

Dijamantne elektrode dopirane borom

Lukaček, Anamaria

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:167:279208>

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

DIJAMANTNE ELEKTRODE DOPIRANE BOROM

ZAVRŠNI RAD

ANAMARIA LUKAČEK

Matični broj: 1352

SPLIT, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE:
ZAŠTITA OKOLIŠA

DIJAMANTNE ELEKTRODE DOPIRANE BOROM

ZAVRŠNI RAD

ANAMARIA LUKAČEK

Matični broj: 1352

Split, rujan, 2021

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

BORON DOPED DIAMOND ELECTRODES

BACHLEOR THESIS

ANAMARIA LUKAČEK

Parent number: 1352

Split, september, 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko- tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 6. elektronskoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

Mentor: doc. dr. sc. Maša Buljac

DIJAMANTNE ELEKTRODE DOPIRANE BOROM

Anamaria Lukaček, br. indexa: 1352

Sažetak:

Dijamant dopiran borom (BDD) osim svojih vrhunskih svojstava materijala, nudi elektrokemičaru nekoliko značajnih svojstava čineći ga intrigantnim materijalom za elektrokemijska istraživanja. To uključuje najširi raspon potencijala elektrodnih materijala; niske pozadinske i kapacitivne struje; smanjeno nakupljanje naslaga u usporedbi s drugim elektrodama, sposobnost izdržavanja ekstremnih potencijala, korozivnog i visokog temperaturnog i tlačnog okruženja. Međutim, BDD nije tipičan materijal za elektrodu, to je poluvodič dopiran borom kako bi postigao karakteristike polumetala. Dopiranje borom omogućuje dijamantu da postane p-tipom poluvodiča i koristi se za različita elektroanalitička ispitivanja štetnih tvari kao što su teški metali, herbicidi, pesticidi, farmaceutici, ali i za određivanje različitih proteina. Uskoro možemo očekivati i sve veću primjenu BDD elektrode kao elektrokemijskog senzora.

Ključne riječi: dijamant, elektroda, dopiranje, p-tip, elektroanalitičke metode

Rad sadrži: 31 stranicu, 12 slika, 1 tablicu, 29 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk

predsjednik

2. doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević

član

3. doc. dr. sc. Maša Buljac

član - mentor

Datum obrane: 28. 09. 2021.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate study of Chemical Technology, orientation: Environmental protection

Scientific area: natural sciences

Scientific field: chemistry

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

Mentor: Maša Buljac PhD, assistant professor

BORON DOPED DIAMOND ELECTRODES

Anamaria Lukaček, index number : 1352

Summary:

Boron doped diamond (BDD), in addition to its superior material properties, offers several notable attributes to the electrochemist making it an intriguing material for electrochemical research. These include the widest solvent window of all electrode materials; low background and capacitive currents; reduced fouling compared to other electrodes and; the ability to withstand extreme potentials, corrosive and high temperature and pressure environments. However, BDD is not your typical electrode material, it is a semi-conductor doped degenerately with boron to present semi-metallic characteristics. Boron doping allows the diamond to become a p-type semiconductor and is used for various electroanalytical tests of harmful substances such as heavy metals, herbicides, pesticides, pharmaceuticals, but also for the determination of various proteins. We can soon expect the increasing use of the BDD electrode as an electrochemical sensor.

Key words: diamond, electrode, doping, p-type, electroanalytical methods

Thesis contains: 31 pages, 12 figures, 1 table, 29 references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|---|---------------------|
| 1. Marijo Buzuk - PhD, associate prof. | chair person |
| 2. Ivana Škugor Rončević –PhD, assistant prof. | member |
| 3. Maša Buljac –PhD, assistant prof. | super visior |

Defence date: 28. 09. 2021.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za kemiju okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Buljac Maše, u periodu od lipnja do rujna 2021. godine.

Zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Maši Buljac na korisnim savjetima i strpljenju prilikom izrade završnog rada te zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Zadatak ovog završnog rada je:

1. teorijski opisati osnovne elektroanalitičke metode
2. teorijski opisati razvoj dijamanta i dijamantnih elektroda dopiranih borom
3. teorijski opisati njihove karakteristike te primjenu u elektroanalitici

SAŽETAK

Dijamant dopiran borom (BDD) osim svojih vrhunskih svojstava materijala, nudi elektrokemičaru nekoliko značajnih svojstava čineći ga intrigantnim materijalom za elektrokemijska istraživanja. To uključuje najširi raspon potencijala od svih elektrodnih materijala; niske pozadinske i kapacitivne struje; smanjeno nakupljanje naslaga u usporedbi s drugim elektrodama, sposobnost izdržavanja ekstremnih potencijala, korozivnog i visokog temperaturnog i tlačnog okruženja. Međutim, BDD nije tipičan materijal za elektrodu, to je poluvodič dopiran borom kako bi postigao karakteristike polumetala. Dopiranje borom omogućuje dijamantu da postane p-tipom poluvodiča i koristi se za različita elektroanalitička ispitivanja štetnih tvari kao što su teški metali, herbicidi, pesticidi, farmaceutici, ali i za određivanje različitih proteina. Uskoro možemo očekivati i sve veću primjenu BDD elektrode kao elektrokemijskog senzora.

Ključne riječi: dijamant, elektroda, dopiranje, p-tip, elektroanalitičke metode

SUMMARY

Boron doped diamond (BDD), in addition to its superior material properties, offers several notable attributes to the electrochemist making it an intriguing material for electrochemical research. These include the widest solvent window of all electrode materials; low background and capacitive currents; reduced fouling compared to other electrodes and; the ability to withstand extreme potentials, corrosive and high temperature and pressure environments. However, BDD is not your typical electrode material, it is a semi-conductor doped degenerately with boron to present semi-metallic characteristics. Boron doping allows the diamond to become a p-type semiconductor and is used for various electroanalytical tests of harmful substances such as heavy metals, herbicides, pesticides, pharmaceuticals, but also for the determination of various proteins. We can soon expect the increasing use of the BDD electrode as an electrochemical sensor.

Key words: diamond, electrode, doping, p-type, electroanalytical methods

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. Elektroanalitičke metode	4
2.1.1. Voltametrijske metode	6
2.1.2. Ciklička voltametrija.....	6
2.1.3. Pravokutovalna voltametrija	7
2.1.4. Diferencijalna pulsna voltametrija.....	8
2.2. Dijamant kao materijal općenito.....	8
2.2.1. Dopiranje.....	9
2.2.2. Proizvodnja dijamanta	10
2.2.3. Karakteristike dijamantnih elektroda dopiranih borom (BDD)	10
2.3. Faktori koji utječu na rad elektrode	11
2.3.1. Gustoća dopanta – bora.....	11
2.3.2. Hidrofobnost i hidrofilnost površine.....	11
2.3.3. Pred-tretman.....	12
2.3.4. Metali i metalni oksidi na površini elektrode	12
3. PRIMJENA DIJAMANTNIH ELEKTRODA DOPIRANIH BOROM (BDD)	Error!
Bookmark not defined.	
3.1. Slobodni rezidualni klor	15
3.2. Određivanje arsena pomoću BDD elektrode	16
3.3. Određivanje bisfenola A.....	18
3.4. Određivanje žive primjenom BDD elektrode	19
3.5. Određivanje različitih farmaceutika	21
4. USPOREDBA KLASIČNIH ELEKTRODA I BDD ELEKTRODE	Error! Bookmark not defined.
5. ZAKLJUČAK.....	26
6. LITERATURA	28

