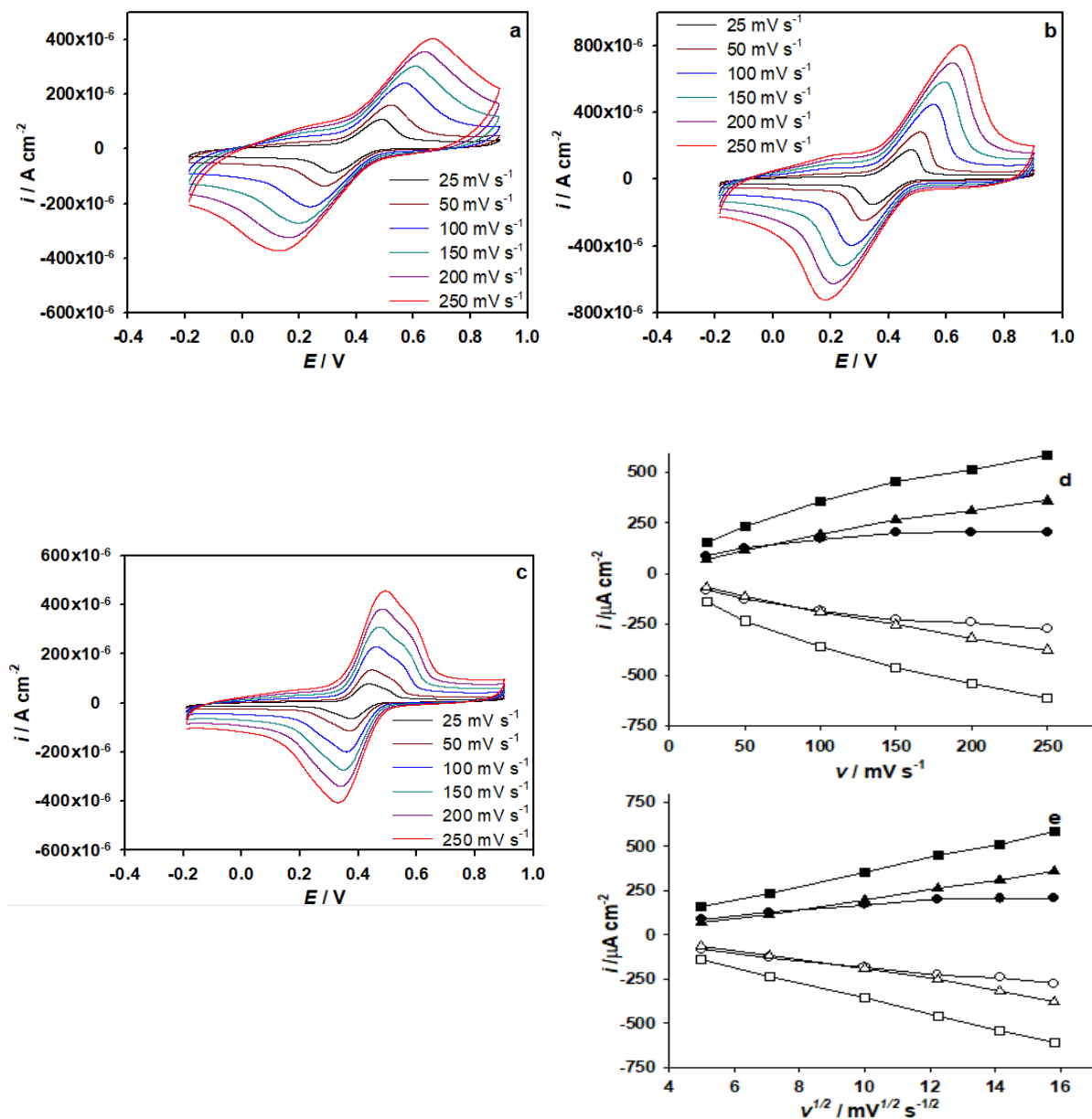
Slika 27. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika pri različitoj brzini posmika. Koncentracija kofeinske kiseline od 1×10^{-4} M u različitim puferima: **a)** acetatni pufer; **b)** model otopine vina; **c)** Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Ovisnost visine anodnog strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o brzini posmika (**d**) i njegovom korijenu (**e**) u različitim puferima: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6.

3.5.2. Gr



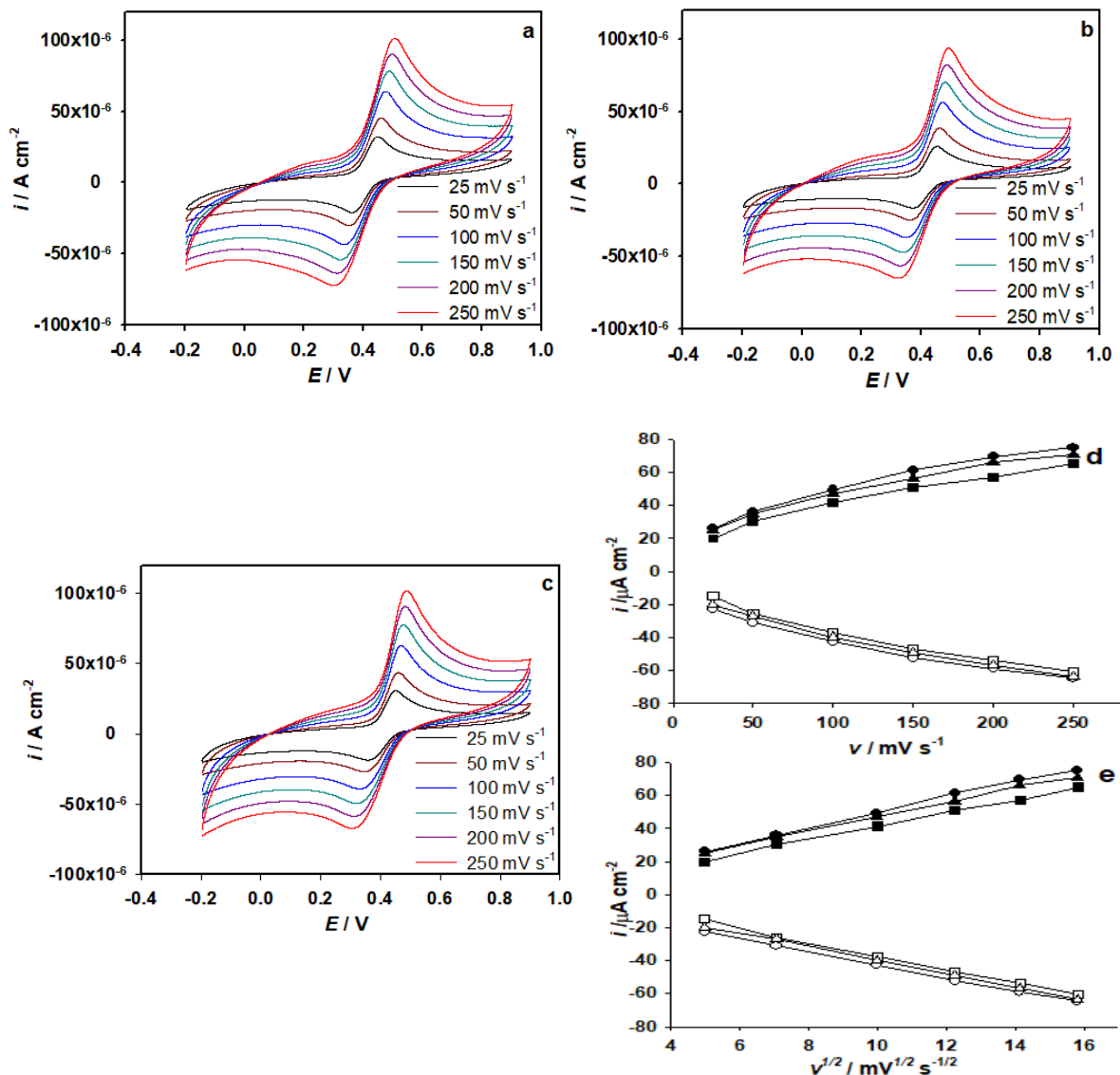
Slika 28. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s Gr, pri različitoj brzini posmika. Koncentracija kofeinske kiseline od 1×10^{-4} M u različitim puferima: **a)** acetatni pufer; **b)** model otopine vina; **c)** Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Ovisnost visine anodnog strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o brzini posmika (**d**) i njegovom korijenu (**e**) u različitim puferima: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6.

3.5.3. ErGO



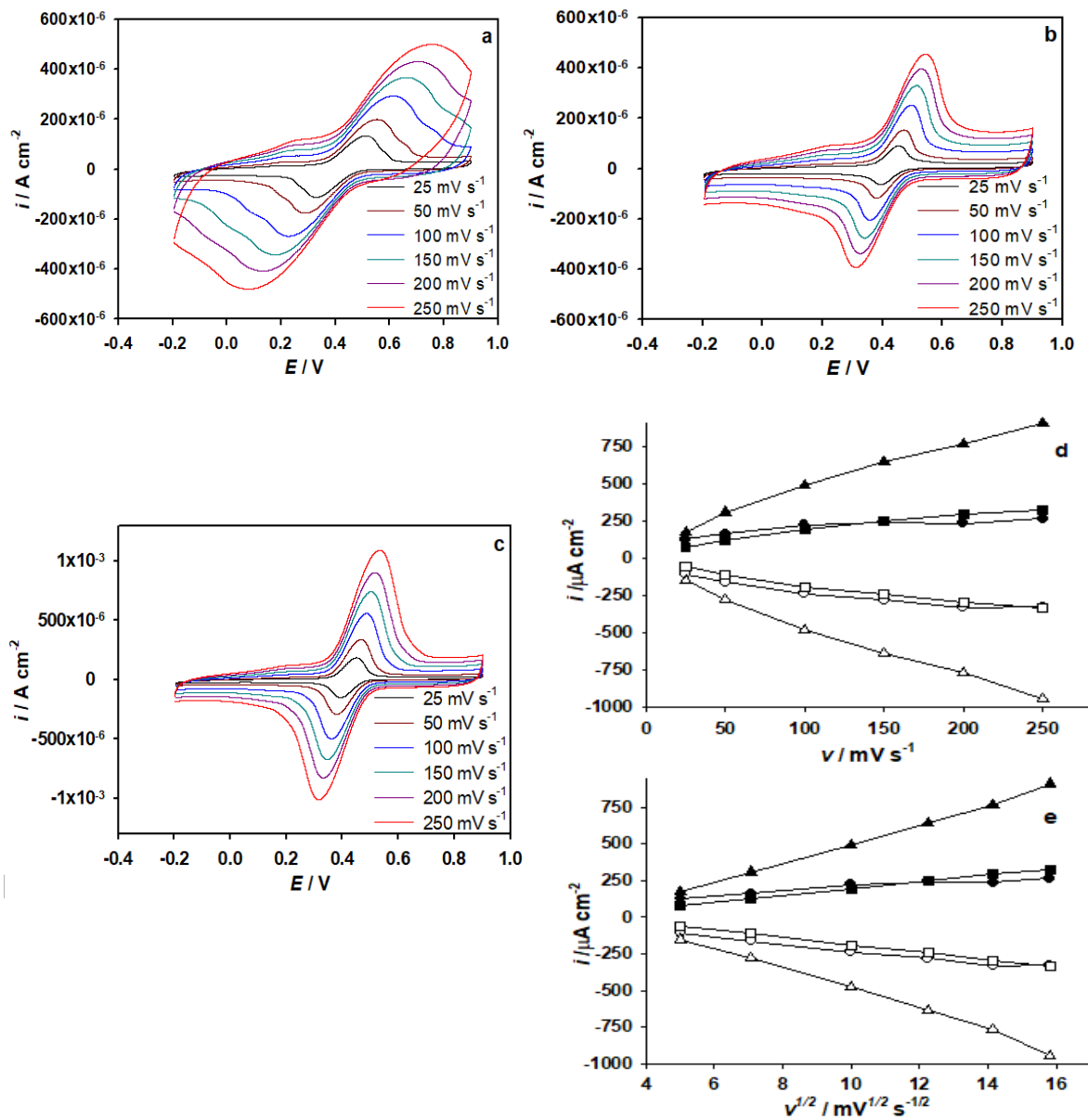
Slika 29. Ciklički voltamogrami snimljeni elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s ErGO, pri različitoj brzini posmika. Koncentracija kofeinske kiseline od 1×10^{-4} M u različitim puferima: **a)** acetatni pufer; **b)** model otopine vina; **c)** Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Ovisnost visine anodnog strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o brzini posmika (**d**) i njegovom korijenu (**e**) u različitim puferima: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6.

3.5.4. EoGCE



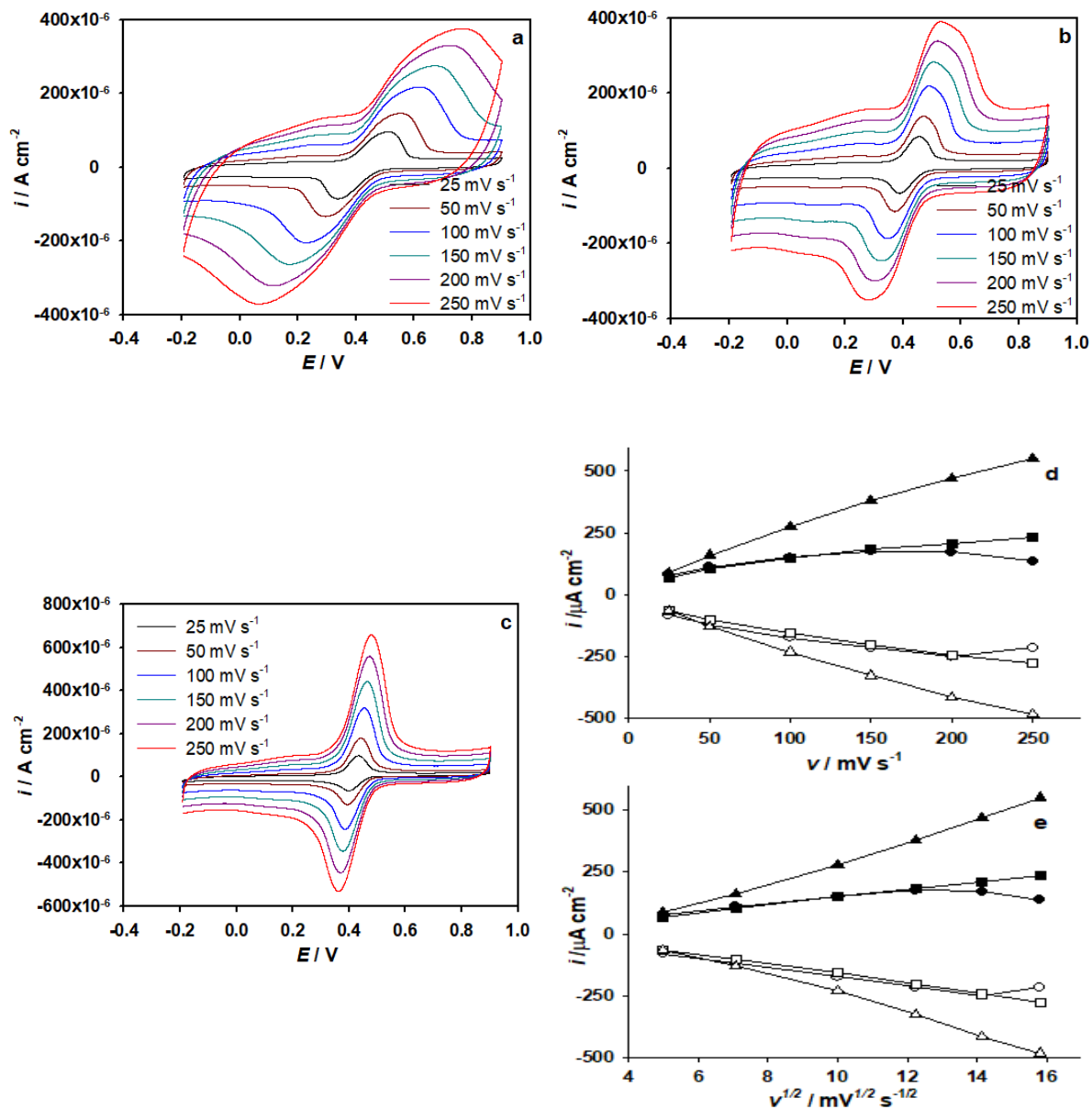
Slika 30. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrokemijski pripremljenoj elektrodi od staklastog ugljika pri različitoj brzini posmika. Koncentracija kofeinske kiseline od 1×10^{-4} M u različitim puferima: **a)** acetatni pufer; **b)** model otopine vina; **c)** Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Ovisnost visine anodnog strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o brzini posmika **(d)** i njegovom korijenu **(e)** u različitim puferima: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6.

3.5.5. SWCNT



Slika 31. Ciklički voltamogrami snimljeni elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj sa SWCNT, pri različitoj brzini posmika. Koncentracija kofeinske kiseline od $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ u različitim puferima: **a)** acetatni pufer; **b)** model otopine vina; **c)** Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Ovisnost visine anodnog strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o brzini posmika **(d)** i njegovom korijenu **(e)** u različitim puferima: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6.

