

25. svibnja 2018., Institut Ruđer Bošković, Zagreb
May 25th, 2018., Ruđer Bošković Institute, Zagreb

ORGANIZATOR/ORGANIZER:

Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa
Croatian Society of Chemical Engineers

Knjiga sažetaka
Book of Abstracts

Zagreb 2018.



https://www.hdki.hr/hdki/skupovi/dan_elektrokemije

Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa
Croatian Society of Chemical Engineers

5. DAN ELEKTROKEMIJE
&
8TH ISE SATELLITE STUDENT REGIONAL
SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMISTRY

Knjiga sažetaka
Book of Abstracts

25. svibnja 2018., Institut Ruđer Bošković, Zagreb
May 25th, 2018, Ruđer Bošković Institute, Zagreb

Organizator / Organizer:

Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa
Croatian Society of Chemical Engineers

Organizacijski odbor / Organizing Committee:

Marijana Kraljić Roković
Slađana Strmečki Kos
Ana Cvitešić Kušan
Gabrijela Ljubek

Izdavač / Published by:

Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, Hrvatska
Croatian Society of Chemical Engineers, Zagreb, Croatia

Urednici / Editors:

Marijana Kraljić Roković
Slađana Strmečki Kos
Ana Cvitešić Kušan
Gabrijela Ljubek

Tekst pripremili / Text prepared by:

AUTORI, koji su odgovorni za tekst sažetaka
AUTHORS, who are fully responsible for the abstracts

Mjesto održavanja Skupa / Meeting Venue:

Institut Ruđer Bošković / *Ruđer Bošković Institute*
Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

ISBN 978-953-6894-65-9

Pokrovitelji / Under the Auspices of the
International Society of Electrochemistry (ISE)
Gradska skupština Grada Zagreba / *City Assembly of the City of Zagreb*

Sponzori / Sponsors:
Asolutic d.o.o., Zagreb
BioLogic Science Instruments, Zagreb
PA-EL d.o.o., Veliko Trgovišće
Primalab d.o.o., Zagreb

Donatori / Donors:
e-Tours d.o.o., Zagreb
Kefo d.o.o., Sisak
Ru-Ve d.o.o., Sveta Nedelja
SC Karlovac, Karlovac

Predgovor

Čast nam je i zadovoljstvo zaželjeti dobrodošlicu svim sudionicima skupa 5. *Dan elektrokemije i 8th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry (8th ISE SSRSE)* koji se održavaju 25.5.2018. na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu.

Dan elektrokemije je dio višegodišnje tradicije susreta elektrokemičara koji je posljednji put održan 2014. godine, dok se *8th ISE SSRSE* održava uspješno osmu godinu za redom pod pokroviteljstvom društva *International Society of Electrochemistry (ISE)*. Cilj skupa je okupiti elektrokemičare te potaknuti njihovu intenzivniju suradnju i predstaviti njihova znanstvena i praktična postignuća. Skup je posebno značajan za mlađe sudionike (doktorande) koji na ovaj način imaju priliku upoznati kolege koji su aktivni u njima srodnom području.

Na skupu je prijavljen 21 rad u sekciji predavanja i 20 radova u posterskoj sekciji što je značajan broj s obzirom na broj znanstvenika u Hrvatskoj koji se bavi istraživanjem u ovom području. U aktivnosti skupa uključili su se znanstvenici s različitih znanstvenih i znanstveno-nastavnih institucija. Posebno veseli činjenica da su uz znanstvenike na skupu uključeni studenti i sudionici iz industrije te da neki od sudionika dolaze iz susjednih zemalja. Sve ovo doprinosi ostvarenju ciljeva skupa te predstavlja poticaj kako bi se ovakav vid druženja nastavio održavao u budućnosti.

Zahvaljujemo sudionicima skupa jer su s nama podijelili svoja znanja i ideje te svojom prijavom na ovaj skup osigurali njegovu realizaciju. Isto tako, zahvaljujemo svim donatorima i sponzorima jer bez njihove financijske i materijalne podrške ovaj skup ne bi bio moguć. Naša zahvala pripada i *Hrvatskom društvu kemijskih inženjera* za organizaciju skupa, društvu *ISE* jer su svojom donacijom osigurali sredstva za *8th ISE SSRSE* te Institutu Ruđer Bošković koji je ustupio prostor za održavanje skupa.

Predsjednici Organizacijskog odbora

Marijana Kraljić Roković

Slađana Strmečki Kos

Ana Cvitešić Kušan

Gabrijela Ljubek

Preface

It is our great pleasure and honour to welcome all participants of the *5th Day of Electrochemistry* and *8th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry (8th ISE SSRSE)* held on May 25th, 2018 at the Ruđer Bošković Institute, Zagreb.

5th Day of Electrochemistry is a part of the tradition and it was held last time in 2014, while *8th ISE SSRSE* is taking place successfully for the eighth year in a row and it is supported by the *International Society of Electrochemistry (ISE)*. The objective of this symposium is to encourage a cooperation of local scientific community and to give them an opportunity to present their scientific and practical work. This symposium is especially important for young electrochemists (PhD students) as an occasion for gathering and exchanging experience.

This symposium includes 21 oral presentations and 20 poster presentations. The local electrochemical community in Croatia is a small one and therefore the number of presentations is significant. The importance of this event comes from the fact that the scientists and experts come from different institutions and industry. Participants from abroad and students are also included in the symposium. All these facts contribute for the achievement of the main goal and open up a possibility for the tradition to be continued.

We would like to thank the scientists and experts for bringing their knowledge and ideas which enabled for this symposium to be held. Also, we would like to express our respect to sponsors for their financial support. Our gratitude also belongs to the *Croatian Society of Chemical Engineers* for symposium organisation, to *ISE* for supporting *8th ISE SSRSE* and to the Ruđer Bošković Institute for providing this meeting venue.

Chairmen of the Organising Committee

Marijana Kraljić Roković

Sladana Strmečki Kos

Ana Cvitešić Kušan

Gabrijela Ljubek

SADRŽAJ / CONTENTS

PREDGOVOR

PREFACE

POZVANA PREDAVANJA

INVITED LECTURES

- Antonija Višekruna 1
DOBIVANJE ALUMINIJA ELEKTROKEMIJSKOM REDUKCIJOM GLINICE
- Helena Otmačić Ćurković 2
PRIMJENA DUGOLANČANIH ORGANSKIH KISELINA U ZAŠTITI METALA OD KOROZIJE
- Dario Omanović 3
METALI U TRAGOVIMA U PRIRODNIM VODAMA: ODREĐIVANJE I SPECIJACIJA ELEKTROKEMIJSKIM TEHNIKAMA

USMENA PRIOPĆENJA

ORAL PRESENTATIONS

- Dalibor Karačić, Selma Korać, Igor A. Pašti, Sanjin J. Gutić 5
ELEKTROKEMIJSKA KONTROLA KAPACITIVNIH SVOJSTAVA REDUCIRANOG GRAFEN OKSIDA U VODENIM ELEKTROLITIMA
- Magdalena Kralj, Marijana Kraljić Roković 6
IZRADA I KARAKTERIZACIJA SUPERKONDENZATORA ZASNOVANIH NA GRAFEN/PSEUDOKAPACITIVNIM MATERIJALIMA
- Gabrijela Ljubek, Marijana Kraljić Roković 7
UTJECAJ KONCENTRACIJE POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI NA UGRADNJU GRAFENOVA OKSIDA U SLOJ POLI(3,4-ETILENDIOKSITIOFENA)
- Dajana Mikić, Helena Otmačić Ćurković 8
RAZLIČITE METODE PRIPRAVE SAMOORGANIZIRAJUĆIH MONOSLOJEVA 16-FOSFONOHEKSADEKANOIČNE KISELINE NA POVRŠINI BRONCE
- Martina Mumelaš, Helena Otmačić Ćurković, Marijana Hranjec, Maja Cindrić 9
DERIVATI BENZIMIDAZOLA KAO INHIBITORI KOROZIJE

<u>Damir Hamulić</u> , Peter Rodič, Ingrid Milošev ELEKTROKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA HIBRIDNIH AKRILATNIH PREVLAKA NA ALUMINIJU I NJEGOVIH LEGURAMA	10
<u>Ivana Zrinski</u> , Ema Antonia Gospić, Tena Gvoždanović ELEKTROKEMIJSKA DETEKCIJA ANTIOKSIDANSA NA MODIFICIRANOJ ELEKTRODI OD GRAFITNE PASTE TiO ₂ NANOČESTICAMA	11
<u>Ivana Panžić</u> , Vilko Mandić, Marijana Kraljić Roković, Krunoslav Juraić, Andreja Gajović MODIFIKACIJA SASTAVA ELEKTROLITA KAO METODA KONTROLE MORFOLOGIJE TITANATNIH FILMOVA	12
<u>Tin Klačić</u> , Danijel Namjesnik, Anja Sadžak, Davor Kovačević, Tajana Preočanin OD MONOKRISTALNIH ELEKTRODA DO MODELÂ POVRŠINSKIH REAKCIJA	13
<u>Matic Poberžnik</u> , Anton Kokalj OBJAŠNJENJE PRIVLAČNIH BOČNIH INTERAKCIJA IZMEĐU KISIKOVIH AD-ATOMA NA POVRŠINI ALUMINIJUMA	14
<u>Dunja Gustinčić</u> , Anton Kokalj DFT STUDIJA JEDNOSTAVNIH MOLEKULA AZOLA NA Cu ₂ O MODELU OKSIDIRANE POVRŠINE BAKRA	15
<u>Ivana Tomac</u> , Marijan Šeruga, Lidija Jakobek KARAKTERIZACIJA KLOGROGENSKIH KISELINA PRIMJENOM NEKIH ELEKTROKEMIJSKIH METODA	16
<u>Lara Čižmek</u> , Ewelina Skowron, Polonca Trebše ELEKTROKEMIJSKO ODREĐIVANJE UKUPNIH POLIFENOLA I NJIHOVOG ANTIOKSIDATIVNOG DJELOVANJA U UZORCIMA SMILJA, GOSPINE TRAVE, STOLISNIKA I KAMILICE	17
<u>Tatjana Mijošek</u> , Vlatka Filipović Marijić, Zrinka Dragun, Dušica Ivanković, Nesrete Krasnići, Marijana Ćerk ELEKTROKEMIJSKO ODREĐIVANJE RAZINE METALOTIONEINA METODOM PO BRDIČKI U BIOTI IZ RIJEKE KRKE	18
<u>Lora Pereža</u> , Slađana Strmečki Kos ELEKTROKEMIJSKA DETEKCIJA AMINOŠEĆERA I PROTEINA U MORSKOJ VODI	19
<u>Jelena Dautović</u> , Vjeročka Vojvodić, Nataša Tepić, Božena Ćosović, Irena Ciglencečki POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI U SJEVERNOM JADRANU: DUGOROČNA ISTRAŽIVANJA	20

Anđela Bačinić, Marina Mlakar 21
ODREĐIVANJE KOMPLEKSA KOBALTA S KATEHOLOM
VOLTAMETRIJOM KATODNOG OTAPANJA

Saša Marcinek, Cedric Garnier, Jasmin Pađan, Ivanka Pižeta, Dario Omanović 22
TEORETSKA I EKSPERIMENTALNA RAZRADA METODOLOGIJE
"MULTI-DETECTION WINDOW" ZA SPECIJACIJU METALA U
TRAGOVIMA U ESTUARIJSKOM SUSTAVU

