# Elektrokemijsko određivanje vodikovog peroksida na kompozitnim elektrodama sa kserogel ugljikovim nanočesticama manganovog(IV) oksida kao osjetilnim materijalom

**Radaš, Lucija**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:054261

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-29**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

# ELEKTROKEMIJSKO ODREĐIVANJE VODIKOVOG PEROKSIDA NA KOMPOZITNIM ELEKTRODAMA SA KSEROGEL UGLJIKOVIM NANOČESTICAMA MANGANOVOG(IV) OKSIDA KAO OSJETILNIM MATERIJALOM

**DIPLOMSKI RAD**

**LUCIJA RADAŠ**

**Matični broj: 88**

**Split, studeni 2019.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJA**

**Smjer: Organska kemija i biokemija**

# ELEKTROKEMIJSKO ODREĐIVANJE VODIKOVOG PEROKSIDA NA KOMPOZITNIM ELEKTRODAMA SA KSEROGEL UGLJIKOVIM NANOČESTICAMA MANGANOVOG(IV) OKSIDA KAO OSJETILNIM MATERIJALOM

**DIPLOMSKI RAD**

**LUCIJA RADAŠ**

**Matični broj: 88**

**Split, studeni 2019.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**

**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**GRADUATE UNIVERSITY STUDY OF CHEMISTRY**

**ORGANIC CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY**

# ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF HYDROGEN PEROXIDE ON COMPOSITE ELECTRODES WITH XEROGEL CARBON NANOPARTICLES OF MANGANIC(IV) OXIDE AS SENSITIVE MATERIAL

**DIPLOMA THESIS**

**LUCIJA RADAŠ**

**Parent number: 88**

**Split, November 2019.**

**TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

**DIPLOMSKI RAD**

**Sveučilište u Splitu**
**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**
**Diplomski sveučilišni studij Kemija**

**Znanstveno područje: Prirodne znanosti**
**Znanstveno polje: Kemija**
**Tema rada** je prihvaćena na IXX. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta.

**Mentor: doc. dr. sc. Maša Buljac**
**Pomoć pri izradi: izv.prof. dr. sc. Marijo Buzuk**

# ELEKTROKEMIJSKO ODREĐIVANJE VODIKOVOG PEROKSIDA NA KOMPOZITNIM ELEKTRODAMA SA KSEROGEL UGLJIKOVIM NANOČESTICAMA MANGANOVOG(IV) OKSIDA KAO OSJETILNIM MATERIJALOM

Lucija Radaš, 88

**Sažetak:**

U ovom radu je ispitivano elektrokemijsko ponašanje kompozitnih elektroda sa kserogel ugljikovim nanočesticama manganovog (IV) oksida kao osjetilnog materijala, u svrhu elektrokemijskog određivanja vodikovog peroksida. Razvijeni kserogelni kompoziti su upotrijebljeni kao osjetilni elementi u poli(vinil) klorid matricama za modificiranje površine elektrode od staklastog ugljika.

Mjerenja su vršena pri trima pH vrijednostima (pH 5, pH 7 i pH 9). Elektroanalitičko određivanje vodikovog peroksida je rađeno metodama cikličke voltametrije i amperometrije na kompozitnim elektrodama s različitim udjelima kompozita (10, 30 i 50 mg). Prikazan je utjecaj količine kompozita na modificiranoj elektrodi i pH vrijednosti otopine na elektroanalitički signal. Iz prikazanih CV-a, te amperometrijskih mjerenja razvidno je da su najbolji elektroanalitički rezultati dobiveni za elektrodu MWCNT-$MnO_2$-30, pri pH 9 i anodnom potencijalu od +0,4 V. Amperometrijska mjerenja su pokazala mogućnost određivanja vodikovog peroksida u području koncentracija od 0,9-90 μg $cm^{-3}$ s osjetljivošću od 0,067 nA $cm^3$ $\mu g^{-1}$ i granicom detekcije od 0,205 μg $cm^{-3}$ te granicom određivanja od 0,680 μg $cm^{-3}$.

**Ključne riječi:** vodikov peroksid, kserogel, kompozit, ugljikove nanočestice, manganov(IV) oksid, ciklička voltametrija, amperometrija

**Rad sadrži:** 54 stranice, 49 slika, 6 tablica, 0 priloga, 21 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** | **Mentor** |

**Datum obrane:.27.11.2019.**

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

**BASIC DOCUMENTATION CARD**

**DIPLOMA THESIS**

**University of Split**
**Faculty of Chemistry and Technology Split**
**Graduate study of Chemistry**

**Scientific area: Natural sciences**
**Scientific field: Chemistry**
**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. IXX

**Mentor: Maša Buljac,PhD, assistant prof.**
**Technical assistance: Marijo Buzuk, associate prof..**

# ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF HYDROGEN PEROXIDE ON COMPOSITE ELECTRODES WITH XEROGEL CARBON NANOPARTICLES OF MANGANIC(IV) OXIDE AS SENSITIVE MATERIAL

Lucija Radaš, 88

**Abstract:**

In this paper, the electrochemical behavior of composite electrodes with xerogel carbon nanoparticles of manganese (IV) oxide as a sensitive material was investigated for the purpose of electrochemical determination of peroxides. The developed xerogel composites have been used as sensitive elements in poly (vinyl) chloride matrices to modify glassy carbon electrode surfaces

Measurements were made at three pH values (pH 5, pH 7 and pH 9). Electroanalytical determination of hydrogen peroxide was performed by cyclic voltammetry and amperometry methods on composite electrodes with different proportions of composites (10, 30 and 50 mg). The influence of the amount of composite on the modified electrode and the pH of the solution on the electroanalytical signal is shown. The CVs presented and the amperometric measurements show that the best electroanalytical results were obtained for the MWCNT-$MnO_2$-30 electrode at pH 9 and an anode potential of +0.4 V. Amperometric measurements showed the possibility of determining hydrogen peroxide in the concentration range of 0.9-90 μg $cm^{-3}$ with a sensitivity of 0.067 nA cm3 $\mu g^{-1}$ and a detection limit of 0.205 μg $cm^{-3}$ and a determination limit of 0.680 μg $cm^{-3}$.

**Keywords:** hydrogen peroxide, xerogel, composite, carbon nanoparticles, manganese(IV) oxide, cyclic voltammetry, amperometry

**Thesis contains:** 54 pages, 49 figures, 6 tables, 0 supplements, 21 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.** | **Supervisor** |

**Defence date:**

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

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za kemiju okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Maše Buljac u razdoblju od svibnja do rujna 2019. godine.*

*Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Maši Buljac na stručnoj pomoći, strpljenju i prenesenom znanju prilikom izrade ovog rada.*

*Također zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Mariju Buzuku na stručnim savjetima i uputama koji su mi pomogli tijekom izrade ovog diplomskog rada.*

*Hvala kolegici Ani Jerončić na pomoći i potpori tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.*

*Najveća hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom cijelog školovanja.*

**ZADATAK:**

1. Razvijanje sol-gel kompozita u kojemu će biti inkorporirane ugljikove nanočestice i osjetilni materijal na bazi manganovog(IV) oksida.
2. Ugrađivanje razvijenog kompozita u osjetilni sloj s matricom od poli(vinil) klorida te modificiranje radne elektrode od staklastog ugljika.
3. Utvrđivanje elektrokemijskog ponašanja nemodificirane i modificiranih (različitim udjelom kompozita) elektrode/a pri pH 5, pH 7 i pH 9, u prisutnosti vodikovog peroksida.
4. Odabiranje i optimiranje najpogodnije elektrokemijske metode na osnovu dobivenih rezultata, za elektroanalitičko određivanje vodikovog peroksida.

**SAŽETAK:**

U ovom radu je ispitivano elektrokemijsko ponašanje kompozitnih elektroda sa kserogel ugljikovim nanočesticama manganovog(IV) oksida kao osjetilnog materijala, u svrhu elektrokemijskog određivanja vodikovog peroksida. Razvijeni kserogelni kompoziti su upotrijebljeni kao osjetilni elementi u poli(vinil) klorid matricama za modificiranje površine elektrode od staklastog ugljika.

Mjerenja su vršena pri trima pH vrijednostima (pH 5, pH 7 i pH 9). Elektroanalitičko određivanje vodikovog peroksida je rađeno metodama cikličke voltametrije i amperometrije na kompozitnim elektrodama s različitim udjelima kompozita (10, 30 i 50 mg). Prikazan je utjecaj količine kompozita na modificiranoj elektrodi i pH vrijednosti otopine na elektroanalitički signal. Iz prikazanih CV-a, te amperometrijskih mjerenja razvidno je da su najbolji elektroanalitički rezultati dobiveni za elektrodu MWCNT-$MnO_2$-30, pri pH 9 i anodnom potencijalu od +0,4 V. Amperometrijska mjerenja su pokazala mogućnost određivanja vodikovog peroksida u području koncentracija od 0,9-90 μg $cm^{-3}$ s osjetljivošću od 0,067 nA $cm^3$ $\mu g^{-1}$ i granicom detekcije od 0,205 μg $cm^{-3}$ te granicom određivanja od 0,680 μg $cm^{-3}$.

**Ključne riječi:** vodikov peroksid, kserogel, kompozit, ugljikove nanočestice, manganov(IV) oksid, ciklička voltametrija, amperometrija

**SUMMARY**

In this paper, the electrochemical behavior of composite electrodes with xerogel carbon nanoparticles of manganese(IV) oxide as a sensitive material was investigated for the purpose of electrochemical determination of lead peroxides. The developed xerogel composites have been used as sensitive elements in poly(vinyl) chloride matrices to modify glassy carbon electrode surfaces

Measurements were made at three pH values (pH 5, pH 7 and pH 9). Electroanalytical determination of hydrogen peroxide was performed by cyclic voltammetry and amperometry methods on composite electrodes with different proportions of composites (10, 30 and 50 mg). The influence of the amount of composite on the modified electrode and the pH of the solution on the electroanalytical signal is shown. The CVs presented and the amperometric measurements show that the best electroanalytical results were obtained for the MWCNT-$MnO_2$-30 electrode at pH 9 and an anode potential of +0.4 V. Amperometric measurements showed the possibility of determining hydrogen peroxide in the concentration range of 0.9-90 μg $cm^{-3}$ with a sensitivity of 0.067 nA cm3 $\mu g^{-1}$ and a detection limit of 0.205 μg $cm^{-3}$ and a determination limit of 0.680 μg $cm^{-3}$.

**Keywords:** hydrogen peroxide, xerogel, composite, carbon nanoparticles, manganese(IV) oxide, cyclic voltammetry, amperometry

**SADRŽAJ**

**UVOD**.....1

**1. OPĆI DIO**.....2

1.1. Vodikov peroksid.....3

1.1.1. Određivanje vodikovog peroksida.....3

1.2. Elektroanalitičke metode.....4

1.2.1. Voltametrija.....4

1.2.2. Voltamerija s linernom promjenom potencijala.....5

1.2.3. Ciklička voltametrija.....6

1.2.4. Amperometrija.....6

1.3. Elektrode.....7

1.3.1.Radna elektroda – elektroda od staklastog ugljika.....7

1.3.2. Referentna elektroda – srebro/srebrov-klorid elektroda.....8

1.3.3. Protuelektroda – platinska pločica.....8

1.4. Sol-gel metoda.....9

1.4.1. Inkorporacija nanočestica i medijatora u osjetilnu matricu sol-gel postupkom.....11

1.5. Polimerna matrica.....13

1.5.1. PVC.....13

**2. EKSPERIMENTALNI DIO**.....14

2.1. Priprava otopina.....15

2.1.1. Priprava standardnih otopina vodikovog peroksida.....15

2.1.2. Priprava otopine kalijevog nitrata.....17

2.1.3. Priprava otopine natrijevog hidroksida.....17

2.1.4. Priprava otopine sumporne kiseline.....17

2.1.5. Priprava otopine acetatnog pufera (pH = 5).....17

2.1.6. Priprava otopine fosfatnog pufera (pH = 7).....18

2.1.7. Priprava otopine amonijakalnog pufera (pH = 9).....18

2.1.8. Priprava elektrolitne otopine.....18

2.1.9. Priprava sol-gela.....18

2.1.10. Priprava kompozita ..... 18
2.2. Aparatura i elektrodni materijal ..... 19
2.2.1. Uređaj za elektrokemijska mjerenja ..... 19
2.2.2. Elektrokemijska ćelija ..... 19
2.2.3. Referentna elektroda, protuelektroda i radna elektroda ..... 20
2.2.4. Priprema radne elektrode ..... 20
2.2.5. Modifikacija radne elektrode ..... 21
**3. REZULTATI I RASPRAVA** ..... 22
3.1. Elektrokemijska određivanja – ciklička voltametrija ..... 23
3.1.1. Elektrokemijsko ponašanje nemodificirane GC elektrode ..... 23
3.1.2. Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV u različitim puferima za nGCE ..... 26
3.1.3. Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV u različitim puferima za elektrodu MWCNT-10 ..... 27
3.1.4. Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV u različitim puferima za elektrodu MWCNT-30 ..... 29
3.1.5. Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV u različitim puferima za elektrodu MWCNT-50 ..... 30
3.1.6. Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV u različitim puferima za elektrodu MWCNT-$MnO_2$-10 ..... 32
3.1.7. Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV u različitim puferima za elektrodu MWCNT-$MnO_2$-30 ..... 34
3.1.8. Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV u različitim puferima za elektrodu MWCNT-$MnO_2$-50 ..... 36
3.1.9. Utjecaj količine modifikatora na CV snimljene pri pH 9 ..... 38
3.1.10. Utjecaj količine kompozita s MWCNT na CV snimljene pri pH 9 ..... 39
3.1.11. Utjecaj količine kompozita s MWCNT i $MnO_2$ na CV snimljene pri pH 9 ..... 40
3.1.12. Utvrđivanje mehanizma oksidacije i redukcije – utjecaj posmika ..... 41
3.2. Elektrokemijsko određivanje – amperometrija ..... 42
3.2.1. Utjecaj interferencija na amperometrijski odziv elektrode MWCNT-$MnO_2$-30 ..... 49
**4. ZAKLJUČAK** ..... 50
**5. LITERATURA** ..... 52

## UVOD

Vodikov peroksid ($H_2O_2$) jedan je od najvažnijih regulatora u biološkim reakcijama koje su katalizirane oksidazama. Vrlo je važan u biološkim, farmakološkim, medicinskim i ekološkim znanostima, proizvodnji hrane i tekstila.

Određivanje vodikovog peroksida postavlja temelje mnogim analitičkim tehnikama i komercijalnim testovima poput kalorimetrije, fluorometrije, spektrofotometrije, kemiluminescencije i elektrokemijskih metoda. U elektrokemiji, vodikov peroksid može biti izravno reduciran/oksidiran na površini čvrstih elektroda. Moguća je njegova detekcija s uobičajnim elektrodama, ali radi spore kinetike reakcije određivanje se usmjerava prema modificiranim elektrodama.

U ovom radu, različite koncentracije vodikovog peroksida određivane su metodama cikličke voltametrije i amperometrije, na kompozitnim elektrodama sa kserogel ugljikovim nanočesticama manganovog(IV) oksida kao osjetilnim materijalom.

Prikazan je utjecaj količine kompozita na modificiranoj elektrodi i pH vrijednosti otopine na elektroanalitčki signal.

# 1. OPĆI DIO

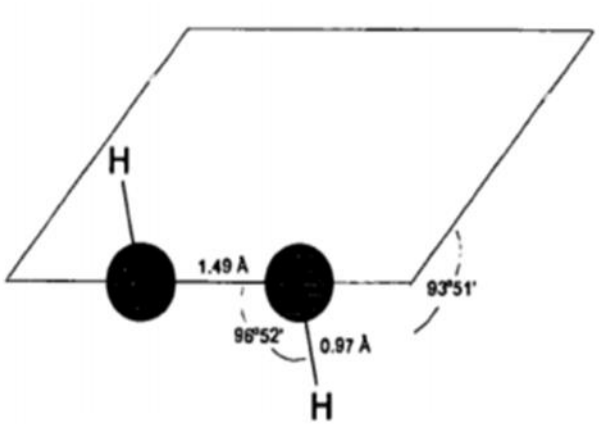
## 1.1. Vodikov peroksid

Vodikov peroksid $H_2O_2$ (Mr=34,14 g $mol^{-1}$) je molekula s lančanom, neplanarnom strukturom (Slika 1). Sastoji od dvije hidroksi skupine spojene jednostrukom kovalentnom vezom kisik - kisik. U kemijskom smislu, $H_2O_2$ je slabo reaktivan. Može djelovati kao blago oksidirajuće ili kao blago reducirajuće sredstvo.

U organizmu nastaje intracelularno kao rezultat određenih enzimskih reakcija. Jedan je od najvažnijih supstrata u različitim biološkim reakcijama koje su katalizirane oksidazama.[1]

Ima ulogu staničnog citotoksika i antiseptika, izvor je energije i slobodnih radikala. Osim toga, $H_2O_2$ je sekundarni glasnik u složenim biološkim putevima. Regulira stanični rast, staničnu diferencijaciju, vaskularnu pregradnju i imunološku aktivaciju.[2]

Povišena koncentracija $H_2O_2$, uz ostale uzročnike, izaziva pojavu bolesti poput raka, artritisa, dijabetesa, neurodegenerativnih poremećaja, kardiovaskularnih bolesti, astme i oksidativnog stresa.