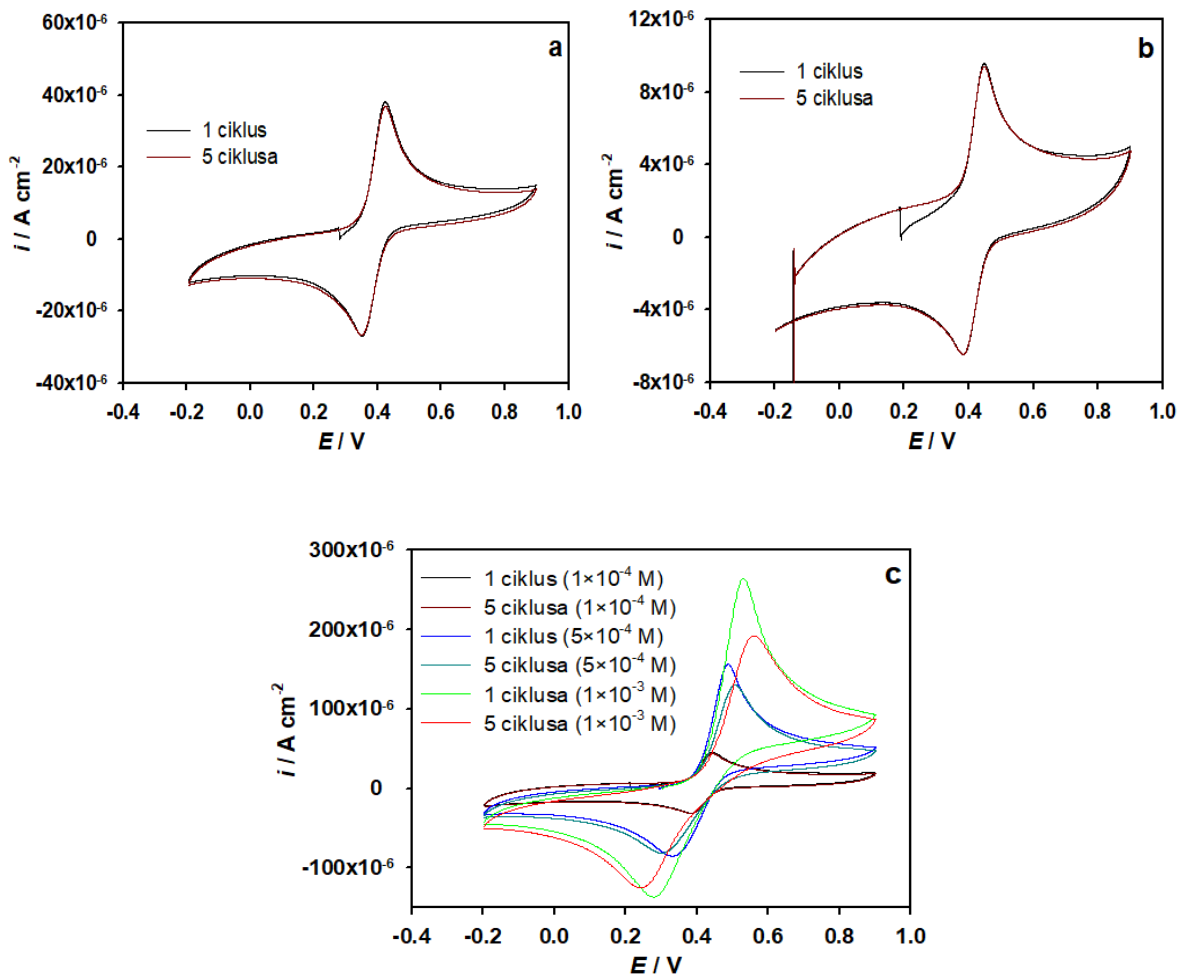
3.5.6. MWCNT



Slika 32. Ciklički voltamogrami snimljeni elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s MWCNT, pri različitoj brzini posmika. Koncentracija kofeinske kiseline od 1×10^{-4} M u različitim puferima: **a)** acetatni pufer; **b)** model otopine vina; **c)** Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Ovisnost visine anodnog strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o brzini posmika **(d)** i njegovom korijenu **(e)** u različitim puferima: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6.

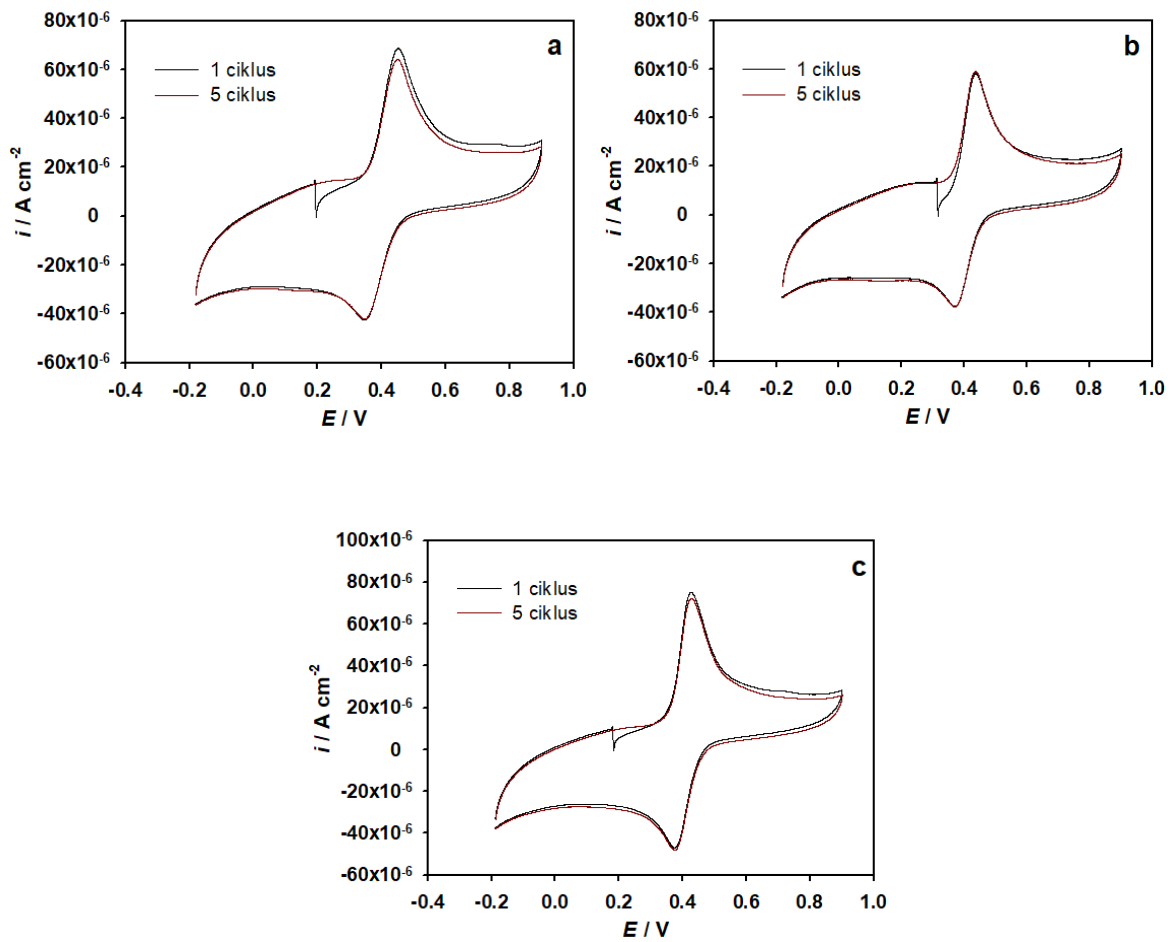
3.6. Ciklički voltamogrami pri različitim brojem ciklusa

3.6.1. GCE



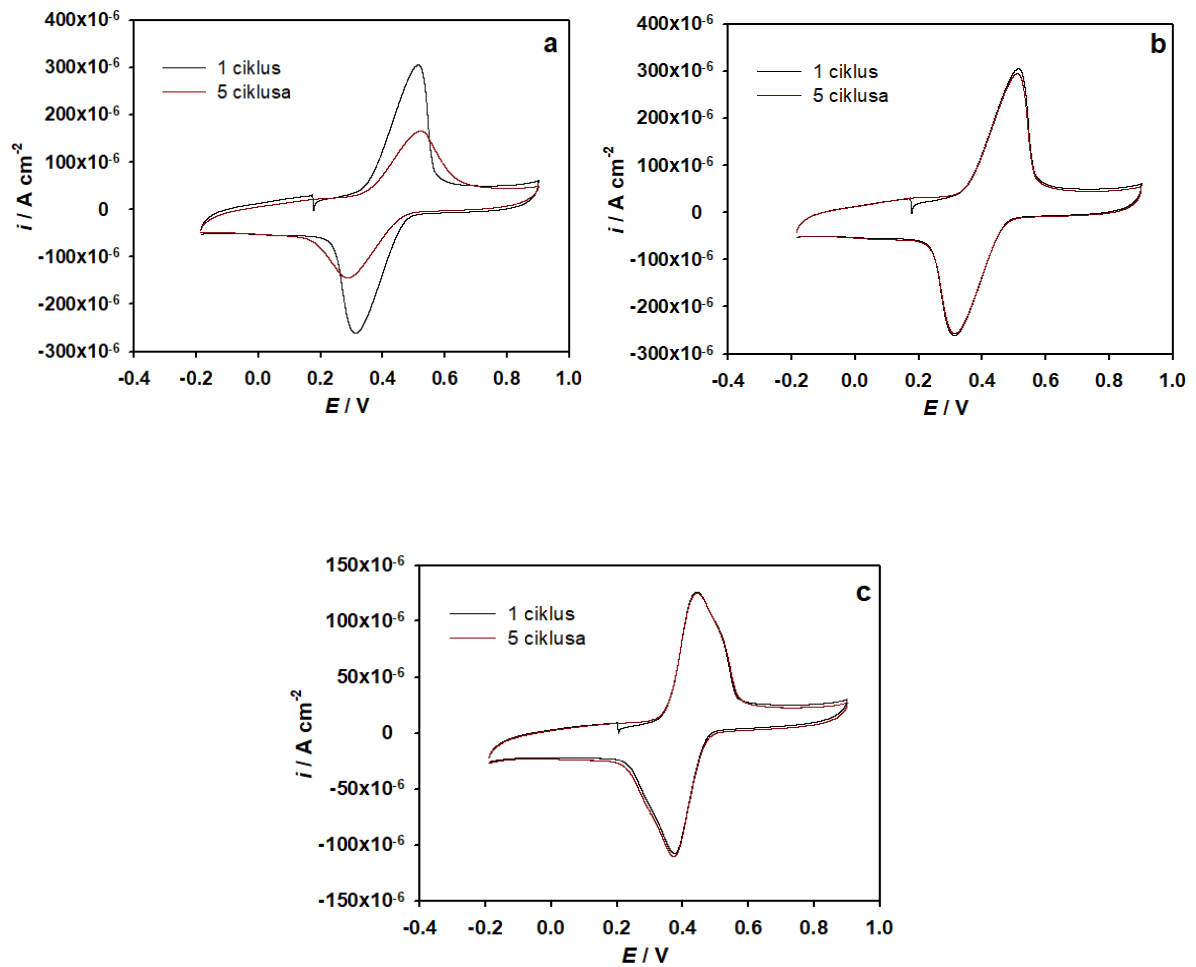
Slika 33. Ciklički voltamogrami snimljeni, pri različitim brojem ciklusa, na elektrodi od staklastog ugljika pri koncentraciji kofeinske kiseline od $1 \times 10^{-4} M$ u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer pH 3,6.

3.6.2. Gr



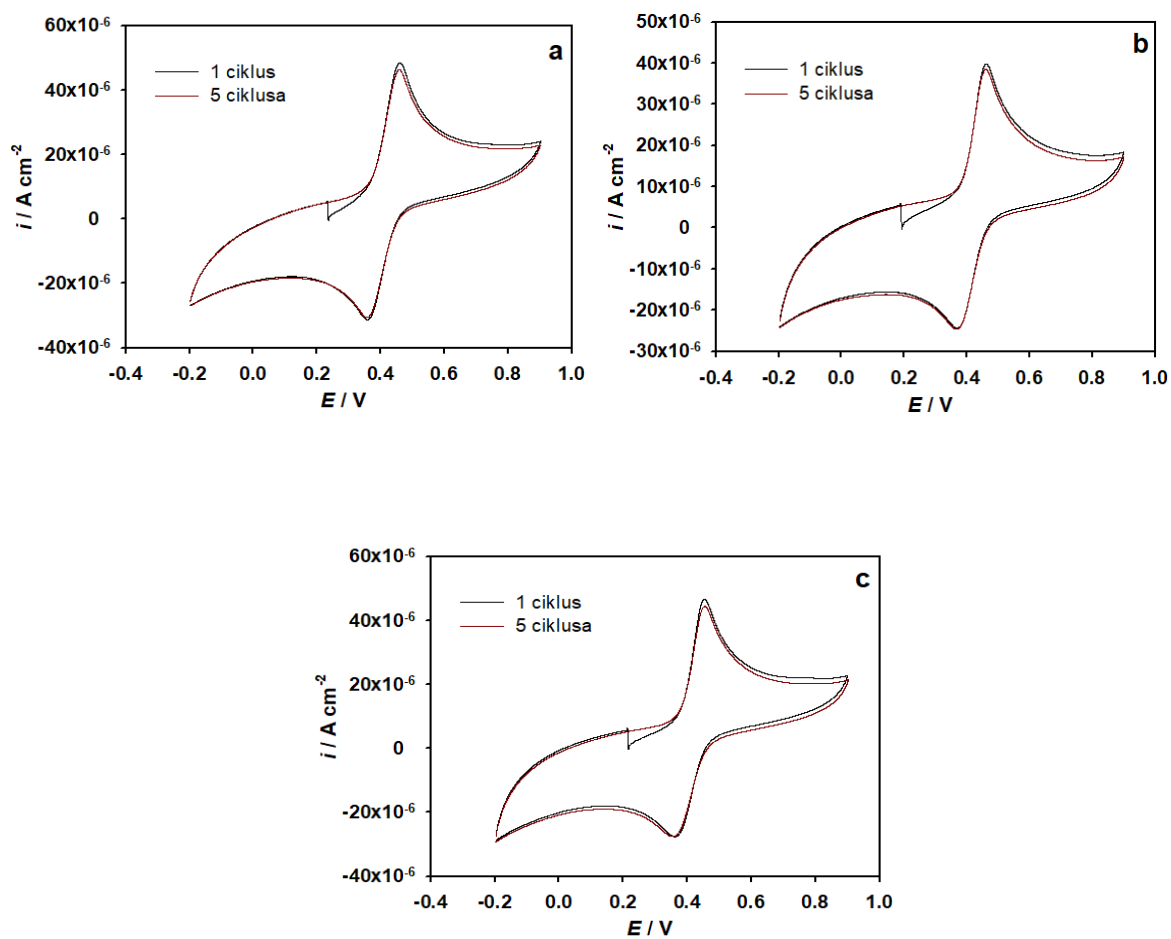
Slika 34. Ciklički voltamogrami snimljeni, pri različitem brojem ciklusa, na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s Gr, pri koncentraciji kofeinske kiseline od 1×10^{-4} M u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer pH 3,6.

3.6.3. ErGO



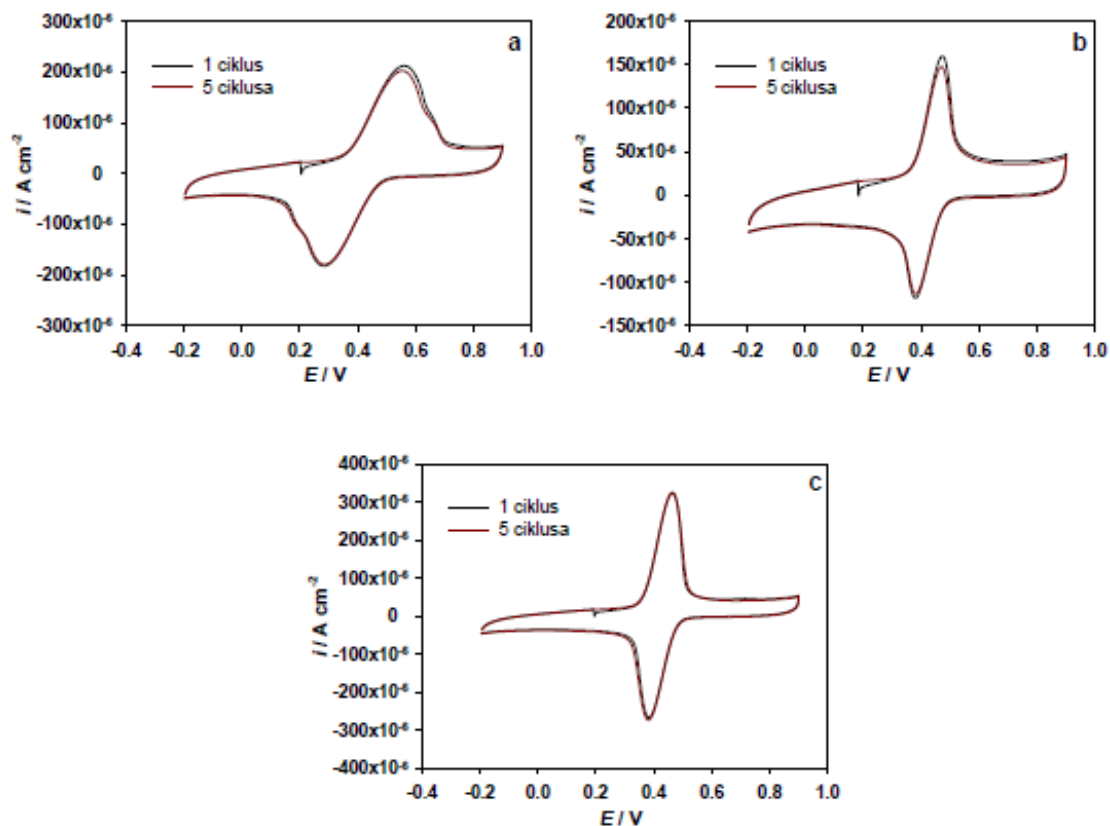
Slika 35. Ciklički voltamogrami snimljeni, pri različitim brojem ciklusa, na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s ErGO, pri koncentraciji kofeinske kiseline od 1×10^{-4} M u različitim puferima: **(a)** acetatni pufer; **(b)** otopina modela vina; **(c)** Britton-Robinson pufer pH 3,6.

