



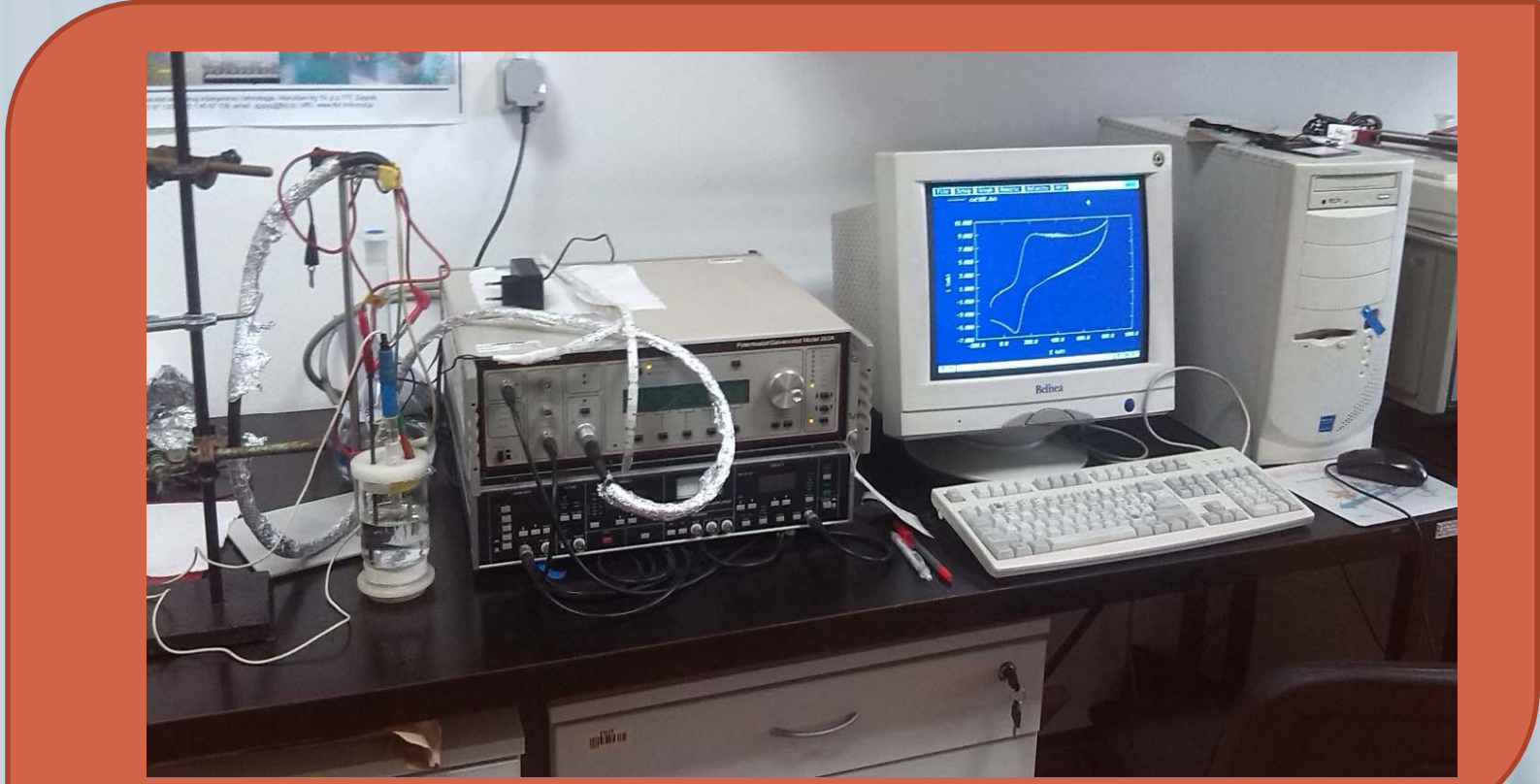
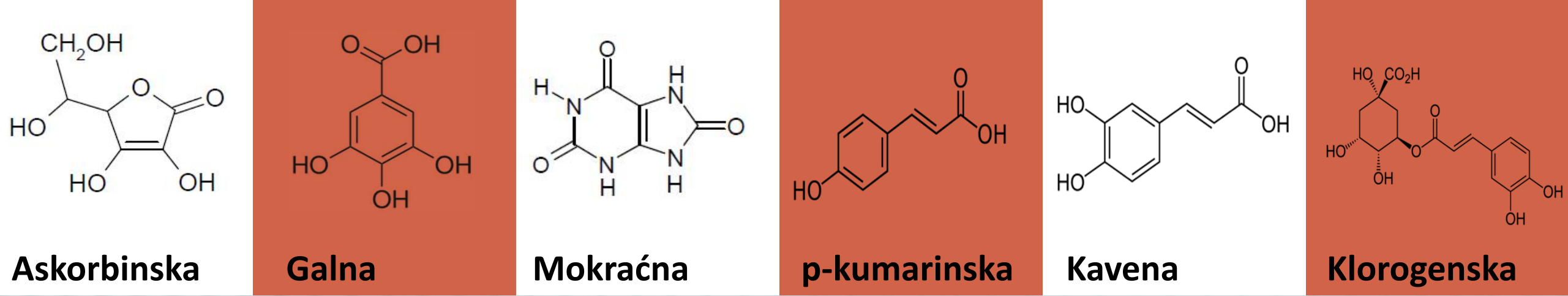
ELEKTROKEMIJSKA DETEKCIJA ANTIOKSIDANSA NA ELEKTRODI OD GRAFITNE PASTE S NANOČESTICAMA TITAN DIOKSIDA