***Slika 1*** – Struktura vodikovog peroksida

### 1.1.1. Određivanje vodikovog peroksida

Određivanje vodikovog peroksida postavlja temelje mnogim analitičkim tehnikama i komercijalnim testovima poput kalorimetrije, fluorometrije,

spektrofotometrije, kemiluminescencije i elektrokemijske metode.[3]

U elektrokemiji, vodikov peroksid može biti izravno reduciran/oksidiran na površini čvrstih elektroda. Elektrokemijski procesi vodikovog peroksida na elektrodi mogu se pratiti voltametrijom. Detekcija s uobičajnim elektrodama od plemenitog metala je ograničena visokim prenaponom koji usporava kinetiku reakcije, stoga je određivanje vodikovog peroksida usmjereno prema modificiranim elektrodama.[4]

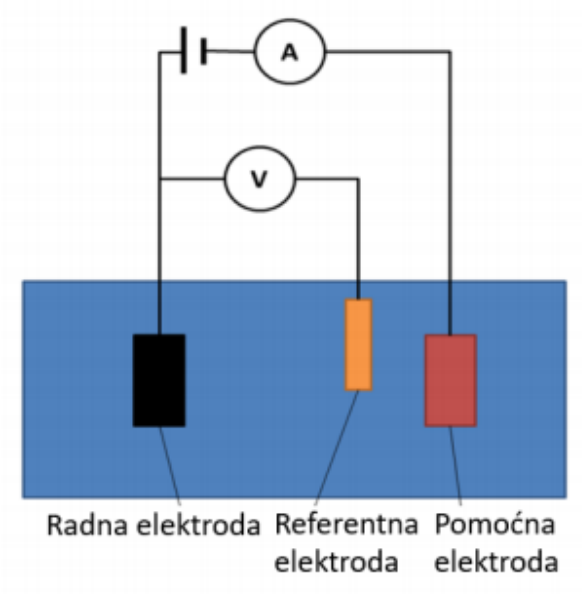
## 1.2. Elektroanalitičke metode

### 1.2.1. Voltametrija

Voltametrija je elektroanalitička tehnika za kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzorka. Bazira se na vanjskom izvoru energije koji pokreće elektrokemijske reakcije koje se spontano ne bi odvijale. Vanjski, nametnuti izvor energije je potencijal (signal pobude), a signal odziva je struja ćelije koja se mjeri kao funkcija narinutog napona. Prikaže li se ovisnost struje o potencijalu, dobiva se voltamogram.

Osnovne jedinice modernog voltametrijskog instrumenta su, osim računala, potenciostat i elektrokemijski članak. Zadaća potenciostata je nametnuti potencijal i izmjeriti jakost struje. Elektrokemijski članak služi kao nosač otopine analita u koju su uronjene elektrode. Voltametrijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja sadrži tri elektrode: radnu, pomoćnu ili protuelektrodu i referentnu elektrodu. Radna elektroda (WE - Working Electrode) je mjesto na kojem se odigrava ciljana reakcija i njena struja je izvor analitičke informacije. Električni signal se formira i mjeri u odnosu na protuelektrodu (CE – Counter Electrode) i na njoj se ne odvija reakcija tako da njen materijal ne mora biti katalitički nego inertan kako bi se samo uspostavio strujni tok. Referentna elektroda (RE – Reference Electrode), osigurava režim potencijala radne elektrode tako da vrši stalnu i trenutnu korekciju strujnih parametara.[5]

Razlikujemo voltametriju s linearnom promjenom potencijala i cikličku voltametriju.




***Slika 2.*** Elektrokemijska ćelija za voltametrijsko mjerenje

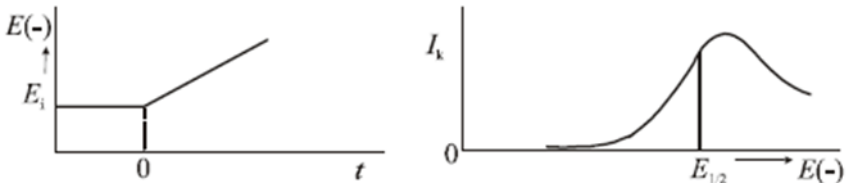
### 1.2.2. Voltamerija s linernom promjenom potencijala

U voltametriji s linearnom promjenom potencijala rabimo mikroelektrodu stalne površine, u otopini koja miruje (stacionarna elektoda). Signal pobude je napon koji se linearno mijenja kao funkcija vremena.

Pretpostavimo elektrodnu reakciju redukcije:

$$O + ze^- \rightarrow R \qquad (1)$$

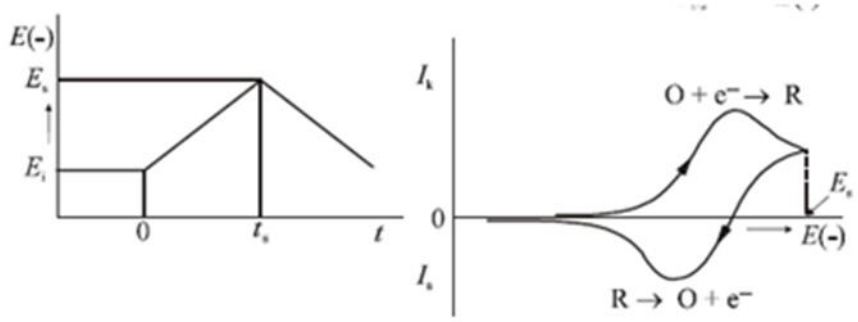
Elektrodu nabijemo na početni potencijal koji je negativniji od $E_0$ da se kod njega reducirana forma još ne može oksidirati. Zatim potencijal brzo mijenjamo prema pozitivnijim vrijednostima. Kada počne oksidacija, struja naglo raste, ali se istovremeno okolina oko površine elektrode osiromašuje reaktantom i razvija se difuzijski sloj - zbog toga struja usporava rast, postiže maksimalnu vrijednost i zatim opada s vremenom.




***Slika 3.*** Signal pobude i odziva voltametrije s linearnom promjenom potencijala

### 1.2.3. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija je elektrokemijski postupak koji se koristi pri proučavanju kinetike i mehanizama elektrodnih reakcija, određivanja redoks potencijala i broja izmijenjenih elektrona, istraživanja adsorpcijskih procesa i kemijskih reakcija koje prethode ili slijede prijenosu elektrona. [6] U optimalnim uvjetima granica detekcije iznosi $10^{-5}$–$10^{-6}$ M. Potencijal radne elektrode kontrolira se i linearno mijenja u naprednom i povratnom smjeru, a pritom se mjeri struja koja protječe kroz ćeliju. Jakost struje raste kako se potencijal približava redoks potencijalu analita. Promjenom potencijala preko karakterističnog potencijala redoks procesa nastaje strujni vrh (Slika 4), a nakon tog dolazi do pada jakosti struje zbog smanjenja koncentracije analita u blizini elektrode. Povratkom potencijala na početnu vrijednost dolazi do oksidacije/redukcije produkata nastalih u prvoj polovici ciklusa. Oblik cikličkog voltamograma ovisi o brzinama prijenosa elektrona, prijenosa tvari i kemijskim reakcijama koje prate redoks reakcije.[7]




***Slika 4***. Signal pobude i odziva cikličke voltametrije

### 1.2.4. Amperometrija

Mjerenja u amperometriji temelje se na oksidaciji ili redukciji elektroaktivne vrste na radnoj elektrodi čiji je potencijal konstantan u odnosu na referentnu elektrodu

uronjenu u analiziranu otopinu. Dobivena struja najčešće se mjeri troelektrodnim sustavom, kojeg čine radna, pomoćna i referentna elektroda, kako bi se kompenzirao pad potencijala kroz otopinu uzrokovan njenim otporom.[8]

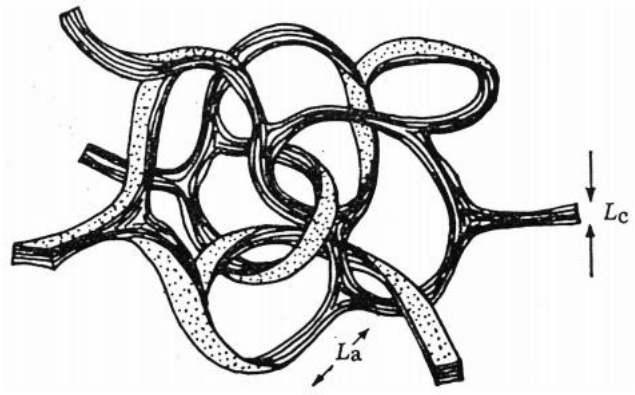
Interakcijom površine radne elektrode s analitom nastaje neka elektroaktivna vrsta koja se oksidira ili reducira na elektrodi. Jakost struje uslijed te elektrokemijske reakcije funkcija je koncentracije analita u ispitivanoj otopini.

## 1.3. Elektrode

### 1.3.1.Radna elektroda – elektroda od staklastog ugljika

Staklasti ugljik je materijal kojeg karakteriziraju svojstva grafita kombinirana sa svojstvima stakla i keramike. Njegova najvažnija svojstva su: visoka toplinska stabilnost, tvrdoća, niska gustoća, niska električna otpornost, niska toplinska otpornost, visoka kemijska otpornost i nepropusnost za plinove i tekućine.

Struktura staklastog ugljika (Slika 5) dugo je bila predmet rasprave. Smatralo se da su prisutni $sp^2$ i $sp^3$ hibridizirani atomi, ali je utvrđeno da se radi samo o $sp^2$ hibridiziranim atomima. Novija istraživanja pokazuju da staklasti ugljik ima strukturu povezanu s fulerenom. [9]




***Slika 5.*** Struktura staklastog ugljika

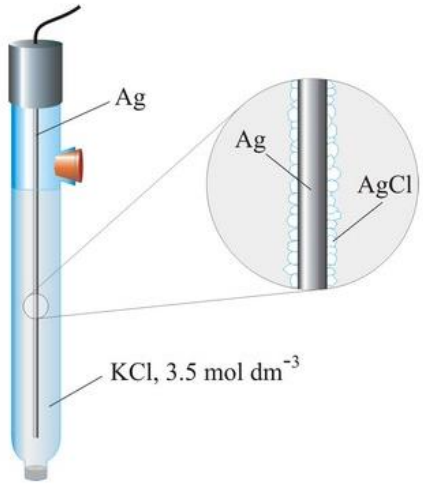
Zbog svojih povoljnih karateristika, staklasti ugljik se često koristi u proizvodnji elektroda. Elektroda se pripravlja utiskivanjem valjčića ili pločice staklastoga ugljika u teflonski nosač ili se staklasti ugljik zalijepi araldinim ljepilom u staklenu cjevčicu.[6]

### 1.3.2. Referentna elektroda – srebro/srebrov-klorid elektroda

Srebro/srebrov klorid elektroda je najčešće korištena referentna elektroda zbog svoje jednostavnosti, neotrovnosti, niske cijene i stabilnosti. Osniva se na reakciji (2):

$$AgCl + e^- \rightleftarrows Ag\,(s) + Cl^-\ (Eo = 0{,}222\ V) \quad (2)$$

Priređuje se tako da srebrnu elektrodu (komadić srebrene žice kojoj je jedan kraj savijen u uzvojnicu, a na površini joj je anodnom oksidacijom u kloridnoj otopini stvoren sloj teško topljivog AgCl), uronimo u kloridnu otopinu zasićenu s AgCl. Aktivitet $Ag^+$ iona a time i potencijal elektrode, reguliran je koncentracijom kloridnih iona u otopini. Najčešće se rabi srebro/srebrov klorid elektroda sa zasićenom otopinom KCl-a, kojoj je elektrodni potencijal +0,197 V u odnosu prema standardnoj vodikovoj elektrodi.[6]




***Slika 6.*** Srebro/srebrov-klorid elektroda

### 1.3.3. Protuelektroda – platinska pločica

Zbog malo elektrolitičkih svojstava, platina je pogodan materijal za izradu protuelektroda za voltametrijska mjereja. Na njoj se u pravilu odvijaju samo reakcije razvijanja kisika i vodika. Izvedena je u obliku tanke pločice (Slika 7) kako bi se dobila

što veća površina, jer je tada manja gustoća struje, odnosno manje odstupanje od njenog ravnotežnog stanja.[10]



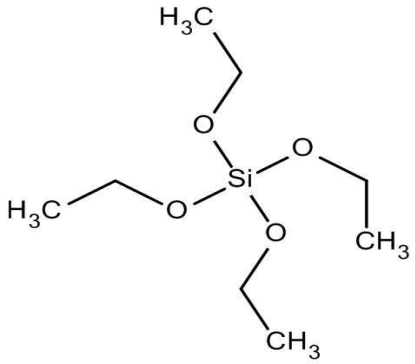
***Slika 7.*** Pt-elektroda

### 1.4. Sol-gel metoda

Sol-gel postupak je proces nastanka anorganske amorfne trodimenzionalne strukture, odnosno mreže. Sastoji se od stvaranja koloidne otopine (sol) te transformacije kapljevite koloidne faze u krutu, čime se formira kontinuirana mreža (gel).[11]

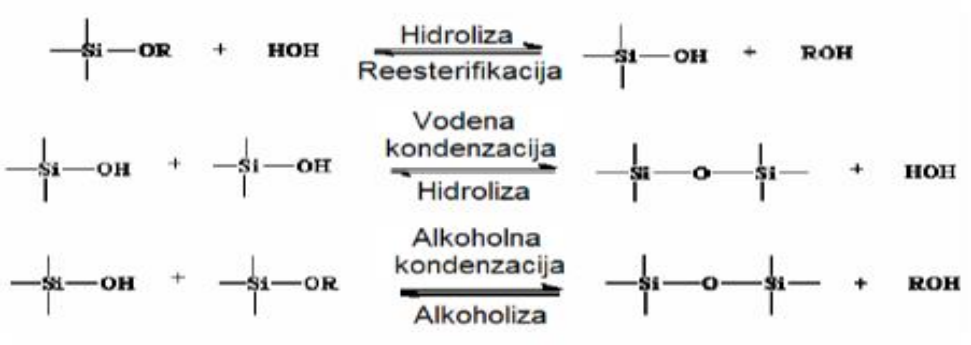
Postupak obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida. Kao polazne tvari najčešće se rabe silicijevi, aluminijevi, cirkonijevi i titanijevi alkoksidi zbog svojeg postojanja, lakog rukovanja i dostupnosti te topljivosti u vodi.

Jedan od najčešće korištenih silicijevih alkoksidaje tetraetoksisilan (TEOS). Sastoji se od atoma polumetala okruženih različitim alkoksidnim skupinama vezanim na centralni atom.



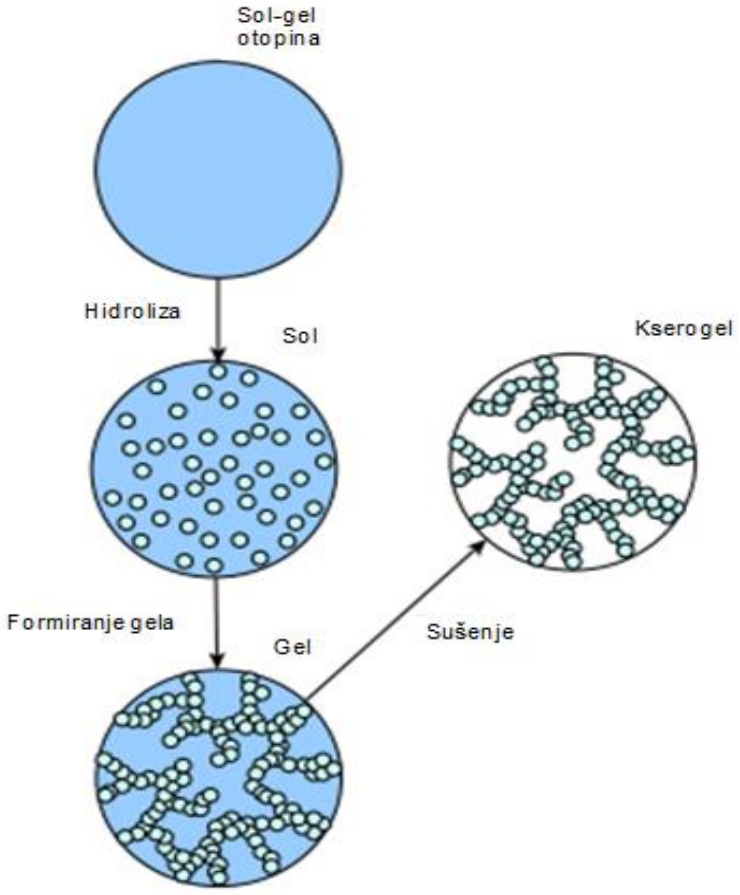

***Slika 8.*** Struktura TEOS-a

Tijekom sol–gel postupka odvija se hidroliza SiO-R veze, praćena kondenzacijom uz izdvajanje vode ili alkohola (Slika 9)[12]:




***Slika 9.*** Kemijske reakcije koje se odvijaju tijekom sol-gel procesa

Kad započne hidroliza, sve tri reakcije teku usporedo, do nastanka gela. U trenutku nastanka gela, materijal postaje krut. Reakcije se ne prekidaju, već se gel nastavlja granati daljnim stvaranjem Si-O-Si veza, što se naziva starenjem gela.[13] Sušenjem isparava otapalo (voda, alkohol itd.), dolazi do dodatne kondenzacije, mreža se skuplja i nastaje srednje porozni gel (kserogel).