3.6.4. EoGCE



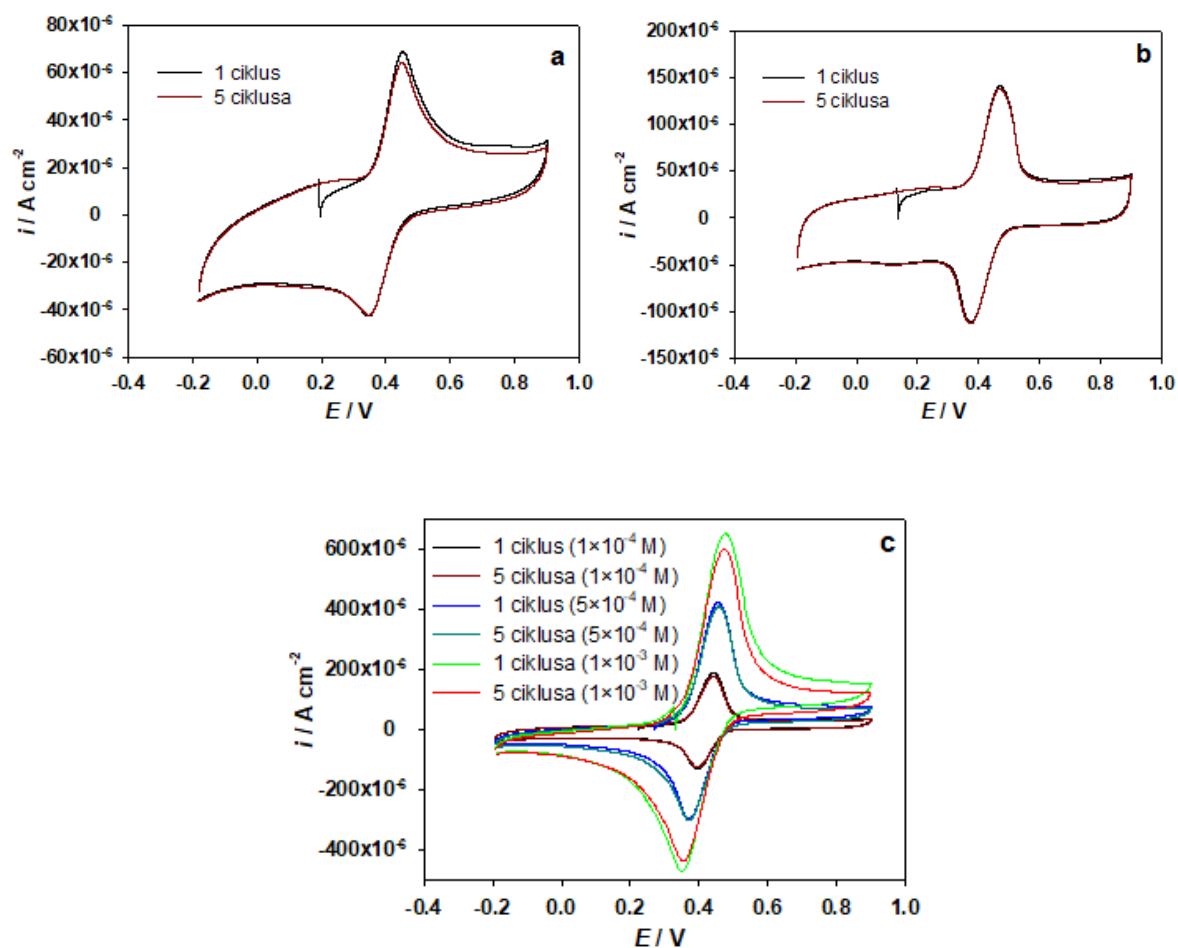
Slika 36. Ciklički voltamogrami snimljeni, pri različitim brojem ciklusa, na elektrokemijski pripremljenoj elektrodi od staklastog ugljika, pri koncentraciji kofeinske kiseline od 1×10^{-4} M u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer pH 3,6.

3.6.5. SWCNT



Slika 37. Ciklički voltamogrami snimljeni, pri različitim brojem ciklusa, na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj sa SWCNT, pri koncentraciji kofeinske kiseline od 1×10^{-4} M u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton -Robinson pufer pH 3,6.

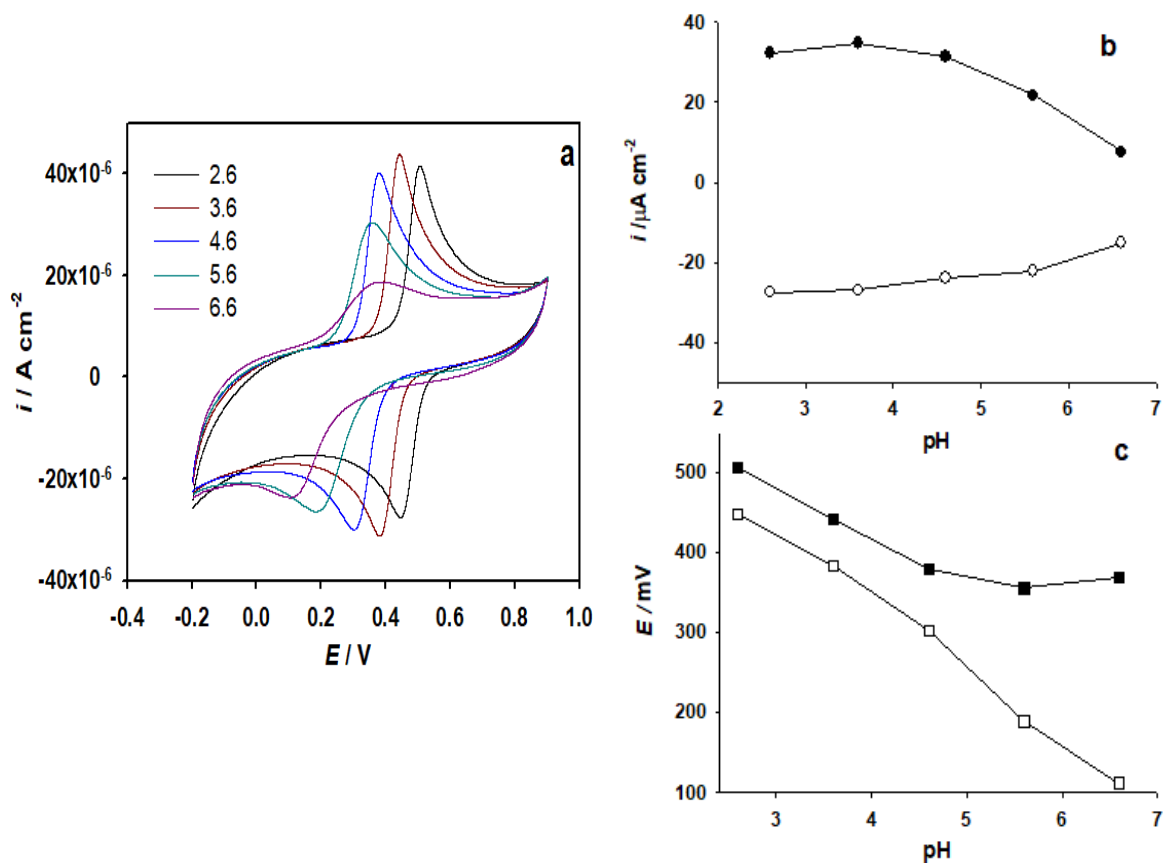
3.6.6. MWCNT



Slika 38. Ciklički voltamogrami snimljeni, pri različitem brojem ciklusa, na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s MWCNT, pri konc. kofeinske kiseline od 1×10^{-4} M u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer pH 3,6.

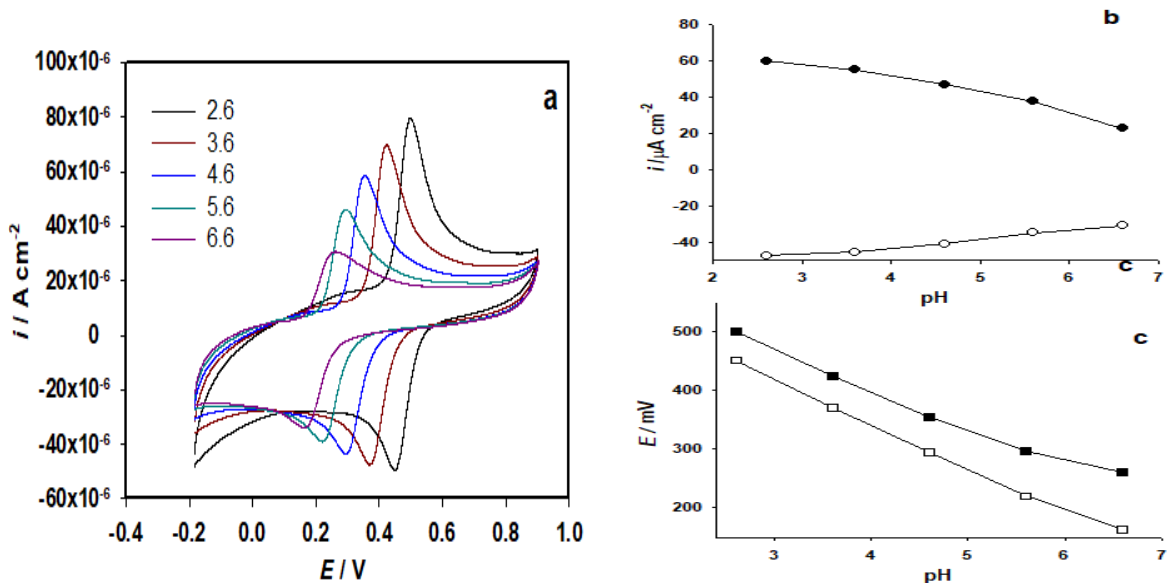
3.7. Ovisnost elektrokemijskog ponašanja elektroda u prisutnosti kofeinske kiseline u ovisnosti o pH

3.7.1. GCE



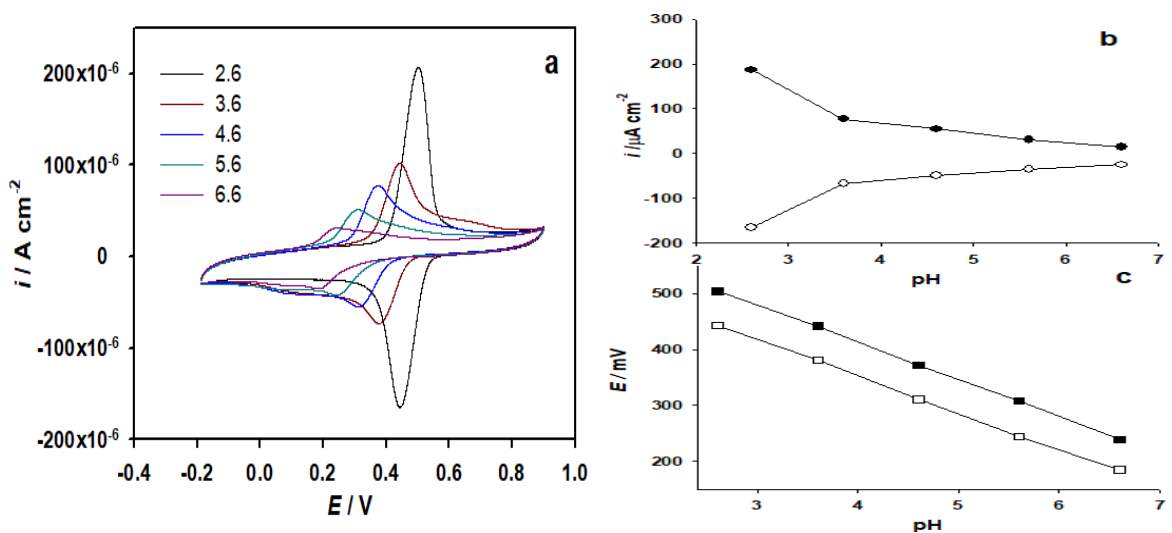
Slika 39. (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u Britton-Robinson puferu pri različitim pH vrijednostima. Brzina posmika 50 mV s^{-1} . Koncentracija kofeinske kiseline od $1 \times 10^{-4}\text{ M}$. (b) Ovisnost visine strujnog pika o pH; (c) ovisnost potencijala strujnog pika o pH.

3.7.2. Gr



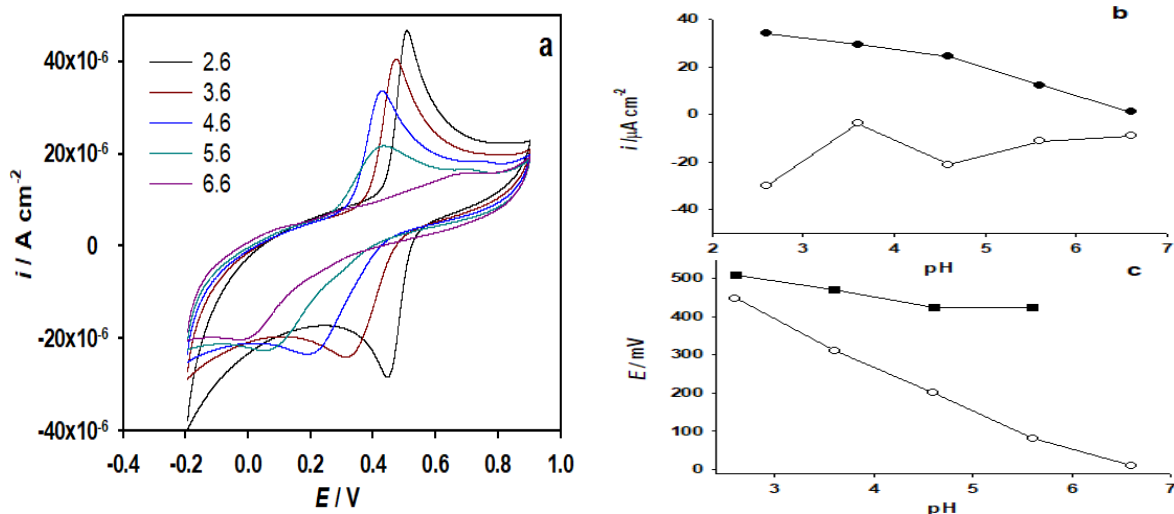
Slika 40. (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s Gr, u Britton-Robinson puferu pri različitim pH vrijednostima. Brzina posmika 50 mV s^{-1} . Koncentracija kofeinske kiseline od $1 \times 10^{-4} \text{ M}$. (b) Ovisnost visine strujnog pika o pH; (c) ovisnost potencijala strujnog pika o pH.