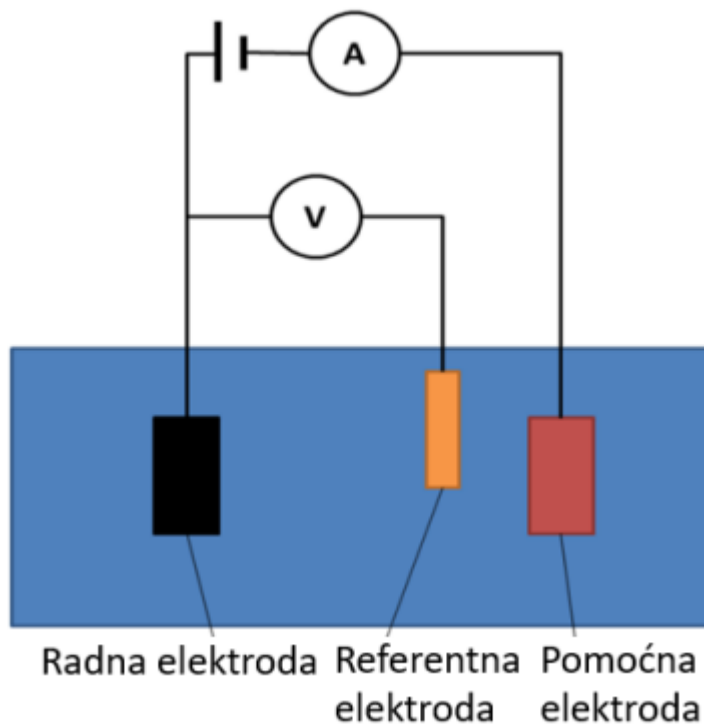
Elektrode od ugljika se koriste u različite svrhe, posebno u elektroanalitičkim metodama poput voltametrijskih ispitivanja. Osim elektroda od staklastog ugljika, grafena, ugljikovih nanočestica, dijamant kao alotropska modifikacija ugljika vrlo je zanimljiva modifikacija za izradu elektroda jer se odlikuje izvrsnim elektrokemijskim svojstvima. Dijamant je sp^3 hibridiziran te ugljik u ovoj alotropskoj modifikaciji ne provodi električnu energiju, ali je dobar izolator. Svojstva dijamanta proizlaze iz njegove građe. Struktura dijamanta pripada kubičnom kristalnom sustavu u kojem je svaki atom ugljika povezan s četiri druga atoma ugljika jakim i stabilnim vezama. Veze između atoma ugljika imaju tetraedarski raspored. Ovo sve nam omogućuje da dijamantne elektrode imaju ekstremna svojstva. Uvođenjem nečistoća odnosno dopanata – dopiranjem dijamant postaje poluvodič, a elektroda izrađena od dijamanta dopiranog borom se odlikuje širokim rasponom potencijala, smanjena je adsorpcija reaktivnih čestica odnosno naslaga na samoj elektrodi, otporna je pri ekstremnim uvjetima rada te se može koristiti *in vivo* što je prednost u odnosu na ostale metode. U ovom završnom radu prikazana su svojstva BDD elektroda, općenito razvoj sintetskog dijamanta, faktori koji utječu na rad dijamantnih elektroda, modifikacije elektrode i najčešće voltametrijske metode i primjenu istih za različita elektroanalitička ispitivanja.

2. OPĆI DIO

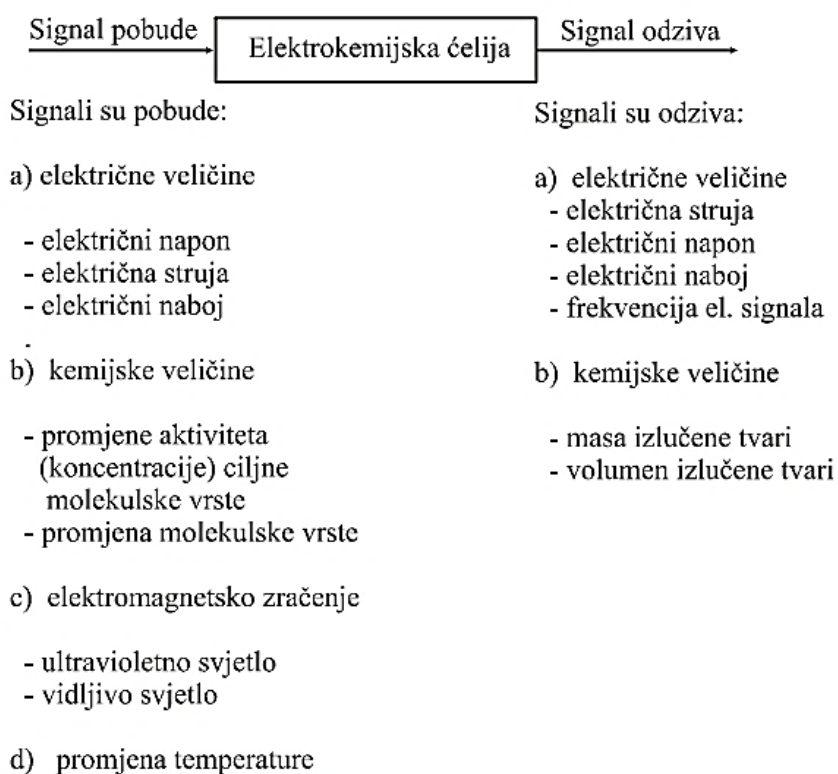
2.1. Elektroanalitičke metode

Elektroanalitičke metode čine skupinu analitičkih metoda kod kojih se podatak o koncentraciji, aktivitetu ili drugom termodinamičkom svojstvu određivane molekulske vrste dobiva u ovisnosti o električnom naponu, struji ili naboju.¹ Sve elektroanalitičke metode imaju zajedničko obilježje. Naime, pri provedbi elektroanalitičkog postupka uvijek se u elektrokemijskoj ćeliji nalazi radna ili indikatorska elektroda na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija. Posljedica elektrokemijske reakcije jest analogna električna veličina odnosno odzivni signal. Mjerenjem signala odziva dobivamo željeni analitički ili drugi podatak o ispitivanoj otopini. Odzivni signal nastaje na indikatorskoj odnosno radnoj elektrodi kao posljedica prisutnosti određene molekulske vrste u otopini (pri upotrebi indikatorske elektrode) ili pak pod utjecajem prisile izvana odnosno pod utjecajem signala pobude koji dovodimo na radnu elektrodu elektrokemijske ćelije. Uz radnu elektrodu elektrolitna ćelija sadržava još najmanje jednu elektrodu s pomoću koje ostvarujemo tok električne struje kroz ćeliju. Ta druga elektroda naziva se pomoćna elektroda ili protuelektroda. Druga elektroda može imati i ulogu referentne elektrode. Tada ona, istodobno, ima ulogu pomoćne elektrode i služi kao elektroda prema kojoj reguliramo pobudni signal ili mjerimo odzivni signal. Danas se najčešće primjenjuju elektrolitne ćelije s tri elektrode od kojih je jedna radna, druga pomoćna, a treća referentna elektroda kroz koju struja elektrolize ne teče. Referentna elektroda u troelektrodnoj ćeliji služi samo za regulaciju signala pobude odnosno za mjerenje signala odziva. Temelj elektroanalitičkih mjerenja jest elektrokemijska reakcija na radnoj ili indikatorskoj elektrodi. Općenito elektroanalitičke metode dijele se na elektrogravimetriju, voltometriju, amperometriju, potenciometriju, kulometriju i konduktometriju.²

U ovom završnom radu govorit ćemo o osnovama voltometrijskih metoda koje su vezane za dijamantnu elektrodu dopiranu borom koja predstavlja radnu elektrodu.



Slika 1. Shematski prikaz elektrokemijske ćelije s tri elektrode³



Slika 2. Načelo provedbe elektroanalitičkih metoda i djelovanja elektrokemijskih senzora²