***Slika 10.*** Faze sol-gel procesa[14]

Reakcije hidrolize i kondenzacije su vrlo složene, stoga je građa nastalog materijala osjetljiva na uvjete priprave. Ovisi o:[13]

- pH (koncentracija i vrsta kiselih ili bazičnih katalizatora)
- molarnom odnosu $H_2O$/Si
- temperaturi
- vremenu trajanja reakcije
- koncentraciji reagensa
- koncentraciji i vrsti alkoksidnih skupina

### 1.4.1. Inkorporacija nanočestica i medijatora u osjetilnu matricu sol-gel postupkom

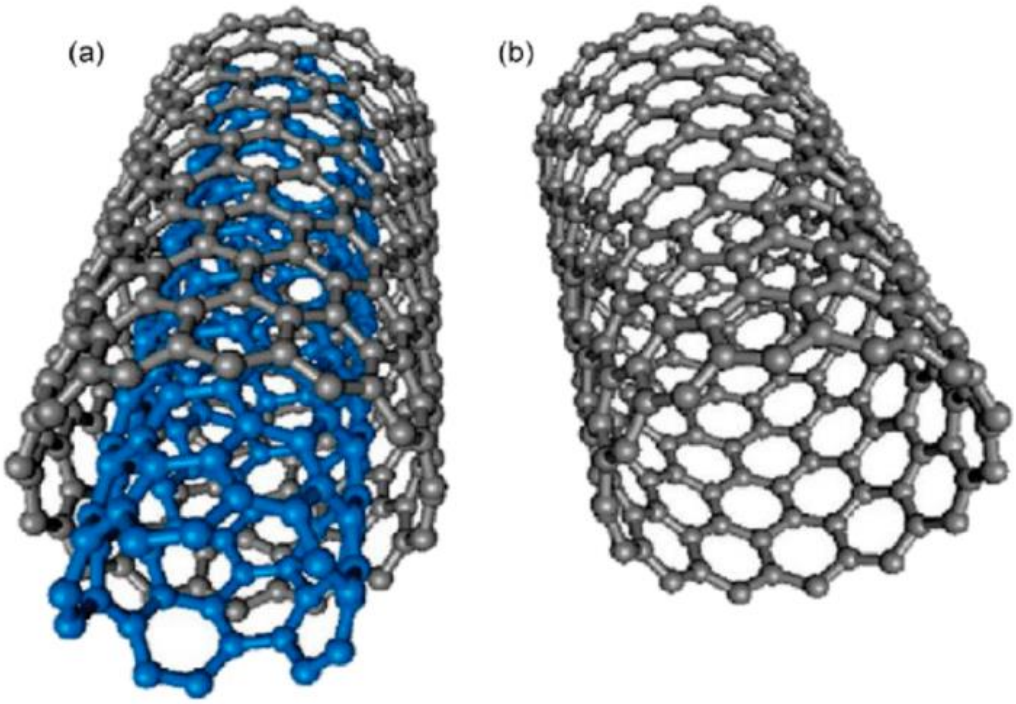
Sol- gel postupak često se koristi u razvoju osjetilnih platformi, modifikacijom sol-gel materijala. Sol-gel materijali mogu se modificirati dodatkom ugljikovih nanočestica ili medijatora. Tim postupkom mijenjaju se njihova fizikalno-kemijska svojstva, povećava fleksibilnost i raznolikost sol-gel senzora i biosenzora.[14]

#### 1.4.1.1. Ugljikove nanočestice

Postoje senzori utemeljeni na nanožicama i nanocijevima te na nanostrukturama uklopljenim u unutrašnjost materijala. Najvažnije su nanostrukture ugljika.

Prilikom modifikacije senzora, najčešće se koriste ugljikove nanocjevčice (CNT). Tu alotropsku modifikaciju ugljika čine koncentrični valjci promjera nekoliko nm i do nekoliko stotina μm duljine. Međusobno su povezani šesterokutnim prstenima ugljikovih atoma. Ugljikove nanocjevčice mogu pokazati izuzetnu električnu vodljivost. Također, imaju izuzetnu čvrstoću i toplinsku vodljivost zbog svoje nanostrukture i čvrstoće veze između atoma. Klasificiraju se u jednozidne nanocijevi (engl. single-walled carbon nanotubes, SWCNT, jedan koncentrični valjak) i višestrukozidne nanocijevi (engl. multiple-walled carbon nanotubes, MWCNT, nekoliko koncentričnih valjaka).[6]

Višeslojne nanocjevčice (MWCNT) sastoje se od više koncentričnih cijevi grafena.




***Slika 11.*** Ugljikove nanocjevčice: a) MWCNT struktura; b) SWCNT struktura

Razne anorganske vrste (uključujući čiste elemente, anorganske soli, metalne okside i fulerene) mogu se umetnuti u ugljikove nanocjevčice (nekovlentna modifikacija) i donijeti važne promjene u njihovim elektroničnim svojstvima.[15]

### 1.4.1.2. $MnO_2$ kao medijator

Sol-gel je široko korištena tehniku u pripravi nanočestica metalnih oksida jer je jednostavna i učinkovita. Također, pripremljeni materijali imaju dobra električna, optička, magnetska i mehanička svojstva.[16]

Stvaranje nanočestica metalnih oksida uključuje povezivanje metalnih središta okso (M-O-M) ili hidrokso (M-OH-M) mostovima, čime se stvaraju metal-okso ili metal-hidrokso polimeri.[17]

Često se koristi manganov(IV) oksid zbog njegove niske cijene i male toksičnosti u usporedbi s drugim metalnim oksidima. Preferira se njegovo korištenje za elektrokemijsku primjenu zbog prikladno visoke gustoće i čistoće te elektrokemijske aktivnost u raznim uvjetima. Ima veliki potencijal kao selektivni heterogeni katalizator i materijal za baterije.[18]

S obzirom na mogućnost redukcije $MnO_2$ s $H_2O_2$ (kao produktom enzimske reakcije oksidacije glukoze s glukoza oksidazom) ovaj vid modifikacije ima potencijal

za određivanje onih bioloških vrsta, koje u svom enzimskom ciklusu kao produkt reakcije imaju vodikov peroksid.[19]

### 1.5. Polimerna matrica

Polimerne matrice se koriste u izradi ion-selektivnih elektroda. Danas tipična ionsko-selektivna membrana ima sastav 33% (w/w) poli(vinil klorida) (PVC), 66% (w/w) plastifikatora, 1% ionofore, te lipofilne dodatke. Glavna karakteristika polimera u izradi ionsko-selektivnih elektroda je njihova temperatura staklišta.[20]

#### 1.5.1. PVC

Poli(vinil-klorid) (PVC) naziv je za skupinu plastomernih materijala koji sadrže makromolekule s ponavljanim jedinicama -$CH_2$-CHCl- . Svojstva temeljnog polimera mogu se lako mijenjati brojnim postupcima, preinakama pa je poznato više od stotinu vrsta poli(vinil-klorida). Razlikuju se prema postupcima dobivanja, vrsti i količini dodanih omekšavala, udjelom komonomera i drugih vrsta polimera u smjesama.

Obzirom na razne mogućnosti modifikacije svojstava, smatra se pogodnim za širok spektar primjena.

Da bi dobili elektrodu s membranom optimalnih fizikalnih osobina, u polimernu matricu dodaje se plastifikator. Odabirom plastifikatora može se utjecati i na lipofilnost, topljivost, izlučivanje iz membrane i selektivnost.[21]

# 2. EKSPERIMENTALNI DIO

## 2.1. Priprava otopina

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

***Tablica 1.*** Korištene kemikalije

| Kemikalija | Molekulska formula | Dobavljač |
|---|---|---|
| **amonijak** | $NH_3$ | T.T.T. d.o.o. |
| **amonijev klorid** | $NH_4Cl$ | Kemika d.d., Zagreb |
| **etanol** | $C_2H_5OH$ | T.T.T. d.o.o. |
| **fluorovodična kiselina** | HF | Alkaloid, Skopje |
| **fosforna kiselina** | $H_3PO_4$ | T.T.T. d.o.o. |
| **kalijev nitrat** | $KNO_3$ | T.T.T. d.o.o. |
| **manganov(IV) oksid** | $MnO_2$ | Kemika d.d., Zagreb |
| **MWCNT** | | NTP |
| **natrijev acetat** | $CH_3COONa$ | Kemika d.d., Zagreb |
| **natrijev fosfat** | $Na_2HPO_4$ | Kemika d.d., Zagreb |
| **natrijev hidroksid** | NaOH | Gram-Mol d.o.o., Zagreb |
| **octena kiselina** | $CH_3COOH$ | Gram-Mol d.o.o., Zagreb |
| **TEOS** | $C_8H_{20}O_4Si$ | Ru –Ve d.o.o. |
| **vodikov peroksid** | $H_2O_2$ | T.T.T. d.o.o. |
| **PVC** | $-CH_2-CHCl-$ | „Borsod chem“ |
| **o-NPOE** | $C_{14}H_{21}NO_3$ | Kemika d.d., Zagreb |

### 2.1.1. Priprava standardnih otopina vodikovog peroksida

Pripravljene su standardne otopine $H_2O_2$ različitih koncentracija ($1 \cdot 10^{-3}$;$1 \cdot 10^{-2}$; $1 \cdot 10^{-1}$ mol $dm^{-3}$) iz 30% - tne otopine $H_2O_2$ prema navedenom izračunu i postupku.

$M$ ($H_2O_2$) = 34,01 g $mol^{-1}$

$\rho$ ($H_2O_2$ 30%) = 1110 g $dm^{-3}$

$V$ (otopine) = 30 $cm^{-3}$ = $30 \cdot 10^{-3}$ $dm^{-3}$

$c$ ($H_2O_2$) = 0,1 mol $dm^{-3}$

$c = n / V \rightarrow n = c \cdot V = 1 \cdot 10^{-1}$ mol dm$^{-3}$ $\cdot$ $30 \cdot 10^{-3}$ dm$^{-3}$ $= 3 \cdot 10^{-3}$ mol

$m = n \cdot M = 3 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot$ 34,01 g mol$^{-1}$ = 0,102 g

$w$ ($H_2O_2$) = $m$ ($H_2O_2$) / $m$ (otopine) $\rightarrow$ $m$ (otopine) = $m$ ($H_2O_2$) / $w$ ($H_2O_2$)

$m$ (otopine) = 0,102 g / 0,3 = 0,373 g

$V$ (otopine) = m (otopine) / $\rho$ = 0,373 g / 1110 g dm$^{-3}$ = 0,000335 dm$^3$ = 335 μL

Otpipetirano je 335 μL $H_2O_2$ u odmjenu tikvicu volumena 30 mL, te nadopunjeno destiliranom vodom do oznake.

Primjer za daljnje razrijeđenje:

$c_1 = 1 \cdot 10^{-1}$ mol dm$^{-3}$

$c_2 = 1 \cdot 10^{-2}$ mol dm$^{-3}$

$V_1$ = x

$V_2$ = 30 cm$^3$ = $30 \cdot 10^{-3}$ dm$^3$

$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \rightarrow V_1 = (c_2 \cdot V_2) / c_1 =$

$= (1 \cdot 10^{-2}$ mol dm$^{-3}$ $\cdot$ $30 \cdot 10^{-3}$ dm$^3$) / $1 \cdot 10^{-1}$ mol dm$^{-3}$ = 3 cm$^3$

Otpipetirano je 3 cm$^3$ $1 \cdot 10^{-1}$ mol dm$^3$ otopine, preneseno u odmjernu tikvicu od 30 cm$^3$ te nadopunjeno destiliranom vodom do oznake.
Istim postupkom pripremljene su i ostale standardne otopine.

Ovako priređene otopine korištene su u elektrokemijskim mjerenjima i to na način da se od svake dodavao određeni volumen u ćeliju sa 100 cm$^3$ osnovnog elektrolita, za postizanje konačne koncentracije (Tablica 2).

***Tablica 2***. Koncentracije vodikovog peroksida korištene pri mjerenjima

| ***c*** **($H_2O_2$) korištena za pripravu / mol $dm^{-3}$** | ***V*** **($H_2O_2$) dodanog u ćeliju** | ***c*** **($H_2O_2$) u ćeliji / mol $dm^{-3}$** |
|---|---|---|
| 0,001 | 10 μL | $1 \cdot 10^{-7}$ |
| 0,01 | 10μL | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| 0,1 | 10 μL | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,1 | 100 μL | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,1 | 1 mL | $1 \cdot 10^{-3}$ |

### 2.1.2. Priprava otopine kalijevog nitrata

0,5 mol $dm^{-3}$ otopina $KNO_3$ pripravljena je otapanjem 101 g kalijevog nitrata u maloj količini destilirane vode, kvantitativno preneseno u tikvicu od 2 $dm^3$ te nadopunjeno destiliranom vodom do oznake.

Iz ove otopine pripravljeno je 90 $cm^3$ 0,1 mol $dm^{-3}$ otopina kalijevog nitrata. 18 $cm^3$ otopine $KNO_3$ koncentracije 0,5 mol $dm^{-3}$ preneseno je u tikvicu i razrijeđeno destiliranom vodom do oznake.

### 2.1.3. Priprava otopine natrijevog hidroksida

Izvagano je 2 g NaOH, otopljeno u maloj količini destilirane vode, kvantitativno preneseno u odmjenu tikvicu volumena 250 $cm^3$, te nadopunjeno destiliranom vodom do oznake. Ovako pripremljena otopina ima koncentraciju 0,2 mol $dm^{-3}$.

### 2.1.4. Priprava otopine sumporne kiseline

U odmjernu tikvicu od 1000 $cm^3$ dodana je mala količina destilirane vode, zatim 2,8 $cm^3$ 96 % - tne sumporne kiseline te nadopunjeno destiliranom vodom do oznake.

Ovako pripremljena otopina ima koncentraciju 0,5 mol $dm^{-3}$.

### 2.1.5. Priprava otopine acetatnog pufera (pH 5)

Pripravljena je otopina natrijevog acetata otapanjem 2,05 g $CH_3COONa$ u destiliranoj vodi razrjeđenjem na konačni volumen od 0,25 $dm^3$ . Koncentracija ove otopine je 0,1 mol $dm^{-3}$.

Dodavanjem, kap po kap, koncentrirane otopine $CH_3COOH$ u otopinu $CH_3COONa$ ($c$ = 0,1 mol $dm^{-3}$) prilagođava se pH do željene vrijednosti (pH 5). Ovo dodavanje izvršeno je uz stalno praćenje pH vrijednosti pH-metrom.

### 2.1.6. Priprava otopine fosfatnog pufera (pH 7)

4,45 g natrijevog hidrogenfosfata ($Na_2HPO_4 \cdot 2\ H_2O$) otopljeno je u destiliranoj vodi razrjeđenjem na konačni volumen od 0,25 $dm^3$. Koncentracija ove otopine bila je 0,1 mol $dm^{-3}$.

Dodavanjem koncentrirane otopine $H_3PO_4$ u otopinu $Na_2HPO_4$ ($c$ = 0,1 mol $dm^{-3}$) prilagođava se pH do željene vrijednosti (pH 7). Ovo dodavanje izvršeno je uz stalno praćenje pH vrijednosti pH-metrom.

### 2.1.7. Priprava otopine amonijakalnog pufera (pH 9)

Pripravljena je otopina amonijevog klorida otapanjem 1,337 g $NH_4Cl$ u destiliranoj vodi razrjeđenjem na konačni volumen od 0,25 $dm^3$. Koncentracija ove otopine je 0,1 mol $dm^{-3}$.

Dodavanjem, kap po kap, koncentrirane otopine $NH_3$ u otopinu $NH_4Cl$ ($c$ = 0,1 mol $dm^{-3}$) prilagođava se pH do željene vrijednosti (pH 9). Ovo dodavanje izvršeno je uz stalno praćenje pH vrijednosti pH-metrom.

### 2.1.8. Priprava elektrolitne otopine

U ćeliju je dodano 90 $cm^3$ 0,1 mol $dm^{-3}$ $KNO_3$ i 10 $cm^3$ odgovarajućeg pufera.

### 2.1.9. Priprava sol-gela

3 mL EtOH i 3 mL TEOS-a dodano je u čašicu (čineći tako molni omjer TEOS : etanol 1 : 3,8) i ostavljeno 20 minuta na miješalici. 2 mL takve otopine preneseno je u plastičnu kivetu i postavljeno u ultrazvučnu kupelj. Nakon 15 minuta u ultrazvučnoj kupelji, dodano je 400 µL vode i opet postavljeno u ultrazvučnu kupelj na 10 minuta. Zatim je dodano 36 µL HF (40%) i ponovno tretirano u ultrazvučnoj kupelji 10 minuta, do formiranja krutine. Omjer za nastanak sola je bio TEOS : etanol : voda : HF = 1 : 3,8: 5 : 0,035.

### 2.1.10. Priprava kompozita

U 2 $cm^3$ otopine EtOH i TEOS-a dodano je 0,01 g MWCNT, a u preostala 2 $cm^3$ 0,072 g MWCNT + 0,072 g $MnO_2$. Postavljeno je u ultrazvučnu kupelj na 15 minuta, zatim je dodana voda i 40% HF kao što je opisano u poglavlju 2.1.9.

Ovako pripravljeni kompoziti su tretirani u sušioniku na 60 °C 4 sata i ostavljeni na zraku 24 sata. Nastali kserogel je usitnjen u tarioniku i kao takav upotrijebljen u daljnjem postupku modifikacije.

## 2.2. Aparatura i elektrodni materijal

### 2.2.1. Uređaj za elektrokemijska mjerenja

Sva elektrokemijska mjerenja izvršena su s potenciostatom (Autolab PGSTAT 302N) spojenim na osobno računalo (PC), kojim se upravlja pomoću GPES 4,9 Softwarea (Eco Chemie). (Slika 12).

Za mjerenja je korišteno magnetno miješalo kako bi se osigurala homogenost otopine.




***Slika 12.*** Uređaj za elektrokemijska mjerenja

### 2.2.2. Elektrokemijska ćelija

Korištena je elektrokemijska ćelija od staklenog materijala koja je prije svakog mjerenja pripremljena na sljedeći način:

a) ispiranje koncentriranom dušičnom kiselinom - osigurava se uklanjanje eventualnih nečistoća ili ostataka metala iz prethodnih mjerenja
b) ispiranje vodovodnom vodom
c) ispiranje destiliranom vodom
d) ispiranje malom količinom elektrolita koji se koristi za sljedeće mjerenje - osigurava se zadržavanje njegove pripremljene koncentracije.

### 2.2.3. Referentna elektroda, protuelektroda i radna elektroda

Kao referentna elektroda korištena je srebro/srebrov-klorid (Ag/AgCl) elektroda koja je prije svakog mjerenja isprana vodovodnom, a potom destiliranom vodom.

Kao protuelektroda korištena je platinska pločica koja je prije svakog mjerenja očišćena konc. $HNO_3$, a zatim isprana vodovodnom, te destiliranom vodom.