3.7.3. ErGO



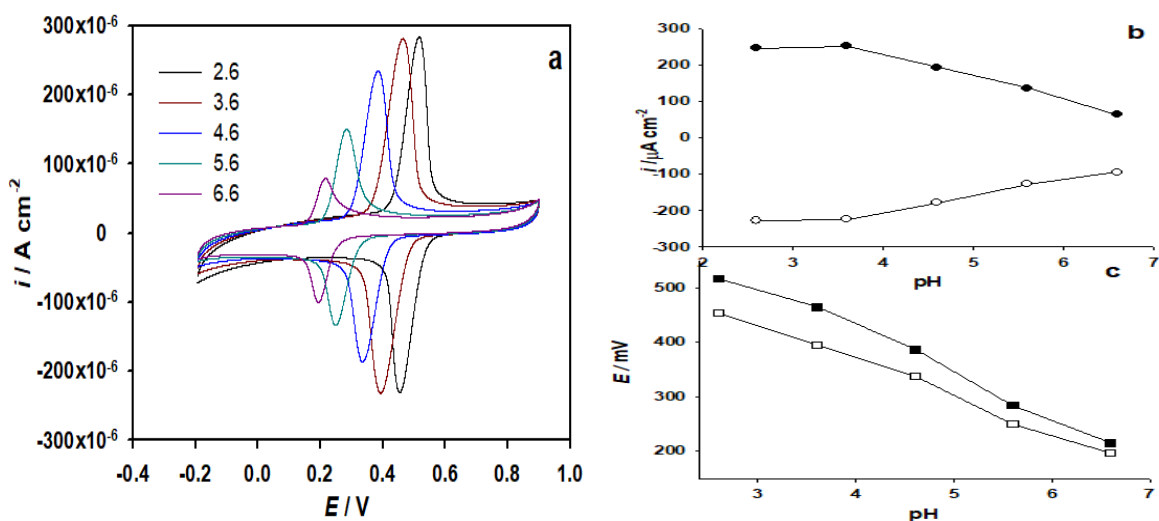
Slika 41. (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s ErGO, u Britton-Robinson puferu pri različitim pH vrijednostima. Brzina posmika 50 mV s^{-1} . Koncentracija kofeinske kiseline od $1 \times 10^{-4} \text{ M}$. (b) Ovisnost visine strujnog pika o pH; (c) ovisnost potencijala strujnog pika o pH

3.7.4. EoGCE



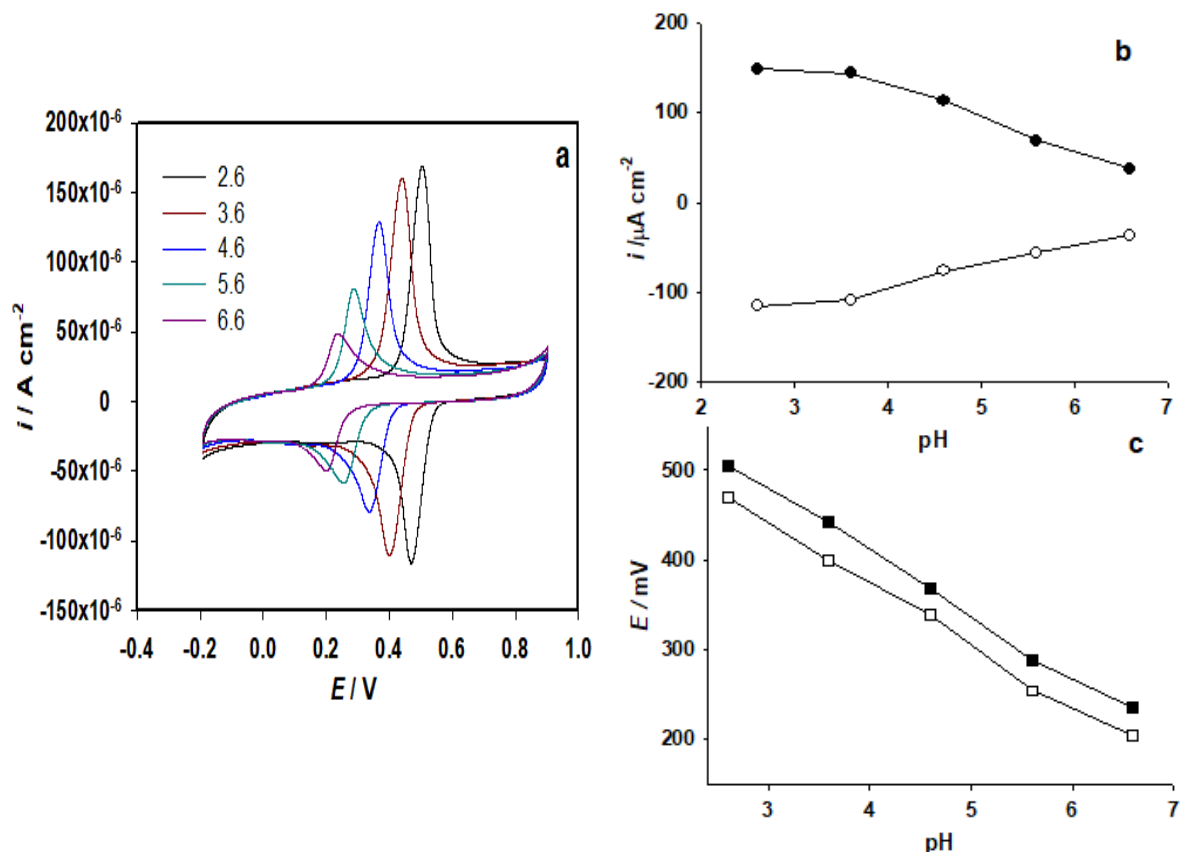
Slika 42. (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrokemijski pripremljenoj elektrodi od staklastog ugljika u Britton-Robinson puferu pri različitim pH vrijednostima. Brzina posmika 50 mV s^{-1} . Koncentracija kofeinske kiseline od $1 \times 10^{-4} \text{ M}$. (b) Ovisnost visine strujnog pika o pH; (c) ovisnost potencijala strujnog pika o pH.

3.7.5. SWCNT



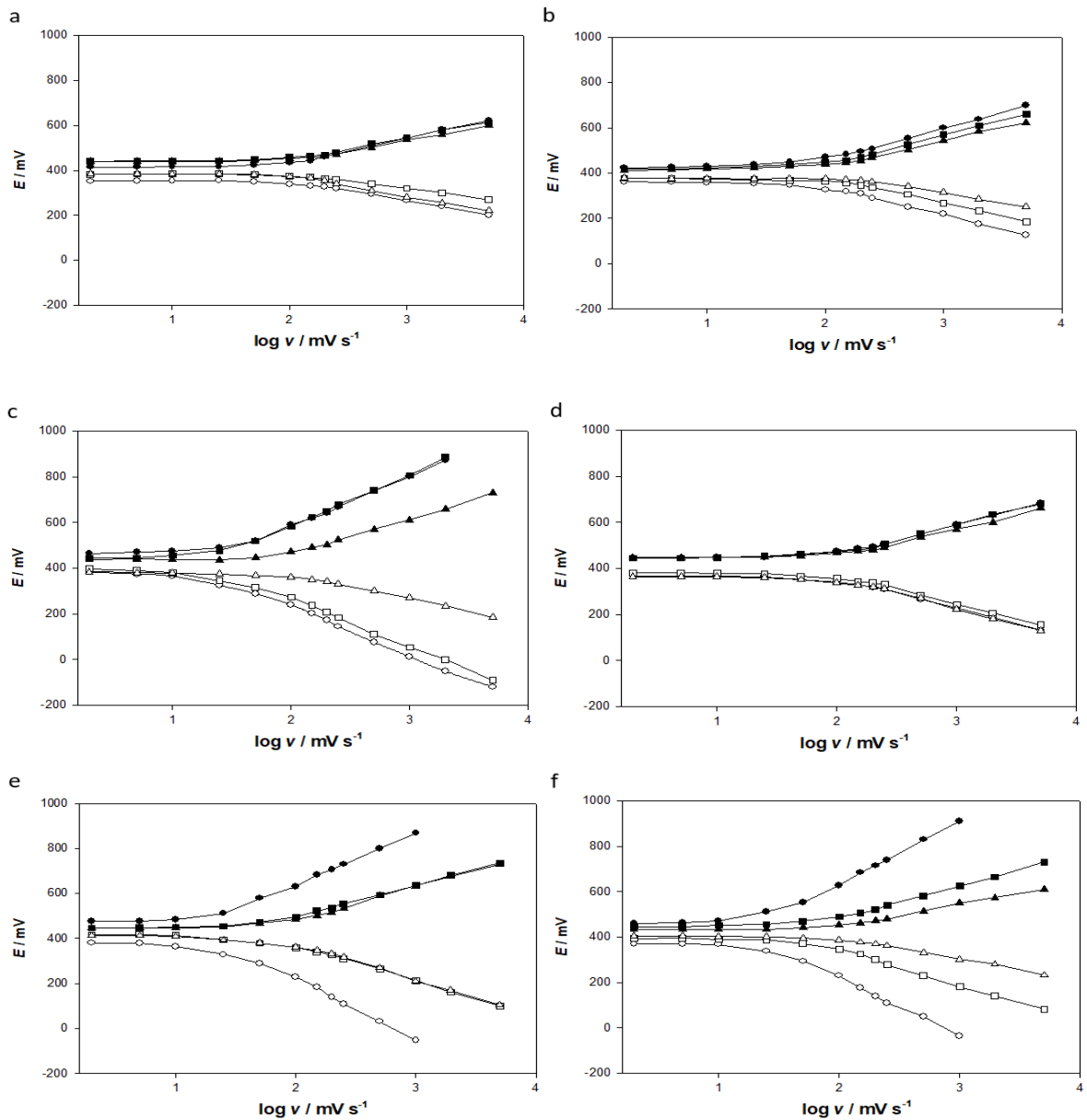
Slika 43. (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj sa SWCNT, u Britton-Robinson puferu pri različitim pH vrijednostima. Brzina posmika 50 mV s^{-1} . Koncentracija kofeinske kiseline od $1 \times 10^{-4} \text{ M}$. (b) Ovisnost visine strujnog pika o pH; (c) Ovisnost potencijala strujnog pika o pH.

3.7.6. MWCNT

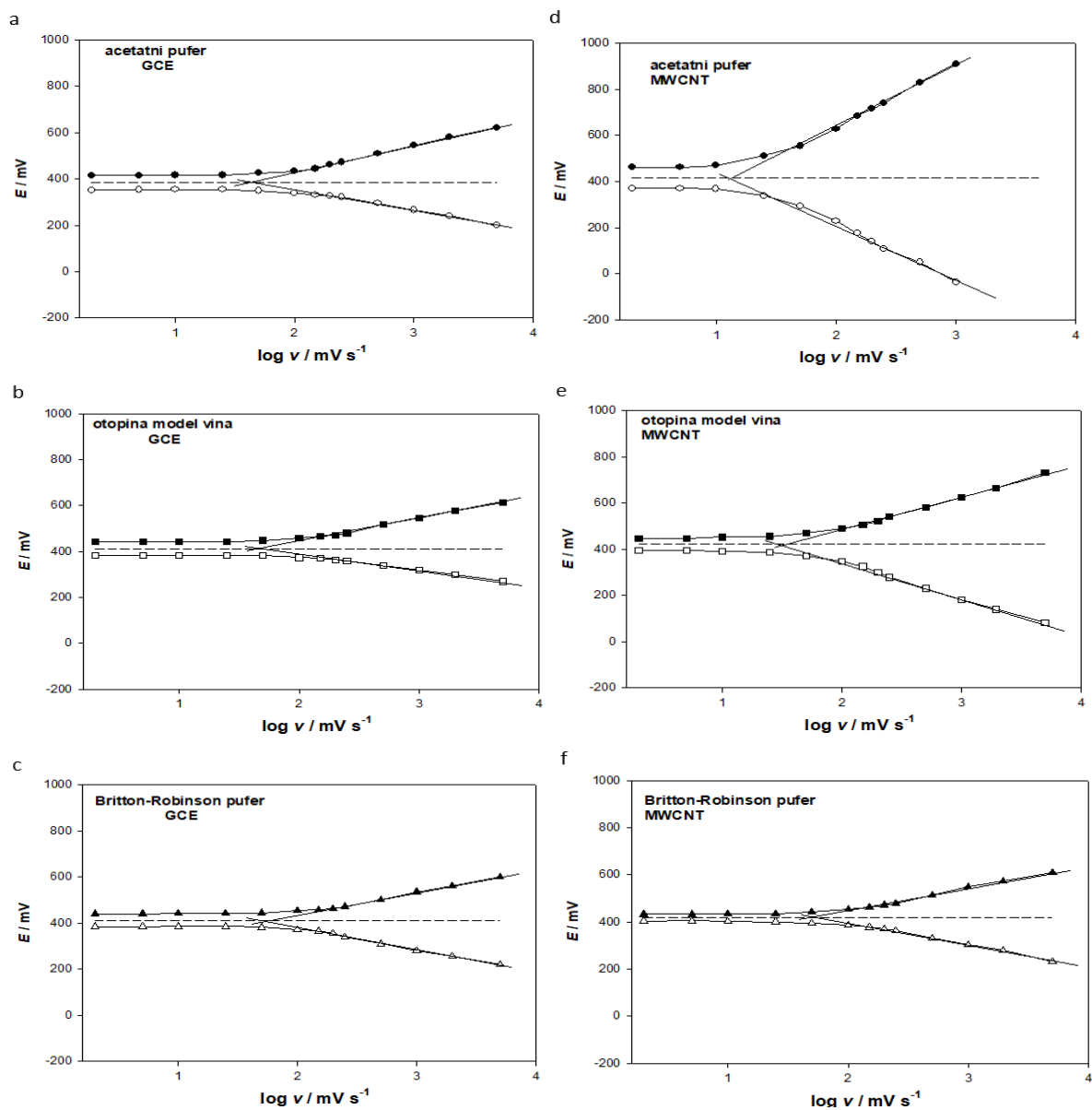


Slika 44. (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s MWCNT, u Britton-Robinson puferu pri različitim pH vrijednostima. Brzina posmika 50 mV s^{-1} . Koncentracija kafeinske kiseline od $1 \times 10^{-4}\text{ M}$. (b) Ovisnost visine strujnog pika o pH; (c) ovisnost potencijala strujnog pika o pH.

3.8. Izračun kinetičkih parametara



Slika 45. Lavironovi grafovi za ovisnost potencijala strujnih vrhova o logaritmu brzine posmika u različitim puferima (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6 za cikličke voltamogramme sa Slika 27-32. Elektrode: (a) GCE; (b) Gr; (c) ErGO; (d) EoGCE; (e) EoGCE; (f) SWCNT; (e) MWCNT.



Slika 46. Lavironove krivulje za elektrode u različitim puferima pri konc. kofeinske kiseline 1×10^{-4} M.

4. RASPRAVA

4.1. Elektrokemijsko ponašanje ugljikovih materijala

Snimljeni ciklički voltamogrami prikazani na Slici 15a pokazuju porast katodne struje pri potencijalima negativnijim od $-0,6$ V u datim uvjetima za elektrodu modificiranu s jednim slojem grafenovog oksida (GO). Ovaj porast katodnih struja je različit za različite puferne. One se mogu pripisati simultanim katodnim reakcijama izlučivanja vodika (HER) i redukciji grafenovog oksida. Iz slike 15a je vidljivo da se navedene reakcije znatno bolje odvijaju u Britton-Robinson puferu (BR pufer). Nadalje, iz oblika katodne grane cikličkih voltamograma može se zaključiti da su reakcije potpunije (uglavnom se može pripisati to za reakciju redukcije grafenovog oksida) u BR puferu. U acetatnom puferu i prvi ciklus i deseti ciklus u katodnoj grani cikličkih voltamograma sugeriraju istu katodnu reakciju (e).

Utjecaj debljine sloja modifikatora je rađen u BR puferu i snimljeni ciklički voltamogrami (Slika 15b) sugeriraju kompletnost katodnih reakcija (navedenih prije) za elektrodu modificiranu s jednim slojem grafenovog oksida. Povećanjem debljine sloja GO katodna i anodna grana cikličkog voltamograma, snimljena u području potencijala od $-0,6$ do $-1,5$ V ukazuje na identičnu katodnu reakciju. Budući je kinetika razvijanja vodika kontrolirana sastavom elektrolita i kinetičkim parametrima ovisnim o difuziji vrsta k elektrodi, očigledno je da se razlike u snimljenim cikličkim voltamogramima (pogotovu za one s prvim ciklusom) odnose na elektrokemijsku redukciju GO. Povećanjem debljine sloja GO reakcije redukcije GO se događaju i u samoj masi modifikatora. Što je više modifikatora, njegova redukcija je nepotpuna u katodnoj grani te se nastavlja pri istim potencijalima i u anodnoj grani (između $-0,6$ i $-1,5$ V). Za razliku od toga, elektroda modificirana s jednim slojem, u istom području potencijala pokazuje različite struje u katodnoj i anodnoj grani, sugerirajući veći doseg elektrokemijske redukcije GO. Iz svega navedenog može se zaključiti da se veći doseg elektrokemijske redukcije GO može postići za tanje slojeve i u BR puferu.

Slika 16a prikazuje snimljene cikličke voltamograme na elektrodi modificiranom s jednim slojem SWCNT te s različitim brojem ciklusa u $0,5$ M H_2SO_4 . Vidljivo je da u prvom ciklusu porastom debljine sloja raste i anodna struja od $+0,7$ V indicirajući oksidaciju SWCNT i stvaranje skupina s kisikovim atomima (karboksi, keto, hidroksi, itd.) ne samo na površini

sloja već i u njegovoj masi. Nadalje u ovim spektrima je vidljiva pojava anodne struje u katodnoj grani cikličkog voltamograma na oko + 0,1 V. Ovaj pik je to izraženiji što je sloj deblji. On se može pripisati lako oksidirajućim vrstama (nečistoćama) zaostalim tijekom pripreve SWCNT. Napomenuti je da SWCNT nisu kemijski pročišćavane (u HNO₃) prije modifikacije, nekom od izvještenih metoda jer bi to značilo i istovremenu njihovu oksidaciju (ili bar parcijalnu oksidaciju).^[61]

Slika 16b prikazuje cikličke voltamograme snimljene na SWCNT modificiranoj GC elektrodi s jednim slojem, u različitim puferima. Spektri ukazuju na pseudokapacitivno ponašanje ove elektrode u svim mjernim puferima.

Ovisnost snimljenih cikličkih voltamograma o debljini sloja i broju ciklusa u BR puferu je prikazan na Slici 16c. Snimljeni ciklički voltamogrami, bez obzira na broj ciklusa, ukazuju na porast kapacitivnih struja s povećanjem debljine sloja, odnosno uočava se porast ukupnih struja s porastom debljine sloja ukazujući na pseudokapacitivno ponašanje modificiranih elektroda. Ovo ponašanje je i očekivano za nanocijevaste ugljikove materijale.

