

# Elektrokemijsko ponašanje kvercetina na ugljikovim nanomaterijalima: prilog optimizaciji elektroanalitičkih metoda određivanja prirodnih reducensa

---

Miše, Martina

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:167:965953>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



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

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

**DIPLOMSKI RAD**

**MARTINA MIŠE**

**Matični broj: 106**

**Split, prosinac 2020.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE**

**Smjer: Organska kemija i biokemija**

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

**DIPLOMSKI RAD**

**MARTINA MIŠE**

**Matični broj: 106**

**Split, prosinac 2020.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY IN CHEMISTRY**  
**Organic chemistry and biochemistry**

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

**DIPLOMA THESIS**

**MARTINA MIŠE**

**Parent number: 106**

**Split, december 2020**



## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijско-tehnološki fakultet  
Diplomski sveučilišni studij, smjer: Organska kemija i biokemija

**Znanstveno područje:** prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** kemija

**Tema rada:** je prihvaćena na 6. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta

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

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

### ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE KVERCETINA NA UGLJIKOVIM NANOMATERIJALIMA: PRILOG OPTIMIZACIJI ELEKTROANALITIČKIH METODA ODREĐIVANJA PRIRODNIH REDUCENSA

Martina Miše, 106

**Sažetak:** U ovom radu su predstavljeni rezultati istraživanja ponašanja kvercetina na različito modificiranim elektrodama od staklastog ugljika. Elektrokemijska ispitivanja su vršena u tri različita pufera (acetatnom, otopini model vina, Britton-Robinson puferu) te pri različitim pH vrijednostima (2,6-6,6 u Britton-Robinson puferu). Uočena je znatna ovisnost elektrokemijskog ponašanja kvercetina na modificiranim elektrodama o mjernom puferu. Kao najpogodniji pufer pokazao se Britton-Robinson pufer, dok su značajna kinetička ograničenja zabilježena u acetatnom puferu. Kinetička ograničenja vezana za prijenos elektrona kroz heterogenu granicu faza ispitivana su u širokom području brzina posmika. Utvrđen je kompleksni kontrolni mehanizam elektrokemijskog ponašanja kvercetina na pripremljenim elektrodama vođen kaskadnim (slijednim redoks reakcijama). Utjecaj pH na elektrokemijsko ponašanje kvercetina je ispitivan u području pH od 3,6 do 6,6. Povišenjem pH vrijednosti dolazi do promijene potencijala strujnih pikova, ali i do smanjenja osjetljivosti. Ove pojave objašnjene su u kontekstu predloženih mehanizama oksidacije/redukcije kvercetina. Uočen je i značajan utjecaja prisilne konvekcije na elektrokemijski odziv kao i vremena mjerenja te vrste pufera koji kontroliraju kemijsku stabilnost kvercetina. Ova ispitivanja su ukazala da je ponašanje kvercetina na elektrodama modificiranim s ugljikovim nanomaterijalima kompleksnog karaktera i nije kontrolirano jednim parametrom, već da je kombinacija kako difuzije tako i adsorpcije. Kao najoptimalniji sustav za određivanje kvercetina, na osnovu analize, isprofilirale su se elektrode modificirane s ugljikovim nanocijevčicama u Britton-Robinson puferu, pri pH 3,6, ali i elektrode modificirane s elektrokemijskim reduciranim grafenom u otopinama modela vina i Britton-Robinson puferu s nešto manjom osjetljivošću, te većom stabilnošću odziva. Rezultati ovog diplomskog rada, zajedno s dobivenim rezultatima drugim polifenolima na istim elektrodama mogu pomoći ka prevladavanju interferencija, povećanju osjetljivosti i uspostavi nove metode za određivanje polifenola u realnim uzorcima.

**Ključne riječi:** prirodni reducensi (antioksidansi), polifenoli, kvercetin, ciklička voltometrija, ugljikovi nanomaterijali, elektroanalitika

**Rad sadrži:** 101 stranicu, 53 slike, 4 tablice i 101 literaturnu referencu

**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 | mentor      |

**Datum obrane:** 11.12.2020.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## DIPLOMA THESIS

**University of Split**  
**Faculty of chemistry and technology**  
**Graduate Study in 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.6

**Mentor:** Marijo Buzuk – PhD, assistant prof.

**Technical assistance:** Radovan Metelka - PhD, assistant prof.

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

**Martins Miše, 106**

**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 (2,6-6,6 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. The kinetic constraints related to electron transfer across the heterogeneous phase boundary were investigated over a wide range of scan rates. A complex control mechanism of the electrochemical behavior of quercetin on the prepared electrodes guided by cascade (sequential redox reactions) was determined. The effect of pH on the electrochemical behavior of quercetin was examined in the pH range of 3.6 to 6.6. . 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 quercetin. Significant effects of forced convection on the electrochemical response as well as measurement times and types of buffers that control the chemical stability of quercetin were observed. These studies indicated that the behavior of quercetin on electrodes modified with carbon nanomaterials is of a complex character and is not controlled by a single parameter, but by a combination of both diffusion and adsorption. As the most optimal system for determining quercetin, based on the analysis, electrodes modified with carbon nanotubes in Britton-Robinson buffer, at pH 3.6, but also electrodes modified with electrochemically reduced graphene in solutions of wine models and Britton-Robinson buffer with less sensitive and more stable in response. 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, quercetin, cyclic voltammetry, carbon nanomaterials, electroanalytics.

**Thesis contains:** 101 pages, 53 figures, 4 tables, 101 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:** 11.12.2020.

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. Nives Vladislavić, PhD, assistant prof. | chair person |
| 2. Maša Buljac, PhD, assistant prof.       | member       |
| 3. Marijo Buzuk - PhD, assistant prof.     | supervisor   |

**Defence date:**

**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 doc. dr. sc. Marija Buzuka, u razdoblju od svibnja do rujna 2020. godine.*

*Zahvaljujem se svojim roditeljima koji su uvijek bili uz mene i gurali me prema naprijed čitavo moje školovanje i kada nisam vjerovala u sebe. Također veliko hvala mom dečku Duji za bezuvjetnu ljubav i podršku.*

*Zahvaljujem se svim svojim prijateljima i kolegama koji su me pratili sve ove godine školovanja i učinili ovaj studentski život zabavnijim.*

*Iskreno se zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Mariju Buzuku na stručnoj pomoći, uloženom vremenu te uputama i savjetima koji su mi pomogli tijekom izrade 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 kvercetinana gore pripremljenim elektrodama u različitim eksperimentalnim uvjetima (puferi, pH itd.)
4. Predložiti mehanizam i objasniti pojave koje se uočavaju kod elektrokemijskog ponašanja kvercetina.
5. Na osnovu analize dobivenih podataka, predložiti uvjete i elektrokemijsku metodu za određivanje kvercetina u realnim uzorcima.

## SAŽETAK

U ovom radu su predstavljeni rezultati istraživanja ponašanja kvercetina na različito modificiranim elektrodama od staklastog ugljika. Elektrokemijska ispitivanja su vršena u tri različita pufera (acetatnom, otopini model vina, Britton-Robinson puferu) te pri različitim pH vrijednostima (2,6-6,6 u Britton-Robinson puferu). Uočena je znatna ovisnost elektrokemijskog ponašanja kvercetina na modificiranim elektrodama o mjernom puferu. Kao najpogodniji pufer pokazao se Britton-Robinson pufer, dok su značajna kinetička ograničenja zabilježena u acetatnom puferu. Kinetička ograničenja vezana za prijenos elektrona kroz heterogenu granicu faza ispitivana su u širokom području brzina posmika. Utvrđen je kompleksni kontrolni mehanizam elektrokemijskog ponašanja kvercetina na pripremljenim elektrodama vođen kaskadnim (slijednim redoks reakcijama). Utjecaj pH na elektrokemijsko ponašanje kvercetina je ispitavan u području pH od 3,6 do 6,6. Povišenjem pH vrijednosti dolazi do promijene potencijala strujnih pikova, ali i do smanjenja osjetljivosti. Ove pojave objašnjene su u kontekstu predloženih mehanizama oksidacije/redukcije kvercetina. Uočen je i značajan utjecaja prisilne konvekcije na elektrokemijski odziv kao i vremena mjerenja te vrste pufera koji kontroliraju kemijsku stabilnost kvercetina. Ova ispitivanja su ukazala da je ponašanje kvercetina na elektrodama modificiranim s ugljikovim nanomaterijalima kompleksnog karaktera i nije kontrolirano jednim parametrom, već da je kombinacija kako difuzije tako i adsorpcije. Kao najoptimalniji sustav za određivanje kvercetina, na osnovu analize, isprofilirale su se elektrode modificirane s ugljikovim nanocijevčicama u Britton-Robinson puferu, pri pH 3,6, ali i elektrode modificirane s elektrokemijski reduciranim grafenom u otopinama modela vina i Britton-Robinson puferu s nešto manjom osjetljivošću, te većom stabilnošću odziva. Rezultati ovog diplomskog rada, zajedno s dobivenim rezultatima drugim polifenolima na istim elektrodama mogu pomoći ka prevladavanju interferencija, povećanju osjetljivosti i uspostavi nove metode za određivanje polifenola u realnim uzorcima.

### **Ključne riječi:**

prirodni reducensi (*antioksidansi*), polifenoli, kvercetin, ciklička voltometrija, 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 (2,6-6,6 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. The kinetic constraints related to electron transfer across the heterogeneous phase boundary were investigated over a wide range of scan rates. A complex control mechanism of the electrochemical behavior of quercetin on the prepared electrodes guided by cascade (sequential redox reactions) was determined. The effect of pH on the electrochemical behavior of quercetin was examined in the pH range of 3.6 to 6.6. . 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 quercetin. Significant effects of forced convection on the electrochemical response as well as measurement times and types of buffers that control the chemical stability of quercetin were observed. These studies indicated that the behavior of quercetin on electrodes modified with carbon nanomaterials is of a complex character and is not controlled by a single parameter, but by a combination of both diffusion and adsorption. As the most optimal system for determining quercetin, based on the analysis, electrodes modified with carbon nanotubes in Britton-Robinson buffer, at pH 3.6, but also electrodes modified with electrochemically reduced graphene in solutions of wine models and Britton-Robinson buffer with less sensitive and more stable in response. 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, quercetin, cyclic voltammetry, carbon nanomaterials, electroanalytics.





# SADRŽAJ

<b>1. OPĆI DIO</b> .....	1
<b>1.1. Flavonoidi</b> .....	2
<b>1.2. U središtu zbivanja - kvercetin</b> .....	3
<b>1.3. Elektrokemijske metode</b> .....	6
<b>1.3.1. Voltometrija</b> .....	8
<b>1.3.2. Ciklička voltometrija</b> .....	9
<b>1.4. Elektroda od staklastog ugljika</b> .....	10
<b>1.5. Modifikacije na elektrodi od staklastog ugljika</b> .....	11
<b>1.5.1. Grafen (GR)</b> .....	11
<b>1.5.2. Grafenov oksid (GO)</b> .....	12
<b>1.5.3. Ugljikove nanocjevčice</b> .....	13
<b>1.6. Pregled elektroanalitičkih metoda za određivanje kvercetina</b> .....	16
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	22
<b>2.1. Priprava otopina</b> .....	23
<b>2.1.1. Priprava otopine natrijevog acetate (V= 250 mL)</b> .....	24
<b>2.1.2. Priprava otopine octene kiseline; (c= 0,1 M; V= 1000 mL)</b> .....	24
<b>2.1.3. Priprava otopine sumporne kiseline (c= 0,5 M; V= 500 mL)</b> .....	24
<b>2.1.4. Priprava otopine natrijevog hidroksida (c= 1 M; V= 100 mL)</b> .....	24
<b>2.1.5. Priprava otopine acetatnog pufera (jakost= 0,1 M; pH= 3,6; V= 1000 mL)</b> .....	24
<b>2.1.6. Priprava model otopine vina (pH= 3,6; V= 1000 mL)</b> .....	25
<b>2.1.7. Priprava otopine Britton-Robinson pufera (jakost= 0,1 M; pH= 2,6 - 6,6, V= 1000 mL)</b> .....	25
<b>2.1.8. Priprava otopine 5 mM K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] u 0,1 M otopini KCl (V= 500 mL)</b> .....	25
<b>2.1.9. Priprava kvercetina ( c= 0,01 M )</b> .....	25
<b>2.1.10. Priprava suspenzije SWCNT (c= 0,5 mg mL<sup>-1</sup>; V= 10 mL)</b> .....	26
<b>2.1.11. Priprava suspenzije MWCNT (c= 0,5 mg mL<sup>-1</sup>; V= 10 mL)</b> .....	26
<b>2.1.12. Priprava otopine grafena (c= 0,5 mg mL<sup>-1</sup>; V= 10 mL)</b> .....	26
<b>2.1.13. Priprava otopine reduciranog grafenovog oksida (c= 0,5 mg mL<sup>-1</sup>; V= 10 mL)</b> ....	26
<b>2.2. Aparatura</b> .....	27
<b>2.3. Priprema elektrode</b> .....	28
<b>2.3.1. Modifikacija radne elektrode sa SWCNT i MWCNT</b> .....	30
<b>2.3.2. Modifikacija radne elektrode grafenom (Gr)</b> .....	30
<b>2.3.3. Modifikacija radne elektrode elektrokemijskim reduciranim grafenovim oksidom (ErGO)</b> .....	30

<b>3. REZULTATI.....</b>	<b>31</b>
<b>3.1. Elektrokemijska priprema ugljikovih materijala.....</b>	<b>32</b>
3.1.1. ErGo.....	32
3.1.2. SWCNT.....	34
3.1.3. MWCNT.....	36
3.2.1. CV.....	38
3.2.2. EIS.....	39
<b>3.3. Mikroskopska karakterizacija elektrodnog materijala.....</b>	<b>41</b>
<b>3.4. Elektrokemijsko ponašanje elektroda u prisutnosti kvercetina.....</b>	<b>42</b>
3.4.1. GCE.....	42
3.4.2. Gr.....	43
3.4.3. ErGO.....	44
3.4.4. EoGCE.....	45
3.4.5. SWCNT.....	46
3.4.6. MWCNT.....	47
<b>3.5. Elektrokemijsko ponašanje elektroda u prisutnosti kvercetina pri različitim brzinama posmika.....</b>	<b>48</b>
3.5.1. GCE.....	48
3.5.2. Gr.....	49
3.5.3. ErGO.....	50
3.5.4. EoGCE.....	51
3.5.5. SWCNT.....	52
3.5.6. MWCNT.....	53
<b>3.6. Ciklički voltamogrami prije promjene posmika i poslije promjene posmika.....</b>	<b>54</b>
3.6.1. GCE.....	54
3.6.2. Gr.....	55
3.6.3. ErGO.....	56
3.6.4. EoGCE.....	57
3.6.5. SWCNT.....	58
3.6.6. MWCNT.....	59
<b>3.7. Ciklički voltamogrami pri različitom broju ciklusa.....</b>	<b>60</b>
3.7.1. GCE.....	60
3.7.2. Gr.....	61
3.7.3. EoGCE.....	62
3.7.4. ErGO.....	63
3.7.5. SWCNT.....	64

3.7.6.	MWCNT.....	65
3.8.	Ciklički voltamogrami snimljeni bez i uz prisilnu konvekciju .....	65
3.8.1.	Gr .....	66
3.8.2.	ErGO.....	67
3.8.3.	SWCNT.....	68
3.8.4.	MWCNT.....	69
3.9.	Ovisnost elektrokemijskog ponašanja elektroda u prisutnosti kvercetina u ovisnosti o pH	70
3.9.1.	GCE.....	70
3.9.2.	Gr .....	71
3.9.3.	ErGO.....	72
3.9.4.	EoGCE .....	73
3.9.5.	SWCNT.....	74
3.9.6.	MWCNT.....	75
4.	RASPRAVA .....	76
4.1.	Ciklički voltamogrami snimljeni u ovisnosti struje o koncentraciji kvercetina .....	77
4.2.	Ciklički voltamogrami snimljeni u ovisnosti brzine posmika .....	82
4.3.	Ciklički voltamogrami snimljeni u ovisnosti o broju ciklusa i prisilnoj konvekciji.....	84
4.4.	Ciklički voltamogrami snimljeni u ovisnosti o pH.....	86
5.	ZAKLJUČAK .....	88
6.	LITERATURA.....	91



## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. Flavonoidi

Flavonoidi su skupina polifenolnih spojeva široko rasprostranjenih kod ljekovitih biljaka, povrća, voćnih sokova i različitih pića. Flavonoidi pripadaju kemijskoj skupini koja prikazuje osnovnu strukturu od 15 atoma ugljika koja se sastoji od dva aromatska prstena vezana kroz 3 ugljika lanac (C6 – C3 – C6) koji može biti ili nije dio trećeg prstena; od kojih neki sadrže o-dihidroksikatehol, poput kvercetina, rutina, katehina i luteolina...Ovaj karbonski kostur odgovoran je za kemijsku raznolikost ove porodice spojeva. <sup>[1]</sup>

Flavonoidi su općenito grupirani u nekoliko klasa, koje se uglavnom razlikuju u stupnju oksidacije središnjeg piranskog prstena. Sadrže različite vrste spojeva kao što su flavoni, flavonoli, flavanoni, flavononoli, flavani, flavanoli, antocijanidini i antocijanini, halkoni i dihidrokalikoni. <sup>[1]</sup>

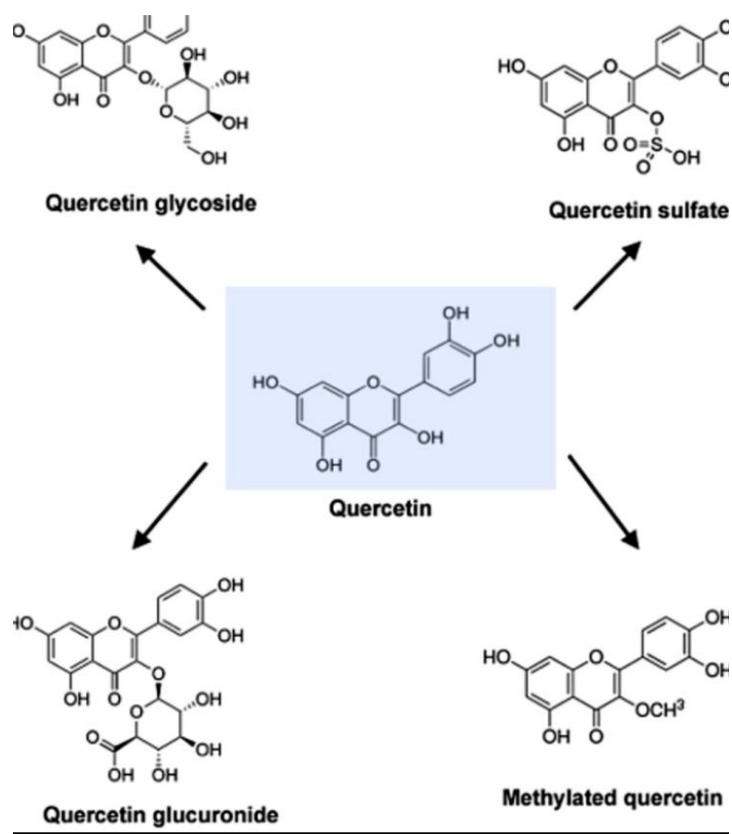
Flavonoidi su važna klasa prirodnih proizvoda; posebno oni koji pripadaju klasi biljnih sekundarnih metabolita koji imaju polifenolnu strukturu, nalaze se u voću, povrću i određenim pićima. Imaju različite povoljne biokemijske i antioksidacijske učinke povezane s različitim bolestima poput raka, Alzheimerove bolesti (AD), ateroskleroze itd. Flavonoidi su povezani sa širokim spektrom učinaka na zdravlje i nezamjenjiva su komponenta u različitim prehrambenim, farmaceutskim, medicinskim i kozmetičkim aplikacijama. Poznato je i da su snažni inhibitori za nekoliko enzima, kao što su ksantin oksidaza (XO), ciklo-oksigenaza (COX), lipoksigenaza i fosfoinozimid-3-kinaza. <sup>[1]</sup>

U prirodi, flavonoidni spojevi su proizvodi ekstrahirani iz biljaka, a nalaze se u nekoliko dijelova biljke. Flavonoidi se koriste u povrću za njihov rast i obranu od plakova. Pripadaju klasi fenolnih spojeva niske molekularne težine koji su široko rasprostranjeni u biljnoj porodici. Oni čine jednu od najkarakterističnijih klasa spojeva u višim biljkama. Mnogi se flavonoidi lako prepoznaju kao cvjetni pigmenti u većini porodice s krumpirom. Međutim, njihova pojava nije ograničena na cvijeće, već se nalazi u svim dijelovima biljaka. <sup>[1]</sup>

## 1.2. U središtu zbivanja - kvercetin

Kvercetin je kategoriziran kao flavonol, jedan od šest potklasa flavonoidnih spojeva. Flavonoidi su obitelj biljnih spojeva koji imaju sličnu strukturu flavona (molekula s tri prstena s hidroksilnim [OH] skupinama). Može se dogoditi mnoštvo drugih zamjena, što dovodi do potklasa flavonoida i različitih spojeva koji se nalaze u tim podrazredima. Flavonoidi se također pojavljuju ili kao glikozidi (s vezanim šećerima [glikozilne skupine]) ili kao aglikoni (bez vezanih šećera). Ime se koristi od 1857. godine, a potječe od quercetuma (hrastove šume).<sup>[2]</sup>

Nomenklatura kvercetina prema IUPAC-u je 3,3',4',5,7-pentahidroksiflavanon (ili njegov sinonim 3,3',4',5,7-pentahidroksi-2-fenilkromen-4-on). To znači da kvercetin ima OH skupinu pričvršćenu na pozicijama 3, 5, 7, 3' i 4'.<sup>[2]</sup>



Slika 1. Strukturni prikaz kvercetina<sup>[3]</sup>

Prema definiciji kvercetin je aglikon kojem nedostaje vezani priloženi šećer. Sjajne je citron žute boje i potpuno je netopljiv u hladnoj vodi, slabo topiv u vrućoj vodi, ali prilično topljiv u alkoholu i lipidima. Kvercetin glikozid nastaje vezanjem glikozilne skupine (šećera poput glukoze, ramnoze ili rutinoze) kao zamjene za jednu od OH grupa (obično na položaju 3). Pridružena glikozilna skupina može promijeniti topljivost, apsorpciju i *in vivo* učinke. Kao opće pravilo, prisutnost glikozilne skupine (kvercetin glikozida) dovodi do povećane topljivosti u vodi u usporedbi s kvercetinским aglikonom.<sup>[4]</sup>

To je flavonoid koji se nalazi u voću i povrću, ima jedinstvena biološka svojstva koja mogu poboljšati mentalne/fizičke performanse i smanjiti rizik od infekcije. Ova svojstva predstavljaju otpornost na bolesti, uključujući antikancerogene, protuupalne, antivirusne, antioksidacijske i psihostimulantske aktivnosti. Stoga postoji hitna potreba za dobro osmišljenim kliničkim ispitivanjima kako bi se ovaj novi dodatak prehrani dodatno procijenio.

Pokazalo se da kvercetin inhibira oksidaciju drugih molekula te je prema tome klasificiran kao antioksidans. Sadrži polifenolnu kemijsku strukturu koja zaustavlja oksidaciju djelujući kao sredstvo za uklanjanje slobodnih radikala koji su odgovorni za oksidacijske lančane reakcije. Štiti sluznicu želuca, djeluje zaštitno i na živčani te kardiovaskularni sustav. Ima i protuupalno djelovanje jer blokira složene mehanizme proizvodnje upalnih medijatora. Osim snažnog antioksidativnog djelovanja koristi se najviše kao prirodni antihistaminik. Sprječava proizvodnju i oslobađanje histamina na nivou stanica u organizmu. Za razliku od sintetskih antihistaminika nema neugodnih nuspojava.<sup>[4]</sup>

Kvercetin tipa flavonoli (prvenstveno kao kvercetin glikozidi), koji su najbrojnije molekule flavonoida, rasprostranjeni u biljkama. Nalaze se u raznim namirnicama, uključujući jabuke, bobice, grožđe, luk, čaj i rajčice, kao i u mnogim sjemenkama, orašastim plodovima, cvjetovima, kora i lišću. Kvercetin se nalazi i u ljekovitim botaničkim proizvodima, uključujući Ginkgo biloba, Gospina trava i crna borovnica. U crvenom luku veće koncentracije kvercetina javljaju se u najudaljenijim prstenovima i u dijelu koji je najbliži korijenu, pri čemu je taj dio biljke s najvećom koncentracijom. Jedno je istraživanje pokazalo da organski uzgojena rajčica ima 79% više kvercetina od kemijski uzgojenog voća. U određenoj hrani najveća koncentracija je 234 mg / 100 g jestivog dijela u kaparima (sirovim), najmanja koncentracija je 2 mg / 100 g jestivog dijela u crnom ili zelenom čaju (*Camellia sinensis*).<sup>[2]</sup>



Prehrambeni unos kvercetina bio je različit u nekoliko zemalja. Procijenjeni unos flavonoida kreće se od 50 do 800 mg / dan (kvercetin čini 75%), uglavnom ovisno o konzumaciji voća i povrća i unosu čaja. [2]

Kvercetin glikozidi mogu se različito apsorbirati na temelju vrste šećera kojije vezan. . Dostupni dokazi govore da se kvercetin glukozidi (poput onih koji se nalaze pretežno u mesu luka ili šalotke) znatno bolje apsorbiraju od njegovih rutinozida (glavni kvercetin glikozid u čaju). Glukozidi se efikasno hidroliziraju u tankom crijevu beta-glukozidazama do oblika aglikona, od kojih se veliki dio apsorbira. Kvercetin glukuronska kiselina i njeni derivati sumporne kiseline lakše se apsorbiraju nego kvercetin. Nakon toga, na njegovu apsorpciju utječu razlike u glikozilaciji hrane, matrici hrane iz koje se konzumira i istodobnoj primjeni dijetalnih komponenti poput vlakana i masti. Tako će različite vrste šećera i mjesta konjugacije šećerne skupine rezultirati u varijaciji apsorpcije. Kvercetin i njegovi derivati stabilni su u želučanoj kiselini; međutim, nije bilo izvještaja mogu li se apsorbirati u želudac. Studije sugeriraju da se kvercetin apsorbira u gornjem segmentu tankog crijeva. Među derivatima kvercetina, konjugirani oblici njegovih glikozida se bolje apsorbiraju od kvercetina. Pročišćeni kvercetin glukozidi su sposobni za interakciju s natrijevim ovisnim receptorima transporta glukoze u epitelu sluznice, pa ih in vivo može apsorbirati tanko crijevo. [2]

Nakon apsorpcije, kvercetin se metabolizira u različitim organima, uključujući tanko crijevo, debelo crijevo, jetru i bubrege. Metaboliti koji nastaju u tankom crijevu i jetri pomoću enzima biotransformacije uključuju metilirane, sulfo supstituirane i glukuronidirane oblike. [4]

Kvercetin je prisutan u konjugiranom obliku u ljudskoj krvi čiji je glavni oblik glikozid. Dok derivati kvercetina u izorhamnetinu i glukozidnoj kiselini čine 91,5% njegovih metabolita, a ostali metaboliti uključuju njegov glukuronosid i metilirani oblik. [4]

### 1.3. Elektrokemijske metode

Elektrokemija je dio znanosti posvećen razumijevanju posebnih vrsta fizikalnih i kemijskih pojava i procesa pretvorbe tvari vezanih za postojanje i djelovanje osnovne čestice elektriciteta pokretnih elektrona koji u koordiniranom gibanju predstavljaju električnu struju. Elektrokemija ima posebnu ulogu u kemijskoj analizi.

Elektroanalitičke metode skupina su analitičkih postupaka i tehnika kojima se podatak o koncentraciji, aktivitetu ili nekom drugom podatku određivane kemijske vrste (atoma, iona ili molekule) dobiva na temelju međusobno razmjernih odnosno analognih električnih veličina, tj. s pomoću električnog napona, električne struje ili električnog naboja.

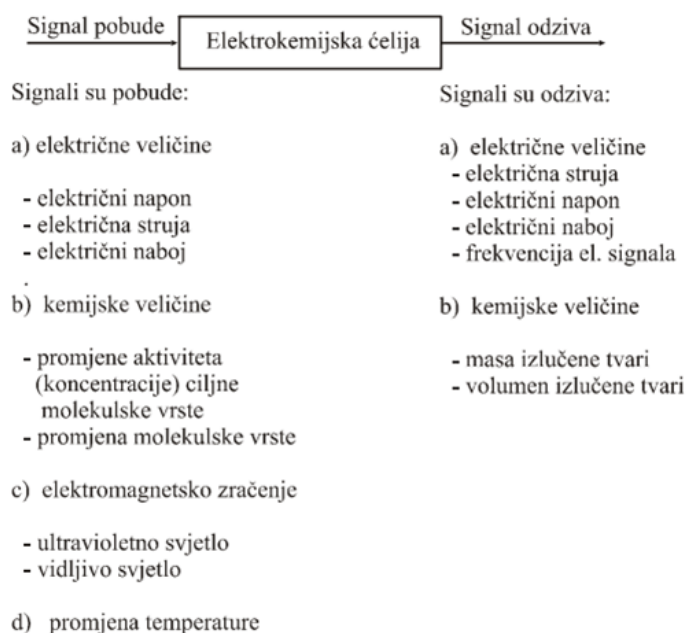
Elektrokemijska ćelija ključni je instrument u kojem se provode elektroanalitička mjerenja, a sastoji se od posude koja sadrži otopinu (najčešće je to otopina elektrolita - ionski vodič) u koju su uronjene elektrode - elektronski vodiči. One imaju dvojaki karakter, na njima može nastati dana električna veličina, dok mogu služiti i za dovođenje iste iz vanjskog izvora.

Elektroda može imati ulogu senzora kada je uronjena u otopinu, jer tada dolazi do elektrokemijske reakcije prilikom koje se promjena koncentracije određene kemijske vrste manifestira kao promjena razlike potencijala uspostavljene na dodirnoj površini elektroda - otopina. Pored toga, elektroda može biti sredstvo za dovođenje električne veličine koja uzrokuje promjene na dodirnoj površini elektroda - otopina. Kao produkt navedene promjene nastaje neka druga veličina koja se mjeri. <sup>[5]</sup>

Elektroanalitičke metode dijelimo u dvije osnovne kategorije:

1) metode kod kojih kroz elektrokemijsku ćeliju ne teče električna struja

2) metode kod kojih kroz elektrokemijsku ćeliju teče električna struja



**Slika 2.** Načelo provedbe elektroanalitičke metode<sup>[5]</sup>

Kod metoda kod kojih nema protoka električne struje, električni napon, što nastaje između elektroda, uspostavlja se spontano, odvijanjem elektrokemijskih reakcija na elektrodama. Između elektroda, odnosno vanjskim električnim krugom, ne teče električna struja, elektrokemijske reakcije na elektrodama mogu postići stanje dinamičke ravnoteže. Tako se na elektrodi uspostavlja određeni, ravnotežni, elektrodni potencijal. Razlika potencijala, odnosno napona, između elektroda pokazuje samo nakanu tijekom reakcije koja bi se odvijala u elektrokemijskoj ćeliji kada bi vanjskim električnim krugom omogućili tok električne struje s jedne elektrode na drugu. Ova metoda se naziva potenciometrija. Zbog tendencije odvijanja reakcije na elektrodama, u graničnom sloju otopine uz elektrode, mijenja se koncentracija tzv. elektroaktivnih čestica koje sudjeluju u elektrodnim reakcijama. <sup>[5]</sup>

Druga, mnogobrojnija skupina elektroanalitičkih metoda, je ona kod kojih kroz elektrokemijski članak teče električna struja kao posljedica primjene napona iz vanjskog izvora. Elektrokemijsku ćeliju u kojoj se odvijaju ovi procesi nazivamo elektrolitička ćelija, a proces

elektrolizom. Tok električne struje kroz elektrolitičku ćeliju, a time i kroz vanjski električni krug koji povezuje elektrode, uzrokuju elektrokemijske reakcije na elektrodama, odnosno odvijanje reakcija redukcije i oksidacije. Mjerena fizikalna veličina jest odziv sustava u ćeliji na vanjski signal pobude. Dakle, ukoliko je signal pobude električni napon, kroz radnu će elektrodu teći električna struja, čija jakost ovisi o obliku naponskog signala pobude, vrsti primijenjene elektrode i koncentraciji elektroaktivnih čestica. Prema tome, rezultirajuća fizikalna veličina, tj. signal odziva je električna struja.

U većine elektroanalitičkih metoda mjereni podatak o svojstvima elektrolitne otopine dobivamo s pomoću jedne od elektroda elektrolitičke ćelije. Ta elektroda se naziva radnom kada kroz ćeliju teče električna struja, a indikatorskom pri potenciometrijskim mjerenjima. Stoga, temelj elektroanalitičkih mjerenja jest elektrokemijska reakcija na radnoj ili indikatorskoj elektrodi.

Elektroanalitička kemija danas dominira u području elektrokemije zbog toga što se njene metode mogu automatizirati i izgraditi elektronski instrument pomoću kojih se lako dobivaju kompjuterski zapisi rezultata. Ovo je danas široko zastupljeno naročito u kliničkoj medicinskoj praksi i u ekološkim istraživanjima onečišćenosti zraka, vode i tla pomoću elektrokemijskih senzora.<sup>[5]</sup>

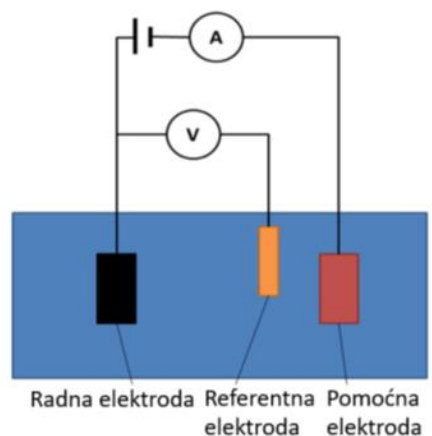
### **1.3.1. Voltometrija**

Voltometrija je zajednički naziv za niz elektroanalitičkih metoda koje se zasnivaju na mjerenjima odnosa struje i potencijala kod elektrokemijskog procesa na radnoj elektrodi. Signal pobude je električni napon, a signal odziva je struja ćelije, a mjeri se kao funkcija narinutog napona. U voltometrijskim mjerenjima elektrokemijska ćelija sadrži tri elektrode (slika 3.):

Radna elektroda - elektroda čiji se potencijal mijenja s vremenom jer se na njenoj površini odvija temeljna elektrokemijska reakcija.

Referentna elektroda - elektroda konstantnog potencijala (Ag/AgCl elektroda ili kalomelova).