***Slika 13.*** Referentna elektroda i protuelektroda

Kao radna elektroda korištena je elektroda od staklastog ugljika (engl.glassy carbon electrode - GCE) uklopljena u bazu načinjenu od teflona.



***Slika 14.*** Radna elektroda

### 2.2.4. Priprema radne elektrode

Prije prvog mjerenja GCE elektroda je pripremljena na sljedeći način:

a) mehanička priprema - brušenje papirima finoće 1200, 2000 i metalografski redom kako su navedeni (papir se prije brušenja namoči vodom; brusi se na mekanoj podlozi) - poliranje pastom aluminijevog(III) oksida veličine čestica 1 μm, zatim 0,05 μm

b) kemijsko odmašćivanje - u etanolu (96%) u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od 3 minute

c) elektrokemijska priprema - u 0,5 mol $dm^{-3}$ $H_2SO_4$ cikličkom voltametrijom s deset ciklusa u području potencijala -1 V do 1 V, bez miješanja otopine

Ako elektroda ne pokazuje velika odstupanja u odnosu na mjerenja napravljena nakon priprave početne elektrode, kod slijedećih mjerenja dovoljno ju je samo isprati vodom i lagano posušiti.

### 2.2.5. Modifikacija radne elektrode

Osjetilni sloj elektrode načinjen je od 10, 30 ili 50 mg kompozita MWCNT kojemu je dodano 33 mg PVC-a, 66 mg plastifikatora, orto-nitrofenil-oktil etera (o-NPOE) te 500 μL THF koji su dobro izmiješani i naneseni na tri elektrode (po 20 μL). Na preostale tri elektrode nanesno je 10, 30 ili 50 mg kompozita MWCNT / $MnO_2$ pomiješano s istom količinom PVC-a, o-NPOE-a i THF-a.

***Tablica 3.*** Priprava osjetilnog sloja

| **Naziv elektrode** | **Kompozit** | **Masa kompozita u osjetilnom sloju / mg** | **PVC / mg** | **o-NPOE / mg** | **THF / μL** |
|---|---|---|---|---|---|
| MWCNT-10 | sol-gel MWCNT | 10 | 33 | 66 | 500 |
| MWCNT-30 | | 30 | | | |
| MWCNT-50 | | 50 | | | |
| MWCNT-$MnO_2$-10 | sol-gel MWCNT/$MnO_2$ | 10 | | | |
| MWCNT-$MnO_2$-30 | | 30 | | | |
| MWCNT-$MnO_2$-50 | | 50 | | | |

# 3. REZULTATI I RASPRAVA

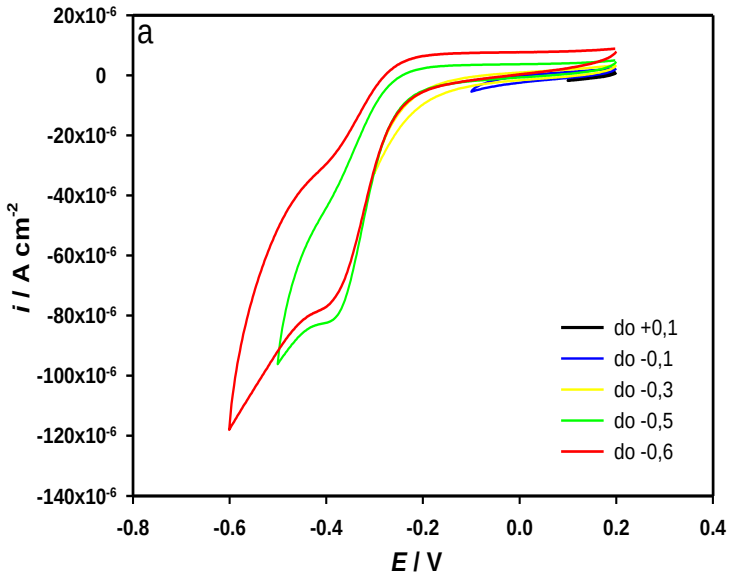
### 3.1. Elektrokemijska određivanja – ciklička voltametrija

Voltametrijska ispitivanja obuhvatila su snimanje cikličkih voltamograma u prisutnosti različite koncentracije vodikovog peroksida pri različitim pH vrijednostima. Ciklički voltamogrami su snimljeni na nemodificiranoj elektrodi od staklastog ugljika (nGCE) te na modificiranim elektrodama s različitim udjelom kompozita MWCNT te kompozita MWCNT i $MnO_2$ (vidi eksperimentalni dio Tablica 3). Voltamogrami su snimljeni u 0,1 M otopini $KNO_3$ puferiranoj s acetatnim, fosfatnim i amonijakalnim puferima (vidi 2.1.5.-2.1.7.) za postizanje tri pH vrijednosti (pH 5, pH 7, pH 9).

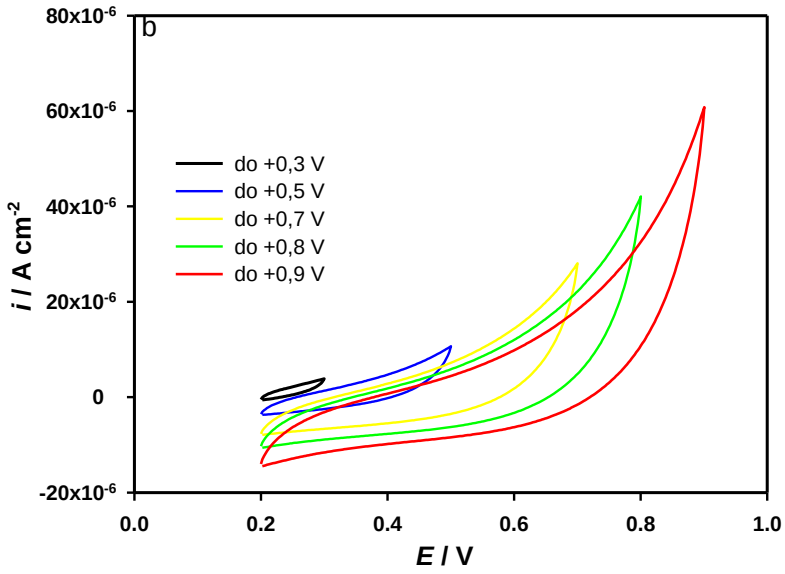
Sva mjerenja su rađena u stacionarnim uvjetima i pri posmiku od 25 mV $s^{-1}$ ukoliko nije drukčije naglašeno.

#### 3.1.1. Elektrokemijsko ponašanje nemodificirane GC elektrode

Preliminarna mjerenja su obuhvatila određivanje područja polarizabilosti nemodificirane elektrode od staklastog ugljika (nGCE). Mjerenja su odrađena u različitim područjima potencijala.




***Slika 15a.*** CV snimljeni na nemodificiranoj elektrodi od staklastog ugljika (nGCE) pomakom katodne granice u 0,1 M $KNO_3$




***Slika 15b.*** CV snimljeni na nemodificiranoj elektrodi od staklastog ugljika (nGCE) pomakom anodne granice u 0,1 M $KNO_3$

Područje polarizabilnosti nemodificirane elektrode od staklastog ugljika (nGCE) je ispitivano pomakom potencijala, kako ka katodnom, tako i ka anodnom području. Snimljeni ciklički voltamogrami (CV) prikazani su na Slici 15a i 15b.

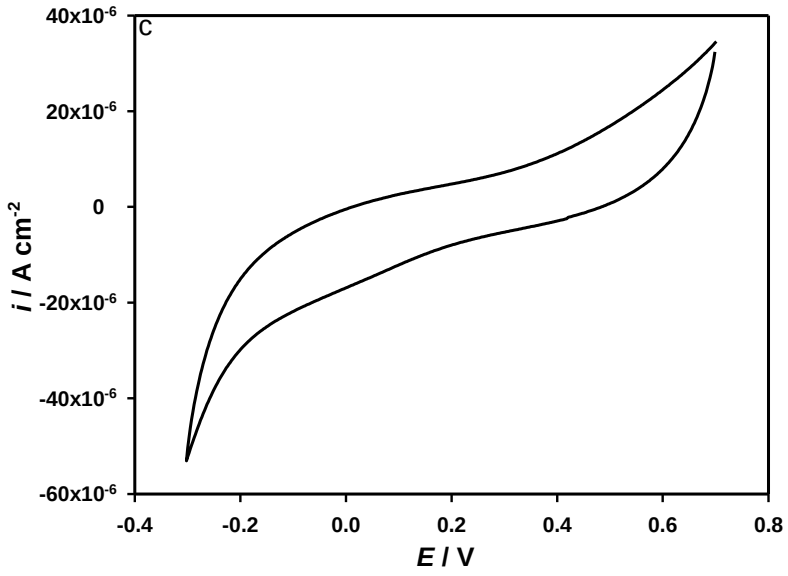
Na Slici 15a vidljiv je porast katodne struje na potencijalima nižim od -0,2 V koji se može pripisati katodnom izlučivanju vodika prema reakciji (3):

$$H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 \qquad (3)$$

Možemo pretpostaviti da su deformacije na piku pri -0,4 V rezultat redukcije nekih rezidualnih nečistoća na elektrodi, nastalih tijekom mehaničke pripreme.

Anodno izlučivanje kisika prema reakciji (4) se može uočiti porastom anodne struje pri pomaku potencijala ka anodnim vrijednostima, što je vidljivo na Slici 15b.

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4e^- + 4H^+ \qquad (4)$$

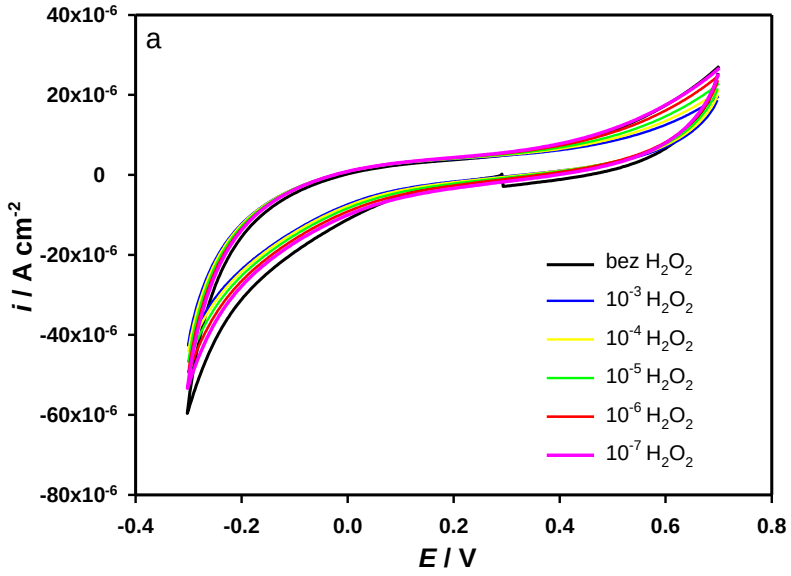



***Slika 15c.*** CV snimljeni na nemodificiranoj elektrodi od staklastog ugljika (nGCE) u odabranim područjima potencijala od -0,3 do +0,7V, u 0,1 M $KNO_3$

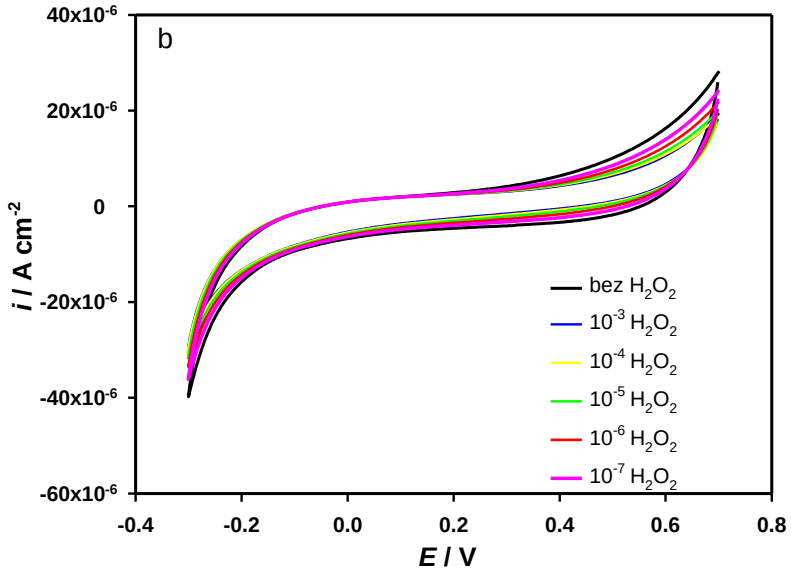
Na osnovu snimljenih cikličkih voltamograma (ka katodnim i ka anodnim granicama – Slika 15a i Slika 15b), kao područje polarizabilnosti nGCE odabrano je područje potencijala od -0,3 V do 0,7 V. Snimljeni ciklički voltamogram u odabranom području potencijala prikazan je na Slici 15c. Sva daljnja voltametrijska mjerenja u ovom radu rađena su u ovim granicama potencijala.

### 3.1.2. Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV u različitim puferima za nGCE

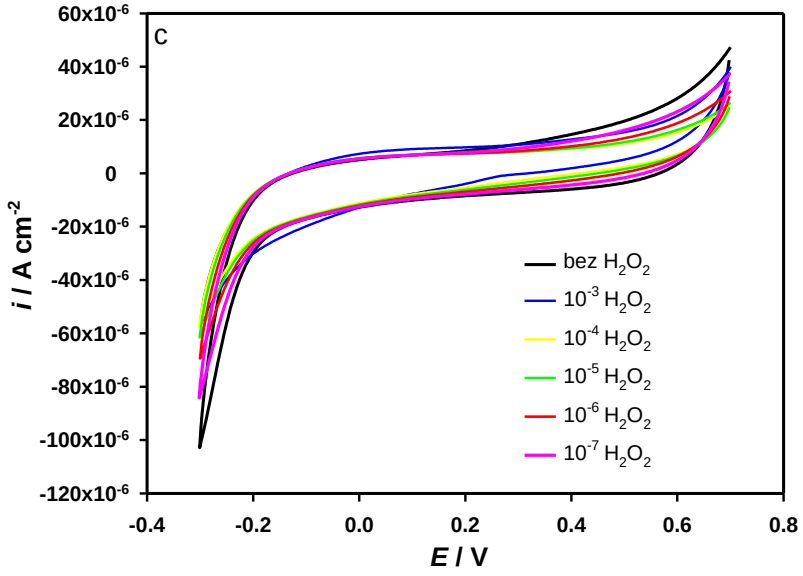
Utjecaji dodatka $H_2O_2$ na ciklički voltamogram nemodificirane elektrode od staklastog ugljika (nGCE) u različitim puferima prikazani su na Slici 16a, Slici 16b i Slici 16c.




***Slika 16a.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 5. Nemodificirana elektroda od staklastog ugljika (nGCE).




***Slika 16b.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 7. Nemodificirana elektroda od staklastog ugljika (nGCE).

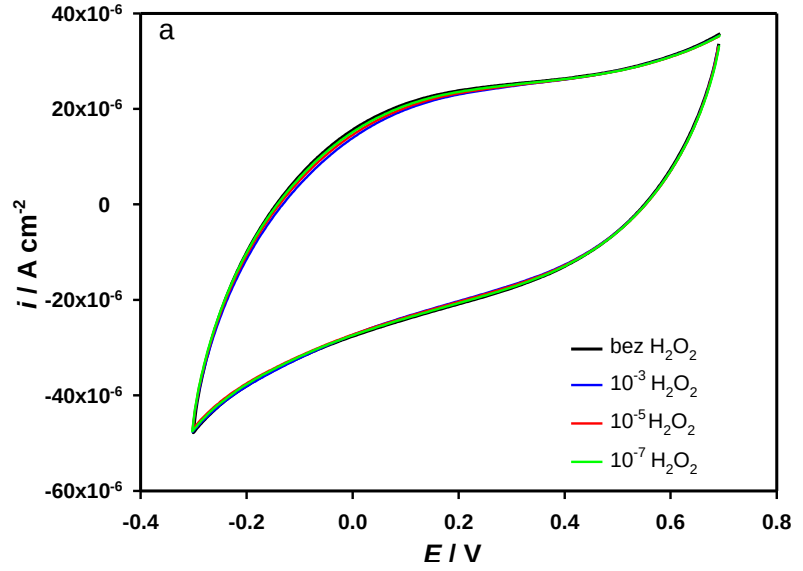



***Slika 16c.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 9. Nemodificirana elektroda od staklastog ugljika (nGCE).

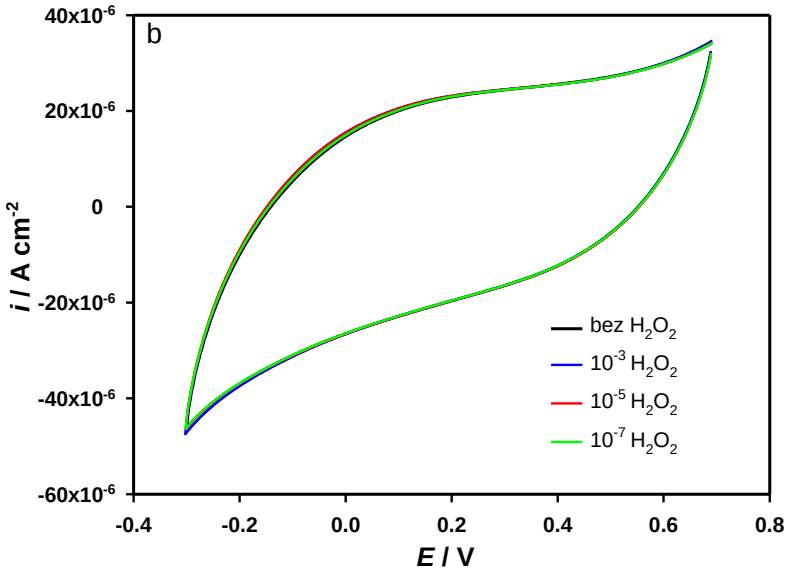
Iz CV-a je vidljivo da se sukcesivnim dodatkom $H_2O_2$ pri različitim pH vrijednostima ne mogu uočiti značajnije promjene, što sugerira elektrokemijsku inertnost nGCE prema $H_2O_2$ pri ovom pH.