Slika 17a prikazuje snimljene cikličke voltamograme na elektrodi modificiranoj s jednim slojem MWCNT te s različitim brojem ciklusa u 0,5 M H₂SO₄. Kao i kod elektroda modificiranih sa SWCNT, uočava se da u prvom ciklusu porastom debljine sloja raste i anodna struja od + 0,7 V indicirajući oksidaciju MWCNT i stvaranje skupina s kisikovim atomima (karboksi, keto, hidroksi, itd.) ne samo na površini sloja već i u njegovoj masi. Također mogu se primjetiti i porasti katodnih struja ispod - 0,1 V (u prvom ciklusu) koje indiciraju njihovu redukciju. Nadalje, na cikličkom voltamogramu se uočava nekoliko pikova (anodnih i katodnih), čija je visina ovisna o debljini sloja. Pikovi između + 0,2 V i + 0,8 V bivaju to istaknutiji s povećanjem broja ciklusa. Ovo indicira naknadnu oksidaciju skupina formiranih na MWCNT u prvom ciklusu. Može se zaključiti da se formiranje skupina s većim stupnjem oksidacije ugljikovog atoma u MWCNT odvija stupnjevito. Ova pojava se može uočiti i kod elektrode modificirane sa SWCNT samo u manjem opsegu.

Slika 17b prikazuje cikličke voltamograme snimljene na MWCNT modificiranoj GC elektrodi s jednim slojem, u različitim puferima. Kao i u slučaju SWCNT, snimljeni spektri ukazuju na pseudokapacitivno ponašanje ove elektrode u svim mjernim puferima.

Ovisnost snimljenih cikličkih voltamograma o debljini sloja i broju ciklusa u BR puferu je prikazan na Slici 17c. Snimljeni ciklički voltamogrami, bez obzira na broj ciklusa, ukazuju na veće kapacitivne struje s porastom debljine sloja, tj. uočava se porast ukupnih struja s porastom debljine sloja ukazujući na pseudokapacitivno ponašanje modificiranih elektroda. U usporedbi sa SWCNT modificiranom GC elektrodom, ove struje su veće što je i očekivano s obzirom na sami mikrosastav MWCNT ("cijev u cijev"), koji omogućava bolji kontakt između nanocjevčica i stoga bolje "punjenje" MWCNT kao materijala (kondenzatora).

4.2. Elektrokemijsko ponašanje elektroda u $K_3[Fe(CN)_6]$

Ciklički voltamogrami snimljeni u 5 mM otopini $K_3[Fe(CN)_6]$ + 0,1 M KCl otkrivaju reverzibilnije ponašanje (manju razliku potencijala između vrhova strujnih pikova) za elektrode tretirane materijalima koji su oksidirani i GC elektrodu koja je oksidirana (b) u odnosu na mehanički pripremljenu elektrodu i elektrode koje su modificirane materijalima koji su reducirani ili nisu elektrokemijski tretirani (a). Može se zaključiti da kinetika prijelaza elektrona (heterogena) ovisi o vrsti modifikatora kao i o njegovom tretmanu. U slučaju oksidacijskog tretmana, skupine stvorene elektrokemijskom oksidacijom na/u materijalu modifikatora olakšavaju transfer elektrona kroz heterogenu granicu otopina/elektroda, no to nužno ne znači da je broj ukupno izmijenjenih elektrona različit (usporediti ErGO i MWCNT). Debljina sloja modifikatora nije uzročila značajnije promjene u CV (nije prikazano).

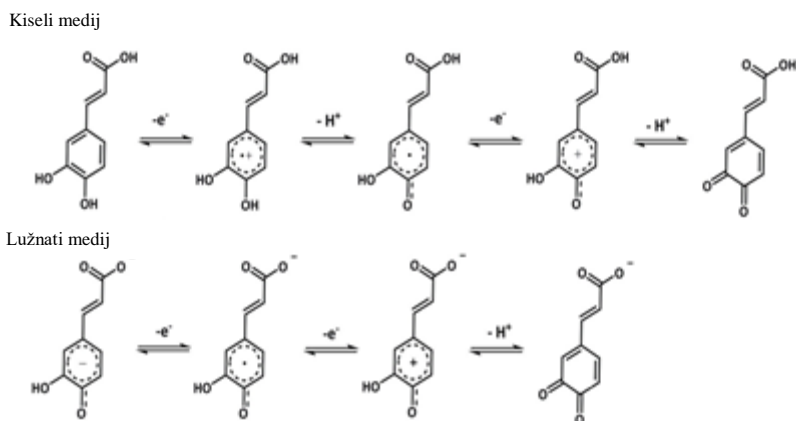
Snimljeni elektrokemijski impedancijski spektri u 5 mM otopini $K_3[Fe(CN)_6]$ + 0,1 M KCl pokazuju jednostavan Randlesov električni krug, sastavljen od otpora elektrolita, otpora Faradejskoj reakciji (prijenos elektrona preko granice faza otopina/elektroda) i difuzijskoj komponenti. Dakako, za neke sustave (SWCNT, MWCNT, ErGO) moguće je uočiti i neke druge procese vezane za modificirani sloj, no to prelazi okvire ovog diplomskog rada i upućuje

na dodatna istraživanja koja bi rasvijetlila navedene procese. U ova istraživanja su se uključila i ona vezana za efekt debljine sloja na EIS spektar koja ovdje nisu prikazana. Modifikacijom GC elektrode sa svim modifikatorima, osim s Gr, dolazi do smanjenja otpora Faradejskoj reakciji, upućujući na poboljšanje elektrokatalitičkih svojstava modifikatora u odnosu na čistu GC elektrodu. Ista pojava je uočena kada je elektroda elektrokemijski oksidirana. Ovo upućuje na olakšan prijelaz elektrona između heterogene granice faza otopina/elektrolit kada na modifikatoru postoje funkcionalne skupine (stvorene elektrokemijskom oksidacijom) poput karboksi, keto, hidroksi. Nadalje, modifikacija s grafenom nije rezultirala poboljšanjem elektrokatalitičkih svojstava zbog nedostatka navedenih funkcionalnih skupina. Isti su rezultati očekivani od ErGO (elektrokemijski reduciranog grafenovog oksida), no oni nisu dobiveni mjerenjima. Razlog može biti u nepotpunoj redukciji skupina, stvorenih tijekom pripreme grafenovog oksida (GO). Svi ovi snimljeni spektri su u suglasnosti sa snimljenim cikličkim voltamogramom u istoj otopini. Kroz ova preliminarna mjerenja, može se zaključiti da se najbolja elektrokatalitička svojstva za elektrokemijske katalitičke procese očekuju od elektroda modificiranim s MWCNT, ErGO i SWCNT, ali i od elektrokemijski pripremljene GC elektrode, EoGCE. Nešto slabije struje se očekuju od GC elektroda i GC elektrode modificirane s Gr.

4.3. Ponašanje elektroda u ovisnosti o koncentraciji kofeinske kiseline u mjernom puferu

4.3.1. Ovisnost cikličkih voltamograma o koncentraciji kofeinske kiseline

Ciklički voltamogrami snimljeni na različitim elektrodama i u različitim puferima, pri pH 3,6 u ovisnosti o koncentraciji kofeinske kiseline su prikazani na Slikama 21-26. Za sve modificirane elektrode vidljiva je razlika u snimljenim voltamogramima u acetatnom puferu (Slika 22a, 23a, 25a, 26a). Anodni i katodni strujni vrh se pripisuju istovremenoj oksidaciji hidroks skupina kofeinske kiseline, u kiselom mediju, prema predloženom mehanizmu.^[62]



Slika 47. Prikaz mehanizma oksidacije kofeinske kiseline u kiselom i lužnatom mediju.

Iz predloženih mehanizama, vidljivo je da su strujni pikovi posljedica prijelaza dva elektrona uz deprotonizaciju kofeinske kiseline.

Razvučenost vrhova strujnih pikova (anodnih i katodnih) posebno je naglašena na elektrodama modificiranim s materijalima koje imaju rezidualne ili elektrokemijski stvorene redoks aktivne okso skupine na modifikatorima (Slika 23a, 25a, 26a). Efekt je naglašen, osim za navedene materijale i u acetatnom puferu. Na elektrodama koje nisu modificirane ugljikovim materijalima ovaj efekt ne dolazi do snažnijeg izražaja. Na osnovu uočenog, razloge razvučenosti pika moramo tražiti u poroznosti materijala, prisutnosti redoks aktivnih okso skupina i prisutnosti acetatnih vrsta u elektrolitu. Kako se ovaj efekt ne javlja u Britton-Robinson puferu (koji sadrži između ostalih prisutnih vrsta i istu koncentraciju acetatnih

vrsta), za objašnjenje ovih pojava se možemo osloniti na efekt znan kao Frumkinov efekt. Isto tako, za elektrode GC, EoGCE, Gr (Slika 21, 22, 24) je naglašena nesimetričnost pikova (pogotovo katodnog) pri nižim koncentracijama kofeinske kiseline u svim puferima. Za gore navedene elektrode, katodne struje pri nižim koncentracijama poprimaju oblik granične difuzne struje. Efekt je za sve elektrode izraženiji u acetatnom puferu i otopini modela vina, dok je za SWCNT i MWCNT slabije izražen u Britton-Robinson puferu. Razlozi ovog ponašanja mogu biti u difuziji ili kinetici redukcije oksidiranog oblika kofeinske kiseline na nemodificiranim elektrodama. Slično ponašanje je izvješteno i u drugim radovima. [12,32,44]

4.3.2. Frumkinov efekt

Za reakciju oksidacije iz jednog stupnja:



položaj vrste R^z se nalazi najbliže elektrodi do granice vanjske Helmholtzove ravnine (OHP). Potencijal OHP (ϕ_2) nije jednak onome u otopini (ϕ^S). Razlika proistječe iz pada potencijala kroz difuzijski sloj (ali mogućih adsorbiranih iona). Ove razlike u potencijalima mogu za posljedicu imati promjene u kinetici elektrokemijske reakcije na površini elektrode na dva načina:

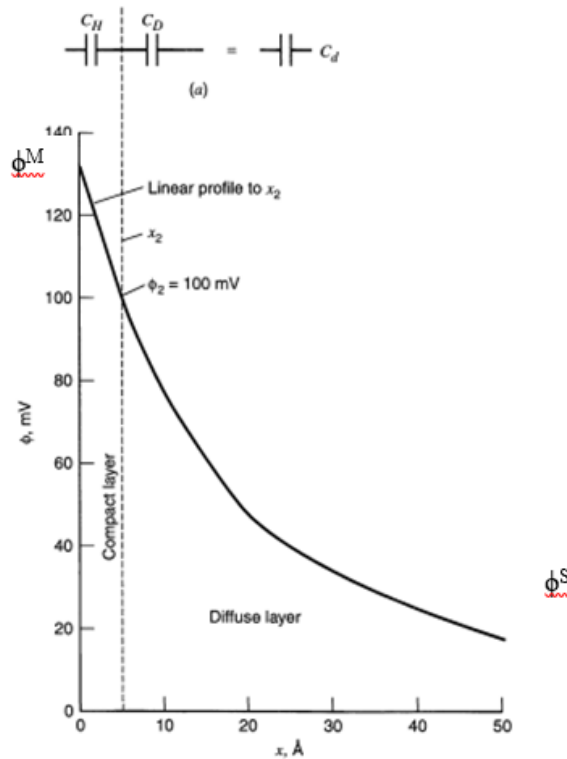
a) može se pretpostaviti da konc. R^z na OHP ($c_{x2,t}$) je različita od koncentracije R^z u difuznom sloju – c_b^r (koja se smatra konc. "na elektrodnoj površini")

b) razlika potencijala (kao pogonske sile elektrodne reakcije) nije $E = \phi^M - \phi^S$ (ϕ^M je potencijal elektrode) već $\phi^M - \phi^S - \phi_2$, te je efektivni elektrodni potencijal $E_{ef} = \phi^M - \phi^S = E - \phi_2$. Za kompenzaciju ϕ_2 nužno je upotrijebiti prenapon istog iznosa, što se očituje pomakom potencijala k anodnijim vrijednostima.

Budući da ϕ_2 ovisi o koncentraciji elektrolita, to je za očekivati i promjene u kinetici elektrokemijske reakcije.

Tako za koncentriranije osnovne otopine (koje ne utječu na stvaranja ionskih parova ili ne sudjeluju u bilo kojem EC mehanizmu) manje je odstupanje od narinutog potencijala na elektrodu jer je manja razlika između ϕ_2 i ϕ^S .

Pristup se može temeljiti i na analizi preko kapaciteta Helmholtzovog sloja i difuznog sloja. Ukupni kapacitet dvosloja se može izraziti kao suma serijski povezanih kapaciteta Helmholtzovog sloja (C_H) i difuznog sloja (C_D).



Slika 48. Prikaz ukupnog kapaciteta u Gouy-Chapman-Sternovom (GSC) modelu kao Helmholtzova sloja i difuznog kapaciteta serijskih povezanih kondenzatora. Promjena potencijala u GSC modelu.

Ukupni kapacitet serijski povezanih kondenzatora se može izraziti kao:

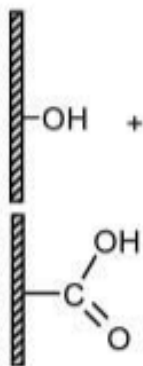
$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \quad (4)$$

C_H je neovisan o narinutom potencijalu, dok C_D ovisi tada o polarizaciji elektrode ili o koncentraciji osnovnog analita. Prema tome, ukupni kapacitet biti će određen kapacitetom

manjeg iznosa. Za velike koncentracije osnovnog elektrolita ili za velike polarizacije u razrijeđenim otopinama, C_D postaje znatno veći od C_H te je ukupni kapacitet onoga koje je posljedica kapaciteta OHP-a.

Frumkinov efekt kao posljedicu niske koncentracije osnovnog elektrolita ima odmak potencijala redoks reakcije od standardnog redoks potencijala. Ovo znači da je potrebno kompenzirati efektivni napon potreban za reakciju s dodatnim prenaponom, što se očituje kao odmak (katodni ili anodni) od standardnog redoks potencijala. Osim utjecaja koncentracije osnovnog elektrolita, ovaj efekt se može pojaviti i kod specifične adsorpcije. Kako je iz cikličkih voltamograma snimljenih u ovisnosti o brzini posmika (Slika 27-32) zaključeno da su elektrokemijski procesi na svim elektrodama kontrolirani difuzijom, ovdje teoriju o specifičnoj adsorpciji analita, produkata elektrokemijske reakcije ili čak elektrolita možemo odbaciti.

No, kao uvjet pojave ovog efekta navedena je i prisutnost okso grupa (rezidualnih ili elektrokemijski generiranih) na/u modifikatorima.

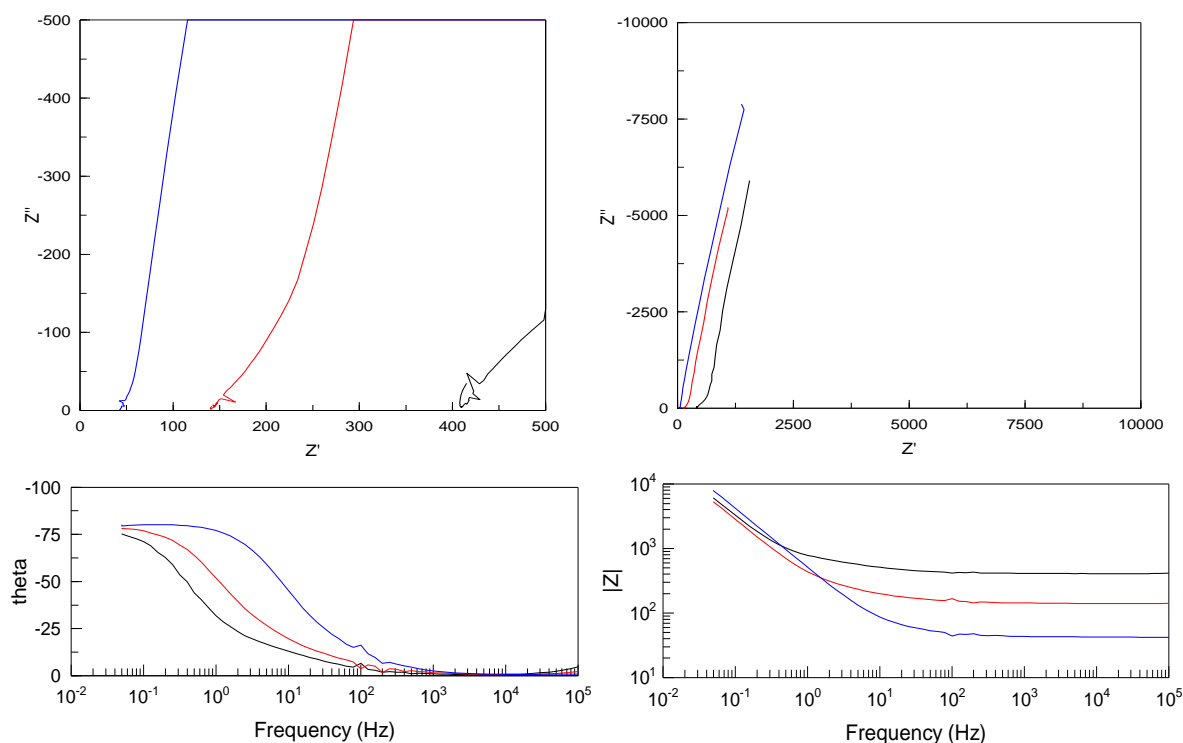


Slika 49. Prikaz funkcionalnih skupina na modifikatorima.