Jasmin Pađan, Saša Marcinek, Ana Marija Cindrić, Nicolas Layglon, Cedric 23
Garnier, Dario Omanović
VOLTAMETRIJSKO ODREĐIVANJE ULTRA-TRAGOVA PLATINE U
ESTUARIJU RIJEKE KRKE

Kristijan Vidović, Primož Jovanovič, Ana Kroflič, Irena Grgić 24
ELEKTROKEMIJA KAO ALAT ZA MEHANISTIČKE SUTDIJE: PROCESI
NASTAJANJA NITROAROMATSKIH SPOJEVA U ATMOSFERSKOJ
VODENOJ FAZI

Ana Cvitešić Kušan, Sanja Frka, Irena Ciglencečki 25
ELEKTROKEMIJSKI DOKAZ MERKAPTO SPOJEVA U VODOTOPLJIVOJ
FRAKCIJI FINIH LEBDEĆIH ATMOSFERSKIH ČESTICA MORSKOG
PODRUČJA

POSTERSKA PRIOPĆENJA

POSTER PRESENTATIONS

Nives Novosel, Nadica Ivošević DeNardis 27
PONAŠANJE STANICA ALGI POD STRESOM U LABORATORIJSKIM
UVJETIMA: ELEKTROKEMIJSKI PRISTUP

Dijana Jadreško, Ivana Novak Jovanović 28
ELEKTROKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA BIOLOŠKI AKTIVNIH
DERIVATA BENZIMIDAZO[1,2-A]KINOLINA

Ivana Novak Jovanović, Šebojka Komorsky-Lovrić 29
ELEKTROKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA CITOSTATIKA IRINOTEKANA

Tin Weitner, Ivan Birus, Davor Šakić, Helena Deriš 30
SPEKTROELEKTROKEMIJSKO ODREĐIVANJE REDUKCIJSKOG
POTENCIJALA HOLO-TRANSFERINA

Slađana Strmečki Kos, Mojmir Trefulka, Veronika Ostatna, Emil Paleček 31
ELEKTROKEMIJSKO I IMUNOKEMIJSKO ISTRAŽIVANJE INTERAKCIJA
MOLEKULA POLISAHARIDA I PROTEINA

<u>Abra Penezić</u> , Marie Louise Tercier-Waeber, Eric Bakker VOLTAMETRIJSKO ODREĐIVANJE ARSENA U PRIRODNIM VODAMA	32
<u>Irena Ciglencečki</u> , Ana Cvitešić, Sanja Mladinić VOLTAMETRIJSKE METODE U KARAKTERIZACIJI SUMPORNIH SPOJEVA U PRIRODNIM VODAMA	33
<u>Irena Ivanišević</u> , S. Milardović, H. Ivanković, P. Kassal ELEKTROKEMIJSKA I SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA NANOČESTICA SREBRA STABILIZIRANIH POLI(AKRILNOM KISELINOM)	34
<u>Ana Kraš</u> , Sanja Martinez RAZVOJ POTENCIOMETRIJSKOG SENZORA ZA ODREĐIVANJE ANTIOKSIDATIVNE AKTIVNOSTI VINA	35
Ljiljana Bečvardi, Nikola Sakač, <u>Martina Medvidović-Kosanović</u> KARAKTERIZACIJA TENZIDNOG SENZORA S VIŠESTJENČANIM UGLJKOVIM NANOCJEVČICAMA (MWCNT) POMOĆU ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE	36
<u>Katja Magdić Košiček</u> , Višnja Horvat-Radošević, Krešimir Kvastek KOREKCIJA NE-STACIONARNIH IMPEDANCIJSKIH SPEKTARA POLI(ORTO-ETOKSIANILINA) PRIMJENOM 4-D ANALIZE	37
<u>Sanjin J. Gutić</u> , Igor A. Pašti, Ana S. Dobrota, Dino Metarapi REDUCIRANI GRAFEN OKSID – AKTIVNI NOSAČ ZA ELEKTROKATALIZATORE	38
Zoran Grubač, <u>Jozefina Katić</u> , Mirjana Metikoš-Huković NAPREDNI POLUVODIČKI MATERIJALI ZA FOTOKATALITIČKU PRIMJENU	39
<u>Ivana Fabijanić</u> , <u>Vesna Blažek Bregović</u> , Vesna Janicki, Boris Okorn, Jordi Sancho-Parramon STRUKTURIRANJE VODLJIVIH METALNIH SLOJEVA POMOĆU EFAD METODE	40
<u>Gabrijela Radić</u> , <u>Ivan Šajnović</u> , Željka Petrović, Marijana Kraljić Roković, Mira Ristić NANOSTRUKTURIRANI METALNI OKSIDI: SINTEZA I KARAKTERIZACIJA	41
<u>Ana S. Dobrota</u> , Igor A. Pašti, Slavko V. Mentus, Natalia V. Skorodumova KAKO UČINITI GRAFEN POGODNIM ZA SKLADIŠTENJE NATRIJUMA?	42

<u>Suzana Sopčić</u> , Davor Antonić, Zoran Mandić UTJECAJ SASTAVA ELEKTRODA I SILE ŠTEZANJA NA KARAKTERISTIKE SIMETRIČNIH UGLJIČNIH SUPERKONDENZATORA	43
<u>Krešimir Kekez</u> , Dražen Pažameta, Mario Pavlek KONTROLA KOROZIJE SPREMNIKA TOPLINE NAPREDNOM KATODNOM ZAŠTITOM	44
<u>Katarina Marušić</u> , Nives Matijaković, Branka Mihaljević MODIFIKACIJA SAMOORGANIZIRAJUĆEG SLOJA ELAIDINSKE KISELINE NA BAKRU GAMA ZRAČENJEM	45
<u>Vladimir Lukačević</u> , Ivana Sever, <u>Marijana Kraljić Roković</u> UKLANJANJE BAKROVIH IONA IZ OTPADNIH VODA UPOTREBOM ELEKTROKEMIJSKOG PROTOČNOG REAKTORA	46
SPONZORI <i>SPONSORS</i>	48

POZVANA PREDAVANJA
INVITED LECTURES

**DOBIVANJE ALUMINIJA ELEKTROKEMIJSKOM REDUKCIJOM
GLINICE
PRODUCTION OF ALUMINIUM THROUGH ELECTROCHEMICAL
REDUCTION OF ALUMINA**

Antonija Višekruna

*Fakultet prirodoslovno matematičkih i odgojnih znanosti Sveučilišta u Mostaru,
Matice hrvatska b.b., 88000 Mostar, Bosna i Hercegovina
antonija.visekruna1@gmail.com*

Za industrijsko dobivanje aluminija koristi se isključivo ruda boksit. Postupak dobivanja aluminija može se podijeliti u dva dijela: dobivanje čistog aluminijevog oksida, Al_2O_3 i elektroliza Al_2O_3 .

Dobivanje čistog Al_2O_3 iz boksita svodi se na uklanjanje glavnih nečistoća (željeza i silicija) koje se uklanjaju uglavnom Bayerovim postupkom.

Elektroliza Al_2O_3 se provodi u rastaljenom kriolitu, Na_3AlF_6 . Talište glinice je vrlo visoko (oko 2000 °C) pa se elektroliza rastaljene glinice provodi uz dodatak sredstava za sniženje njenog tališta. U tu se svrhu koristi kriolit, čija talina je najbolje otapalo za glinicu. Proizvodnja aluminija izvodi se danas isključivo elektrokemijskom redukcijom upotrebljavajući Hall - Heroult-ov postupak. Metal se proizvodi u elektrolitičkoj ćeliji koja je vitalni centar procesa redukcije glinice u rastaljenom kriolitu na temperaturi oko 960 °C.

Najvažniji aditivi koji se komercijalno koriste jesu aluminijev fluorid, AlF_3 i kalcijev fluorid, CaF_2 . Dodavanje Al_2O_3 i AlF_3 snižava točku skrutnjavanja elektrolita, tj. održava gustoću elektrolita nižom od gustoće tekućeg aluminija, dok dodavanje CaF_2 ima suprotan efekt na gustoću elektrolita. Uloga elektrolita je omogućiti fizičko odvajanje na katodi proizvedenog aluminija i na anodi razvijenih oksida ugljika, istodobno omogućujući elektrolitičko razlaganje glinice. Sadašnja generacija redukcijskih ćelija koristi ugljeno katodno korito i predpečene ugljene anode.

Grafitno katodno korito je spojeno na negativni pol izvora istosmjerne struje. Elektrolizom taline, na katodi se reduciraju ioni aluminija, a na anodi se oksidiraju ioni kisika. Gustoća aluminija veća je od gustoće rastaljene smjese pa se on skuplja na dnu elektrolitičke ćelije, odakle se povremeno crpi. Nastali atomni kisik reagira s ugljikom anode, pri čemu uglavnom nastaje ugljikov(IV) oksid, CO_2 . Zato se anodni blokovi troše i zamjenjuju novima.

Glinica je sirovina koja se najviše troši pri dobivanju tzv. primarnog aluminija. Pored ove osnovne zadaće, glinica ima ulogu i toplinskog izolacijskog pokrovnog sloja za minimalizaciju gubitaka topline iz ćelije kao i ulogu adsorbenta plinova koji se emitiraju iz ćelije, a pri tome se ona sama suši i predgrijava prije nego što uđe u ćeliju. Suvremene ćelije imaju automatski sustav doziranja glinice, pokrivene su poklopcima, a prostor ispod poklopca je povezan sustavom za izvlačenje i pročišćavanje plinova. Time se zaštićuje okoliš unutar hale elektrolize, a u velikoj mjeri se smanjuju emisije koje izlaze iz kruga tvornice.

**PRIMJENA DUGOLANČANIH ORGANSKIH KISELINA U ZAŠTITI
METALA OD KOROZIJE
APPLICATION OF LONGCHAIN ORGANIC ACIDS IN CORROSION
PROTECTION**

Helena Otmačić Čurković, Ekatarina Kristan Mioč, Zana Hajdari

*Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 10000 Zagreb,
Hrvatska*

helena.otmacic@fkit.hr

Konstruktivski metali podložni su korozivnim procesima uslijed kojih dolazi do njihova oštećenja, a time i do generiranja značajnih materijalnih troškova kao i ugrožavanja ljudskog zdravlja i okoliša. Zbog toga se korozivni procesi usporavaju ili zaustavljaju različitim tehnikama zaštite od korozije. Primjena zaštitnih barijernih filmova jedna je od često korištenih tehnika zaštite od korozije. U novije vrijeme, uočeno je da dugolančane organske kiseline mogu spontano formirati uređene filmove na površini metalnog substrata te da takvi filmovi mogu pružati djelotvornu zaštitu od korozije.

U ovom radu prikazat će se na koji je način moguće pripremiti filmove karboksilnih i fosfonskih kiselina te o čemu sve ovisi da li će nastali filmovi pružati dobru korozivnu zaštitu. Između ostalog, pokazat će se ovisnost strukture i zaštitnih svojstava filma o sastavu i strukturi organske kiseline. Također će se na temelju provedenih elektrokemijskih i spektroskopskih istraživanja analizirati utjecaj temperature pripreme filma, korištenog organskog otapala kao i morfologije i sastava površine na svojstva nastalog filma posebice na njegovu primjenjivost u zaštiti metala od korozije.

Zahvala: Ovi materijali temelje se na radu koji je financirala Nacionalna zaklada za znanost, visoko školstvo i tehnološki razvoj Republike Hrvatske pod brojem 09.01/253.

[1] M. Rohwerder, M. Stratmann, G. Grundmeier, Corrosion Prevention by Adsorbed Organic Monolayers and Ultrathin Plasma Polymer Films, in P. Marcus (ed.), Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, CRC Press, Francis Taylor Group, 2012, USA, 617-668.