### 3.1.3. Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV u različitim puferima za elektrodu MWCNT-10

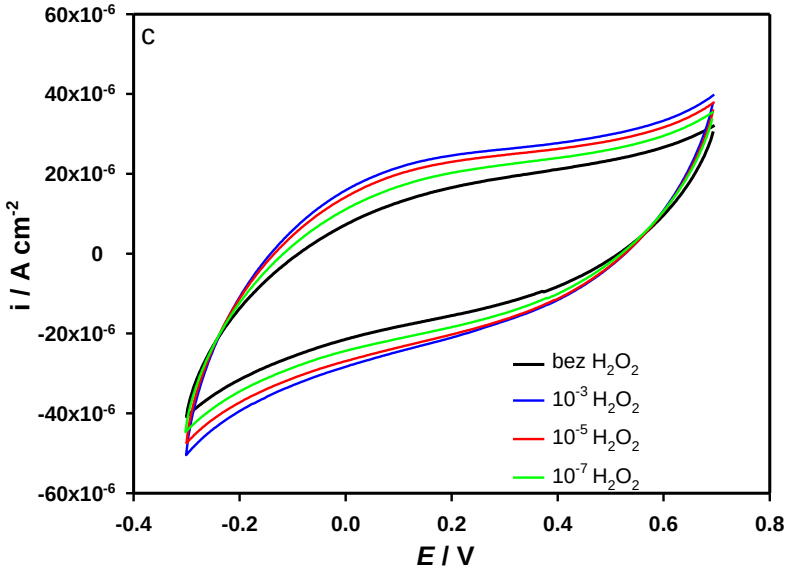
CV snimljeni na elektrodi modificiranoj s 10 mg kompozita (MWCNT-10) u PVC matrici, u prisutnosti $H_2O_2$ pri različitim pH vrijednostima su prikazani na Slici 17a, Slici 17b i Slici 17c.




***Slika 17a.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 5. Elektroda MWCNT-10




***Slika 17b.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 7. Elektroda MWCNT-10

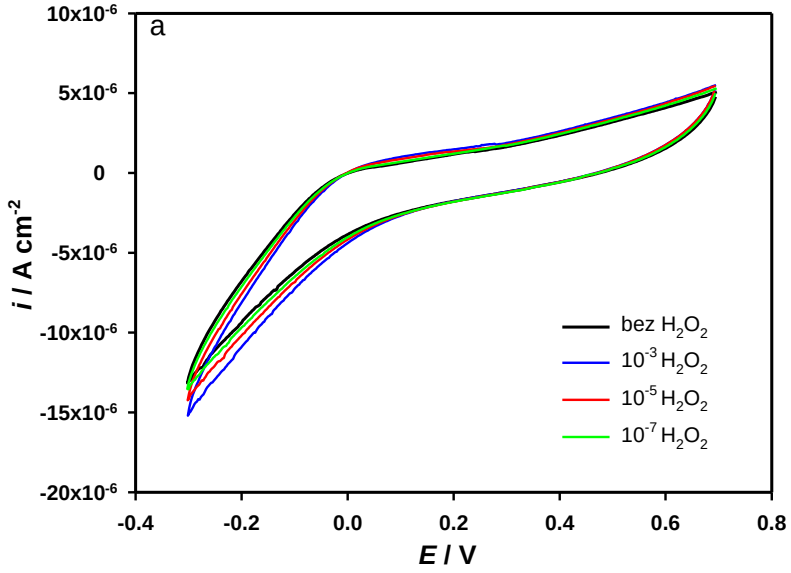



***Slika 17c.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 9. Elektroda MWCNT-10.

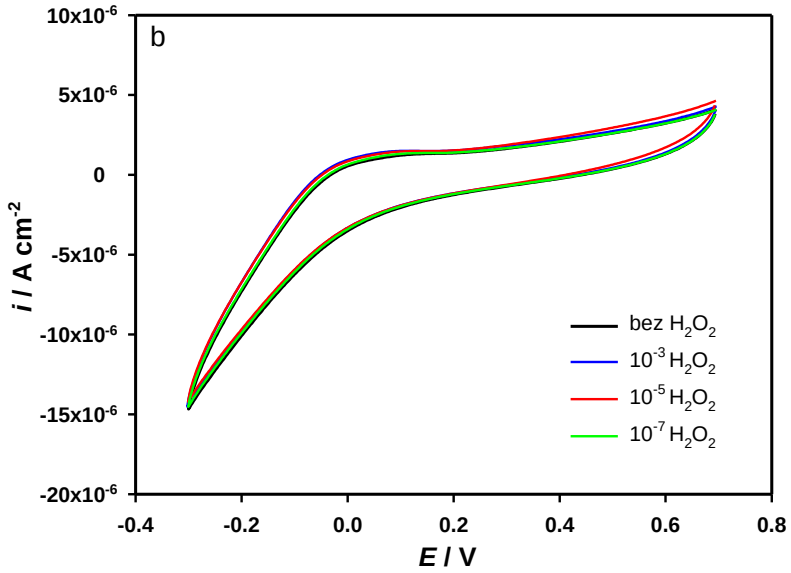
Ne može se primjetiti utjecaj prisutnosti $H_2O_2$ na CV pri pH 5 (Slika 17a) i pH 7 (Slika 17b). Pri pH 9 (Slika 17c) uočavamo širenje CV dodatkom $H_2O_2$ što može sugerirati pseudokapacitivno ponašanje elektode MWCNT-10.

### 3.1.4. Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV u različitim puferima za elektrodu MWCNT-30

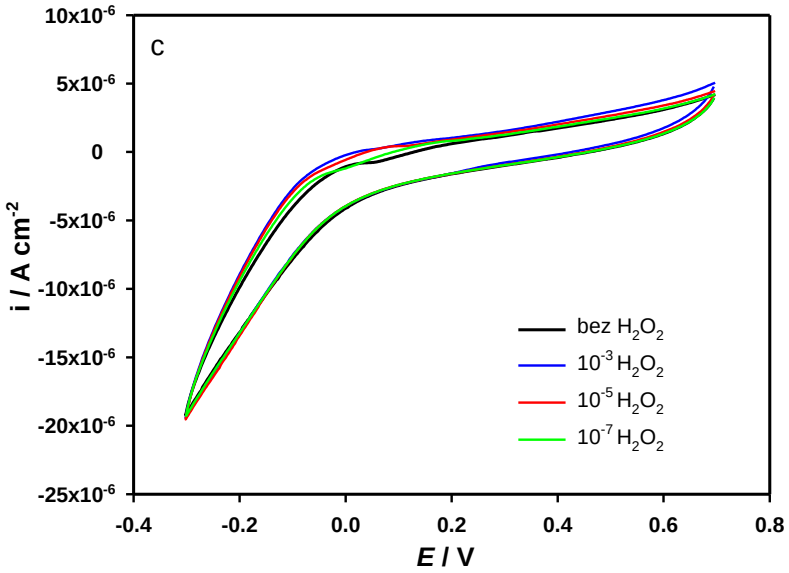
Slika 18a, Slika 18b i Slika 18c prikazuju CV snimljene na elektrodi modificiranoj s 30 mg kompozita (MWCNT-30) u PVC matrici, u prisutnosti $H_2O_2$ pri različitim pH vrijednostima.




***Slika 18a.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 5. Elektroda MWCNT-30




***Slika 18b.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 7. Elektroda MWCNT-30

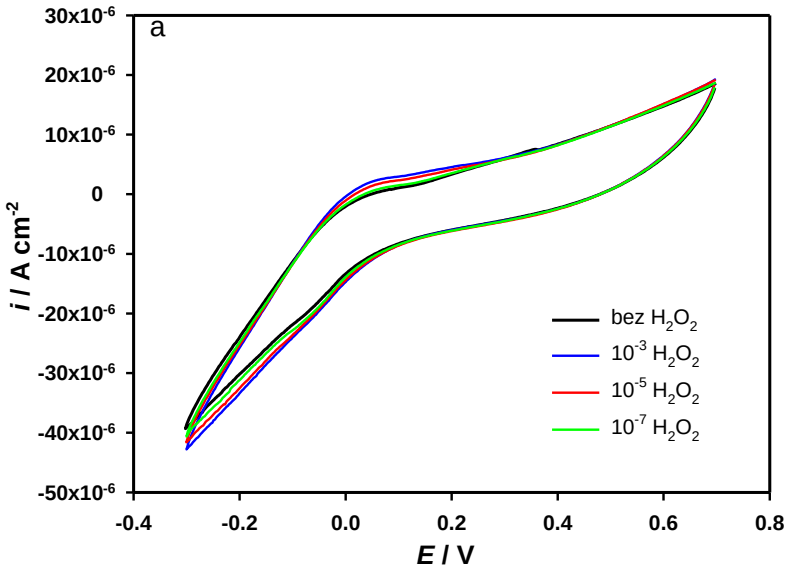



***Slika 18c.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 9. Elektroda MWCNT-30

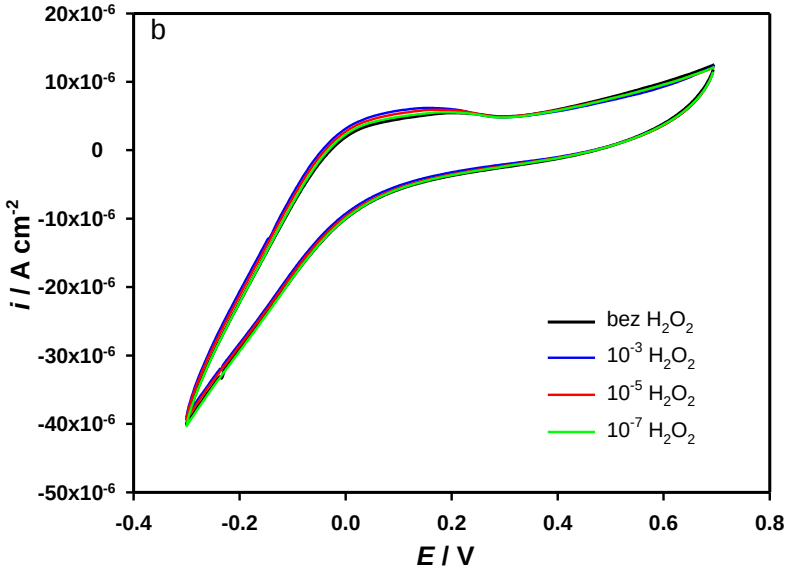
Ne mogu se uočiti promjene na cikličkim voltamogramima s dodatkom $H_2O_2$ pri različitim pH vrijednostima.

### 3.1.5. Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV u različitim puferima za elektrodu MWCNT-50

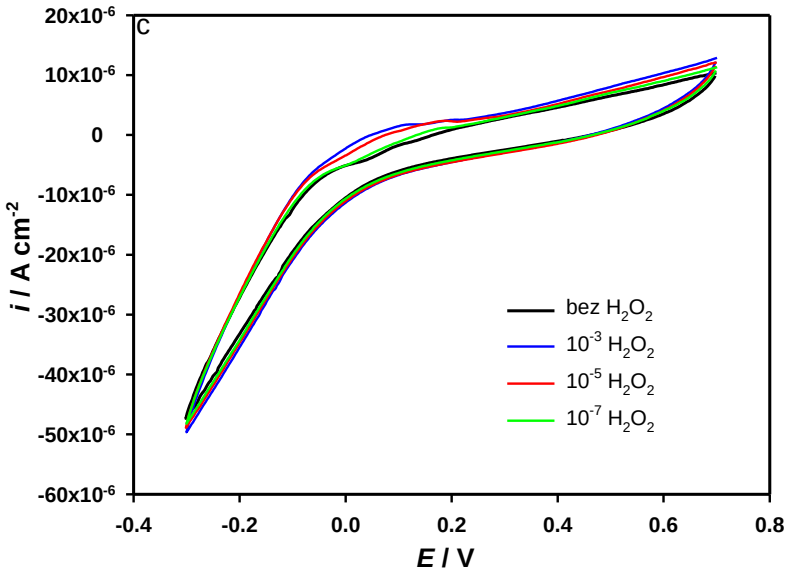
Slika 19a, Slika 19b i Slika 19c prikazuju cikličke voltamograme snimljene na elektrodi modificiranoj s 50 mg kompozita (MWCNT-50) u PVC matrici, u prisutnosti $H_2O_2$ pri različitim pH vrijednostima.




***Slika 19a.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 5. Elektroda MWCNT-50




***Slika 19b.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 7. Elektroda MWCNT-50

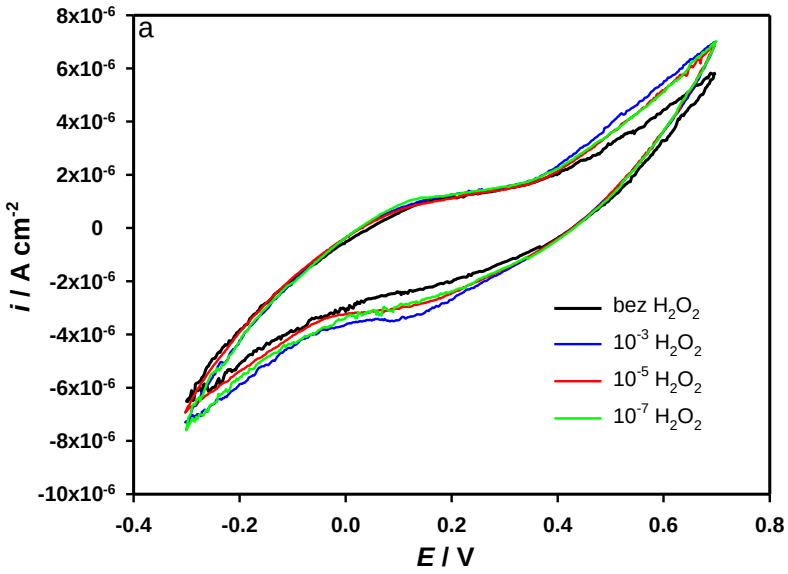



***Slika 19c.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 9. Elektroda MWCNT-50

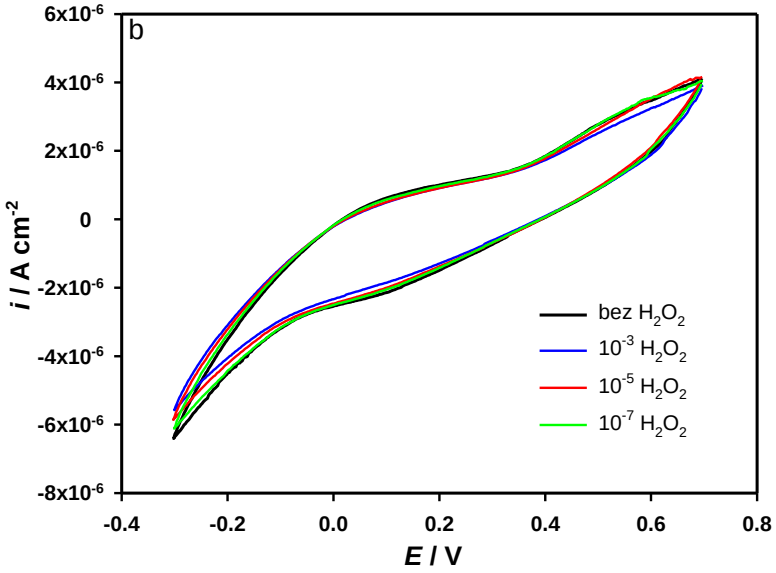
Kao i kod MWCNT-10 i MWCNT-30 kod pH 5 i pH 7 nema promjena CV-a dodatkom $H_2O_2$.

### 3.1.6. Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV u različitim puferima za elektrodu MWCNT-$MnO_2$-10

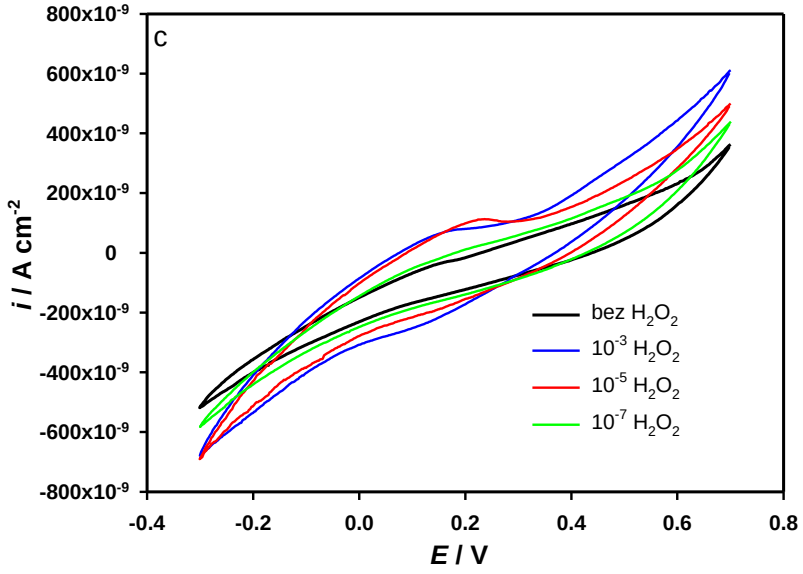
Slika 20a, Slika 20b i Slika 20c prikazuju CV snimljene na elektrodi modificiranoj s 10 mg kompozita (MWCNT-$MnO_2$-10) u PVC matrici, u prisutnosti $H_2O_2$ pri pH 5, pH 7 i pH 9.