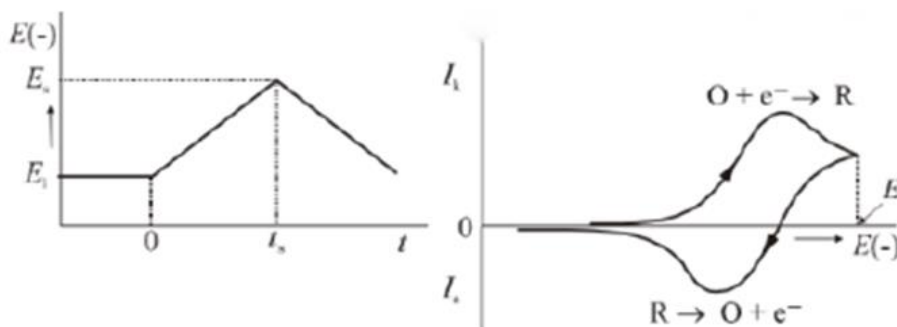
Pomoćna elektroda (protuelektroda) - Pt koja zatvara krug, vodi elektrone od izvora signala kroz otopinu do radne elektrode.<sup>[6]</sup>



**Slika 3.** Elektrokemijska ćelija za voltametrijska mjerenja<sup>[6]</sup>

### 1.3.2. Ciklička voltametrija

U cikličkoj voltametriji signal pobude mijenja smjer, a grafički prikaz odziva naziva se ciklički voltamogram (slika 4.). Napon signala pobude od početka se mjerjenja negativira, a zatim se kod određenog potencijala ( $E_s$ ) započinje pozitivirati. Promjene potencijala (posmik) su u oba smjera linearne. Kod polaznog posmika potencijala struja ćelija je katodna struja redukcije koja ima isti oblik kao i u voltametriji s linearnim signalom pobude. Na početku promjene smjera signala pobude proces redukcije O u R i dalje traje jer je potencijal elektrode, znatno negativniji od formalnog potencijala. Daljnjim pozitiviranjem potencijal elektrode približava se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada započinje elektrodni proces oksidacije reduciranog oblika R, koji je stvoren uz površinu elektrode procesom redukcije. Pojavljuje se anodna struja, tj. struja oksidacije. Struja ćelije sad je razlika katodne i anodne struje, tj. struje redukcije elektroreduktanda O i struje oksidacije elektrooksidanda R. Mjerena struja odziva, tj. struja ćelije razlika je katodne i anodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljnjim pozitiviranjem opada struja redukcije i raste struja oksidacije pa struja ćelije postaje anodna. Kod određenog potencijala anodna struja postigne maksimalnu vrijednost. Dalje pozitiviranjem elektrode struja oksidacije kontinuirano opada jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na reduciranoj vrsti sustava (R) te postupno struja ćelije opada na vrijednost osnovne struje. Signal odziva cikličke voltametrije ima karakterističan oblik s katodnim i anodnim vrhom.<sup>[6]</sup>



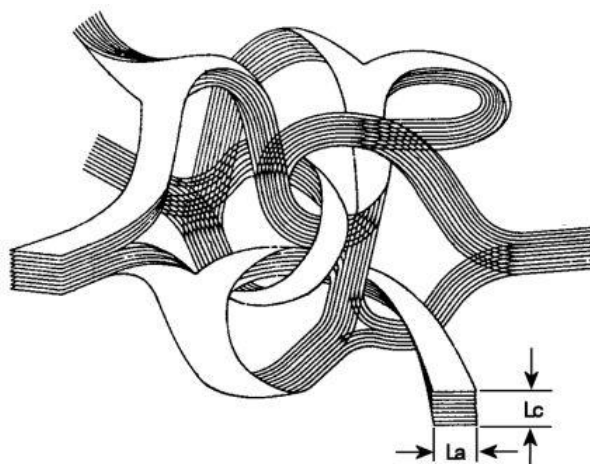
**Slika 4.** Signal pobude i signal odziva kod cikličke voltametrije<sup>[7]</sup>

Omjer visina katodnog i anodnog vala, za reverzibilni elektrodni proces, nije ovisan o brzini promjene potencijala ( $v$ ). Odstupanje omjera struje vrha katodnog i anodnog vala od jedinice pokazuje da elektrodni proces nije reverzibilan odnosno da struju vrha određuju kinetički parametri elektrodne reakcije.

Visina strujnog odziva u voltametriji s linearnim signalom pobude i cikličkoj voltametriji ovisi o koncentraciji elektroreduktanda ( $O$ ) u otopini ( $c_0$ ), broju razmijenjenih elektrona po čestici ( $z$ ), površini elektrode ( $A$ ), i čimbenicima koji određuju brzinu difuzije odnosno koncentracijski gradijent, uz površinu elektrode, elektroreduktanda kod polaznog i elektrooksidanda kod povratnog posmika potencijala. Gradijent koncentracije elektroaktivnih vrsta uz površinu elektrode ovisi o difuzijskom koeficijentu ( $D_0$  i  $D_R$ ) i brzini promjene potencijala signala pobude ( $v$ ).<sup>[7]</sup>

#### 1.4. Elektroda od staklastog ugljika

Staklasti ugljik je materijal koji kombinira svojstva stakla i keramike sa svojstvima grafita. Najvažnija od tih svojstava su: otpornost na visoke temperature, tvrdoća, niska gustoća, niska električna otpornost, niska toplinska otpornost, visoka kemijska otpornost i nepropusnost za plinove i tekućine. Struktura staklastog ugljika (slika 5.) odavno je predmet rasprava. Rani strukturni modeli su pretpostavljali da su prisutni atomi  $sp^2$  i  $sp^3$  hibridizirani, dok se danas zna da se radi samo o  $sp^2$ . U novijim istraživanjima se sugerira da staklasti ugljik ima strukturu povezanu s fullerenom. Staklasti ugljik naširoko se koristi kao elektrodni materijal u elektrokemiji.



**Slika 5.** Struktura staklastog ugljika <sup>[8]</sup>

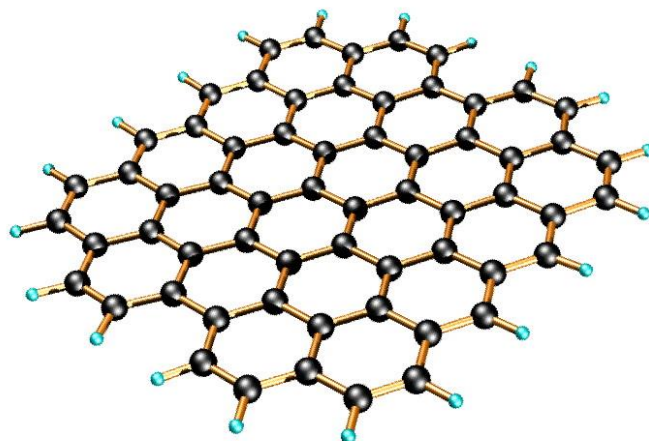
Elektroda se pripravlja utiskivanjem valjčića ili pločice staklastoga ugljika u teflonski nosač ili se staklasti ugljik zalijepi aralditnim ljepilom u staklenu cjevčicu. Površina elektrode od staklastog ugljika može se modificirati nanošenjem sloja drugog materijala.

## **1.5. Modifikacije na elektrodi od staklastog ugljika**

### **1.5.1. Grafen (GR)**

Grafen (GR) se smatra jednim od najizuzetnijih ugljikovih materijala s jedinstvenim katalitičkim svojstvima. Grafen je jedan ugljeni sloj grafita. Sa  $sp^2$  povezanim atomima ugljika ima strukturu rešetke/ kristaliziranog meda s velikim brojem delokaliziranih  $\pi$  elektrona. GR se može sintetizirati bilo odozgo prema dolje ili odozdo prema gore. Općenito, pristupi od gore prema dolje uključuju eksfolijaciju grafita mehaničkim (ljepljiva traka), kemijskim (piling na bazi otopine, piling / redukcija grafitnog oksida) i elektrokemijskim procesima (oksidacija / redukcija i piling).

U grafenu je svaki ugljikov atom vezan na tri susjedna atoma ugljika koji su spremni sudjelovati u stvaranju kemijskih veza. Ima četiri valentna elektrona, četvrti se elektron može slobodno kretati što omogućava grafenu da provodi električnu energiju. Grafen može biti jednoslojni, dvoslojni, višeslojni ili u oblicima grafen oksida / reduciranog grafen oksida. <sup>[9]</sup>

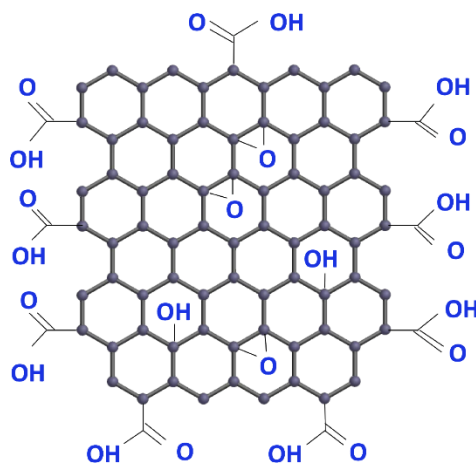


**Slika 6.** Struktura grafena <sup>[9]</sup>

Strukturalna konformacija mijenja njegove elektrokemijske performanse. Na primjer, rubna i bazalna mjesta GR pokazuju različita elektrokemijska svojstva. Pokazalo se da rubne ravnine omogućuju bržu kinetiku prijenosa elektrona u odnosu na bazalnu ravninu. Nadalje, GR uz dodatak otvorenih rubova, imaju i presavijene rubove, bilo kao jednostruke, dvostruke ili višestruke petlje koji imaju značajan utjecaj na osjetilne performanse.

### 1.5.2. Grafenov oksid (GO)

Grafenov oksid (GO) smatra se jednim od najvažnijih naprednih nanomaterijala s visokim katalitičkim funkcijama. GO obično se sintetizira kemijskom oksidacijom prirodnog grafita.



**Slika 7.** Struktura grafen oksida <sup>[9]</sup>



Dobiveni GO posjeduje obilne nedostatke, rubne ravnine i skupine koje sadrže kisik, poput epoksi, karboksilne i hidroksilne skupine, koji djeluju kao katalitički aktivni centri u elektrokemijskom procesu i kao sidra (anchoring point) kovalentne ili nekovalentne funkcionalizacije. GO se smatra jednim grafitnim aromatskim hidrofilnim monoplastnim sustavom koji se lako dispergira u vodi. Prisutnost kisika poznata je kao glavni faktor iza izuzetne hidrofilne prirode i visoke kemijske aktivnosti GO. Nadalje, sadrži i aromatsku ( $sp^2$ ) i alifatsku ( $sp^3$ ) domenu što pokazuje visoku mogućnost različitih interakcija na njenoj površini.

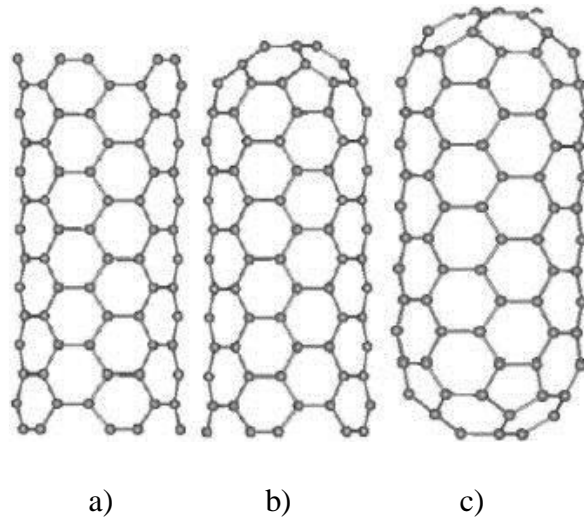
Zbog niske cijene, visoke katalitičke sposobnosti i dobre stabilnosti, prisutnosti velikog broja funkcionalnih skupina kisika na GO, što dopušta GO hibridizaciju  $\pi$ - $\pi$  interakcijom, grafen oksid ima brojne prednosti u odnosu na ostale nanostrukture na bazi ugljika. <sup>[9]</sup>

### 1.5.3. Ugljikove nanocjevčice

Ugljikove nanocjevčice (CNT) predstavljaju sve važniju skupinu nanomaterijala s jedinstvenim geometrijskim, mehaničkim, elektroničkim i kemijskim svojstvima. Fulerenska nanocjevčica ima vlačnu čvrstoću oko 20 puta veću od čeličnih legura visoke čvrstoće i gustoću upola manju od aluminija. Uspoređujući fullerene s nanocjevčicama, očito je da su prve zakrivljene uzimajući u obzir sva tri smjera u prostoru, dok se u aksijalnom smjeru nanocjevčica uopće ne opaža zakrivljenost.

CNT-ovi se mogu promatrati kao šuplji cilindar oblikovan valjanjem grafitnih listova. Budući da CNT potiče od fulerena, oni se nazivaju cijevastim fulerenima. Otkriće ugljikovih nanocjevčica (CNT) 1991. godine otvorilo je novo područje u znanosti o materijalima.

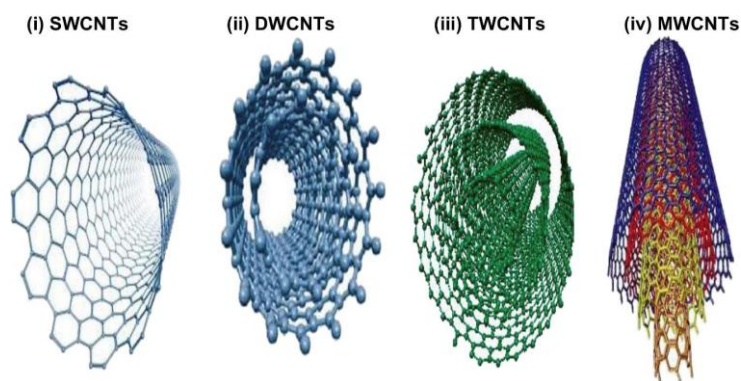
Ovakva tehnologija brzo raste i postaje sastavni dio našeg života zahvaljujući jedinstvenim mehaničkim i električnim svojstvima nanocjevčica. CNT-ovi imaju nova svojstva koja ih čine potencijalno korisnim u širokom rasponu primjena u nanotehnologiji, elektronici, optici i drugim poljima znanosti o materijalima. Nanocjevčice se mogu zamisliti kao jednoatomni debeli karbonski listovi koji su svaljani u cijevi. CNT-ovi su sastavljeni od ugljikovih atoma povezanih u šesterokutnim oblicima, čiji je promjer manji od 1 nm i duljine su do nekoliko centimetara, pri čemu je svaki ugljikov atom kovalentno vezan za tri ostala atoma ugljika. Druga vrsta nanocjevčice ima zatvorene krajeve, formirane od nekih atoma ugljika koji se kombiniraju u peterokut na kraju nanocjevčice, kao što je prikazano na slici 8. <sup>[10]</sup>



**Slika 8.** Prikaz geometrije triju vrsta nanocjevčica: a) dva otvorena kraja; b) jedan otvoreni kraj; c) dva zatvorena kraja <sup>[10]</sup>

CNT-ovi se mogu grupirati u dva glavna oblika: **jednozidna ugljikova nanocjevčica (SWCNT)**, koja je šuplji cilindar od grafitnog lista i **višeslojna ugljikova nanocjevčica (MWCNT)** koji se sastoji od niza SWCNT-ova.

MWCNT se u potpunosti sastoji od  $sp^2$  veza, sličnih onima iz grafita, pružajući molekulama njihovu jedinstvenu snagu. Zidovi svakog sloja MWCNT-a, poput dvostrukih zidnih ugljikovih nanocjevčica (DWCNT), trostruke zidne ugljikove nanocjevčice (TWCNT), tj. Grafitne bazalne ravnine, paralelne su sa središnjom osi. Njihova jedinstvena molekularna struktura rezultira jedinstvenim makroskopskim svojstvima, uključujući visoku vlačnu čvrstoću, visoku električnu vodljivost, visoku otpornost na toplinu i kemijsku neaktivnost. SWCNT je jedan takav cilindar, dok se MWCNT sastoji od mnogih ugniježđenih cilindara otprilike između međusloja grafita. SWCNT ima samo jedan cilindar, jedan sloj ili zid poput obične slamke. SWCNT-i sastavljene od jednog grafitnog lista kojeg čini šesterokutni prsten u obliku cijevi promjera 1-2 nm. <sup>[10]</sup>



**Slika 9.** Klasifikacija ugljikovih nanocjevčica <sup>[10]</sup>

SWCNTs se sastoje od solitarnog grafenskog lista koji je smotan u obliku šupljeg cilindra koji obavija uzdužnu os cijevi. Veličina i orijentacija osnovnog sloja grafena je bitna za strukturu nanocjevčice koja se razmatra. Sastoji se od najmanje ponavljajuće jedinice CNT-a. Brojni SWCNT-ovi sastavljeni su u koncentričnoj dispoziciji kako bi stvorili MWCNT-ove promjenjivog promjera. Promjer MWCNT ovisi o broju koncentričnih nanocjevčica. SWCNT-ovi su sastavljeni u snopove od obično nekoliko desetaka cijevi i vanjski promjer je za SWCNT-ove obično manji od 2 nm. Većina autora SWCNT smatra jedinstvenom velikom molekulom, dok MWCNT-ovi su promatrani kao mezoskalni grafitni sustav promjera u rasponu između 2 i 200 nm. MWCNT-ovi se mogu pojaviti kao više koncentričnih cilindara ugljikovih atoma i oni su skup ugniježđenih cijevi s kontinuiranim povećanjem promjera. MWCNT i SWCNT koriste se za jačanje kompozitnih materijala. Priprema MWCNT-a te uzgoja SWCNT-a zahtijeva metalni katalizator. Karakteristike uzoraka ovise o kontroli i izboru eksperimentalnih parametara koji se koriste za sintezu. Ovisno o vrsti i metodi sinteze, CNT-i se mogu drugačije ponašati kroz primijenjene kemijske tretmane.

Ugljikove nanocjevčice mogu se proizvesti kemijskim taloženjem iz plinske faze, lučnim pražnjenjem između grafitnih elektroda ili laserskim isparavanjem itd. Osim MWCNT, SWCNT su pripremljeni raznim postupcima, uključujući elektrokemijsku sintezu i pirolizu organskih molekula prekursora. Struktura ugljikovih nanocjevčica opsežno je istražena elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije. <sup>[10]</sup>

## 1.6. Pregled elektroanalitičkih metoda za određivanje kvercetina

Tablica 1. - Pregled metode i uvjeta za određivanje kvercetina<sup>[11-86]</sup>

Analit	Elektroda	Modifikator	Imobilizator	Potencijal strujnog vrha $E/V$	pH	Granica detekcije/ Granica određivanja ( $\mu\text{M}$ )	Linearno područje ( $\mu\text{M}$ )	Osjetljivost ( $\mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$ )	Metoda	Ref.
kvercetin	FGCM	AuNP-CeO <sub>2</sub> NP (Au/CeO <sub>2</sub> @FGCM-PE)	solvotermalna tehnika	$\sim +0.38\text{ V}$ vs. Ag/AgCl	3.2 (PBS)	0.37/1.22 nM	0.048 - 1.09	92.64	CV; SWV;EIS	11
	GCILE	N-GE		$\sim +0.28\text{ V}$ vs. SCE	4.5 (0.2M AcB)	0.001	0.002-0.1 0.1-10		CV; SWV	12
	GCE SPCE			$\sim +0.20\text{ V}$ $\sim +0.09\text{ V}$ vs. Ag/AgCl	6.0 (PBS)	0.004/0.015 0.027/0.091	10-150		BIA-PA BIA-CA	13
	NPGF			$\sim +0.38\text{ V}$ vs. Ag/AgCl	4.0 (0.1M PBS)	0.0011	0.0-12.0 12.0-100.0		CV	14
kvercetin i rutin	GCE	PTP/CNF	elektropolimerizacija	$+0.110\text{ V}$ vs. Ag/AgCl	7.0 (PBS)	0.0073	0.025-1.00		CV	15
	Au	3-D visoko porozan goldfilm	elektrodepozicija	$+0.17, +0.28\text{ V}$ vs. Ag/AgCl	7.0 (0.1M PBS)	0.0039	0.02-100		CV	16
	GCE	graphene-like tungsten disulfide (WS <sub>2</sub> ) nanosheet/PEDOT	elektropolimerizacija nakapavanje	$+0.4\text{ V}$ vs. SCE	3.78 (BR)	0.005	$1.5 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-4}\text{ M}$	1.76	CV	17
	GCE	NH <sub>2</sub> -GQDs/Au- $\beta$ - CD	elektrodepozicija	$+0.273\text{ V}$ vs. Ag/AgCl	6.0 (0.1M PBS)	0.285 nM	0.001-0.21		CV; DPV	18
	ugljkova ionska	Pt-Au-BPC nanokompoziti	hidrotermalna metoda	$+0.48\text{ V}$ vs. Ag/AgCl	2.0 (0.1M PBS)	0.05	0.15~25.0	2.17	CV; DPV	19

	tekuća elektroda (CILE)									
	GCE	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -PANI-Au	nakapavanje	+ 0.13 V	7.0 (PBS)	3.8x10 <sup>-9</sup> M	1.0x10 <sup>-8</sup> - 1.5x10 <sup>-5</sup> M		DPV	20
	GCE	MoS <sub>2</sub> -CNTs@GONRs/HS-CD/GQD		~ + 0.20 V vs. Ag/AgCl	6.5 (0.1M PBS)	0.82 nM	0.002 - 0.6, 0.6-1.6	89	CV; DPV	21
	GCE	SWCNT		+ 0.35 V vs. Ag/AgCl	7.4 (PBS)	0.007	0.01-100		CV; DPV; SWV	22
	GCE	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnO/CP		~ + 0.20 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.1M PBS)	1.4 x 10 <sup>-7</sup> M	2.9 x 10 <sup>-7</sup> -6.47 x 10 <sup>-5</sup> M		CV; kronoamperometrija	23
<b>rutin i kvercetin</b>	GCE	CeO <sub>2</sub> -surfactant (SDS)		+ 0.25 V + 0.44 V vs. Ag/AgCl	6.0 2.0 (BR)	2.9 nM	0.01-1.0		CV; DPV	24
	GCE	PB/rGO/TCD/AuNPs	nakapavanje	~ + 0.32 V vs. Ag/AgCl	4.0 (AcB)	1.83 nM	0.005-0.4		CV; DPV	25
<b>rutin i kvercetin</b>	CPE	PAG		+ 0.18 V vs. SCE	6.0 (0.1M PBS)	0.029	0.099-1.090	2.8	CV; SWV	26
	GCE	CuWO <sub>4</sub> @ PANI	polimerizacija nakapavanje	+ 0.15 V vs. Ag/AgCl	6.0 (PBS)	0.0012	0.001-0.500		CV; DPV	27
<b>kvercetin u prisutnosti taninske kiseline</b>	CPE	MWCNT		+ 0.47 V vs. Ag/AgCl	(3.0 M KCl)	1.96 nM			DPV; kemometrijska metoda(MCR-ALS)	28
	GCE	AgNPs@g-CN		+ 0.30 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.1M PBS)	6.0x10 <sup>-9</sup> M	1.0x10 <sup>-8</sup> -1.2x10 <sup>-4</sup>	0.1871	CV; DPV; kronoamperometrija	29
	BDD	CTAB		+ 0.37 V vs. Ag/AgCl	4.7 (0.1M AcB)	4.4x10 <sup>-10</sup> /1.5x10 <sup>-9</sup> M	1.7x10 <sup>-9</sup> -3.3x10 <sup>-7</sup> M		CV; SW-AdSV	30
	CILE	3D-rGA	nakapavanje	+ 0.487 V vs. SCE	3.0 (0.1M PBS)	0.065	0.1 - 100.0		CV; DPV	31
	GCE	poli (galna kiselina)/MWCNT	nakapavanje	~ + 0.1 V vs. Ag/AgCl	7.4 (PBS)	0.054	0.075-25 25-100		CV; DPV	32

	GCE	PLYS/GR	elektrodepozicija	+ 0.30 V vs. Ag/AgCl	6.0 (PBS)	0.0024	0.81-19		CV	33
	CPE		elektrokemijska aktivacija odCPE	~ + 0.45 V vs. Ag/AgCl	3.0 (BR)	$1.6 \cdot 10^{-3}/5.2 \cdot 10^{-3}$	0.06-2	19.9	CV; SWV	34
	GPE	LFONR-MWCNT		~ + 0.23 V vs. SCE	6.0 (0.1M PBS)	0.213	1.8-25.0 25.0-570.0		CV; LSV	35
	GCE	MIP/MIL-101 (Cr)/MoS <sub>2</sub>	hidrotermalna metoda	+ 0.3 V vs. SCE	3.5 (0.1M PBS)	0.06 (0.02?)	0.1 -700	0.285	CV; DPV	36
	GCE	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /NiO nanokompozitni		~ + 0.22 V vs. Ag/AgCl	6.4 (0.1M PBS)	0.002	0.010–230		CV; DPV	37
<b>kvercetin i triptofan</b>	CPE	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @NiO	Solvotermalna/dekompozicijska metoda	~ + 0.20 V vs. Ag/AgCl	5.0 (0.1M AcB)	2.18 nM	0.08-60		CV; DPV	38
	SPE	MrGO, MrGO-MIP o MrGO-NIP	polimerizacija	~ + 0.10 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.1M PBS)	0.013	0.02–250.0		CV; DPV	39
<b>kvercetin i luteolin</b>	GCE			+ 0.55 V vs. Ag/AgCl	2.0 (BR)	0.5	0.5–20		CV; DPV	40
	GCE	poli (4ABSA)	Elektrokemijska polimerizacija	+ 0.22 V vs. Ag/AgCl	8.0 (0.1M PBS)	20.30/60.80	70-900		CV; DPV	41
<b>ukupan sadržaj polifenola</b>	GCE			+ 0.256 V, + 0.622 V vs. Ag/AgCl	0.34 M KCl, NaCl and LiCl		0.3 - 4.8 mg L <sup>-1</sup>		CV; DPV	42
	CPE	CTAB @ Fe-MWCNT	nakapavanje	~ + 0.15 V vs. SCE	7.0 (0.1M PBS); +0.50 M KCl	$1.2 \times 10^{-9}$	$3 \times 10^{-3}$ – $0.6 \times 10^{-8}$ M		CV; DPV	43
	MWCPE	CTAB-cMWCNTs	nakapavanje	+ 0.433V vs. Ag/AgCl	4.0 (0.1 M citrate b; CBS)	0.0043	0.01–5.0 5.0–20.0		CV; DPV	44
	GCE	GQD/AuNP	nakapavanje	+ 0.21 V vs. SCE	6.0 (0.1M PBS)	0.002	0.01 to 6.0		CV; DPV	45
	GCE	RuNPs/C4A5/RGO		+ 0.20 V vs. Ag/AgCl	6.0 (0.1M AcB)	$2.0 \times 10^{-11}/1.0 \times 10^{-10}$ M	$1.0 \times 10^{-10}$ - $1.0 \times 10^{-8}$ M		CV; SWV	46
	GCE	Siloksan poliester/Poli-L-lizin Nanokompoziti	nakapavanje	~ + 0.4 V vs. Ag/AgCl	2.0 (BR)	0.00276	0.010–1.0		CV; SWV	47

	GCE	FeNPs/2-AETGO	nakapavanje	+ 0.20 V	6.0 (0.1M PBS)	$2.0 \times 10^{-9} / 1.0 \times 10^{-8}$ M			CV; SWV	48
	CECNTPE	DNA		+ 0.38 V vs. Ag/AgCl	7.0 (0.5M PBS)	0.039	0.40–30.0		CV; DPV	49
	GCE	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnO MNPs		+0.38 V vs. Ag/AgCl	4.0 (0.1 M CBS)	0.16	$7.9 \times 10^{-7}$ - $6.1 \times 10^{-5}$ M	0.04	CV; kronoamperometrija	50
	GCE	Pt-PDA@SiO <sub>2</sub>	polimerizacija nakapavanje	~ + 0.3 V vs. SCE	6.0 (0.1M PBS)	16/56 nM (0.016/0.056)	0.05–0.383	6.47	CV; SWV	51
	CPE	ILs/NiO/CNT		~ + 0.25 V vs. Ag/AgCl	7.0 (PBS)	0.03	0.08-400		CV; SWV; kronoamperometrija	52
	GCE	TiO <sub>2</sub> /PtP	hidrotermalna sinteza, nakapavanje	+ 0.38 V vs. Ag/AgCl	0.1 M NaOH	0.8 µg/L	0.002–50 mg/L		CV; kronoamperometrija	53
	CPE	aluminijska mikrofibra	hidrotermalna reakcija	+ 0.18 V vs. SCE	6.0 (0.1M PBS)	10 nM	25 nM to 1.5 µM		DPV	54
<b>kvercetin i mokraćna kiselina</b>	GCE	GNSs	nakapavanje	+ 0.37 V vs. Ag/AgCl	4.0 (0.1 M CBS)	0.0011	0.08-50		CV; DPV	55
	Au-PCB electrode	FGO nanočelije		+ 0.32 V vs. Au-PCB	7.4 (PBS)	3.57 nM	7.5 to 1040 nM	1.45	CV; LSV	56
	GCE	E-GR/P-βCD	elektrodepozicija	+ 0.25 V vs. SCE	7.0 (0.1M AcB)	0.001	0.005–20		CV; DPV	57
	GCE	PtNPs/PEDOT-MeOH	elektropolimerizacija	+ 0.13 V vs. SCE	7.0 (0.1M PBS)	0.0052	0.04–99.09		CV; DPV	58
	CPE	Poli(vinil-pirolidon) (PVP)	macerating	+ 0.32 V vs. Ag/AgCl	6.0 (0.1M PBS)	0.17/0.52	0.5 - 5.5		CV; SWV	59
	GCE	AgNPs-AETGO		+ 0.20 V	5.0 (0.1M AcB)	$3.3 \times 10^{-9}$ M	$1.0 \times 10^{-8}$ - $5.0 \times 10^{-10}$ M		CV; SWV	60
<b>kvercetin i rutin</b>	GCE	AuNPs/p-MWCNs		+ 0.27 V + 0.45 V	6.0 (0.1M AcB)	$3.3 \times 10^{-10}$ M	$1.0 \times 10^{-9}$ - $5.0 \times 10^{-8}$ M		CV; SWV	61
	GCE	GR		+ 0.40 V vs. Ag/AgCl	4.0 (0.1 M CBS)	0.0036	0.006 - 10 10 to 100		CV; DPV	62
	GCE	AuNPs-ATPGO		+ 0.20 V vs. Ag/AgCl	5.5 (0.1M AcB)	$3.0 \times 10^{-13}$ / $1.0 \times 10^{-12}$ M	$1.0 \times 10^{-12}$ - $1.0 \times 10^{-11}$ M		CV; SWV	63

	PGE	p-AMT		+0.30 V vs. Ag/AgCl	(0.5M AcB)				CV; DPV	64
	GCE	MIP/GO	elektropolimerizacija	+0.35 V vs. SCE	3.5 (0.1M BR)	$4.8 \times 10^{-8}$ M	$6.0 \times 10^{-7}$ - $1.5 \times 10^{-5}$ M		CV; DPV	65
<b>rutin i kvercetin</b>	GCE	GO/IL		+ 0.12 V, + 0.43 V vs. SCE	3.29 (BR)	$3 \times 10^{-8}$ M	$4 \times 10^{-8}$ - $1 \times 10^{-7}$ M		CV; SWV	66
	GCE	RGO		+ 0.18 V	6.0 (PBS)	$3 \mu\text{g L}^{-1}$	$7.5 \mu\text{g L}^{-1}$ - $1 \text{ mg L}^{-1}$			67*
	GPE	Nafion/MWCNT		+ 0.18 V vs. Ag/AgCl	3.7 (0.1 M citric-NaOH buffer)	0.0060 (dry); 0.0057 (frozen) mg L <sup>-1</sup>	0.01–0.911 mg L <sup>-1</sup>		CV; <sup>SWASV</sup>	68
	GCE	MDA	elektrokemijski	+ 1.25 + 1.08 +1.186 vs. Ag/AgCl					CV; DPV;SWV	69
	GCE	GNs		+ 0.20 V		3.9 nM	0.006 – 10 10-100		CV; DPV	70*
	GCE	polifurfuralni film	Elektrokemijska polimerizacija	~ + 0.10 V vs. Ag/AgCl	6.0 (0.1M PBS)	0.3	0.8-12		CV; DPV	71
	CPE	aktivni silica gel		+ 0.32 V vs. SCE	3.6 (0.1M AcB)	3.53	5-100		CV; DPV	72
	CPE	beta-CDM			2.5 (0.04 M BR)	$3 \times 10^{-7}$ / $1.2 \times 10^{-6}$ M	$6 \times 10^{-6}$ – $2 \times 10^{-5}$ M		CV; DPV	73*
	CPE; GCE	DNA-modificirana		+ 0.40 V vs. SCE	4.5 (0.1M AcB)	38.5 nM			CV; DPV	74
	CNTPE	Cu		+ 0.213 V vs. Ag/AgCl	7.1 (PBS)	$5.43 \times 10^{-7}$ M	$4.98 \times 10^{-6}$ – $3.85 \times 10^{-5}$ M		CV; DPV	75
	GCE	FCo-Np		-0.019 V vs. SCE	6.8 (BR)	$1.0 \times 10^{-7}$ M	$5.0 \times 10^{-7}$ - $3.3 \times 10^{-4}$ M		CV; SDV	76
	GCE	MWNT		+ 0.23 and 0.80 V vs. Ag/AgCl	7.4 (0.1 M PBS)	1.0	2.0-220		CV	77
	GCE	CNT-PEI: CNT-PAA		+0.108 V + 0.126 V vs. Ag/AgCl	7.4 (0.1 M PBS)	$1.4 \times 10^{-6}$ ; $2 \times 10^{-7}$ M	$2.0 \times 10^{-6}$ – $1.5 \times 10^{-5}$ ; $2.0 \times 10^{-6}$ – $1.1 \times 10^{-5}$ M		CV; SWV	78



	GCE			ovisno o metodi vs. SCE	3.5-8.0				CV; DPV; SWV	79
	GCE	succinyl-beta-CD + MWNT		+0.224 V vs. Ag/AgCl	7.2 (0.15 M NaPBS)				CV; SWV	80
	GCE	(MWNTs) i sukcinoglikanski monomeri (M1, M2 and M3)		+ 0.35 V vs. SCE	3.63 (0.1 M KCl)		2.36-59.0		CV; SWV	81
	CNTPE			+ 0.32 V vs. SCE	4.0 (0.1 M PBS)		$2.0 \times 10^{-9} - 1.0 \times 10^{-7}$ ; $1.0 \times 10^{-7} - 2.0 \times 10^{-5}$ M		CV	82
	CNTPE			+ 0.17 and 0.36 V vs. Ag/AgCl	7.0 (BR)	$2 \times 10^{-8}$ M	0.05-5		CV; RDPV	83
	GCE	Nafion-CNT		+ 0.35 V vs. SCE	3.8			<0.02	CV; SWV	84
	GPE or CNTPE			+ 0.26 V vs. Ag/AgCl	5.5 (AcB)	$5 \times 10^{-8}$ M	0.1-1.0		CV; DPV	85
	CPE			+ 0.3 V vs. Ag/AgCl	4.0 (0.04 M PBS) koji sadrži 0.1 M KCl	6.77 ppb	67.66 - 338.3 ppb		CV; SWASV	86

## **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
Octena kiselina (99,8%)	CH <sub>3</sub> COOH	GRAM-MOL d.o.o., Zagreb
Natrijev acetat	CH <sub>3</sub> COONa	GRAM-MOL d.o.o., Zagreb
Etanol (96%)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	GRAM-MOL d.o.o., Zagreb
Tartaratna kiselina	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	GRAM-MOL d.o.o., Zagreb
Natrijev hidroksid	NaOH	GRAM-MOL d.o.o., Zagreb
Boratna kiselina	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Kemika d.d., Zagreb
Fosforna kiselina (85%)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Alkaloid, Skopje
Kvercetin	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	
Sumporna kiselina (96%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	T.T.T. d.o.o., Sveta Nedjelja
Kalijev klorid	KCl	GRAM-MOL d.o.o., Zagreb
Kalijev heksacijanoferrat (III)	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	
Grafen (Gr)		SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH
Grafebov oksid (GO)		SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH
Jednozidne ugljikove nanocijevčice (SWCNT)		SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH
Višezidne ugljikove nanocijevčice (MWCNT)		SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH
N,N-dimethylformamid	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	Merck KgaA, Darmstadt

### **2.1.1. Priprava otopine natrijevog acetate (V= 250 mL)**

Otapanjem 2,05 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $w = 96 \%$ ) 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 acetata 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 se sastoji od 12 % (v/v/) udjela etanola i koncentracijom tartarantne kiseline od 33 mM. Za pripravu 1000 mL gore navedene otopine 5 g tartarantne 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= 2,6 - 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 volumen od 500 mL.

### **2.1.9. Priprava kvrcetina ( c= 0,01 M )**

Izvagano je 0,03 g quercetina i otopljeno u 10 mL apsolutnog EtOH, te stavljeno na ultrazvučnu kupelj 1 min. (0,15g u 50 mL apsolutnog EtOH).