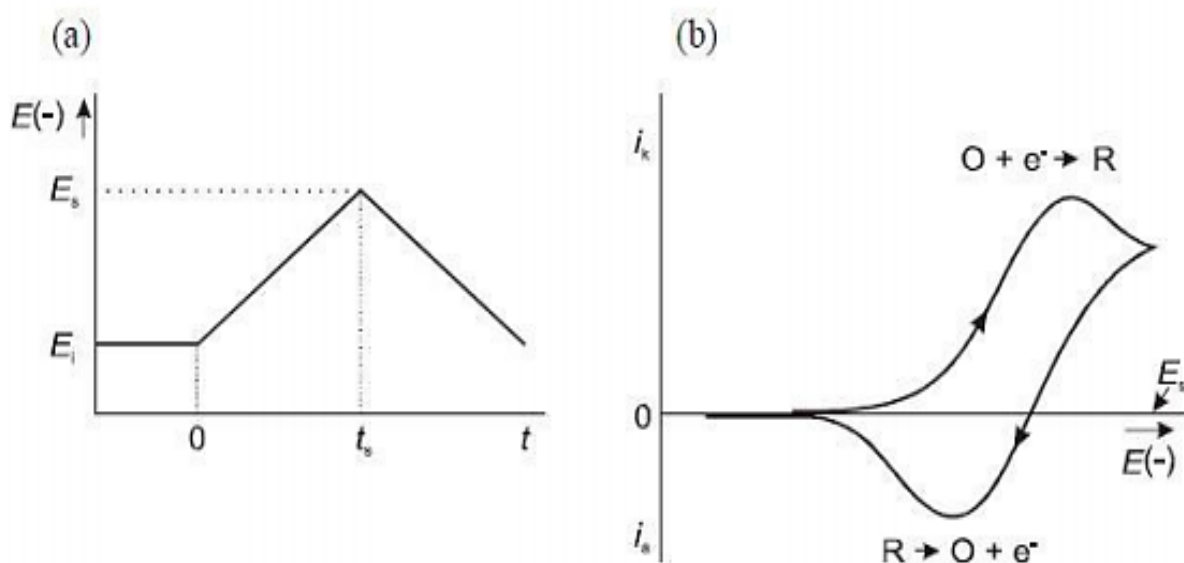
2.1.1. Voltametrijske metode

Voltametrijske metode primjenjuju se u kvantitativnoj analizi organskih i anorganskih tvari u vodenim i nevodenim medijima, za određivanje redoks potencijala, istraživanje kinetike i mehanizma redoks reakcija, kao i za elektrokemijsku detekciju eluiranih analita u tekućinskoj kromatografiji visoke djelotvornosti (HPLC). Osnovne su jedinice modernog voltametrijskog instrumenta, osim računala, potenciostat i elektrokemijski članak. Zadatak potenciostata je nametnuti potencijal i izmjeriti jakost struje. Elektrokemijski članak služi kao nosač otopine analita u koju su uronjene elektrode. U otopinu analita može se dodati ionska otopina koja povećava vodljivost. U voltametrijskim mjerenjima upotrebljavaju se tri elektrode: radna elektroda, pomoćna ili protuelektroda i referentna elektroda. Potencijal se mjeri između radne i referentne elektrode (kontrolira se signal pobude), a struja između radne i protuelektrode (mjeri se signal odziva). Na radnoj elektrodi se odvija redoks reakcija. Krute elektrode rabe se za oksidacijske procese. Postoji više vrsta krutih elektroda, npr. staklasta ugljikova elektroda, grafitna elektroda impregnirana voskom, ugljikova, platinska, zlatna elektroda, itd. Općenito, radnu elektrodu u voltametriji karakterizira malena površina, koja pospješuje polarizaciju. Drugi je razlog za primjenu elektroda malih površina smanjenje razgradnje analita elektrolizom. Izbor radne elektrode veoma je važan za osjetljivost i reproducibilnost mjerenja.⁴

2.1.2. Ciklička voltametrija

Kod cikličke voltametrije, CV (engl. *cyclic voltammetry*) kao radnu elektrodu koristimo mikroelektrodu. Potencijal se povećava linearno s vremenom i mjeri se struja. Struja se povećava kako se približavamo potencijalu elektroaktivnog materijala. Struja je ograničena površinom radne elektrode te stopi pri kojoj analit može difundirati na elektrodu. Ova metoda se temelji na principu da sa porastom napona dolazi do reakcije elektroaktivne vrste te kada vrsta izreagira dolazi do obrata smjera potencijala.⁵

Grafički prikaz odziva cikličke voltametrije nazivamo cikličkim voltamogramom.²



Slika 3. Signal pobude (a) i krivulja odziva (b) cikličke voltametrije^[2]

Ciklička voltametrija je vrlo popularna metoda za početna elektrokemijska ispitivanja sustava. Primjenom ove metode brzo se mogu dobiti elektrokemijski parametri karakteristični za određeni proces te ustanoviti paralelne i homogene reakcije i ostale popratne pojave kao npr. adsorpcija. Ciklička voltametrija je korisna metoda za praćenje elektrodnih reakcija i njihovih mehanizama. Kao rezultat, na elektrodi se odvija elektrokemijska reakcija koja se registrira kao krivulja struja-potencijal. Brzina promjene potencijala se može mijenjati u širokom opsegu (od nekoliko mVs^{-1} do nekoliko Vs^{-1}), pa se ovom metodom mogu ispitati spore ali i vrlo brze reakcije. Eksperiment obično počinje na potencijalu na kojem se ne odvija elektrodna reakcija ($i = 0$) i zatim se pomiče prema pozitivnijim vrijednostima za proučavanje oksidacijskih reakcija odnosno prema negativnijim za proučavanje reduksijskih reakcija. Visina strujnog odziva ovisi o koncentracijama oksidiranog i reduciranog oblika u otopini, broju izmijenjenih elektrona, površini elektrode i čimbenicima koji određuju brzinu difuzije, odnosno koncentracijski gradijent uz površinu elektrode. Najjednostavnija elektrokemijska reakcija ima dva stupnja, prvi stupanj odnosi se na difuziju reaktanta do elektrode, a drugi na prijenos naboja na površini elektrode.⁵

2.1.3. Pravokutovalna voltametrija

Pravokutovalna voltametrija (SWV) je diferencijalna tehnika u kojoj se na radnu elektrodu primjenjuje signal pobude koji se sastoji od osnovnog stepenastog napona (E_i) na koji se

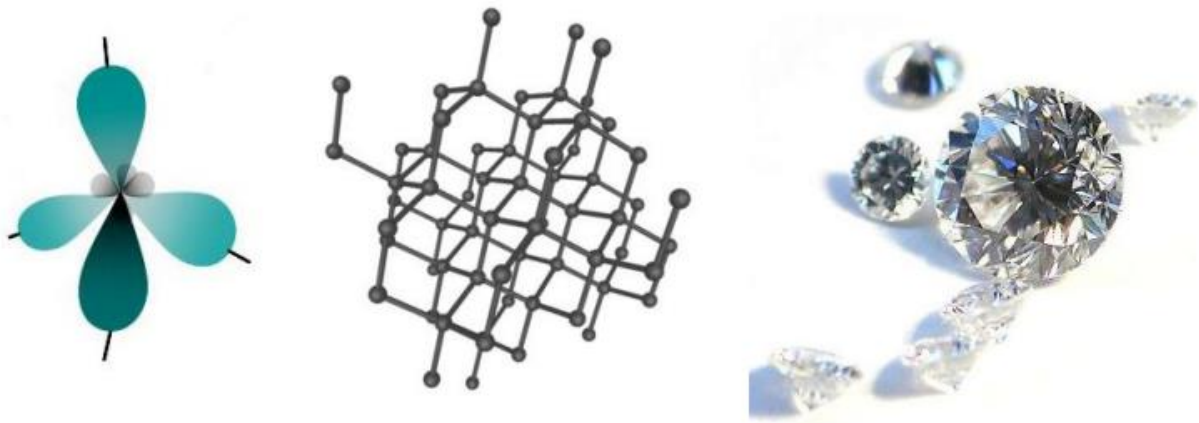
superponira izmjenični pravokutni puls (ΔE_p). Nakon svakog ciklusa napon se mijenja za vrijednost ΔE_s .^[1] Struja se mjeri dvaput tijekom jednog ciklusa: pri kraju trajanja pozitivne i negativne poluperiode izmjeničnog pravokutnog pulsa, a jakost struje na voltamogramu prikazana je kao razlika struja pri negativnoj, odnosno pozitivnoj poluperiodi izmjeničnog pravokutnog signala pobude za svaki od ciklusa pobude.² Najveća prednost ove tehnike je njena velika brzina. Kako frekvencije mogu varirati od 1 do 100 ciklusa u sekundi, promjene potencijala mogu biti iznimno brze, čime se skraćuje vrijeme snimanja voltamograma na nekoliko sekundi.³

2.1.4. Diferencijalna pulsna voltimetrija

Kod diferencijalne pulsne voltetrije, DPV (engl. *differential pulse voltammetry*) potencijal se određuje pomoću serije pulsova. Razlika svakog od potencijala namješta se na malu amplitudu (10-100 mV) i dodaje na bazni (osnovni) potencijal. Trenutni potencijal se mjeri na dva mjesta za svaki puls - prvi prije primjene pulsa, a drugi na kraju pulsa. Potom se mjeri razlika između izmjerenih vrijednosti kao funkcija potencijala.⁶ Diferencijalna pulsna voltimetrija pulsna je tehnika za određivanje vrlo niskih koncentracija elektroaktivnih komponenata u farmaceutskim uzorcima, tkivima i biološkim tekućinama.³ Ove voltetrijske metode spomenuli smo kako bismo ih poslije mogli povezati s uporabom dijamanatih elektroda dopiranih borom, odnosno, ovo su najčešće voltetrijske metode koje se koriste kod čvrstih radnih elektroda za elektroanalitička ispitivanja.

2.2. Dijamant kao materijal općenito

Dijamant je jedna od alotropskih modifikacija ugljika. Dijamant je bezbojan i proziran kristal, najtvrdi je mineral u prirodi. Ima gustoću 3,51 g/cm³ i visoko talište (3547 °C). Ugljik u ovoj alotropskoj modifikaciji ne provodi električnu energiju, ali je dobar izolator. Svojstva dijamanta proizlaze iz njegove građe. Struktura dijamanta pripada kubičnom kristalnom sustavu u kojem je svaki atom ugljika povezan s četiri druga atoma ugljika jakim i stabilnim vezama. Veze između atoma ugljika imaju tetraedarski raspored.⁷