***Slika 20a.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 5. Elektroda MWCNT-$MnO_2$-10




***Slika 20b.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 7. Elektroda MWCNT-$MnO_2$-10




***Slika 20c.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 9. Elektroda MWCNT-$MnO_2$-10

Na Slici 20a (pH 5) uočen je porast struja na potencijalima iznad +0,4 V. Ta pojava se događa radi olakšanog anodnog izlučivanja kisika prema reakciji (5):

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2e^- + 2H^+ \qquad (5)$$

Porast katodnog pika na potencijalu od 0,1 V posljedica je katodne redukcije $H_2O_2$ prema reakciji (6):

$$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O \qquad (6)$$

Na Slici 20b uočavamo slične promjene na CV-u kao i na Slici 20a, ali u manjem intenzitetu, te ih pripisujemo reakcijama (5) i (6).

CV snimljen pri pH 9 (Slika 20c) razlikuje se od onih snimljenih pri pH 5 i pH 7. Porast struje pri potencijalima većim od +0,4 V se pripisuje anodnoj oksidaciji vodikovog peroksida prema reakciji (7):

$$HO_2^- + OH^- \rightarrow O_2 + 2e^- + H_2O \qquad (7)$$

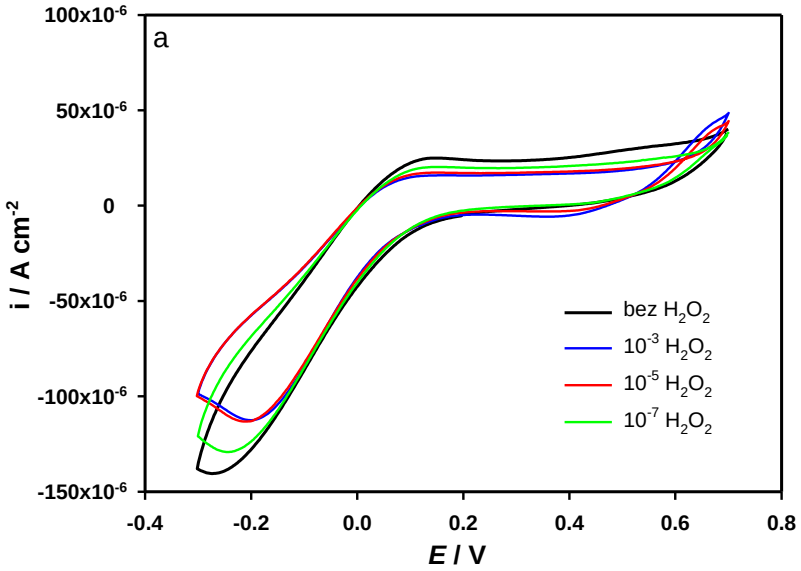
Pri potencijalu od +0,2 V jedva je uočljiv strujni pik oksidacije $Mn_2O_3$ (reakcija (8)) prethodno nastalog redukcijom $MnO_2$ s $H_2O_2$ u lužnatom mediju (reakcija (9)):

$$HO_2^- + 2MnO_2 \rightarrow O_2 + Mn_2O_3 + OH^- \qquad (8)$$

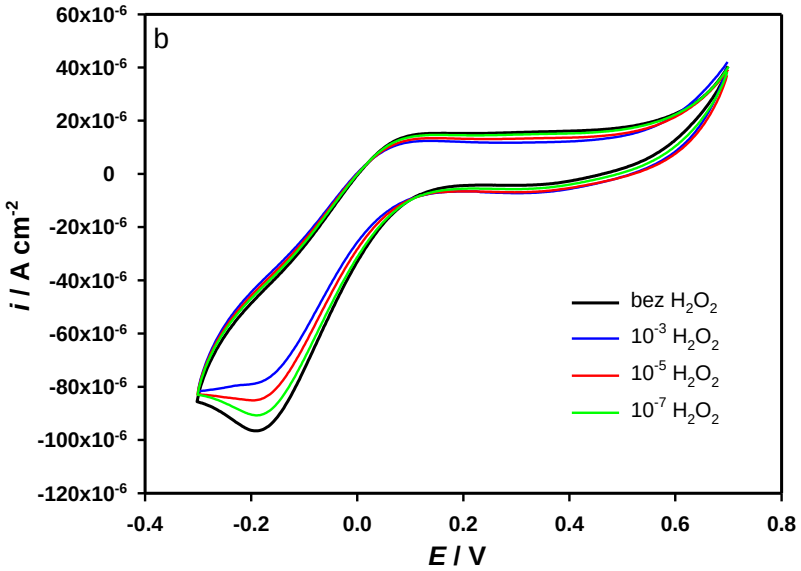
$$Mn_2O_3 + 2OH^- \rightarrow 2MnO_2 + 2e^- + H_2O \qquad (9)$$

### 3.1.7. Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV u različitim puferima za elektrodu MWCNT-$MnO_2$-30

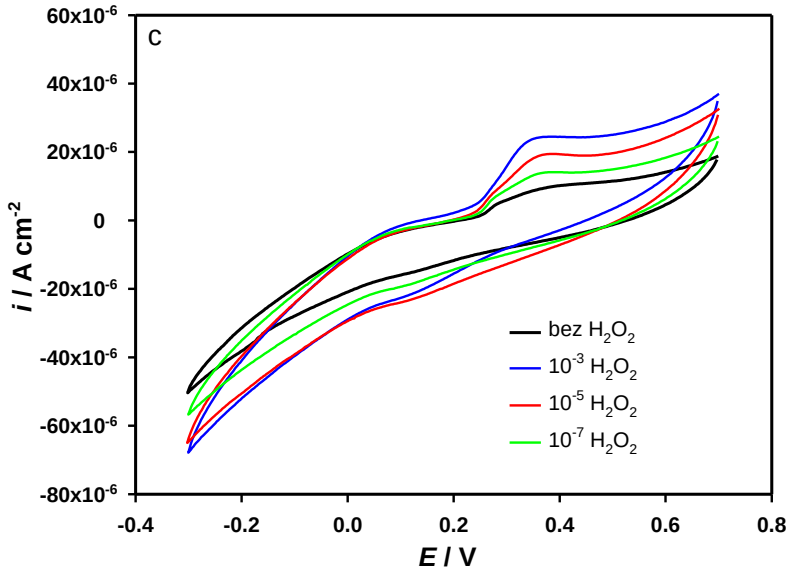
Slika 21a prikazuje CV snimljene na elektrodi modificiranoj s 30 mg kompozita u PVC matrici (MWCNT-$MnO_2$-30), u prisutnosti $H_2O_2$ pri pH 5. CV za MWCNT-$MnO_2$-30 pri pH 7 prikazani su na Slici 21b, a CV za MWCNT-$MnO_2$-30 pri pH 9 na Slici 21c.




***Slika 21a.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 5. Elektroda MWCNT-$MnO_2$-30




***Slika 21b.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 7. Elektroda MWCNT-$MnO_2$-30




***Slika 21c.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 9. Elektroda MWCNT-$MnO_2$-30

Uočljivi su katodni pikovi pri -0,1 V kod pH 5, koji se smanjuju dodatkom vodikovog peroksida. Pri pH 7 može se primijetiti isti trend kao i pri pH 5, no s manjim vrijednostima struje. Ovo sugerira da je ova katodna redukcija ovisna o pH, a kako se javlja i bez prisutnosti vodikovog peroksida moguće reakcije su katodno izlučivanje vodika ili redukcija manganovog(IV) oksida u manganov(III) oksid u samom tijelu osjetilnog sloja.

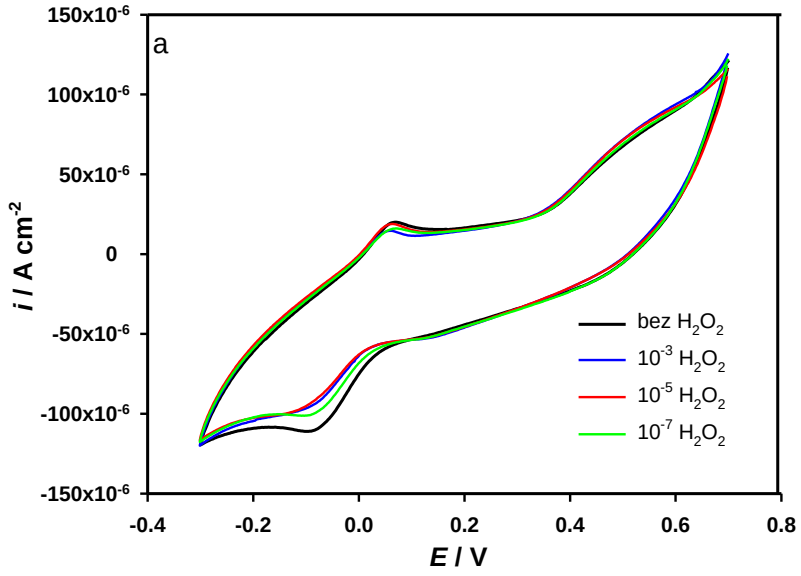
S obzirom da se ovaj pik smanjivao slijednim snimanjem CV bez dodatka peroksida (nije prikazano), to se ove katodne struje pripisuju katodnoj redukciji $MnO_2$ u osjetilnom sloju elektrode.

$$2MnO_2 + 2e^- + H_2O \rightleftarrows Mn_2O_3 + 2OH^- \qquad (10)$$

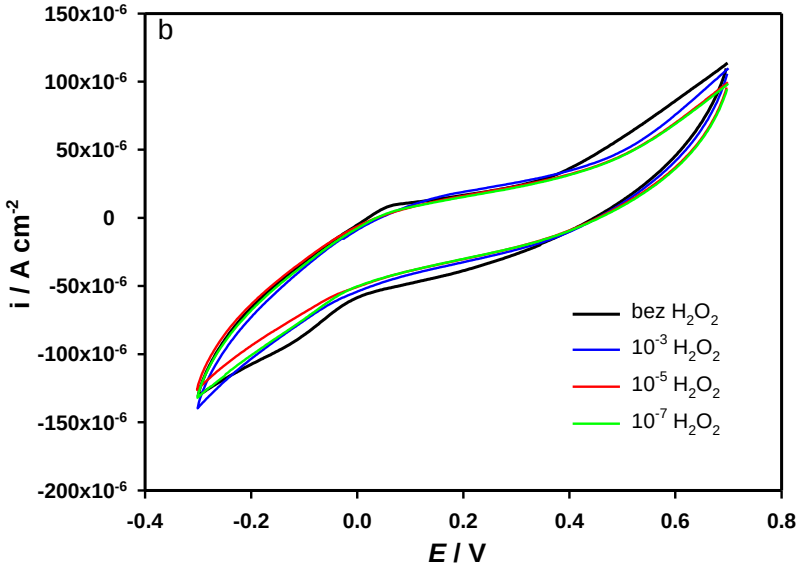
Iz reakcija katodne redukcije $MnO_2$ može se uočiti utjecaj pH. Predložena reakcija je u skladu s uočenom pojavom smanjenja katodnih struja s povećanjem pH vrijednosti.
Nadalje, kako dodatak vodikovog peroksida nije značajnije utjecao na očekivanu pojavu anodnog pika koji bi se prepisao oksidaciji $Mn_2O_3$ u $MnO_2$ (pri čemu bi $Mn_2O_3$ nastao redukcijom u reakciji s dodanim peroksidom), tada je razumljiv i pad strujnog pika.

### 3.1.8. Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV u različitim puferima za elektrodu MWCNT-$MnO_2$-50

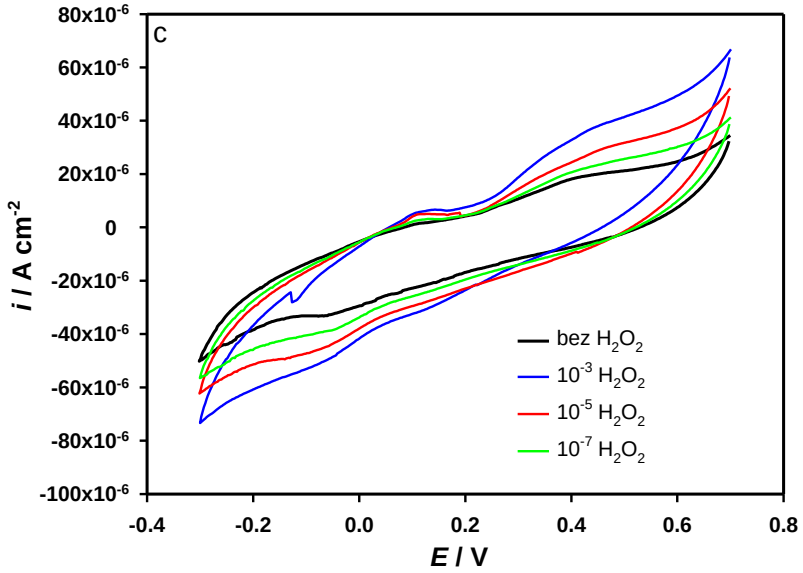
Slike 22a, 22b i 22c prikazuju CV snimljene na elektrodi modificiranoj s 50 mg kompozita (MWCNT-$MnO_2$-50) u PVC matrici, u prisutnosti $H_2O_2$ pri pH 5, pH 7 i pH 9.




***Slika 22a.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 5. Elektroda MWCNT-$MnO_2$-50



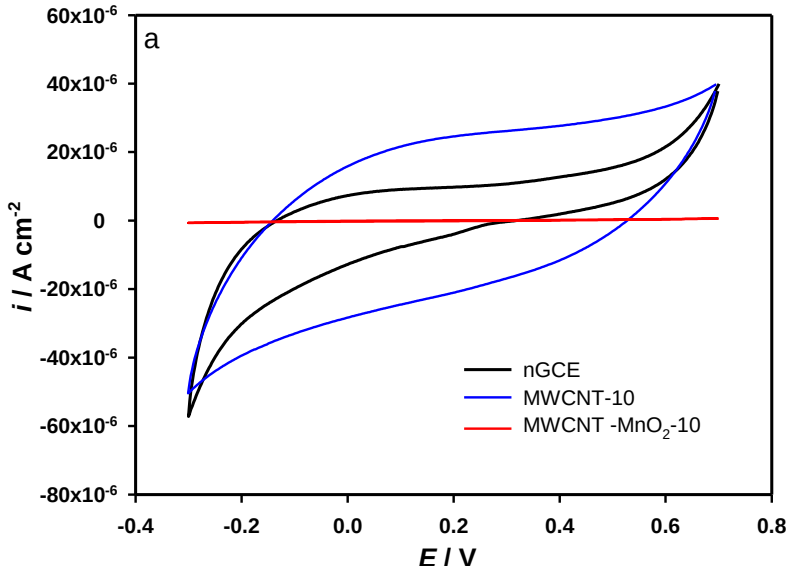

***Slika 22b.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 7. Elektroda MWCNT-$MnO_2$-50



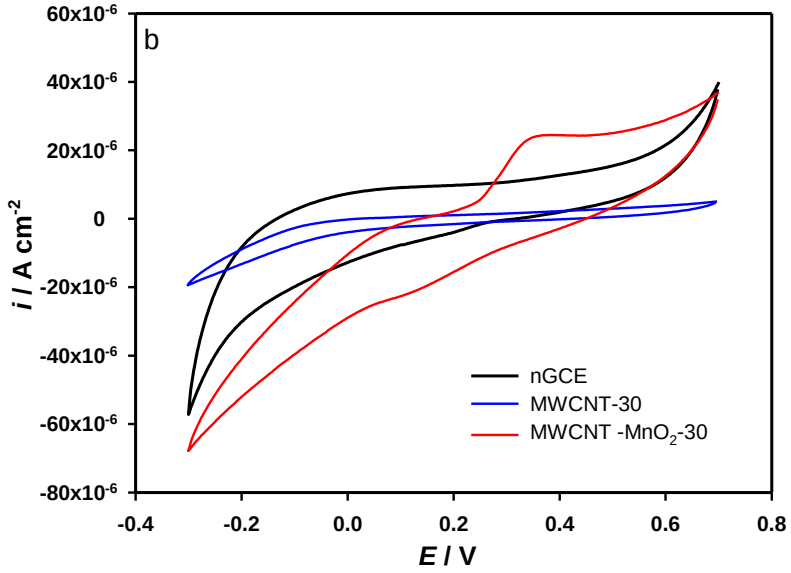

***Slika 22c.*** Utjecaj dodatka $H_2O_2$ na CV pri pH 9. Elektroda MWCNT-$MnO_2$-50

Na Slici 22c vidljiv je anodni pik oksidacije $Mn_2O_3$ u $MnO_2$ prema reakciji (9). Pri pH 5 i pH 7 vidljiv je isti trend za katodni pik na -0,1 V kao i za elektrodu MWCNT-$MnO_2$-30 (kod -0,2 V) te se ovaj pik pripisuje istoj reakciji (reakcija 10). Također, kod pH 9, katodni pik se neočekivano povećava dodatkom $H_2O_2$. Naravno, ukoliko promotrimo anodno područje cikličkih voltamograma snimljenih u prisustvu $H_2O_2$, tada je jasno da je pri ovom pH znatan doseg kemijske oksidacije $H_2O_2$ (uz redukciju $MnO_2$ u $Mn_2O_3$). Kako se značajni dio nastalog $Mn_2O_3$ anodno oksidira u $MnO_2$, tada je vidljiva i njegova redukcija u $Mn_2O_3$.