#### **2.1.10. 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.

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

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

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

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

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

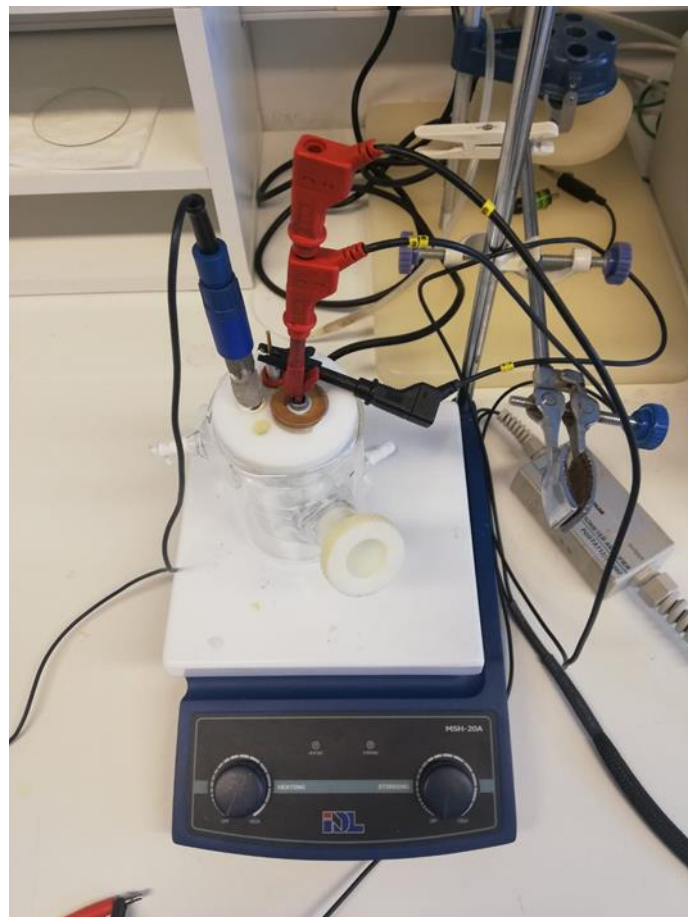
Suspenzija grafenovog oksida je pripremljena miješanjem 5 mg grafenovog oksida s destiliranom vodom do konačnog volumena od 10 mL, te tretirana u ultrazvučnoj kupelji oko 6 sati.

## 2.2. Aparatura

Kao referentna elektroda korištena je srebro/srebrov-klorid (Radiometar XR 300 (3 M Ag/AgCl)) elektroda koja je prije svakog mjerenja isprana vodovodnom, te potom destiliranom vodom.

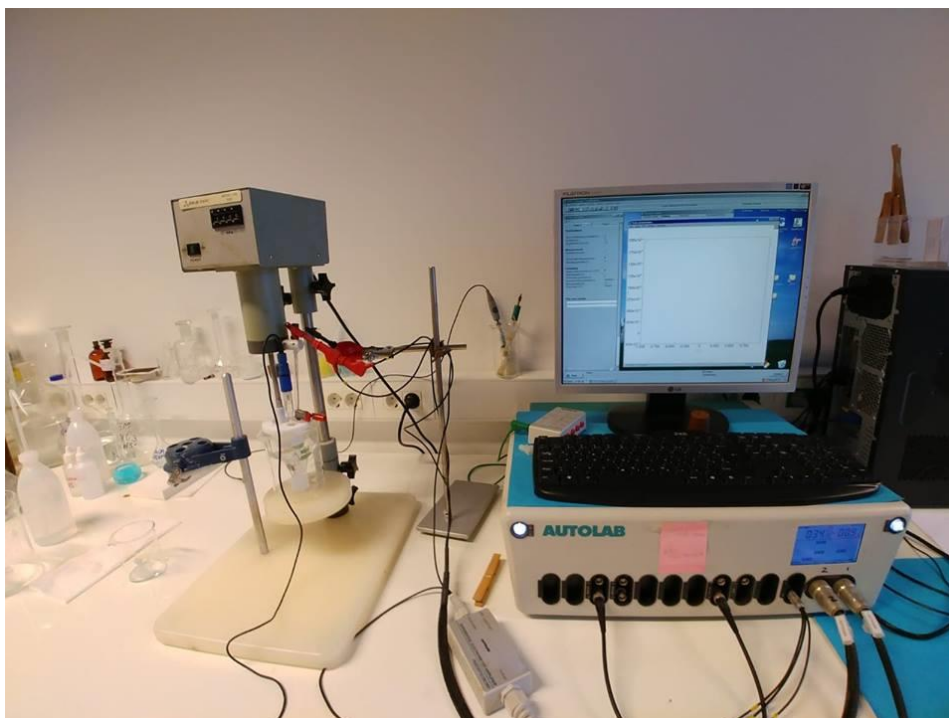
Kao protuelektroda korištena je platinska pločica koja je prije svakog mjerenja očišćena konc. HNO<sub>3</sub>, a zatim isprana vodovodnom, te destiliranom vodom.

Kao radna elektroda korištena je elektroda od staklastog ugljika (engl. glassy carbon electrode - GCE).



**Slika 10.** Prikaz elektrokemijske ćelije s pripadajućim elektrodama.

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 11.** Uređaj za mjerenje

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.

### **2.3. Priprema elektrode**

- 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 GCE 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  $\mu\text{m}$ , zatim 0,05  $\mu\text{m}$ .

2. elektrokemijska priprema:

- u 0,5 M otopini  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cikličkom voltametrijom (deset ciklusa) u području potencijala od -0,2 V do +1,2 V uz izostanak miješanja otopine.



**Slika 11.** Radna elektroda od staklastog ugljika uklopljena u bazu načinjenu od teflona.

### **2.3.1. Modifikacija radne elektrode sa SWCNT i MWCNT**

Na prethodno mehanički ili elektrokemijski pripremljenu GC elektrodu nanoseno je 15  $\mu\text{L}$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  deset ciklusa u području potencijala od -0,2 V do +1,2 V, te zatim u mjernom puferu pri istim uvjetima.

### **2.3.2. Modifikacija radne elektrode grafenom (Gr)**

Prethodno mehanički pripravljena GC elektroda je elektrokemijski oksidirana u 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  deset ciklusa u području potencijala od -0,2 V do +1,2 V. Nakon toga je na elektrodu nanoseno 25  $\mu\text{L}$  suspenzije grafena, te je elektroda sušena u sušioniku 30 minuta na temperaturi od 50 °C.

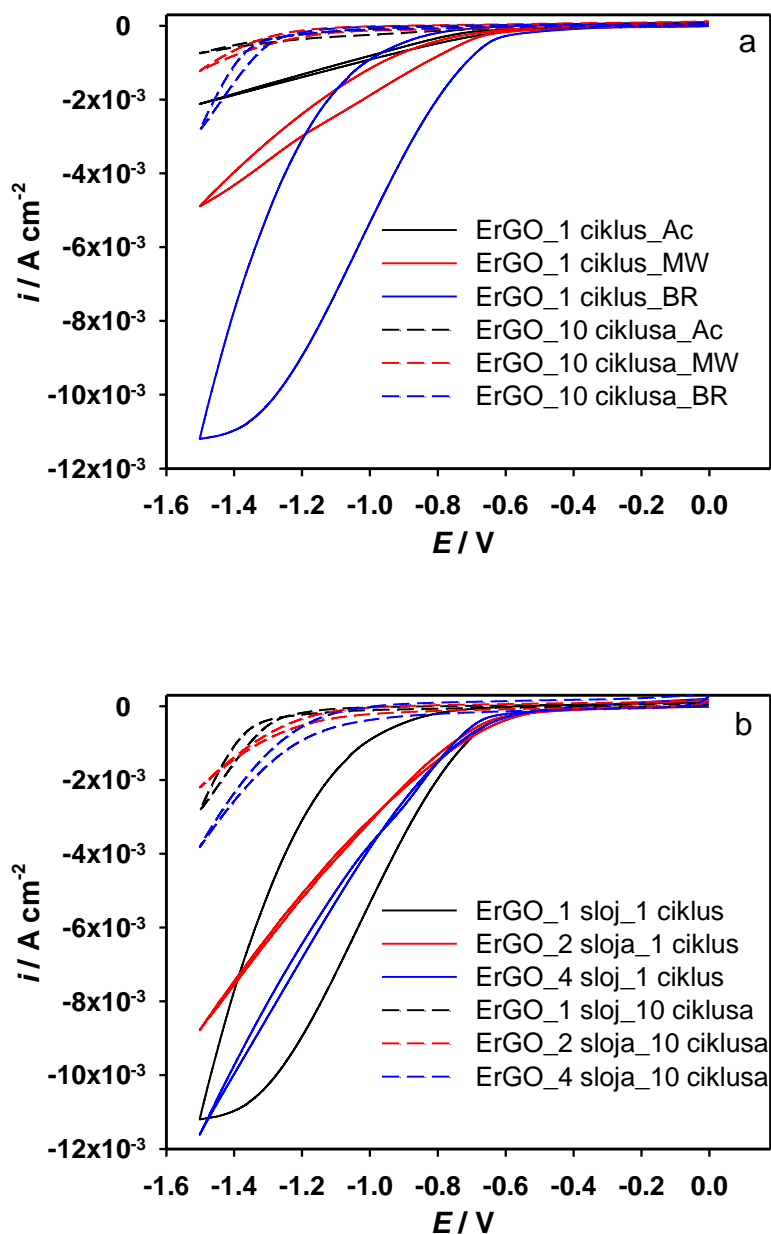
### **2.3.3. Modifikacija radne elektrode elektrokemijskim reduciranim grafenovim oksidom (ErGO)**

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

### **3. REZULTATI**

### 3.1. Elektrokemijska priprema ugljikovih materijala

#### 3.1.1. ErGo

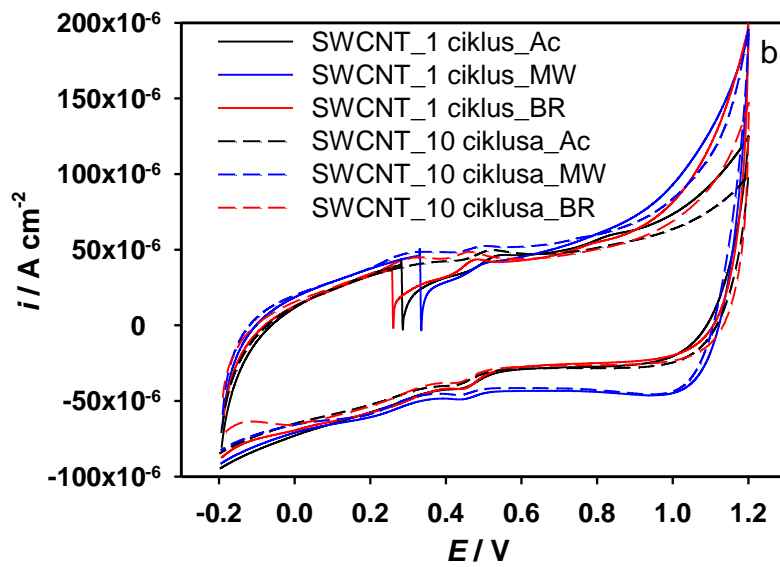
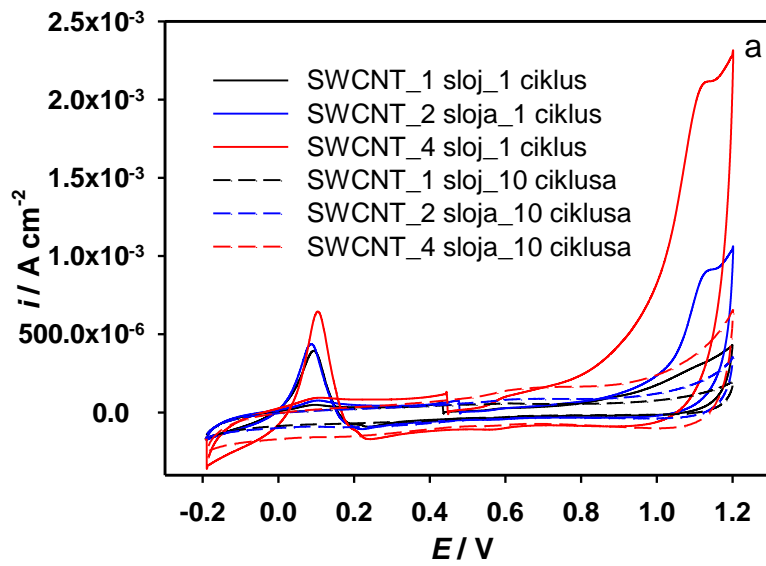


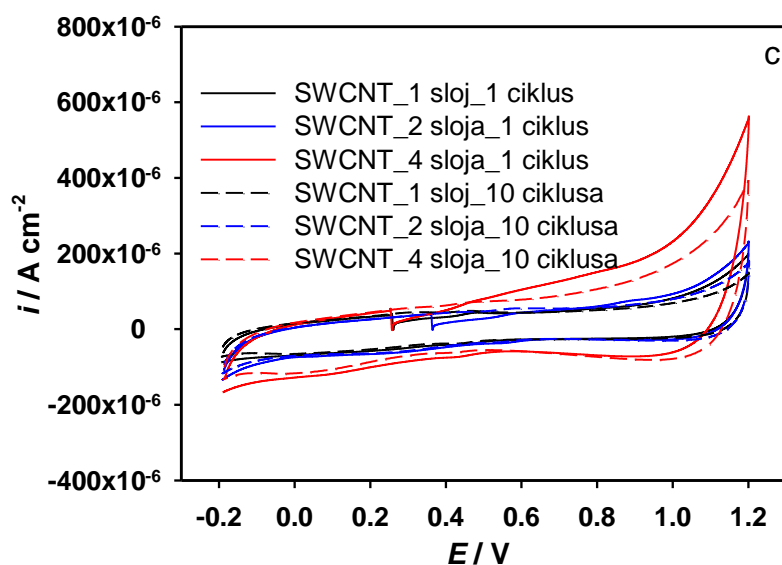
**Slika 12.** (a) Ciklički voltamogram snimljeni na elektrodama modificiranim s ErGO, pri različitim brojem ciklusa i u različitim puferima; (b) Ciklički voltamogram snimljeni za različit broj ciklusa za različite debljine modifikatora na GCE (mjerena rađena u puferu B-R, pH 3,6, 0, 1 M).

CV snimljeni prikazani na slici 12a 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 pufere. One se mogu pripisati simultanim katodnim reakcijama izlučivanja vodica (HER) i redukciji grafenovog oksida. Iz slike 12a je vidljivo da se navedene reakcije znatno bolje odvijaju u B-R puferu. Nadalje, iz oblika katodne grane CV može se zaključiti da su reakcije potpunije (uglavnom se može pripisati to za reakciju redukcije grafenovog oksida) u B-R puferu. U acetatnom puferu i prvi ciklus i 10 ciklus u katodnoj grani CV-a sugeriraju istu katodnu(e) reakciju(e).

Utjecaj debljine sloja modifikatora je rađen u B-R puferu i snimljeni CV (slika 12b) sugeriraju kompletnost katodnih reakcija (navedenih prije) za elektrodu modificiranu s jednim slojem grafenovog oksida. Povećanjem debljine sloja GO katodna i anodna grana CV, 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 ka elektrodi, očigledno je da se razlike u snimljenim CV (pogotovu za one s 1 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 B-R puferu.

### 3.1.2. SWCNT





**Slika 13.** (a) Ciklički voltamogram snimljeni za elektrode modificirane sa SWCNT u 0,5 M  $H_2SO_4$  pri različitim brojem ciklusa i za različite debljine modifikatora.; (b) Ciklički voltamogram snimljeni u različitim puferima za različiti broj ciklusa; (c) Ciklički voltamogram snimljeni u B-R puferu (pH 3,6 0,1 M) za različite debljine modifikatora za različiti broj ciklusa.

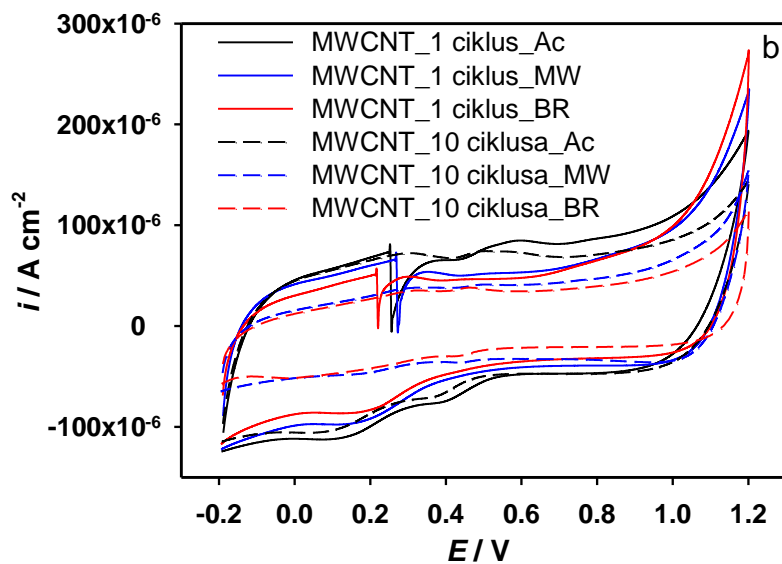
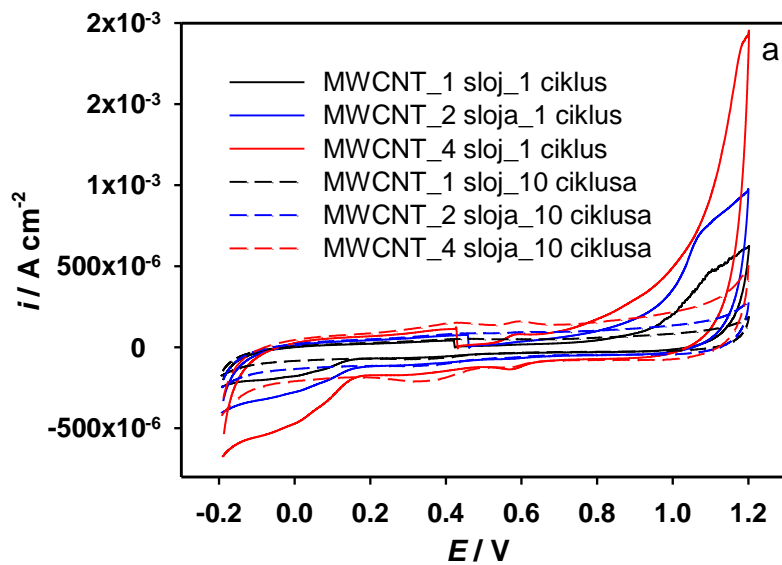
Slika 13a prikazuje snimljene CV na elektrodi modificiranoj s jednim slojem SWCNT te s različitim brojem ciklusa u 0,5 M  $H_2SO_4$ . Vidljivo je da u prvom ciklusu porastom debljine sloja raste i anodna struja od +0,7 V indicirajući oksidaciju SWCNT i stvaranje skupina s kisikovim atomima (karboksi, 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 CV na oko +0,1 V. Ovaj pik je to izraženiji što je sloj deblji. On se može pripisati lako oksidirajućim vrstama (nečistoćama) zaostalim tijekom pripreme SWCNT. Napomenuti je da SWCNT nisu kemijski pročišćavane (u  $HNO_3$ ) prije modifikacije, nekom od izvještenih jer bi to značilo i istovremenu njihovu oksidaciju (ili bar parcijalnu oksidaciju).

Slika 13b prikazuje CV snimljene na SWCNT modificiranoj GCE s jednim slojem, u različitim puferima. Spektri ukazuju na pseudokapacitivno ponašanje ove elektrode u svim mjernim puferima.

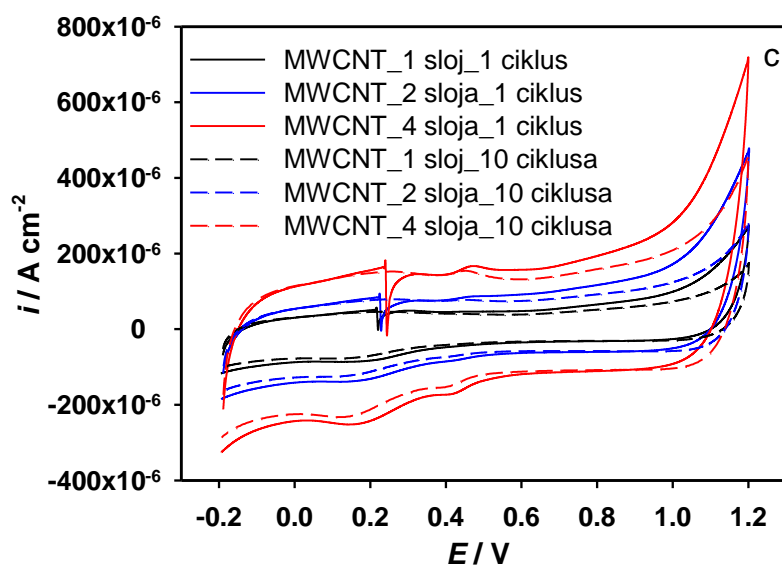
Ovisnost snimljenih CV o debljini sloja i broju ciklusa u B-R puferu je prikazan na slici 13c. Snimljeni CV, bez obzira na broj ciklusa, ukazuju na porast kapacitivnih struja s povećanjem debljine sloja, odnosno uočava se porast ukupnih struja s porastom debljine sloja ukazujući na

pseudokapacitivno ponašanje modificiranih elektroda. Ovo ponašanje je i očekivano sa nanocijevaste ugljikove materijale.

### 3.1.3. MWCNT







**Slika 14.** (a) Ciklički voltamogram snimljeni za elektrode modificirane sa MWCNT u 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pri različitim brojem ciklusa i za različite debljine modifikatora.; (b) Ciklički voltamogram snimljeni u različitim puferima za različiti broj ciklusa; (c) Ciklički voltamogram snimljeni u B-R puferu (pH 3,6 0,1 M) za različite debljine modifikatora za različit broj ciklusa.

Slika 14a prikazuje snimljene CV na elektrodi modificiranoj s jednim slojem MWCNT te s različitim brojem ciklusa u 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Kao i kod elektroda modificiranih s 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 primijetiti i porasti katodnih struja ispod -0,1 V (u prvom ciklusu) koje indiciraju njihovu redukciju. Nadalje, na CV-u 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 s SWCNT samo u manjem opsegu.

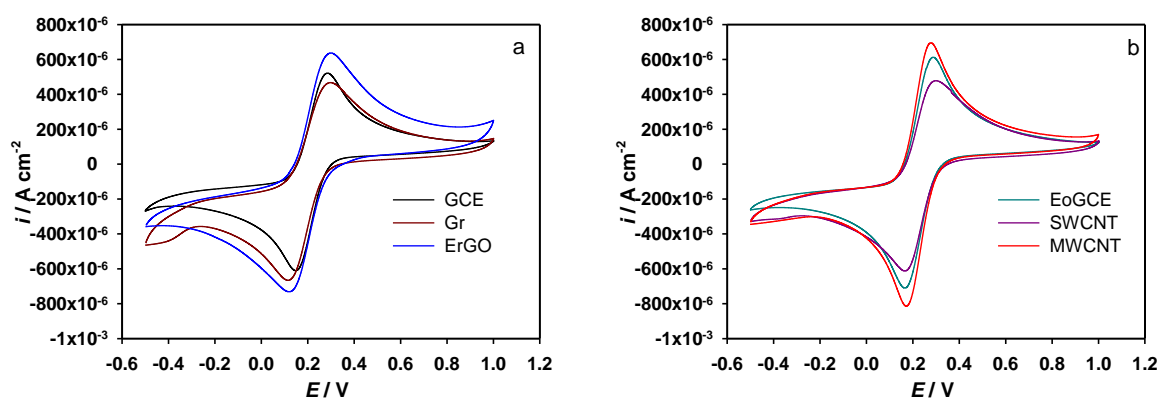
Slika 14b prikazuje CV snimljene na MWCNT modificiranoj GCE s jednim slojem, u različitim puferima. Kao i u slučaju SWCNT, snimljeni spektri ukazuju na pseudokapacitivno ponašanje ove elektrode u svim mjernim puferima.

Ovisnost snimljenih CV o debljini sloja i broju ciklusa u B-R puferu je prikazana na slici 14c. Snimljeni CV, 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 GCE, ove struje su veće što je i očekivano s obzirom na sami mikrosastav MWCNT ("cijev u cijev"), koji omogućava bolji kontakt između nanocijavnica i stoga bolje "punjenje" MWCNT kao materijala (kondenzatora).

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

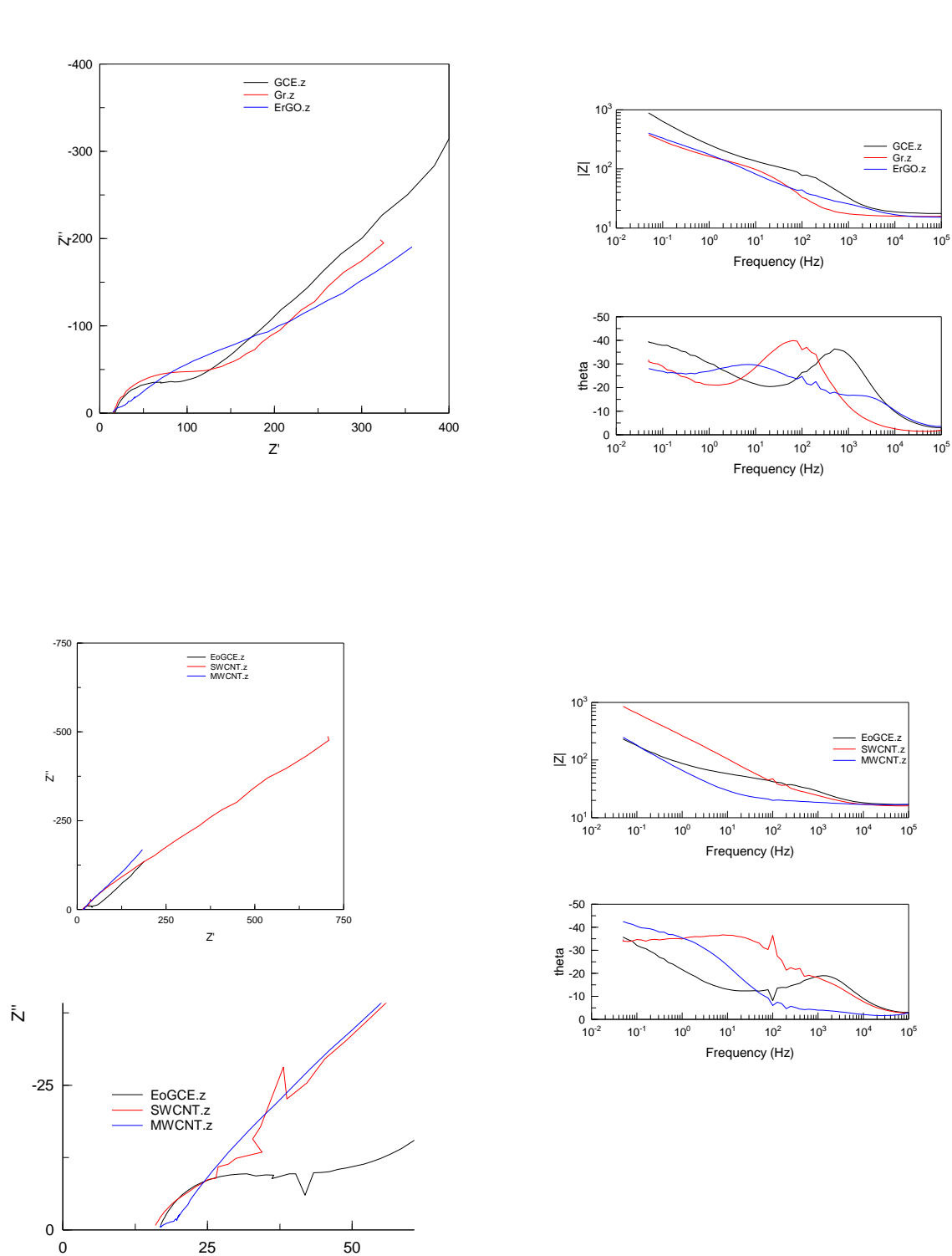
### 3.2.1. CV



**Slika 15.** Ciklički voltamogram snimljeni za različite elektrode u 5 mM otopini  $K_3[Fe(CN)_6]$  + 0,1 M KCl.

Ciklički voltamogram 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 modificiranim materijalima koji su oksidirani i GCE 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).

### 3.2.2. EIS

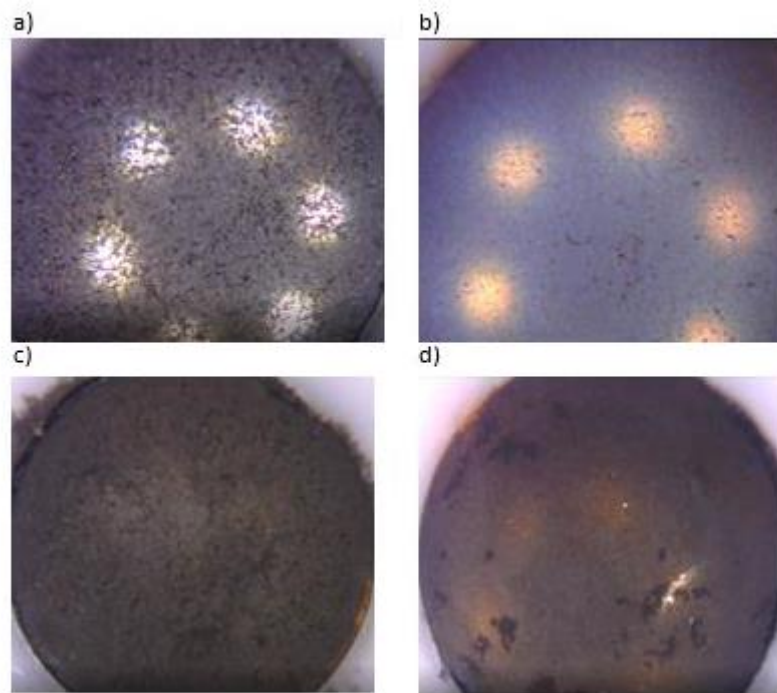


**Slika 16.** (a) Ciklički voltamogram snimljeni za različite elektrode u 5 mM otopini  $K_3[Fe(CN)_6]$  + 0,1 M KCl; (b) Ciklički voltamogram snimljeni za elektrokemijski oksidirane elektrode u 5 mM otopini  $K_3[Fe(CN)_6]$  + 0,1 M KCl.

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 GCE elektrode sa svim modifikatorima, osim s Gr, dolazi do smanjenja otpora faradejskoj reakciji, upućujući na poboljšanje elektrokatalitičkih svojstava modifikatora u odnosu na čistu GCE. 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 pripreve grafenovom oksidu (GO).

Svi ovi snimljeni spektri su u suglasnosti s snimljenim CV u istoj otopini. Kroz ova preliminarna mjerenja, može se zaključiti da se najbolja elektrokatalitička svojstva za elektrokemijske katalitičke procese očekuju od elektroda modificiranim sa MWCNT, ErGO i SWCNT, ali i od EoGCE. Nešto slabije struje se očekuju od elektroda GCE i Gr.

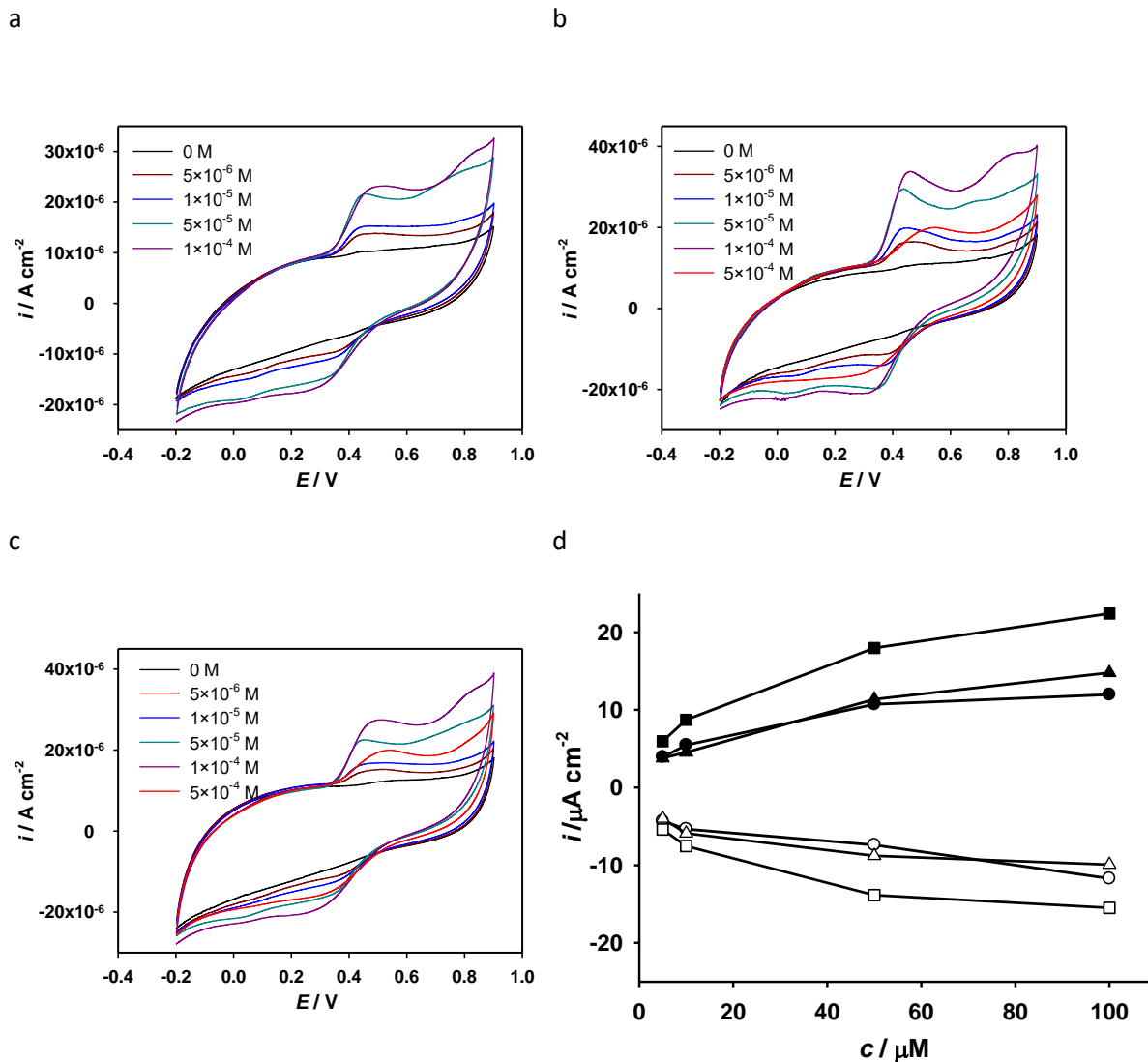
### 3.3. Mikroskopska karakterizacija elektrodnog materijala



**Slika 17.** Mikroskopski snimak površine modificiranih elektroda: **(a)** Gr; **(b)** ErGO; **(c)** SWCNT; **(d)** MWCNT.