Slika 4. Prikaz sp^3 hibridizirane orbitale i strukture dijamanta⁸

2.2.1. Dopiranje

Dijamant je po svojim svojstvima izolator, ali uvođenjem nečistoća odnosno dopiranjem postaje poluvodič. Poluvodički materijali koji su dopirani nečistoćama kako bi se modificirao broj i tip prisutnih slobodnih nositelja naboja nazivaju se ekstrinzičnim poluvodičima. Nečistoće su poznate kao dopanti, a proces dodavanja nečistoća se naziva dopiranje. Dopanti su kategorizirani u dvije skupine, tj. oni mogu biti atomi donori ili atomi akceptori. Primjer elemenata donora su fosfor, arsen i antimon, a tipični atomi akceptori u ekstrinzičnim poluvodičima su: bor, indij, galij i aluminij. Osim toga, u ekstrinzičnim poluvodičima postoje dva mehanizma vodljivosti. Prvi mehanizam je kada je atom akceptor dopiran s atomom donorom koji ima viši valentni broj. Za primjer, silicijev atom ima četiri valentna elektrona, od kojih je svaki kovalentno vezan za jedan od četiri elektrona susjednih atoma silicija. Ako se u kristalnu rešetku umjesto silicija ugradi atom s pet elektrona u valentnoj vrpici (npr. fosfor (P), arsen (As), antimon (Sb)), tada će atom imati četiri kovalentne veze i jedan slobodni elektron. Slobodni elektron je slabo vezan za atom i može se lako pobuditi i preći iz valentne u vodljivu vrpcu. Pobuđivanje takvih slobodnih elektrona ne rezultira stvaranjem šupljina i u takvom materijalu broj elektrona daleko nadmašuje broj šupljina te koristi elektrone kao glavne nositelje naboja. Ovaj tip vodljivosti naziva se n-tip. U drugom mehanizmu, koristi se atom akceptor koji ima niži valentni broj nego materijal koji se dopire, za primjer, u kristalnu rešetku ugljika se umjesto njegova atoma može ugraditi trovalentni atom (npr. bor). Rezultat su tri kovalentne veze uobičajene u kristalnoj rešetki i jedan nevezani elektron. Na taj način atom dopanda može prihvatiti elektron, iz atoma vezanog u susjednu kovalentnu vezu, za

popunjavanje četvrte veze. Praznina koja nastaje stvara šupljinu za svaki elektron koji nedostaje iz veznog para. Glavni nositelji naboja u ovom slučaju su šupljine koje nastaju kada elektroni napuste valentnu vrpcu. Trovalentni dopant je okarakteriziran kao akceptor jer injektira mnoge šupljine koje su glavni nositelji naboja. Takvi materijali se zovu p-tip poluvodiči.⁹ Upravo dijamant dopiran borom jest p-tip poluvodiča i kao takav se koristi za primjenu kod dijamantnih elektroda dopiranih borom.

2.2.2. Proizvodnja dijamanta

Za laboratorijsku i komercijalnu svrhu dijamant se proizvodi metodom kemijskog taloženja para (CVD- *eng. chemical vapor deposition*) tj. metodom koja se koristi za proizvodnju visokokvalitetnih, čvrstih materijala visokih performansi. Postupak se često koristi u industriji poluvodiča za proizvodnju tankih filmova.¹⁰ Ova metoda je zapravo sinteza iz ugljikovih vrsta u plinovitoj fazi koja se bazira na stvaranju ugljikovih radikala i disociranog vodika u visokim koncentracijama. Prilikom ove metode stvara se plazma, a koriste se ili vrući filamenti (*eng. hot filaments*) ili mikrovalovi. Prednost korištenja mikrovalova kod ove metode je veća fazna čistoća, brži rast i veće koncentracije H atoma. Metoda korištenja vrućih filamenata omogućuje rast na velikim površinama što je za komercijalnu proizvodnju prednost. Ovi postupci se provode pri visokim temperaturama filamenata (oko 2800 °C), tlakovima u rasponu od 0,01 bara do 0,2 bara, a bitan je i omjer ugljika i vodika koji je od 0,5-2%.¹¹ Za proizvodnju dijamantnih elektroda dopiranih borom metodom kemijskog taloženja para potreban je izvor ugljika (npr. metan) i bor koji se koristi kao dopant u plinskom stanju (npr. B₂H₆) uz prisustvo H₂.¹² Kod razvoja BDD-a u elektroanalizi obično se koristi podloga od silicija.⁶

2.2.3. Karakteristike dijamantnih elektroda dopiranih borom

Dijamantna elektroda dopirana borom (BDD) ističe se s nekoliko tehnološki važnih karakteristika kao što su inertna površina s niskim adsorpcijskim svojstvima, izuzetna korozijska otpornost, čak i u jako kiselim medijima, te izuzetno širok raspon potencijala u vodenim i nevodenim elektrolitima.¹³ BDD nudi nekoliko značajnih svojstava za korištenje u elektroanalitičkim ispitivanjima čineći ga intrigantnim materijalom. To uključuje najširi raspon potencijala od svih materijala od kojih se elektrode izrađuju, niske pozadinske

kapacitivne struje, smanjeno nakupljanje naslaga, rad u području korozivnog okruženja te visokih temperatura i tlakova.¹⁴

2.3. Faktori koji utječu na rad elektrode

S obzirom da govorimo o elektrodi koja je dopirana, te kako smo već naveli dijamant sam po sebi jest električni izolator te uvođenjem bora kao dopanta postaje poluvodič, gustoća dopanta u BDD-u je bitna za električna svojstva same elektrode zbog dostupnosti nositelja naboja. Drugi faktor je hidrofobnost i hidrofilnost same površine elektrode koja utječe na područje potencijala te pred-tretman koji može biti anodni ili katodni te je značajan za prijenos elektrona između elektrolitne otopine i elektrode. Još jedan od faktora jest prisustvo nedijamantnog ugljika (NDC, eng. non-diamond carbon) koji utječe na inertnost elektrode, a kod same proizvodnje dijamantnih tankih filmova ga se teško može izbjeći. Posljednji faktor koji ćemo spomenuti je završna obrada površine elektrode – elektrode mogu biti neobrađene ili polirane (poliranje se vrši kod debljih filmova, a tanke su uglavnom neobrađene), modifikacije površine, metali i metalni oksidi adsorbirani na površinu dijamante elektrode dopirane borom s ciljem prilagodbe elektrode, poboljšanje selektivnosti i elektroanalitičkih svojstava za određenu primjenu.^{6,14}

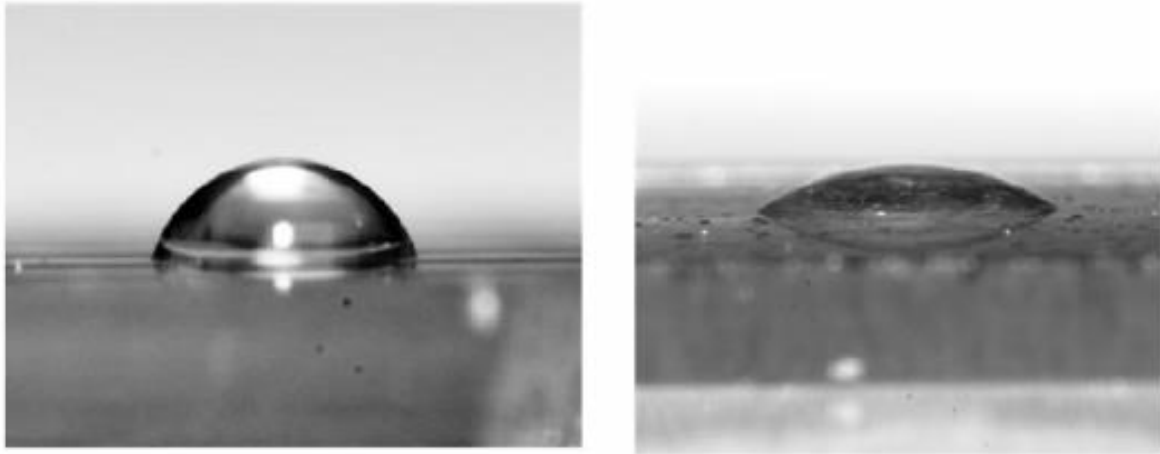
2.3.1. Gustoća dopanta – bora

Gustoća dopanta utječe na električnu vodljivost elektrode koja je njime dopirana. Potrebna koncentracija dopanta kako bi dijamant postao poluvodič je B:C=1:1000 odnosno jedan atom ugljika u tisuću atoma ugljika mora biti zamijenjen atomom bora. Poluvodička svojstva opadaju sa smanjenjem koncentracije dopanta u kristalnoj rešetki bora.

2.3.2. Hidrofobnost i hidrofilnost površine

Kemijske grupe koje se nalaze na površini elektrode utječu na kinetiku prijenosa elektrona, a površina BDD može biti H-terminirana te tada ima negativan elektronski afinitet te je hidrofobna i O-terminirana koja je hidrofilna – pozitivni elektronski afinitet. H-terminirane površine elektrode koriste se za anodnu oksidaciju. Ova se tehnologija uspješno koristi za razgradnju postojećih ili otrovnih organskih onečišćujućih tvari. Pokazalo se da

elektrokemijska oksidacija može učinkovito ukloniti organske zagađivače iz industrijskih otpadnih voda.^{14,15}



Slika 5. H-terminirana i O-terminirana površina BDD elektrode.¹⁶

Za utvrđivanje H-terminirane i O-terminirane površine provode se metode poput Ramanove ili rendgenske fotoelektronske spektroskopije utvrđivanjem kontaktnih kutova.¹⁴

2.3.3. Pred-tretman

Bilo da koristimo O-terminiranu ili H-terminiranu elektrodu prije upotrebe potreban je pred-tretman kako bi se površina elektrode aktivirala. Pred-tretman može biti katodni ili anodni. Anodni pred-tretman pretvara H-terminiranu elektrodu u O-terminiranu, stvaraju se vrlo reaktivni hidroksilni radikali na oksidiranoj površini elektrode čime se mijenjaju fizička i kemijska svojstva. Katodni pred-tretman pojačava fizikalna i kemijska svojstva elektrode te se adsorpcijski sloj povećava, a smanjuje površinska otpornost elektrode.