Ema Antonia Gospić, Sanja Martinez

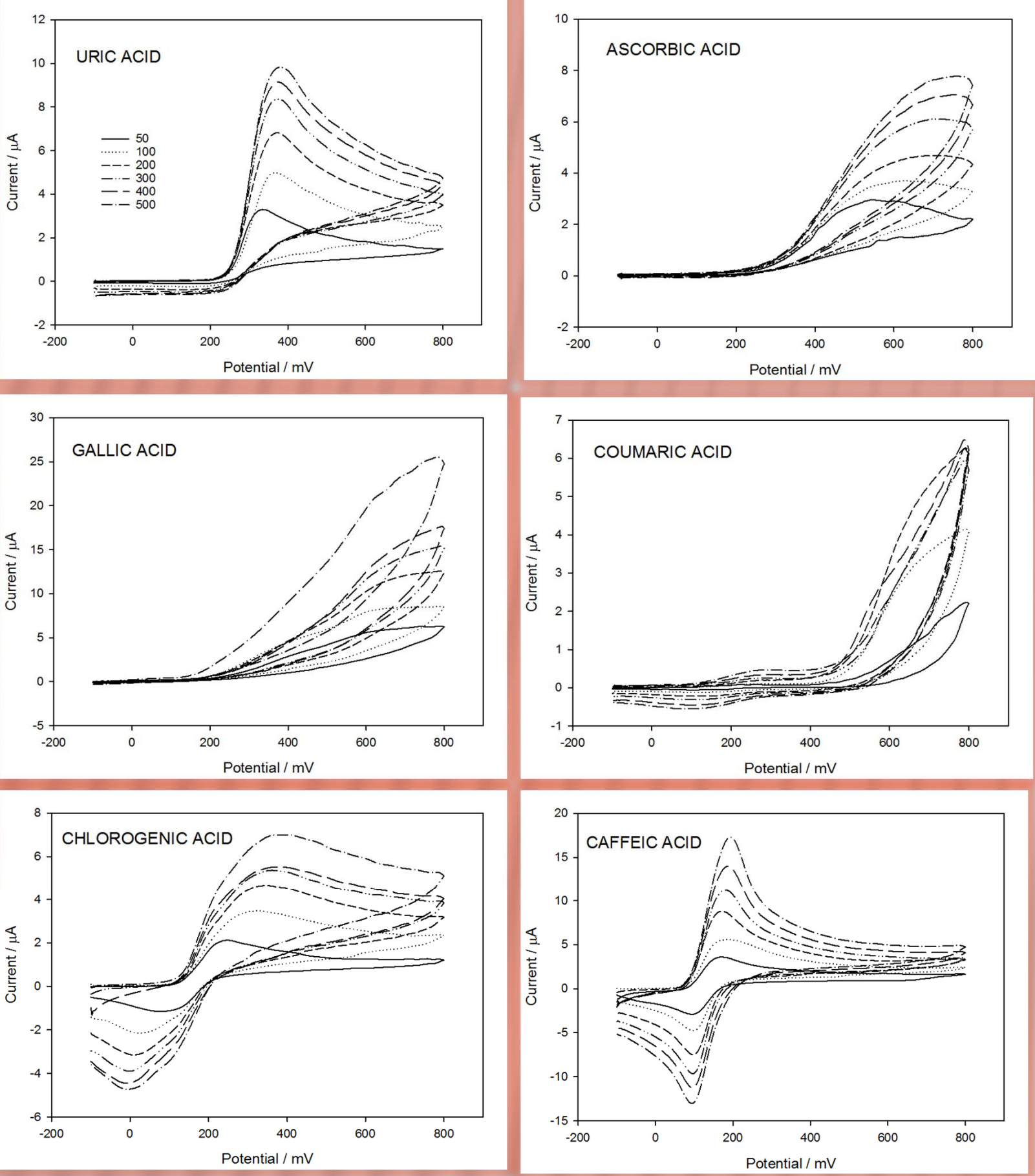
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, p.p.177, HR-10000 Zagreb, Croatia