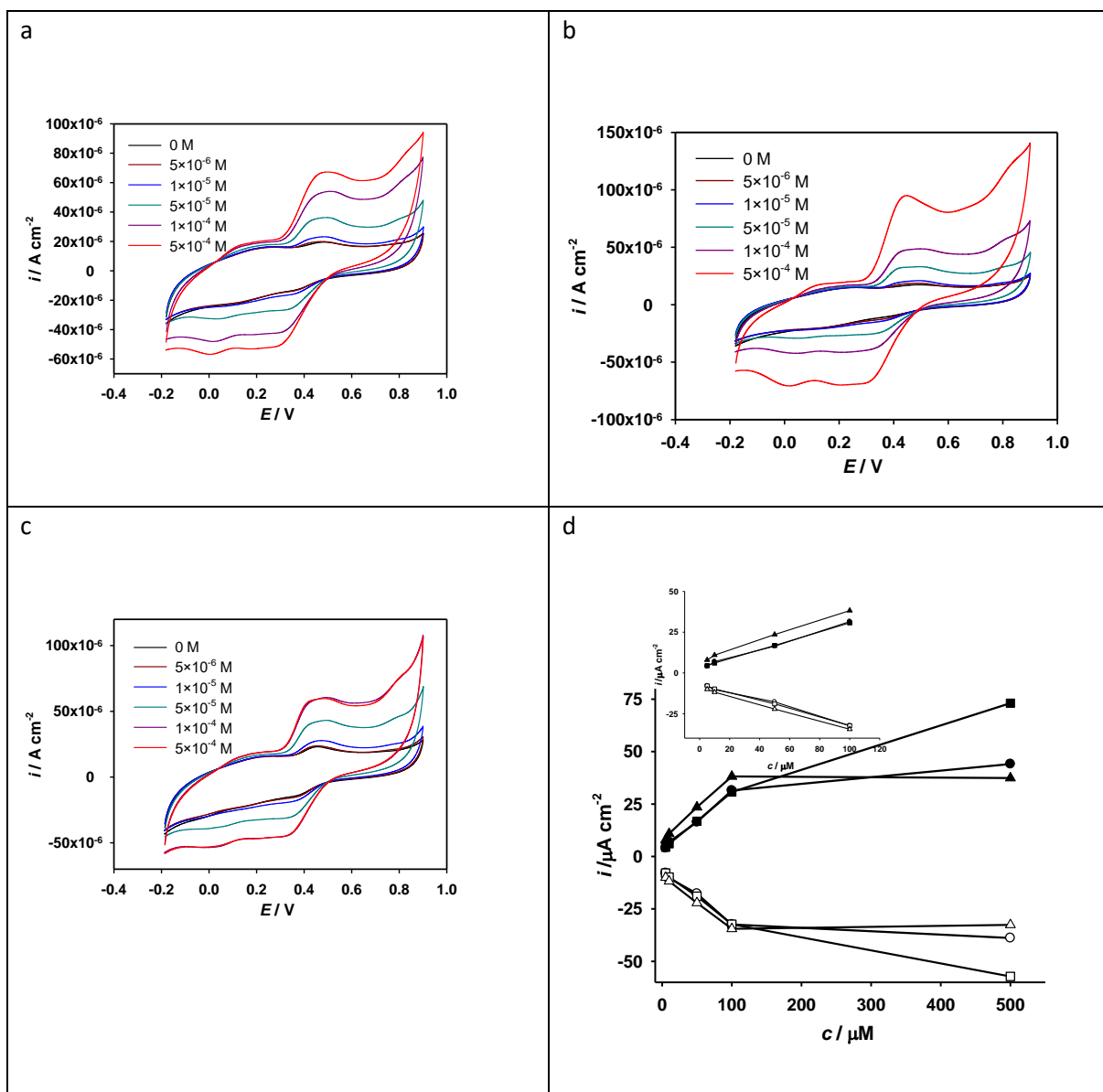
### 3.4. Elektrokemijsko ponašanje elektroda u prisutnosti kvercetina

#### 3.4.1. GCE



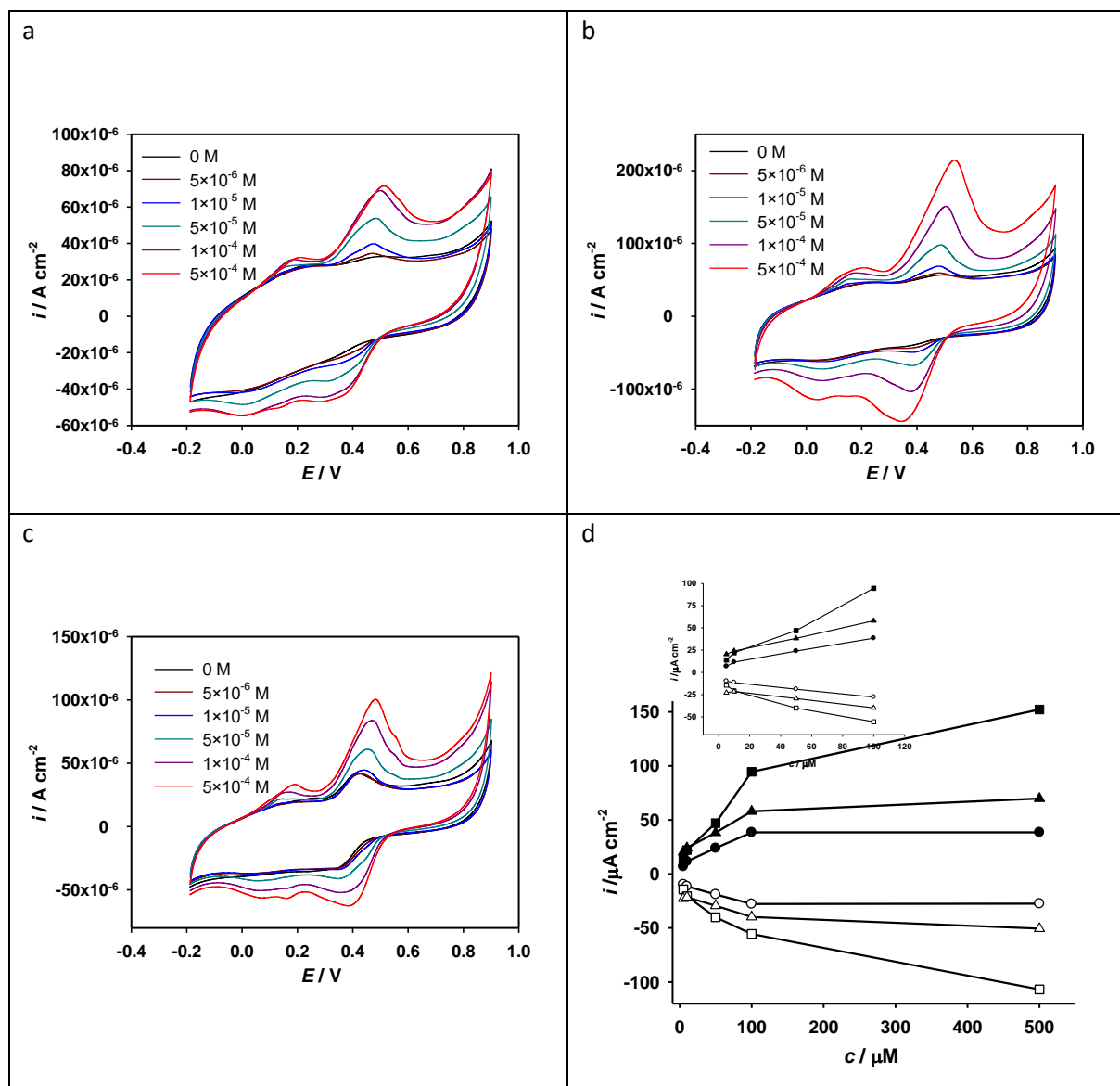
**Slika 18.** Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, pri različitim koncentracijama kvercetina u različitim puferima: a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Posmik  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . d) Ovisnost visine strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o koncentraciji kvercetina za različite puferne: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6.

### 3.4.2. Gr



**Slika 19.** Ciklički voltamogrami snimljeni na modificiranoj elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj sa Gr, pri različitim koncentracijama kvercetina u različitim puferima: a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Posmik  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . d) Ovisnost visine strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o koncentraciji kvercetina za različite puferne: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6.

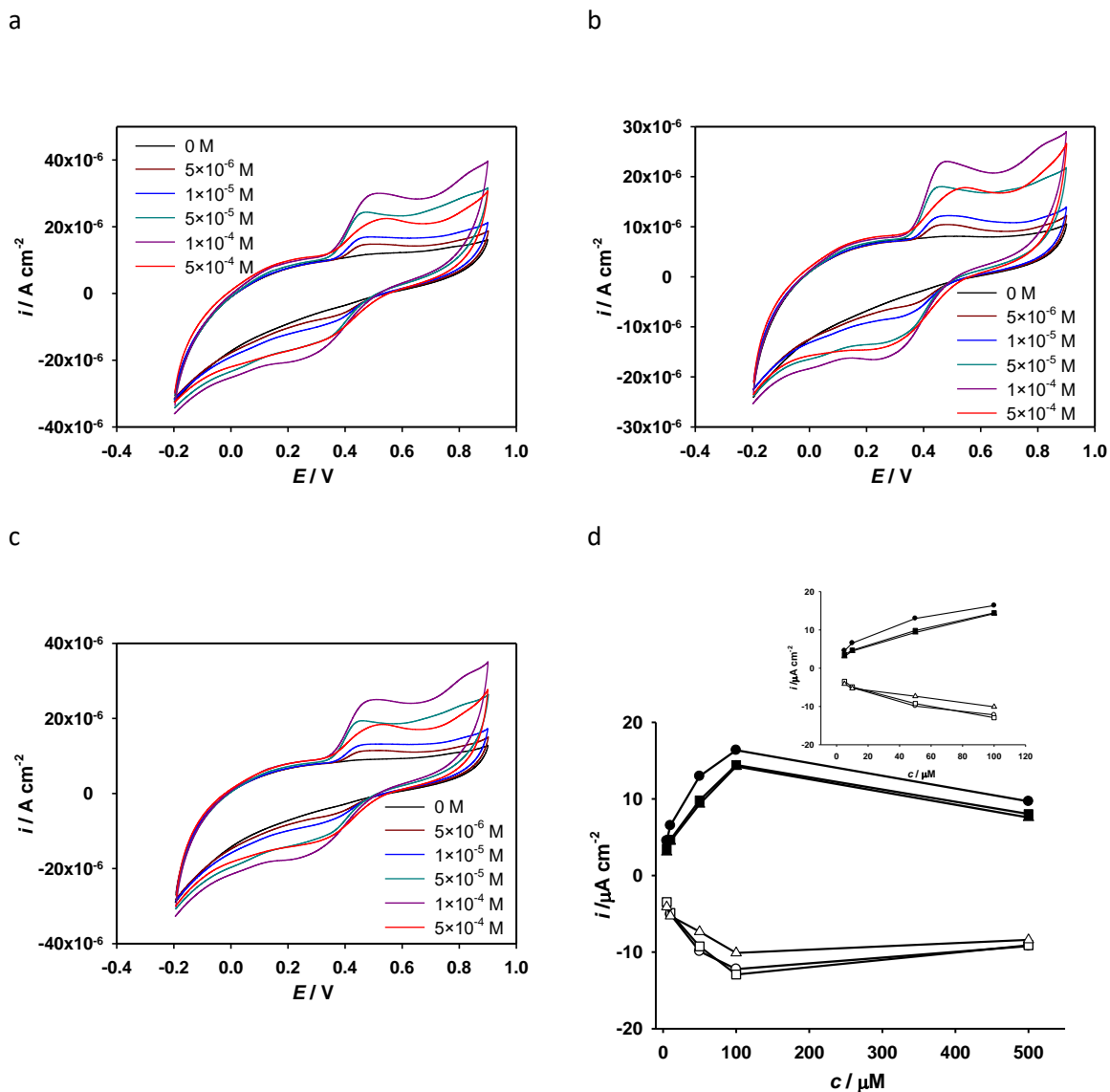
### 3.4.3. ErGO



**Slika 20.** Ciklički voltamogrami snimljeni na modificiranoj elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s ErGO, pri različitim koncentracijama kvercetina u različitim puferima: a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Posmik  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . d) Ovisnost visine strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o koncentraciji kvercetina za različite puferne: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6.

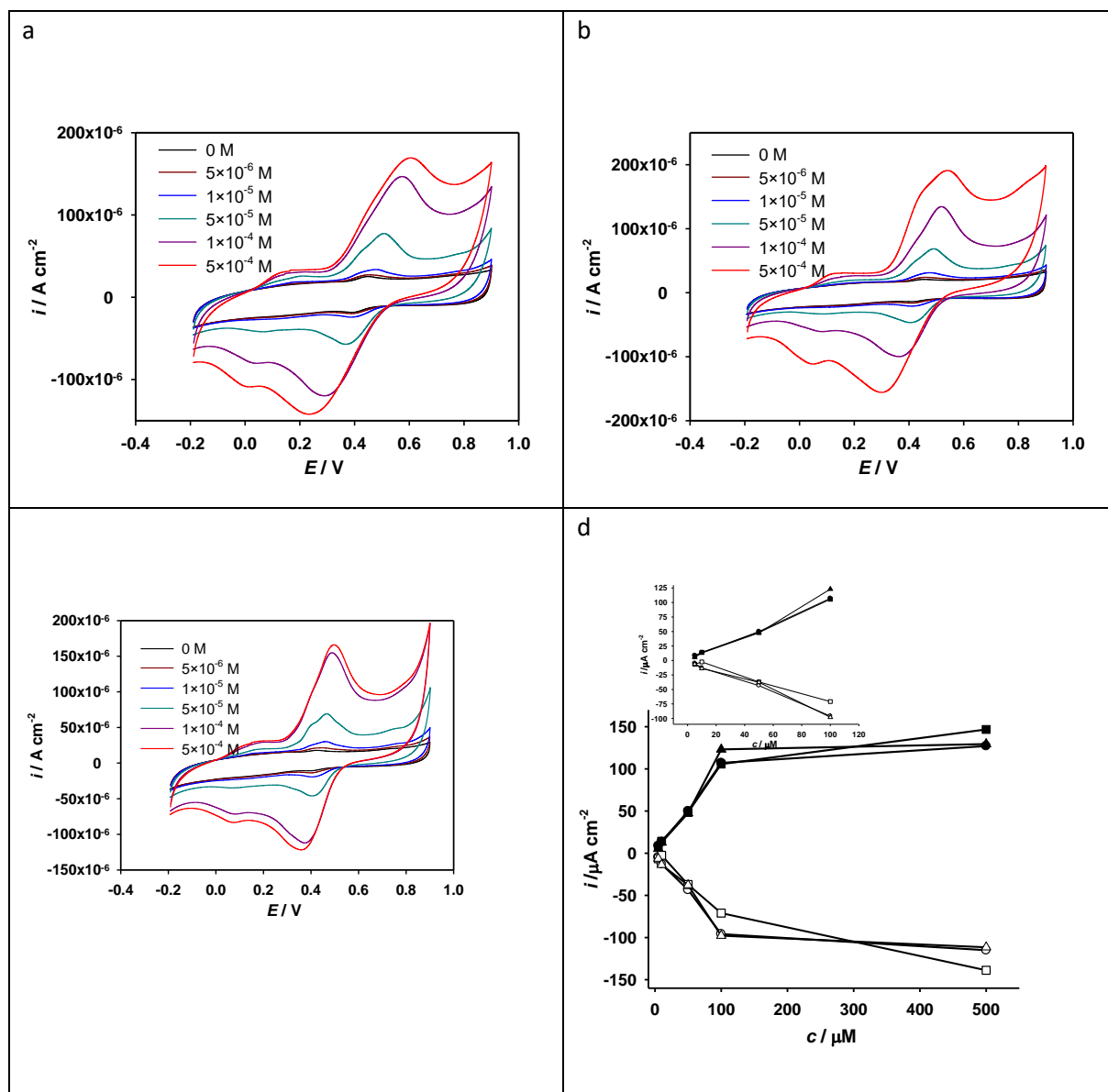


### 3.4.4. EoGCE



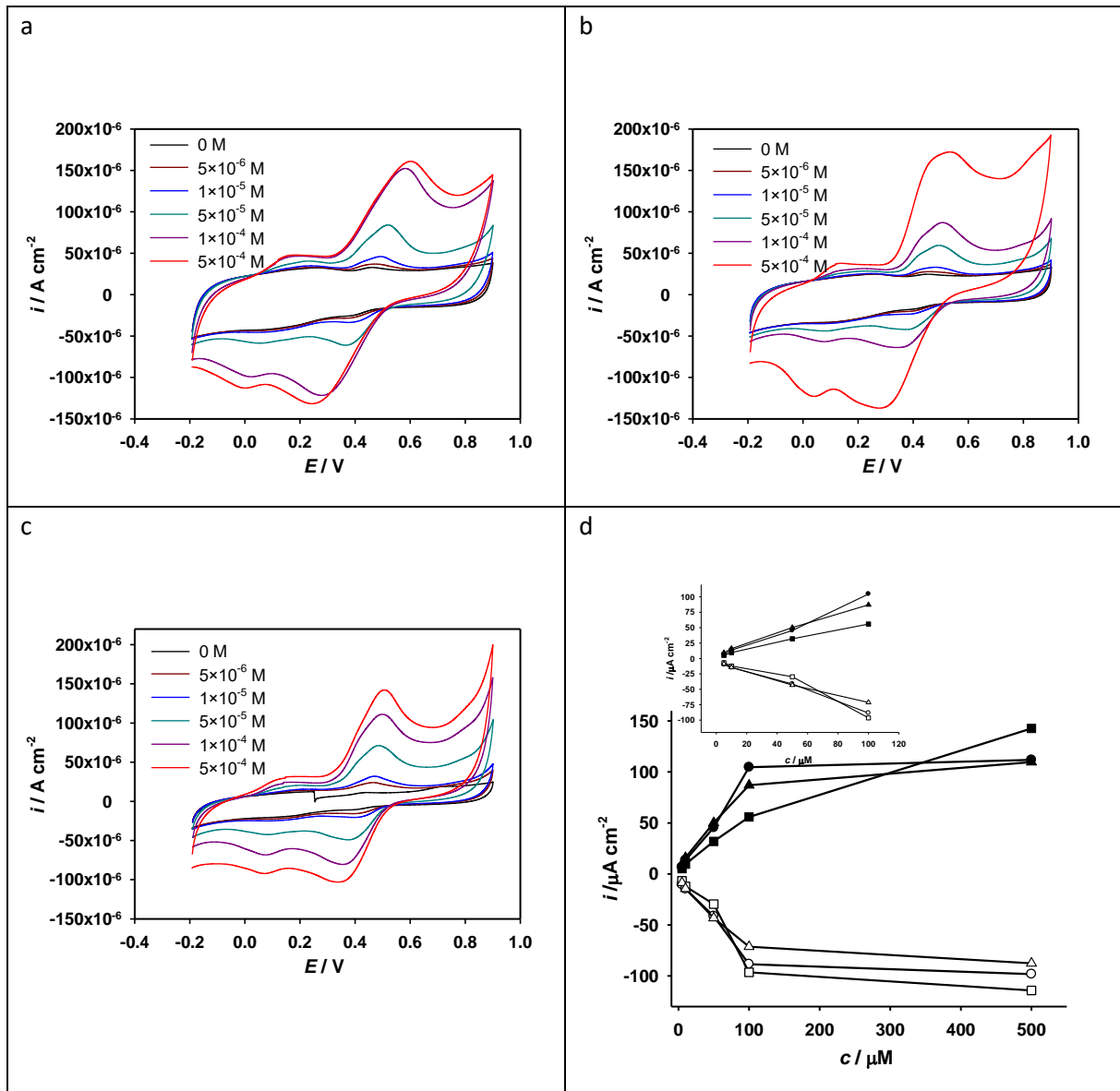
**Slika 21.** Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrokemijski pripremljenoj elektrodi od staklastog ugljika, pri različitim koncentracijama kvercetina u različitim puferima: a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Posmik  $50\text{ mV s}^{-1}$ . d) Ovisnost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

### 3.4.5. SWCNT



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

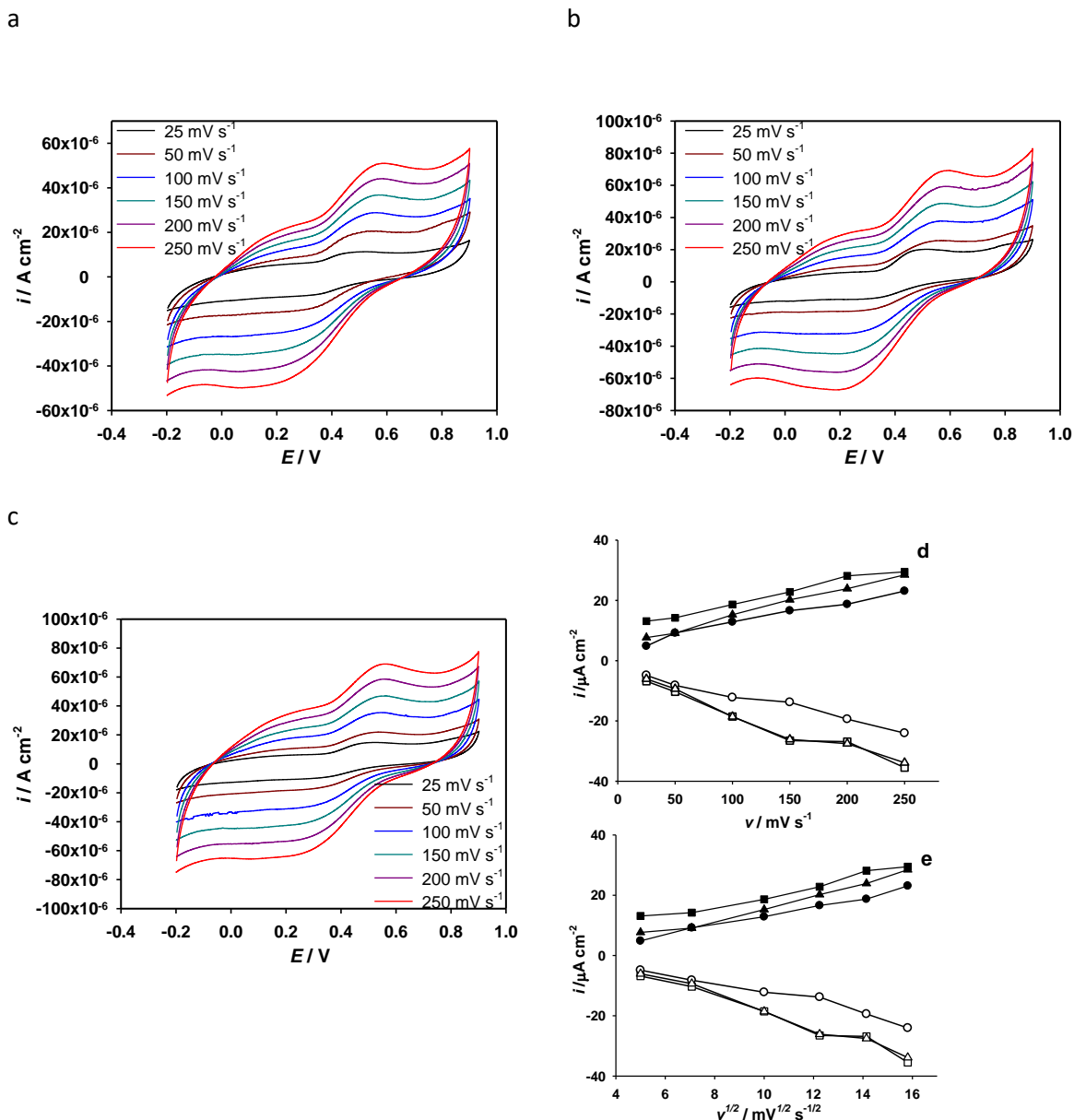
### 3.4.6. MWCNT



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

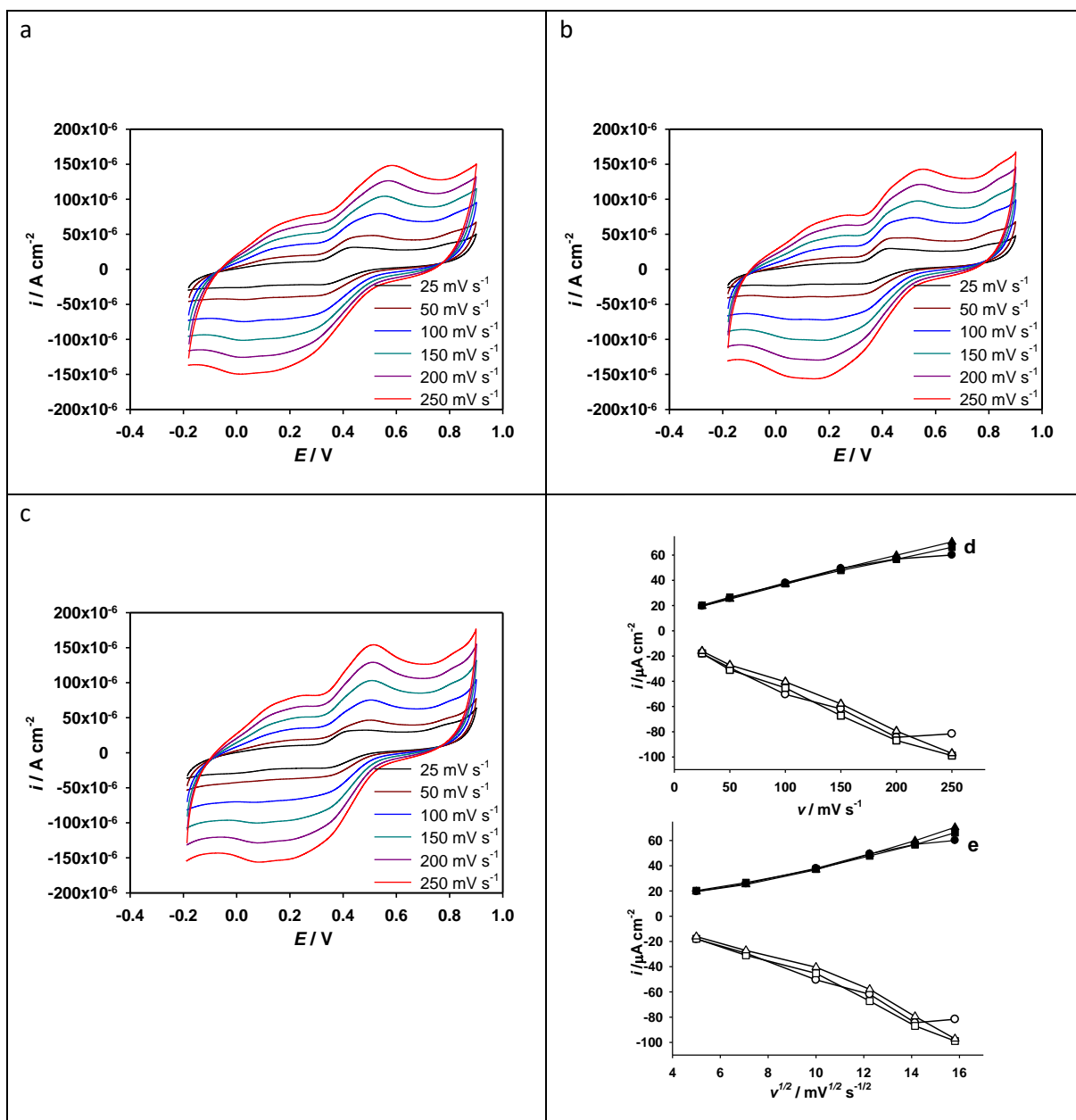
## 3.5. Elektrokemijsko ponašanje elektroda u prisutnosti kvercetina pri različitim brzinama posmika

### 3.5.1. GCE



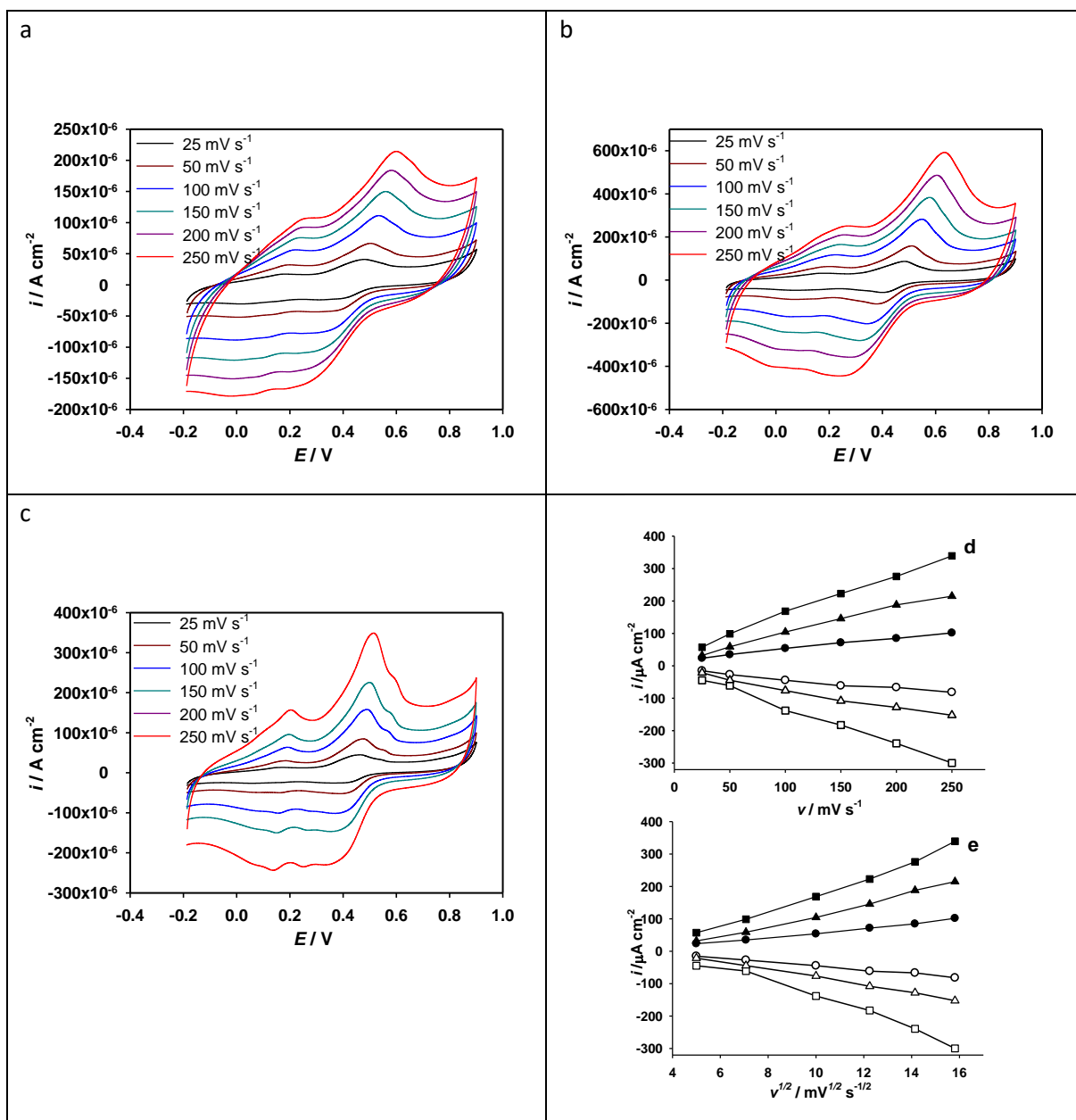
**Slika 24.** Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika pri različitoj brzini posmika. Koncentracija kvercetina od  $5 \times 10^{-5}$  M u različitim puferima: a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Ovisnost visine anodnog strujnog pika (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



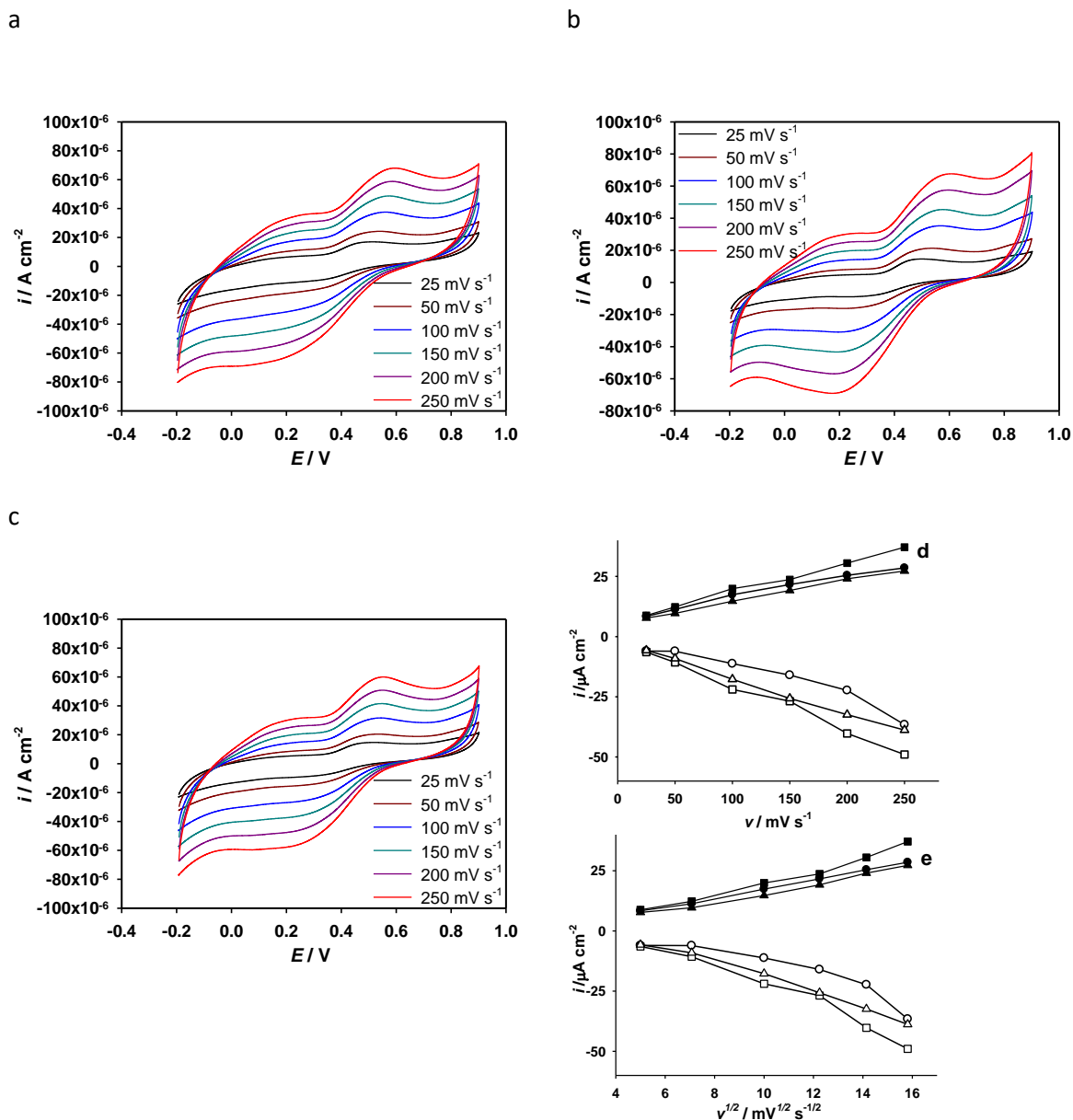
**Slika 25.** Ciklički voltamogrami snimljeni elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s Gr, pri različitoj brzini posmika. Koncentracija kvercetina od  $5.0 \times 10^{-5}$  M u različitim puferima: a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Ovisnost visine 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



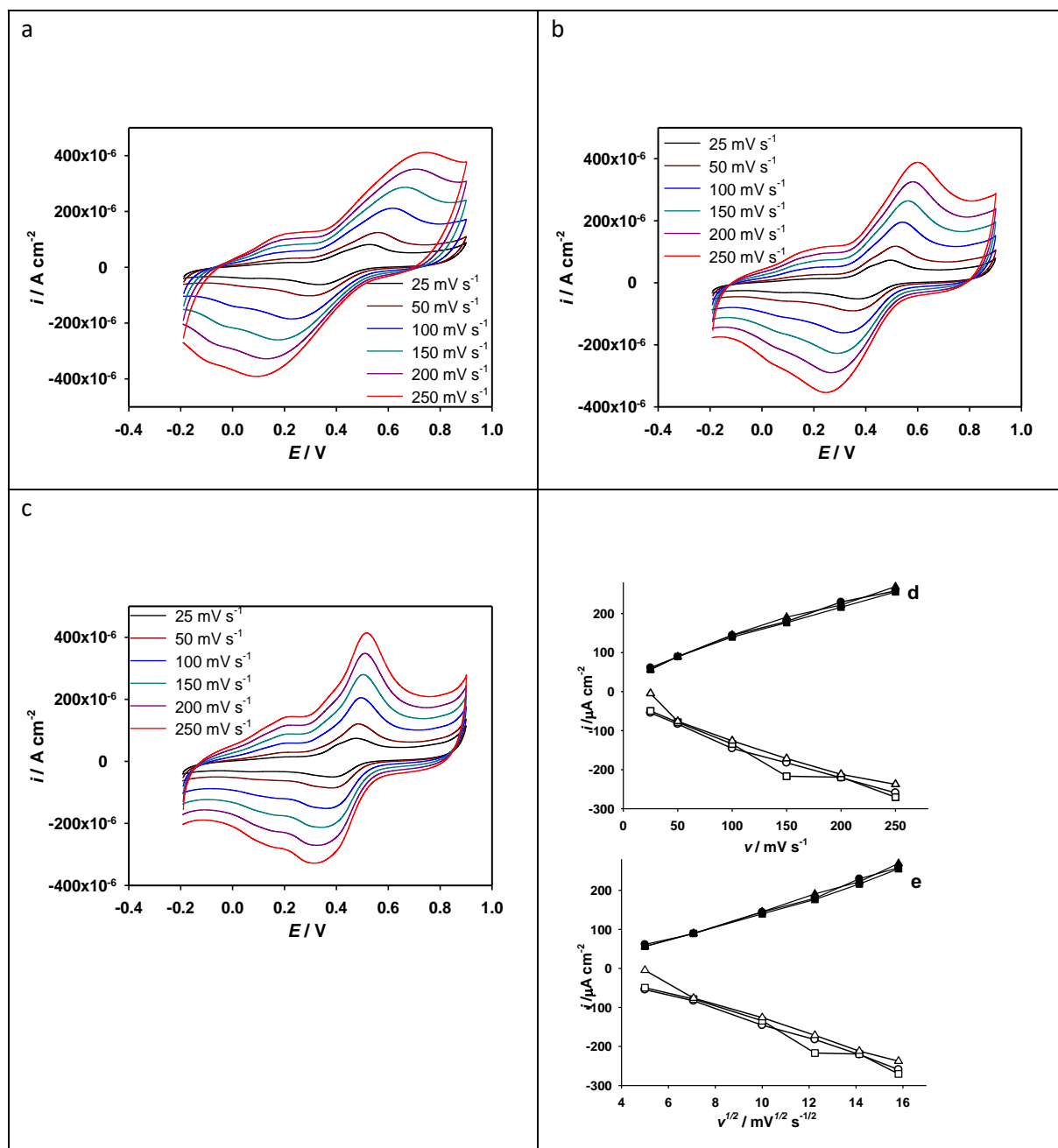
**Slika 26.** Ciklički voltamogrami snimljeni elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s ErGO, pri različitoj brzini posmika. Koncentracija kvercetina od  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  u različitim puferima: a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) Britton-Robinson pufer pri pH 3,6. Ovisnost 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.