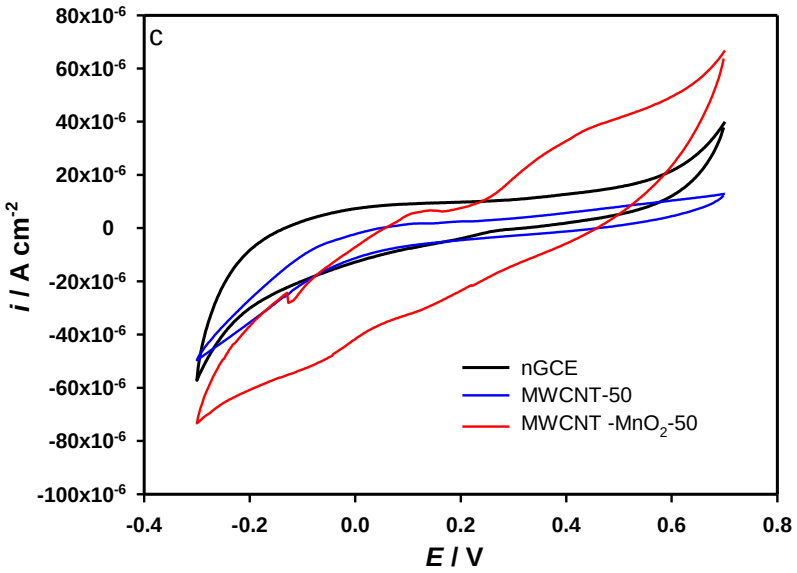
### 3.1.9. Utjecaj količine modifikatora na CV snimljene pri pH 9




***Slika 23*a.** CV snimljeni na različitim elektrodama pri pH 9. Količina modifikatora 10 mg. Koncentracija $H_2O_2$ $1 \cdot 10^{-3}$ mol $dm^{-3}$




***Slika 23*b.** CV snimljeni na različitim elektrodama pri pH 9. Količina modifikatora 30 mg. Koncentracija $H_2O_2$ $1 \cdot 10^{-3}$ mol $dm^{-3}$

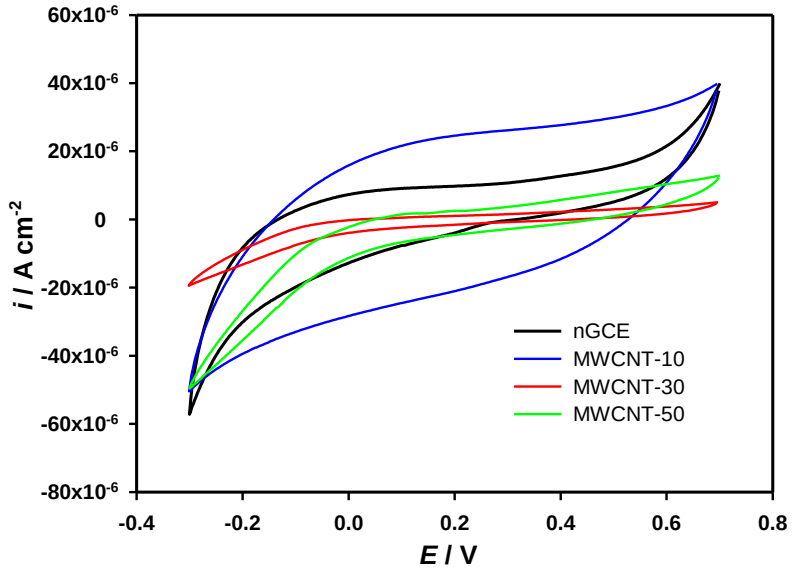



***Slika 23c.*** CV snimljeni na različitim elektrodama pri pH 9. Količina modifikatora 50 mg. Koncentracija $H_2O_2$ $1 \cdot 10^{-3}$ mol $dm^{-3}$

Na Slici 23a su uspoređeni CV nGCE i GCE modificirane s 10 mg različitog kompozita. Vidljivo je da kod svih prikazanih elektroda nema karakterističnog signala u prisutnosti vodikovog peroksida.

Na slikama 23b i 23c vidljiv je utjecaj $MnO_2$ u kompozitu na CV u prisutnosti $H_2O_2$ u odnosu na elektrode koje ne sadrže $MnO_2$.

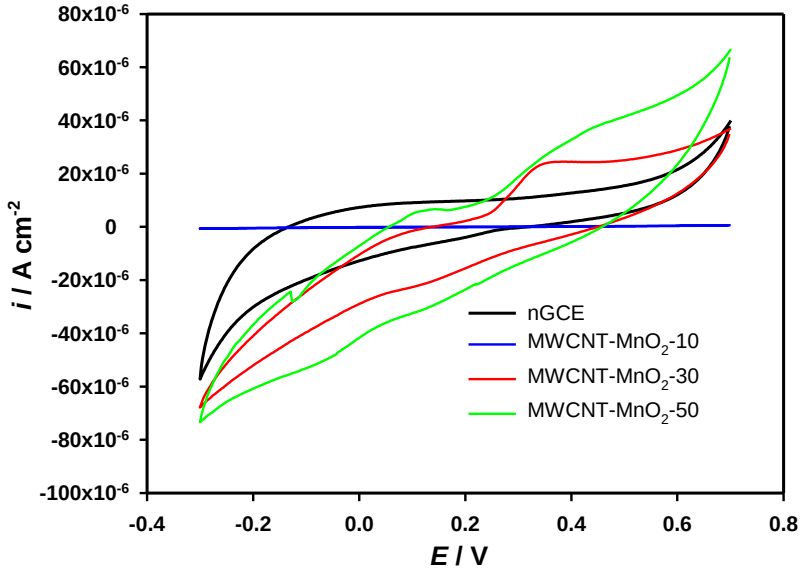
### 3.1.10. Utjecaj količine kompozita s MWCNT na CV snimljene pri pH 9




***Slika 24.*** CV snimljeni pri pH 9 za različite količine kompozita s MWCNT. Koncentracija $H_2O_2$ $1 \cdot 10^{-3}$ mol $dm^{-3}$

Slika 24. pokazuje utjecaj $H_2O_2$ na CV za elektrode s različitom količinom kompozita s MWCNT, pri pH 9. Ne može se uočiti postojanje karakterističnih strujnih pikova.

### 3.1.11. Utjecaj količine kompozita s MWCNT i $MnO_2$ na CV snimljene pri pH 9

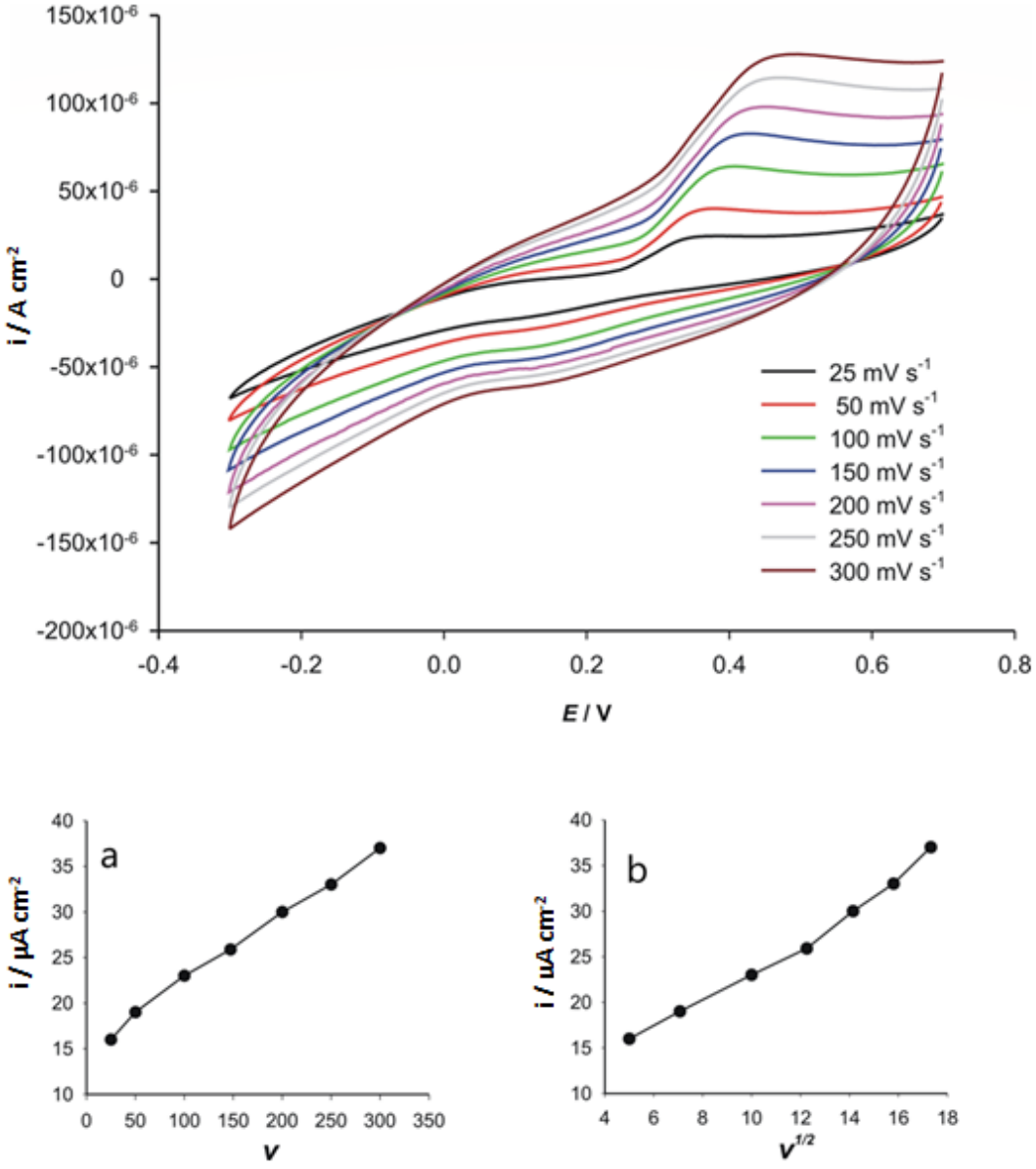



***Slika 25.*** CV snimljeni pri pH 9 za različite količine kompozita s MWCNT-$MnO_2$. Koncentracija $H_2O_2$ $1 \cdot 10^{-3}$ mol $dm^{-3}$

Na Slici 25 su prikazani CV snimljeni u prisutnosti $1 \cdot 10^{-3}$ M $H_2O_2$ na elektrodama modificiranim s različitom količinom kompozita MWCNT-$MnO_2$ pri pH 9.

Iz prikazanih CV-a razvidno je da unatoč jačem signalu s elektrodom MWCNT-$MnO_2$-50, najdefiniraniji oblik anodnog pika pri +0,4 V ima elektroda MWCNT-$MnO_2$-30.

### 3.1.12. Utvrđivanje mehanizma oksidacije i redukcije – utjecaj posmika



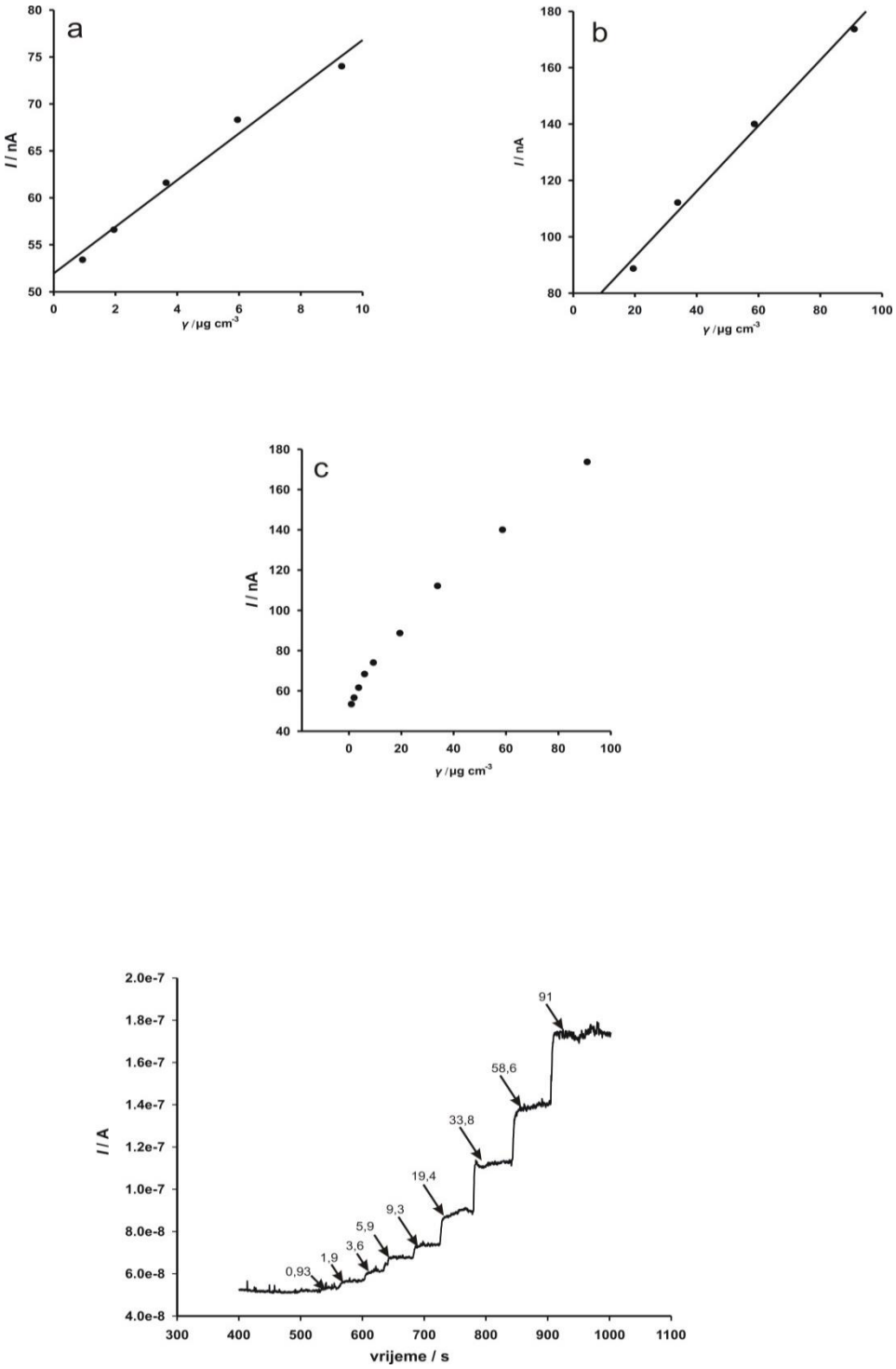

***Slika 26***. Utjecaj posmika na CV elektrode MWCNT-$MnO_2$-30 u prisutnosti $1 \cdot 10^{-3}$ M $H_2O_2$ pri pH 9

Za utvrđivanje mehanizama oksidacije i redukcije snimani su voltamogrami pri različitim brzinama posmika, a pri konstantnoj koncentraciji vodikovog peroksida. Može se primijetiti da se položaj anodnih pikova oksidacije $Mn_2O_3$ u $MnO_2$ , u odnosu na potencijal, ne mijenja značajnije s posmikom. Snimljeni voltamogrami prikazani su na Slici 26., a ovisnost gustoće struje anodnih pikova o posmiku i o vrijednosti njegovog korijena na Slici 26a i 26b.

Budući je visina anodnog pika linearna za vrijednosti korijena posmika mehanizam reakcije je kontroliran difuzijom $H_2O_2$ ka površini elektrode.

### 3.2. Elektrokemijsko određivanje – amperometrija

Praćen je amperometrijski odziv modificiranih elektroda na sukcesivni dodatak vodikovog peroksida na radnim potencijalima od +0,3 V, +0,4 V i +0,5 V pri pH 9.




***Slika 27.*** Amperometrijski odziv elektrode MWCNT-$MnO_2$-10 na sukcesivni dodatak $H_2O_2$ (E=+0,5V, pH 9), za a) niže područje koncentracija; b) više područje koncentracija; c) cijelo koncentracijsko područje

***Tablica 4.*** Rezultati validacije analitičke metode za elektrodu MWCNT-$MnO_2$-10

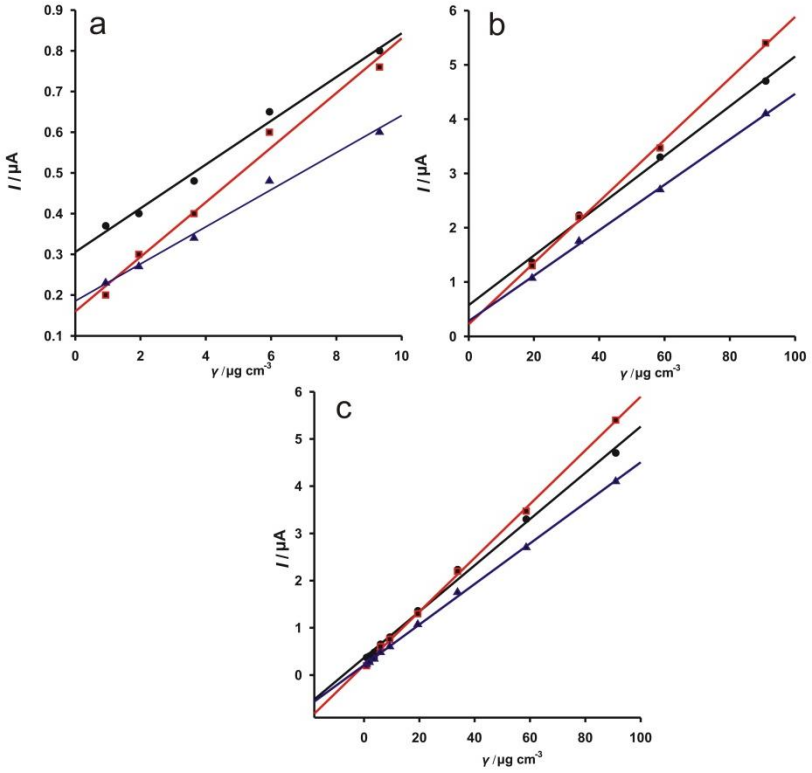
| **Parametar** | **Radna elektroda MWCNT-$MnO_2$-10** |
|---|---|
| Radni potencijal / V | +0,5 |
| Liearno mjerno konc.područje / μg $cm^{-3}$ | niže područje: 0,9-10; više područje: 10-90 |
| Osjetljivost / nA $cm^3$ $\mu g^{-1}$ | niže područje: 2,48; više područje: 1,16 |
| Presjek s ordinatom / nA | 51,95 |
| LOQ / μg $cm^{-3}$ | 0,76 |
| LOD / μg $cm^{-3}$ | 0,22 |
| $r^2$ | 0,983 |

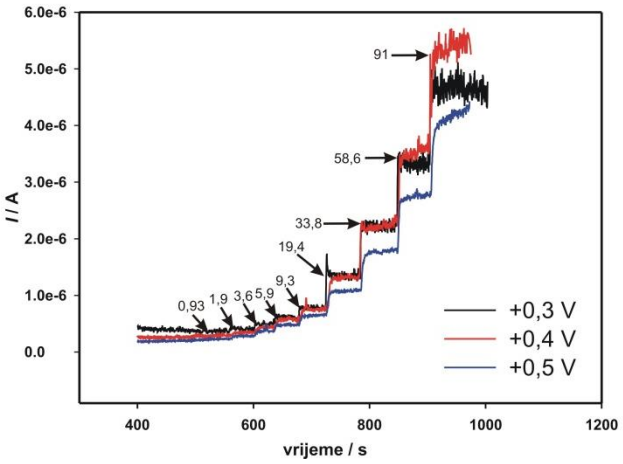
Granice detekcije (LOD) i granice određivanja (LOQ) su utvrđene prema IUPAC-ovim odrednicama LOD = 3σ/b (gdje je σ standardna devijacija regresijskog pravca, a b je njegov nagib) te LOQ = 10σ/b

Iz jednadžbe regresijskog pravca na Slici 27a) i b) može se dobiti uvid u osjetljivost za elektrodu MWCNT-$MnO_2$-10 koja pri nižim područjima koncentracija iznosi 2,48 nA $cm^3$ $\mu g^{-1}$, a pri višim 1,16 nA $cm^3$ $\mu g^{-1}$.