[2] Z.H. Gretić, E.K. Mioč, V. Čadež, S. Šegota, H. Otmačić Čurković, S. Hosseinpour, J. Electrochem. Soc. 163 (2016) C937–C944.

**METALI U TRAGOVIMA U PRIRODNIM VODAMA: ODREĐIVANJE I
SPECIJACIJA ELEKTROKEMIJSKIM TEHNIKAMA
TRACE METALS IN NATURAL WATERS: DETERMINATION AND
SPECIATION BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES**

Dario Omanović^{1,*}, Ivanka Pižeta¹, Cedric Garnier² i Pascal Salun³

¹*Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, 10000 Zagreb, Hrvatska*

²*University of Toulon, Laboratory MIO, 83957 La Garde, Francuska*

³*University of Liverpool, Ocean and Earth Department, Liverpool, VB*

*omanovic@irb.hr

U prirodnim vodama većina metala se nalazi u vrlo niskim koncentracijama, tzv. tragovima. Metali koji se uobičajeno analiziraju raspodijeljeni su u koncentracijskom području od gotovo 6 redova veličine: od μM do ispod pM . Analitika metala u tragovima u prirodnim vodama izuzetno je složena jer zahtijeva primjenu niza osjetljivih protokola za osiguranje izvornosti uzorka, uz nužno izbjegavanje kontaminacije uzorka. Elektrokemijske tehnike vrlo su pogodne za analitiku metala u tragovima jer imaju vrlo nisku granicu detekcije (npr. $<20 \text{ fM}$ za Pt [1]), a konačna priprema uzorka za mjerenje je minimalna. Najčešće se u analitičke svrhe koriste voltametrijske tehnike s akumulacijom. Pred-koncentriranje analita odvija se *in-situ* u elektrokemijskoj ćeliji kroz određeno vrijeme, tako da se metalni ioni reduciraju i akumuliraju u/na senzoru (Hg kap) ili se uz dodatak kompleksirajućeg liganda nastali metalni kompleks adsorbira na površini senzora. Nakon akumulacije se odvija proces "strippinga", pa prema tome razlikujemo voltametriju anodnog otapanja (engl. *anodic stripping voltammetry*, ASV) i adsorptivnu voltametriju katodnog otapanja (engl. *adsorptive cathodic stripping voltammetry*, AdCSV). Obje voltametrijske tehnike su vrlo pogodne i za određivanje specijacije metala u tragovima, koja je u prirodnim vodama uglavnom fokusirana na istraživanje interakcije metala s prirodnim organskim ligandima, te određivanje njihovog redoks stanja.

Recentna istraživanja i tehnološki napredak elektroanalitike za određivanje i specijaciju metala u tragovima u prirodnim vodama bili su usredotočeni na razvoj novih "zelenih" senzora, kao i na unaprjeđenje metoda i protokola mjerenja, što uključuje prvenstveno poboljšanje osjetljivosti, robusnosti i pouzdanosti [2]. Osim toga, razvoj je tekao i u smjeru poboljšanja programske podrške za sama mjerenja, za obradu izvornih mjernih podataka, te za konačnu obradu rezultata mjerenja uz pomoć novih specijaliziranih programskih alata [3].

[1] A. Cobelo-Garcia, J. Santos-Echeandia, D. Lopez-Sanchez, C. Almecija, D. Omanović, *Anal. Chem.* 86 (2014) 2308-2313.

[2] D. Omanović, C. Garnier, K. Gibbon-Walsh, I. Pižeta, *Electrochem. Commun.*, 61 (2015) 78–83.

[3] D. Omanović, C. Garnier, I. Pižeta, *Mar. Chem.* 173 (2015) 25–39.

USMENA PRIOPĆENJA
ORAL PRESENTATIONS

**ELEKTROKEMIJSKA KONTROLA KAPACITIVNIH SVOJSTAVA
REDUCIRANOG GRAFEN OKSIDA U VODENIM ELEKTROLITIMA
ELECTROCHEMICAL CONTROL OF THE CAPACITIVE PROPERTIES OF
REDUCED GRAPHENE OXIDE IN AQUEOUS ELECTROLYTES**

Dalibor Karačić¹, Selma Korać¹, Igor A. Pašti¹, Sanjin J. Gutić^{2*}

¹*Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, Srbija*

²*Odsjek za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Sarajevu, Sarajevo,
Bosna i Hercegovina*

**sgutic@pmf.unsa.ba*

Kapacitivnom ponašanju grafenskih materijala doprinose dvije vrste procesa: adsorpcija/desorpcija iona elektrolita, što dovodi do kapacitivnosti dvostrukog električnog sloja i odigravanje faradejskih procesa na grafenskoj površini, usljed čega dolazi do pojave pseudokapacitivnosti. Kapacitivnost dvostrukog električnog sloja ovisi od dostupne, elektrokemijski aktivne površine, dok pseudokapacitivnost ovisi o prisustvu funkcionalnih grupa na grafenskoj ravni. Visok sadržaj ovih, najčešće kisikovih, grupa je nepoželjan s aspekta upotrebe u kondenzatorima, obzirom da je za visoku kapacitivnost materijala neophodna visoka elektronska vodljivost, koja je omogućena postojanjem delokaliziranih π -elektrona na reduciranom grafenu. S druge strane, potpunim uklanjanjem kisikovih grupa gubi se mogućnost odigravanja faradejskih procesa, što također negativno utječe na kapacitivnost materijala.

Elektrokemijska redukcija omogućava preciznu kontrolu potencijala i vremena redukcije, čime se postiže dobra kontrola uklanjanja kisikovih funkcionalnih grupa. Na ovaj način je moguće postići pogodan udio kisikovih grupa na grafenskoj ravni, a istovremeno obnoviti vodljivost materijala do vrijednosti koja neće limitirati ukupnu kapacitivnost.

U ovom izlaganju su pokazani neki eksperimentalno opaženi trendovi kapacitivnosti u ovisnosti od potencijala redukcije, kao i elektrolita za grafen oksid pripremljen po modificiranoj Hummersovoj metodi. U svim slučajevima, najveće povećanje kapacitivnosti u odnosu na polazni nereducirani materijal je opaženo pri umjerenim potencijalima redukcije, što je u skladu sa povoljnim utjecajem kisikovih grupa prisutnih u manjem udjelu na kapacitivnost materijala. Također je pokazano da se, promatrajući alkalijske metale, pri promjeni kationa u elektrolitu u nizu $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ potencijal ciklovoltometrijskog redukcionog vala pomiče prema pozitivnijim vrijednostima, dok se u istom nizu smanjuje maksimalno opaženi porast kapacitivnosti.

**IZRADA I KARAKTERIZACIJA SUPERKONDENZATORA
ZASNOVANIH NA GRAFEN/PSEUDOKAPACITIVNIM MATERIJALIMA
PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SUPERCAPACITORS BASED
ON GRAPHENE/PSEUDOCAPACITIVE MATERIALS**

Magdalena Kralj, Denis Sačer, Suzana Sopčić, Davor Antonić, Marijana Kraljić Roković

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska
magdalenakralj13@gmail.com

U novije vrijeme zahtjevi vezani uz gospodarenje energijom postaju sve stroži te do izražaja dolazi potreba za korištenje obnovljivih izvora energije. Stoga sve značajniji postaju i uređaji za pohranu energije među koje spadaju superkondenzatori. Njihova odlika je mogućnosti brze pohrane i isporuke velikih količina energije, a uz to odlikuju se dugim vijekom trajanja [1]. Istraživanja vezana uz superkondenzatore fokusirana su na razvoj novih aktivnih materijala kako bi se dodatno povećala količina uskladištene energije. Jedan od obećavajućih materijala za ovu primjenu je grafen te kompoziti grafena i pseudokapacitivnih materijala. Grafen je pogodan zbog dobre električne provodnosti koja osigurava visoku snagu i velike specifične površine koja osigurava skladištenje velikih količina energije.

Svrha ovog rada bila je hidrotermalna sinteza kompozitnog materijala grafen/SnO₂ pri čemu se polazi od grafenovog oksida (GO) i SnCl₂ kao prekursora. Sam hidrotermalni postupak dovodi do redukcije GO, međutim redukcija je u ovom postupku dodatno potpomognuta redoks reakcijom Sn²⁺/Sn⁴⁺. Naknadnim procesom hidrolize i dehidracije, Sn⁴⁺ se prevodi u SnO₂ koji ostaje zarobljen u strukturi hidrogela. Hidrogel zadržava svojstva karakteristična za grafen poput izvrsne električne provodnosti te velike specifične površine, a uz to odlikuju se kompaktnom 3D strukturom i velikim stupnjem elastičnosti što spada u dodatne prednosti pogodne za primjenu ovog materijala u superkondenzatorima.

Strukturna i morfološka svojstva materijala dobivenog u ovom radu određena su korištenjem pretražne elektronske mikroskopije (SEM), termogravimetrijskom analizom (TGA), Raman spektroskopijom i infracrvenom spektroskopijom potpomognutom Fourierovom transformacijom (FTIR). Hidrogel je korišten u izradi superkondenzatora koji je karakteriziran metodom cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Praćenjem odziva superkondenzatora tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja izvedeni su zaključci o stabilnosti kompozitnog materijala.

[1] Priprava kompozita metalni oksid/grafen i njegova primjena u superkondenzatorima, M. Kralj, Diplomski rad (2017) 89.

**UTJECAJ KONCENTRACIJE POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI NA UGRADNJU GRAFENOVA OKSIDA U SLOJ POLI(3,4-ETILENDIOKSITIOFENA)
INFLUENCE OF THE SURFACTANT CONCENTRATION ON INCORPORATION OF GRAPHENE OXIDE INTO POLY(3,4 - ETHYLENEDIOXYTHIOPHEN) LAYER**

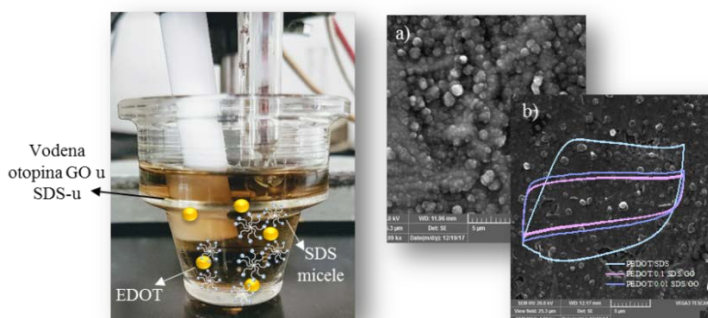
Gabrijela Ljubek¹, Marijana Kraljić Roković²

¹Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

²Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb
gabrijela.ljubek@oblak.rgn.hr

Poli(3,4-etilendiokstiofen) (PEDOT) je vodljivi polimer koji je u smislu vodljivosti, procesabilnosti i stabilnosti postavio visoke standarde za sve druge vodljive polimere. Zbog njegove niske cijene, dobre električne provodnosti i pseudokapacitivnih svojstava moguće ga je koristiti za razne namjene kao što su senzori, vodljivi zasloni, svjetleće diode te kao aktivni materijal u superkondenzatorima. Jedan od načina modifikacije vodljivih polimera s ciljem poboljšanja njihovih pseudokapacitivnih svojstava je priprema kompozitnog materijala vodljivi polimer/grafen. Naime, u dosadašnjim istraživanjima pokazano je da prisustvo grafena u strukturi vodljivog polimera povećava elektronsku vodljivost i njegovu poroznost, čime je olakšana izmjena iona tijekom odvijanja redoks reakcije [1].