### 3.5.4. EoGCE



**Slika 27.** Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrokemijski pripremljenoj elektrodi od staklastog ugljika pri različitoj brzini posmika. Koncentracija kvercetina od  $1.0 \times 10^{-4}$  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.

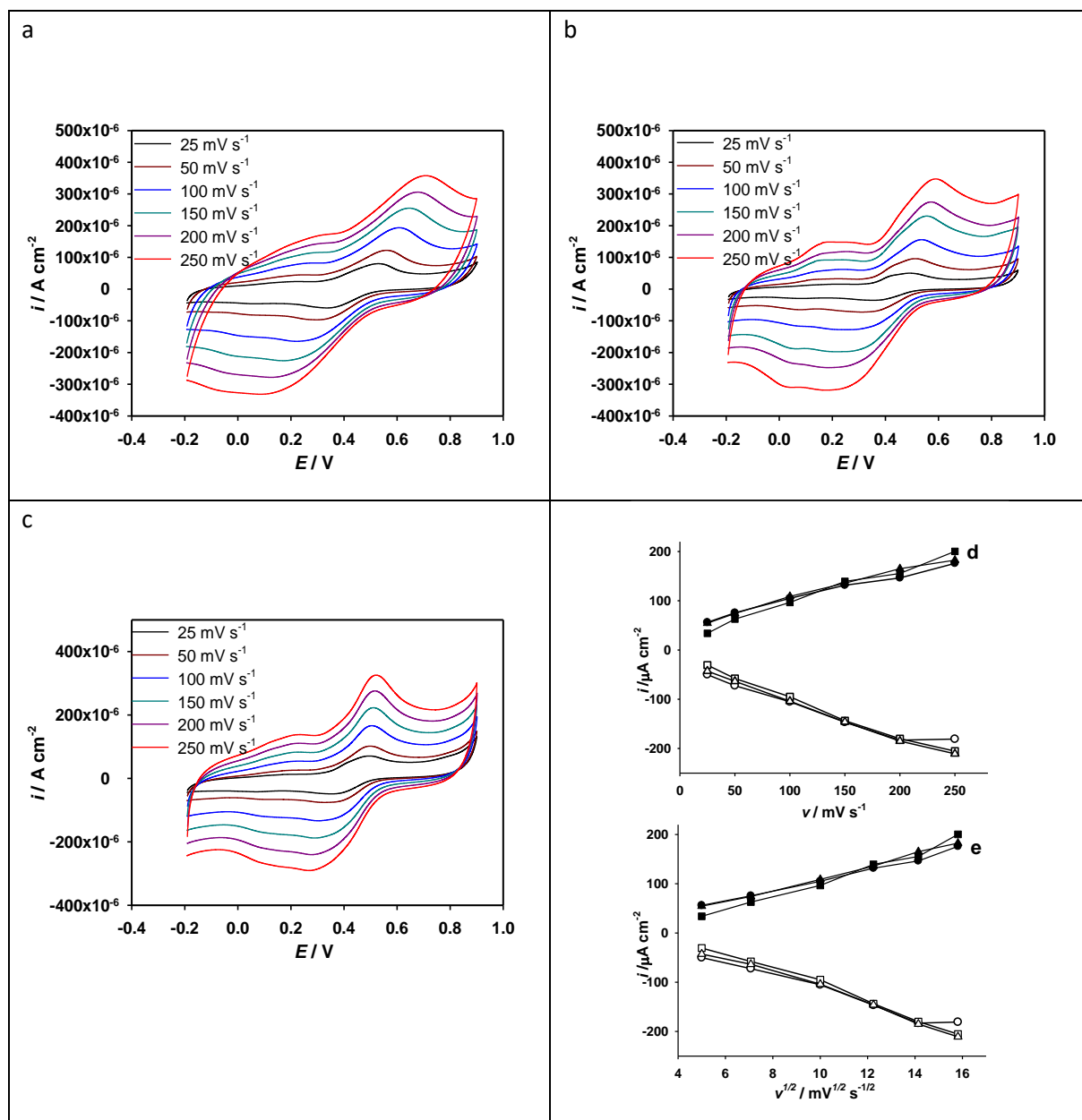
### 3.5.5. SWCNT



**Slika 28.** Ciklički voltamogrami snimljeni elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s SWCNT, pri različitoj brzini posmika. Koncentracija kvercetina od  $1.0 \times 10^{-4}$  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.



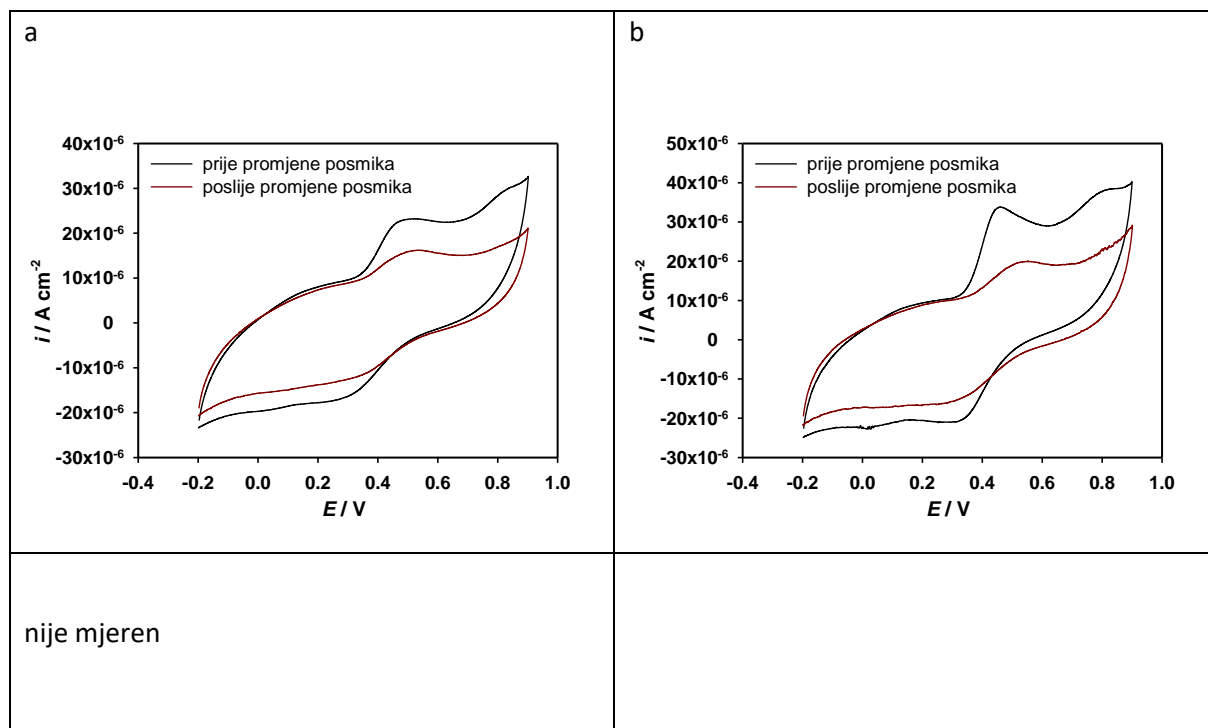
### 3.5.6. MWCNT



**Slika 29.** Ciklički voltamogrami snimljeni elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s MWCNT, pri različitoj brzini posmika. Koncentracija kvercetina od  $1.0 \times 10^{-4}$  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.

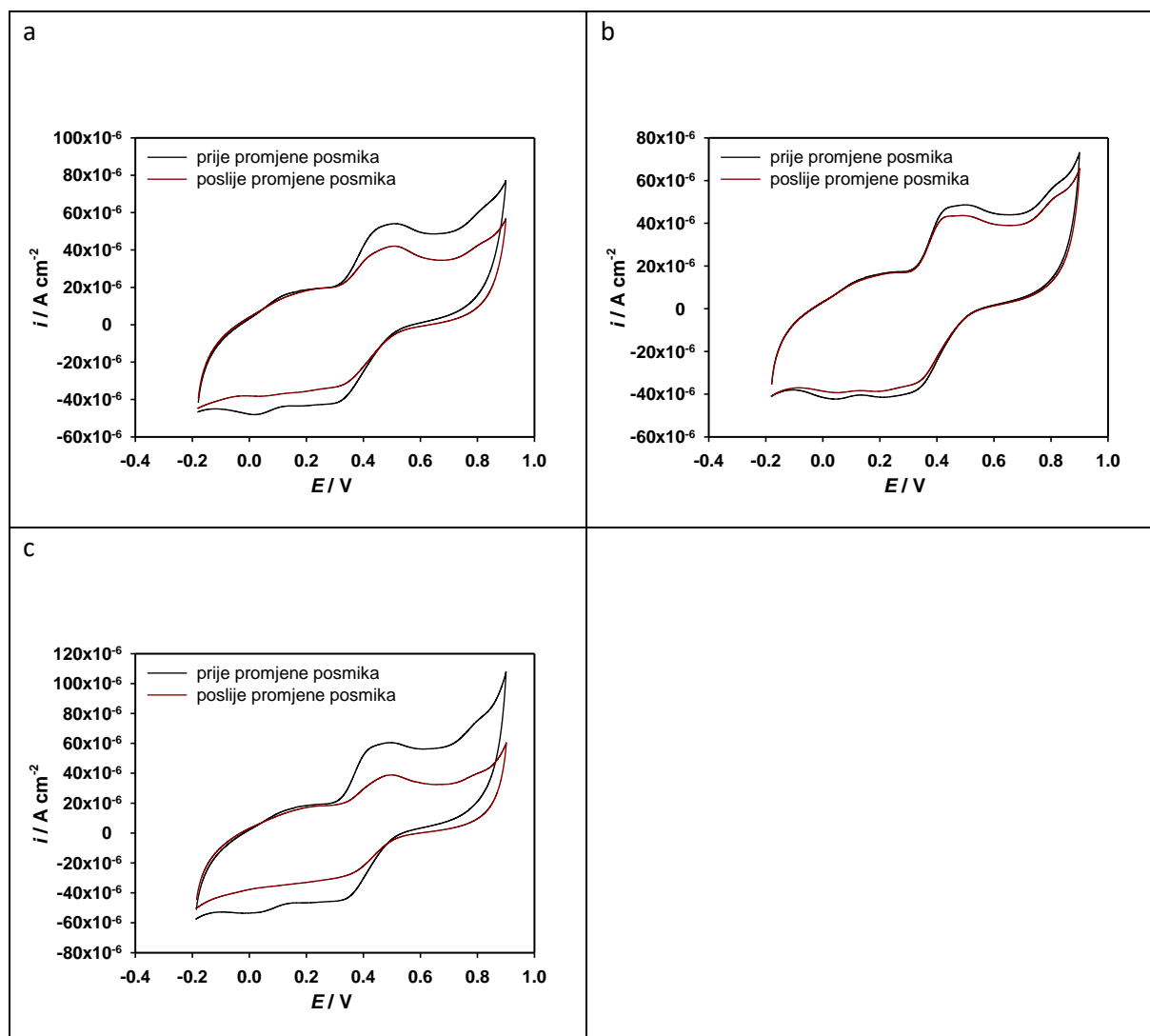
### 3.6. Ciklički voltamogrami prije promjene posmika i poslije promjene posmika

#### 3.6.1. GCE



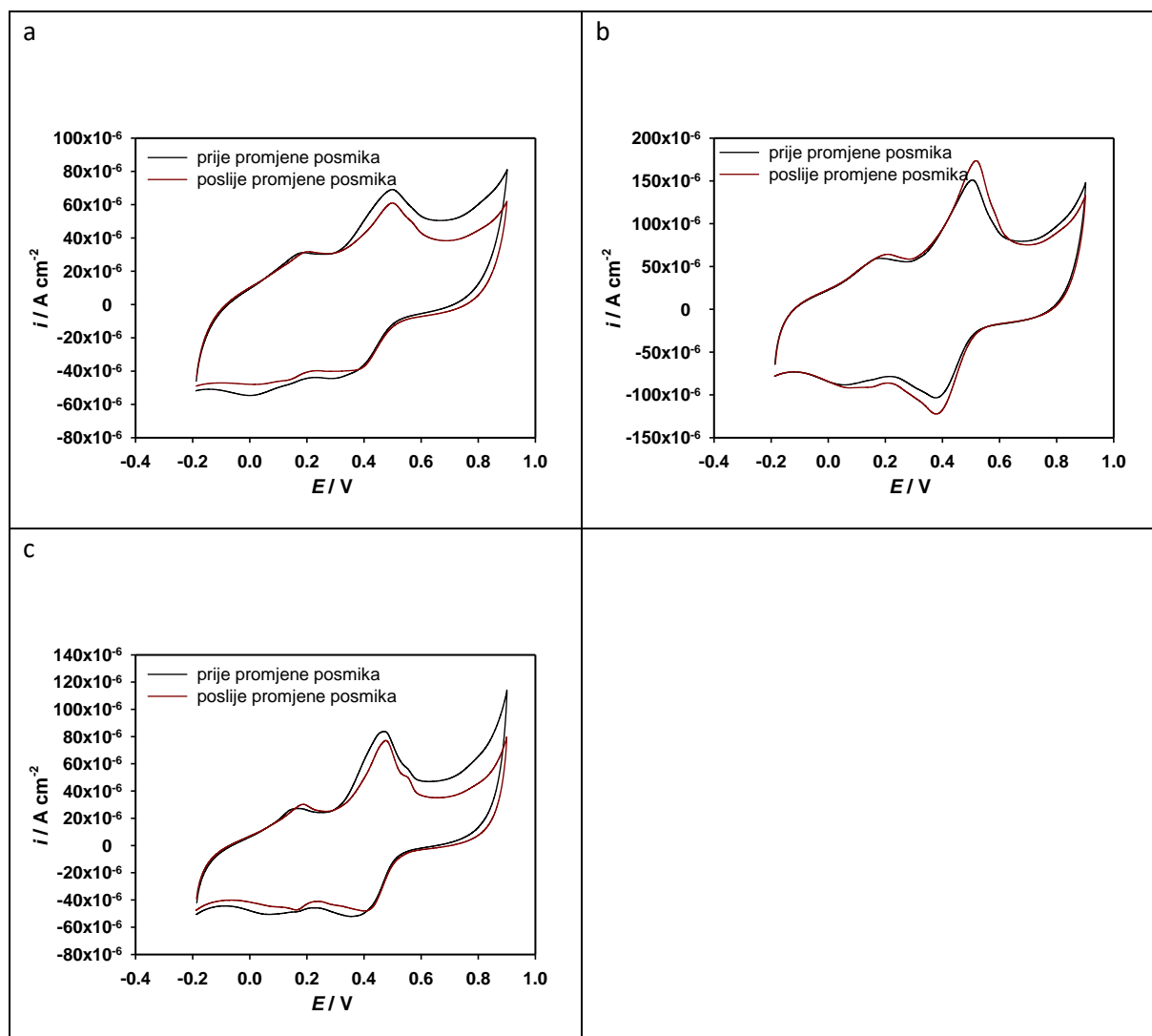
**Slika 30.** Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika (GCE), pri konc. kvercetina od  $1,0 \times 10^{-4}$  M prije mjerenja s promjenom posmika i poslije mjerenja s promjenom posmika provedenih mjerenja: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer, pri pH 3,6.

### 3.6.2. Gr



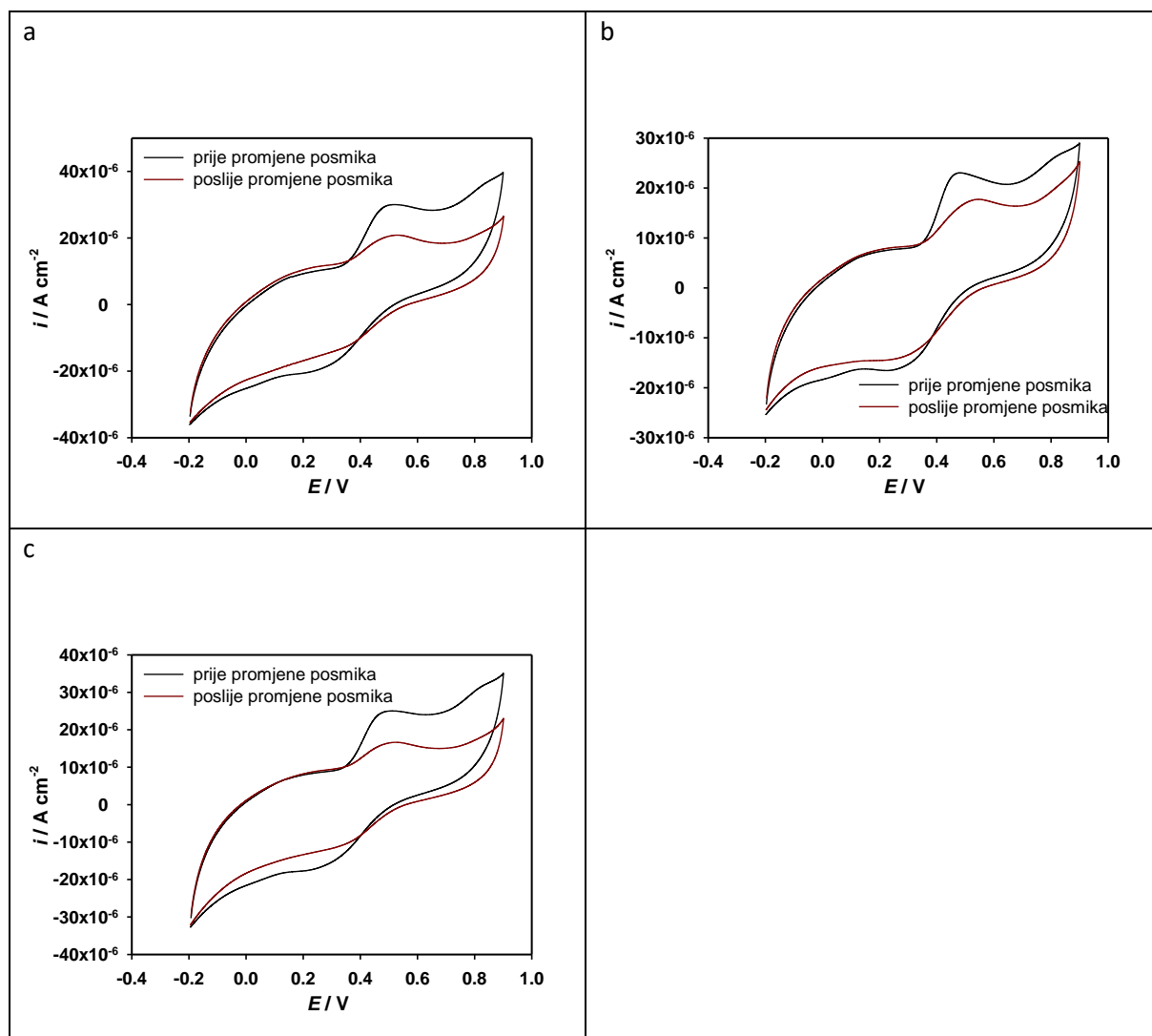
**Slika 31.** Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj s Gr, pri konc. kvercetina od  $1,0 \times 10^{-4}$  M prije mjerenja s promjenom posmika i poslije mjerenja s promjenom posmika provedenih mjerenja: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer, pri pH 3,6.

### 3.6.3. ErGO



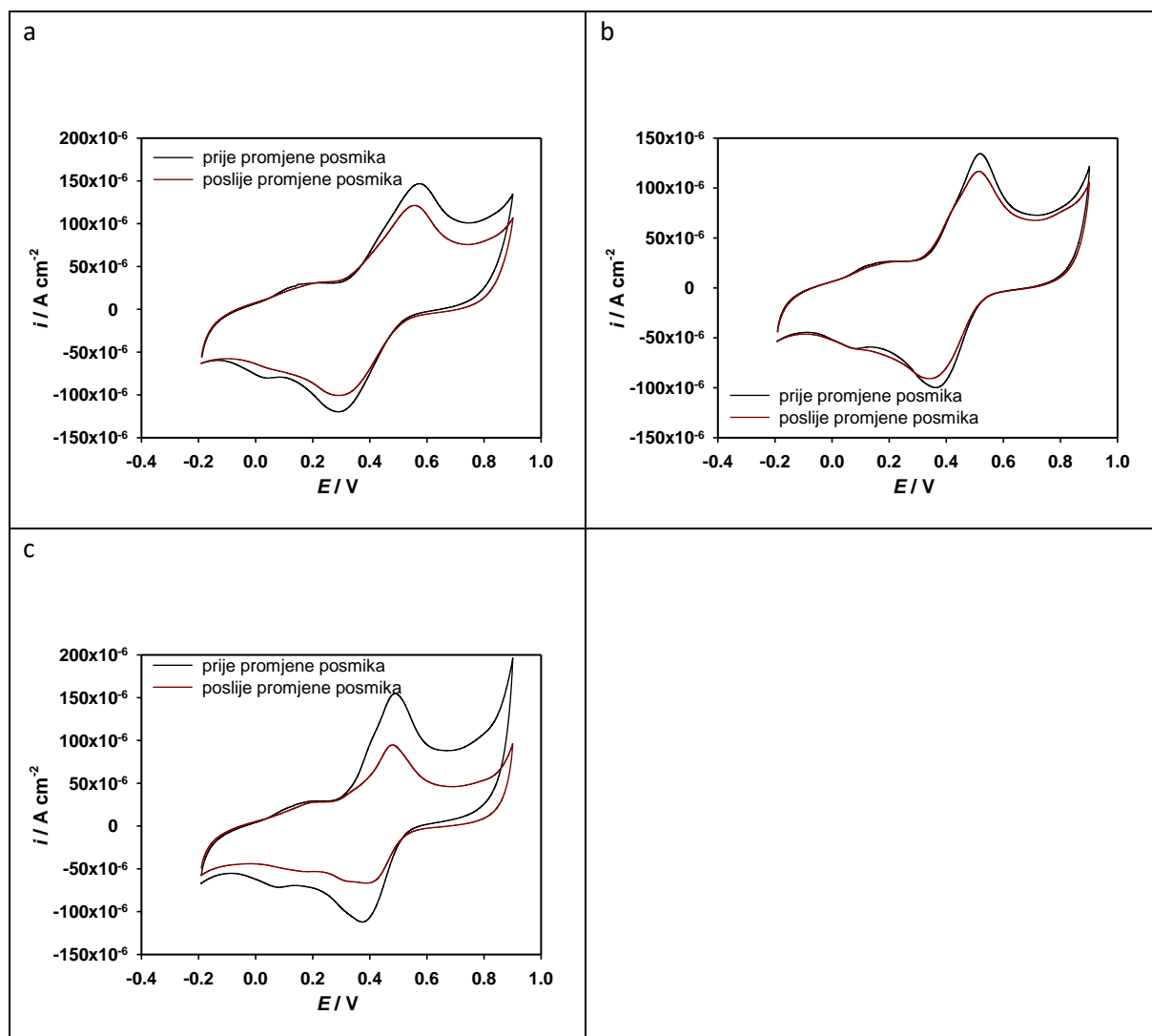
**Slika 32.** Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj s ErGO, pri konc. kvercetina od  $1,0 \times 10^{-4}$  M prije mjerenja s promjenom posmika i poslije mjerenja s promjenom posmika provedenih mjerenja: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer, pri pH 3,6.

### 3.6.4. EoGCE



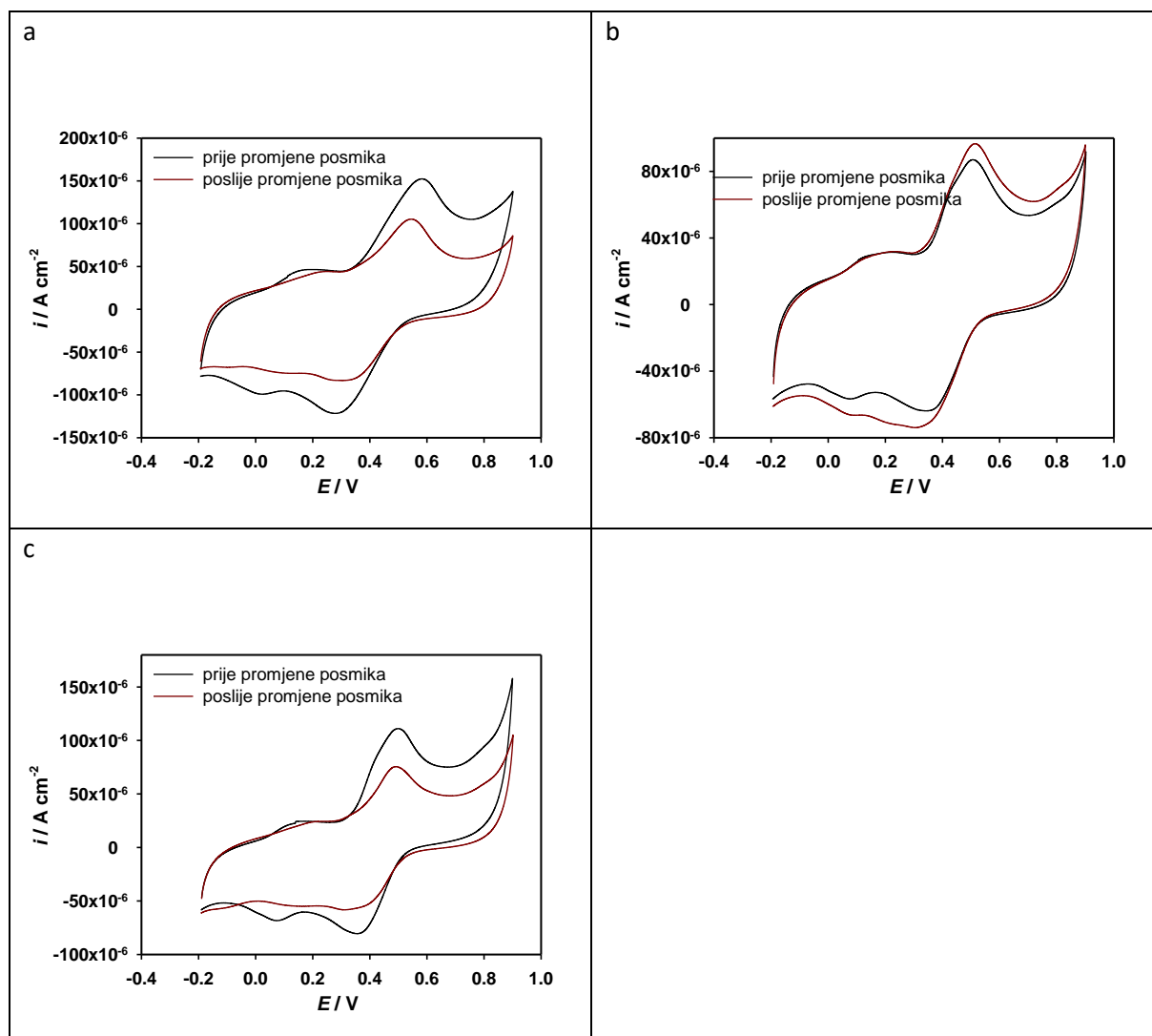
**Slika 33.** Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj s EoGCE, pri konc. kvercetina od  $1,0 \times 10^{-4}$  M prije mjerenja s promjenom posmika i poslije mjerenja s promjenom posmika provedenih mjerenja: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer, pri pH 3,6.

### 3.6.5. SWCNT



**Slika 34.** Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj s SWCNT, pri konc. kvercetina od  $1,0 \times 10^{-4}$  M prije mjerenja s promjenom posmika i poslije mjerenja s promjenom posmika provedenih mjerenja: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer, pri pH 3,6.

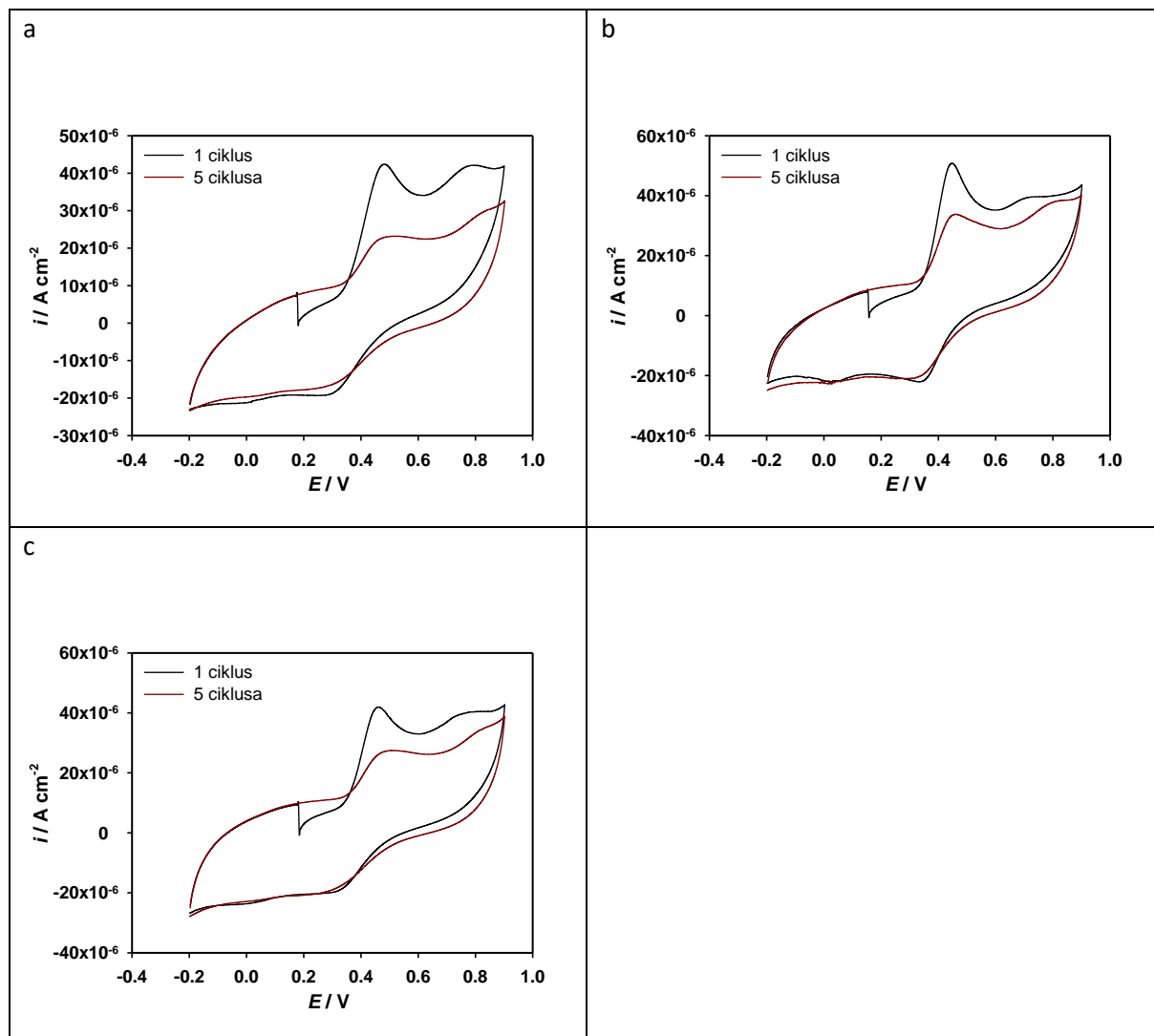
### 3.6.6. MWCNT



**Slika 35.** Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj s MWCNT, pri konc. kvercetina od  $1,0 \times 10^{-4}$  M prije mjerenja s promjenom posmika i poslije mjerenja s promjenom posmika provedenih mjerenja: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer, pri pH 3,6.

### 3.7. Ciklički voltamogrami pri različitem broju ciklusa

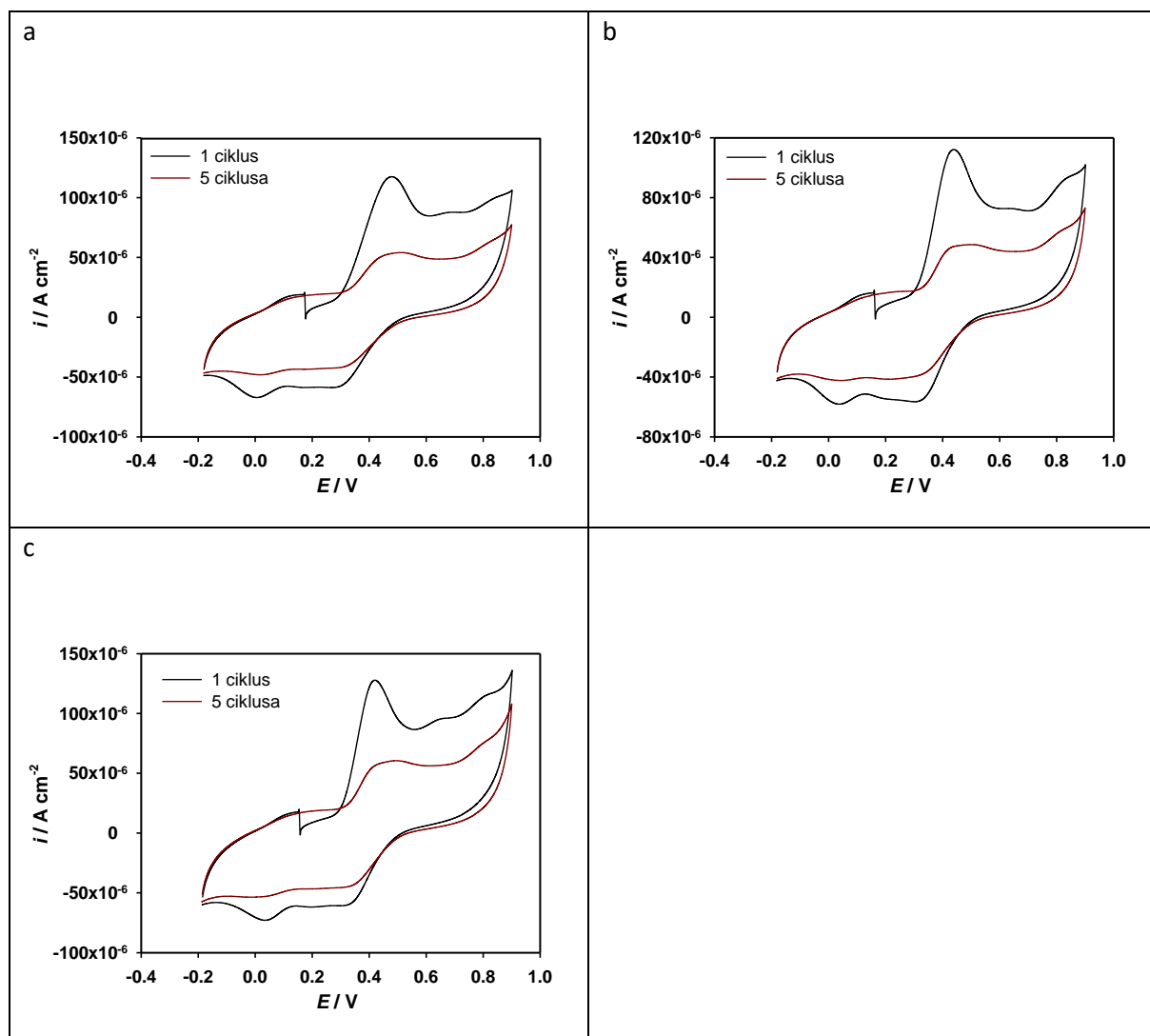
#### 3.7.1. GCE



**Slika 36.** Ciklički voltamogrami snimljeni, pri različitem brojem ciklusa, na elektrodi od staklastog ugljika (GCE) pri konc. kvercetina od  $1 \times 10^{-4}$  M u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer pH 3,6.