Medij za pred-tretman može biti različit – kiselina, lužina ili pufer. Prije svake uporabe elektrodu je potrebno isprati vodom te paziti da ne bude izložena zraku.^{6,17}

2.3.4. Metali i metalni oksidi na površini elektrode

Metali i metalni oksidi uvode se na površinu BDD elektroda s ciljem dodatnih poboljšanja svojstava kao što su povećavanje oksidacijske struje bez povećanja pozadinskih struja, izdržljivosti pri visokim potencijalima. Elektrode koje su presvučene plemenitim metalima poboljšavaju anodne performanse. Jedan od prvih metalnih oksida koji se pokazao zanimljiv je rutenijev oksid za primjenu u elektroanalitičkim ispitivanjima klora, zatim nanočestice poput olova, rutenija, kobaltovi oksidi, itd. Također BDD elektrode mogu biti modificirane zlatom ili platinom. Takve elektrode pokazuju visoku elektroanalitičku aktivnost prema redukciji kisika. Najčešće korištena metoda koja se koristi za adsorpciju čestica na samu elektrodu je elektrodepozicija.⁶ Elektrodepozicija je postupak taloženja čvrstog materijala na elektrodnu površinu elektrolizom.³

3. PRIMJENA DIJAMANTNIH ELEKTRODA DOPIRANIH BOROM

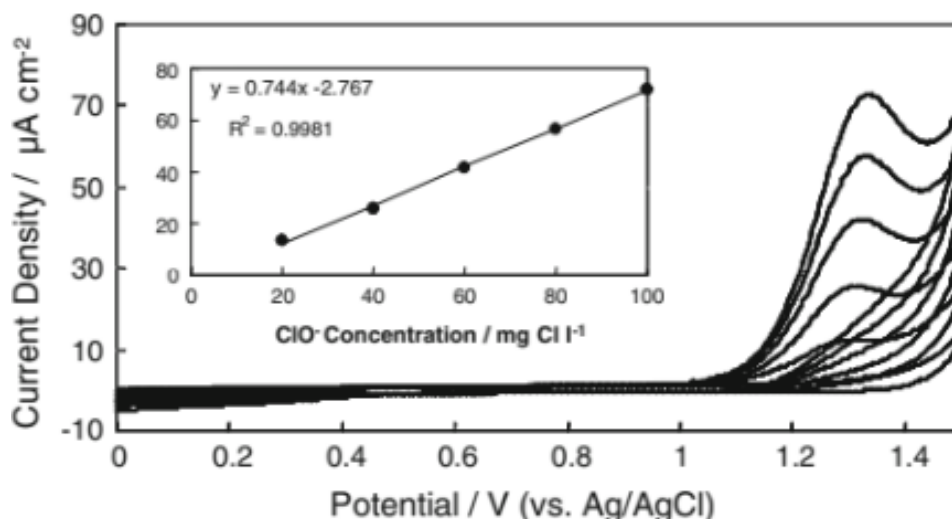
U posljednje vrijeme elektrokemijske primjene pomoću BDD-a privlače veliku pozornost na mnogim poljima, ne samo u elektrokemiji već i u području znanosti o materijalima, analitičkoj kemiji, biomedicini i sl. Sustavi za pročišćavanje otpadnih voda, ozon i fluor generacijski sustavi koriste BDD elektrode, elektrokemijsko istraživanje pomoću njih drastično raste iz godine u godinu. Koriste se BDD mikroelektrode, visoko osjetljive za detekciju arsena, klora, dopamina, glukoze *in vivo*...¹⁸

Ultramikroelektrode od dijamantnih vlakana koriste se kao novi pristup unapređenju performansi i aplikacija neurokemijskih senzora.¹⁹

3.1. Slobodni rezidualni klor

Klor i njegovi spojevi najčešće se upotrebljavaju kao sredstvo za dezinfekciju vode, bilo da se radi o dezinfekciji manjih količina vode u domaćinstvu ili o dezinfekciji velikih količina vode u vodovodima. Prilikom dodavanja klora i njegovih spojeva vodi, dio klora se troši na oksidaciju organskih tvari prisutnih u vodi, uključujući i mikroorganizme, kao na oksidaciju željeza i mangana prisutnih u vodi, pa govorimo o tzv. potrebi vode za klorom. Vrijeme potrebno za dezinfekciju klorom iznosi 30 minuta, nakon čega se u vodi mora utvrditi koncentracija rezidualnog klora. Rezidualni klor predstavlja koncentraciju klora izraženu u mg/L koja je zaostala u vodi kao višak nakon reakcije klora s tvarima koje se mogu oksidirati u vodi, tj. nakon završenog procesa dezinfekcije vode. Zakonski dozvoljena koncentracija rezidualnog klora u vodi kreće se do 0,5 mg/L kod normalnih uvjeta. Veće koncentracije rezidualnog klora znače bolju i dužu zaštitu sustava od kontaminacije, kod prevelikih koncentracija klora voda poprima neugodan miris i loš okus što odbija potrošače. Za normalnu upotrebu u kućanstvu, koncentracija rezidualnog klora na mjestu gdje potrošač uzima vodu mora biti između 0,2 do 0,5 mg/L. Maksimalna dopuštena koncentracija klora je 0,5 mg/L.²⁰

Koncentracija slobodnog rezidualnog klora može se odrediti s BDD elektrodom koja pokazuje visoku osjetljivost i pri niskim koncentracijama, dok su ostale metode poput najčešćih indikatorskih testova za mjerenje rezidualnog klora – DPD (dietil parafenildiamin) indikator test manje osjetljive te su neprikladne za kontinuirani nadzor, budući da koriste veće količine reagensa i granice detekcije su im više.^{18,21}



Slika 6. Prikaz cikličkih voltamograma za otopinu NaClO₄ u prisustvu različitih koncentracija slobodnog rezidualnog klora (2-100 mg Cl/L)¹⁸

BDD elektrode omogućavaju kvantitativnu determinaciju oksidacije slobodnog rezidualnog klora. Ciklički voltamogrami za različite koncentracije NaClO u 0.1M otopini NaClO₄ prikazani su pri brzini skeniranja od 100mVs⁻¹ pomoću BDD elektrode. Iz voltamograma uočen je dobro definiran ireverzibilni vrh oksidacije pri potencijalu od 1,3V. Ovo je tipična prednost elektrode širokog raspona potencijala jer je promatranje oksidacijske struje pri tako velikom potencijalu nemoguće s drugim konvencionalnim elektrodama zbog njihovog uskog raspona potencijala.

Linearna kalibracijska krivulja ($r^2=0,999$) dobivena je u rasponu koncentracija od 20-100 mg Cl/L koja ukazuje na uspješnost određivanja slobodnog klora. Nagib od 0,744 ukazuje na osjetljivost. Ova osjetljivost je bila 3-4 puta veća u usporedbi s onima na konvencionalnim elektrodama, što ukazuje na superiornost BDD elektrode za praćenje oksidacije klora. Pozadinska struja koja je izmjerena iznosi 3 µA/cm², što je vrlo malo u usporedbi s onom na Pt elektrodi pod istim uvjetima (115 µA/cm²).¹⁸

3.2. Određivanje arsena pomoću BDD elektrode

Toksičnost arsena bila je poznata i u srednjem vijeku, kada je postao sinonim za otrov, a kroz povijest je dobio i naziv „kralj otrova“. Njegovo je djelovanje kumulativno, nakuplja se u

organizmu i ovisno o koncentraciji može polagano početi izazivati negativne učinke na zdravlje. Najvažniji način unosa arsena u organizam je oralnim putem preko kontaminirane hrane i vode. Na ovaj način prosječni dnevni unos arsena za žene iznosi 50,6 μg , a za mušku populaciju iznosi 58,5 μg . Maksimalna dopuštena koncentracija (MDK) arsena u vodi za piće iznosi 10 $\mu\text{g/L}$.²⁰