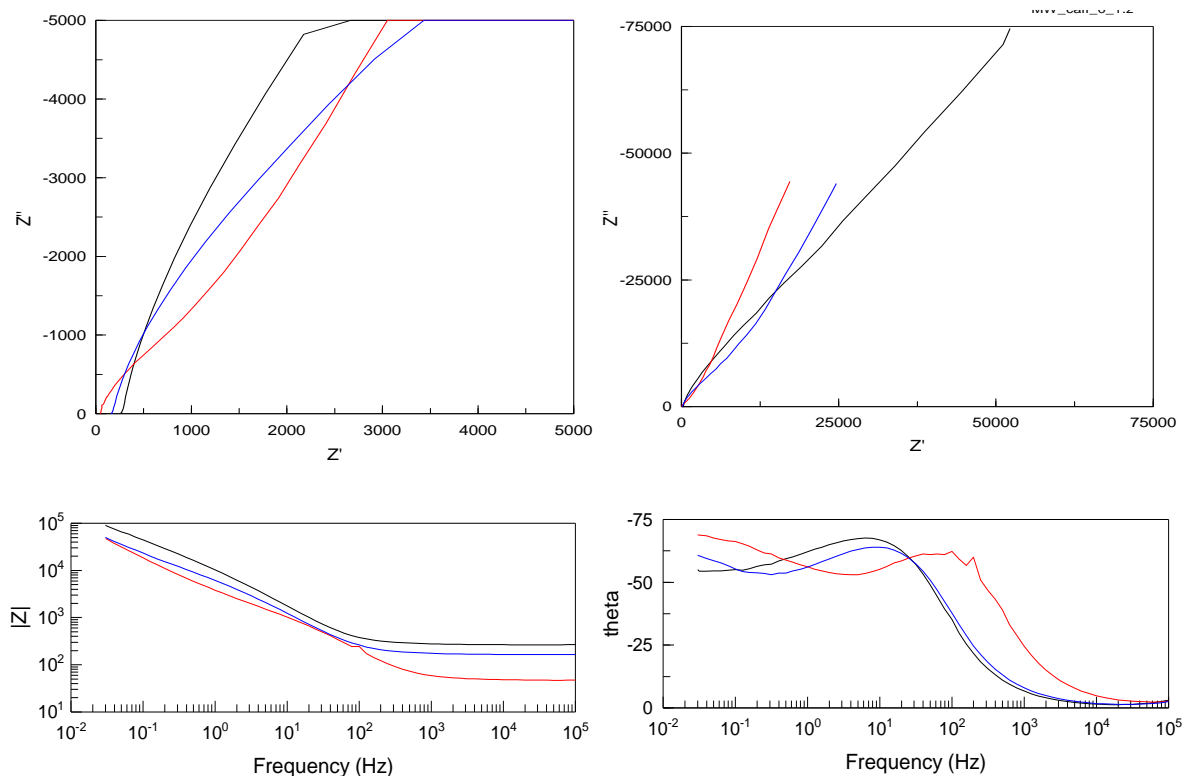
Te skupine možemo smatrati adsorbirane na materijal (Slika 49). Kako je prikazano, dio tih skupine su i karboksilne skupine.

One mogu disocirati ukoliko se ostvare uvjeti: pH vrijednost i potencijal elektrode.^[63] Za konstantnu vrijednost pH, pri anodnijim potencijalima očekivana je povećana disocijacija karboksilnih skupina. Isto tako, pri konstantnom potencijalu elektrode (npr. OCP) za očekivati

je povećanje stupnja disocijacije ovih skupina sa povećanjem pH. Prema tome, pri anodnijim potencijalima možemo smatrati da je dio ovih skupina na modifikatoru disociran pri pH 3.6 te se u konačnici javlja situacija poput specifične adsorpcije aniona. Iako bi ova pojava trebala smanjiti Frumkinov efekt, to se ipak ne događa. Razlog možemo tražiti u samom mehanizmu oksidacije, u kiselom mediju, pri čemu nastaje kationski radikal (Slika 47). Kationski radikal znatno utječe na raspodjelu jakosti električnog potencijala. Kao pozitivan on u Sternovom sloju uzrokuje efekt koji bi uzrokovala adsorbirane pozitivne čestice (potencijal ϕ_2 postaje pozitivniji) - efektivni napon se umanjuje za vrijednost ϕ_2 , te se oksidacija odvija na pozitivnijim potencijalima. Prelaskom u katodnu granu cikličkog voltamograma, dolazi do redukcije produkata oksidacije kofeinske kiseline, pri čemu slijedno nastaju i kationski radikali. Na disociranim karboksi skupinama, dolazi do efekta adsorpcije na negativno nabijenu elektrodu te se efektivni naboj povećava za vrijednost ϕ_2 , pa se redukcija odvija na negativnijim potencijalima. Efekt je veći s povećanjem koncentracije kofeinske kiseline.



Slika 50. Impedancijski spektri snimljeni u čistim puferima za elektrodu MWCNT. Acetatni pufer (crna); model otopine vina (plava); Britton-Robinson pufer (crvena).



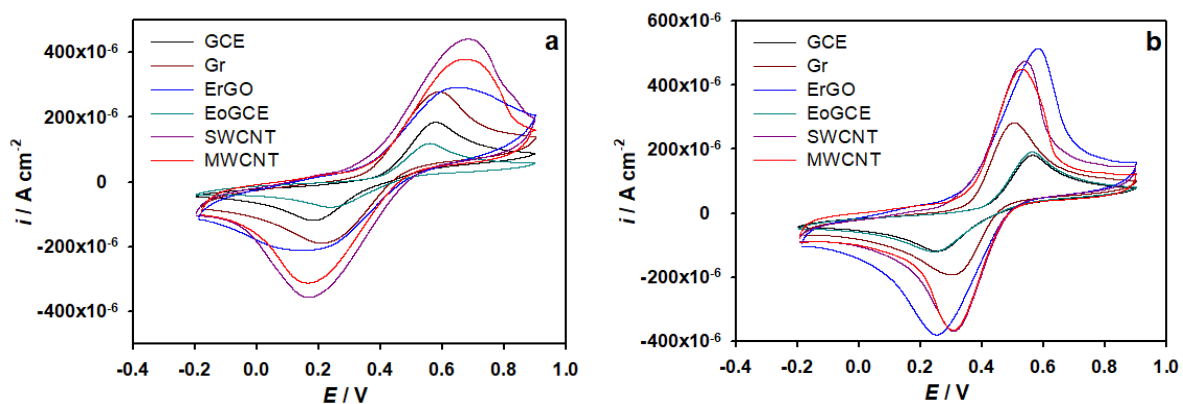
Slika 51. Impedancijski spektri snimljeni u čistim puferima za GCE. Acetatni pufer (crna); model otopine vina (plava); Britton-Robinson pufer (crvena).

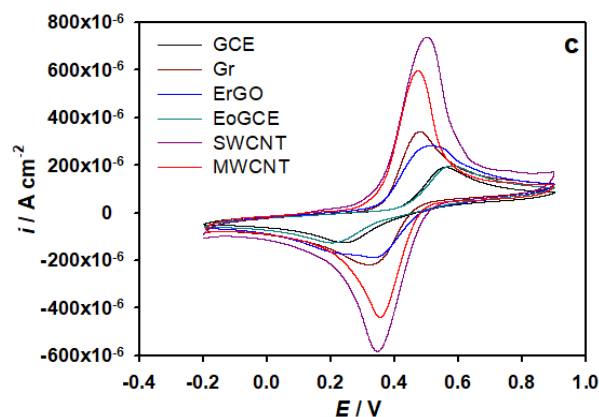
Impedancijski spektri snimljeni u čistim otopinama pufera s elektrodom MWCNT su prikazani na Slici 50, dok su na Slici 51 prikazani impedancijski spektri snimljeni s nemodificiranom GC elektroda. Iz spektra je vidljiva razlika u visokofrekventnom području, koja se može pripisati omskom otporu pufera. Vidljivo je da je omski otpor najveći za acetatni pufer. Budući da se dio gore navedenog ponašanja može pripisati i malom omskom otporu otopine (što pridonosi migraciji - te slijedno padu napona u otopini i utjecaju toga pada napona na ukupni napon narinut na elektrodu)^[64] simulirane (AutoLab; GPES) su korekcije s parametrima omskog otpora otopina. Kao vrijednost omskog otpora otopine uzete su vrijednosti iz visokofrekventnog područja u Nyquistovom prikazu impedancije za acetatni pufer (cca 400 Ω). Simulacije su otkrile promjene u položaju strujnih pikova, što je bilo i za očekivati ako uzmemo u obzir vrijednosti vrha strujnih pikova za MWCNT od oko 400 μA , te bi pad napona ($I \times R_{\text{otopine}}$; za struje pri konc. $1 \times 10^{-3} \text{ M}$), za ovaj slučaj, zbog utjecaja omskog otpora elektrolita iznosio oko 160 mV cm^{-2} ili 44 mV te 2 mV cm^{-2} odnosno 0,56 mV (za

struje pri konc. 1×10^{-3} M). Za usporedbu, u Britton-Robinson pufer (cca 50Ω omski otpor otopine) vrijednost za pada napona, pri koncentraciji kofeinske kiseline od 1×10^{-3} M, iznosi 30 mV cm^{-2} odnosno oko $8,4 \text{ mV}$. Zaključno, ove vrijednosti nisu u skladu sa snimljenim spektrima, te se ovaj efekt ne može objašnjavati padom napona zbog omskog otpora elektrolita. Dakako, nužna je pomnija analiza ovisnosti između snimljenih voltamograma i impedancijskih spektara za detaljnije uvide u ova ponašanja. No, valja i spomenuti i saznanja koja su dobivena promjenom jakosti acetatnog pufera za ista mjerenja s galnom kiselinom. Ona su otkrila smanjenje razlike potencijala strujnih vrhova s povećanjem jakosti acetatnog pufera.^[65] Imajući u vidu sličnost ponašanja elektroda u acetatnom puferu pri mjerenjima s kofeinskom i galnom kiselinom, to se može zaključiti da je za pomake potencijala odgovorna jakost acetatnog pufera i vrsta modifikacije.

4.3.3. Usporedba snimljenih cikličkih voltamograma na različitim elektrodama

Kako bilo, ono što se može zaključiti je da materijali s okso skupinama (karboksilne, keto, hidroksio, itd.) i u acetatnom puferu pokazuju kinetička ograničenja s porastom koncentracije kofeinske kiseline, za oksidaciju iste, u odnosu na druge pufere.



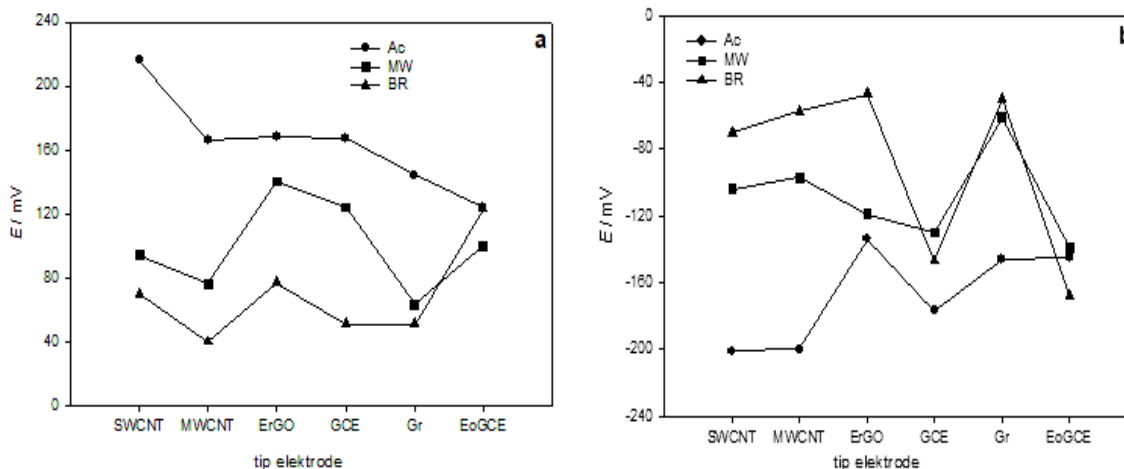


Slika 52. Ciklički voltamogrami snimljeni pri koncentraciji kofeinske kiseline od 1×10^{-3} M na različitim elektrodama i u različitim puferima (pH 3,6; 0,1 M): (a) acetatni pufer; (b) model otopine vine; (c) Britton-Robinson pufer.

Usporedbom snimljenih cikličkih voltamograma na različitim elektrodama (Slika 52a), ove pojave se vide još jasnije. Za ugljikove materijale s rezidualnim i okso skupinama karakterističan je veći razmak između potencijala vrhova strujnog pika, ali i veće struje. Ovo sugerira da iako je broj izmijenjenih elektrona veći (uzeti u obzir i stvarnu elektroaktivnu površinu materijala) za elektrode modificirane s ovim materijalima, čime je veća osjetljivost. Postoje određena kinetička ograničenja koja smo već objasnili.

Pojava kinetičkih ograničenja za reakciju prijenosa elektrona na heterogenoj granici faza, za slučaj elektroda temeljenih na ugljikovim nanocijevčicama, nije uočena u otopini modela vina (Slika 52b) i Britton-Robinson puferu (Slika 52c), gdje je uz povećanu osjetljivost detektirana i manja razlika između potencijala dvaju vrhova strujnih pikova, sugerirajući bržu kinetiku elektrokemijskih reakcija za ove elektrode pri koncentraciji kofeinske kiseline 1×10^{-3} M.

Nadalje, zabilježen je i neočekivan odziv ErGO elektrode u otopini modela vina. Iako je reverzibilnost slabija nego li u slučaju čak i nemoificiranih elektroda, osjetljivost je najbolja od svih ispitanih elektroda. Ova elektroda je nekoliko puta izrađena te su dobiveni isti rezultati.

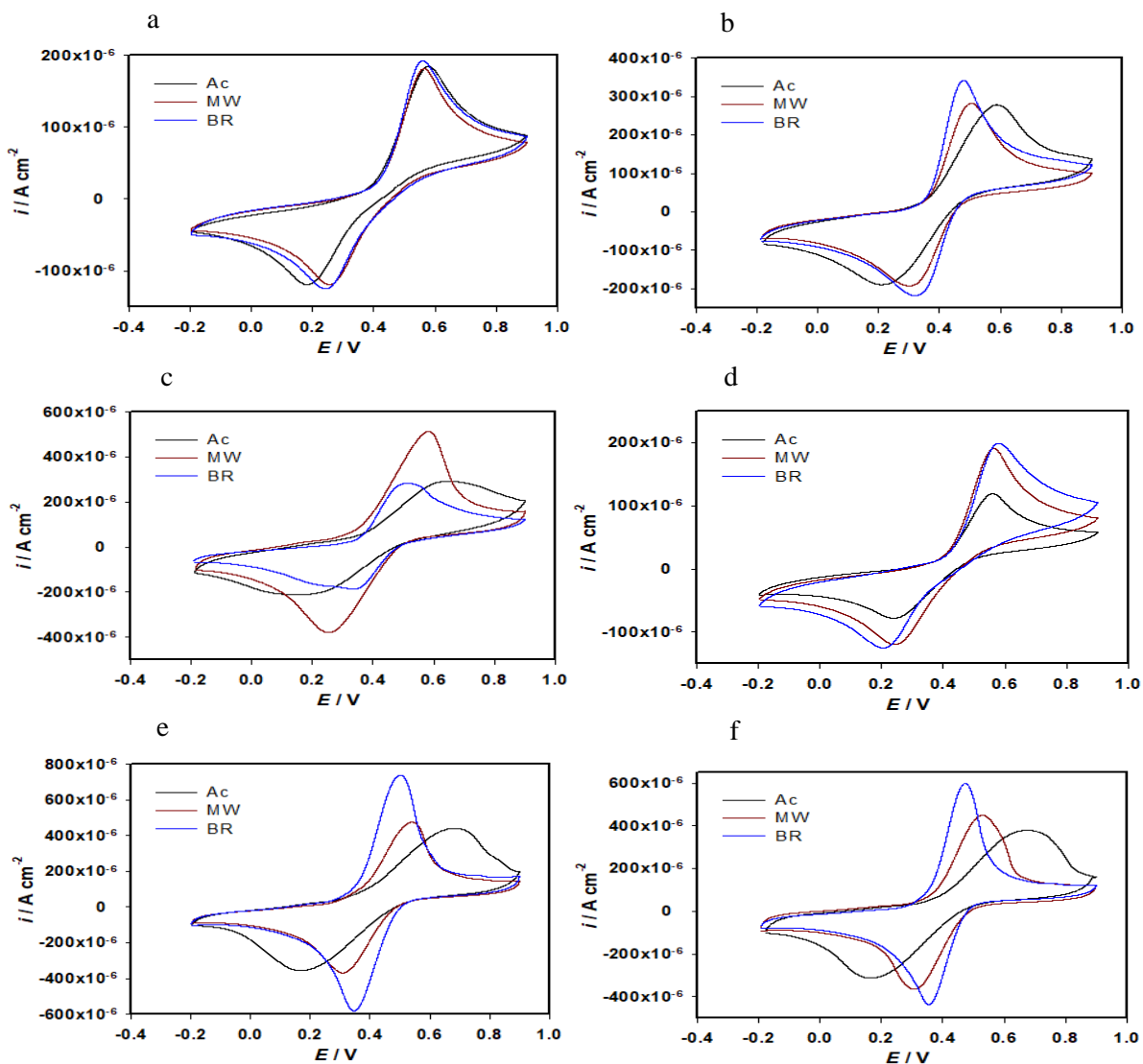


Slika 53. Razlika potencijala između prvog (najmanja konc.) i zadnjeg (najveća konc.) (a) anodnog i (b) katodnog strujnog pika za različite elektrode u različitim puferima.