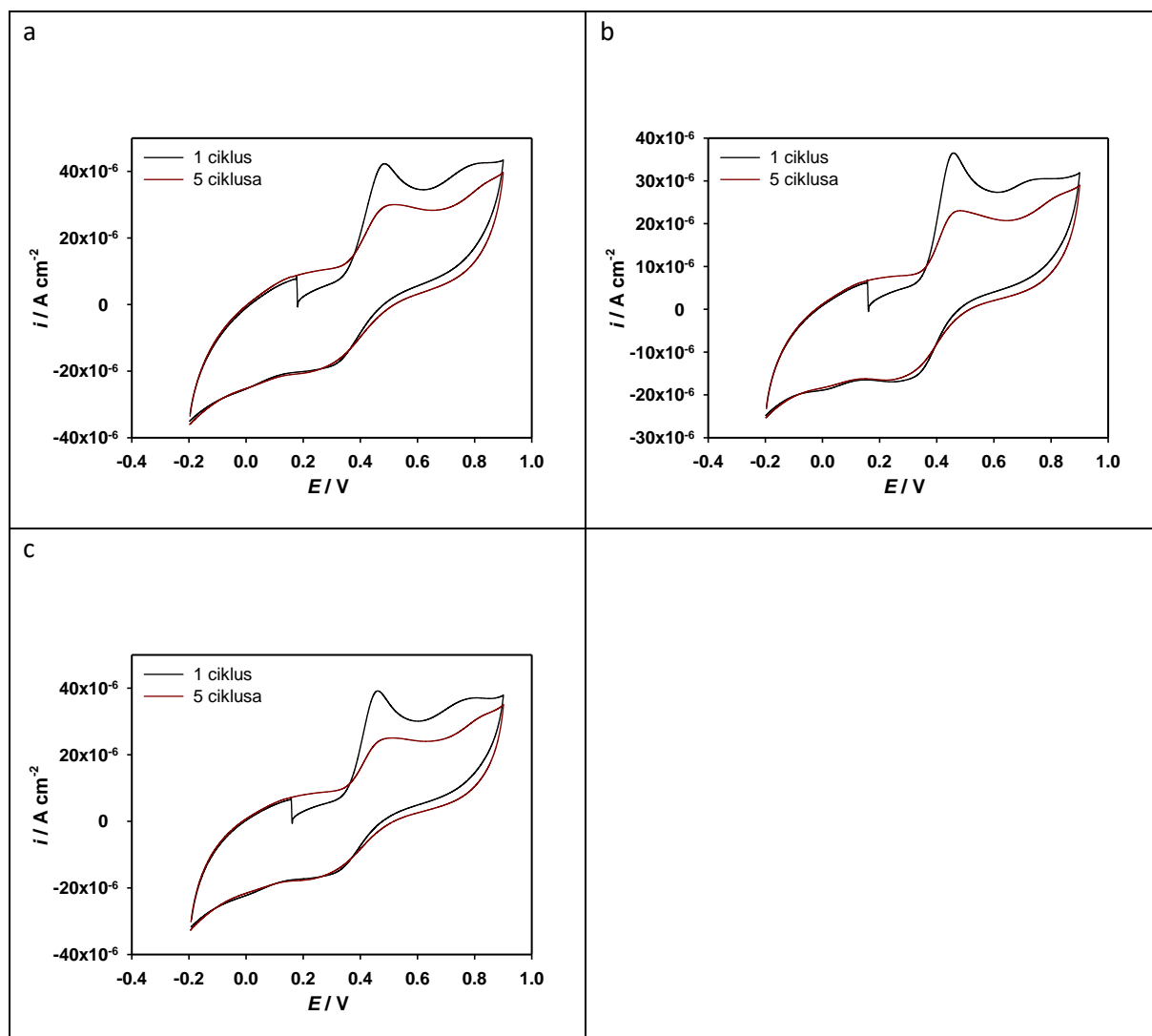


### 3.7.2. Gr



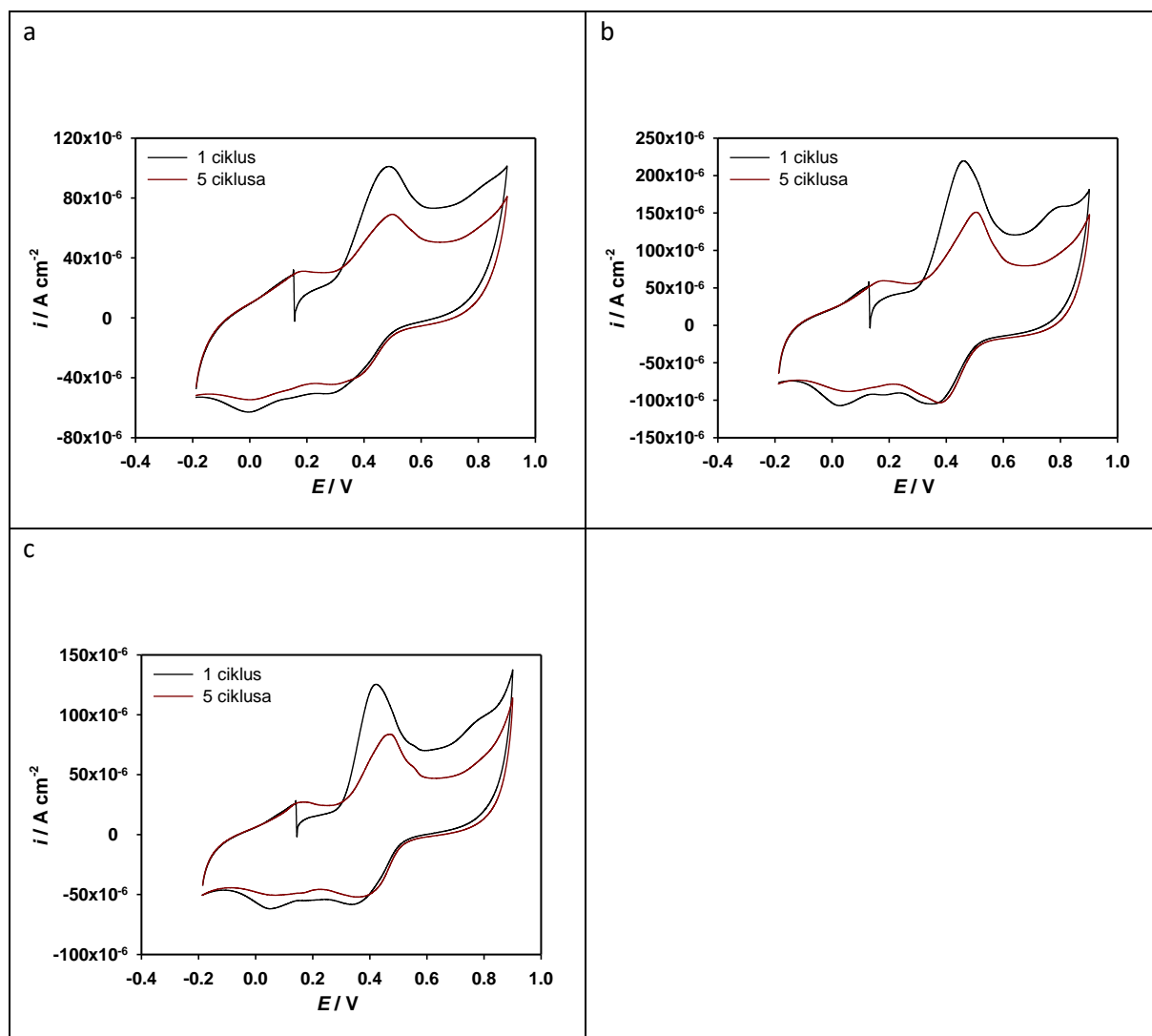
**Slika 37.** Ciklički voltamogrami snimljeni, pri različitim brojem ciklusa, na elektrodi od grafena (Gr) pri konc. kvercetina od  $1 \times 10^{-4}$  M u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer pH 3,6.

### 3.7.3. EoGCE



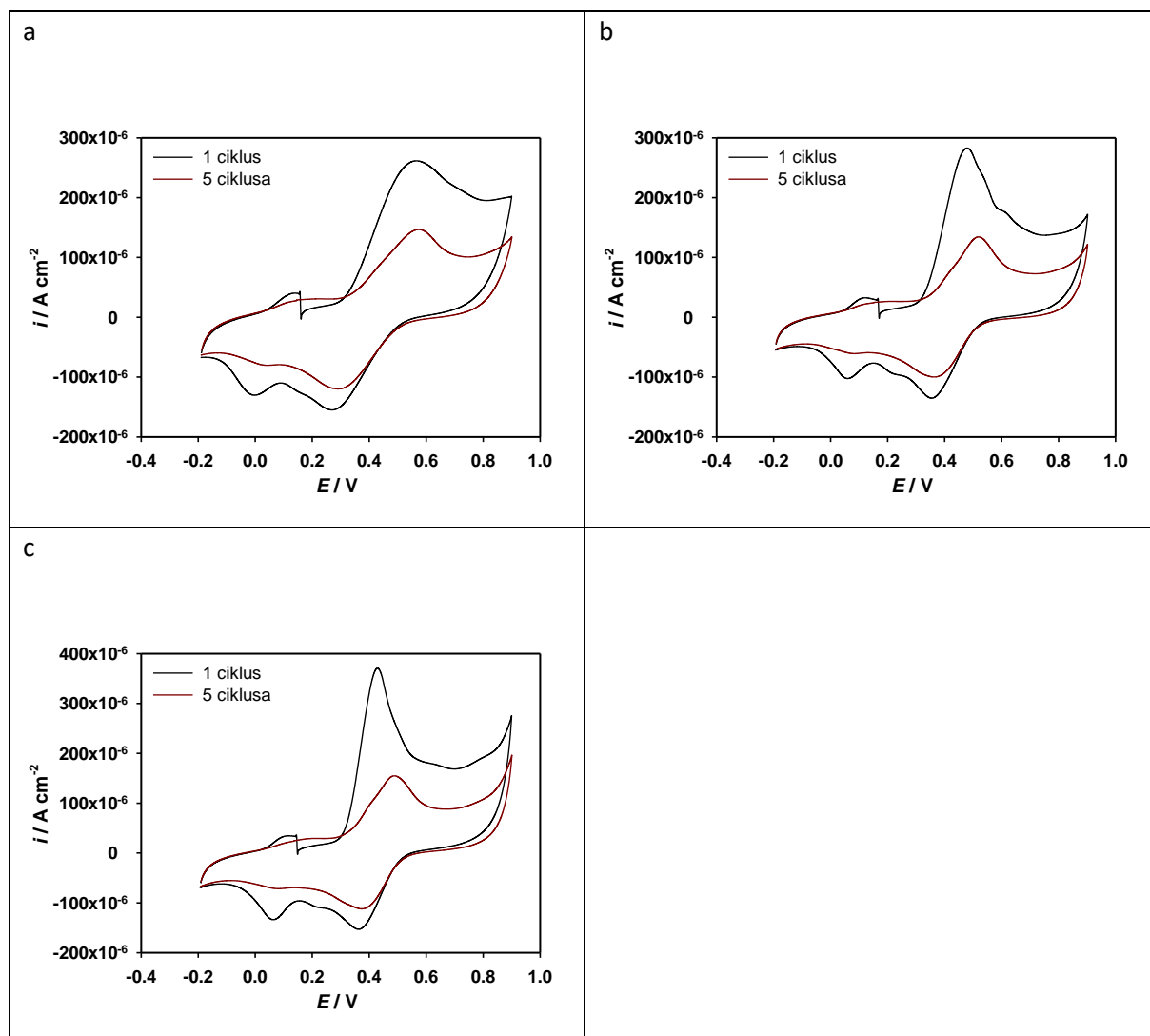
**Slika 38.** Ciklički voltamogrami snimljeni, pri različitem brojem ciklusa, na elektrodi EoGCE pri konc. kvercetina od  $1 \times 10^{-4}$  M u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer pH 3,6.

### 3.7.4. ErGO



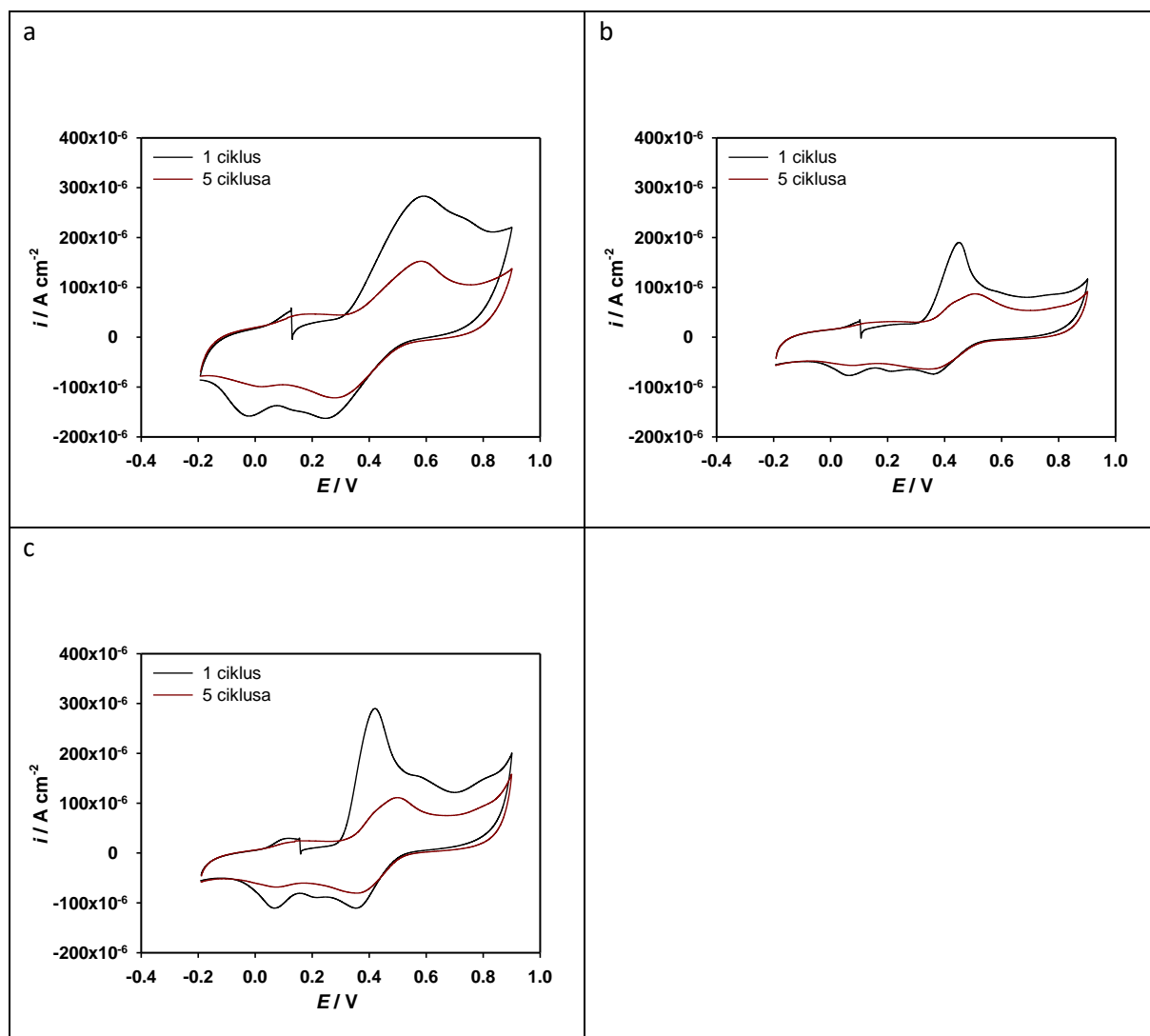
**Slika 39.** Ciklički voltamogrami snimljeni, pri različitem brojem ciklusa, na elektrodi od ErGO pri konc. kvercetina od  $1 \times 10^{-4}$  M u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer pH 3,6.

### 3.7.5. SWCNT



**Slika 40.** Ciklički voltamogrami snimljeni, pri različitim brojem ciklusa, na elektrodi SWCNT pri konc. kvercetina od  $1 \times 10^{-4}$  M u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer pH 3,6.

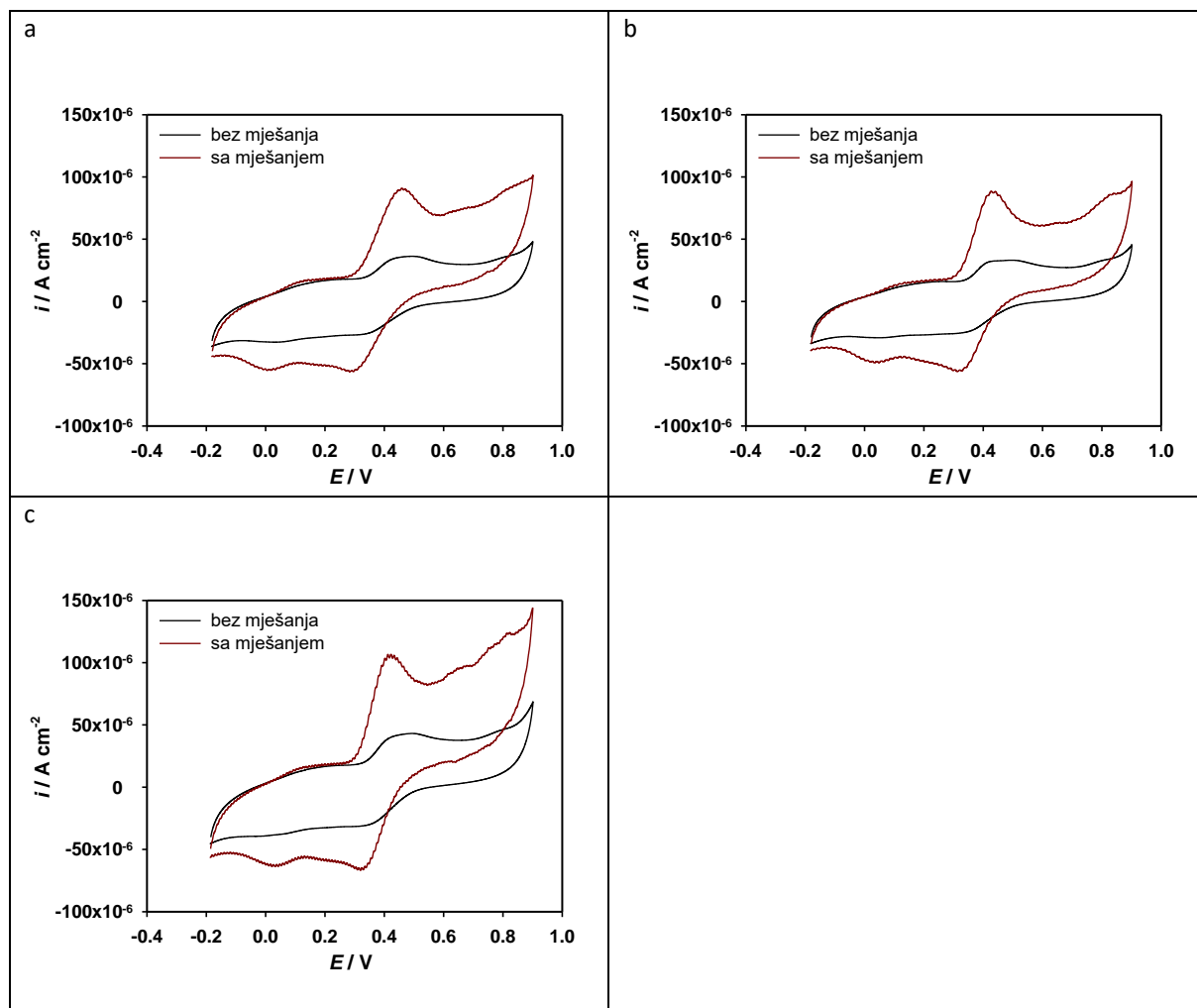
### 3.7.6. MWCNT



**Slika 41.** Ciklički voltamogrami snimljeni, pri različitem brojem ciklusa, na elektrodi MWCNT pri konc. kvercetina od  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer pH 3,6.

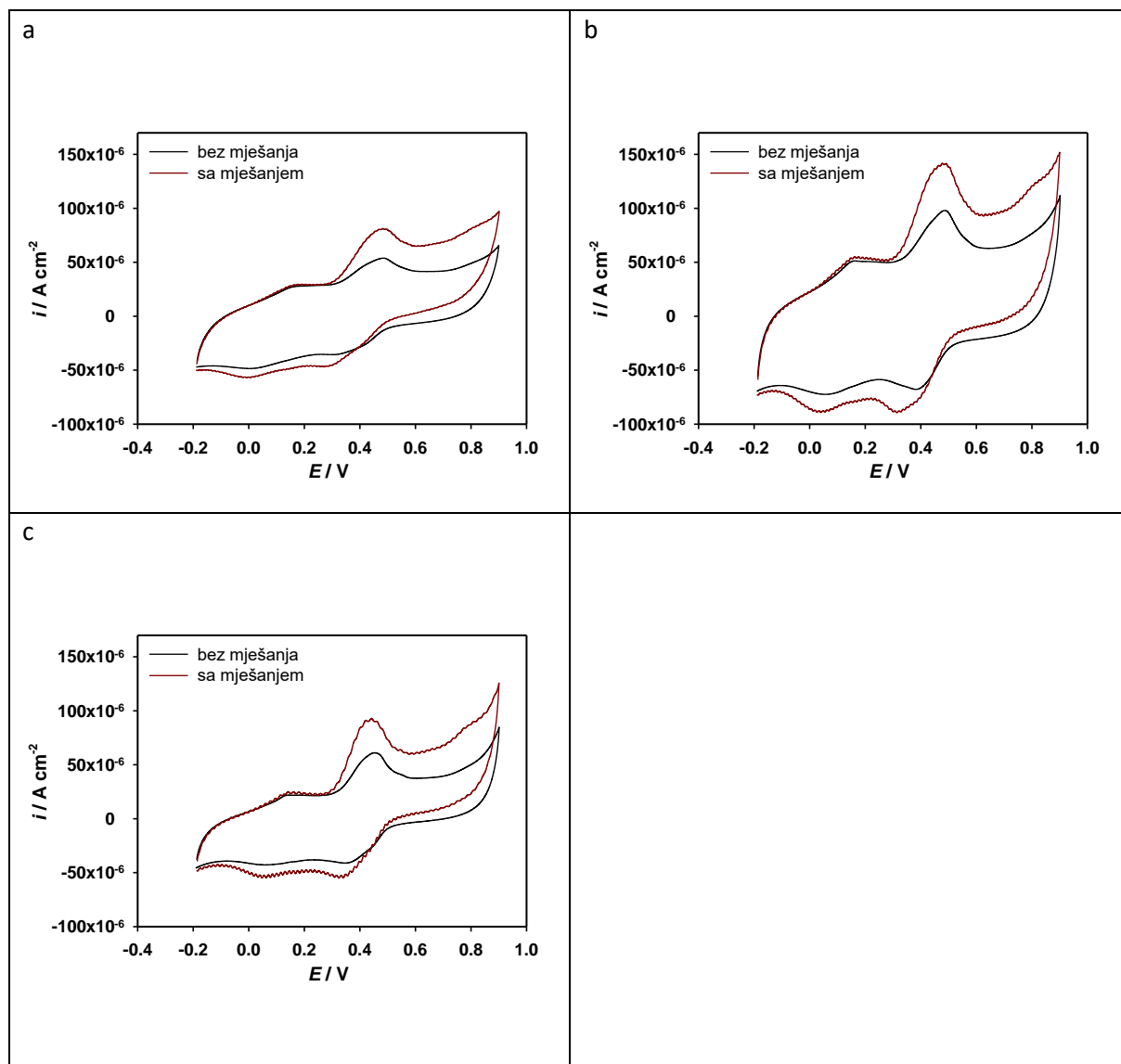
### 3.8. Ciklički voltamogrami snimljeni bez i uz prisilnu konvekciju

### 3.8.1. Gr



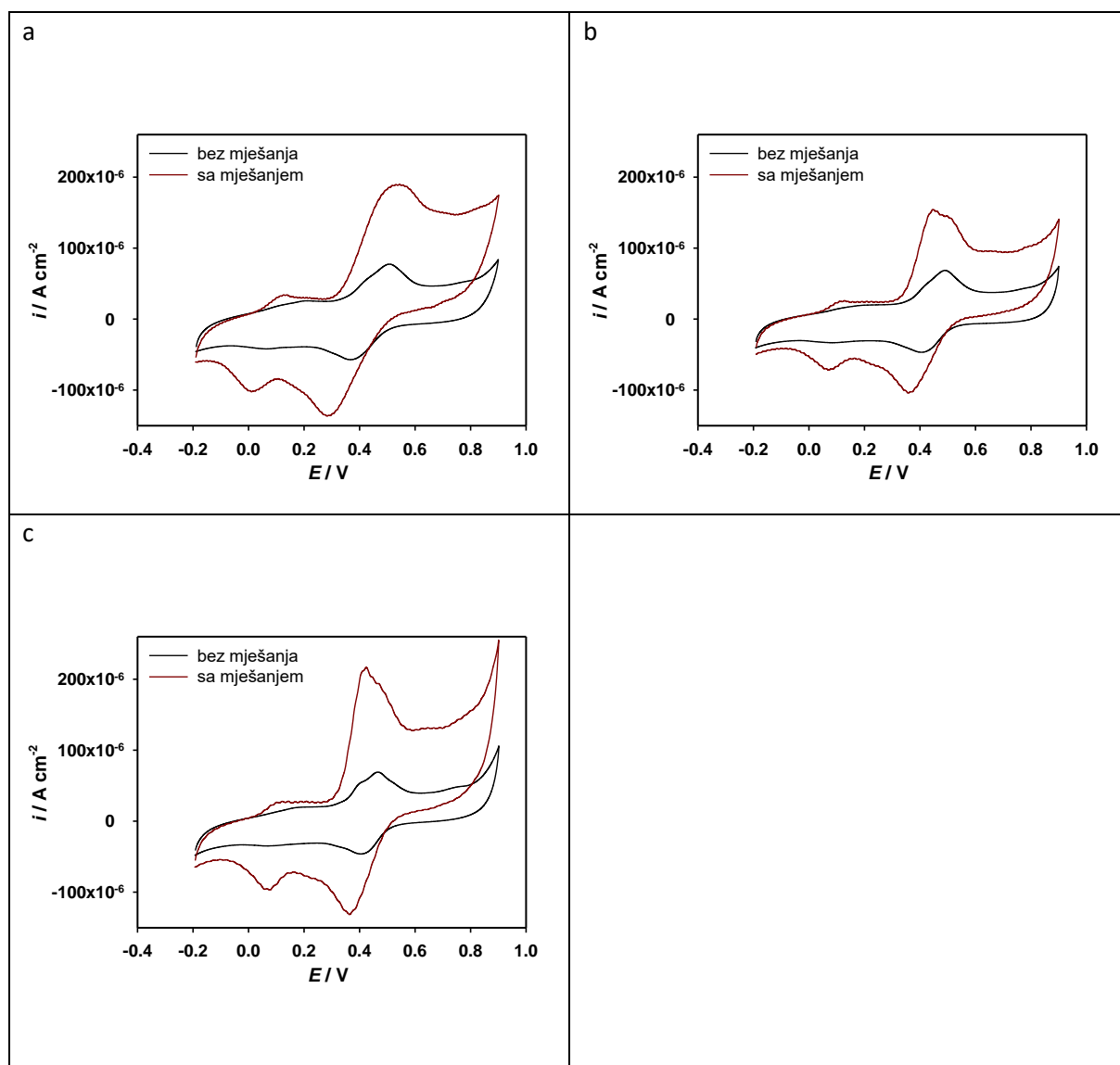
**Slika 42.** Ciklički voltamogrami snimljeni bez i uz prisilnu konvekciju, na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj sa Gr, pri konc. kvercetina od  $5 \times 10^{-5}$  M u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer, pH 3,6.

### 3.8.2. ErGO



**Slika 43.** Ciklički voltamogrami snimljeni bez i uz prisilnu konvekciju, na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj sa ErGO, pri konc. kvercetina od  $5 \times 10^{-5}$  M u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer, pH 3,6.

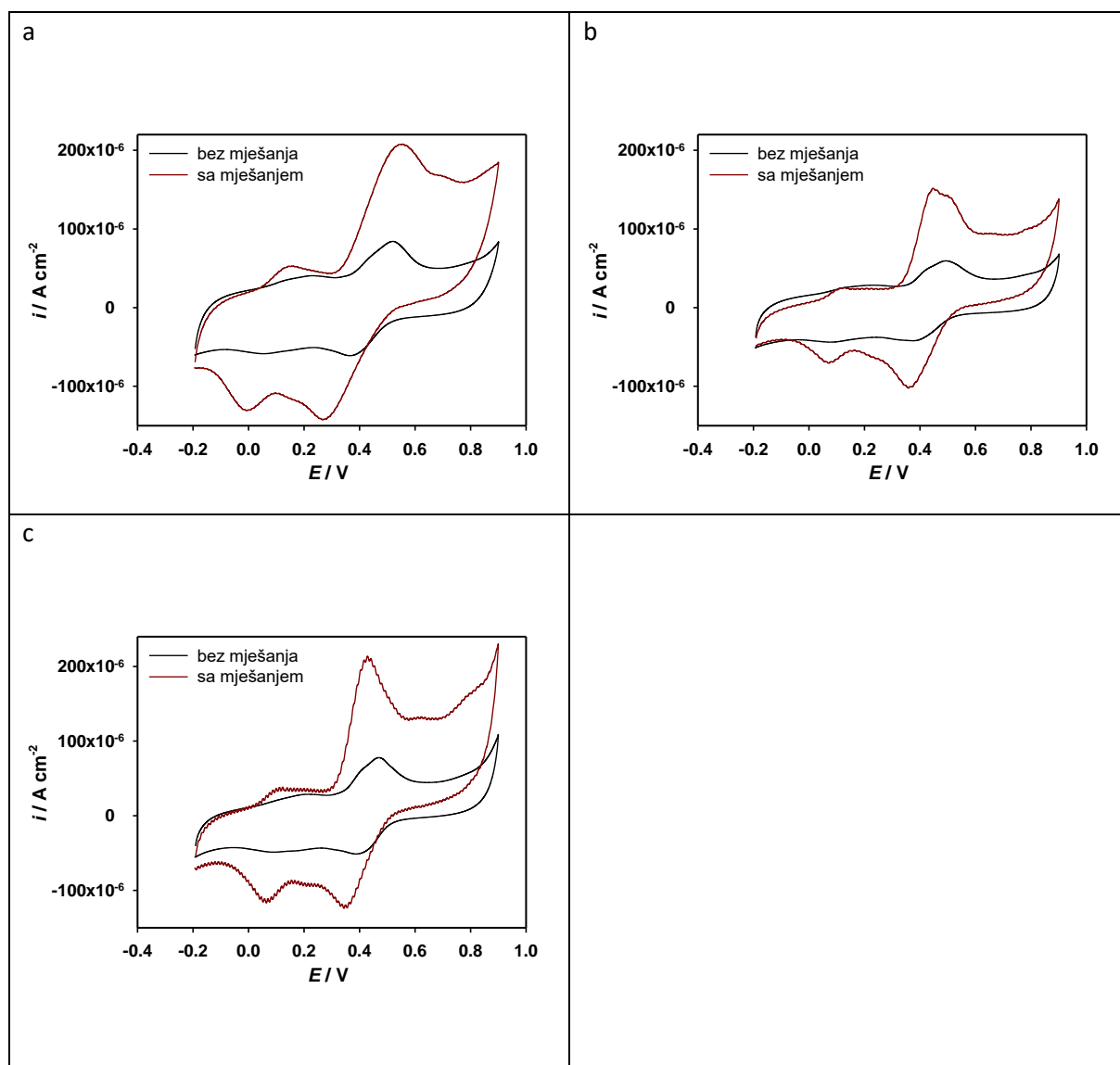
### 3.8.3. SWCNT



**Slika 44.** Ciklički voltamogrami snimljeni bez i uz prisilnu konvekciju, na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj sa SWCNT, pri konc. kvercetina od  $5 \times 10^{-5}$  M u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer, pH 3,6.



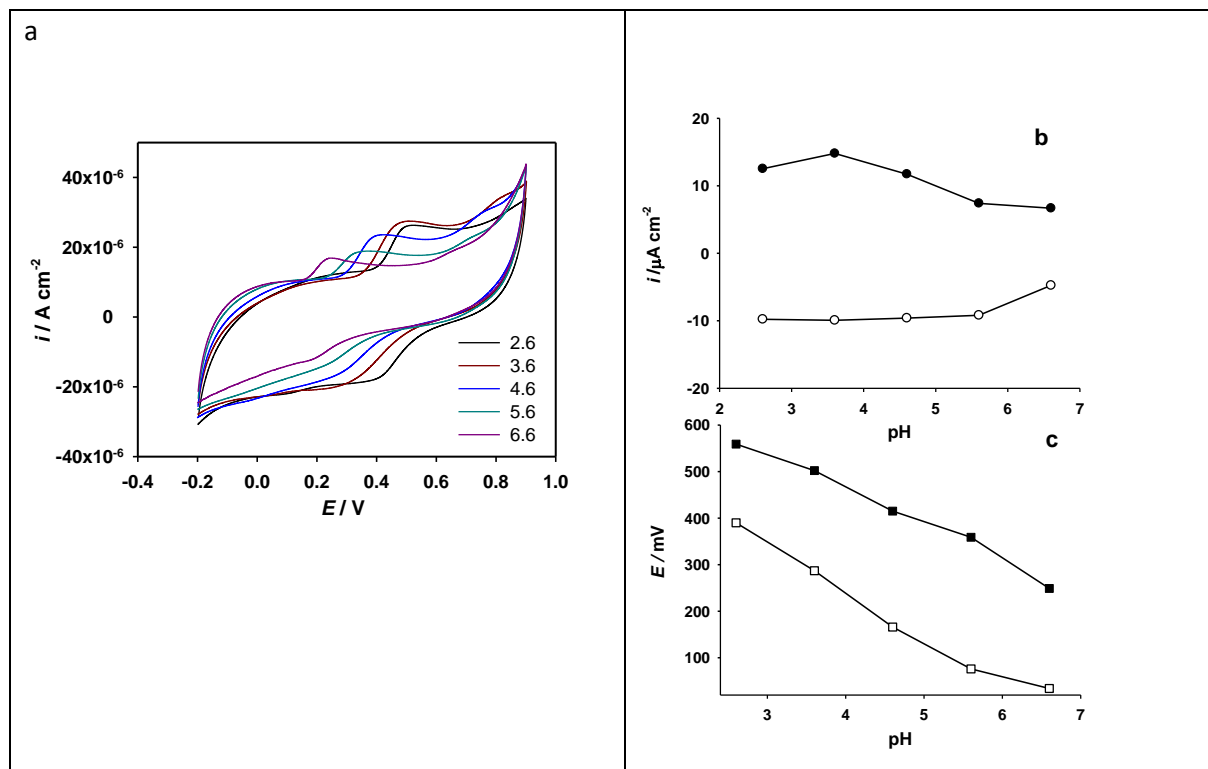
### 3.8.4. MWCNT



**Slika 45.** Ciklički voltamogrami snimljeni bez i uz prisilnu konvekciju, na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj sa MWCNT, pri konc. kvercetina od  $5 \times 10^{-5}$  M u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) Britton-Robinson pufer, pH 3,6.