U ovom radu provedena je elektrokemijska sinteza PEDOT sloja i kompozitnog sloja PEDOT/grafenov oksid (GO) u vodenoj otopini 0,02 mol dm⁻³ 3,4-etilendiokstiofena u natrijevom dodecilsulfatu (SDS) ili smjesi GO/SDS. Sintaza je provedena uz različite koncentracije SDS, 0,01 mol dm⁻³ ili 0,1 mol dm⁻³. U slučaju sinteze u otopini GO/SDS očekuje se ugradnja GO u strukturu vodljivog polimera čime će se poboljšati njegova pseudokapacitivna svojstva. Elektrokemijska svojstva slojeva priređenih u prisustvu i bez prisustva GO određena su metodama cikličke voltametrije (CV) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Morfološka i strukturna svojstva slojeva ispitana su korištenjem pretražne elektronske mikroskopije i UV/Vis spektroskopije.



Elektrokemijska sinteza PEDOT/GO kompozita

SEM snimke i CV krivulje a) PEDOT sloja i b) kompozitnog sloja PEDOT/GO

[1] A. Österholm, T. Lindfors, J. Kauppila, P. Damlin, C. Kvarnström, *Electrochim. Acta* 83 (2012) 463-470.

**RAZLIČITE METODE PRIPRAVE SAMOORGANIZIRAJUĆIH
MONOSLOJEVA 16-FOSFONOHEKSADEKANOIČNE KISELINE NA POVRŠINI
BRONCE**
**VARIOUS PREPARATION METHODS OF SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS
OF 16-PHOSPHONOHEXADECANOIC ACID ON BRONZE SURFACE**

Dajana-Mikić, Helena Otmačić Ćurković

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Hrvatska
dmikic@fkit.hr

Jedan od izazova današnjice s kojim se susreću kemijski inženjeri je modifikacija površine metala u svrhu zaštite od korozije, a još je veći izazov pronalazak rješenja koja su ekološki i ekonomski prihvatljiva. Ako govorimo o korozijskoj zaštiti brončanih skulptura taj izazov je još i veći s obzirom na posebne zahtjeve konzervatorske i restauratorske struke te zbog nužnosti da ne dođe do uništavanja izvornog izgleda skulpture. Uzimajući sve zahtjeve u obzir, veliki potencijal zaštite od korozije imaju samoorganizirajući monoslojevi dugolančanih organskih kiselina koji se formiraju adsorpcijom kiseline na površinu oksidom prekrivenog metala, pri čemu dolazi do kiselobazne reakcije između metalnog oksida i kiseline koju prati samoorganizacija alkilnih lanaca. Na taj način nastaje vrlo tanki, kompaktni zaštitni film na površini metala koji sprječava penetraciju molekula vode i agresivnih iona na površinu metala.

Cilj ovog rada je ispitati djelotvornost zaštite površine bronce samoorganizirajućim monoslojevima 16-fosfonoheksadekanoične kiseline (COOH-PA) dobivenih različitim metodama pripreme. Formiranje monoslojeva se najčešće provodi metodom uranjanja, ali ova metoda relativno dugo traje te se njome troše velike količine radnih otopina. Dobra alternativa metodi uranjanja je metoda prskanja zbog manje potrošnje radnih otopina, ali i zbog jednostavnije primjene u komercijalnoj upotrebi. Ispitivanja zaštitnih svojstava monoslojeva COOH-PA na površini bronce provedena su u simuliranoj kiseloj kiši (0,2 g/L NaNO₃ + 0,2 g/L Na₂SO₄ + 0,2 g/L NaHCO₃, pH 5) elektrokemijskim ispitivanjima: metodom Tafelove ekstrapolacije, linearne polarizacije te elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Osim elektrokemijskih ispitivanja, uzorci su podvrgnuti analizi infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom signala kako bi se dobile kvalitativne i kvantitativne informacije o dobivenom zaštitnom sloju.

**DERIVATI BENZIMIDAZOLA KAO INHIBITORI KOROZIJE
BENZIMIDAZOLE DERIVATIVES AS CORROSION INHIBITORS**

Martina Mumelaš, Helena Otmačić Ćurković, Marijana Hranjec, Maja Cindrić

Zavod za elektrokemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Hrvatska
mumelas994@gmail.com

Morska voda je korozivan medij koji štetno utječe na brojne metalne konstrukcije, koje se primjenjuju u gotovo svim područjima građevinarstva i industrije, a time uzrokuje znatnu gospodarsku štetu i onečišćuju okoliš. Unatoč tome što se često primjenjuju, korozijski otporne legure, poput nehrđajućeg čelika i legura bakra i nikla, koje karakterizira mogućnost samostalnog formiranja zaštitnog sloja oksida na metalnoj površini, poželjno je primijeniti neku vrstu zaštite sa svrhom produljenja vijeka trajanja konstrukcije. U zatvorenim sustavima često se koriste inhibitori korozije, tvari anorganskoga ili organskoga podrijetla koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. Njihova učinkovitost ovisi o vrsti inhibitora (anorganski ili organski), mediju u koji se inhibitor dodaje, temperaturi te koncentraciji. Dulje vrijeme izlaganja, ali i veće koncentracije inhibitora značajno doprinose djelotvornost inhibitora.

Organski se inhibitori vrlo učinkovito adsorbiraju na metalnu površinu ili reagiraju s korozijskim produktima na površini pritom tvoreći zaštitni sloj, uglavnom zbog prisutstva polarnih funkcionalnih skupina u molekularnoj strukturi. Među najučinkovitije spojeve za inhibiciju korozije bakrenih legura ubrajaju se oni koji sadrže heteroatome poput sumpora, dušika, kisika i fosfora. Jedan od glavnih organskih inhibitora korozije korišten za zaštitu bakra i njegovih legura je benzotriazol (BTA)[1], heterociklički spoj s dušikom. Osim benzotriazola ispitivane su i efikasnosti brojnih drugih organskih inhibitora poput brojnih derivata imidazola, triazola, amina, aminokiselina i heterocikličkih derivata s donorskim skupinama [2], [3].

Većina komercijalnih inhibitora, kao i benzotriazol nije ekološki prihvatljiva pa se sve više istražuju inhibitori koji su ekološki prihvatljivi. Cilj ovog rada je ispitati i usporediti djelotvornost zaštite legure Cu-Ni dodatkom različitih derivata benzimidazola (2-amino-5(6)-nitrobenzimidazol, 2-amino-5(6)-cijanobenzimidazol, 2-aminobenzimidazol, 2-amino-5(6)-(2-imidazolinil)- benzimidazol hidroklorid) u različitim koncentracijama u umjetnoj morskoj vodi (3% NaCl). Brzina korozijskih procesa određivana je metodama Tafelove ekstrapolacije koji predstavljaju tehnike ispitivanja s istosmjernom strujom (DC-tehnike). Od tehnika koje koriste izmjeničnu struju (AC-tehnike), provedeno je ispitivanje metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Korištenjem navedenih metoda određeno je koji je ispitivani derivat benzimidazola najdjelotvorniji i pri kojoj koncentraciji dovodi do najvećeg smanjenja brzine korozije.

[1] S. Golfomitsou, J. F. Merkel, *Proceeding of Metal* (2004) 344-345.

[2] M. M. Antonijević, M. B. Petrović, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 1-28.

[3] H. Otmačić Ćurković, E. Stupnisek-Lisac, H. Takenouti, *Corrosion Science* 52 (2010) 398-40.

**ELEKTROKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA HIBRIDNIH AKRILATNIH
PREVLAKA NA ALUMINIJU I NJEGOVIH LEGURAMA
ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF HYBRID ACRYLATE
COATINGS ON ALUMINIUM AND ALUMINIUM ALLOYS**

Damir Hamulić^{1,2}, Peter Rodič¹, Ingrid Milošev¹

¹*Jožef Stefan Institute, Department of Physical and Organic Chemistry, Jamova c. 39,
1000 Ljubljana, Slovenia*

²*Jožef Stefan International Postgraduate School, Jamova c. 39, 1000 Ljubljana,
Slovenia*

Damir.Hamulic@ijs.si

Corrosion is process in nature where a metal degrades with time losing its material's properties or mass due to environmental conditions (moisture, oxygen, chlorides). It is the natural tendency of metals to return to their most thermodynamically stable state (formation of oxides, chlorides or sulphides). Aluminium is, after steel, the second most used metal in the world and Aluminium Alloys such as AA2024 or AA7075 are widely used in automotive and aeronautical industry. Like all metals, aluminium is susceptible to corrosion and in harsh environments it has to be protected using various coatings. One of the possible alternatives for protection of aluminium and other metals are hybrid coatings based on acrylates. The siloxane-poly (methyl methacrylate) (PMMA) coatings have presented the optimal features. In last years, there have been many studies which were focused on the development and improvement of siloxane-PMMA synthesis to obtain more efficient corrosion protection. Most of the studies have been focused on the optimizing the molar ratio of precursors to obtain the improved properties of the coatings [1].

In this study the effect of two hybrid coatings, based on 3-(Trimethoxysilyl) propyl methacrylate (MAPTMS), tetraethyl orthosilicate (TEOS) and different acrylates (methyl methacrylate and ethyl methacrylate) was studied to monitor the efficiency of coatings deposited on aluminium alloy AA7075. Coated samples were tested in 0.1 M NaCl by electrochemical impedance spectroscopy (EIS and potentiodynamic polarization curves). In the latter case the coating current density were below the detection of instrument (10^{-11} A cm⁻²) so this technique was not appropriate. In addition, the samples were exposed for 500 hours in salt spray chamber to accelerate the corrosion process and test the corrosion resistance according to the standard ASTM B117-07A.

EIS results showed that the Bode plots of impedance vs. frequency ($|Z|$ vs. f) for both coatings behave similarly with expanded linear portion with decreasing the frequency. After one day of immersion, large $|Z|$ values were obtained ($\approx 6 \cdot 10^9 \Omega$ at 0.005 Hz). Even after 42 days immersion in 0.1 M NaCl both coatings, with methyl- and ethyl methacrylate have shown only small deviation of impedance value ($\approx 2 \cdot 10^9 \Omega$ at 0.005 Hz) compared with the first day. Therefore, the protective layers act as an excellent barrier for aggressive chloride species. Good results were also obtained by the salt spray test, where the samples coated by both coatings remained virtually intact after 20 days. To investigate the effect of different acrylates on the characteristics of the coating, the samples will be in future exposed for longer time in more harsh environment (3.5 wt % NaCl).

[1] P. Hammer et. al., J. Sol-Gel Sci. Technol. 63 (2012) 266–274.

**ELEKTROKEMIJSKA DETEKCIJA ANTIOKSIDANSA NA MODIFICIRANOJ
ELEKTRODI OD GRAFITNE PASTE TiO₂ NANOČESTICAMA
SENSING ANTIOXIDANTS ON TiO₂ MODIFIED CARBON PASTE
ELECTRODE**

Ivana Zrinski, Ema Antonia Gospić, Tena Gvozdanović

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Hrvatska
izrinski@fkit.hr

U ovom radu istražen je utjecaj modifikacije elektrode od grafitne paste nanočesticama titan dioksida u svrhu poboljšanja osjetljivosti i selektivnosti elektrode. Cilj je u konačnosti bio konstruirati elektrokemijski mikrosenzor jeftine cijene, dobre kvalitete i pojačane osjetljivosti, koji bi se mogao upotrijebiti i u realnim sustavima poput hrane i pića. Grafitna pasta modificirana je s 15 odnosno 30% nanočestica TiO₂, ali s obzirom da u preliminarnim istraživanjima povećanje udjela nanočestica nije dovelo do poboljšanja signala, daljnja istraživanja nastavljena su na elektrodi s 15% TiO₂. Odziv modificiranih elektroda od grafitne paste ispitan je cikličkom voltametrijom u otopinama šest antioksidansa: askorbinske, mokraćne, galne, kumarinske, kavene i klorogenske kiseline. Elektroda je također osvjetljena UV lampom da bi se ispitaio utjecaj fotokatalitičkog efekta nanočestica titan dioksida na njen odziv. Dobiveni rezultati uspoređeni su sa odzivom elektrode od čiste grafitne paste i pokazuju da se dodatkom nanočestica TiO₂, već na sobnom osvjetljenju, a posebice pod UV lampom, oksidacijska struja povećava, a strujni vrhovi pomiču se prema nižim potencijalima. Na temelju dobivenih rezultata dan je prijedlog tehničkog rješenja za izradu elektrokemijske platforme za određivanje antioksidativnog kapaciteta realnih uzoraka.

**MODIFIKACIJA SASTAVA ELEKTROLITA KAO METODA KONTROLE
MORFOLOGIJE TITANATNIH FILMOVA
ELECTROLYTE COMPOSITION AS A METHOD TO CONTROL
MORPHOLOGY OF ANODIZED TITANIA THIN FILMS**

Ivana Panžić¹, Vilko Mandić², Marijana Kraljić Roković², Krunoslav Juraić¹, Andreja Gajović¹

¹*Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10 000 Zagreb, Croatia*

²*Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19,
10 000 Zagreb
ipanzic@irb.hr*

In order to enable new utilisation of already widely applied titania materials in photovoltaic and photocatalytic areas, TiO₂ with various levels of nanostructured organisation have been prepared. Used cost-efficient synthesis method enhances the chemical stability and nontoxicity of amorphous titania thin-films.

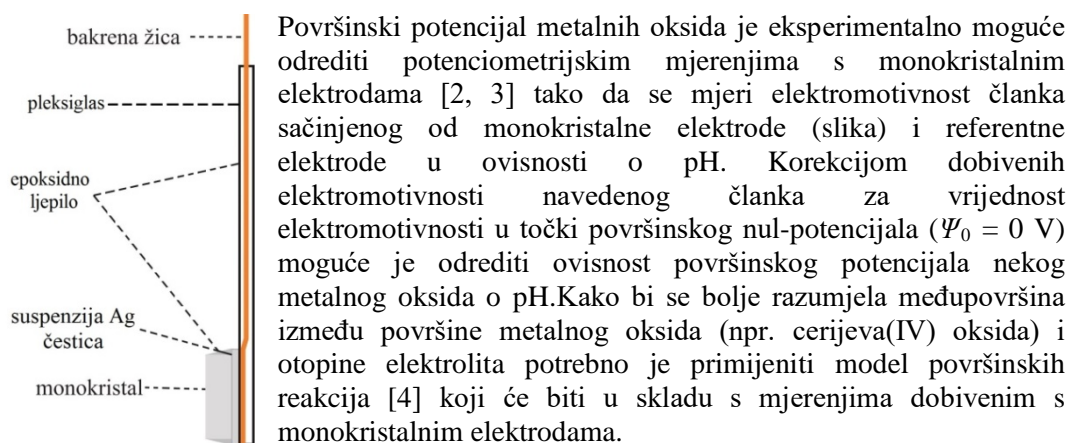
Nanostructured titania thin-films were prepared using electrochemical anodization cell with Ti working electrode and Pt counter electrode, under 60 V voltage for 3 h in fluoride-based electrolytes of different compositions. The composition varied from 2 wt.% to 24 wt.% of water, with constant 0.3 wt.% ammonium fluoride and remaining ethylene glycol. The electrolytes were electrochemically characterized using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV), while Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) was performed before and after anodization to observe chemical changes. The prepared titania thin-films were structurally characterized by Raman spectroscopy (RS) and microstructurally by scanning electron microscopy (SEM) with the aim to correlate to different water contents in the electrolytes. It was shown that water content is responsible for significant differences in horizontal and vertical morphologies of the obtained thin films. Water contents of about 11% enabled perfectly ordered nanotubes on large scale, suitable for photovoltaic applications while below and above that the thin titania films exhibit morphology suitable for photocatalytic applications.

**OD MONOKRISTALNIH ELEKTRODA DO MODELÂ POVRŠINSKIH
REAKCIJA
FROM SINGLE-CRYSTAL ELECTRODES TO SURFACE COMPLEXATION
MODELS**

Tin Klačić, Danijel Namjesnik, Anja Sadžak, Davor Kovačević, Tajana Preočanin

Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište
u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb
tklacic@chem.pmf.hr

Pri kontaktu kristaličnog metalnog oksida, primjerice monokristala cerijeva(IV) oksida, s vodenom otopinom elektrolita dolazi do preraspodjele iona uz njegovu površinu, nastajanja nabijenih površinskih skupina i u konačnici formiranja električnog međupovršinskog sloja [1]. Izloži li se površina monokristala metalnog oksida vodenoj otopini elektrolita na toj se površini može definirati 0-ploha koju čine nabijene površinske skupine nastale interakcijama s potencijal-odredbenim ionima. U slučaju metalnih oksida potencijal-odredbeni ioni su H^+ i OH^- ioni. Tako definiranu 0-plohu određuje površinski potencijal (Ψ_0) koji između ostalog ovisi o sastavu otopine elektrolita.



Takav model površinskih reakcija povezuje površinski potencijal metalnog oksida s ravnotežnim stanjem u električnom međupovršinskom sloju na temelju pretpostavljenih kemijskih reakcija koje se događaju na površini metalnog oksida. Monokristalne elektrode stoga omogućuju istraživanja vezana kako uz adsorpciju iona na površine različitih metalnih oksida, tako i uz adsorpciju različitih makromolekula poput polielektrolita [5].

- [1] N. Kallay, T. Preočanin, D. Kovačević, J. Lützenkirchen, E. Chibowski, *Croat. Chem. Acta* 83 (2010) 357–370.
 [2] N. Kallay, T. Preočanin, T. Ivšić, *J. Colloid Interface Sci.* 309 (2007) 21–27.
 [3] T. Preočanin, N. Kallay, *Adsorption* 19 (2013) 259–267.
 [4] D. Namjesnik, S. Mutka, D. Iveković, A. Gajović, M. Willinger, T. Preočanin, *Adsorption* 22 (2016) 825–837.
 [5] A. Sadžak, Karakterizacija međupovršina metalni oksid/vodena otopina polielektrolita, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018.

**OBJAŠNENJE PRIVLAČNIH BOČNIH INTERAKCIJA IZMEĐU KISIKOVIH
AD-ATOMA NA POVRŠINI ALUMINIJA**
**EXPLANATION OF ATTRACTIVE LATERAL INTERACTIONS BETWEEN
OXYGEN ADATOMS ON ALUMINUM SURFACES**

Matic Poberžnik, Anton Kokalj

*Department of Physical and Organic Chemistry, Jožef Stefan Institute, 1000 Ljubljana,
Slovenia*

matic.poberznik@ijs.si

When electronegative atoms adsorb on a electropositive metal surface, charge transfer occurs and the adatoms become negatively charged. Because of this charge accumulation, repulsive lateral interactions are expected between them. According to the classical method of images the lateral repulsion between negatively charged adatoms can be treated as a dipole-dipole interaction that scales as $\Theta^{3/2}$, where Θ is the surface coverage of adatoms. Such dependence is typical for chemisorbed atomic oxygen on transition metal surfaces. However, in the case of O on Al(111) and Al(100) surfaces the opposite occurs and the binding energy magnitude increases with increasing coverage. Based on the insight provided by DFT calculations, we found that the attractive interactions are a consequence of a simple electrostatic stabilization. Namely, at full monolayer coverage the O adatoms are located close to the surface and together with positively charged surface Al atoms form an electrostatically stable interlaced layer of anions and cations. We conclude that the attractive interactions between negatively charged O adatoms at high-coverage stem from an interplay between Coulombic interactions and geometric effects, which depend on the height of adatoms, i.e., there exists a critical adatom height below which the lateral interactions are attractive and above which they are repulsive. We propose that this picture is generally applicable for electronegative adatoms on metal surfaces provided that (i) the adsorption bonding is sufficiently ionic and (ii) the adatoms are sufficiently small to come close enough to the surface.

**DFT STUDIJA JEDNOSTAVNIH MOLEKULA AZOLA NA
Cu₂O MODELU OKSIDIRANE POVRŠINE BAKRA
DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY OF PLAIN AZOLE MOLECULES
ON Cu₂O MODEL OF OXIDIZED COPPER SURFACE**

Dunja Gustinčič, Anton Kokalj*

Dept. of Physical and Organic chemistry, Jožef Stefan Institute, 1000 Ljubljana, Slovenia

* tone.kokalj@ijs.si

Azoles and their derivatives are among efficient organic corrosion inhibitors for copper [1, 2]. In order to explain the adsorption of azoles on oxidized copper surfaces, we have studied by means of density functional theory (DFT) molecular modeling the interaction three plain azole molecules as models of azole corrosion inhibitors — imidazole, triazole, tetrazole — on various sites of several Cu₂O(111)- and Cu₂O(110)-type surfaces, including Cu and O vacancies. We find that molecules bind much stronger to unsaturated Cu sites (CUS) compared to saturated ones (CSA). We considered the feasibility of dissociative adsorption that results from the cleavage of the N1–H bond upon adsorption. Dissociated molecules bind considerably stronger to the surface compared to the intact (or non-dissociative) molecules, although even the latter can bind rather strongly to specific unsaturated Cu sites. It was found that dissociative adsorption is favorable only for triazole and tetrazole, but only at oxygen vacancy sites named as Cu^{Ovac} (see the case of triazole in Figure 1). This observation may suggest that for imidazole only the neutral form but for triazole and tetrazole also their deprotonated forms are the active species for inhibiting corrosion under near neutral pH conditions, where Cu surfaces are expected to be oxidized [3]. We further constructed two-dimensional phase diagrams for all three azole molecules. Although dissociated molecules bind to surfaces more strongly, none of the considered structures that involve dissociated molecules appear on the phase-diagrams. Results show that molecules display a strong tendency to preferentially adsorb at reactive CUS sites and stabilize them. This tentatively suggests that corrosion inhibition of plain azoles capability may stem, at least in part, from their ability to passivate reactive surface sites.

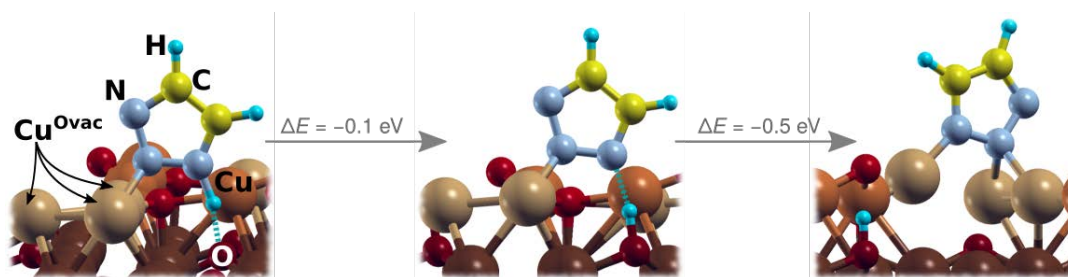


Figure 1: Dissociation of triazole by H transfer to the nearby surface O ion at Cu^{Ovac} site.

- [1] Y. Kuznetsov, L. Kazansky, Russ. Chem. Rev. 77 (2008) 219–232.
 [2] M. M. Antonijević, M. B. Petrović, Int. J. Electrochem. Sci. 3 (2008) 1–28.
 [3] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (2nd ed.), NACE, Cebelcor: Houston, Texas, 1974.

**KARAKTERIZACIJA KLOOROGENSKIH KISELINA PRIMJENOM NEKIH
ELEKTROKEMIJSKIH METODA
CHARACTERIZATION OF CHLOROGENIC ACIDS INVESTIGATED BY SOME
ELECTROCHEMICAL METHODS**

Ivana Tomac, Marijan Šeruga, Lidija Jakobek

*Zavod za primenjenu kemiju i ekologiju, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek,
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska
itomac@ptfos.hr*

Klorogenske kiseline (CGAs) su grupa polifenolnih spojeva širom rasprostranjenih u različitim biljnim materijalima. CGAs predstavljaju različite estere nastale kemijskom reakcijom između (-)-kina kiseline i određenih *trans*-cimetnih kiselina, najčešće kava, ferulična i *p*-kumarinska kiselina. U ovom radu ispitana su elektrokemijska svojstva 5-*O*-kafeoilkina kiseline (5-CQA), kao najzastupljenije CGAs u kavi, primjenom pravokutnovalne (SWV) i diferencijalne pulsne volumetrije (DPV) te protočne kronopotencijometrije (FTC). Elektrokemijska svojstva 5-CQA uspoređena su s elektrokemijskim svojstvima kava kiseline jer je glavna strukturalna jedinica 5-CQA. Ovo istraživanje pokazalo je da elektrokemijska svojstva 5-CQA uvelike ovise o kemijskoj strukturi posebno na elektron donorski utjecaj –OH i –CH=CH- grupa i elektron akceptorski utjecaj –COOR esterske skupine kemijske strukture 5-CQA. SWV i DPV mjerenja pokazala su da elektrokemijska oksidacija i redukcija na elektrodi od staklastog ugljika (GCE) je reverzibilna, pH ovisna i da je prisutan dvoelektronski-dvoprotonski proces. Struja anodnog pika 5-CQA pokazala je linearnost u području koncentracija od 5 do 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ za SWV i DPV dok za FTC od 5 do 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Granica detekcije iznosila je $7,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ za SWV, $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ za DPV i $5,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ za FTC. Sve tri primijenjene elektrokemijske metode su pokazale da elektrokemijska svojstva kave ovise o elektrokemijskim svojstvima ispitane 5-CQA te su se pokazale kao osjetljive i selektivne metode za određivanje sadržaja klorogenskih kiselina u različitim uzorcima kava. FTC je po prvi puta primijenjena za elektrokemijsku karakterizaciju klorogenskih kiselina i određivanje sadržaja CGAs u realnim uzorcima hrane.

[1] I. Tomac, M. Šeruga, E. Beinrohr, *Food Anal. Methods* 10 (2017) 3924-3933.

[2] I. Tomac, M. Šeruga, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 2854-2876.

[3] M. Šeruga, I. Tomac, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 6134-6154.

**ELEKTROKEMIJSKO ODREĐIVANJE UKUPNIH POLIFENOLA I NJIHOVOG
ANTIOKSIDATIVNOG DJELOVANJA U UZORCIMA SMILJA, GOSPINE
TRAVE, STOLISNIKA I KAMILICE
ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF TOTAL POLYPHENOLIC
CONTENT AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF PLANTS IMMORTELLE, ST.
JOHN'S WORT, YARROW AND CHAMOMILE**

Lara Čižmek¹, Ewelina Skowron², Polonca Trebše³

¹*Ruđer Bošković Institute, Zagreb, Croatia*

²*Faculty of Chemistry, University of Lodz, Lodz, Poland*

³*Faculty of Health Sciences, University of Ljubljana, Ljubljana, Slovenia*

lcizmek@irb.hr

Polyphenols are versatile molecules that are characterized by many positive effects that help offset chronic diseases, such as cardiovascular diseases and cancer. Also, they are known for their antioxidant activity so many people consume large amounts of teas and other pharmaceutical supplements that are rich in polyphenols. Although a lot of research is done regarding polyphenols, in recent years some plants are becoming more popular because of their potential positive effects on human health [1, 2].

In this research, we wanted to give insight into the electrochemical properties of plants Immortelle, St. John's wort, common Yarrow and Chamomile. Not a lot of research was done on these plants, but it is known that they are rich in polyphenolic compounds.

Total polyphenols were extracted using supercritical CO₂ and residues in form of an oil were obtained. Samples were diluted in ethanol and electrochemical measurement was performed using the voltammetry of immobilized microfilm on glassy carbon electrode (GCE). Additionally, Folin-Ciocalteu method and HPLC analysis were performed. Standards that were used in this research were gallic and caffeic acid. For all samples, different voltammograms were obtained, i.e. neto peak signals were at different potentials. Also, best results for all tested samples were obtained at the lowest frequency of 10 Hz which suggests that oxidation reaction of all polyphenols in tested samples is a slow process. Other optimal experimental conditions were: pH 2.5, pulse amplitude of 50 mV and step potential of 2 mV. Immortelle showed the most complexed oxidation mechanism because three oxidation peaks were obtained at potentials $E_{p,1} = 0.491$ V, $E_{p,2} = 0.674$ V and $E_{p,3} = 0.927$ V. Responses for St. John's wort and Yarrow were very similar and oxidation signals were obtained at $E = 0.720$ V and $E = 0.795$ V, respectively. Electrochemical oxidation of Chamomile showed only one broad peak at $E = 1.07$ V.

Electrochemical measurements provided information about oxidation mechanism of dominant phenolic compounds in samples, but also about their antioxidant properties. Additional experiments are needed to determine specific compounds in these samples.

[1] D. Del Rio, L. G. Costa, M. E. J. Lean, A. Crozier, *Nutr. Metab. Cardiovasc. Dis.* 20 (2010) 1-6.

[2] G. Chiva-Blancha, F. Visioli, *J. Berry Res.* 2 (2012) 63–71.

**ELEKTROKEMIJSKO ODREĐIVANJE RAZINE METALOTIONEINA
METODOM PO BRDIČKI U BIOTI IZ RIJEKE KRKE
ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF METALLOTHIONEIN LEVELS
BY BRDIČKA METHOD IN BIOTA FROM THE KRKA RIVER**

Tatjana Mijošek, Vlatka Filipović Marijić, Zrinka Dragun, Dušica Ivanković, Nesrete Krasnići, Marijana Erk

Laboratorij za biološke učinke metala, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska
tmijosek@irb.hr

Zahvaljujući sedrenim barijerama te brojnim slapištima i jezerima, veći dio toka rijeke Krke proglašen je nacionalnim parkom 1985. godine. Uzvodno od sjeverne granice parka tehnološke otpadne vode tvornice vijaka i komunalne otpadne vode grada Knina ugrožavaju ekološko stanje rijeke Krke te je cilj istraživanja procijeniti utjecaj na biotu praćenjem koncentracija metalotioneina (MT), biomarkera izloženosti metalima te citosolskih metala u rakušcima (*Gammarus fossarum* Koch, 1836.) i probavilu potočne pastrve (*Salmo trutta* Linnaeus, 1758.) tijekom dvije sezone (listopad i travanj) na izvoru rijeke Krke (referentna postaja) i nizvodno od Knina (postaja pod utjecajem otpadnih voda).

MT su niskomolekulski citosolski proteini s viskim udjelom tiolnih skupina (30 %) čija je uloga održavanje homeostaze esencijalnih i detoksifikacija toksičnih metala, a porast njihove koncentracije ukazuje na izloženost metalima, osobito Zn, Cu, Cd, Ag koji su glavni MT induceri [1]. Mjerenje MT se provodi diferencijalnom pulsnom voltametrijom, metodom po Brdički, kojom se određuju proteini s tiolnim skupinama u amonijlačnoj otopini kobaltove (III) soli [2]. Budući da su MT toplinski stabilni proteini, uzorci su prije mjerenja toplinski obrađeni na 85 °C. Na uređaju 797 Computrace (Metrohm) s troelektrodnim sustavom uz točno definirane uvjete mjerenja [3] određen je katalitički val vodika na potencijalu od -1,48 V, čija je visina proporcionalna koncentraciji MT. Kao kalibrant je korišten MT-2 zečje jetre (Enzo) otopljen u 0,25 M NaCl.

Koncentracija MT (mg/g) je u obje sezone viša u rakušaca (2, 4-3, 4), nego u probavilu riba (0, 9-1, 5). Povišene razine MT su izmjerene u obje populacije s onečišćene postaje u odnosu na one s izvora rijeke Krke, statistički značajno u proljeće u rakušaca (2,43 na izvoru i 2,87 kod Knina). Samo u rakušaca postoje i sezonske razlike, sa značajno višim razinama MT u proljeće, nego u jesen. Kao i MT, koncentracije većine citosolskih metala imaju isti trend s višim koncentracijama u organizama s onečišćene postaje, s izuzetkom Cd, Rb, Tl, Cs koji su statistički značajno viši u obje sezone u organizama s izvora rijeke Krke, ali očito ne doprinose pobudnoj sintezi MT.

[1] D. R. Livingstone, J. Chem. Technol. Biotechnol. 57 (1993) 195-211.

[2] R. Brdička, Coll. Czech. Chem. Commun. 5 (1933) 112-128.

[3] B. Raspor, M. Paić i M. Erk, Talanta. 55 (2001) 109-115.

**ELEKTROKEMIJSKA DETEKCIJA AMINOŠEĆERA I PROTEINA U
MORSKOJ VODI
ELEKTROCHEMICAL DETECTION OF AMINOSUGAR AND PROTEIN IN
SEAWATER**

Lora Pereža, Slađana Strmečki Kos*

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

**strmecki@irb.hr*

Proteini i polisaharidi su glavni biopolimeri u moru koji sadrže dušik i time sudjeluju u njegovom kruženju [1]. U ovom radu po prvi puta prikazujemo mogućnost i detalje elektrokemijske detekcije modelnih aminopolisaharida kitozana (sadrži amino skupine) i proteina albumina (*engl. bovine serum albumin*, BSA) u morskoj vodi. Mjerenja su izvedena pomoću μ AUTOLAB potencioštata na visećoj živinoj kapi kao radnoj elektrodi koristeći kronopotenciometrijsku metodu (*engl. chronopotentiometric stripping*, CPS). Kitozan nije detektiran *in situ* u morskoj vodi, pa smo koristili *ex situ* tehniku adsorptivnog prijenosa [2] iz morske vode u pufere pH raspona od 5,0 do 8,0, gdje je acetatni pufer bio pH 5,2, a fosfatni pufer pH 6,0, 7,0 i 8,0. Suprotno kitozanu, protein BSA detektiran je *in situ* u morskoj vodi, kao i nakon prijenosa u korištene pufere. Visina pika kitozana i BSA povećala se smanjenjem pH fosfatnog pufera (8,0 - 6,0, kod 0,05 M) te povećanjem koncentracije tog pufera (0,01 - 0,10 M, kod pH 7), što je upućivalo na katalitički elektrodni proces redukcije vodikovih iona na amino skupinama kitozana [3], odnosno na određenim aminokiselinama (Lys, Arg, His, Cys) u BSA [4]. Primjenom adsorptivnog prijenosa mjerena je i ovisnost položaja (E_p) i visine ($(dE/dt)^{-1}$) pika kitozana i BSA o CPS parametrima (potencijalu, E_a i vremenu, t_a akumulacije, pobudnoj struji, I_{str}), te su definirani optimalni uvjeti za njihovu detekciju: prijenos u 0,05 M fosfatni pufer pH 7,00, E_a -0,1 V, t_a 60 s, te I_{str} -20 μ A za kitozan, a I_{str} -40 μ A za BSA. Pri tim je uvjetima istražen utjecaj BSA na *ex situ* detekciju kitozana ako se oboje nalaze u morskoj vodi. Povećanjem koncentracije BSA dolazi do povećanja visine pika kitozana, vjerojatno zato jer oba biopolimera sadrže katalitičke skupine koje zajednički sudjeluju u reakciji. Ovi rezultati su dio istraživanja kojem je cilj selektivna detekcija aminopolisaharida u morskoj vodi.

[1] M. McCarthy, T. Pratum, J. Hedges, R. Benner, *Nature* 390 (1997) 150-154.

[2] S. Strmečki, M. Plavšić, *Electrochem. Commun.* 18 (2012) 100-103.

[3] E. Paleček, *Electrochim. Acta* 187 (2016) 375-380.

[4] E. Paleček, M. Bartošik, V. Ostatna, M. Trefulka, *Chem. Rec.* 12 (2012) 27-45.

**POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI U SJEVERNOM JADRANU: DUGOROČNA
ISTRAŽIVANJA**
**SURFACE ACTIVE SUBSTANCES IN THE NORTHERN ADRIATIC: LONG-
TERM INVESTIGATIONS**

Jelena Dautović¹, Vjeročka Vojvodić¹, Nataša Tepić², Božena Ćosović¹, Irena Ciglencečki¹

¹ *Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Bijenička 54, Zagreb*

² *Koios consulting Ltd., Kemp House, 152 City Road, London, United Kingdom*

jdautov@irb.hr

Organska tvar u moru kompleksna je smjesa spojeva čija je značajna frakcija površinski aktivna i kao reaktivna komponenta koncentrira se na prirodnim granicama faza gdje ima važnu ulogu u mnogobrojnim biogeokemijskim procesima.

Za određivanje i karakterizaciju te frakcije organske tvari primjenjuje se voltometrija izmjeničnom strujom, temeljena na mjerenju adsorpcijskih efekata površinski aktivnih tvari (PAT) na površini viseće Hg kapi kao radne elektrode u uzorku morske vode i u 0,55 M NaCl kao elektrolitu uz odabrane uvjete potencijala adsorpcije (-0,6 V vs. Ag/AgCl elektrodi) i vrijeme adsorpcije (15-120s) uz miješanje [1]. Sniženje kapacitetne struje približno je proporcionalno koncentraciji otopljenih i dispergiranih PAT, koji se izražavaju u ekvivalentima odabrane modelne tvari, Triton-X-100.

Dodatna karakterizacija organske tvari vršena je ispitivanjem otopljenog organskog ugljika (DOC) metodom visokotemperaturne katalitičke oksidacije (HTCO) [2].

Ispitivanjem normalizirane površinske aktivnosti $NPA = PAT(eq.Triton-X-100)/DOC$ te usporedbom s modelnim PAT karakterističnim za prirodno prisutne organske tvari u moru [1] omogućeno je bolje razumijevanje prirode dominantnih adsorbiranih organskih tvari u moru.

Područje istraživanja produktivni je, poluzatvoreni i plitki bazen sjevernog Jadrana koji je pod značajnim utjecajem donosa slatke vode rijeke Po, advekcije oligotrofnih voda iz srednjeg Jadrana, varijabilne i kompleksne cirkulacije, odnosno procesima koji su podložni aktualnim globalnim promjenama [2].

Dugoročna istraživanja od 1989. godine pokazuju da je sjeverni Jadran vrlo dinamičan sustav kako na sezonskoj tako i na međugodišnjoj skali. Analizom NPA vrijednosti ističu se dva različita razdoblja: do 2006. i nakon 2006. god. koji ukazuju na promjenu reaktivnosti, odnosno adsorbabilnosti prisutne organske tvari na hidrofobnoj površini Hg kapi. Uočene promjene najvjerojatnije su povezane s promjenama biocenoze u sjevernom Jadrano [3]. Kao primjer prikazani su podaci iz 2008. kad je detektiran neuobičajeno visoki NPA tijekom zime i proljeća. Detaljna analiza sadržaja i tipa organske tvari u toj godini dovedena je u vezu sa sezonskim promjenama fitoplanktonskih vrsta koje izlučuju različiti tip površinski aktivnog organskog materijala.

Zahvaljujem se HrZZ SPHERE 1205 projektu za financiranje istraživanja tijekom perioda 2014-2018.

[1] B. Ćosović, V. Vojvodić, *Electroanalyses* 10 (1998) 429-434.

[2] J. Dautović, V. Vojvodić, N. Tepić, B. Ćosović, I. Ciglencečki, *Science of the Total Environment* 587-588 (2017) 185-195.

[3] J. Godrijan, doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2015.

**ODREĐIVANJE KOMPLEKSA KOBALTA S KATEHOLOM VOLTAMETRIJOM
KATODNOG OTAPANJA
DETERMINATION OF COBALT-CATECHOL COMPLEX BY CATHODIC
STRIPPING VOLTAMMETRY**

Anđela Bačinić, Marina Mlakar

*Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Laboratorij za fizičku kemiju
tragova, Bijenička 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska*
abacinic@irb.hr

Kobalt (Co) je važan mikronutrijent u moru za rast fitoplanktona kokolitoforida i dijatomeja, te cijanobakterija [1]. Biogeokemija Co u morskoj vodi je zbog njegove niske koncentracije (prosječne vrijednosti koncentracije u morskoj vodi iznose između 0,01 i 0,2 nM) relativno slabo istražena. Co u morskoj vodi stvara komplekse s organskim i anorganskim ligandima. Poznata su istraživanja kompleksiranja Co s različitim organskim ligandima kao npr. dimetilglioksim (butan-2,3-dion dioksim, DMG) i nioksim (cikloheksan-1,2-dion dioksim), provedena u svrhu određivanja nanomolarnih prirodnih koncentracija Co u morskoj vodi elektrokemijskim metodama [2].

U ovom radu kao kompleksirajući ligand korišten je katehol. Katehol (o-dihidroksibenzen) je organska molekula prisutna u humusnim materijalima i sideroforima, poznatim prirodnim organskim ligandima u morskoj vodi. Kompleksiranje metala u tragovima s organskim ligandima moguće je pratiti različitim elektrokemijskim tehnikama, a jedna od njih je voltimetrija katodnog otapanja, koju smo i mi koristili za istraživanje kompleksa Co i katehola u modelnoj otopini 0,55 M natrijevog klorida na radnoj elektrodi viseća živina kap.

U uvodnom dijelu bit će prikazana raspodjela iona Co(II) u morskoj vodi u ovisnosti o pH, a zatim rezultati kompleksiranja Co s kateholom korištenjem voltimetrije katodnog otapanja u ovisnosti o sljedećim eksperimentalne uvjetima: prisustvo pufera, pH, koncentracije kobalta i katehola, te ovisnost o eksperimentalnim uvjetima različitih elektrokemijskih tehnika (vrijeme i potencijal akumulacije, frekvencija i amplituda signala, brzine promjene potencijala). Uz navedeno, bit će opisana planirana istraživanja vezana uz kompleksiranje kobalta s drugim modelnim organskim ligandima prisutnim u morskoj vodi.

[1] M. J. Ellwood, C. M. G. van den Berg, *Marine Chemistry* 75 (2001) 33–47.

[2] M. Vega, C.M.G. van den Berg, *Anal. Chem.* 69 (1997) 874-881.

**TEORETSKA I EKSPERIMENTALNA RAZRADA METODOLOGIJE
"MULTI-DETECTION WINDOW" ZA SPECIJACIJU METALA U TRAGOVIMA
U ESTUARIJSKOM SUSTAVU
SEGMENTED MULTI-DETECTION WINDOW APPROACH FOR ORGANIC
SPECIATION OF TRACE METALS – A MODEL AND EXPERIMENTAL STUDY
IN ESTUARINE SYSTEM**

S. Marcinek¹, C. Garnier², J. Pađan¹, I. Pižeta¹, D. Omanović¹. *

¹*Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Bijenička 54,
10002 Zagreb, Hrvatska*

²*Sveučilište u Toulonu, Laboratorij MIO, 83957 La Garde, Francuska*

**omanovic@irb.hr*

U nedostatku strukturne karakterizacije organskih liganada, uvjetne konstante stabilnosti mogu pružiti jedini način razlikovanja različitih metal–ligand kompleksa u prirodnim vodama. Prilikom njihovog određivanja primarno se koristi elektrokemijska metoda, voltometrija katodnog otapanja s adsorptivnom akumulacijom (CLE–AdCSV). Metoda se temelji na raspodjeli metala između prirodnih organskih liganada prisutnih u uzorku i dodanog kompetitivnog liganda (AL) koji s metalom stvara elektroaktivni kompleks poznate konstante stabilnosti. Parametri kompleksiranja dobiveni iz titracijskih krivulja su ukupna koncentracija pojedinih razreda liganada, $[L_i]_T$ i pripadajuće uvjetne konstante stabilnosti kompleksa s određenim metalom, $(K_{ML_i,M})$. Ranija istraživanja pokazala su da dobiveni parametri djelomično ovise o koncentraciji AL te je za dobivanje pouzdanijih rezultata preporučeno provođenje više pojedinačnih titracija kod različitih koncentracija AL (*MultiDetection Window* – MDW) te njihova obrada kao jedinstven set podataka [1]. Nedostaci ovog pristupa zbog kojih se rijetko koristi su duže vrijeme potrebno za provođenje većeg broja titracija kao i veći volumen samog uzorka. Kako bi se uklonili navedeni nedostaci predložene su i testirane revidirane metode nazvane "*Segmented MultiDetection Window*" (SMDW) i "*Continuos MultiDetection Window*" (CMDW). SMDW metoda se temelji na tome da se jedna titracija radi kod više različitih dodataka AL, dok se kod CMDW metode uz svaki dodatak metala, mijenja koncentracija kompetitivnog liganda. Programaska podrška za simulaciju i obradu ovih titracijskih krivulja je napravljena u okviru već postojećeg programa ProMCC [2]. Provedena je simulacija obje metode u prisutstvu jednog i dva razreda liganada te kod rastućih i padajućih koncentracija AL. Metode su eksperimentalno potvrđene na primjeru određivanja specijacije bakra (Cu) u vertikalnom gradijentu saliniteta u estuariju rijeke Krke. Obje metode su pokazale usporedive rezultate, pokazujući da je novo predložena metodologija vrlo robusna te da se može uspješno koristiti za ovaj tip mjerenja, uz manju potrošnju uzorka i kraće ukupno vrijeme analize.

[1] I. Pižeta, S. G. Sander, R. J. Hudson, D. Omanović et al., *Mar. Chem.* 173 (2015) 3–24.

[2] D. Omanović, C. Garnier, I. Pižeta, *Mar. Chem.* 173 (2015) 25–39.