Na grafu ovisnosti struje o vremenu vidljivo je linearno povećanje amperometrijskog odziva povećanjem koncentracije vodikovog peroksida u koncentracijskom području 0,9-90 μg $cm^{-3}$. Utvrđena granica određivanja je 0,22 μg $cm^{-3}$.

Mjerenja su izvršena na potencijalu od + 0,5 V. Nisu rađena pri nižim potencijalima zbog smanjene osjetljivosti.



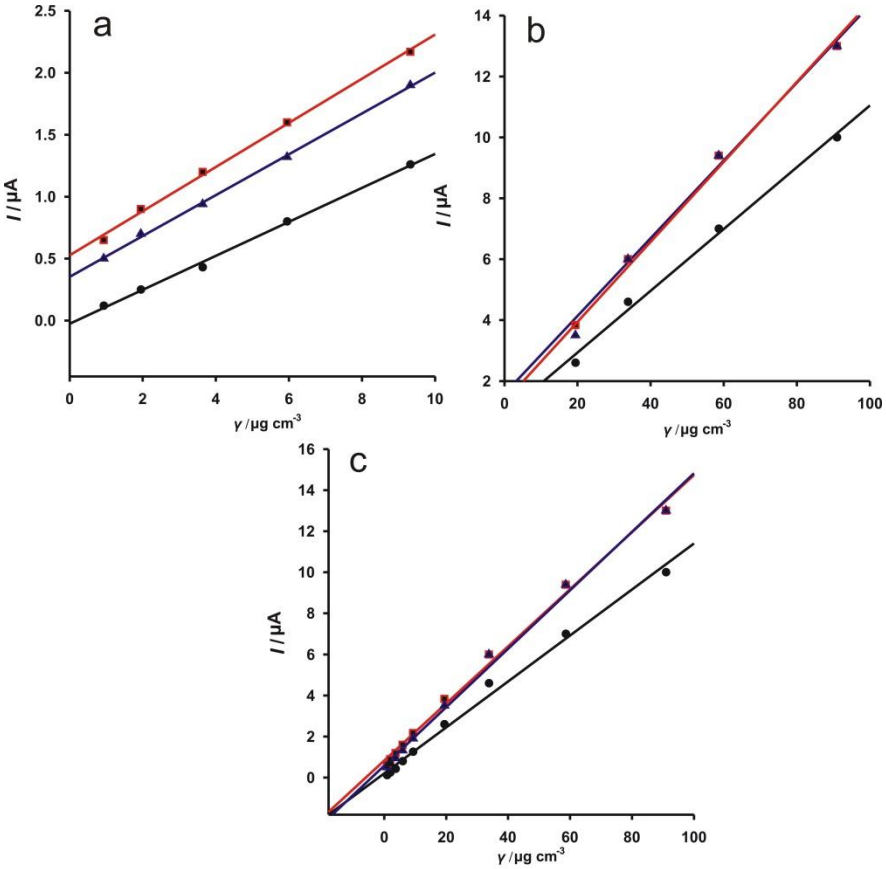



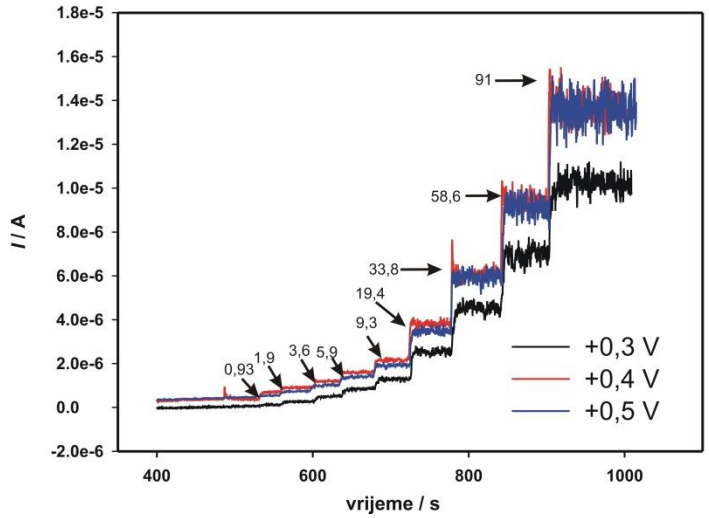

***Slika 28.*** Amperometrijski odziv elektrode MWCNT-$MnO_2$-30 na sukcesivni dodatak $H_2O_2$ pri različitim radnim potencijalima (pH 9), za a) niže područje koncentracija; b) više područje koncentracija; c) cijelo koncentracijsko područje

***Tablica 5.*** Rezultati validacije analitičke metode za elektrodu MWCNT-$MnO_2$-30

| **Parametar** | **Radna elektroda MWCNT-$MnO_2$-30** | | |
|---|---|---|---|
| Radni ptencijal /V | +0,3 | +0,4 | +0,5 |
| Linearno mjerno konc.područje / μg $cm^{-3}$ | 0,9-90 | 0,9-90 | 0,9-90 |
| Osjetljivost / nA $cm^3$ $\mu g^{-1}$ | 0,05 | 0,067 | 0,045 |
| Presjek s ordinatom / nA | 0,306 | 0,160 | 0,185 |
| LOQ / μg $cm^{-3}$ | 1,000 | 0,680 | 0,846 |
| LOD / μg $cm^{-3}$ | 0,260 | 0,205 | 0,240 |
| $r^2$ | 0,989 | 0,985 | 0,991 |

Iz Tablice 5. mogu se iščitati vrijednosti značajnih parametara za elektrodu MWCNT-$MnO_2$-30.



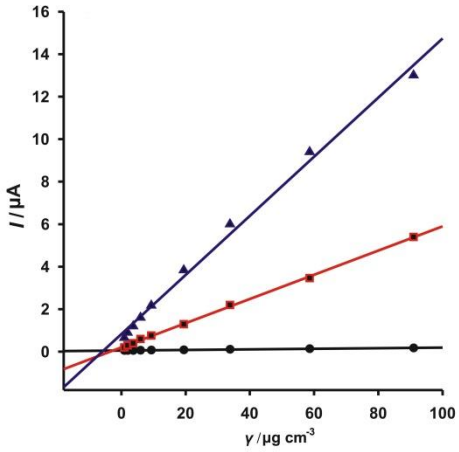



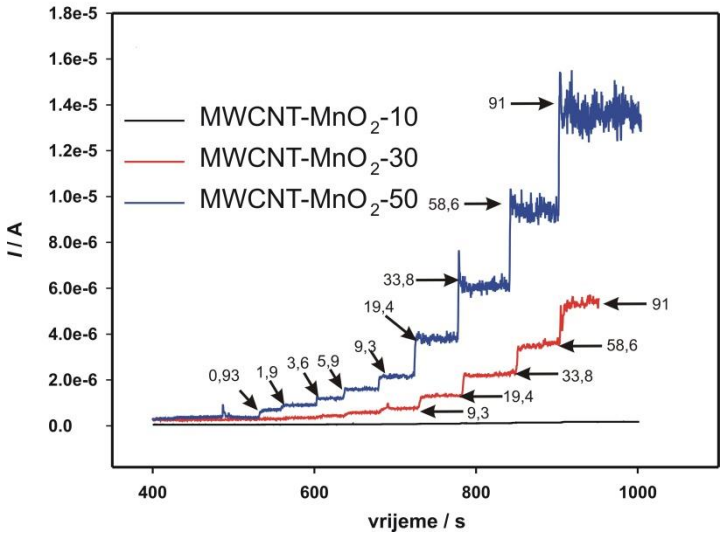

***Slika 29.*** Amperometrijski odziv elektrode MWCNT-$MnO_2$-50 na sukcesivni dodatak $H_2O_2$ pri različitim radnim potencijalima (pH 9), za a) niže područje koncentracija; b) više područje koncentracija; c) cijelo koncentracijsko područje

***Tablica 6.*** Rezultati validacije analitičke metode za elektrodu MWCNT-$MnO_2$-50

| **Parametar** | **Radna elektroda MWCNT-$MnO_2$-50** | | |
|---|---|---|---|
| Radni potencijal / V | +0,3 | +0,4 | +0,5 |
| Linearno mjerno konc.područje / μg $cm^{-3}$ | 0,9-90 | 0,9-90 | 0,9-90 |
| Osjetljivost / nA $cm^3$ $\mu g^{-1}$ | 0,0536 | 0,067 | 0,045 |
| Presjek s ordinatom / nA | 0,305 | 0,160 | 0,185 |
| LOQ / μg $cm^{-3}$ | 0,900 | 0,280 | 0,930 |
| LOD / μg $cm^{-3}$ | 0,320 | 0,062 | 0,280 |
| $r^2$ | 0,997 | 0,997 | 0,999 |

Tablica 6. prikazuje rezultate validacije analitičke metode za elektrodu MWCNT-$MnO_2$-50.

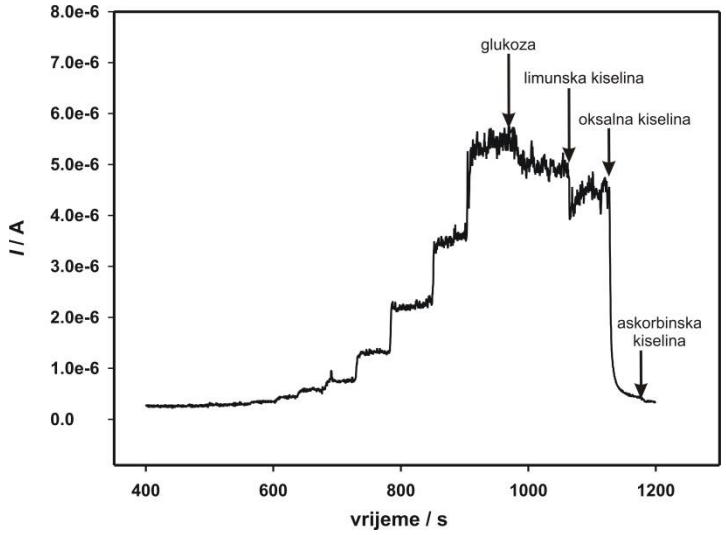



***Slika 30.*** Usporedba amperometrijskih odziva elektroda s različitom količinom kompozita MWCNT-$MnO_2$ uz sukcesivni dodatak $H_2O_2$ ($E$=+0,4 V; pH 9)

Slika 30. prikazuje utjecaj količine kompozitnog medijatora na amperometrijske odzive dodatkom vodikovog peroksida. Mjerenje je rađeno pri potencijalu od +0,4 V. Linearno mjerno koncentracijsko područje kreće se od 0,9 do 90 µg $cm^{-3}$. Iz slike je vidljivo da elektroda MWCNT-$MnO_2$-30 pokazuje najbolja svojstva prema dodatku vodikovog peroksida. To potvrđuju i podatci prikazani u Tablici 5. iz kojih je vidljivo da je najbolja osjetljivost ove elektrode pri potencijalu od +0,4 V i iznosi 0,067 nA $cm^3$ $\mu g^{-1}$ uz granicu određivanja od 0,12 µg $cm^{-3}$. Iz navedenih razloga je ova elektroda odabrana kao najpogodnija za određivanje vodikovog peroksida pri pH 9 i radnom potencijalu od +0,4V, u području koncentracija od 0,9-90 µg $cm^{-3}$.

### 3.2.1. Utjecaj interferencija na amperometrijski odziv elektrode MWCNT-$MnO_2$-30




***Slika 31.*** Utjecaj interferencija na amperometrijski odziv elektrode MWCNT-$MnO_2$-30 uz konstantu koncentraciju $H_2O_2$ ($1 \cdot 10^{-3}$). ($E$=+0,4 V, pH 9)

Utjecaj različitih vrsta na određivanje vodikovog peroksida pri pH 9 prikazan je na Slici 31. Pri dodatku glukoze, limunske kiseline i oksalne kiseline vidljiv je odziv, dok ga kod dodatka askorbinske kiseline nema.

# 4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog eksperimenta i dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Razvijeni su kompozitni materijali sol-gel postupkom koji su sadržavali ugljikove materijale, te ugljikove materijale s manganovim(IV) oksidom.

2. Razvijeni kserogelni kompoziti upotrijebljeni su kao osjetilni materijali u poli(vinil) klorid matricama za modificiranje površine elektrode od staklastog ugljika

3. Mjerenja su vršena pri trima pH vrijednostima (pH 5, pH 7 i pH 9) te je kao optimalna pH vrijednost odabrana pH 9.

4. Iz prikazanih CV-a, te amperometrijskih mjerenja razvidno je da su najbolji elektroanalitički rezultati dobiveni za elektrodu MWCNT-$MnO_2$-30, pri pH 9 i anodnom potencijalu od +0,4 V.

5. Amperometrijska mjerenja su pokazala mogućnost određivanja vodikovog peroksida u području koncentracija od 0,9-90 μg $cm^{-3}$ s osjetljivošću od 0,067 nA $cm^3$ $\mu g^{-1}$ i granicom detekcije od 0,205 μg $cm^{-3}$ te granicom određivanja od 0,680 μg $cm^{-3}$

## 5. LITERATURA

1. URL: http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pim946.htm?fbclid=IwAR0KvyIgfDLvirlqVYn4KJoh2ToM5K5zJvrq9erXrQ0QzaSBUWrdbf0ClA (27. 8. 2019.)

2. *H. Elias, S. Vayssié,* Peroxide Chemistry, Vol.5, Wiley-VCH , 2005, str. 128-138.

3. *C. C. Winterbourn*, Methods in Enzymology, Vol. 528, Elsevier, 2013, str. 3-25.

4. *C. S. Pundir, R Deswal, V.Narwal,* Quantitative analysis of hydrogen peroxide with special emphasis on biosensors, Bioprocess. Biosyst. Eng **41**, 2018, 1-3. doi: 10.1007/s00449-017-1878-8

5. *E. Turkušić*, Uvod u hemijske senzore i biosenzore, PMF, Sarajevo 2002, str. 19-21.

6. *I. Piljac*, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media print, Zagreb 2010, str. 391-627.

7. *T. Vukić*, Voltametrijsko određivanje askorbinske kiseline (vitamina C) u multivitaminskim pripravcima, Seminarski rad, KTF, Split, 2014, str. 6.

8. *D. C. Johnson, W.R. LaCourse,* Analytical Chemistry, ACS publication, **62**, 1990

9. *P. J. F. Harrisy*, Fullerene-related structure of commercial glassy carbons, Philosophical Magazine**,** **84** (2003) 3159–3167, doi: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786430410001720363

10. *M. Buzuk,* Kemijski senzori i biosenzori, nerecenzirani nastavni materijal (ppt prezentacija), Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.

11. *S. Kurajica*, Kristalizacija faza u sustavima dobivenim sol-gel postupkom, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 1998.

12. *I. Križan*, Karakterizacija sol - gel $TiO_2$ filmova na staklenom supstratu, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.

13. *J. Macan,* Sol –gel postupak za pripravu hibridnih materijala, Kem. ind. **57** (7-8) (2008) 355-361.

14. *E. I. Morosanova*, Silica and silica-titania sol-gel materials; Synthesis and analytical application, Talanta **102** (2012) 114-122.

15. *F. G. Banica*, Chemical sensors i biosensors : fundamentals and applications, Department of Chemistry, Norwegian University of Technology, Norway 2012, str. 135-173.

16. *A. S. Danial, M.M. Saleh, S.A. Salih, M.I. Awad*, On the synthesis of nickel oxide nanoparticles by solegel technique and its electrocatalytic oxidation of glucose, J. Power Sources **293** (2015) 101-108.

17. *S. G. Sanfelix*, Manganese oxide nanoparticles: Synthesis and Magnetic Properties, Universitat Marburg, 2008, str. 2-6.

18. *C. Xiao, J. Chen, B. Liu, X. Chu, L. Wu*, Sensitive and selective electrochemical sensing of L-cysteine based on a caterpillar-like manganese dioxide–carbon nanocomposite, 2010, doi: 10.1039/c0cp00980f

19. *I. Gabela*, Elektrokemijsko ponašanje $MnO_2$ modificirane elektrode od ugljikove paste u svrhu određivanja vodikovog peroksida, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.

20. *M. Buzuk*, Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 2010.

21. *R. Eugster*, Plasticizers for liquid polymeric membranes of ion-selective chemical sensors, Anal. Chim., Acta **289** (1994) 1-13