Sa povećanjem eksperimentalnih, kliničkih i epidemioloških podataka koji pokazuju pozitivne efekte antioksidanasa, njihova važnost i uloga poprimaju novu pozornost i znanstvenici sa velikim zanimanjem pokušavaju razviti metodu za određivanje antioksidativne aktivnosti koja bi bila jednostavna, brza i ekonomski povoljna. Ciklička voltametrija ispunjava te uvjete, a elektroda od grafitne paste nameće se kao zanimljiv odabir radne elektrode zbog niskog omskog otpora i mogućnosti modifikacije što je kroz povijest često korišteno za razvoj visoko osjetljivih senzora za istraživanje i određivanje i organskih i anorganskih spojeva. U ovom istraživanju, elektroda od grafitne paste modificirana je sa 15% nanočestica TiO_2 u svrhu poboljšanja osjetljivosti i selektivnosti prilikom detekcije antioksidanasa. Odziv modificirane elektrode ispitan je cikličkom voltametrijom u otopinama šest antioksidanasa: askorbinske, mokraćne, galne, kumarinske, kavene i klorogenske kiseline.

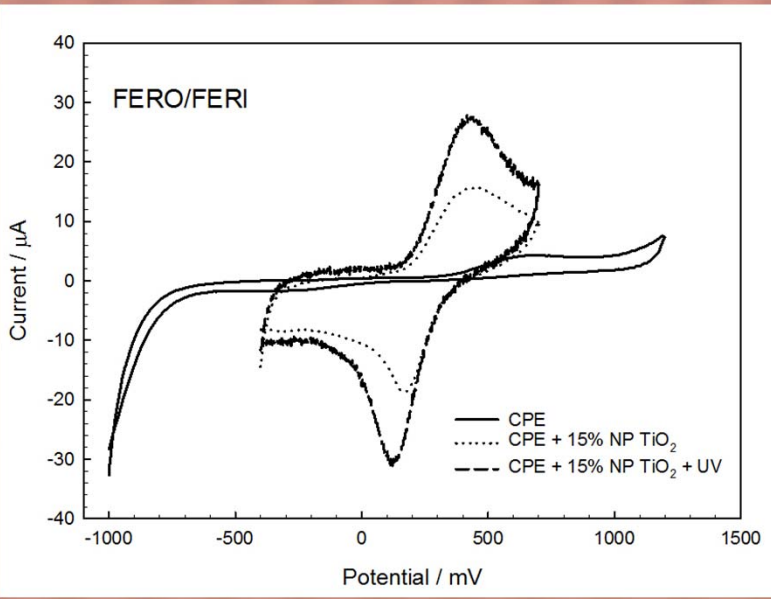


Ispitivanja su provedena u troelektrodnom sustavu sa radnom elektrodom od grafitne paste, zasićenom kalomel elektrodom kao referentnom i grafitnim štapićem kao protuelektrodom, na sobnom osvjetljenju i pod UV lampom – zbog fotokatalitičkog efekta TiO_2 , a dobiveni rezultati uspoređeni su sa odzivom elektrode od čiste grafitne paste.