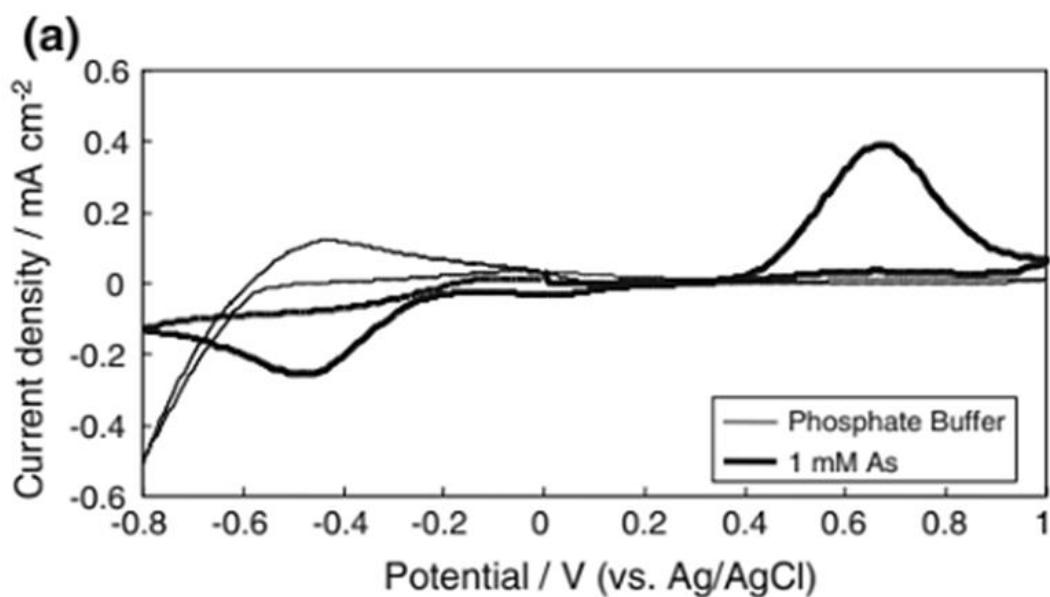
Ova vrijednost za arsen primjenjuje se od 2015. godine, a do tada je vrijedila MDK-vrijednost 50 $\mu\text{g/L}$. Očito je da MDK arsena u vodi za piće utječe na ljudsko zdravlje. Za određivanje arsena obično se koriste različite spektroskopske i spektrometrijske metode kojima je granica detekcije arsena viša u odnosu na elektroanalitičke metode.²²

Istraživanja pokazuju kako se As(III) i As(V) uspješno detektiraju sa BDD-elektrodama koje su modificirane zlatom upravo anodnom stripping voltametrijom. Primjena je provedena za vodu iz slavine u Japanu(Yokohama).¹⁸ Stripping voltometrija uključuje elektrolitičko ili adsorpcijsko ukoncentriravanje analita prije samog određivanja, ako koncentracije analita u analizi uzoraka budu ispod granice detekcije primijenjene metode.⁴

Za uspješno uklanjanje arsena iz vode za piće, potrebno je najprije provesti oksidaciju arsena (III) u arsen (V). Oksidacija se može provesti na različite načine, a u obzir treba uzeti da u obradi pitke vode postoji ograničen popis kemikalija zbog zaostatka kemikalija u vodi, nusprodukata te ostalih oksidacijskih anorganskih i organskih sastojaka vode. Oksidansi koji se upotrebljavaju su slobodni klor, hipokloriti, permanganat i vodikov peroksid/ Fe^{2+} (Fentonov reagens). Najčešće korišteni oksidansi do sada su kalijev permanganat (KMnO_4) i Fentonov reagens s taloženjem, koagulacijom i filtracijom.²²

Međutim, arsenovi spojevi se ne mogu izravno odrediti BDD elektrodom jer ona nema dovoljnu elektrokemijsku katalitičku aktivnost zbog površinske inertnosti. S druge strane, elektrode od iridija imaju elektrokemijska katalitička svojstva iako njihove osjetljivosti nisu najbolje zbog velikih pozadinskih struja.

Modifikacija BDD elektroda ionima iridija daje odlične rezultate za detekciju arsenovih spojeva, u ovom slučaju As(III) primjenom cikličke voltetrije i FIA(analiza ubrizgavanjem u protok). Takva modificirana BDD elektroda primjenjiva je za detekciju arsena u vodi iz slavine. Rezultati istraživanja pokazuju da je implantacija metala na BDD elektrodu obećavajuća metoda detekcije jer se tako poboljšavaju elektrokemijska svojstva dijamanta.¹⁸



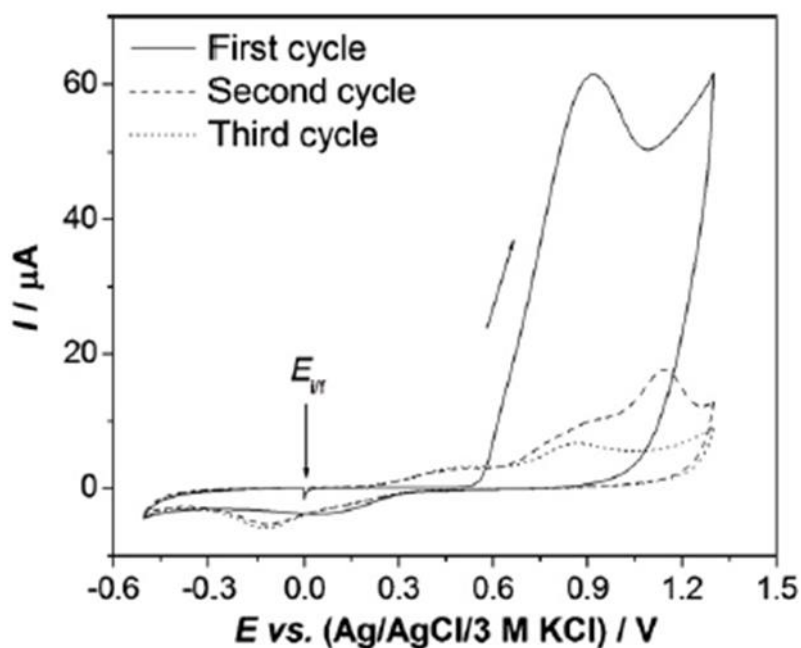
Slika 7. Ciklički voltamogram otopine fosfatnog pufera u prisustvu i odsustvu 1 mM As(III) pri uporabi iridijem modificirane BDD elektrode¹⁸

3.3. Određivanje bisfenola A

Bisfenol A (BPA) je spoj koji se široko koristi u kemijskoj industriji, uglavnom u proizvodnji polikarbonatne plastike i epoksidne smole. Zbog ove široke uporabe, bisfenol A je pronađen u otpadnim vodama, uzorcima pitke vode, pakiranjima hrane, itd. Ovaj spoj je privukao pozornost jer se smatra spojem koji ometa endokrini sustav (EDC), zajedno s niz drugih spojeva, poput pesticida, sintetskih i prirodnih hormona, plastifikatora i drugih.

Iz dobivenih rezultata utjecaja elektrokemijskog pred-tretmana BDD elektrode prema oksidaciji bisfenola A zaključujemo da je BDD elektrokemijska aktivnost značajno poboljšana katodnim pred-tretmanom i aktivnom H-terminiranom površinom.²¹ Kod istraživanja bisfenola A dijamantna elektroda dopirana borom ispitivana je i kao DNA biosenzor. Pri tome je naglašeno kako treba proučiti metode pred-tretmana elektrodne površine, a s time i razmotriti uporabu drugačijih načina modifikacije elektrodne površine, odnosno imobilizacije DNA jer su ciklički voltamogrami pokazali slabi odaziv.⁶

BDD elektrode u budućnosti imaju veliku mogućnost korištenja kao biosenzori.



Slika 8. Uzastopni ciklični voltamogrami ($\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$) za 150 mg/L bisfenola A u 0,5 mol/L Na_2SO_4 pri pH=6 pomoću dijamantne elektrode dopirane borom uz katodni predtretman.²³

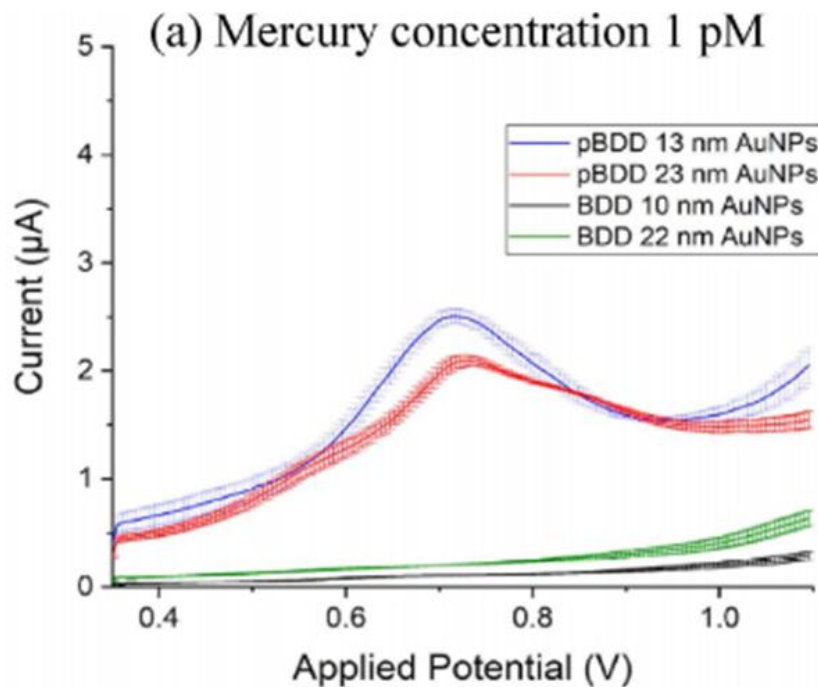
3.4. Određivanje žive primjenom BDD elektrode

Osim navedenih primjena BDD elektrode se primjenjuju i za detekciju žive u vodenim sustavima. Živa se smatra najtoksičnijim teškim metalom. Široko je rasprostranjena, a u okoliš može dospjeti putem antropogenih i prirodnih izvora. Živa se može naći u hidrosferi, atmosferi, litosferi i biosferi, a nalazi se u tri kemijska oblika, a to su elementarna, organska i anorganska živa. U sedimentima se najčešće nalazi kao elementarna živa, a u moru dolazi u obliku organskih spojeva. Jedan od najopasnijih metala u ljudskoj prehrani upravo je živa. Najčešći izvori žive mogu biti lijekovi, pesticidi, onečišćena voda, baterije, cjeviva, zapaljeni građevinski materijali i ostalo.