### 3.9. Ovisnost elektrokemijskog ponašanja elektroda u prisutnosti kvercetina u ovisnosti o pH

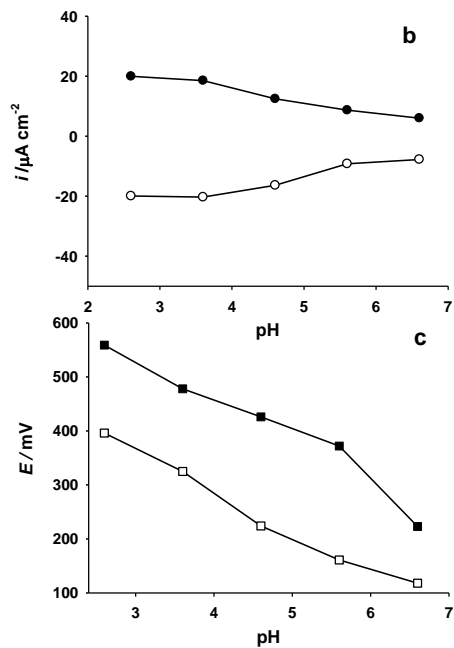
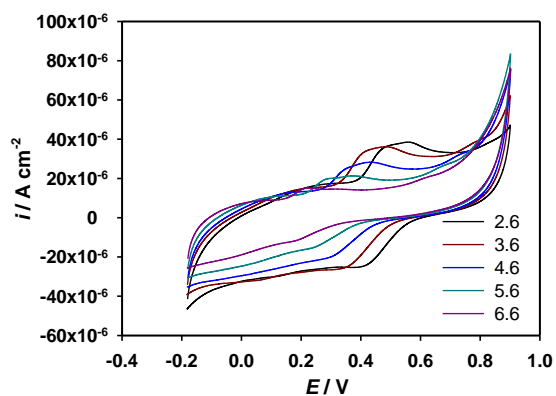
#### 3.9.1. GCE



**Slika 46.** (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi GCE, u Britton-Robinson puferu pri različitim pH vrijednostima. Brzina posmika  $50\text{ mV s}^{-1}$ . Koncentracija kvercetina od  $5.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ . (b) Ovisnost visine strujnog pika o pH; (c) Ovisnost potencijala strujnog pika o pH.

### 3.9.2. Gr

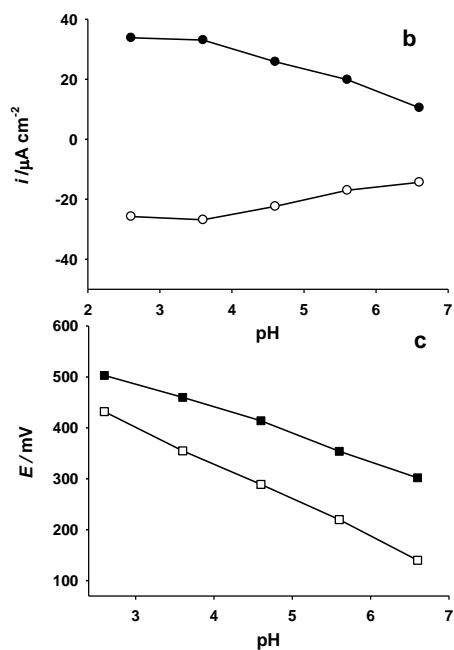
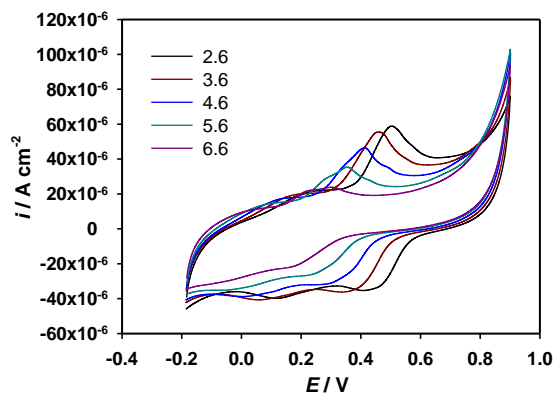
a



**Slika 47.** (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi Gr, u Britton-Robinson puferu pri različitim pH vrijednostima. Brzina posmika  $50\text{ mV s}^{-1}$ . Koncentracija kvercetina od  $5.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ . (b) Ovisnost visine strujnog pika o pH; (c) Ovisnost potencijala strujnog pika o pH.

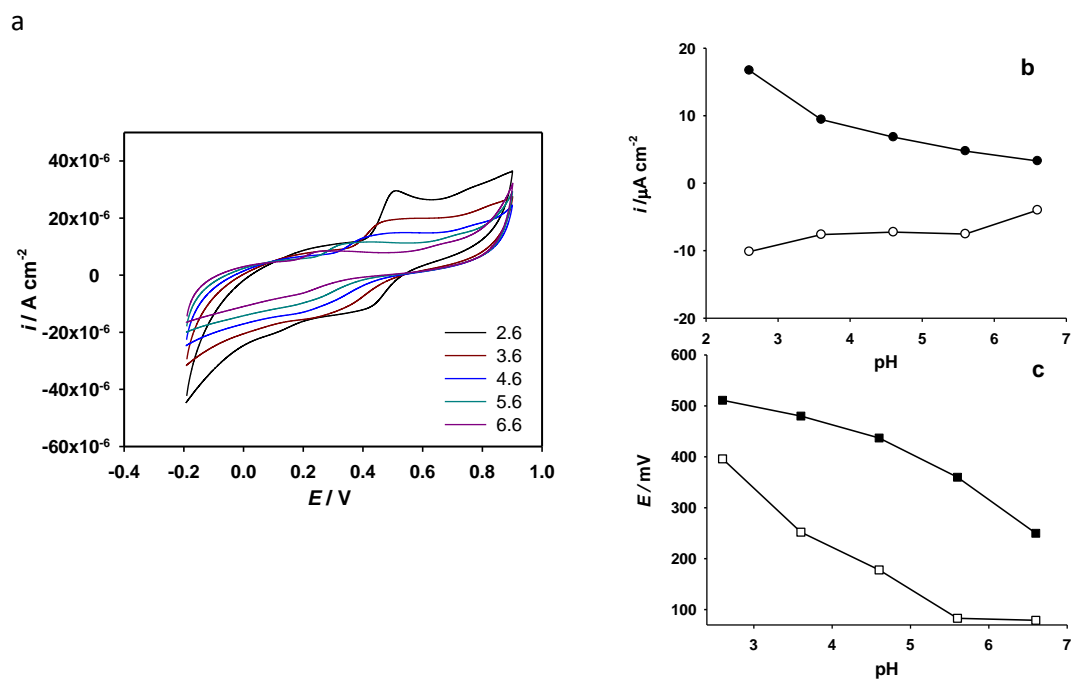
### 3.9.3. ErGO

a



**Slika 48.** (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi ErGO, u Britton-Robinson puferu pri različitim pH vrijednostima. Brzina posmika  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Koncentracija kvercetina od  $5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ . (b) Ovisnost visine strujnog pika o pH; (c) Ovisnost potencijala strujnog pika o pH.

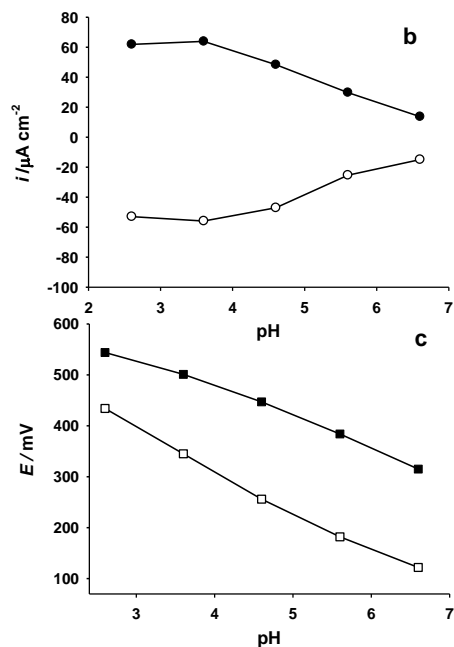
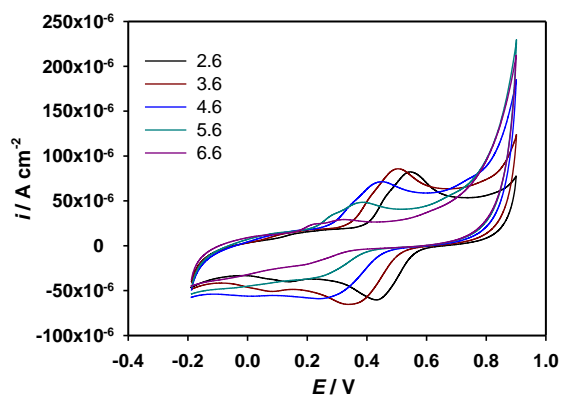
### 3.9.4. EoGCE



**Slika 49.** (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi EoGCE, u Britton-Robinson puferu pri različitim pH vrijednostima. Brzina posmika  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Koncentracija kvercetina od  $5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ . (b) Ovisnost visine strujnog pika o pH; (c) Ovisnost potencijala strujnog pika o pH.

### 3.9.5. SWCNT

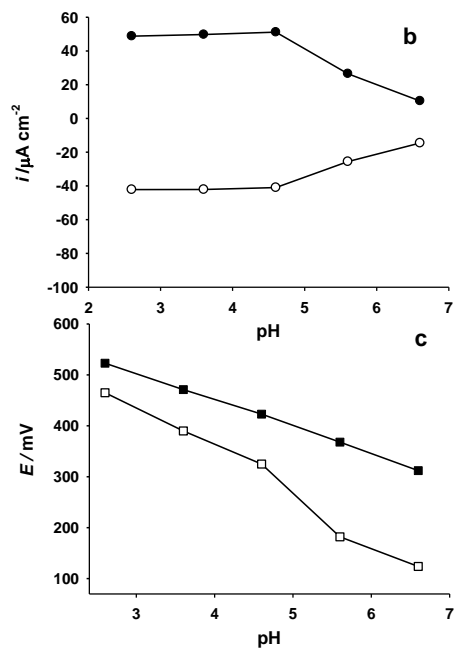
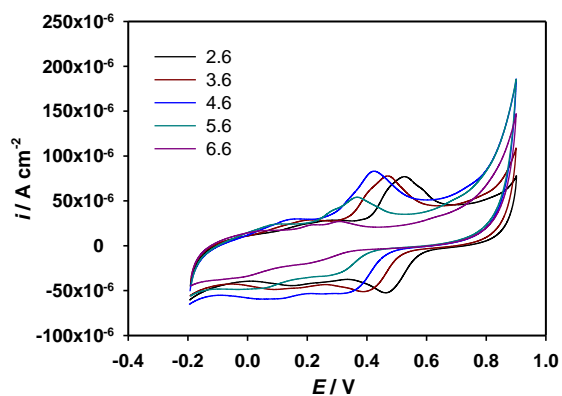
a



**Slika 50.** (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi SWCNT, u Britton-Robinson puferu pri različitim pH vrijednostima. Brzina posmika  $50\text{ mV s}^{-1}$ . Koncentracija kvercetina od  $5.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ . (b) Ovisnost visine strujnog pika o pH; (c) Ovisnost potencijala strujnog pika o pH.

### 3.9.6. MWCNT

a



**Slika 51.** (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi MWCNT, u Britton-Robinson puferu pri različitim pH vrijednostima. Brzina posmika  $50\text{ mV s}^{-1}$ . Koncentracija kvercetina od  $5.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ . (b) Ovisnost visine strujnog pika o pH; (c) Ovisnost potencijala strujnog pika o pH.

## **4. RASPRAVA**



#### 4.1. Ciklički voltamogrami snimljeni u ovisnosti struje o koncentraciji kvercetina

Na slikama 18-23, prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni na različitim elektrodama, u različitim puferima te pri različitoj koncentraciji kvercetina. Grafička analiza predstavljenih cikličkih voltamograma je prikazana na slikama 18d-23d, dok su numeričke vrijednosti koje proizlaze iz navedene analize date u Tablici 3.

**Tablica 3.** Numeričke vrijednosti iz cikličkih voltamograma.

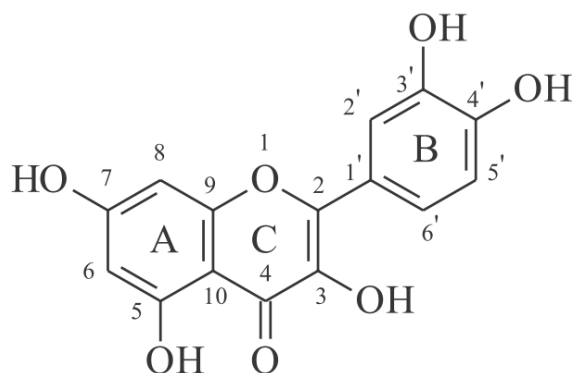
		Linearno područje $\mu\text{M}$	pufer	Osjetljivost $\mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{M}$	r
GCE		-	svi	-	-
Gr	A	5-100	Ac	0,28	0,995
			MW	0,28	0,995
			B-R	0,32	0,997
	K		Ac	-0,25	0,989
			MW	-0,25	0,998
			B-R	-0,25	0,999
ErGO	A		Ac	0,32	0,989
			MW	0,92	0,900
			B-R	0,37	0,989
	K	Ac	-0,18	0,997	
		MW	-0,19	0,985	
		B-R	-0,42	0,973	
EoGCE	A	Ac	0,12	0,940	
		MW	0,11	0,980	
		B-R	0,11	0,980	
	K	Ac	-0,07	0,933	

			MW	-0,09	0,977
			B-R	-0,05	0,980
SWCNT	A		Ac	1,03	0,996
			MW	1,03	0,996
			B-R	1,21	0,983
	K		Ac	-0,93	0,994
			MW	-0,71	0,989
			B-R	-0,93	0,994
MWCNT	A		Ac	1,01	0,991
			MW	0,52	0,996
			B-R	0,81	0,996
	K		Ac	-0,81	0,993
			MW	-0,91	0,943
			B-R	-0,65	0,993

Kod svih elektroda je vidljivo povećanje strujnih pikova (anodnih i katodnih) s povećanjem koncentracije kvercetina. Ovo povećanje je linearno za sve elektrode osim za GCE elektrodu i u području koncentracija od 5-100  $\mu\text{M}$ . Za koncentracije veće od 100  $\mu\text{M}$  dolazi do odstupanja od linearnosti strujnih pikova s koncentracijom i to ponajviše zbog kemijskih osobina kvercetina<sup>[87]</sup>, poput utjecaja kisika, pH vrijednosti, temperature i sl. te sklonosti produkata elektrokemijske reakcije kvercetina ka adsorpciji na elektrodne površine<sup>[88]</sup>. Iako su se mjerenja vršila uz stalno propuhivanje s dušikom, primijećeno je žuto zamućenje otopine pri konc. kvercetina od 100  $\mu\text{M}$  dok su vršena mjerenja sa različitom brzinom posmika. Ova pojava je dodatno istražena na način da se otopina kvercetina iste koncentracije ostavila, uz stalno propuhivanje s dušikom, određeno vrijeme na sobnoj temperaturi. Pojava zamućenja se primijetila nakon 2-3 minute. Zanimljivo je da se ovo zamućenje ne javlja za pH vrijednosti veće od 4,6. Nadalje, u svrhu povećanja linearnosti u ovisnosti s koncentracijom rađena su mjerenja bez utjecaja posmika na koncentraciju kvercetina od 100  $\mu\text{M}$ . Ova mjerenja su pokazala da ciklički voltamogrami, kroz 5 ciklusa, nisu reproducibilni. Ovo sugerira

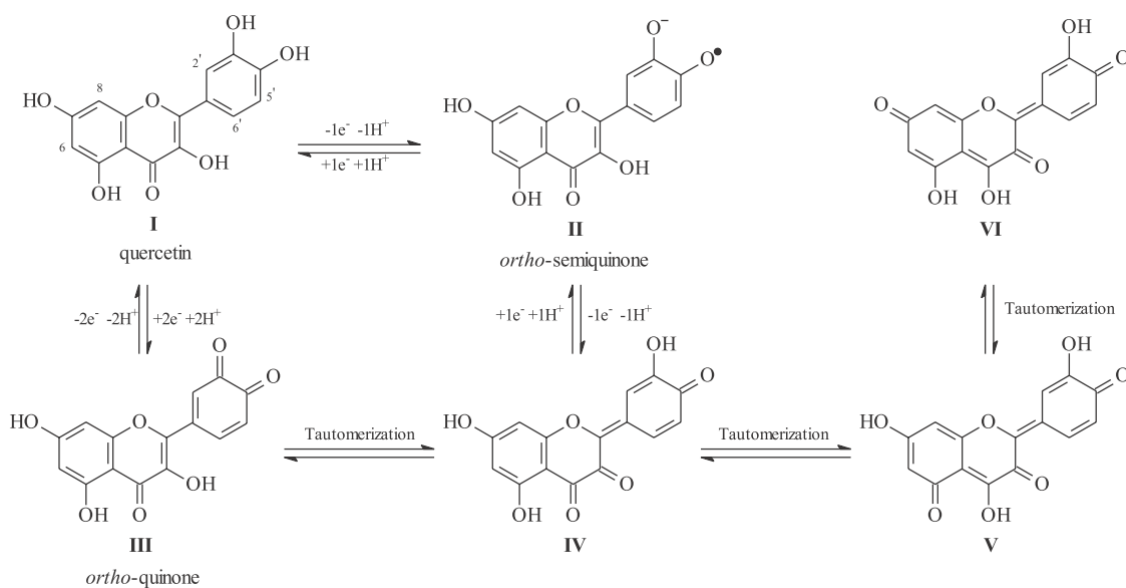
kontinuiranost procesa raspada (ili polimerizacije, aglomeracije u koloide, itd.) kvercetina, što onemogućava njegovu stabilnu koncentraciju i kontinuirano motrenje u ovisnosti o koncentraciji elektrokemijskim metodama.

Kvercetin ima nekoliko elektrokemijskih aktivnih OH skupina, a koje su smještene na različitim aromatskim prstenima (**Slika 52.**)



**Slika 52.** Strukturni prikaz kvercetina

Hidroksilne skupine na B prstenu su elektrokemijski najaktivnije (elektron donorske-pokazuju reducirajuće (antioksidacijsko) djelovanje) te stabiliziraju aktivne intermedijere. Hidroksidne skupina na A i C aromatskom prstenu su aktivne ali pod elektron donorskim efektom hidroksilnih skupina na B prstenu. Na kraju se mora spomenuti da i hidroksilna skupina na C aromatskom prstenu može dati doprinos u stabilizaciji intermedijera kroz stvaranje međumolekulskih veza s kisikovim atomom kateholne skupine na C aromatskom prstenu. Mnogo je radova koji se osvrću na mehanizam elektrokemijskih reakcija kvercetina no svi se slažu da se radi o slijednom (kaskadnom) mehanizmu, prema rastu anodnih potencijala, oksidacije hidroksilnih skupina na prstenu B→A→C. [92, 93, 94, 95, 96, 97, 98]



**Slika 53.** Reakcije formiranja kinonskih vrsta za kvercetin

Na nemođificiranim elektrodama GCE i EoGCE (u svim puferima) se u anodnoj grani cikličkih voltamograma s povećanjem koncentracije kvercetina definira strujni pik na oko 400 mV prema 3 M Ag/AgCl referentnoj elektrodi, što se prema proučenoj literaturi pripisuje elektrodonorskom afinitetu hidroksilnih skupina na pozicijama 3`i 5` B prstenu. Budući se oksidacija ovih skupina odvija simultano, radi se o dvoelektronskom procesu. Ovaj proces je reverzibilnog karaktera jer u katodnoj grani cikličkog voltamograma dolazi do elektrokemijske redukcije kateholnih skupina, nastalih elektrokemijskom oksidacijom, oko 300 mV. Nadalje, pri anodnijim potencijalima (oko 700 mV) javlja se i blagi porast struje (poznato kao "rame"). Budući su hidroksilne skupine na A ugljikovom prstenu aktivne uz uvjet elektrodonorskog efekta skupina na B prstenu, to se ovo "rame" pripisuje ireverzibilnoj elektroaktivnosti 5 i 7 hidroksilnih skupina na A prstenu.

Ono što je još zamjetno je da potencijali anodnih strujnih vrhova (za elektrode GCE i EoGCE) ne pokazuju značajan odmak ka anodnim potencijalima kao što je to zamijećeno kod kafeinske kiseline<sup>[99]</sup> i katehina<sup>[100]</sup>. Ova pojava se može (i hoće) sagledati kroz završnu analizu elektrokemijskog ponašanja svih polifenola (i flavanoida) studiranih u ovom ispitivanju (galna kiselina, kafeinska kiselina, katehin, kvercetin).

Na kraju, krivulje ovisnosti vrha strujnih pikova o konc. kvercetina ukazuju slabo izraženu linearnost, te je uočena i relativno mala osjetljivost (prema modificiranim elektrodama) (**Tablica 3.**) kada su mjerenja vršena sa ovim elektrodama.

Elektrode modificirane s ugljikovim nanomaterijalima pokazuju slično ponašanje poput nemodificiranih elektroda ali uz znatno veću osjetljivost u ovisnosti o konc. kvercetina, u linearnom mjernom području (od 5-100  $\mu\text{M}$ ). Nešto manja osjetljivost je primijećena kod elektrode modificirane s Gr.

Ono što je još karakteristično za ove elektrode je i nešto veća stabilnost kvercetina pri konc. od  $5 \times 10^{-4}$  M kada su mjerenja rađena u otopini modela vina (Slike 18b-23b). Ovo "manje odstupanje" od linearnosti se može pripisati većoj stabilnosti kvercetina u alkoholnim otopinama. Kao i u obavljenim ispitivanjima na drugim polifenolima<sup>[99, 100, 101]</sup> znatno veća osjetljivost je uočena u otopini modela vina, kada su mjerenja vršena na ErGO elektrodi.

Pomak anodnih potencijala je primjetniji kod elektroda modificiranim s nanomaterijalima sa prisutnim okso skupinama (ErGO, SWCNT, MWCNT) i to u acetatnom puferu i otopini modela vina. Efekt je slabije izražen u Britton-Robinson puferu. Ova pojava je primijećena i kod drugih polifenola (galne kiseline i kafeinske kiseline; flavanoida: katehina)<sup>[99, 100, 101]</sup> te se pristup njenom objašnjenju temeljio na tkz. "Frumkinovom" efektu. Pojava je zamjetna i za katodne strujne pikove. Zanimljivo je da je ovaj efekt, u slučaju kvercetina, najmanje izražen za elektrodu Gr (nema okso skupina) i to bez obzira na mjerni pufer. Slično ponašanje je uočeno i za druge ispitivane polifenole u cijelokupnoj studiji uz neke iznimke (npr. kafeinska kiselina u acetatnom puferu). Na osnovu svega zabilježenog, može se zaključiti da je pomak potencijala strujnih vrhova ovisan kako o ugljikovom nanomaterijalu (u kontekstu okso skupina), tako i o mjernom puferu.

"Rame", pripisano ireverzibilnoj elektroaktivnosti 5 i 7 hidroksilnih skupina na A prstenu, se može uočiti i kod modificiranih elektroda. No, njegova prominentnost je ovisna kako o koncentraciji kvercetina, tako i o upotrijebljenom ugljikovom nanomaterijalu za modificiranje elektrode od staklastog ugljika. Tako za elektrodu modificiranu s Gr, on je vidljiv za sve mjerne koncentracije (na oko 780-800 mV) i u svim puferima i to bez znatnijeg pomaka potencijala strujnog vrha. Kod elektrode ErGO je primjetan (manje u odnosu na elektrodu Gr) u otopini modela vina i Britton-Robinson puferu pri svim mjernim konc. kvercetina, dok je u acetatnom puferu najmanje primjetan. Elektrode temeljene na modifikaciji s ugljikovim nanocijevčicama uglavnom imaju izraženo ovo "rame", no ono je ovisno o koncentraciji, odnosno o pomaku potencijala anodnih strujnih pikova. Tako za one elektrode i one pufere u kojima je prominentan pomak potencijala strujnog pika, ova pojava je izvan područja mjernih potencijala cikličkih voltamograma (vidi mjerenja sa ErGO, SWCNT, MWCNT u acetatnom puferu-slike 20a, 22a, 23a).

Kod ovih elektroda se može primijetiti i pojava "ramena" na 200 mV, a koja je uočljivija pri konc. kvercetina višim od  $1 \times 10^{-5}$  M i to kod elektroda ErGO, SWCNT, MWCNT. Ova pojava se može povezati s kontrolnim mehanizmom elektrokemijske oksidacije (vjerojatno hidroksilnih skupina B ugljikovog prstena), odnosno procesima difuzije/adsorpcije na elektrodama modificiranim s ugljikovim nanomaterijalima. Ova pojava će biti rasvijetljena u raspravi koja će se temeljiti na cikličkim voltamogramima snimljenim pri različitim brojem ciklusa, uz prisilnu konvekciju i bez nje te pri različitim brzinama posmika.

Za sada se može govoriti o tome da je ovaj anodni pik ("rame") praćen s pojavom katodnog pika oko 0 V, što sugerira određeni reverzibilni karakter procesa. Katodni pikovi, već prethodno pripisani redukcijskim procesima vezanim za anodne pikove na 400-500 mV, primjećuju se na oko 300-350 mV. Također se uočava da su vrijednosti katodnih strujnih pikova sa svojim vrijednostima puno bliži anodnim za elektrode modificirane na ugljikovim nanočesticama (SWCNT, MWCNT) te da su puno bolje definirani kod elektroda modificiranim s ugljikovim nanocijevčicama i ErGO elektrodi u otopini modela vina, kao i u Britton-Robinson puferu. Ova pojava će se objasniti kinetičkim ograničenjima elektrokemijskih reakcija u različitim puferima i na različitim elektrodama u dijelu koji se bavi samim tumačenjem mehanizma na osnovi mjerenja brzine elektrokemijske reakcije (ovisnost o brzini posmika), utjecaju prisilne konvekcije (ovisnost osiromašenja difuznog sloja) te ovisnost o vremenu ciklizacije (ovisnost o broju ciklusa).

## **4.2. Ciklički voltamogrami snimljeni u ovisnosti brzine posmika**

U svrhu razlučivanja kontrolnog mehanizma elektrokemijskog ponašanja kvercetina na različitim elektrodama, vršena su mjerenja utjecaja brzine posmika pri konst. konc. kvercetina, a snimljeni voltamogrami te prikazi ovisnosti strujnih vrhova o brzini posmika i njegovom korjenu su prikazani na slikama 24-29.

Na svim snimljenim cikličkim voltamogramima (čak i za nemodificirane GCE i EoGCE) evidentan je porast osnovnih struja s povećanjem brzine posmika. Ova pojava je uočena i kod drugih polifenola (katehina i galne kiseline), dok za kafeinsku kiselinu<sup>[99]</sup> ovaj efekt je najmanji. Budući su kod katehina (miješani mehanizam)<sup>[100]</sup> i galne kiseline (adsorpcijski mehanizam)<sup>[101]</sup> uočene istovjetne pojave, a koje su posljedica adsorpcije samih polifenola ili produkata njihove oksidacije, to se i ovom slučaju ova pojava može pripisati samoj adsorpciji.

Ovu pojavu je najbolje objasniti kroz cikličke voltamograme snimljene na nemodificiranim elektrodama (GCE i EoGCE), budući one imaju najmanji potencijal adsorpcije vrsta (najmanje su porozne). Prema tome, razlog povećanja osnovnih struja s brzinom posmika, leži u činjenici da se molekula kvercetina sastoji od aromatskih prstena (flavanoid), a koji bi mogli (ili imaju) elektrokemijski kapacitivni potencijal. Ova pojava uočljiva i kod katehina (isto flavanoid). Za usporedbu, na istim elektrodama u slučaju galne kiseline (pokazuje adsorpcijska svojstva na elektrodama modificiranim s ugljikovim nanomaterijalima) efekt povećanja osnovnih struja je zanemariv.

Ovisnost strujnih pikova o brzini posmika za sve elektrode je linearan s brzinom posmika (slike 24d;e-29d,e), što upućuje na mehanizam kontroliran adsorpcijom. Osim za elektrodu ErGO, ne zamjećuje se veća razlika u ovoj ovisnosti o vrsti pufera. Kao što je zamijećeno i za ostale ispitivane polifenole u ovoj opsežnoj studiji, na ErGO elektrodi se ističe odziv u otopini modela vina.

Kako je i prethodno spomenuto, važna pojava o kojoj se mora voditi računa pri mjerenjima koja iziskuju dulje vrijeme je i stabilnost kvercetina. Iako je mjerna otopina propuhivana s dušikom, stabilnost kvercetina nije u potpunosti postignuta. Kako su se na mjerenja u ovisnosti o posmiku, nastavljala mjerenja u ovisnosti o koncentraciji, efekt histereze zbog vremena utrošenog na ispitivanje utjecaja brzine posmika je ispitivan ponovnim mjerenjem otopine kvercetina koncentracije  $1 \times 10^{-5}$  M. Rezultati ovh mjerenja prikazani su na slikama 30-35. Za sve elektrode modificirane ugljikovim nanomaterijalima se uočava najmanja promjena u cikličkom voltamogramu, kada su mjerenje vršena u otopini modela vina. Mogući uzrok stabilnosti se može tražiti u većoj stabilnosti kvercetina u alkoholnim otopinama. No za elektrode GCE i EoGCE (slike 30b i 33b) ovo nije slučaj. Pogotovu je to naglašeno kod GCE elektrode. Ovo upućuje na dodatni efekt, a to je poroznost sloja. Prema tome elektrode koje su po svojoj strukturi porozne u sloju, u otopini modela vina pokazuju manju histerezu s vremenom. Ovo sugerira da se radi o stabilnosti kvercetina zarobljenog unutar poroznog sloja u otopinama modela vina. Također, kod elektrode ErGO je uočena najmanja histereza za sve mjerne puferne. Ovaj efekt se povezuje sa samom fizičkom strukturom ErGO (kompaktnošću sloja, većom homogenošću i dr.) u odnosu na druge vrste modifikacije. No, potrebna su dodatna istraživanja za potpuno rasvjetljavanje ovog fenomena.

### 4.3. Ciklički voltamogrami snimljeni u ovisnosti o broju ciklusa i prisilnoj konvekciji

Ciklički voltamogrami snimljeni u ovisnosti o broju ciklusa, predstavljeni na slikama 36-41, otkrivaju zanimljivo ponašanje kvercetina na ispitivanim elektrodama. Tako za elektrode bez modifikacije s ugljikovim nanomaterijlima (GCE i EoGCE; Slike 36 i 39) nema znatnije razlike u katodnoj grani CV-a s brojem ciklusa, dok se razlika primjećuje u anodnoj grani i to smanjivanjem strujnog pika s povećanjem broja ciklusa. Objasnjenju ovog ponašanja se može pristupiti s dva aspekta:

- a) uz pretpostavku polu-beskonačne (eng. "semi-infinite") difuzije koncentracijski profil vrsta koje se reduciraju je stalan. Ovo bi značilo stalnu produkciju vrsta koje se reduciraju pri površini elektrode. Budući kako anodna grana cikličkog voltamograma ne potvrđuje takvu pojavu (struje bivaju manje s brojem ciklusa), tada se tumačenje mora naći na drugom mjestu.
- b) ponašanje u katodnoj grani s brojem ciklusa se može protumačiti pseudokapacitivnim ponašanjem adsorbranih reaktanata i produkata elektrokemijske reakcije. Ovo ponašanje je vjerojatnije, ukoliko se promatra u kontekstu ovisnosti o brzini posmika slike 24 i 27, gdje je vidljivo povećanje osnovnih struja u katodnoj grani s slabo definiranim strujnim pikovima, odnosno konstantnost struja u ovisnosti o promijeni potencijala.
- c) smanjenje strujnih pikova s brojem ciklusa, u anodnoj grani cikličkog voltamograma, se može pripisati promjeni aktivne površine elektrode, zbog akumuliranja vrsta koje sudjeluju u elektrokemijskoj reakciji.

Kod elektroda modificiranih s ugljikovim nanomaterijalima uočena su drukčija ponašanja nego li na nemodificiranim elektrodama. Zapravo, najveće sličnosti s nemodificiranim elektrodama, u ponašanju u ovisnosti o broja snimljenih ciklusa, pokazuje ErGO elektroda, što i ne iznenađuje, ukoliko promatramo pojavu u svjetlu poroznosti i kompaktnosti površinskog sloja (ErGO ima kompaktniji i manje porozan sloj od svih ostalih upotrijebljenih ugljikovih nanomaterijala) kod slojeva pripremljenih od različitih ugljikovih nanomaterijala. No, općenito se može izvesti zaključak kako je ponašanje elektroda modificiranih s ugljikovim nanomaterijalima znatno drugačije (barem u katodnoj grani CV) nego li kod nemodificiranih elektroda. CV snimljeni na elektrodama modificiranih s ugljikovim nanocijevčicama u prvom



ciklusu, u svojoj katodnoj grani, pokazuju jasno definirane slijedne katodne pikove. Ovi pikovi postaju manje prominentni u 5 ciklusu. Dakako, ove strujne pikove treba gledati i u kontekstu anodnih pikova. Tako u anodnoj grani, u prvom ciklusu, na elektrodama Gr, SWCNT i MWCNT, pogotovu u Britton-Robinson puferu (slike 37c, 40c, 51c), se primjećuju slijedni pikovi (ili ramena) oksidacije, i to na cca +0,4 V (strujni pik), +0,6 V (rame), + 0,8 V (rame), a koji se gube s povećanjem broja ciklusa. Dakako da se ove strujne promijene mogu pripisati kaskadnom mehanizmu oksidacije kvercetina te da im odgovaraju i kaskadni redukcijski strujni pikovi. Ovdje moramo imati na umu i to da se ovdje radilo sa sukcesivnim dodatkom kvercetina, te da modificirani sloj nije potpuno "čist" od kvercetina (mjerjenja rađena na konc. od  $1 \times 10^{-4}$  M). Razlog nestanka ovih pikova s povećanjem broja ciklusa ne možemo samo tako pripisati promjeni aktivne elektrodne površine (zbog prethodno navedene činjenice) već dio odgovora trebamo tražiti i u ovisnosti strujnih pikova o prisilnoj konvekciji.

Ovisnost cikličkih voltamograma o brzini miješanja, za elektrode modificirane ugljikovim nanomaterijalima su prikazani na slikama 42-45. Mjerjenja su rađena pri konc. od  $5 \times 10^{-5}$  M kvercetina radi izbjegavanja utjecaja (histereza) miješanja na ispitivanja ovisnosti o brzini posmika i obratno. Očekivano i zbog već navedenih razloga najmanje promijene se uočavaju kod elektrode modificirane s ErGO. No značajne ovisnosti o brzini miješanja se mogu uočiti kod ostalih elektroda i to da povećanjem donosa mase elektroaktivne vrste (prisilnom konvekcijom) anodni pikovi i ramena postaju prominentniji, a slijedno tome katodni pikovi postaju razvidniji, definiraniji i potpuniji. Ovo upućuje na činjenicu da mehanizam ali i doseg elektrokemijskih reakcija nije uvjetovan samo adsorpcijskim procesima već je ograničen i donosom elektroaktivne tvari, odnosno njenom difuzijom iz mase otopine ka elektroaktivnoj površini. Zanimljivo je da i kaskadni strujni pikovi, kada su mjerjenja vršena uz miješanje, nisu određeni tkz. "zagađenošću" modifikatora. Ovo baca novo svjetlo na sam elektrokemijski mehanizam oksidacije kvercetina i to kada se on gleda u kontekstu rezultata dobivenim u ovisnosti o brzini posmika (utvrđena adsorpcijski mehanizam u nestacionarnim uvjetima). Nadalje, neočekivana pojava je (bolje rečeno pojava suprotna očekivanjima-ukoliko se radi o difuzijski kontroliranom procesu) i ta da miješanjem anodni pikovi postaju oštrij i razvidniji, pa tako i oni definirani strujnim "ramenom" na 200 mV. Ovo sugerira da je i ova elektrokemijska reakcija ovisno o donosu elektroaktivne vrste, odnosno da je ovisna o količini "svježeg" kvercetina, a ne adsorbiranim vrstama u modificiranom sloju. Dakako, ovo strujno "rame" ne pokazuje promjenu, u ovisnosti o miješanju, na elektrodi ErGO te bi se dalo

zaključiti da se ovdje radi o tankoslojnoj ("thin layer") prisilnoj (zbog miješanja) difuziji kroz modifikirani sloj ugljikovim nanomaterijalima. Što su materijali porozniji, ovo strujno "rame" je istaknutije. Nadalje, položaj strujnih pikova nije bitno promijenjen, kada su mjerenja vršena s miješanjem no mogu se definirati blagi pomaci (od oko 60 mV) ka katodnijim vrijednostima kada su u pitanju anodni strujni pikovi i opet zanimljivo. Pomaci ka katodnim vrijednostima potencijala za kaskadne katodne strujne pikove. Definirani oblik kako katodnih, tako i anodnih pikova upućuje na izrazito povećani doseg (eng. "rate") elektrokemijskih reakcija.