Na Slici 53 su prikazana odstupanja u potencijalu vrhova strujnog pika za različite puferne i različite elektrode. Grafovi predstavljaju razliku potencijala vrhova strujnog pika za najmanju i najveću koncentraciju kofeinske kiseline. Iz predstavljenih ovisnosti očito je da se najveće odstupanje, za sve elektrode, može u pravilu, pripisati kada su mjerenja vršena u acetatnom puferu, a najmanja kada su mjerenja vršena u Britton-Robinson puferu. Također, najmanja (u BR puferu), ali i najveća (u acetatnom puferu) odstupanja su izmjerena u slučaju elektroda modificiranih s ugljikovim nanocijevcicama (SWCNT i MWCNT). Iz svega navedenog, vidljiv je znatan utjecaj elektrolita na same cikličke voltamogramne, ali i na kinetiku prijenosa elektrona preko heterogene granice faza.

Slika 54 prikazuje snimljene cikličke voltamogramne za različite elektrode u različitim puferima pri konstantnoj koncentraciji kofeinske kiseline. Zamjetan je sličan odziv na kofeinsku kiselinu, u svim puferima, za GC elektrodu (Slika 54a). Za elektrodu EoGCE (slika 54d) nema značajnijeg pomaka u potencijalu strujnog pika, no ima u osjetljivosti. Tako ova elektroda ima znatno manju osjetljivost u acetatnom puferu, nego li u ostala dva pufera. Dakle, za razliku od GC elektrode, očigledan je utjecaj acetatnog pufera na broj izmijenjenih elektrona (ne na kinetiku prijelaza elektrona) na EoGCE. Naglasiti je da ova elektroda ima elektrokemijski stvorene okso skupine na GC elektrodi.

Promjene potencijala vrhova strujnih pikova, ali i vršnih struja u ovisnosti o vrsti pufera, se mogu uočiti kod modificiranih elektroda. Kao što je i prije izloženo, pomak (razdvojenost) potencijala strujnih vrhova, zajedno s padom gustoće struje se uočavaju u slučaju kad su mjerenja rađena u acetatnom puferu. Ovo svojstvo je posebno naglašeno za elektrode temeljene na nanocijevčicama. Sa sporijom kinetikom i reverzibilnošću, pada i osjetljivost za sve modificirane elektrode, osim u već spomenutom slučaju ErGO elektrode, u otopini modela vina.



Slika 54. Ciklički voltamogrami snimljeni pri koncentraciji kofeinske kiseline od 1×10^{-3} M u različitim puferima, na različitim elektrodama: (a) GCE; (b) Gr; (c) ErGO; (d) EoGCE; (e) EoGCE; (f) SWCNT; (e) MWCNT.

4.3.4. Ovisnosti vrhova strujnih pikova o koncentraciji kofeinske kiseline

Slike 21d-26d prikazuju ovisnosti vrhova strujnih pikova u ovisnosti o koncentraciji kofeinske kiseline za različite elektrode. Iz grafova je vidljivo da sve elektrode pokazuju dva linearna područja u ovisnosti o koncentraciji, s tim da je ovaj efekt izraženiji za elektrode koje su modificirane s ugljikovim nanomaterijalima s okso skupinama (ErGO - Slika 23d, SWCNT - Slika 25d, MWCNT - Slika 26d). Prvi zaključak, kada se radi o odstupanju od linearnosti ovisnosti vrha strujnog pika o koncentraciji je taj da dolazi do pojave adsorpcije. No, ispitivanja s brzinom posmika pri koncentraciji kofeinske kiseline od 1×10^{-4} M nisu otkrili da je sustav kontroliran adsorpcijom. No, ovisnost prvog i zadnjeg ciklusa za koncentracije kofeinske kiseline više od 1×10^{-4} M otkrivaju da pri višim koncentracijama kofeinske kiseline dolazi do adsorpcije (za primjer GC elektroda i MWCNT - Slika 33c i 38c). Iznenadujuće je da su razlike između prvog i zadnjeg ciklusa veće za GC elektrodu nego li za MWCNT. Za potvrdu ove teze nužno je provesti dodatna ispitivanja ovisnosti brzine posmika pri višim koncentracijama kofeinske kiseline. Nadalje, za ove elektrode izraženost ovog efekta, u ovisnosti o mjernom puferu, slijedi trend: acetatni pufer, model otopine vina, Britton-Robinson pufer. Ovaj trend slijedi i trendove kinetičkih ograničenja u različitim puferima, a koja su prethodno objašnjena (osim za slučaj ErGO elektrode u otopini model vina, Slika 23d). Prema tomu, kako odstupanje od linearnosti pri višim koncentracijama kofeinske kiseline prati ovisnosti o kinetičkim ograničenjima u puferima, to se ono može pripisati sporijoj kinetici reakcije, u ovisnosti o koncentraciji, na modificiranim elektrodama ErGO, SWCNT, MWCNT.

4.4. Ovisnost cikličkih voltamograma o brzini posmika

Slike 27-32 pokazuju ovisnost cikličkih voltamograma o brzini posmika pri konstantnoj koncentraciji kofeinske kiseline u različitim puferima za različite elektrode. Generalno se mogu izvući slijedeći zaključci:

1. Pomak strujnih pikova pa s time i njihova razdvojenost raste s povećanjem brzine posmika u katodnu, odnosno anodnu stranu.
2. Gore navedeni efekt je izraženiji efekt za elektrode modificirane ErGO, SWCNT, MWCNT.
3. Gore navedeni efekt je izraženiji u acetatnom puferu.
4. Za sve elektrode naglašena nesimetričnost pikova (pogotovu katodnog) s povećanjem brzine posmika. Efekt izraženiji u acetatnom puferu i otopini modela vina, dok je za SWCNT i MWCNT slabije izražen u Britton-Robinson puferu.

Za sve elektrode prikazana je i ovisnost visine strujnih pikova o brzini posmika i njegovom korijenu pri koncentraciji kofeinske kiseline od 1×10^{-3} M. Kod svih elektroda linearnost je izraženija za ovisnost o korijenu brzine posmika, te slijedi Randles-Ševčikovu ovisnost za difuzijske procese:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 A x D^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} C \quad (5)$$

Kriteriji reverzibilnosti (udaljenost između potencijala vrha katodnog i anodnog pika je 57/z mV) pokazuju da na svim elektrodama elektrokemijske procese možemo smatrati kvazireverzibilnim.

No, iz Slike 27-32 je vidljivo da povećanjem brzine posmika dolazi i do pomaka potencijala strujnog vrha. Efekt je naglašeniji kod modificiranih elektroda i u acetatnom puferu. Stoga se zaključuje da postoji kinetičko ograničenje vezano za prijenos elektrona kroz heterogenu granicu faza na svim elektrodama. Prema grafovima 27-32 ono je posebno naglašeno za elektrode SWCNT, MWCNT, ErGO u acetatnom puferu. Na osnovu ovog pomaka moguće je i izračunati vrijednosti konstante reakcije prelaza elektrona, kao i koeficijent prijelaza (α) preko Lavironovih krivulja.

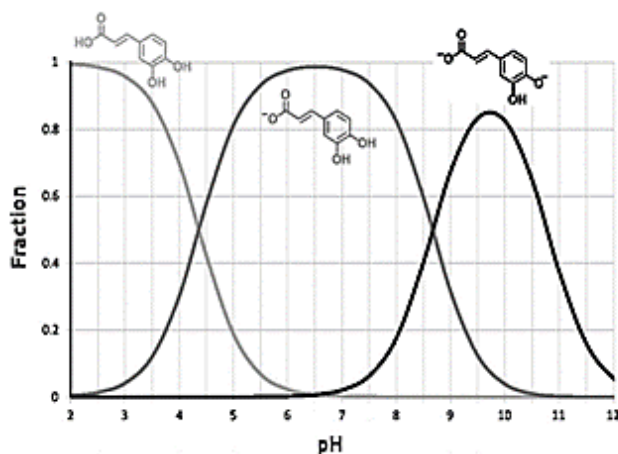
4.5. Elektrokemijsko ponašanje kofeinske kiseline u ovisnosti o pH

Na Slikama 39a-44a prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni pri različitim pH vrijednostima u Britton-Robinson puferu jakosti 0,1 M. Za elektrode GC, EoGCE vidljiv je prestanak ovisnosti potencijala anodnog pika o pH vrijednosti za vrijednosti pH više od 4,6. Za razliku od anodnog pika, potencijal katodnog pika se pomjera kroz cijelo ispitivano područje pH vrijednosti.

Za elektrode modificirane ugljikovim materijalima pomak potencijala strujnih pikova je zabilježen kroz svo ispitivano mjerno područje. Linearna ovisnost katodnih pikova o pH vrijednosti je prisutna kod svih elektroda, dok se sukladno gornjim opservacijama, odstupanje od linearnosti za potencijale anodnih pikova može uočiti kod GC i EoGC elektrode, te u nešto manjoj mjeri kod Gr elektrode.

Uz pomak potencijala, kod svih elektroda je uočeno i smanjenje osjetljivosti s porastom pH vrijednosti (manje struje).

Ovi rezultati se mogu promatrati u kontekstu sheme koja je prikazana na Slici 47 i predloženih mehanizama oksidacije/redukcije u kiselom i lužnatom mediju.^[62] Iz Slike 55 vidljivo je da su u ispitivanom području pH vrijednosti prisutne vrste s nedisociranim i disociranom karboksilnom skupinom. Prema tome shemu treba promatrati u korigiranom obliku, gdje je i prvi stupanj ovisan o pH vrijednosti.



Slika 55. Prikaz kiselo baznih vrsta kofeinske kiseline pri različitim pH vrijednostima.^[62]

Pomak potencijala oksidacije ka katodnijim vrijednostima je u skladu s predloženim mehanizmom oksidacije, gdje se očekuje olakšana oksidacija. Olakšana oksidacija (ili manja pogonska sila - napon) se očekuje zbog drugog stupnja reakcije - olakšane deprotonacije. U istom kontekstu (samo reverzibilne reakcije) je očekivan i pomak katodnog potencijala ka katodnijim vrijednostima s povećanjem pH. To je i zabilježeno.

No svakako ostaje prokomentirati smanjenje broja izmijenjenih elektrona i pojava nesimetričnosti anodnih i katodnih pikova s povećanjem pH vrijednosti koje se u pravilu javljaju za sve elektrode. Kao što smo i prije spomenuli, nesimetričnost (pogotovu katodnih pikova) je uočena kod GC elektrode, Gr i EoGC elektroda pri niskim koncentracijama kofeinske kiseline. To se isto ovdje uočava s porastom pH vrijednosti. Kako je očigledno, da ova pojava se javlja pri niskim koncentracijama oksidiranih oblika kofeinske kiseline, tada ona ima utemeljenost u migracijskim ograničenjima reduciranih vrsta iz dvosloja. Smanjenje struje s povećanjem pH vrijednosti može se pripisati također smanjenoj migraciji disociranih (negativno nabijenih) oksidiranih ili reduciranih formi kofeinske kiseline iz dvosloja. Potvrda za ovo su i potencijali otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o pH (za GC elektrodu, u prisutnosti 1×10^{-4} M kofeinske kiseline se kreću između 0,3 V i 0,17 V za pH 2,6 - 6,6 te za MWCNT od 0,195 V do 0,131 V za pH područje 2,6 - 6,6). Ovi potencijali pokazuju da se elektrokemijske reakcije odvijaju na pozitivnijim potencijalima od potencijala otvorenog strujnog kruga, indicirajući utjecaj potencijala elektrode na negativno nabijene vrste s porastom pH i utjecaj na njihovu migraciju. Dakako, ovaj efekt je pozitivan za oksidacijske procese, no ima ometajući efekt na katodne reakcije.

Tablica 3. Vrijednosti nagiba pravca za ovisnosti položaja anodnog i katodnog pika u ovisnosti o pH i o vrsti elektorode za kofeinsku kiselinu koncentracije 1×10^{-4} M.

elektroda	područje linearne ovisnost E o pH		nagib pravca mV/pH (anodni/katodni)	nagib pravca/ $z \times \text{pH}$
	<i>anodni</i>	<i>katodni</i>		
<i>GCE</i>	2,6-4,6	2,6-6,6	86,4/86,4	43,2
<i>Gr</i>	2,6-5,6	2,6-6,6	72,6/72,6	36,3
<i>ErGO</i>	2,6-6,6	2,6-6,6	65,6/65,3	32,8
<i>EoGCE</i>	2,6-4,6	2,6-6,6	42,3/110,1	21,5/55,0
<i>SWCNT</i>	2,6-6,6	2,6-6,6	66,1/66,1	33,1
<i>MWCNT</i>	2,6-6,6	2,6-6,6	67,6/67,6	33,1

U Tablici 3 su prikazane vrijednosti nagiba pravca iz Slika 39c - 44c, te izračunate vrijednosti nagiba pravca korigirane za prijelaz elektrona ($z = 2$). Osim za GC elektrodu, uz mala odstupanja, može se reći da su izračunate vrijednosti blizu teoretske vrijednosti za dvoelektrodne procese (30 mV/pH). Najmanja odstupanja su izračunata za materijale s rezidualnim ili elektrokemijski funkcionaliziranim okso skupinama (ErGO, SWCNT, MWCNT) dok se veliko odstupanje zabilježilo za slučaj elektrokemijski oksidirane elektrode (EoGCE).

4.6. Izračun kinetičkih parametara

Lavironove krivulje za sve elektrode i u svim puferima su prikazane na Slici 45, dok su primjeri analize istih za GCE i MWCNT dati na Slici 46.

Iz analize Lavironove krivulja za MWCNT i EoGCE vidljivo je da za sve slučajeve koeficijent prijelaza za katodnu i anodnu reakciju nije 0,5. Stoga su korištenjem jednadžbe:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{v_a}{v_c} \quad (6)$$

izračunati koeficijenti prijelaza za katodnu odnosno anodnu reakciju, v_a i v_k predstavljaju brzine posmika na sjecištu linearne ekstrapolacije Lavironovih krivulja (Slika 46) s izračunatim poluvalnim potencijalom $\frac{E_{p,a}-E_{p,k}}{2}$ (Slika 46, isprekidana crta).

Vrijednosti koeficijenta prijelaza se koriste za izračunavanje konstante brzine izmjene elektrona prema sustavu jednadžbi:

$$k_s = \frac{nF\alpha v_c}{RT} \quad (7)$$

$$k_s = \frac{(1-\alpha)nFv_a}{RT} \quad (8)$$

Vrijednosti koeficijenta prijelaza i konstante brzine izmjene elektrona izračunati ovom metodom za sve elektrode u svim puferima su prikazane u Tablici 4..

Tablica 4. Vrijednosti koeficijenta prijelaza i konstante brzine izmjene elektrona izračunatih na temelju analize Lavironovih krivulja pri koncentraciji kofeinske kiseline 1×10^{-4} M i različitim brzinama posmika.

elektroda	pufer	koeficijent prijelaza (α)	$1-\alpha$	konstanta brzine izmjene elektrona ($k_s / \text{cm s}^{-1}$)
<i>GCE</i>	Ac	0,45	0,54	1,6323
	MW	0,51	0,49	1,7800
	BR	0,50	0,50	2,0456
<i>Gr</i>	Ac	0,49	0,51	1,5696
	MW	0,43	0,57	2,3213
	BR	0,42	0,58	2,6042
<i>ErGo</i>	Ac	0,52	0,47	0,6087
	MW	0,50	0,50	0,6373
	BR	0,50	0,50	1,8888
<i>EoGCE</i>	Ac	0,50	0,50	1,7309
	MW	0,50	0,50	1,8883
	BR	0,48	0,52	1,7668
<i>SWCNT</i>	Ac	0,43	0,57	0,4805
	MW	0,48	0,52	1,4939
	BR	0,50	0,50	1,6532
<i>MWCNT</i>	Ac	0,50	0,50	0,5555
	MW	0,52	0,48	1,3250
	BR	0,50	0,50	1,7585

Tablica 5. Vrijednosti konstante brzine izmjene elektrona u ovisnosti o vrsti elektrode i mjernom puferu izračunatih na temelju analize Lavironovih krivulja pri konc. galne kiseline 1×10^{-4} M i različitim brzinama posmika

	konstanta brzine izmjene elektrona ($k_s / \text{cm s}^{-1}$)					
	elektroda					
<i>pufer</i>	<i>GCE</i>	<i>Gr</i>	<i>ErGO</i>	<i>EOGCE</i>	<i>SWCNT</i>	<i>MWCNT</i>
<i>Ac</i>	1,6323	1,5696	0,6087	1,7309	0,4805	0,5555
<i>MW</i>	1,7800	2,3213	0,6373	1,8883	1,4939	1,3250
<i>BR</i>	2,0456	2,6042	1,8888	1,7668	1,6532	1,7585

Izračunate vrijednosti sugeriraju znatno manju brzinu izmjene elektrona u acetatnom puferu (za istu elektrodu) u odnosu na druge puferne. Najveće brzine izmjene su izračunate u Britton-Robinson puferu.