Ciklički voltamogrami ispitivanih kiselina na elektrodi od čiste grafitne paste pri različitim brzinama promjene potencijala



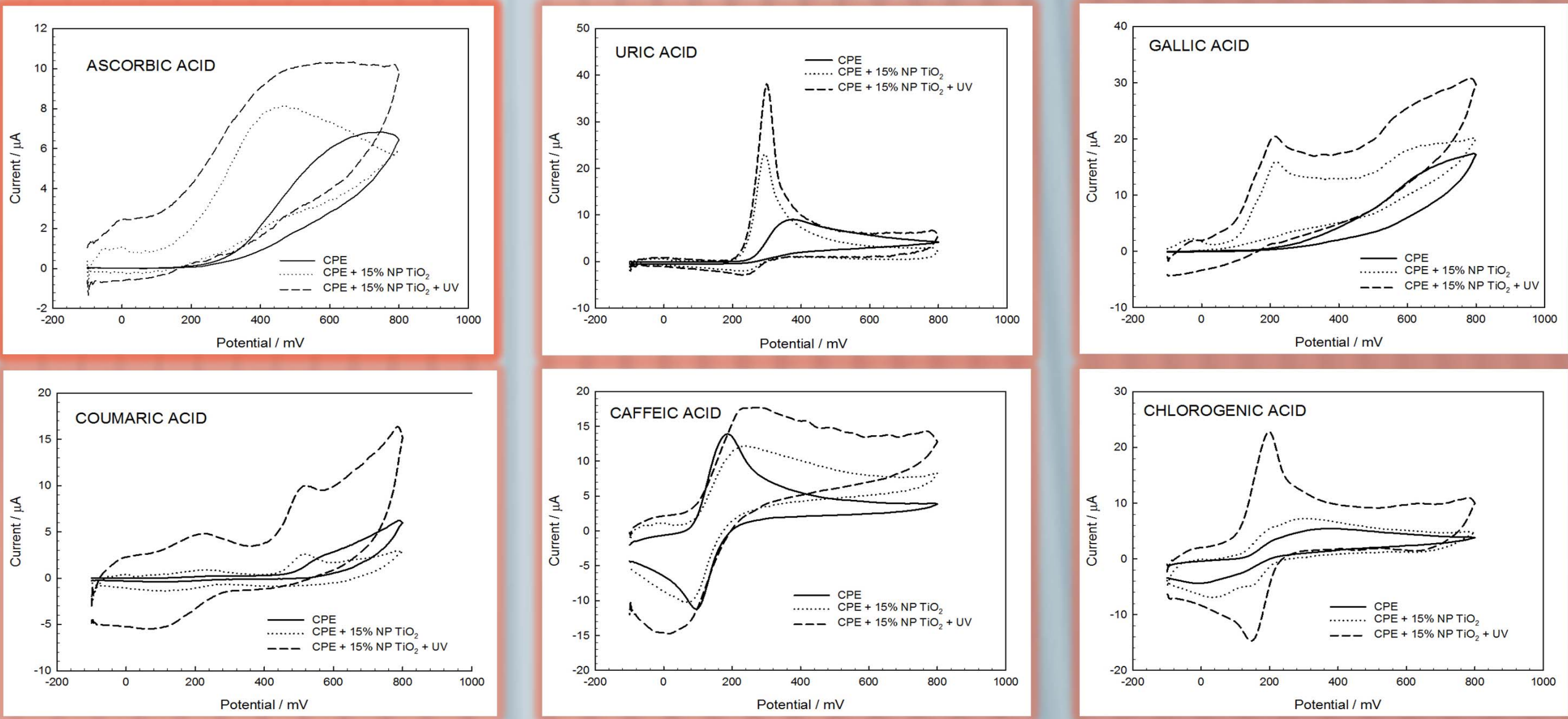
Ciklički voltamogrami snimani su u simuliranoj fiziološkoj otopini odnosno u otopini fosfatnog pufera, pH=7,4, kao i u otopinama antioksidanasa u puferu, koncentracije $c=200 \mu\text{M}$. Voltamogrami snimljeni u čistoj otopini fosfatnog pufera korišteni su kao pozadinski signal. Snimano je u području potencijala od -100 do 800 mV i to na brzinama promjene potencijala od 50 do 500 mV/s. Uzorci antioksidanasa pripremani su neposredno prije mjerenja, zbog njihove nestabilnosti.



Integriranjem površine ispod krivulja dobiven je izmijenjeni naboj koji je, u fero/feri sustavu gotovo 3 puta veći na modificiranoj elektrodi u odnosu na elektrodu od grafitne paste, što znači da dodatak nanočestica, osim što poboljšava prijelaz naboja, povećava i aktivnu površinu.