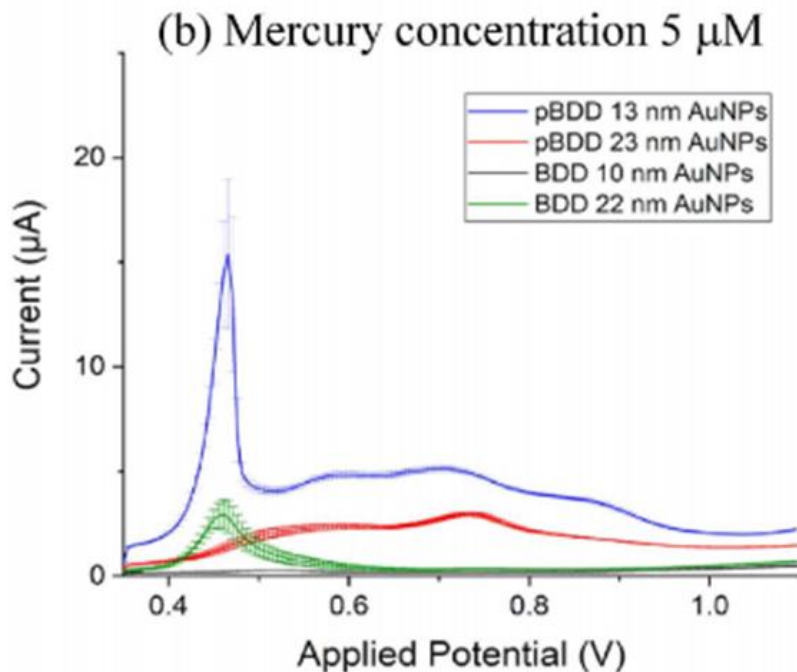
Anorganska živa slabo se apsorbira nakon unosa u probavni trakt. Nakon što živa uđe u organizam najviše se taloži u jetri, slezeni i bubrezima, a manje u mozgu.^{24,25} Za određivanje žive koristi se BDD koja je presvučena nanočesticama zlata te je provedeno istraživanje učinka detekcije kod poliranih (presvučenih s 13 nm i 23 nm nanočestica zlata) i nepoliranih (presvučenih s 10 nm i 22 nm nanočestica zlata) BDD elektroda. Najniže granice detekcije postignute su sa poliranim BDD elektrodama, pravokutovalnom anodnom stripping

voltametrijom (*eng. square wave anodic voltammetry*), koje su obje detektirale živu u koncentraciji od 1 ppm, dok je nepolirana elektroda imala granicu detekcije od 5 μM , što je opet visoko u usporedbi s ostalim elektrodnim sustavima detekcije.

Obje BDD elektrode ispitivane su s različitim veličinama nanočestica zlata. Polirane BDD elektrode presvučene slojem od 13 nm i 23 nm ispitivanjem su pokazale najnižu granicu detekcije, ali uvjerljivo najnižu granicu detekcije ostvarila je polirana elektroda sa slojem zlata od 13 nm. Zaključak je da predobrada same elektrode više utječe na samu granicu detekcije nego debljina sloja nanočestica zlata.²⁴



Slika 9. Pravokutovani anodni stripping voltamogrami za koncentraciju žive od 1 ppm pri uporabi različitih elektroda²⁴



Slika 10. Pravokutovani anodni stripping voltamogrami za koncentraciju žive od 5 μM pri uporabi različitih elektroda²⁴

3.5. Određivanje različitih farmaceutika

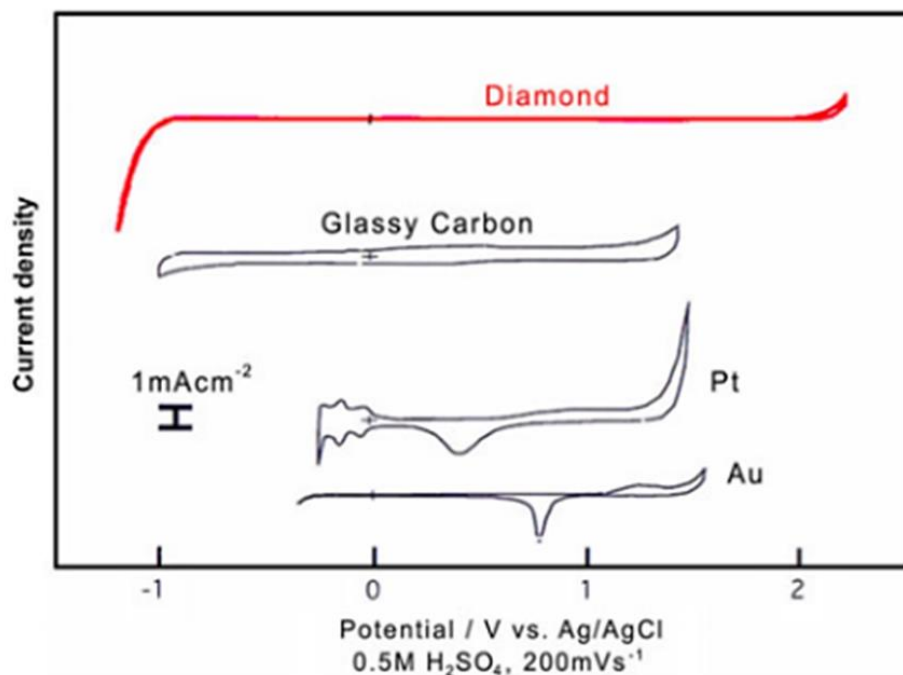
Pomoću BDD elektroda mogu se detektirati i različiti farmaceutici u vodi. Farmaceutici spadaju u skupinu „novih onečišćujućih tvari“. Naime, posljednjih nekoliko desetljeća intenzivirala su se istraživanja okoliša koja su pomaknula pozornost sa konvencionalnih prioriternih onečišćujućih tvari poput policikličkih aromatskih ugljikovodika i polikloriranih bifenila na tzv. „nove onečišćujuće tvari“ koje se sve više ispuštaju u okoliš i predstavljaju potencijalnu opasnost za ekosustav. Problem je u tome što za takve tvari još uvijek ne postoje zakonske regulative koje kontroliraju njihove maksimalne dopuštene koncentracije (MDK) u okolišu. Osim farmaceutika, tu se ubrajaju i sredstva za osobnu higijenu, kao i sredstva koje se upotrebljavaju u kućanstvima. Zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava, farmaceutici lako prolaze kroz prirodne filtere i postrojenja za obradu otpadnih voda čime ugrožavaju sustav opskrbe pitkom vodom.²⁵ Iz vrijednosti za različite farmaceutike (Tablica 1) vidi se da su granice detekcije pojedinih tvari vrlo niske kada se koristi BDD elektroda, metode koje se koriste su voltametrijske ili dodatno spojene s protočnim metodama (BIA, FIA).

Tablica 1. Prikaz različitih farmaceutika, metoda i granica detekcije²⁶

Analit	Vrsta analita	Koncentracija bora (ppm)	Metoda detekcije	Granica detekcije (μM)
sulfametoksazol, trimetoprim i fenazopiridin	sintetički antibiotik(sulfametoksazol), antibiotik (trimetoprim) protupalni lijek, analgetik, antioksidans (fenazopiridin)	8000	BIA/MPA (šaržna analiza ubrizgavanja) s multipulsnom amperometrijskom detekcijom	0.79 (sulfametoksazol), 0.52 (trimetoprim), 0.23 (fenazopiridin)
paracetamol i kofein	analgetik/antipiretik (paracetamol), psihoaktivna tvar (kofein)	1000	diferencijana pulsna voltometrija	0.054 (dopamin) 0.14 (paracetamol)
epinefin i paracetamol	Neurotransmiter (epinefin), analgetik/antipiretik (paracetamol)	20000	FIA(analiza ubrizgavanja u protok) i amperometarska detekcija	0.50 (epinefin) 0.0028 (kofein)
paracetamol, kofein i carisprodol	analgetik/antipiretik (paracetamol) psihoaktivna tvar (kofein) relaksator mišića (carsiprodol)	8000	pravokutovalna voltometrija	0.768 (paracetamol) 0.771 (kofein) i 3.11 (carisprodol)
propifenazon paracetamol, aspirin i kofein	analgetik/antipiretik (propifenazon paracetamol), psihoaktivna tvar (kofein) , analgetik/protuupalni lijek (aspirin)	8000	BIA/MPA (šaržna analiza ubrizgavanja) s multipulsnom amperometrijom	1.59 (paracetamol), 1.28 (aspirin) i 0.41 (kofein)
ciprofloksacin	antibiotik	8000	BIA/MPA (šaržna analiza ubrizgavanja) s multipulsnom amperometrijskom detekcijom	0.3
eritromicin	antibiotik	1000	pravokutovalna voltometrija	1100
ciprofloksacin	antibiotik	8000	pravokutovalna voltometrija i diferencijalna pulsna voltometrija	2.46 (pravokutovalna voltometrija) 0.44 (diferencijalna pulsna voltometrija)

4. USPOREDBA KLASIČNIH ELEKTRODA I BDD ELEKTRODE

Poznato je da krute elektrode mogu biti od plemenitih metala ili ugljikove elektrode, a najčešće korišteni materijali za izradu krutih elektroda su ugljik, platina, rutenij i zlato, a mogu biti korišteni i srebro, nikal, bizmut i bakar za neke specifične eksperimente. Krute elektrode mogu biti različitih dimenzija i oblika, npr. tubularne, prstenaste, planarne, makro- ili mikroelektrode. Pri izboru krute elektrode treba uzeti u obzir redoks ponašanje ispitivane tvari, pozadinsku struju, raspon potencijala, reproducibilnost površine, mehanička svojstva, cijenu, dostupnost, električnu provodljivost i toksičnost materijala.²⁷ Elektrode od staklastog ugljika su jako popularne zbog izvrsnih električnih i mehaničkih svojstava, širokog raspona potencijala, inertnosti materijala i relativno dobrih reproducibilnih svojstava, ali BDD elektrode imaju još širi raspon potencijala i sposobnost ne nakupljanja naslaga na površini elektrode zbog kemijske inertnosti, a u usporedbi sa elektrodom od staklastog ugljika posebni pred-tretman ponekad nije ni potreban.^{26,28} BDD je biokompatibilan u odnosu na živine elektrode koje se sve češće izbjegavaju u istraživanjima.



Slika 12. Prikaz elektrokemijskih svojstava dijamantne elektrode u odnosu na ostale klasične elektrode¹⁸

Iz Slike 12 može se uočiti da dijamanta elektroda ima veći raspon potencijala od staklaste ugljikove elektrode, a također i od ostalih klasičnih elektroda od plemenitih metala. Još jedno od istraživanja je ukazalo na odlične karakteristike BDD elektrode, detekcija pesticida, odnosno fungicida – maneba, koji pokazuje svoju relativnu visoku toksičnost u vodenim ekosustavima. Elektrokemijsko ponašanje maneba ispitivano je elektrodom od staklastog ugljika, elektrodom od staklastog ugljika modificiranom grafenom i BDD elektrodom pomoću diferencijalno pulsne voltometrije. Vršila se oksidacija dijela molekule fungicida u svrhu kvantitativnog određivanja maneba koji je uzorkovan na rijeci Muri, u Austriji. Najbolji analitički odziv pokazala je upravo BDD elektroda.²⁹ BDD elektroda omogućuje analitičko ispitivanje *in vivo*, te su njome registrirane vrlo niske koncentracije analita. Nedostatak BDD elektroda je cijena, koja je u usporedbi s klasičnim elektrodama veća, ali definitivno nudi i veće mogućnosti.

5. ZAKLJUČAK

Iz teorijskih opisa primjene i svojstava dijamantnih elektroda dopiranih borom, zaključak slijedi da su BDD elektrode često korištene u razne svrhe.

BDD elektrode primjenjuju se za:

1. određivanje toksičnih metala u vodi, različitih proteina, određivanje dopamina in vivo.
2. služe kao biosenzori, neurosenzori, a publiciranje radova na temu dijamantnih elektroda borom svake godine raste. Od prve sinteze dijamanta 1950-tih godina i sve do danas, razvoj znanosti o BDD i elektroanalitičke metode nam omogućuju sve više primjena u obradi otpadnih voda, elektrosintezi, biomedicini, farmaciji i sl.
3. modifikacije površine različitim metalima i metalnim oksidima dodatno omogućuju da se BDD elektroda prilagodi elektrokemijskoj reakciji, omogućuju još veću selektivnost te uz odgovarajući pred-tretman postiže odlične rezultate.
4. BDD elektroda uz svoj široki raspon potencijala, niske pozadinske struje i vrlo niske granice detekcije analita pravi je izbor radne elektrode za elektroanalitička ispitivanja.

6. LITERATURA

- [1] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2nd Edition, Wiley-VCH, New York, 2009, p. 1-2.
- [2] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Zagreb, 2015, p. 89, 392-394.
- [3] A. Đaković, *Voltametrijsko određivanje nikla u tlu elektrodom od staklastog ugljika modificiranog slojem žive*, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Diplomski rad, 2018 p. 26.
- [4] S. Behetić, B. Nigović, *Elektroanalitika u farmaciji*, *Farm. glas*, **63** (2007) 163 – 175.
- [5] S. Mladinić, *Elektroanalitičke metode u karakterizaciji sumpornih vrsta u prirodnim vodama*, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2018., p. 10-11.
- [6] D. Krivić, *Razvoj DNA-biosenzora temeljenih na ugljikovim materijalima u svrhu elektrokemijske karakterizacije bisfenola A*, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2019. p. 7, 30-31.
- [7] <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/7b5e1fe5-86e2-4142-af6c-5197c4a08148/kemija-8/m02/j01/index.html> (preuzeto 29.8.2021.)
- [8] https://www.unizd.hr/Portals/28/docs/Predavanja%20LM/Grafen_web.pdf (preuzeto 29.8.2021.)
- [9] A. Glibo, *Priprava grafenov oksid/o-fenilen diamin kompozitnih elektroda Glibo, Albina Master's thesis / Diplomski rad*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016, p. 16
- [10] https://hr2.wiki/wiki/Chemical_vapor_deposition#Diamond (preuzeto 3.9.2021.)
- [11] K. Peckova, J. Musilová, J. Barek, *Anal. Chem.* **39** (2009) 148.
- [12] J. E. Butler, Y. A. Mankelevich, A. Cheesman, Jie Ma, M. N. R. Ashfold, *J. Condens. Matter Phys.* **21** (2009) 1-8
- [13] K. Wand, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry Surface Science and Electrochemistry*, 1st Edition, 2018, pp. 393-400
- [14] J. V. Macpherson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2014) 1-38

- [15] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248120302630> (preuzeto 7. 9. 2021.)
- [16] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/CP/C4CP04022H> (preuzeto 11. 9. 2021.)
- [17] S. C. B. Oliveira, A. M. Oliveira-Brett, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 4599
- [18] Y. Einaga, *J. Appl. Electrochem.* **40** (2010) 1807-1816.
- [19] E. K. Purcel, M. F. Becker, A. Seth, *Micromachines* **26** (2021), p. 1.
- [20] Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13, 141/13, 128/15),
- [21] I. Jurković, *Učinkovitost dezinfekcije vode za ljudsku potrošnju u vodoopskrbnom sustavu grada Šibenika*, Završni specijalistički rad, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2016. p. 25-26
- [22] M. Damjanović, *Arsen u vodi istočne Hrvatske*, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, 2015, p. 5-6., 10.
- [23] G. F. Pereira, L. S. Andrade, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchia, S. R. Biaggio, *Electrochim. Acta*, **82**, (2012) 1-4
- [24] M. H. S. McLaughlin, A. C. Pakpour-Tabrizi, R. B. Jackson, *Electroanalysis* **31** (2019) 1775-1783.
- [25] L. Barić, *Modeliranje odnosa strukture prioriternih onečišćivala i njihove toksičnosti*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2018, p. 2
- [26] C. P. Sousa, F. W. P. Ribeiro, T. Oliveira, G. R. Salazar-Banda, P. D. Lima-Neto, *ChemElectroChem* **6** (2019) 2357.
- [27] I. Mitrović, *Selektivna elektroanalitička metoda za određivanje sulfasalazina*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutskobiokemijski fakultet, **2017**, p. 10

[28] Lj. Bosnić, *Primjena modificirane ugljikove elektrode za voltametrijsko određivanje teških metala u prehrambenim proizvodima*, Završni rad, Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet, **2018** p. 23.

[29] D. Stanović, *Electroanalysis* **29** (2017) 352-357.