Zanimljivo, brzine prijelaza elektrona, u istim puferima su veće za nemodificiranu elektrodu (GC elektroda), ali i za elektrokemijski netretiranu Gr elektrodu. Za elektrode koje su kemijski oksidirane (SWCNT i MWCNT) ili se sumnja na postojanje rezidualnih okso skupina (ErGO) vrijednosti su relativno slične u slučaju Britton-Robinson pufera, dok se odstupanja mogu uočiti na ErGO elektrodi u otopini modela vina (najmanja konstanta). No bez obzira na malu konstantu brzine izmjene elektrona, u otopini model vina osjetljivost je najveća.

Stoga treba biti pažljiv kada se govori o brzini izmjene elektrona i broju izmijenjenih elektrona (osjetljivost). Također, potrebno je pažljivo razmotriti razvučenost pikova (kinetičku limitaciju: difuzija i/ili elektrokemijska reakcija) u ovisnosti o koncentraciji kofeinske kiseline i pomjerena potencijala strujnih pikova s brzinom posmika (izmjena elektrona preko heterogene granice faza-elektrokemijska reakcija). Analiza ovih podataka prelazi okvire ovog diplomskog rada.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu su uspješno pripravljene (modificirane) i elektrokemijski karakterizirane elektrode od staklastog ugljika, s različitim ugljikovim materijalima (Gr, ErGO, SWCNT, MWCNT). Rezultati ovih istraživanja upućuju da je najbolji elektrokatalitički potencijal za transfer elektrona preko heterogene granice faza za elektrode modificirane s SWCNT i MWCNT.

Ovako pripravljene elektrode, zajedno s elektrodama koje nisu modificirane s ugljikovim nanomaterijalima, su uporabljene za ispitivanje elektrokemijskog ponašanja kofeinske kiseline u različitim puferkim sustavima i pri različitim pH vrijednostima. Uočeno je da su najbolji rezultati dobiveni na elektrodama modificiranim s ugljikovim nanocijevčicama u Britton-Robinson puferu te na ErGO modificiranoj elektrodi u otopini modela vina. U acetatnom puferu zabilježna su kinetička ograničenja (slabija reverzibilnost i osjetljivost) u odnosu na ostale pufere. Pojava je pripisana Frumkinovom efektu.

Kod svih elektroda linearnost je izraženija za ovisnost o korijenu brzine posmika, te slijedi Randles-Ševčikovu ovisnost za difuzijske kontrolirane procese.

Za sve elektrode je utvrđeno kvazireverzibilno ponašanje u prisutnosti kofeinske kiseline. Na osnovu eksperimentalno dobivenih Lavironovih krivulja, izračunati su i kinetički parametri poput koeficijenta prijelaza i konstante prijelaza elektrona za sve elektrode u svim puferima. Izračunati podaci se kreću od 0,48 do 2,6 cm s⁻¹. Podaci sugeriraju ovisnost kinetike o uporabljenom puferu i to prema brzini u nizu: Britton-Robinson pufer, otopina modela vina, acetatni pufer. Zanimljivo, najveće brzine izmjene elektrona su izračunate za elektrodu Gr u Britton-Robinson puferu, no sa većom ireverzibilnošću.

Elektrokemijska mjerenja obavljena pri različitim pH vrijednostima otkrivaju promjene potencijala strujnih pikova, ali i smanjenje osjetljivosti. Ove pojave pripisane su kontrolnim mehanizamima oksidacije/redukcije kofeinske kiseline, odnosno procesom difuzije i migracije elektroaktivnih vrsta ka elektrodama. Linerna ovisnost potencijala faradejske reakcije zabilježena kod svih elektroda osim za nemodificirane elektrode upućuje na istovrsni mehanizam elektrokemijskih reakcija pri svim ispitivanim pH vrijednostima.

Kao najoptimalniji sustav za određivanje kofeinske kiseline, na osnovu analize, isprofilirale su se elektrode modificirane s ugljikovim nanocijevčicama u Britton-Robinson puferu, pri pH 3,6. Rezultati ovog diplomskog rada, zajedno s rezultatima obavljenim s drugim polifenolima na istim elektrodama mogu pomoći u prevladavanju interferencija, povećanju osjetljivosti i uspostavi nove metode za određivanje polifenola u realnim uzorcima.

6. LITERATURA

- [1] C. Manach, A. Scalbert, C. Morand, C. Rémésy, L. Jiménez, *The American Journal of Clinical Nutrition*, **2004**, 79, 727.
(doi: 10.1093/ajcn/79.5.727)
- [2] S. Berend, Z. Grabarić, *Archives of Industrial Hgiene and Toxicology*, **2008**, 59, 205.
(doi: 10.2478/10004-1254-59-2008-1868)
- [3] I. Vukičević, *Kvalitativna i kvantitativna analiza polifenola vrsta Stachys iva Griseb. i Stachys horvaticii Micevski Lamiaceae*, Diplomski rad, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb, **2016**, pp. 6.
- [4] J. Petrik, *Polifenoli – antioksidansi*, Diplomski rad, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb, **2008**, pp. 1-8.
- [5] R. J. Robbins, *Journal Agricultural and Food Chem*, **2003**, 51, 2866.
(doi: 10.1021/jf026182t)
- [6] W. R. Russell, M. J. Burkitt, G. J. Provan, A. Chesson, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **1999**, 79, 408.
(doi: 10.1002/(SICI)10970010(19990301)79:3<408::AID-JSFA265>3.0.CO;2-Q)
- [7] R. Vuković, *Učinak inducibilne ekspresije gena crypt na sintezu fenolnih spojeva i antioksidacijski status transgenog korijenja ukrasne koprive (Coleus blumei Beuth)*, Doktorska disertacija, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, **2013**, pp. 5-8.
- [8] URL:<http://atelim.com/nutricionizam-kristina-greblo-5276n-antioksidativno-iantimikr.html?part=3> (18.09.2017.)
- [9] URL: https://bs.wikipedia.org/wiki/Kofeinska_kiselina (17.02.2020.)
- [10] H. Filik, G. Cetintas, A.A. Avan, S. Aydar, S. Naci Koc, I. Boz, *Talanta*, **2013**, 116, 240. (doi: 10.1016/j.talanta.2013.05.031)
- [11] K. Ikeda, K. Tsujimoto, M. Uozaki, M. Nishide, Y. Suzuki, A. H. Koyauma, H. Yamasaki, *International Journal of Molecular Medicine*, **2011**, 28, 595.
(doi: 10.3892/ijmm.2011.739)
- [12] N. Karikalan, R. Karthik, S. Chen, H. Chen, *Scientific Reports*, **2017**, 7, 45924.
(doi: 10.1038/srep45924)
- [13] J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemist 2A, Fundamentals of Electrodeics*, New York, **2000**.

- [14] M. Vuko, *Elektrokemijsko ponašanje L- cisteina na elektrodama od ugljikove paste modificiranim srebro – bakrovim sulfidima*, Diplomski rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, **2017**, pp. 4-6.
- [15] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Media print, Zagreb, **2010**, pp. 391-402.
- [16] E. Brusač, *Oksidacija i adsorpcija nepafenaka na površini elektrode modificirane na različitim nanomaterijalima*, Diplomski rad, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Zagreb, **2018**, pp. 3-12.
- [17] I. Škugor Rončević, *Razvoj biorazgradivih metalnih implantata: utjecaj modifikacije površine na brzinu dekompozicije i biokompatibilnost*, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Zagreb, **2013**, pp. 3-20.
- [18] Lj. Bosnić, *Primjena modificirane ugljikove elektrode za voltometrijsko određivanje teških metala u prehrambenim proizvodima*, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, **2018**, pp. 21.
- [19] A. Lutvica, *Priprava i karakterizacija kompozita MnO₂/grafen za primjenu u superkondenzatorima*, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, **2015**, pp. 25.
- [20] URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Nanotehnologija> (16.12.2016.)
- [21] S. Kurbanoglu, S. A. Ozkan, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **2017**, *147*, 439. (doi: 10.1016/j.jpba.2017.06.062)
- [22] A. Sinha, Dhanjai, R. Jain, H. Zhao, P. Karolia, N. Jadon, *Mikrochimica Acta*, **2018**, *185*, 89. (doi: 10.1007/s00604-017-2626-0)
- [23] A. K. Baytak, M. Aslanoglu, *Arabian Journal of Chemistry*, **2020**, *13*, 5539. (doi: 10.1016/j.arabjc.2020.04.004)
- [24] X. Tu, Y. Xie, F. Gao, X. Ma, X. Lin, X. Huang, F. Qu, L. Ping, Y. Yu, L. Lu, *Microchimica Acta*, **2020**, *187*, 258. (doi: 10.1007/s00604-020-04238-2)
- [25] R. Abdi, A. Ghorbani-HasanSaraei, H. Karimi-Maleh, S. N. Raeisi, F. Karimi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2020**, *15*, 2539. (doi: 10.20964/2020.03.30)
- [26] D. Bottari, L. Pigani, C. Zanardi, F. Terzi, S. V. Paturca, S. D. Grigorescu, C. Matei, C. Lete, S. Lupu, *Chemosensors*, **2019**, *7*, 65. (doi: 10.3390/chemosensors7040065)

- [27] C. N. Botelho, N. D. Pereira, G. G. Silva, A. S. de Menezes, C. W. Brito Bezerra, F. S. Damos, R. Silva Luz, *Anal. Methods*, **2019**, *11*, 4775. (doi: 10.1039/c9ay01422e)
- [28] G. Muthusankar, M. Sethupathi, S. M. Chen, R. K. Devi, R. Vinoth, G. Gopu, N. Anandhan, N. Sengottuvelan, *Composites part B- Engineering*, **2019**, *174*, 106973. (doi: 10.1016/j.compositesb.2019.106973)
- [29] V. Erady, R. J. Mascarenhas, A. K. Satpati, A. K. Bhakta, Z. Mekhalif, J. Delhalle, A. Dhason, *Microchemical Journal*, **2019**, *146*, 73. (doi: 10.1016/j.microc.2018.12.023)
- [30] B. Hu, M. Zhang, P. Liu, S. Xie, D. Xie, S. Wang, F. Cheng, L. Wang, *Chemistryselect*, **2019**, *4*, 4057. (doi: 10.1002/slct.201900091)
- [31] T. W. Chen, U. Rajaji, S. M. Chen, M. Govindasamy, S. S. P. Selvin, S. Manavalan, R. Arumugam, **2019**, *158*, 419. (doi: 10.1016/j.compositesb.2018.09.099)
- [32] K. Pandian, D. M. Soundari, P. R. Showdri, J. Kalaiyarasi, S. C. B. Gopinath, *Microchimica Acta*, **2019**, *186*, 54. (doi: 10.1007/s00604-018-3117-7)
- [33] X. Zhao, Y. Zhang, D. Gao, H. Xiong, Y. Gao, S. Li, X. Li, Z. Yang, M. Liu, J. Dai, D. Zhang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2019**, *14*, 506. (doi: 10.20964/2019.01.44)
- [34] L. G. Mohtar, P. Aranda, G. A. Messina, M. A. Nazaren, S. V. Pereira, J. Raba, F. A. Bertolino, *Microchemical Journal*, **2019**, *144*, 13. (doi: 10.1016/j.microc.2018.08.038)
- [35] Gao, L (Gao, Lei); Yue, RR (Yue, Ruirui); Xu, JK (Xu, Jingkun); Liu, Z (Liu, Zhen); Chai, JD (Chai, Jingdang), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2018**, *816*, 14. (doi: 10.1016/j.jelechem.2018.03.024)
- [36] K. Sivasankar, R. Devasenathipathy, S. F. Wang, K. K. Rani, D. S. Raja, C. H Lin, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2018**, *84*, 188. (doi: 10.1016/j.jtice.2018.01.006)
- [37] S. Ramki, P. Balasubramanian, S. M. Chen, T. W. Chen, T. W. Tseng, B. S. Lou, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2018**, *13*, 1241. (doi: 10.20964/2018.02.18)
- [38] S. Khan, A. K. Narula, *New Journal of Chemistry*, **2017**, *41*, 8927. (doi: 10.1039/c7nj01505d)
- [39] L. Jing, J. Lin, Q. Fei, H. Tang, X. Yang, C. Sun, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2017**, *12*, 8504. (doi: 10.20964/2017.09.48)

- [40] T. Kokulnathan, N. Raja, S. M. Chen, W. C. Liao, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2017**, *501*, 77. (doi: 10.1016/j.jcis.2017.04.042)
- [41] M. Velmurugan, P. Balasubramanian, S. M. Chen, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2017**, *12*, 4173. (doi: 10.20964/2017.05.01)
- [42] S. Sakthinathan, S. Kubendhiran, S. M. Chen, *Electroanalysis*, **2017**, *29*, 1103. (doi: 10.1002/elan.201600687)
- [43] A. Puangjan, S. Chaiyasith, *Electrochimica Acta*, **2016**, *211*, 273. (doi: 10.1016/j.electacta.2016.04.185)
- [44] R. Abdel-Hamid, E. F. Newair, *Arabian Journal of Chemistry*, **2016**, *9*, 365. (doi: 10.1016/j.arabjc.2013.02.008)
- [45] H. Zhang, Y. Gao, H. Xiong, X. Li, S. Zhang, B. Shi, L. Duan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2016**, *11*, 2971.
- [46] K. Thangavelu, S. Palanisamy, S. M. Chen, V. Velusamy, T. W. Chen, S. K. Ramaraj, *Journal of the Electrochemical Society*, **2016**, *163*, 726. (doi: 10.1149/2.1231614jes)
- [47] I. G. David, A. C. Bizgan, D. E. Popa, M. Buleandra, Z. Moldovan, I. A. Badea, T. A. Tekiner, H. Basaga, A. A. Ciucu, *Food Chemistry*, **2015**, *173*, 1059. (doi: 10.1016/j.foodchem.2014.10.139)
- [48] M. Meshki, M. Behpour, S. Masoum, *Analytical Biochemistry*, **2015**, *473*, 80. (doi: 10.1016/j.ab.2014.11.011)
- [49] M. Kahl, T. D. Golden, *Electroanalysis*, **2014**, *26*, 1664. (doi: 10.1002/elan.201400156)
- [50] C. Bianchini, A. Curulli, M. Pasquali, D. Zane, *Food Chemistry*, **2014**, *156*, 81. (doi: 10.1016/j.foodchem.2014.01.074)
- [51] A. T. E. Vilian, S. M. Chen, Y. H. Chen, M. Ali, F. M. A. Al-Hemaid, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2014**, *423*, 33. (doi: 10.1016/j.jcis.2014.02.016)
- [52] F. R. Leite, W. de J. Santos, L. T. Kubota, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2014**, *193*, 238. (doi: 10.1016/j.snb.2013.11.028)
- [53] M. Behpour, S. Masoum, M. Meshki, *Rsc Advances*, **2014**, *4*, 14270. (doi: 10.1039/c4ra00286e)

- [54] H. Filik, G. Cetintas, A. A. Avan, S. Aydar, S. N. Koc, I. Boz, *Talanta*, **2013**, *116*, 245. (doi: 10.1016/j.talanta.2013.05.031)
- [55] S. U. Karabiberoglu, E. M. Ayan, Z. Dursun, *Electroanalysis*, **2013**, *25*, 1933. (doi: 10.1002/elan.201300091)
- [56] K. Tyszczyk, A. Skalska-Kamniska, A. Wozniak, *Food Chemistry*, **2011**, *125*, 1498. (doi: 10.1016/j.foodchem.2010.10.075)
- [57] O. Makhotkina, P. A. Kilmartin, *Analytica Chem. Act.*, **2010**, *668*, 155. (doi: 10.1016/j.aca.2010.03.064)
- [58] L. F. da Silva, N. R. Stradiotto, H. P. Oliveira, *Electroanalysis*, **2008**, *20*, 1252. (doi: 10.1002/elan.200704175)
- [59] W. R. Sousa, C. da Rocha, C. L. Cardoso, D. H. S. Silva, M. V. B. Zanoni, *Journal of food composition and analysis*, **2004**, *17*, 619. (doi: 10.1016/j.jfca.2003.09.013)
- [60] E. O. Reyes-Salas, L. Rangel-Ordonez, J. A. Manzanilla-Cano, M. H. Barcelo-Quintal, M. A. Dosal-Gomez, *Analytical Letters*, **2002**, *35*, 971. (doi: 10.1081/AL-120004549)
- [61] A. I. Aria, M. Gharib, *Journal of Visualized Experiments*, **2013**, *74*, 50378. (doi: 10.3791/50378)
- [62] J. G. Uranga, N. S. Podio, D. A. Wunderlin, A. N. Santiago, *ChemistrySelect*, **2016**, *1*, 4113. (doi: 10.1002/slct.201600582)
- [63] K. Raza, N. Thotakura, P. Kumar, M. Joshi, S. Bhushan, A. Bhatia, V. Kumar, R. Malik, G. Sharma, S. K. Guru, O. P. Katare, *International Journal of Pharmaceutics*, **2015**, *495*, 551. (doi: 10.1016/j.ijpharm.2015.09.016)
- [64] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., New York, **2001**, pp. 36-45.
- [65] I. Bandić, *Elektrokemijska studija galne kiseline na modificiranim elektrodama od staklastog ugljika s ugljikovim nanomaterijalima: doprinos optimizaciji elektroanalitičkih metoda*, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, **2020**, pp. 65.