Otopina	Naboj ispod anodnog vrha / μC		
	CPE	CPE + 15 % TiO_2	CPE + 15 % TiO_2 + UV
FERO/FERI	5.38	15.61	26.41
GALNA KISELINA	12.92	26.67	34.38
MOKRAĆNA KISELINA	8.21	9.32	14.98
ASKORBINSKA KISELINA	5.83	10.26	15.36
KUMARINSKA KISELINA	3.01	2.47	14.37
KAVERNA KISELINA	10.91	16.17	26.02
KLOROGENSKA KISELINA	5.59	9.38	20.62

Ciklički voltamogrami ispitivanih kiselina snimljenih na brzini promjene potencijala 400 mV/s na elektrodi od čiste grafitne paste, elektrodi modificiranoj s 15% nanočestica TiO_2 na sobnom osvjetljenju te pod UV lampom



Rezultati pokazuju da su signali na modificiranoj elektrodi, a posebice pod UV osvjetljenjem, oštriji i veći, što omogućuje lakšu detekciju, te pomaknuti prema negativnijim vrijednostima potencijala. Naime, dodatak TiO_2 poboljšava prijelaz elektrona što se očituje povećanjem struje, a energija vodljive vrpce (CB) grafita je niža od energije vodljive vrpce TiO_2 , odnosno potencijal TiO_2 je negativniji u odnosu na grafit pa su i signali na modificiranoj elektrodi pomaknuti prema nižim potencijalima, što znači da je oksidacija olakšana.

Otopina	Elektroda	I. vrh				II. vrh				III. vrh	
		E_A / mV	i_A / mA	E_K / mV	I_K / mA	E_A / mV	i_A / mA	E_K / mV	I_K / mA	E_A / mV	i_A / mA
FERO/FERI	CPE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	CPE+ TiO_2	-	-	-	-	410	15.43	164	-18.75	-	-
	CPE+ Ti O_2 +UV	-	-	-	-	440	27.57	128	-30.53	-	-
GALNA KISELINA	CPE	-	-	-	-	-	-	-	-	659	14.59
	CPE+ TiO_2	-31	3.29	-	-	218	15.99	-	-	608	18.19
	CPE+ Ti O_2 +UV	-22	3.33	-	-	212	19.77	-	-	569	21.31
MOKRAĆNA KISELINA	CPE	-	-	-	-	380	9.05	-	-	-	-
	CPE+ TiO_2	-	-	-	-	293	23.08	233	-1.96	-	-
	CPE+ Ti O_2 +UV	-	-	-	-	299	38.14	239	-2.80	-	-
ASKORBINSKA KISELINA	CPE	-	-	-	-	-	-	-	-	749	6.82
	CPE+ TiO_2	-	-	-	-	-	-	-	-	446	8.06
	CPE+ Ti O_2 +UV	-	-	-	-	-	-	-	-	422	9.35
KUMARINSKA KISELINA	CPE	281	0.26	122	-0.39	539	1.84	-	-	-	-
	CPE+ TiO_2	212	0.87	113	-1.38	515	2.58	-	-	-	-
	CPE+ Ti O_2 +UV	224	4.81	74	-5.45	521	9.99	-	-	-	-
KAVERNA KISELINA	CPE	185	13.90	95	-11.20	185	13.90	-	-	-	-
	CPE+ TiO_2	236	12.18	68	-10.22	236	12.18	-	-	-	-
	CPE+ Ti O_2 +UV	236	17.66	14	-14.73	236	17.66	-	-	-	-
KLOROGENSKA KISELINA	CPE	212	3.40	119	-2.51	362	5.42	-7	-4.37	-	-
	CPE+ TiO_2	197	5.31	155	-4.60	305	7.25	32	-6.90	-	-
	CPE+ Ti O_2 +UV	188	22.03	158	-14.09	-	-	-	-	-	-

Cilj ovog istraživanja je uporaba nanočestica titan dioksida za modifikaciju elektrode od grafitne paste u svrhu detekcije antioksidanasa. Dobiveni rezultati uspoređeni su sa odzivom elektrode od čiste grafitne paste. Dodatkom nanočestica TiO_2 , već na sobnom osvjetljenju, a posebice pod UV lampom, kod većine mjerenja: povećavaju se struje anodnih i katodnih strujnih vrhova, potencijali maksimuma anodnih vrhova pomiču se na niže vrijednosti, a katodnih vrhova na više vrijednosti, naboj ispod strujnih vrhova raste, a kod nekih spojeva dolazi do pojave novih strujnih vrhova pri nižim potencijalima. Utjecaj nanočestica može se objasniti poluvodičkom strukturom nanočestica titanovog dioksida koje pokazuju izraziti fotokatalitički efekt.