#### 4.4. Ciklički voltamogrami snimljeni u ovisnosti o pH

Utjecaj pH na cikličke voltamograme pri konst. konc. kvercetina od  $5 \times 10^{-5}$  M, zajedno s pripadajućim ovisnostima potencijala strujnih vrhova i strujnih vrhova o pH je prikazan na slikama 46-51. Za sve elektrode je nađeno da povećanje pH vrijednosti za posljedicu ima:

- smanjenje strujnih pikova (katodnih i anodnih);
- pomak potencijala strujnih vrhova reverzibilne reakcije prema katodnijim potencijalima;
- povećanje nesimetričnosti strujnih vrhova;

Kao i u slučaju prethodnih studija na galnoj i kafeinskoj kiselini te na katehinu, za tumačenje ovih promjena se može posegnuti u forme kvercetina koje egzistiraju pri različitim pH vrijednostima, njihovoj elektrokemijskoj aktivnosti, ali i difuzijskim problemima. S obzirom na izvještene dvije  $pK_a$  vrijednosti kvercetina od 5,7 (ili 5,9) i 8,5<sup>[89]</sup> mogu se očekivati promjene kroz ovdje ispitivano pH područje glede vrsta koje sudjeluju u elektrokemijskoj reakciji. Prema tome za vrijednosti pH od 5,6 može se smatrati da je disocirani oblik (anionski) dominantan. Ovo upućuje na poboljšano kretanje ovih čestica (putem migracije) ka elektrodnoj površini u anodnim područjima potencijala (potencijali otvorenog strujnog kruga su negativniji od potencijala anodnih strujnih vrhova) što bi za posljedicu imalo povećanje struja za anodne oksidacijske procese. No, događa se upravo suprotno. Ova pojava je objašnjena u kontekstu usporene difuzije kvercetina zbog međumolekulskih privlačenja hidroksidnih iona i nedisociranih hidroskilnih skupina na kvercetinu što ima za posljedicu usporenu difuziju što se očituje povećanjem asimetričnosti strujnih pikova (uvijek zbog difuzijskih razloga). Slijedno

tome, zbog smanjenja dosega anodne reakcije, dolazi do smanjenja dosega i katodne reakcije što se registrira samnjenjem katodnih strujnih pikova. Pomak potencijala za anodnu(e) reakcije je i očekivan jer povećanjem pH vrijednosti se očekuje "lakši" transfer elektrona na čvrstofazne elektrode, slijedeći predloženi mehanizam kao na **slici 53**. Pomak katodnih pikova ka katodnijim vrijednostima sugerira otežanu redukciju pri višim pH vrijednostima što je u skladu s ovisnošću o pH katodnih reakcija.

**Tablica 4.** Vrijednosti parametara dobiveni iz slika 46-51.

elektroda	područje linearne ovisnost $E$ o pH		nagib pravca mV/pH (anodni/katodni)
	anodni	katodni	
GCE	3,6-6,6	3,6-6,6	76,3( $r=0,987$ )/92,3 ( $r= 0.975$ )
Gr	2,6-6,6	2,6-6,6	77,8( $r=0,953$ )/72,0( $r=0,981$ )
ErGO	3,6-6,6	2,6-6,6	51( $r=0,996$ )/71,9( $r=0,998$ )
EoGCE	3,6-6,6	3,6-5,6	65( $r=0,938$ )/101( $r=0,980$ )
SWCNT	2,6-6,6	2,6-6,6	57,5( $r=0,991$ )/78,7( $r=0,993$ )
MWCNT	2,6-6,6	2,6-6,6	58,5( $r=0,984$ )/89,0( $r=0,98$ )

Iako je očekivano da za anodni strujni pik nagib bude jednak onome teoretskom za dvoelektrodne procese ( $29,5 \text{ mV pH}^{-1}$ ) vrijednosti dobivene na elektrodama ukazuju da se radi o jednoelektrodnom procesu za anodni proces oksidacije. Još interesantnije je ponašanje katodnih strujnih pikova čiji nagib pravca prelazi vrijednost od  $59 \text{ mV pH}^{-1}$ . Ove pojave se ne mogu objasniti u jednostavnom svjetlu prijelaza elektrona preko heterogene granice faza te zahtijevaju dublje promišljanje koje premašuje dosege ovog diplomskog rada, ali i dodatne eksperimente za njihovo potpuno rasvjetljavanje.

## **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 kako je najbolji elektrokatalitički potencijal za transfer elektrona preko heterogene granice faza za elektrode modificirane sa SWCNT i MWCNT.

Ovako pripravljene elektrode, zajedno s elektrodama koje nisu modificirane s ugljikovim nanomaterijalima, su uporabljene za ispitivanje elektrokemijskog ponašanja kvercetina u različitim puferskim sustavima i pri različitim pH vrijednostima. Najbolji rezultati dobiveni su 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 brzini posmika, te slijedi Randles-Ševčikovu ovisnost za adsorpcijske kontrolirane procese.

Za sve elektrode je utvrđeno kvazireverzibilno ponašanje u prisutnosti kvercetina. Reverzibilnost i osjetljivost je znatno poboljšana ako su mjerenja vršena u stacionarnim uvjetima. Elektrokemijska mjerenja obavljena pri različitim pH vrijednostima otkrivaju promijene potencijala strujnih pikova, ali i do smanjenja osjetljivosti. Ove pojave pripisane su kontrolnim mehanizama oksidacije/redukcije kvercetina, odnosno procesom difuzije i migracije elektroaktivnih vrsta ka elektrodama. Ova difuzijska ograničenja, kako u polubeskonačnom modelu difuzije, tako i u tankoslojnom modelu, zajedno sa zabilježenim adsorpcijskim ograničenjima čine kompleksan sustav kontrole elektrokemijskih reakcija kvercetina na elektrodama. Linerna ovisnost potencijala faradejske reakcije u ovisnosti o pH zabilježena je kod svih elektroda te upućuje na istovrsni mehanizam elektrokemijskih reakcija pri svim ispitivanim pH vrijednostima u skladu s kompleksnom prirodom ponašanja kvercetina u ovim sustavima.

Kao najoptimalniji sustav za određivanje kvercetina, na osnovu analize, isprofilirale su se elektrode modificirane s ugljikovim nanocijevčicama u Britton-Robinson puferu, pri pH 3,6 s izvrsnom osjetljivošću te elektroda modificirana s elektrokemijski reduciranim grafenom u otopini modela vina s manjom osjetljivošću ali većom stabilnošću signala zahvaljujući povećanoj stabilnosti kvercetina u alkoholnim otopinama. Rezultati ovog diplomskog rada, zajedno s rezultatima obavljenim sa 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] Mohammad Saber-Tehrani, Akram Pourhabib<sup>1</sup>, Seyed Waqif Husain and Majid Arvand, *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry* , **2013**, 2, 18.
- [2] Guan-Ping Jin , Jian-Bo He, Ze-Bao Rui, Fan-Shun Meng , *Electrochimica Acta*, **2006**, 51, 4341. (doi:10.1016/j.electacta.2005.12.011)
- [3] <https://en.wikipedia.org/wiki/Quercitrin>
- [4] I. Vukičević, *Kvalitativna i kvantitativna analiza polifenola vrsta Stachys iva Griseb. i Stachys horvaticii Micevski Lamiaceae*, Diplomski rad, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb, **2016**.
- [5] M.Vuko, *Elektrokemijsko ponašanje L-cisteina na elektrodama ugljikove paste modificiranim srebro-baktrovim sulfidima*, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, **2017**.
- [6] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Media print, Zagreb, **2010**, pp. 391-402.
- [7] Lj. Bosnić, *Primjena modificirane ugljikove elektrode za voltometrijsko određivanje teških metala u prehrambenim proizvodima*, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, **2018**.
- [8] E. Brusač, *Oksidacija i adsorpcija nepafenaka na površini elektrode modificirane na različitim nanomaterijalima*, Diplomski rad, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Zagreb, **2018**.
- [9] Ankita Sinha, Dhanjai, Rajeev Jain, Huimin Zhao<sup>1</sup>, Priyanka Karolia, Nimisha Jadon, *Microchimica Acta*, **2018**, 1, 30. (doi: 10.1007/s00604-017-2626-0)
- [10] Sevinc Kurbanoglu, Sibel A. Ozkan, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **2017**, 1, 62. (doi: 10.1016/j.jpba.2017.06.062)
- [11] Ibrahim, M (Ibrahim, Mohamed); Ibrahim, H (Ibrahim, Hossieny); Almandil, NB (Almandil, Noor B.); Sayed, MA (Sayed, Marwa A.); Kawde, AN (Kawde, Abdel-Nasser), *Analytical Methods*, **2020**, 12, 2846-2857. (doi: 10.1039/d0ay00507j)
- [12] Ji, Y (Ji, Ying); Li, Y (Li, Yuan); Ren, BB (Ren, Binbin); Liu, XS (Liu, Xincheng); Li, YH (Li, Yonghong); Soar, J (Soar, Jeffrey), *Microchemical Journal* , **2020**, 155, 104689. (doi: 10.1016/j.microc.2020.104689 )



- [13] Ribeiro, GAC (Ribeiro, Geysa Adriana Correa); da Rocha, CQ (da Rocha, Claudia Quintino); Veloso, WB (Veloso, William Barros); Dantas, LMF (Dantas, Luiza Maria Ferreira); Richter, EM (Richter, Eduardo Mathias); da Silva, IS (da Silva, Iranaldo Santos); Tanaka, AA (Tanaka, Auro Atsushi), *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2020**, 24, 1759-1768. (doi: 10.1007/s10008-020-04599-x )
- [14] Nasrollahi, S (Nasrollahi, Shekofe); Ghoreishi, SM (Ghoreishi, Sayed Mehdi); Khoobi, A (Khoobi, Asma), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2020**, 864, 114097. (doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114097 )
- [15] Guss, EV (Guss, E. V.); Ziyatdinova, GK (Ziyatdinova, G. K.); Zhupanova, AS (Zhupanova, A. S.); Budnikov, HC (Budnikov, H. C.), *Journal of Analytical Chemistry*, **2020**, 75, 526-535. (doi: 10.1134/S106193482004005X )
- [16] Liu, YY (Liu, Yanyan); Xie, RR (Xie, Ruirui); Yang, PP (Yang, Peipei); Lu, L (Lu, Ling); Shen, L (Shen, Lin); Tao, J (Tao, Jia); Liu, Z (Liu, Zhi); Zhao, P (Zhao, Peng) , *Journal of the Electrochemical Society*, **2020**, 167, 047514. (doi: 10.1149/1945-7111/ab7299 )
- [17] Li, YY (Li, Yingying); Niu, JL (Niu, Junlong); Xue, T (Xue, Ting); Duan, XM (Duan, Xuemin); Tian, QY (Tian, Qingyun); Wen, YP (Wen, Yangping); Lu, XY (Lu, Xinyu); Xu, JK (Xu, Jingkun); Lai, LG (Lai, Luogen); Chang, YN (Chang, Yanan); Li, Z (Li, Zhuo); Zhao, XX (Zhao, Xinxin); Chen, YY (Chen, Yuanyuan), *Journal of the Electrochemical Society*, **2020**, 167, 047512 (doi: 10.1149/1945-7111/ab721e )
- [18] Zhou, ZD (Zhou, Zhidu); Zhao, PC (Zhao, Pengcheng); Wan, CX (Wan, Chenxi); Yan, PP (Yan, Pingping); Xie, YX (Xie, Yixi); Fe, JJ (Fe, Junjie), *Microchimica Acta*, **2020**, 187, 130. (doi: 10.1007/s00604-019-4106-1 )
- [19] Liu, J (Liu, Juan); Li, XB (Li, Xiaobao); Weng, WJ (Weng, Wenju); Xie, H (Xie, Hui); Luo, GL (Luo, Guiling); Niu, YY (Niu, Yanyan); Zhang, SY (Zhang, Shuyao); Li, GJ (Li, Guangjiu); Sun, W (Sun, Wei), *Microchimica Acta*, **2019**, 186, 783. (doi: 10.1007/s00604-019-3953-0 )
- [20] Saljooqi, A (Saljooqi, Asma); Shamspur, T (Shamspur, Tayebbeh); Mostafavi, A (Mostafavi, Ali), *Electroanalysis*, **2020**, 32, 581-587 (doi: 10.1002/elan.201900386 )
- [21] Zhao, PC (Zhao, Pengcheng); Ni, MJ (Ni, Meijun); Xu, YT (Xu, Yiting); Wang, CX (Wang, Chenxi); Chen, C (Chen, Chao); Zhang, XR (Zhang, Xiurui); Li, CY (Li, Chunyan); Xie, YX (Xie, Yixi); Fei, JJ (Fei, Junjie), *Sensors and Actuators b-Chemical*, **2019**, 299, 126997. (doi: 10.1016/j.snb.2019.126997 )

- [22] Savan, EK (Savan, Ebru Kuyumcu), *Analytical Letters*, **2019**, 53, 858-872.  
(doi: 10.1080/00032719.2019.1684514 )
- [23] Arvand, M (Arvand, M.); Daneshvar, S (Daneshvar, S.), *Journal of Analytical Chemistry*, **2019**, 74, 920-932. (doi: 10.1134/S106193481909003X )
- [24] Ziyatdinova, GK (Ziyatdinova, G. K.); Zakharova, SP (Zakharova, S. P.); Ziganshina, ER (Ziganshina, E. R.); Budnikov, HC (Budnikov, H. C.), *Journal of Analytical Chemistry*, **2019**, 74, 816-824. (doi: 10.1134/S106193481908015X )
- [24] Ziyatdinova, GK (Ziyatdinova, G. K.); Zakharova, SP (Zakharova, S. P.); Ziganshina, ER (Ziganshina, E. R.); Budnikov, HC (Budnikov, H. C.), *Journal of Analytical Chemistry*, **2019**, 74, 816-824. (doi: 10.1134/S106193481908015X )
- [25] Zhou, ZD (Zhou, Zhidu); Gu, CM (Gu, Chunmeng); Chen, C (Chen, Chao); Zhao, PC (Zhao, Pengchen); Xie, YX (Xie, Yixi); Fei, JJ (Fei, Junjie), *Sensors and Actuators b-Chemical*, **2019**, 288, 88-95. (doi: 10.1016/j.snb.2019.02.105 )
- [26] Foukmeniok, SM (Foukmeniok, Serge Mbokou); Ilboudo, O (Ilboudo, Ousmane); Karanga, Y (Karanga, Yssouf); Tapsoba, I (Tapsoba, Issa); Njanja, E (Njanja, Evangeline); Kenfack, IT (Kenfack, Ignas Tonle), *Sn Applied Sciences*, **2019**, 1, 385. (doi: 10.1007/s42452-019-0413-8 )
- [27] Ponnaiah, SK (Ponnaiah, Sathish Kumar); Periakaruppan, P (Periakaruppan, Prakash), *Microchimica Acta*, **2018**, 185, (doi: 10.1007/s00604-018-3071-4)
- [28] Mosleh, M (Mosleh, Maryam); Ghoreishi, SM (Ghoreishi, Sayed Mehdi); Masoum, S (Masoum, Saeed); Khoobi, A (Khoobi, Asma), *Sensors and Actuators b-Chemical*, **2018**, 272, 605-611. (doi: 10.1016/j.snb.2018.05.172)
- [29] Veerakumar, P (Veerakumar, Pitchaimani); Rajkumar, C (Rajkumar, Chellakannu); Chen, SM (Chen, Shen-Ming); Thirumalraj, B (Thirumalraj, Balamurugan); Lin, KC (Lin, King-Chuen), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2018**, 826, 207-216. (doi: 10.1016/j.jelechem.2018.08.031 )
- [30] Abdullah, AA (Abdullah, Abdullah A.); Yardim, Y (Yardim, Yavuz); Senturk, Z (Senturk, Zuhre), *Talanta*, **2018**, 187, 156-164, (doi: 10.1016/j.talanta.2018.05.016 )
- [31] Niu, XL (Niu, Xueliang); Li, XY (Li, Xiaoyan); Chen, W (Chen, Wei); Li, XB (Li, Xiaobao); Weng, WJ (Weng, Wenju); Yin, CX (Yin, Chunxiao); Dong, RX (Dong, Ruixia); Sun, W (Sun, Wei); Li, GJ (Li, Guangjiu), *Materials Science & Engineering C-materials for Biological Applications*, **2018**, 89, 230-236. (doi: 10.1016/j.msec.2018.04.015 )

- [32] Ziyatdinova, G (Ziyatdinova, Guzel); Kozlova, E (Kozlova, Ekaterina); Budnikov, H (Budnikov, Herman), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2018**, 821, 73-81. (doi: 10.1016/j.jelechem.2017.12.071 )
- [33] Ma, XY (Ma, Xinying); Chen, MF (Chen, Meifeng); Lv, HP (Lv, Huiping); Deng, ZX (Deng, Zhenxu); Yin, MJ (Yin, Mingjing); Wang, XL (Wang, Xueliang), *International Journal of Electrochemical Science*, **2018**, 13, 6286-6295. (doi: 10.20964/2018.07.32 )
- [34] Pliuta, K (Pliuta, Konstantin); Chebotarev, A (Chebotarev, Alexander); Koicheva, A (Koicheva, Anastasiya); Bevziuk, K (Bevziuk, Kateryna); Snigur, D (Snigur, Denys), *Analytical Methods*, **2018**, 10, 1472-1479, (doi: 10.1039/c7ay02953e )
- [35] Rajabi, H (Rajabi, Hossein); Noroozifar, M (Noroozifar, Meissam), *Russian Journal of Electrochemistry*, **2018**, 54, 234-242. (doi: 10.1134/S1023193518030084 )
- [36] Zhang, WQ (Zhang, Wanqing); Zong, LK (Zong, Lukuan); Geng, GW (Geng, Guangwei); Li, YC (Li, Yuanchao); Zhang, YP (Zhang, Yuping), *Sensors and Actuators b-Chemical*, **2018**, 257, 1099-1109. (doi: 10.1016/j.snb.2017.11.059 )
- [37] Selvarajan, S (Selvarajan, S.); Suganthi, A (Suganthi, A.); Rajarajan, M (Rajarajan, M.), *Ultrasonics Sonochemistry*, **2018**, 41, 651-660. (doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.10.032 )
- [38] Tajyani, S (Tajyani, Sepideh); Babaei, A (Babaei, Ali), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2018**, 808, 50-58, (doi: 10.1016/j.jelechem.2017.11.010 )
- [39] Yao, ZF (Yao, Zufu); Yang, X (Yang, Xin); Liu, XB (Liu, Xiaobo); Yang, YQ (Yang, Yaqi); Hu, YJ (Hu, Yangjian); Zhao, ZJ (Zhao, Zijian), *Microchimica Acta*, **2018**, 185, 70. (doi: 10.1007/s00604-017-2613-5 )
- [40] Chamizo-Gonzalez, F (Chamizo-Gonzalez, Francisco); Monago-Marana, O (Monago-Marana, Olga); Galeano-Diaz, T (Galeano-Diaz, Teresa), *Electroanalysis*, **2017**, 29, 2757-2765. (doi: 10.1002/elan.201700403 )
- [41] Selvi, B (Selvi, Bedrettin); Sadikoglu, M (Sadikoglu, Murat); Soyulu, UI (Soyulu, Umit Ilay); Yilmaz, S (Yilmaz, Selehattin); Onal, A (Onal, Adem); Eser, F (Eser, Ferda), *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, **2017**, 9, 574-585.
- [42] Medvidovic-Kosanovic, M (Medvidovic-Kosanovic, Martina); Ster, A (Ster, Anamarija); Jakobek, L (Jakobek, Lidija); Krivak, P (Krivak, Petra); Madaric, R (Madaric, Rebecca), *Croatica Chemical Acta*, **2017**, 90, 129-134. (doi: 10.5562/cca3120 )
- [43] Erady, V (Erady, Veera); Mascarenhas, RJ (Mascarenhas, Ronald J.); Satpati, AK (Satpati, Ashis K.); Detriche, S (Detriche, Simon); Mekhalif, Z (Mekhalif, Zineb);

- Delhalle, J (Delhalle, Joseph); Dhason, A (Dhason, A.), *Materials Science & Engineering C-materials for Biological Applications*, **2017**, 76, 144-122.  
(doi: 10.1016/j.msec.2017.03.082)
- [44] Liang, ZX (Liang, Zhixian); Zhai, HY (Zhai, Haiyun); Chen, ZG (Chen, Zuanguang); Wang, SQ (Wang, Shiqiao); Wang, HH (Wang, Haihang); Wang, SM (Wang, Shumei), *Sensors and Actuators b-Chemical*, **2017**, 244, 897-906.  
(doi: 10.1016/j.snb.2016.12.108)
- [45] Li, JJ (Li, Jianjun); Qu, JJ (Qu, Jiajia); Yang, R (Yang, Ran); Qu, LB (Qu, Lingbo); Harrington, PD (Harrington, Peter de B.), *Electroanalysis*, **2016**, 28, 1322-1330.  
(doi: 10.1002/elan.201500490)
- [46] Elcin, S (Elcin, Serkan); Yola, ML (Yola, Mehmet Lutfi); Eren, T (Eren, Tanju); Girgin, B (Girgin, Burcu); Atar, N (Atar, Necip), *Electroanalysis*, **2016**, 28, 611-619.  
(doi: 10.1002/elan.201500495)
- [47] Pereira, ERDV (de Castro Viana Pereira, Elaine Renata); Bessegato, GG (Bessegato, Guilherme Garcia); Yamanaka, H (Yamanaka, Hideko); Zanoni, MVB (Boldrin Zanoni, Maria Valnice), *Analytical Letters*, **2016**, 49, 1398-1411.  
(doi: 10.1080/00032719.2015.1104323)
- [48] Akyildirim, O (Akyildirim, Onur); Medetalibeyoglu, H (Medetalibeyoglu, Hilal); Manap, S (Manap, Sevda); Beytur, M (Beytur, Murat); Tokali, FS (Tokali, Feyzi Sinan); Yola, ML (Yola, Mehmet Lutfi); Atar, N (Atar, Necip), *International Journal of Electrochemical Science*, **2015**, 10, 7743-7753.
- [49] Rezazadeh, F (Rezazadeh, Fatemeh); Mohamadi, M (Mohamadi, Maryam); Afzali, D (Afzali, Daryoush); Shamspur, T (Shamspur, Tayebah); Mostafavi, A (Mostafavi, Ali), *Journal of Aoac International*, **2015**, 98, 1375-1381, (doi: 10.5740/jaoacint.15-042 )
- [50] Arvand, M (Arvand, Majid); Chaibakhsh, N (Chaibakhsh, Naz); Daneshvar, S (Daneshvar, Samaneh), *Food Analytical Methods*, **2015**, 8, 1911-1922. (doi: 10.1007/s12161-014-0080-8 )
- [51] Manokaran, J (Manokaran, Janakiraman); Muruganantham, R (Muruganantham, Rethinasabapathy); Muthukrishnaraj, A (Muthukrishnaraj, Appusamy); Balasubramanian, N (Balasubramanian, Natesan), *Electrochimica Acta*, **2015**, 168, 16-24. (doi: 10.1016/j.electacta.2015.04.016)
- [52] Gupta, VK (Gupta, Vinod Kumar); Golestani, F (Golestani, Fereshteh); Ahmadzadeh, S (Ahmadzadeh, Saeid); Karimi-Maleh, H (Karimi-Maleh, Hassan); Fazli, G (Fazli,

- Gozal); Khosravi, S (Khosravi, Sahebe), *International Journal of Electrochemical science*, **2015**, 10, 3657-3667.
- [53] Tian, L (Tian, Li); Wang, BB (Wang, Binbin); Chen, RZ (Chen, Ruizhan); Gao, Y (Gao, Ye); Chen, YL (Chen, Yanling); Li, TJ (Li, Tianjiao), *Microchimica Acta*, **2015**, 182, 687-693. (doi: 10.1007/s00604-014-1374-7 )
- [54] Li, YH (Li, Yaohua); Huang, WS (Huang, Wensheng), *Analytical Methods*, **2015**, 7, 2537-2541. (doi: 10.1039/c5ay00206k )
- [55] Arvand, M (Arvand, Majid); Anvari, M (Anvari, Mohsen), *Canadian Journal of Chemistry*, **2014**, 92, 1074-1080. (doi: 10.1039/c5ay00206k )
- [56] Veerapandian, M (Veerapandian, Murugan); Seo, YT (Seo, Yeong-Tai); Yun, K (Yun, Kyusik); Lee, MH (Lee, Min-Ho), *Biosensors & Bioelectronics*, **2014**, 58, 200-204. (doi: 10.1016/j.bios.2014.02.062)
- [57] Zhang, Z (Zhang, Zhen); Gu, SQ (Gu, Shuqing); Ding, YP (Ding, Yaping); Shen, MJ (Shen, Mingju); Jiang, L (Jiang, Lin), *Biosensors & Bioelectronics*, **2014**, 57, 239-244. (doi: 10.1016/j.bios.2014.02.014)
- [58] Yao, YY (Yao, Yuan-Yuan); Zhang, L (Zhang, Long); Wang, ZF (Wang, Zi-Fei); Xu, JK (Xu, Jing-Kun); Wen, YP (Wen, Yang-Ping), *Chinese Chemical Letters*, **2014**, 25, 505-510. (doi: 10.1016/j.ccllet.2014.01.028)
- [59] Piovesan, JV (Piovesan, Jamille V.); Spinelli, A (Spinelli, Almir), *Journal of Brazilian Chemical Society*, **2014**, 25, 517-525. (doi: 10.5935/0103-5053.20140019)
- [60] V Yola, ML (Yola, Mehmet Lutfi); Gupta, VK (Gupta, Vinod Kumar); Eren, T (Eren, Tanju); Sen, AE (Sen, Arif Emre); Atar, N (Atar, Necip), *Electrochimica Acta*, **2014**, 120, 204-211. (doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.086)
- [61] Yola, ML (Yola, Mehmet Lutfi); Atar, N (Atar, Necip), *Electrochimica Acta*, **2014**, 119, 24-31. (doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.028 )
- [62] Arvand, M (Arvand, Majid); Anvari, M (Anvari, Mohsen), *Journal of the Iranian Chemical Society* , **2013**, 10, 841-849. (doi: 10.1007/s13738-013-0219-3)
- [63] Yola, ML (Yola, Mehmet Lutfi); Atar, N (Atar, Necip); Ustundag, Z (Ustundag, Zafer); Solak, AO (Solak, Ali Osman), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2013**, 698, 9-16. (doi: 10.1016/j.jelechem.2013.03.016 )
- [64] Muti, M (Muti, Mihrican); Gencdag, K (Gencdag, Kubra); Nacak, FM (Nacak, Fatma Merve); Aslan, A (Aslan, Alican), *Colloids and Surfaces b-Biointerfaces*, **2013**, 106, 181-186. (doi: 10.1016/j.colsurfb.2013.01.018)

- [65] Sun, S (Sun, Si); Zhang, MQ (Zhang, Mengqi); Li, YJ (Li, Yijun); He, XW (He, Xiwen), *Sensors*, **2013**, 13, 5493-5506. (doi: 10.3390/s130505493)
- [66] Guo, JJ (Guo, Jiuji); Kong, W (Kong, Wei); Wang, L (Wang, Le); Ren, HX (Ren, Haixia); Sun, XD (Sun, Xiaodan); Ye, BX (Ye, Baoxian); Shen, Q (Shen, Qi), *Sensor Letters*, **2013**, 11, 603-606. (doi: 10.1166/sl.2013.2823)
- [67] Yang, XF (Yang, Xiaofeng); Sun, D (Sun, Dong); Xie, XF (Xie, Xiaofeng); Zhang, HJ (Zhang, Huajie), *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, **2013**, 5, 413-417. (doi: 10.1166/nml.2013.1537)
- [68] Zhu, QG (Zhu, Qing-Gong); Sujari, ANA (Sujari, Amat Ngilmi Ahmad); Ab Ghani, S (Ab Ghani, Sulaiman), *Sensors and Actuators b-Chemical*, **2013**, 117, 103-110. (doi: 10.1016/j.snb.2012.10.112)
- [69] Mulazimoglu, AD (Mulazimoglu, Aysen Demir); Mulazimoglu, IE (Mulazimoglu, Ibrahim Ender), *Food Analytical Methods*, **2013**, 6, 141-147. (doi: 10.1007/s12161-012-9426-2)
- [70] Saber-Tehrani, M (Saber-Tehrani, Mohammad); Pourhabib, A (Pourhabib, Akram); Husain, SW (Husain, Seyed Waqif); Arvand, M (Arvand, Majid), *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, **2013**, 5, 1-18.
- [71] Fu, YH (Fu, Yanhui); Lin, YP (Lin, Yongping); Chen, TS (Chen, Tiansheng); Wang, LS (Wang, Lishi), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2012**, 687, 25-29. (doi: 10.1016/j.jelechem.2012.09.040)
- [72] Chen, XR (Chen, Xuerong); Li, Q (Li, Qing); Yu, SJ (Yu, Shijin); Lin, B (Lin, Bin); Wu, KB (Wu, Kangbing), *Electrochimica Acta*, **2012**, 18, 106-111. (doi: 10.1016/j.electacta.2012.07.063)
- [73] Reddaiah, K (Reddaiah, Kasetty); Reddy, TM (Reddy, Tukiakula Madhusudana); Raghu, P (Raghu, Pamula); Swamy, BEK (Swamy, Bahaddurghatta E. Kumra), *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, **2012**, 4, 122-134.
- [74] Satpati, AK (Satpati, A. K.); Sahoo, S (Sahoo, S.); Dey, MK (Dey, M. K.); Reddy, AVR (Reddy, A. V. R.); Mukherjee, T (Mukherjee, T.), *Analytical Methodes*, **2011**, 3, 1344-1350. (doi: 10.1039/c1ay05026e)
- [75] Oliveira, AC (Oliveira, A. C.); Mascaro, LH (Mascaro, L. H.), *International Journal of Electrochemical Science*, **2011**, 6, 804-818.
- [76] Wang, MY (Wang, MingYan); Zhang, DE (Zhang, DongEn); Tong, ZW (Tong, ZhiWei); Xu, XY (Xu, XingYou); Yang, XJ (Yang, Xujie), *Journal of Applied Electrochemistry*, **2011**, 41, 189-196. (doi: 10.1007/s10800-010-0223-6)

- [77] Ziyatdinova, G (Ziyatdinova, Guzel); Aytuganova, I (Aytuganova, Ilmira); Nizamova, A (Nizamova, Alfiya); Morozov, M (Morozov, Mikhail); Budnikov, H (Budnikov, Herman), *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **2011**, 76, 1619-1631. (doi: 10.1135/cccc2011115 )
- [78] Gutierrez, F (Gutierrez, Fabiana); Ortega, G (Ortega, Gabriela); Cabrera, JL (Luis Cabrera, Jose); Rubianes, MD (Rubianes, Maria D.); Rivas, GA (Rivas, Gustavo A.), *Electroanalysis*, **2010**, 22, 2650-2657. (doi: 10.1002/elan.201000291 )
- [79] Medvidovic-Kosanovic, M (Medvidovic-Kosanovic, Martina); Seruga, M (Seruga, Marijan); Jakobek, L (Jakobek, Lidija); Novak, I (Novak, Ivana), *Croatica Chemica Acta*, **2010**, 83, 197-207.
- [80] Jin, JH (Jin, Joon-Hyung); Kim, H (Kim, Hyunmyung); Jung, S (Jung, Seunho), *Biotechnology Letters*, **2009**, 31, 1739-1744. (doi: 10.1007/s10529-009-0066-6 )
- [81] Jin, JH (Jin, Joon-Hyung); Kwon, C (Kwon, Chanho); Park, W (Park, Wonchoul); Kim, S (Kim, Sunghyun); Jung, S (Jung, Seunho), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2008**, 623, 142-146. (doi: 10.1016/j.jelechem.2008.07.002 )
- [82] Xiao, P (Xiao, Ping); Zhao, FQ (Zhao, Faqiong); Zeng, BZ (Zeng, Baizhao), *Microchemical Journal*, **2007**, 85, 244-249. (doi: 10.1016/j.microc.2006.06.004 )
- [83] Lin, XQ (Lin, Xiang-Qin); He, JB (He, Jian-Bo); Zha, ZG (Zha, Zheng-Gen), *Sensors and Actuators b-Chemical*, **2006**, 119, 608-614. (doi: 10.1016/j.snb.2006.01.016 )
- [84] Xu, GR (Xu, Guang-Ri); Kim, S (Kim, Sunghyun), *Electroanalysis*, **2006**, 18, 1786-1792. (doi: 10.1002/elan.200603587 )
- [85] He, JB (He, JB); Lin, XQ (Lin, XQ); Pan, J (Pan, J), *Electroanalysis*, **2005**, 17, 1681-1686. (doi: 10.1002/elan.200503274 )
- [86] Farghaly, OA (Farghaly, OA), *Analytical Letters* , **2005**, 38, 2247-2258. (doi: 10.1080/00032710500260951 )
- [87] Weiyu Wang, Cuixia Sun, Like Mao, Peihua Ma, Fuguo Liu, Jie Yang, Yanxiang Gao, *Trends in Food Science and Tehnology* , **2016**, 56, 21-38. (doi: 10.1016/j.tifs.2016.07.004)
- [88] Ana Maria Oliveira Brett, Mariana-Emilia Ghica, *Electroanalysis* , **2003**, 15,22. (doi: 10.1002/elan.200302800)
- [89] Romana Sokolova, Šarka Ramešova, Ilaria Degano, Magdalena Hormadova, Miroslav Gal, Jan Žabka, *The Royal Society of Chemistry* , **2012**, 48, 3433-3435. (doi: 10.1039/C2CC18018A)

- [90] Romana Sokolova, Šarka Ramešova, Ilaria Degano, Magdalena Hormadova, Miroslav Gal, Jan Žabka, *The Royal Society of Chemistry*, **2012**, 48, 3433-3435.  
(doi: 10.1039/C2CC18018A)
- [91] Romana Sokolova, Šarka Ramešova, Ilaria Degano, Magdalena Hormadova, Miroslav Gal, Jan Žabka, *The Royal Society of Chemistry*, **2012**, 48, 3433-3435.  
(doi: 10.1039/C2CC18018A)
- [92] Hendrickson, H. P.; Kaufman, A.D.; Lunte, C. E.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **1994**, 12, 325.
- [93] Yang, B.; Kotani, A.; Arai, K.; Kusu, F.; *Anal. Sci.* 2001, 17, 599.
- [94] Jorgensen, L. V.; Cornett, C.; Justesen, U.; Skibsted, L. H.; Dragsted, L. O.; *Free Radic. Res.* **1998**, 29, 339
- [95] Brett, A. M. O.; Ghica, M. E.; *Electroanalysis* **2003**, 15, 22
- [96] Nematollahi, D.; Malakzadeh, M.; *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 547, 191.
- [97] A. M. O. Brett and M. E. Ghica, *Electroanalysis*, **2003**, 15, 1745–1750.
- [98] R. Sokolová, Š. Ramešová, I. Degano, M. Hromadová, M. Gál and J. Žabka, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 3433.
- [99] Boban, A. (2020.) *Elektrokemijsko ponašanje kofeinske kiseline na ugljikovim nanomaterijalima: prilog optimizaciji elektroanalitičkih metoda određivanja prirodnih redicensa*, Diplomski rad. Split: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet.
- [100] Magazin, R. (2020.) *Elektrokemijsko ponašanje katehina na ugljikovim nanomaterijalima: prilog optimizaciji elektroanalitičkih metoda određivanja prirodnih redicensa*, Diplomski rad. Split: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet.



[101] Bandić, I. (2020.) *Elektrokemijsko ponašanje galne kiseline na ugljikovim nanomaterijalima: prilog optimizaciji elektroanalitičkih metoda određivanja prirodnih redicensa*, Diplomski rad. Split: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet.