

# Razvoj mikroelektrode modificirane TiO<sub>2</sub> nanočesticama

---

Zrinski, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:231488>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-23**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Ivana Zrinski**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, lipanj 2017.**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

*Razvoj mikroelektrode modificirane TiO<sub>2</sub> nanočesticama*

*Development of microelectrode modified by TiO<sub>2</sub> nanoparticles*

Voditelj rada: prof. dr. sc. Sanja Martinez

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. Prof. dr. sc. Sanja Martinez
2. Dr. sc. Suzana Sopčić
3. Dr. sc. Petar Kassal

*Ovaj rad izrađen je na Zavodu za elektrokemiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.*

*Ovim putem srdačno se zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Sanji Martinez što mi je omogućila izradu ovog rada te na pomoći, strpljenju i ugodnoj atmosferi.*

## SAŽETAK RADA

U ovom radu ispitan je elektrokatalitički utjecaj  $\text{TiO}_2$  nanočestica na oksidaciju mokraćne kiseline na mikroelektrodi od grafitne paste. Mjerenje je provedeno na elektrodi bez nanočestica i sa masenim udjelom od 10% nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Na obje elektrode, ispitan je utjecaj koncentracije mokraćne kiseline kao vodotopivog antioksidativnog standarda i brzine polarizacije, na voltametrijski odziv sustava.

Dobiveni rezultati pokazuju da nanočestice imaju značajan elektrokatalitički efekt koji se očituje u pojavi strujnih valova pri niskim potencijalima, u području 190 do 450 mV i u pojavi kvazireverzibilnosti. Efekt je vidljiv u 200  $\mu\text{M}$  otopini mokraćne kiseline pri svim brzinama polarizacije. Rezultati ukazuju na mogućnost daljnjeg ispitivanje mikroelektrode od grafitne paste s nanočesticama kao senzora za određivanje antioksidativnih tvari u raznim medijima *in situ*.

Ključne riječi: antioksidans, mikroelektroda, grafitne paste, ciklička voltametrija,  $\text{TiO}_2$  nanočestice

## SUMMARY

In this study, the electrocatalytic influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on uric acid oxidation on graphite microelectrode has been studied. The measurement was performed at a nanoparticle-free electrode and at an electrode with 10% TiO<sub>2</sub> nanoparticle content. On both electrodes, the influence of uric acid concentration as a water-soluble antioxidant standard and the influence of polarization rate on voltammetric response of the system has been studied.

The results obtained show that nanoparticles have a significant electrocatalytic effect that is reflected in the occurrence of low potential current waves in the range of 190 to 450 mV and in the appearance of quasireversibility. The effect is visible in a 200 μm uric acid solution at all polarization rates. The results indicate the possibility of further testing of TiO<sub>2</sub> nanoparticle - graphite paste microelectrodes as sensors for the determination of antioxidant substances in various media *in situ*.

Keywords: antioxidant, microelectrode, carbon paste, cyclic voltammetry, TiO<sub>2</sub> nanoparticles

## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. ANTIOKSIDANSI .....	2
2.1.1. Mokraćna kiselina.....	3
2.2. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA .....	5
2.2.1. Reverzibilan proces.....	7
2.2.2. Ireverzibilan proces.....	9
2.2.3. Kvazireverzibilan procesi .....	10
2.2.4. Određivanje antioksidansa cikličkom voltametrijom .....	11
2.3. MIKROELEKTRODA .....	11
2.4. ELEKTRODE OD GRAFITNE PASTE .....	13
2.5. TiO <sub>2</sub> NANOČESTICE .....	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	14
3.1. PRIPREMA RADNE ELEKTRODE .....	14
3.2. APARATURA .....	16
3.3. ELEKTROKEMIJSKA ČELIJA .....	16
3.4. POSTUPAK MJERENJA .....	17
3.5. PRIPREMA OTOPINA.....	18
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	19
4.1 CIKLIČKI VOLTAMOGRAMI MOKRAĆNE KISELINE SNIMLJENI NA MIKROELEKTRODI BEZ DODATAKA TiO <sub>2</sub> NANOČESTICA.....	19
4.2. CIKLIČKI VOLTAMOGRAMI MOKRAĆNE KISELINE SNIMLJENI NA MIKROELEKTRODI SA DODATKOM 10 % TiO <sub>2</sub> NANOČESTICA .....	25
5. ZAKLJUČAK.....	32
6. LITERATURA .....	33
7. POPIS SIMBOLA.....	35
8. Životopis .....	36

## 1. UVOD

U ovom radu ispitan je katalitički utjecaj  $\text{TiO}_2$  nanočestica, koje kao nanomaterijali pri elektroanalizi posjeduju važna svojstva hrapavosti vodljive površine, katalitička svojstva i svojstva provodljivosti<sup>1</sup>, na voltametrijski odziv modificirane grafitne mikroelektrode. Također, cilj je bio istražiti utjecaj veličine modificirane elektrode i utjecaj koncentracije na voltametrijski odziv sustava koji sadrži mokraćnu kiselinu kao antioksidativni standard i odrediti njegovo antioksidativno djelovanje.

Fizikalna, kemijska i katalitička svojstva nanočestica opsežno se istražuju u području nanomaterijala. U području elektrokemije nanostrukturirane elektrode su predmet istraživanja u teorijskoj i primijenjenoj znanosti. Prednosti nanostrukturiranih elektroda u elektrokemiji su bolji prijenos tvari prema površini i smanjeno kapacitivno nabijanje elektrode. Na nanostrukturiranim elektrodama, poboljšan je omjer signala i šuma, povećana osjetljivost u analizi tvari u tragovima i bolja rezolucija konkurentnih signala u elektroanalizi.<sup>1</sup>

Znanstvenicima je u posljednje vrijeme od posebnog interesa razvoj metoda određivanja antioksidativne aktivnosti u hrani koju čovjek unosi u organizam te antioksidativne aktivnosti unutar organizma. Cilj je razviti metode koje bi brzo i jednostavno određivale antioksidativnu aktivnost u hrani i biološkim uzorcima. Metoda kojom se u ovom radu mjerilo antioksidativno djelovanje jest ciklička voltametrija. Primjenom cikličke voltametrije mogu se vrlo jednostavno i brzo dobiti kvantitativne informacije u obliku strujnog odgovora elektrode i proteklog naboja, koje omogućuju određivanje antioksidativnog kapaciteta i jakosti.



## 2. OPĆI DIO

### 2.1. ANTIOKSIDANSI

Antioksidans je bilo koja tvar koja pri niskoj koncentraciji otežava oksidaciju proteina, ugljikohidrata, lipida i DNA. Antioksidansi se svrstavaju u 3 glavne kategorije:

- 1) Prva linija obrane koja uključuje superoksid dizmutazu (SOD), katalazu (CAT), glutation reduktazu (GR), te minerale poput Se, Cu, Zn itd.
- 2) Druga linija obrane uključuje glutation (GSH), vitamin C, albumin, vitamin E, karotenoide, flavonoide itd.
- 3) Treća linija obrane uključuje kompleksne grupe enzima za popravak oštećenog DNA, oštećenih proteina, oksidiranih lipida i uklanjanje peroksida. Primjeri su: lipaza, proteaza, enzimi za popravak DNA, transferaze, metionin sulfoksid reduktaza itd<sup>2</sup>.

Oksidativni stres rezultat je neravnoteže između reaktivnih oksidativnih tvari (ROS) i antioksidativnih obrana. Oksidativni stres negativno regulira niz staničnih funkcija te vodi do brojnih patoloških stanja kao što je starenje, artritis, astma, autoimune bolesti, karcinogeneze, kardiovaskularne disfunkcije, mrena na oku, dijabetes, neurodegenerativne bolesti, Alzheimerova bolest, Parkinsonova demencija itd<sup>2-7</sup>.

Slobodni radikali su visoko reaktivne tvari koje imaju nesparene elektrone u zadnjoj ljuski. Slobodni radikali brzo reagiraju sa staničnom membranom uzrokujući stanično oštećenje i konačno smrt. Da bi se savladali slobodni radikali, živi sustav proizvodi puno antioksidansa ili ih dobiva putem prehrane. Slobodni radikali smatraju se jednim od uzročnika neuroloških bolesti poput Alzheimerove ili Parkinsonove. Oni reagiraju sa polinezasićenim lipidima (lipidna peroksidacija) staničnih membrana i sa RNA ili DNA kao genetskim materijalom stanice<sup>8</sup>. Znanstvenici pokušavaju poništiti oksidativne učinke istražujući mogućnosti poboljšanja učinkovitosti djelovanja antioksidansa u tijelu. Utvrđeno je da postoje pojedinačni specifični i učinkoviti antioksidansi koji traže i uništavaju slobodne radikale na mnogim staničnim položajima. Npr. vitamin E značajan je za zaštitu vanjskog masnog sloja stanica, ali nije odgovoran za stabilizaciju genetskog materijala<sup>9</sup>.

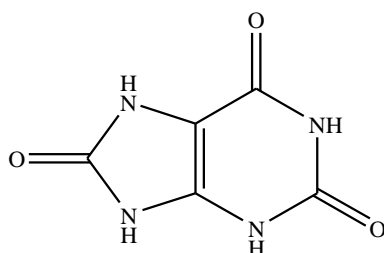
Antioksidansi smanjuju učinke oštećenja stanica nastale zbog djelovanja slobodnih radikala. Osim brojnih uvjerljivih znanstvenih studija koje obraćaju pozornost na brojne zdravstvene koristi konzumiranja hrane s antioksidansima i antioksidativnih dodataka hrani, postoje npr. studije koje pokazuju dramatično smanjenje nastanka ozljeda pri atletskim

treninzima uz jednostavnu nadopunu antioksidansa u prehrani. Mozak je posebno osjetljiv na oksidativne utjecaje, uslijed njegove velike metaboličke aktivnosti i povišenih razina polinezasićenih lipida koji su mete lipidne peroksidacije. Zbog toga se antioksidansi često upotrebljavaju kao lijekovi za liječenje brojnih tipova ozljeda mozga<sup>10</sup>.

Ljudi uzimaju nadopune antioksidansa direktno iz svježeg voća i povrća. Voće i povrće sadrži ogromnu količinu flavonoida i nadopuna antioksidansa za koje je utvrđeno da doprinose zaštiti od raznih tipova raka i kardiovaskularnih bolesti<sup>11</sup>.

### 2.1.1. Mokraćna kiselina

Ispitivana je otopina mokraćne kiseline kao antioksidativni standard. Mokraćna kiselina je primarni produkt purinskog metabolizma i izlučuje se iz mokraće. Struktura mokraćne kiseline prikazana je na slici 2.1. Raspon mokraćne kiseline u ljudskoj plazmi je od 0.18 do 0.39 mM, a u mokraći od 1.49 mM do 4.46 mM<sup>12</sup>. Mokraćna kiselina predstavlja marker oksidativnog stresa i ima potencijalnu terapijsku ulogu kao antioksidans. Abnormalne razine mokraćne kiseline simptomi su nekoliko bolesti, kao što su giht, hipertenzija i Lesch-Nyhanov sindrom, trovanja i toksičnosti u trudnoći i leukemije. Isto tako, visoka koncentracija mokraćne kiseline može ukazati na nisku osjetljivost na inzulin što je naznaka dijabetesa tipa 2. Stoga se praćenjem razine mokraćne kiseline u biološkim tekućinama mogu se detektirati razne bolesti<sup>13</sup>.



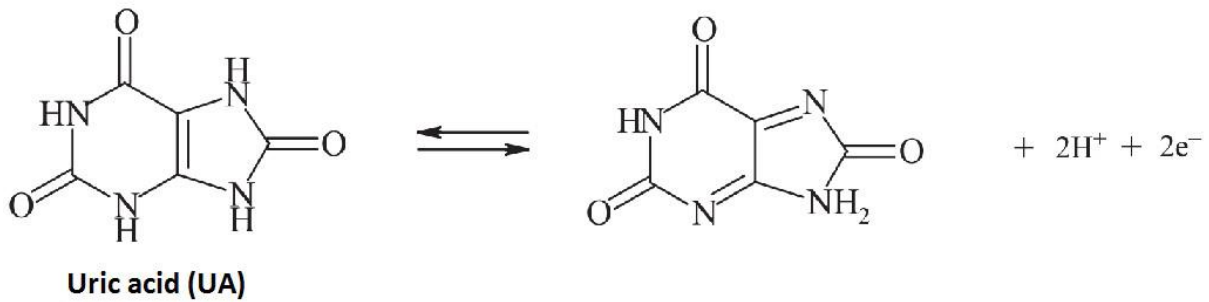
Slika 2.1. Struktura molekule mokraćne kiseline.

Na slici 2.1 može se vidjeti struktura molekule mokraćne kiseline.

Za određivanje mokraćne kiseline koriste se brojne analitičke metode poput kromatografije, kapilarne elektroforeze, spektrofluorimetrije, fluorescencije, kemiluminescencije, te enzimatske i elektrokemijske tehnike. Većina tehnika su dugotrajne i zahtijevaju primjenu skupih instrumenata.

Mokraćna kiselina kao elektroaktivna molekula može se detektirati elektrokemijskim metodama koje posjeduju niz prednosti kao što su brzina i visoka osjetljivost naspram drugih metoda. Selektivnost detekcije mokraćne kiseline može se povećati različitim enzimima ili polimernim slojevima na površini elektrode.

Elektrokemijsko određivanje mokraćne kiseline usporedno je sa askorbinskom kiselinom otežano je jer se obično oksidira na bliskim vrijednostima potencijala. Ključni problem u praćenju oksidacije mokraćne kiseline koju prikazuje slika 2.2 i askorbinske kiseline upravo predstavlja što su oksidacijski potencijali blizu i od velikog je značaja pokušaj razdvajanja vršnih oksidacijskih pikova između mokraćne i askorbinske kiseline. No, koristeći modificirane elektrode, oksidacijski se potencijali uspješno razdvajaju.

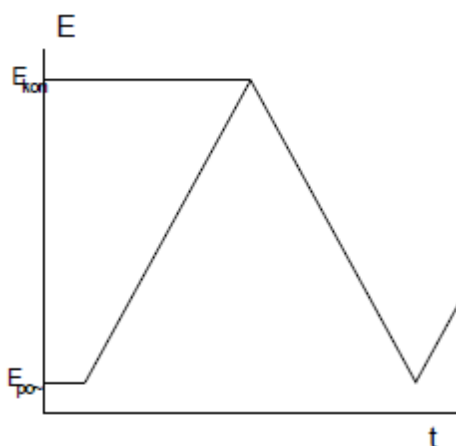


Slika 2.2. Prikaz oksidacije mokraćne kiseline<sup>22</sup>.

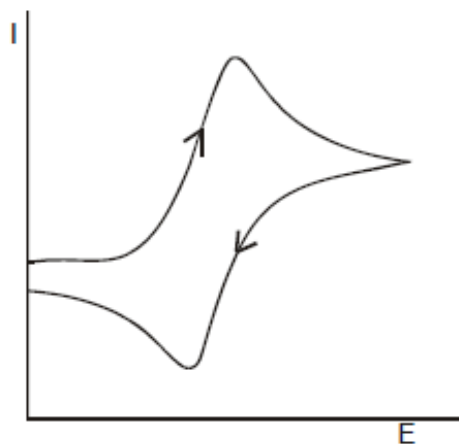
## 2.2. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

Ciklička voltametrija spada u skupinu elektroanalitičkih tehnika mjerenja, u kojima je signal pobude linearno promjenjiv potencijal, dok je signal odziva struja koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Na slici 2.1 shematski su prikazani naponska pobuda i strujni odziv cikličke voltametrije

a)



b)



Slika 2.1. Shematski prikaz a) naponske pobude i b) strujnog odziva cikličke voltametrije<sup>14</sup>.

U sustavu se odvija reakcija :



Visina vala strujnog odziva ovisi o: koncentracijama oksidiranog i reduciranog oblika u otopini, broju izmijenjenih elektrona, površini radne elektrode i faktorima koji određuju brzinu difuzije, odnosno koncentracijski gradijent uz površinu elektrode. Gradijent koncentracije elektroaktivnih vrsta uz površinu elektrode ovisi o difuzijskom koeficijentu i brzini promjene potencijala signala pobude. Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu pa se ovom tehnikom mogu ispitivati kako spore, tako i vrlo brze elektrodne reakcije.

Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom, mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine:

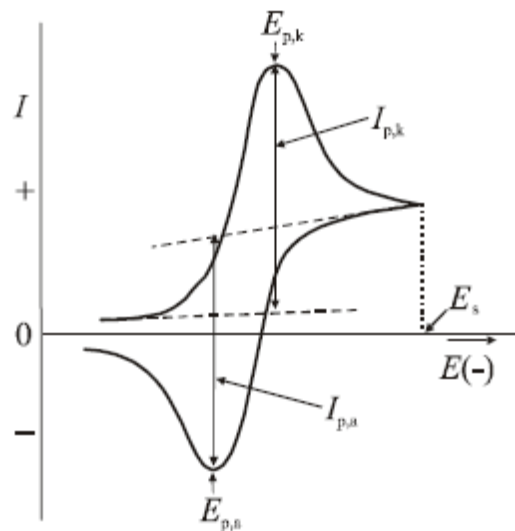
1.) Reverzibilan proces - odvija se kada je prijenos naboja je puno brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednadžbom. Struja ovisi o dopremi reaktanta do površine elektrode.

2.) Ireverzibilan proces - odvija se kada je prijenos naboja jako spor u usporedbi s procesom difuzije. S obzirom da je izmjena naboja spora struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku.

3.) Kvazireverzibilni procesi - procesi koji se kod malih brzina promjena potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja.

### 2.2.1. Reverzibilan proces

Na slici 2.3. prikazan je voltamogram za reverzibilnu elektrodnu reakciju:



Slika 2.3. Ciklički voltamogram reverzibilnog procesa<sup>14</sup>

Pri početnom potencijalu kroz ćeliju teče osnovna struja koja je rezultat punjenja kapaciteta dvosloja elektrode. Potencijal se linearno mijenja brzinom  $v$  ( $V \cdot s^{-1}$ ) u pozitivnom smjeru, kroz ćeliju teče mjerljiva anodna struja i na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Reaktant iz otopine se troši prilikom oksidacije u sloju uz elektrodu, a u nekom trenutku potencijal postiže dovoljno pozitivnu vrijednost te se sve tvari pristigle na površinu elektrode iz otopine oksidiraju. Struja tada doseže svoju maksimalnu vrijednost. Daljnjom promjenom potencijala u pozitivnom smjeru, reaktanti sve sporije dostižu do površine elektrode te se struja odziva smanjuje. Signalom pobude se postiže konačna vrijednost potencijala  $E_{kon}$  i potencijal se počinje mijenjati u suprotnom smjeru. Oksidacija još uvijek traje jer je potencijal još uvijek pozitivniji od formalnog oksidacijskog potencijala reaktanta. No, promjenom potencijala u negativnom smjeru dostiže se vrijednost formalnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada započinje reakcija redukcije i javlja se struja redukcije tj. katodna struja. Struja odziva ili struja ćelije je razlika anodne i katodne struje procesa koji se odvijaju na radnoj elektrodi. Kako se potencijal sve više mijenja u negativnom smjeru, vrijednosti struje oksidacije opadaju, a redukcije rastu i pri

određenom potencijalu postiže maksimalnu vrijednost. Nakon postignute maksimalne vrijednosti, struja kontinuirano opada jer se otopina iscrpljuje do vrijednosti pozadinske struje.

Izraz za struju vrha vala dali su Randles i Ševčik:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 z^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} c_0 \quad (3)$$

Izraz se može pojednostaviti na:

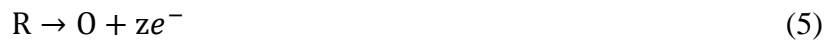
$$I_p / \nu^{1/2} = \text{konst.} \quad (4)$$

Za reverzibilni elektrodni proces ciklički je voltamogram karakteriziran sljedećim eksperimentalnim parametrima:

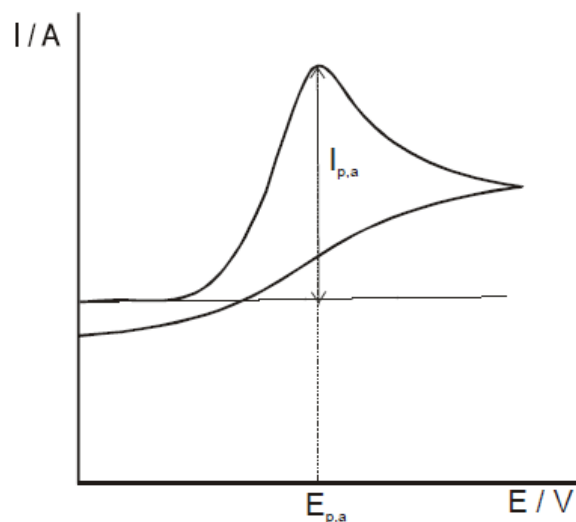
- $E_{p,k}$  i  $E_{p,a}$  - ne ovise o brzini promjene potencijala ( $\nu$ ).
- $E_{p,k} - E_{p,a}$  - je  $57/z$  mV, kod 25 °C, ne ovisi o  $\nu$ .
- $I_{p,k}/I_{p,a}$  - je 1, ne ovisi o  $\nu$ .
- $I_p/\nu^{1/2}$  - konstantan, ne ovisi o  $\nu$ .

### 2.2.2. Ireverzibilan proces

Voltamogram za ireverzibilnu elektrodnu reakciju koja je prikazana na slici 2.4. :



U povratnom dijelu ne registrira strujni vrh jer se ne odvija nikakav elektrodni proces. Standardna konstanta brzine prijelaza elektrona elektrodne reakcije ( $k_0$ ) vrlo je malena. Zbog toga elektrodna reakcija oksidacije mora nastati pri vrijednostima potencijala znatno pozitivnijim od vrijednosti formalnog redoks potencijala elektroaktivne vrste. Pri vrijednostima potencijala na kojima započinje proces oksidacije, reakcije redukcije nastalog produkta nema. Može se konstatirati da u reakciji sudjeluje samo reducirani oblik elektroaktivne vrste. Potencijal vrha pomiče se u pozitivnom smjeru.



Slika 2.4. Ciklički voltamogram za ireverzibilnu reakciju <sup>14</sup>.

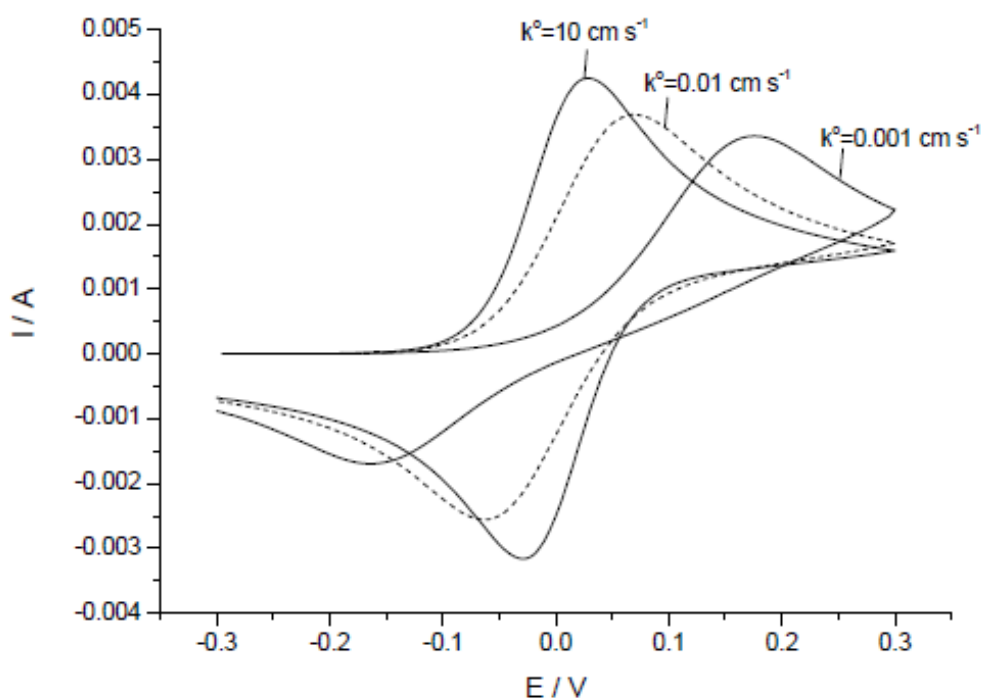
Za ireverzibilni voltamogram vrijede ovi parametri:

- $E_p$  - ovisi o  $v$ . Za proces oksidacije se pomiče za  $(30/\alpha z a)$  mV prema pozitivnijim vrijednostima kod deseterostrukog povećanja brzine, a obratno kod redukcije
- $I_p$  - konstantan, ne ovisi o  $v$ ;
- nema struje odziva kod povrata



### 2.2.3. Kvazireverzibilan procesi

U kvazireverzibilnoj elektrodnoj reakciji, uz uvjet da su obje vrste redoks-sustava (O i R) stabilne i topljive u uporabljenom otapalu, struja voltametrijskog odziva ovisi o kinetici polaznog i povratnoga procesa elektrodne reakcije<sup>14</sup>. Voltametrijski odziv ima oblik vala. Visina i oblik strujnih vrhova ovise o koeficijentu prijelaza ( $\alpha$ ), o standardnoj konstanti brzine elektrodne reakcije ( $k_0$ ), brzini promjene potencijala pobude ( $\nu$ ) i o difuzijskim koeficijentima oksidirane i reducirane vrste redoks-sustava elektroaktivne tvari ( $D_O$ ,  $D_R$ ).



Slika 2.5. Ciklički voltamogram za kvazireverzibilnu reakciju<sup>14</sup>.

Ciklički voltamogrami na slici 2.5. za razne konstante brzine prijenosa elektrona govore o brzini odvijanja reakcije. Ako je  $k_0$  manja, izmjena naboja je sporija pa će pomak strujnih vrhova i njihov međusobni razmak biti veći. Vrijednosti  $k_0$  obično se kreću u rasponu od  $10 \text{ cm s}^{-1}$  do  $10^{-9} \text{ cm s}^{-1}$ .

Kada je  $k_0$  velika, koncentracije vrsta redoks-sustava (O i R) na površini elektrode će se u svakom trenutku pokoravati Nernstovoj jednadžbi, odnosno bit će u ravnoteži. Struja koja se javlja u takvom sustavu je difuzijska struja, a reakcija koja teče je reverzibilna reakcija i reakcija pod difuzijskom kontrolom.

Kada je  $k_0$  mala, brzina difuzije je velika, a proces je pod kinetičkom kontrolom odnosno slijedni Butler- Volmerovu kinetiku. Izgled cikličkog voltamograma tada ovisi o relativnom odnosu brzine izmjene naboja i brzine difuzije.

#### **2.2.4. Određivanje antioksidansa cikličkom voltametrijom**

Cikličkom voltametrijom kao elektrokemijskom metodom mogu se određivati hidrofilni i lipofilni antioksidansi male molekulske mase pri određenim eksperimentalnim uvjetima.

Prilikom korištenja radne elektrode od grafitne paste mogu se detektirati različiti antioksidansi kao što su askorbinska i mokraćna kiselina, u području potencijala pozitivnom od potencijala otvorenog kruga do potencijala razvijanja kisika. Granice detekcije su u rasponu koncentracija od 1-1000  $\mu\text{M}$ , što je dovoljan uvjet za određivanje fiziološke koncentracije biološki relevantnih antioksidansa. Nadalje, ograničena osjetljivost je i pozitivan aspekt ove metode, jer redoks- aktivni spojevi prisutni u niskim koncentracijama neće ometati mjerenja.

Slana otopina fosfatnog pufera najčešće je otapalo hidrofilnih antioksidansa kod mjerenja cikličkom voltametrijom. Fosfatni pufer ne sadrži redoks aktivne vrste i služi kao pozadinski elektrolit, održava pH otopine stalnim i bliskim fiziološkom i omogućuje razrjeđenje uzorka do koncentracije pri kojima se izvode mjerenja. Brzine mjerenja ovise o brzini polarizacije, a promjene u koncentraciji jednog ili više antioksidansa u otopini dovode do promjene visine i oblika strujnog vala.

### **2.3. MIKROELEKTRODA**

Mikroelektroda je elektroda sa najmanje jednom dimenzijom dovoljno malom da su njezina svojstva, npr. prijenosa tvari, funkcija veličine. U praksi, kritična dimenzija je u rasponu između 0.1 do 50  $\mu\text{m}$ . Najmanja elektroda ima površinu  $10^{-14} \text{ m}^2$ , dok se u većini elektroanalitičkih pokusa upotrebljava elektroda površine  $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$  <sup>12</sup>. Male dimenzije mikroelektrode dopuštaju da se na elektrodi odvija tzv. 'trodimenzionalna' odnosno sferna difuzija <sup>13</sup>.

Mikroelektrode su imale utjecaj na i na temeljnu i na primijenjenu elektrokemiju. 1980-ih godina nekolicina ljudi je prepoznala prednosti upotrebe vrlo malih elektroda <sup>15,16</sup>. Razvijena je tehnologija za proizvodnju takvih mikroelektroda te instrumentacija za mjerenje jako malih struja. Danas literatura obiluje objašnjenjima o svojstvima mikroelektroda ili pokazuje nove načine njihovih primjena. Najvažnija svojstva mikroelektrode najčešće su:

- 1) jeftina je za obnavljanje i jednostavna za primjenu
- 2) temeljena je na teorijski razjašnjenim principima
- 3) jako poboljšava kvalitetu eksperimentalnih podataka
- 4) proširuje mjerni raspon eksperimenata
- 5) nalazi upotrebu u brojnim znanstvenim poljima.

Postoje primjeri koji pokazuju kako su mikroelektrode upotrijebljene za povećanje osjetljivosti anodne „stripping“ voltometrije u analizama s primjenom u zaštiti okoliša, za istraživanje brzog prijelaza elektrona i sparenih kemijskih reakcija, za istraživanje elektrodnih reakcija u otapalima niske provodnosti i mediju bez dodanog elektrolita, za ispitivanje mehanizma elektrodnih reakcija pod uvjetima koji približno prevladavaju u industrijskim elektrokemijskim procesima, za lociranje lokalnog potencijala/raspodjele struje u elektrolitskim ćelijama i u medicini kao *in vivo* senzori<sup>17</sup>. Tipičan primjer za to je određivanje askorbinske kiseline i dopamina u elektrokemijskim procesima u mozgu te mjerenja antioksidativnog statusa kože<sup>15,18</sup>.

Mikroelektrode se koriste i za proučavanje reakcijskih mehanizama i njihove kinetike. Istraživanja reakcijskih mehanizama na mikroelektrodi izvode se velikom brzinom promjene potencijala, korištenjem raznih voltometrijskih metoda, što omogućava da je vrijeme izvedbe mjerenja vrlo kratko. Kratko vrijeme izvedbe mjerenja pogoduje provođenju procesa u stacionarnom stanju. Dakle moguće je pratiti brze elektrodne procese prijenosa naboja u reakcijama s nestabilnim reaktantima, odnosno produktima. Zbog male površine elektrode smanjen je njezin kapacitet (pozadinska struja) i utjecaj otpornosti elektrolita na mjerenje, što daje mogućnost velikog izbora otapala i elektrolita, i provođenje mjerenja bez dodanog elektrolita u otopinama velike otpornosti, kao što su nerazrijeđeni tekući organski spojevi.

## 2.4. ELEKTRODE OD GRAFITNE PASTE

Elektrode od grafitne paste (engl. Carbon paste electrodes ili CPE) pripadaju obećavajućim elektrokemijskim ili biokemijskim sensorima široke primjene<sup>15</sup>. 2008. godine navršilo se točno pola stoljeća od kada je Ralph Norman Kansas sa Sveučilišta u Kansasu objavio kratko izvješće o CPE elektrodi, koja je originalno dizajnirana kao alternativa kapajućoj živinoj elektrodi<sup>19</sup>. Iako koncept dinamički obnovljive površine elektrode nije bio uspješan, uspostavilo se da se materijal konzistencije paste može upotrijebiti u voltametrijskoj analizi. Nakon pionirskog rada Kuwane, koji je prvi modificirao elektrodu uvodeći elektrokemijsku aktivnu površinu u materijal, te nakon prve modifikacije elektrode za elektrosintezu, modifikacija je uskoro primijenjena na elektrode od grafitne paste<sup>20,21</sup>. Baldwin je opisao jednostavnu metodu direktnog umješavanja čvrstog modifikatora u pastu, što je bio početak intenzivne istraživačke aktivnosti u ovom polju. Sada elektrode od grafitne paste predstavljaju jedne od najučestalije korištenih radnih elektroda. Najveći broj elektroda od grafitnih pasta korištenih širom svijeta pripada pastama koje sadrže tekućine izolacijskih svojstava (parafinsko ulje, silikonsko ulje itd.). Osnovni zahtjevi za tekućinu grafitne paste je njena netopljivost u otopini u kojoj se provodi mjerenje, niski tlak pare za osiguranje mehaničke stabilnosti i dugotrajnosti, te u slučajevima kod primjena u voltametriji i amperometriji, elektrokemijska neaktivnost u području potencijala od interesa. Grafitne paste se mogu jednostavno modificirati kako bi se dobili novi senzori sa poželjnim, često predefiniranim svojstvima. Popularnost grafitne paste je rezultat optimalnih fizikalno-kemijskih i elektrokemijskih svojstava ugljikovog supstrata<sup>18</sup>.

## 2.5. TiO<sub>2</sub> NANOČESTICE

TiO<sub>2</sub> nanočestice su opsežno istraživane za fotokatalitičku upotrebu, uključujući raspad organskih molekula i proizvodnju vodika kao goriva upotrebom sunčeve energije. Titan dioksid se smatra skoro pa idealnim poluvodičem za fotokatalizu zbog visoke stabilnosti, niske cijene te sigurnosti za ljude i okoliš. TiO<sub>2</sub> je jeftin, fotostabilan u otopini i netoksičan. Njegove šupljine su jako oksidirane i redoks selektivne. Kada se TiO<sub>2</sub> pojavi u formi nanočestica, te kvantizirane nanočestice pokazuju veću fotoaktivnost od makrokristala<sup>22</sup>. Čestice pojačavaju strujne odzive te dostupno područje na površini elektrode čime se tvari lakše oksidiraju.

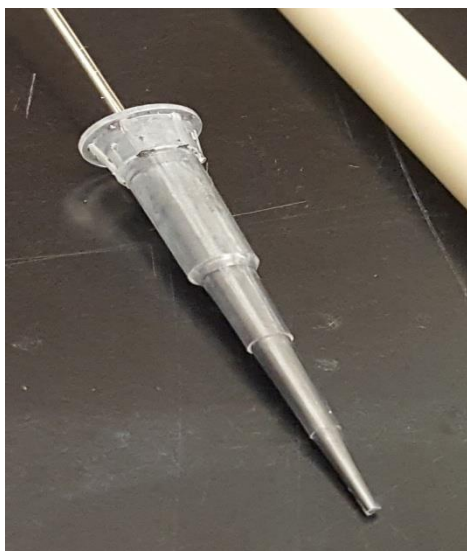
### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. PRIPREMA RADNE ELEKTRODE

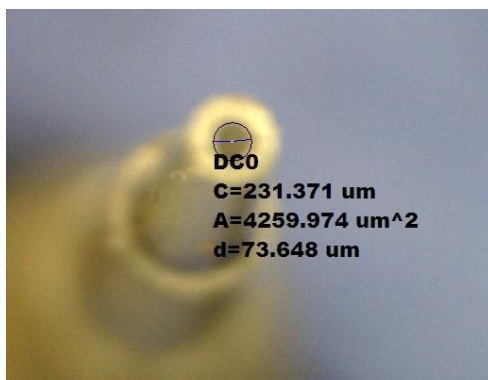
Radna mikroelektroda (slika 3.1), se pripremala tako da se šupljina elektrode (CPE Carbon paste electrode,  $\Phi$  6 mm, Als Co. Ltd.) punila gotovom grafitnom pastom (CPO Carbon paste oil base, Als co. Ltd.) pri čemu se pazilo da se ne stvaraju šupljine i da se ostvari što bolji električni kontakt. Po završetku se površina mikroelektrode (slika 3.2) polirala čistim indeks papirom čime se postigla glatka površina i dobio bolji odziv signala prilikom mjerenja.



*Slika 3.1. Priprema mikroelektrode od grafitne paste.*



*Slika 3.4. Mikroelektroda od grafitne paste.*

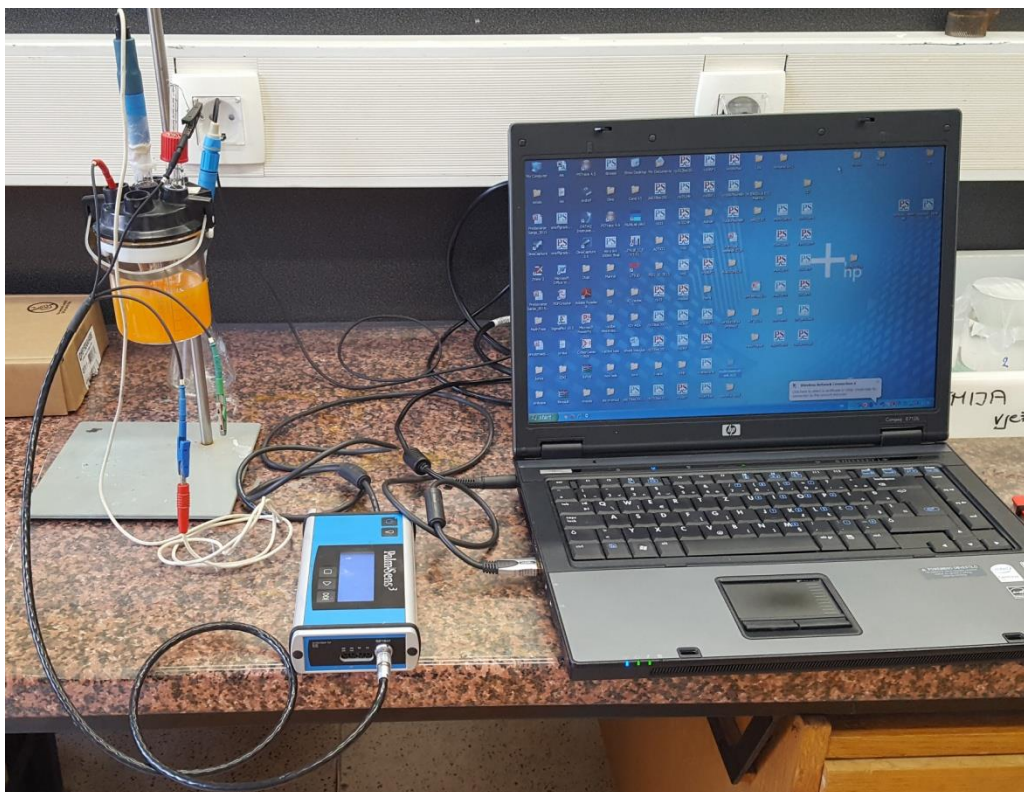


*Slika 3.3. Mikroskopski prikaz grafitne mikroelektrode.*

Za ispitivanje katalitičkog efekta, dodano je 10 masenih postotaka  $\text{TiO}_2$  nanočestica u odnosu na grafit tako da su se umiješale u elektrodu od grafitne paste. Mikroskopski prikaz mikroelektrode prikazuje slika 3.3.

## 3.2. APARATURA

Mjerenja su provedena na aparaturi prikazanoj na slici 3.5, koja se sastojala od računala, potencioštata/galvanostata PalmSens3 i elektrokemijske ćelije.



*Slika 3.5. Aparatura korištena za elektrokemijska mjerenja.*

## 3.3. ELEKTROKEMIJSKA ĆELIJA

Mjerenja su provedena u elektrokemijskoj ćeliji (slika 3.6) koja je klasični troelektrodni sustav. Troelektrodni sustav sastoji se od radne elektrode, protuelektrode i referentne elektrode. Radna elektroda je bila elektroda sačinjena od grafitne paste, protuelektroda je bila platinska elektroda i referentna elektroda je bila zasićena kalomel elektroda čiji je potencijal  $E_{ZKE} = +0,242$  V prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Iz tog su razloga sva mjerenja prikazana u odnosu na potencijal zasićene kalomel elektrode na sobnoj temperaturi.



*Slika 3.6 Elektrokemijska ćelija*

### **3.4. POSTUPAK MJERENJA**

Ciklički voltamogrami snimljeni su pri potencijalima od -100 mV do 800 mV prema zasićenoj kalomel elektrodi, pri brzinama promjene potencijala od  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $200 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $500 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $1000 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $5000 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $10000 \text{ mV s}^{-1}$  i  $15000 \text{ mV s}^{-1}$ . Struja odziva bila je u području od nA do  $\mu\text{A}$ .



### 3.5. PRIPREMA OTOPINA

Antioksidans je snimljen cikličkom voltametrijom u simuliranoj fiziološkoj otopini fosfatnog pufera pH = 7,4. Sastav pufera prikazan je u tablici 3.1.

*Tablica 3.1. Sastav fosfatnog pufera za pripremu 1000 ml otopine.*

KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,1 mol dm <sup>-3</sup>	500 mL
NaOH	0,1 mol dm <sup>-3</sup>	391 mL
NaCl	8,2 g dm <sup>-3</sup>	7,3 g

Za podešavanje pH fosfatnog pufera korišten je 0,1 M NaOH.

U ovom radu je ispitana je vodena otopina mokraćne kiseline u puferu kao antioksidativni standard u koncentraciji 200 μM te pri razrjeđenjima 100 μM, 50 μmol, 25 μM i 12,5 μM.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

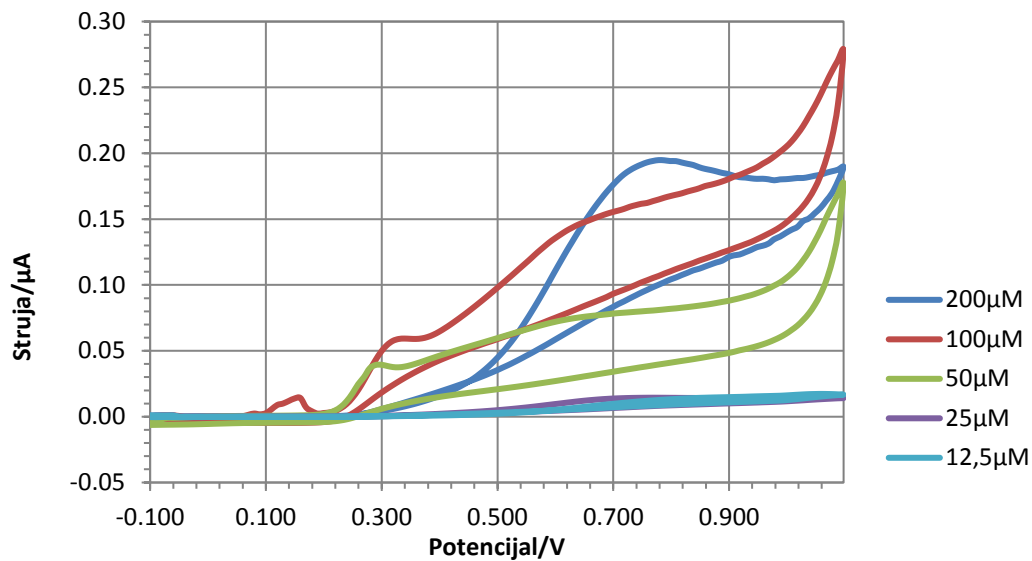
U eksperimentima sa mokraćnom kiselinom kao antioksidativnim standardom, ispitan je utjecaj prisutnosti nanočestica na mikroelektrodi i utjecaj koncentracije otopine antioksidativnog standarda na proces oksidacije.

### 4.1 CIKLIČKI VOLTAMOGRAMI MOKRAĆNE KISELINE SNIMLJENI NA MIKROELEKTRODI BEZ DODATAKA TiO<sub>2</sub> NANOČESTICA

Na slikama 4.1 – 4.5 prikazani su ciklički voltamogrami mokraćne kiseline na mikroelektrodi bez nanočestica u ovisnosti o koncentraciji pri različitim brzinama polarizacije. U tablicama 4.1 – 4.5 prikazani su napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala za voltamograme sa slika 4.1 – 4.5.

Ciklički voltamogrami mokraćne kiseline na mikroelektrodi bez nanočestica pokazuju različite oblike odziva elektrode ovisno o koncentraciji. Iz tablica 4.1 – 4.5 može se vidjeti da se pri srednjim se koncentracijama od 50  $\mu\text{M}$  i 100  $\mu\text{M}$  opaža prvi oksidacijski vrh na niskim potencijalima, od 319 do 608 mV. Ista ovisnost oblika cikličkih voltamograma o koncentraciji, zadržava se neovisno o brzini promjene potencijala. Vrijednosti napona pri kojima se postiže maksimum drugog anodnog strujnog vrha, koji se javlja između oko 730 i 950 mV, naniže su za srednje koncentracije. Vrijednosti struje vrha anodnog vala smanjuju se s koncentracijom pri svim brzinama polarizacije. Naboj ispod krivulja općenito postiže maksimalnu vrijednost pri koncentraciji od 100  $\mu\text{M}$ .

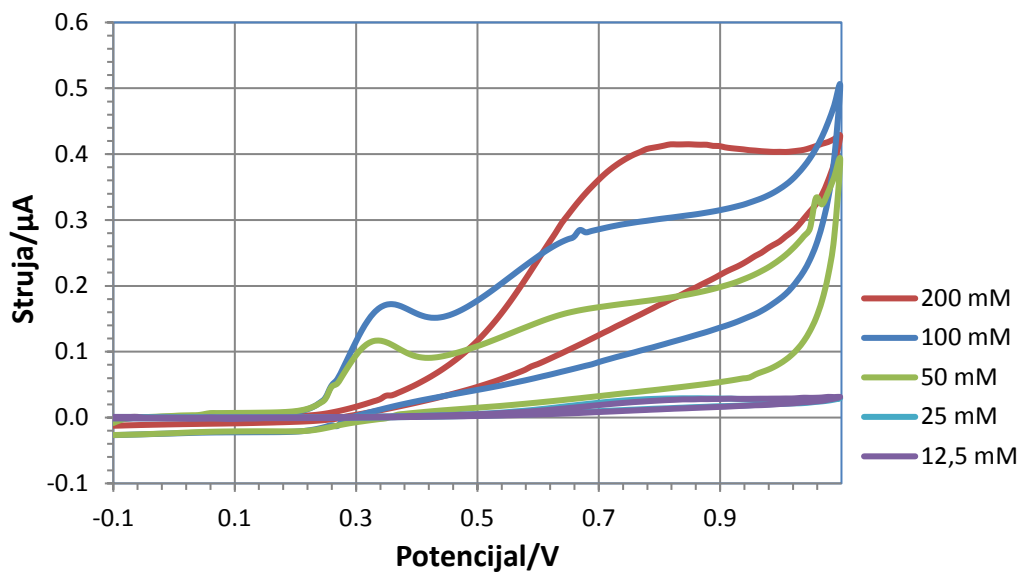
Općenito, potencijali i struje vrhova anodnih valova rastu s povećanjem brzine polarizacije. Pri najvećoj brzini polarizacije od 10000 mV/s, anodni valovi prestaju biti izraženi i pri visokim potencijalima polarizacije, postiže se granična difuzijska struja. Naboj ispod krivulje pada s povećanjem brzine polarizacije.



Slika 4.1. Ciklički voltamogrami otopine mokraćne kiseline u ovisnosti o koncentraciji snimljeni na mikroelektrodi bez dodatka  $\text{TiO}_2$  nanočestica, pri brzini polarizacije od 100 mV/s.

Tablica 4.1. Napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala otopina mokraćne kiseline različitih koncentracija snimljeni brzinom od 100 mV/s.

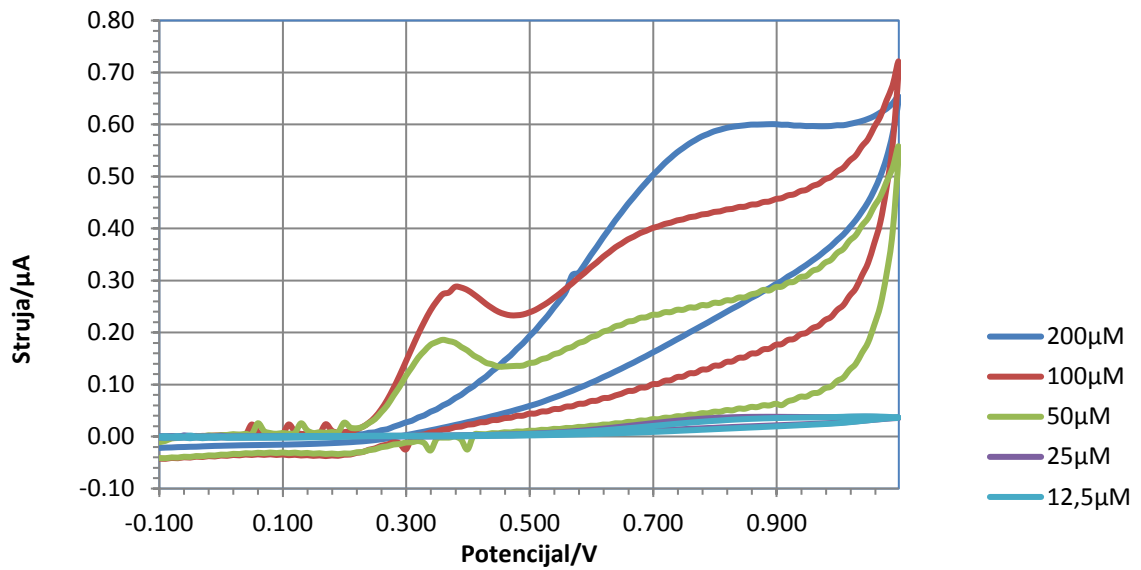
Koncentracija/ $\mu\text{mol}$	200	100	50	25	12,5
Napon vrha I/mV	-	319,27	299,3	-	-
Napon vrha II/mV	728,5	-	-	698,6	818,3
Struja vrha I/nA	-	57,53	39,2	-	-
Struja vrha II/nA	187,02	-	-	13,73	13,6
Naboj/nC	0,988	1,19	0,652	0,079	0,069



Slika 4.2. Ciklički voltamogrami otopine mokraćne kiseline u ovisnosti o koncentraciji snimljeni na mikroelektrodi bez dodatka  $\text{TiO}_2$  nanočestica, pri brzini polarizacije od 500 mV/s.

Tablica 4.2. Napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala otopina mokraćne kiseline različitih koncentracija snimljeni brzinom od 500 mV/s.

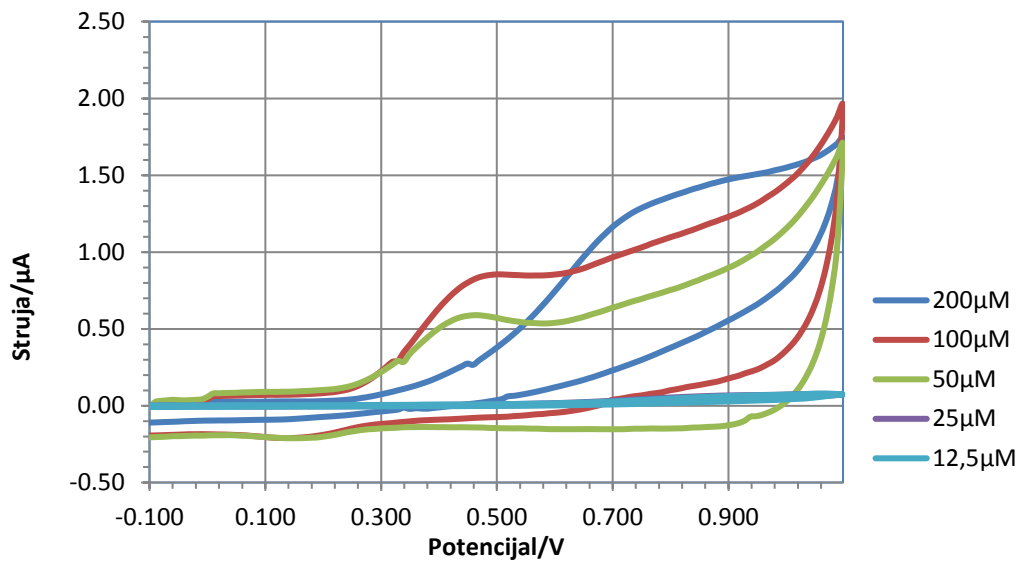
Koncentracija/ $\mu\text{mol}$	200	100	50	25	12,5
Napon vrha I/mV	-	339,2	319,3	-	-
Napon vrha II/mV	738,5	670,1	661,2	768,5	868,3
Struja vrha I/nA	-	166,8	112,2	-	-
Struja vrha II/nA	376,5	284,1	163,3	27,42	27,97
Naboj/nC	0,444	0,439	0,284	0,0277	0,0268



Slika 4.3. Ciklički voltamogrami otopine mokraćne kiseline u ovisnosti o koncentraciji snimljeni na mikroelektrodi bez dodatka  $\text{TiO}_2$  nanočestica, pri brzini polarizacije od 1000 mV/s.

Tablica 4.3. Napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala otopina mokraćne kiseline različitih koncentracija snimljeni brzinom od 1000 mV/s.

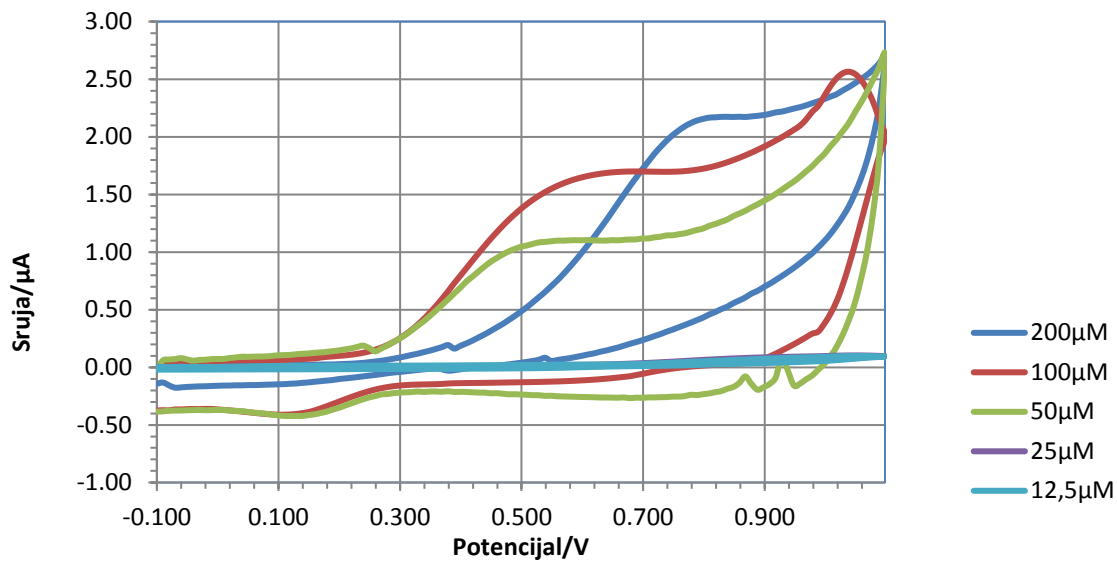
Koncentracija/ $\mu\text{mol}$	200	100	50	25	12,5
Napon vrha I/mV	-	359,2	349,2	-	-
Napon vrha II/mV	738,5	732,8	688,6	798,4	929,9
Struja vrha I/nA	-	273,8	181,9	-	-
Struja vrha II/nA	546,2	408,1	229,3	35,7	36,2
Naboj/nC	0,306	0,312	0,202	0,0174	0,0163



Slika 4.4. Ciklički voltamogrami otopine mokračne kiseline u ovisnosti o koncentraciji snimljeni na mikroelektrodi bez dodatka  $\text{TiO}_2$  nanočestica, pri brzini polarizacije od 5000 mV/s.

Tablica 4.4. Napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala otopina mokračne kiseline različitih koncentracija snimljeni brzinom od 5000 mV/s.

Koncentracija/ $\mu\text{mol}$	200	100	50	25	12,5
Napon vrha I/mV	-	439,1	439	-	-
Napon vrha II/mV	768,5	738,5	678,6	907,5	929,1
Struja vrha I/nA	-	775,8	577,4	-	-
Struja vrha II/nA	1317	1015,5	611,0	66,56	65,87
Naboj/nC	0,156	0,166	0,143	0,00608	0,00586



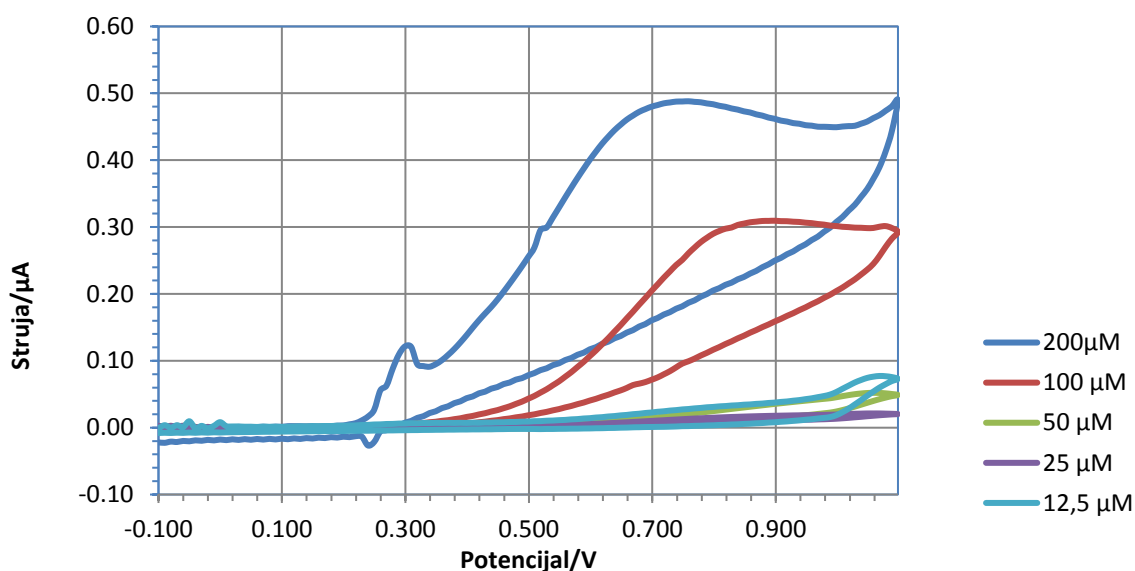
Slika 4.5. Ciklički voltamogrami otopine mokračne kiseline u ovisnosti o koncentraciji snimljeni na mikroelektrodi bez dodatka  $\text{TiO}_2$  nanočestica, pri brzini polarizacije od 10000 mV/s.

Tablica 4.5. Napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala otopina mokračne kiseline različitih koncentracija snimljeni brzinom od 10000 mV/s.

Koncentracija/ $\mu\text{mol}$	200	100	50	25	12,5
Napon vrha I/mV	-	605,2	520,1	-	-
Napon vrha II/mV	798,4	-	-	910,7	950,7
Struja vrha I/nA	-	1653	1056	-	-
Struja vrha II/nA	2155	-	-	77,28	83,32
Naboj/nC	0,118	0,130	0,102	0,00435	0,00385

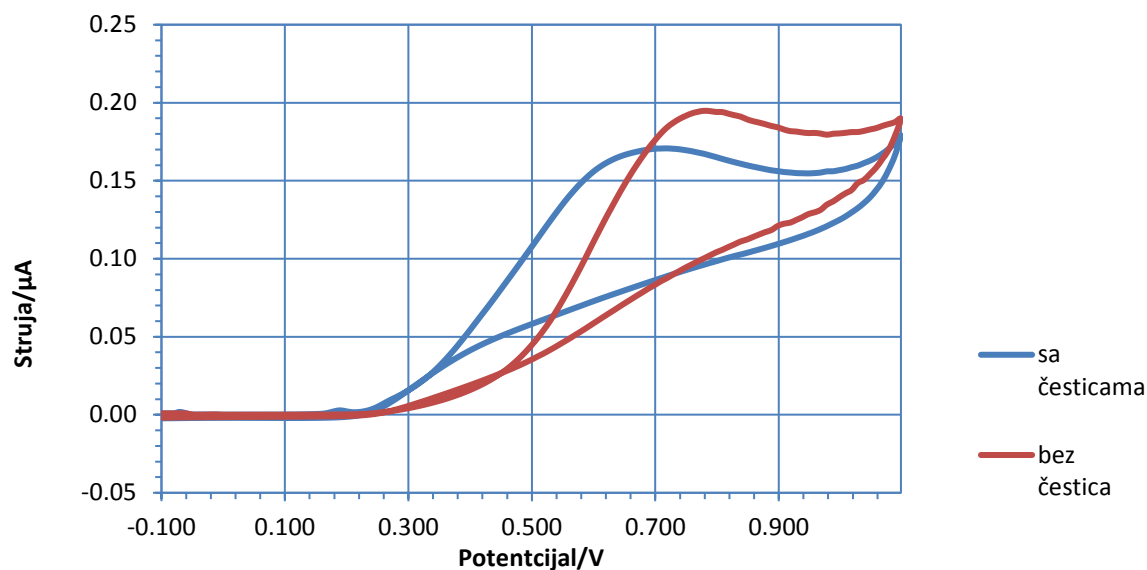
## 4.2. CIKLIČKI VOLTAMOGRAMI MOKRAĆNE KISELINE SNIMLJENI NA MIKROELEKTRODI SA DODATKOM 10 % TiO<sub>2</sub> NANOČESTICA

Slika 4.6 prikazuje cikličke voltamograme otopina mokraćne kiseline različitih koncentracija snimljene brzinom polarizacije od 1000 mV/s. Vidi se da otopina od 200  $\mu$ mol najbolje pokazuje najizrazitiji elektrokatalitički efekt TiO<sub>2</sub> nanočestica, zbog pojave oksidacijskog vrha pri niskim potencijalima od oko 300 mV i pojave kvazireverzibilnosti. Za tu je koncentraciju na slikama 4.6 - 4.11 i u tablicama 4.6 – 4.11, napravljena usporedba s voltamogramima na elektrodi bez nanočestica.



Slika 4.6. Ciklički voltamogrami otopine mokraćne kiseline pri brzini polarizacije 1000 mV/s snimljeni na mikroelektrodi uz dodatak 10 % TiO<sub>2</sub> nanočestica grafitnoj pasti u ovisnosti o koncentraciji.

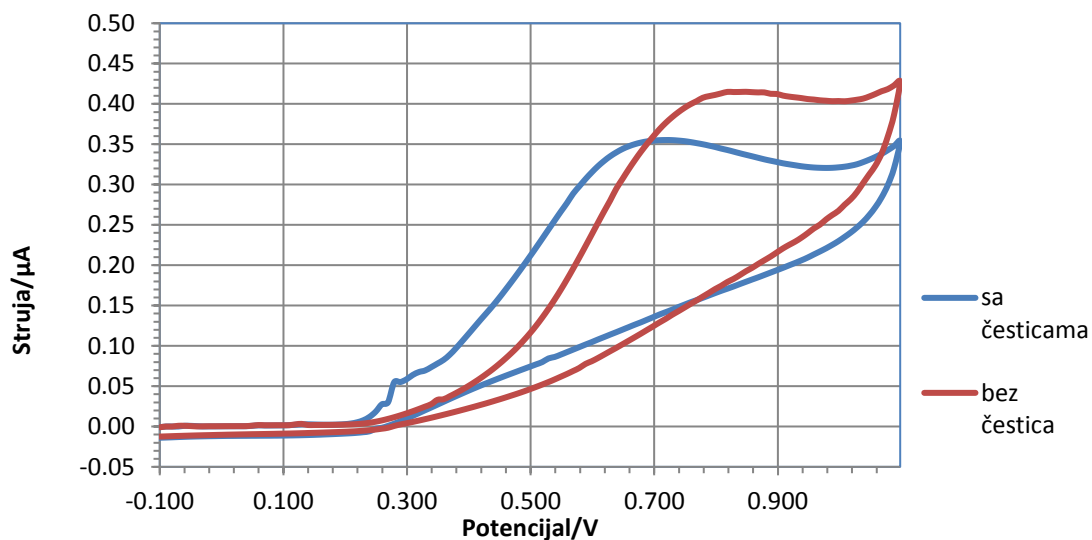




Slika 4.7. Ciklički voltamogrami  $200\mu\text{M}$  otopine mokračne kiseline, dobiveni brzinom polarizacije od  $100\text{ mV/s}$  bez dodatka i uz dodatak  $10\%$   $\text{TiO}_2$  nanočestica grafitnoj pasti.

Tablica 4.6. Napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala otopina mokračne kiseline različitih koncentracije  $200\mu\text{mol}$ , mjereni brzinom polarizacije od  $100\text{ mV/s}$  na elektrodi sa i bez dodatka  $10\%$   $\text{TiO}_2$  nanočestica grafitnoj pasti.

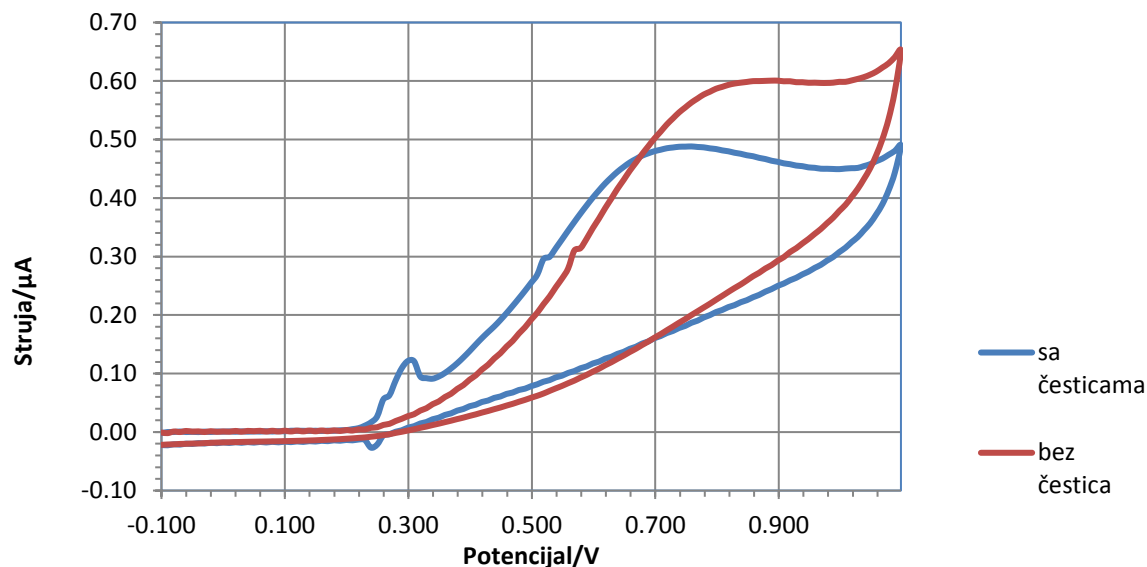
Dodatak nanočestica	NE	DA
Napon vrha I/mV	-	189,5
Napon vrha II/ mV	778,5	718,6
Struja vrha I/nA	-	2,839
Struja vrha II/nA	194,8	170,7
Naboj/nC	0,988	1,12



Slika 4.8. Ciklički voltamogrami 200 $\mu$ M otopine mokračne kiseline, dobiveni brzinom polarizacije od 500 mV/s bez dodatka i uz dodatak 10 % TiO<sub>2</sub> nanočestica grafitnoj pasti.

Tablica 4.7. Napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala otopina mokračne kiseline različitih koncentracije 200  $\mu$ mol, mjereni brzinom polarizacije od 500 mV/s na elektrodi sa i bez dodatka 10 % TiO<sub>2</sub> nanočestica grafitnoj pasti.

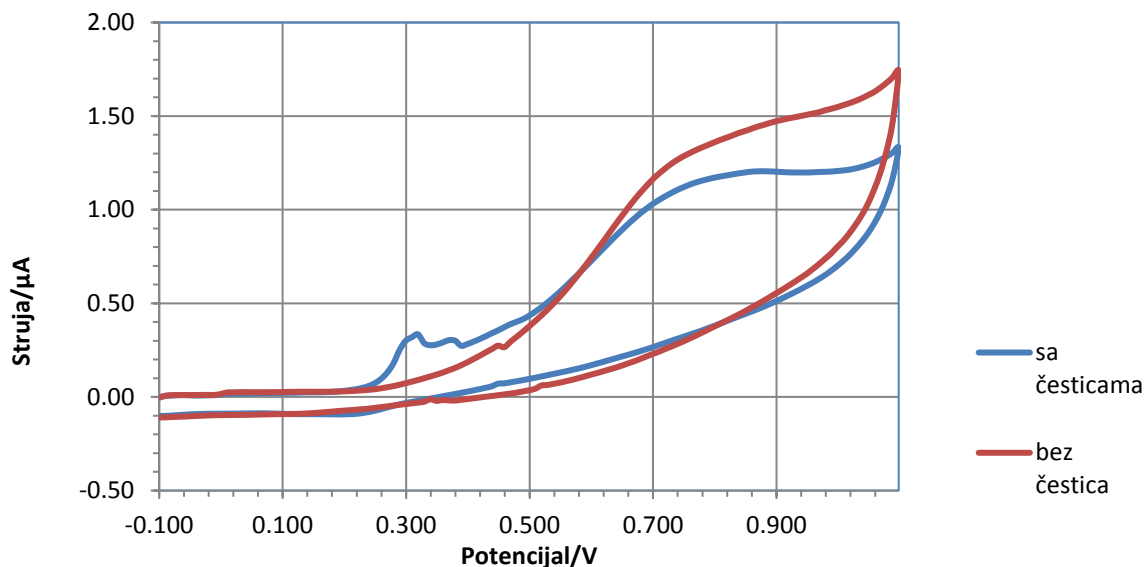
Dodatak nanočestica	NE	DA
Napon vrha I/mV	-	278,8
Napon vrha II/ mV	818,4	708,6
Struja vrha I/nA	-	55,05
Struja vrha II/nA	414,9	355,0
Naboj/nC	0,444	0,455



Slika 4.9. Ciklički voltamogrami 200 $\mu$ M otopine mokraćne kiseline, dobiveni brzinom polarizacije od 1000 mV/s bez dodatka i uz dodatak 10 % TiO<sub>2</sub> nanočestica grafitnoj pasti.

Tablica 4.8. Napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala otopina mokraćne kiseline različitih koncentracije 200  $\mu$ mol, mjereni brzinom polarizacije od 1000 mV/s na elektrodi sa i bez dodatka 10 % TiO<sub>2</sub> nanočestica grafitnoj pasti.

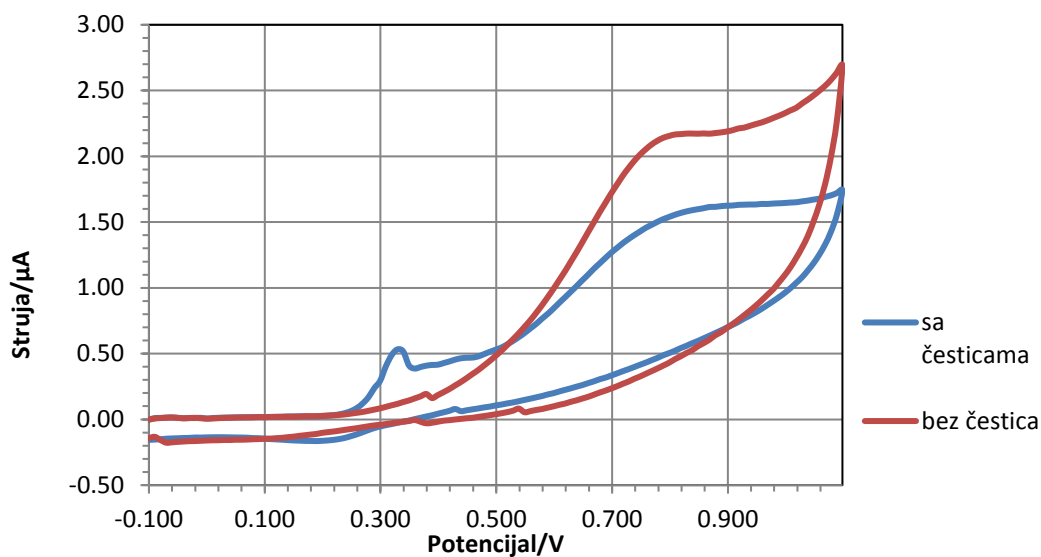
Dodatak nanočestica	NE	DA
Napon vrha I/mV		309,3
Napon vrha I' / mV	-	518,9
Napon vrha II/ mV	858,3	678,6
Struja vrha I/nA		120,9
Struja vrha I' /nA	-	295,5
Struja vrha II/nA	599,8	472,3
Naboj/nC	0,328	0,303



Slika 4.10. Ciklički voltamogrami 200 $\mu$ M otopine mokraćne kiseline, dobiveni brzinom polarizacije od 5000 mV/s bez dodatka i uz dodatak 10 % TiO<sub>2</sub> nanočestica grafitnoj pasti.

Tablica 4.9. Napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala otopina mokraćne kiseline različitih koncentracije 200  $\mu$ mol, mjereni brzinom polarizacije od 5000 mV/s na elektrodi sa i bez dodatka 10 % TiO<sub>2</sub> nanočestica grafitnoj pasti.

Dodatak nanočestica	NE	DA
Napon vrha I/mV	-	319,3
Napon vrha I'/ mV	-	379,2
Napon vrha II/mV	928,2	728,5
Struja vrha I/nA		334,4
Struja vrha I'/nA	-	300,9
Struja vrha II/nA	1493	1087,5
Naboj/nC	0,156	0,146



Čč.

Slika 4.11. Ciklički voltamogrami 200 $\mu$ M otopine mokračne kiseline, dobiveni brzinom polarizacije od 10000 mV/s bez dodatka i uz dodatak 10 % TiO<sub>2</sub> nanočestica grafitnoj pasti.

Tablica 4.10. Napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala otopina mokračne kiseline različitih koncentracije 200  $\mu$ mol, mjereni brzinom polarizacije od 10000 mV/s na elektrodi sa i bez dodatka 10 % TiO<sub>2</sub> nanočestica grafitnoj pasti.

Dodatak nanočestica	NE	DA
Napon vrha I/mV	-	329,9
Napon vrha I'/ mV	-	439,6
Napon vrha II/mV	818,4	853,7
Struja vrha I/nA	-	552,6
Struja vrha I'/nA		437,4
Struja vrha II/nA	2169	1597
Naboj/nC	0,118	0,0936

Kod koncentracije mokraćne kiseline od 200  $\mu\text{M}$ , prvi strujni val uočava se samo na elektrodi s nanočesticama. Pri brzinama polarizacije  $\geq 1000$  mV/s pojavljuje se dodatni vrh, označen kao I'. Drugi oksidacijski vrh može se usporediti s onim u dobivenim na elektrodi bez nanočestica. Iz podataka u tablicama 4.6 – 4.10 može se vidjeti da su, općenito, vrijednosti napona i struje drugog oksidacijskog vrha na mikroelektrodi sa dodatkom  $\text{TiO}_2$  nanočestica niže u odnosu na mikroelektrodu bez dodatka nanočestica. Naboj ispod krivulje poprima sličnu vrijednost u oba sustava.

Na mikroelektrodi sa dodatkom  $\text{TiO}_2$  nanočestica vrijednosti napona i struje u vrhu strujnog vala općenito pokazuju trend povećanja povećanjem brzine polarizacije dok naboj ispod krivulje pada s povećanjem brzine polarizacije.

Ciklički voltamogrami pokazuju pojavu kvazireverzibilnosti što je vidljivo na slikama 4.6 – 4.11 u pojavi katodnih vrhova čije vrijednosti nisu posebno određivane. Na srednjim brzinama polarizacije od 1000 mV/s i 5000 mV/s oksidacijski vrhovi se najviše razdvajaju i povećavaju na mikroelektrodi sa dodatkom nanočestica u odnosu na vrhove na istim brzinama na mikroelektrodi bez nanočestica. To se može povezati razdvajanjem slobodnih radikala prilikom reakcije oksidacije prikazane na slici 2.2.

## 5. ZAKLJUČAK

Ponašanje cikličkih voltamograma s promjenom koncentraciji slično je neovisno o brzini polarizacije. Najlakše se oksidiraju 50  $\mu\text{M}$ , 100 $\mu\text{M}$  otopine antioksidativnog standarda bez dodatka nanočestica i 200 $\mu\text{M}$  otopina antioksidativnog standarda sa dodatkom nanočestica, što se zaključuju ne temelju pojave anodnog vala pri niskim potencijalima.

Signal strujnog odziva cikličke voltametrije pod utjecajem je kombinacije mikrodimenzionirane vodičke i nanodimenzionirane poluvodičke elektrodne površine, te ovisi o koncentraciji analita i o brzini promjene potencijala.

Mikroelektroda s česticama  $\text{TiO}_2$ , zbog pojave elektrokatalitičkog djelovanja, otvara mogućnost za određivanje antioksidansa prisutnog u većim koncentracijama u uzorku, čime je i manja vjerojatnost detekcije pozadinskih smetnji redoks aktivnih tvari prisutnih u malim količinama. Daljnje ispitivanje mikroelektroda s česticama  $\text{TiO}_2$  treba usmjeriti na njezino ispitivanje u ulozi senzora za određivanje antioksidativnih tvari u raznim medijima *in situ*.

## 6. LITERATURA

1. Rees, N., Robbs, P., Physical Chemistry Chemical Physics, *Nanoparticle electrochemistry* **36** (2016) 24812-24819.
2. Chaudhuri PS., Irshad, M., Oxidant-antioxidant system, role and significance in human body, *Indian J Exp Biol*, **40** (2002) 1233-1239.
3. Gupta, VK., Sharma SK. , Plants as natural antioxidants, *Nat Prod Rad* **5** ( 2006) 326-334.
4. Guest editorial, Antioxidants in health, *Indian Jain Physiol Pharmacol* **46** (2002), 1-6.
5. Maxwell, X., Antioxidant therapy: does it have a role in treatment of human diseases?, *Exp Opin Investig Drugs*, **6** ( 1997) 211-236.
6. Kalyanaraman, B., Thomas CE., eds. *Oxygen Radicals and Disease Process*, The Netherlands, Harwood Academic Publishers, (1997) 211-236.
7. Scandalios, JG., *Oxidative Stress and the Molecular Biology of Antioxidant Defences*, New York, Cold Spring Harbor Laboratory Press, (1997) 1-890.
8. Yagi, K., Lipid peroxides and human disease, *Chem Phys Lipids* **45** (1987) 337-351.
9. Janadharn, KK., Jose, N., Antioxidant and antitumor activity of *Pleurotus florida*, *Curr sci.* **79** (2000) 941-943.
10. Tiwari, AK., Imbalance in antioxidant defence and human diseases: multiple approach of natural antioxidant therapy, *Curr sci.* **81** ( 2001) 1179-1187.
11. Warner D, Sheng H, Batini-Haberle I. Oxidants, antioxidants and the ischaemic brain, *J Exp Biol.* **207** (2004) 3221-3231.
12. Montenegro, M. I., Queiros, M. A., Daschbach, John L., *Microelectrodes: Theory and Applications*, Kluwer Academic Publishers ,Dordrecht, The Netherlands **197** (1990 ) 3-5.
13. Metelka, R., Vytras, K., Švancara, I., Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry, *JSCSEN* **74 (10)** (2009) 1021-1035.
14. Piljac, I., *Elektroanalitičke metode*, RMC, Zagreb, 1995., str. 255.
15. Divagar, M., Mangalaraj, D., Ponpandian, N., Priyatharshni, S., Viswanathan, C., Electrochemical Simultaneous Detection of Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid Using LaMnO<sub>3</sub> Nanostructures, *Journal of The Electrochemical Society* **163** (2016) 460-465.
16. Chougoni, M., Kiranmai, S., Madhavi, G., Prabhakara, V., Saritha, D. , Veera ManoharReddy, Y., Venu, M., Electrochemical Behavior of Poly (rutin) Modified Carbon Paste Electrode for the Determination of Uric Acid in the Presence of Ascorbic Acid and Dopamine, Department of chemistry, S.V. University, Tirupati, A.P, India, *Chem sci Rev Let* **5 (18)**, (2016) 136-143.



17. Gupta, S. M., Tripathi, M., A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Chinese Science Bulletin* **56** (16), (2011) 1639-1657.
18. Colín-Orozco<sup>1</sup>, E., Corona-Avendaño<sup>1</sup>, S., Palomar-Pardavé<sup>1</sup>, M., Ramírez-Silva<sup>2</sup>, M. T., Romero-Romo<sup>1</sup>, M., On the Electrochemical Oxidation of Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid onto a Bare Carbon Paste Electrode from a 0.1 M NaCl Aqueous Solution at pH 7, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** (2012) 6097 – 6105.
19. Majid, A., Pourhabib, A., Giahi, M., Square wave voltammetric quantification of folic acid, uric acid and ascorbic acid in biological matrix, *Journal of Pharmaceutical Analysis* **7** (2017) 110–117.
20. French, W.G., Kuwana, T., Electrooxidation or Reduction of Organic Compounds into Aqueous Solutions Using Carbon Paste Electrode, *Anal. Chem.* **36** (1964) 241.
21. Kuwana, T., Schultz, F.A., Carbon paste Electrodes, *J. Electroanal. Chem* **10** (1965) 95.
22. Adams, R. N., Sensors and Actuators, *Anal. Chem.* **30** (1995) 1576.

## 7. POPIS SIMBOLA

$A$  – površina elektrode,  $\text{cm}^2$

$c_0$  – koncentracija elektroaktivne vrste u otopini,  $\text{mol cm}^{-3}$

$D$  – difuzijski koeficijent,  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

$D_O$  – difuzijski koeficijent oksidirane vrste,  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

$D_R$  – difuzijski koeficijent reducirane vrste,  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

$E$  – potencijal elektrode prema standardnoj zasićenoj kalomel elektrodi, mV

$E^0$  – formalni elektrodni potencijal, V

$\Delta E$  – prenapon, mV

$E_{p,a}$  – potencijal vrha anodnog vala, mV

$E_{p,k}$  – potencijal vrha katodnog vala, mV

$i_p$  – struja vrha vala, A

$z$  – broj izmjenjenih elektrona

$n_a$  – broj elektrona najsporijeg stupnja razmjene

$Q$  – naboj,  $\mu\text{C}$

$v$  – brzina promjene potencijala,  $\text{V s}^{-1}$

$\alpha$  – koeficijent prijelaza