**VOLTAMETRIJSKO ODREĐIVANJE ULTRA-TRAGOVA PLATINE U
ESTUARIJU RIJEKE KRKE
DETERMINATION OF SUB-PICO-MOLAR LEVELS OF PLATINUM IN THE
KRKA RIVER ESTUARY**

J. Pađan¹, S. Marcinek¹, A.M. Cindrić¹, N. Layglon², C. Garnier², D. Omanović^{1*}

¹*Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Bijenička 54,
10 000 Zagreb, Hrvatska*

²*Sveučilište u Toulonu, Laboratorij MIO, 83957 La Garde, Francuska*

**omanovic@irb.hr*

Ciklus platine (Pt) na Zemljinoj površini uvelike ovisi o antropogenim aktivnostima (80% ukupne mobilnosti platine) gdje 45% otpada na upotrebu u automobilskim katalitičkim konverterima. Platina se nalazi na listi potencijalno eko-toksičnih elemenata jer je njena raspodjela koncentracija, ponašanje i uloga u vodenom okolišu nedovoljno istražena [1]. Jedan od razloga zbog kojeg su podaci vrlo oskudni je iznimno niska koncentracija platine (na razini pM) u prirodnim vodama. Zbog tako niskih koncentracija potrebno je koristiti analitičke metode iznimno velike osjetljivosti, gdje se najčešće koriste masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) uz prethodno pred-koncentriranje [2] i voltametrijsko određivanje [3]. Voltametrijska metoda određivanja ultra niskih koncentracija Pt se zasniva na mjerenju katalitičkog vala vodika koji nastaje uslijed adsorpcije kompleksa Pt s formazonom (koji se stvara dodatkom formaldehida i hidrazina u otopinu). U uzorak se dodaje sulfatna kiselina (0.6 M) kako bi se poboljšala osjetljivost metode. Na određivanje intenziteta signala Pt, nepovoljno utječe pozadinski signal zbog prisutnosti kompleksa formazona, te se za poboljšanje osjetljivosti koristi derivativna transformacija signala [3]. U našem radu smo dodatnim optimiranjem parametara same voltametrijske tehnike te obradom signala derivativnom tehnikom višeg reda uspjeli u stvarnom uzorku sniziti granicu detekcije (LOD) na 15 fM (15×10^{-15} M). Dobivena LOD vrijednost dvostruko je niža od najniže do sada objavljene u literaturi [3]. Optimirana metoda je korištena za određivanje raspodjele Pt u estuariju rijeke Krke, u uzorcima skupljenim u srpnju i prosincu 2017. Osim horizontalnih profila (salinitet u rasponu <1 do 39), izmjereni su i vertikalni profili Pt u kompozitnim uzorcima, skupljeni tijekom petodnevnog uzorkovanja u Šibenskom zaljevu (postaja Martinska). Izmjerene koncentracije Pt iznimno su niske (<1 pM) i nalaze se na razini najnižih do sada objavljenih u literaturi za estuarijske, ali i oceanske vode. U estuariju rijeke Krke, Pt se nalazi pretežito u otopljenom formi.

[1] A.S. Mashio, H. Obata, T. Gamo, Arch. Environ. Contam. Toxicol. 73 (2017) 240-246.

[2] L. Fischer, G. Smith, S. Hann, K. W. Bruland, Mar. Chem. 199 (2018) 44-52.

[3] A. Cobelo-Garcia, J. Santos-Echeandía, D. E. López-Sánchez, C. Almécija, D. Omanović, Anal. Chem. 86 (2014) 2308–2313.

**ELEKTROKEMIJA KAO ALAT ZA MEHANISTIČKE SUTDIJE: PROCESI
NASTAJANJA NITROAROMATSKIH SPOJEVA U ATMOSFERSKOJ VODENOJ
FAZI**
**ELECTROCHEMISTRY AS A TOOL FOR MECHANISTIC STUDIES:
ATMOSPHERIC AQUEOUS-PHASE FORMATION OF NITROAROMATIC
COMPOUNDS**

Kristijan Vidović, Primož Jovanovič, Ana Kroflič and Irena Grgić

*Department of Analytical Chemistry, National Institute of Chemistry,
1000 Ljubljana, Slovenia*
kristijan.vidovic@ki.si

Secondary organic aerosols (SOA) formed in the atmosphere represent key uncertainties in determining the impact of aerosols on climate, in part due to their complexity and continually changing composition. It has been thought that SOA are formed from gas-phase oxidation followed by absorption of semi-volatile products into pre-existing particles [1].

Recent studies have indicated that chemical processes in the atmospheric aqueous phase can also efficiently contribute to organic compounds aging. One of the most important properties of ambient volatile organic compounds (VOC) driving also the formation of SOA is water solubility. Water-soluble organic species can dissolve in clouds and moist aerosol particles, where they can form low-volatility products [2]. Besides, many short-lived radicals, other non-radical oxidants such as nitrous acid (HNO₂) can also take an important part in atmospheric aqueous-phase transformations. Aromatic compounds, on the other hand, contribute significantly to the budget of atmospheric pollutants.

In our recent study, we have elucidated the reaction mechanism of 3-methylcatechol (3MC) transformation in the presence of HNO₂ under atmospherically relevant aqueous-phase conditions. The dominant pathway consists of two steps; in the first one, 3-methyl-*ortho*-quinone (3M-*o*-Q) is formed by oxidation of 3MC with HNO₂. The formed 3M-*o*-Q behaves as an intermediate and undergoes the conjugated addition reaction with nitrite (NO₂⁻) to form methylnitrocatechols (MNCs). An effective test of the new mechanism and the existence of the intermediate is to generate the intermediate independently and show that it gives the same products ratio regardless of its origin [3].

The present study will demonstrate the controlled-potential electrolysis of a mixture of 3MC and NO₂⁻. According to the half-wave potential of these compounds, the applied potential is not capable of oxidizing NO₂⁻, but it is sufficient to generate the 3M-*o*-Q. The observation that the same product mixture (same product ratio) is formed both, electrochemically (heterogeneous reaction) and in a bulk (homogeneous reaction) is a strong evidence that the 3M-*o*-Q is involved not only in the electrochemical synthesis, but also in aromatic nitration.

[1] J. F. Pankow, *Atmos. Environ.*, 28 (2) (1994) 189-193.

[2] R. Volkamer, F. San Martini, L. T. Molina, D. Salcedo, J. L. Jimenez, & M. J. Molina, *Geophys. Res. Lett.*, 34 (19) (2007)

[3] C. L. J. Perrin, *Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5516.

**ELECTROCHEMICAL EVIDENCE OF MERCAPTO-COMPOUNDS IN WATER
SOLUBLE FRACTION OF FINE MARINE AEROSOLS
ELEKTROKEMIJSKI DOKAZ MERKAPTO SPOJEVA U VODOTOPLJIVOJ
FRAKCIJI FINIH LEBDEĆIH ATMOSFERSKIH ČESTICA MORSKOG
PODRUČJA**

Ana Cvitešić Kušan, Sanja Frka, Irena Ciglenečki

*Division for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54,
10 000 Zagreb, Croatia*
ana.cvitesic.kusan@irb.hr

Environmental cycling of S species biologically produced via various processes involving algae in marine regions as well as S species originating from anthropogenic sources has taken on a great importance due to their involvement in the formation of fine atmospheric aerosols and impact on acid precipitation, human health and global climate effects [1]. While organosulfur (OS) compounds have been proposed as products of secondary organic aerosol formation, a question remains as to the magnitude of their contribution to aerosol organic mass as well as to the understanding of their composition, formation, and transformation in the atmosphere. The strong interaction between S species and mercury (Hg) serves a background for electroanalytical characterization of OS in water soluble fraction of fine marine aerosols (MA) at the Hg electrode. The methodology is based on the tendency of reduced S species (RSS) to deposit HgS layer and on the interaction of some OS species with the Hg electrode resulting in the formation of Hg-S complexes during an accumulation step at the deposition potential around -0.2 V (vs. Ag/AgCl) [2,3]. During the potential scan towards negative values, layers of HgS and Hg-S complexes can be reduced between -0.45 and -0.70 V, with facilitated reduction of Hg-S complexes occurring more positively than HgS reduction [2]. In natural aquatic systems thiols represent a portion of a pool of RSS. Thiols may be produced biologically as a result of sulfate reduction or biodegradation of organic matter. Among thiols, the presence of 3-mercapto propionate (3-MP) in natural waters is mainly discussed by biochemical demethylation of DMSP and by formation through a chemical addition of sulfide to acrylate [4]. In this work 3-mercapto propionic acid (3-MPA) has been chosen as a model OS compound in order to describe the behaviour of OS species on a Hg drop electrode and to quantify the OS present in the fine MA. The natural samples of water soluble fraction of fine MA were studied by voltammetric methods and recorded electrochemical signal was assigned to the presence of mercapto compounds. The obtained peak was further calibrated with 3-MPA model solution and the behaviour of 3-MP at the Hg electrode and its mixture with sulphide in 0.55 M NaCl electrolyte, will be described.

This work was supported by the HrZZ project SPHERE 1205.

- [1] John H. Seinfeld, Spyros N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, J. Wiley & Sons, New York, 2016.
- [2] I. Ciglenečki and B. Čosović, Mar. Chem. 52 (1996) 87-97.
- [3] I. Milanović, D. Krznarić, E. Bura-Nakić and I. Ciglenečki, Environ. Chem. 11 (2) (2014) 167–172.
- [4] D.C. Yoch, Appl. Environ. Microbiol. 68 (2002) 5804–5815.

POSTERSKA PRIOPĆENJA
POSTER PRESENTATIONS

**PONAŠANJE STANICA ALGI POD STRESOM U LABORATORIJSKIM
UVJETIMA: ELEKTROKEMIJSKI PRISTUP
BEHAVIOR OF ALGAL CELLS UNDER STRESS IN LABORATORY
CONDITIONS: ELECTROCHEMICAL APPROACH**

Nives Novosel¹, Nadica Ivošević DeNardis^{2*}

¹*Faculty of Science, University of Zagreb, Rooseveltov trg 6, 10000 Zagreb, Croatia*

²*Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Croatia*

*[*ivošević@irb.hr](mailto:ivošević@irb.hr)*

Marine microalgae play a key role in global primary production, the main biogeochemical cycles and present the base of the food web in the aquatic environment. Algae cell response is a reliable indicator of changes in ecosystems because of its short life cycle responds quickly to changes in the environment. The aim of the study which is part of the graduate Aim is to link the algal cell behavior (in terms of their adhesion at the model interface [1], and physiological activity) to the stressors (salinity, the presence of heavy metal of cadmium) for better understanding of survival strategy and algal cell adaptation in aquatic systems. The selected algal monoculture system is the *Dunaliella tertiolecta* that has only a cell membrane, pronounced motility and tolerates a wide range of salinity. Optical microscopy is used to visualize cellular shape, and to determine cell abundance. The electrochemical method of amperometry at the dropping mercury electrode is used to characterize cell suspensions before and after exposure to stress and therefore results will be presented in terms of concentration, level of polydispersity and adhesion behavior of cells at the wide potential range.

Acknowledgment

This study is supported by the International Visegrad Fund Grant No 21720055 "Algal cell biophysical properties as markers for environmental stress in aquatic systems" N. Ivošević DeNardis (PI).

[1] N. Ivošević DeNardis, J. Pečar Ilić, I. Ružić, G. Pletikapić, *Electrochim. Acta*, 176 (2015) 743-754.

**ELEKTROKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA BIOLOŠKI AKTIVNIH
DERIVATA BENZIMIDAZO[1,2-A]KINOLINA
ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF BIOLOGICALLY ACTIVE
BENZIMIDA[1,2-A]KINOLINES DERIVATIVES**

Dijana Jadreško¹, Ivana Novak Jovanović²

¹*Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10000 Zagreb, Hrvatska*

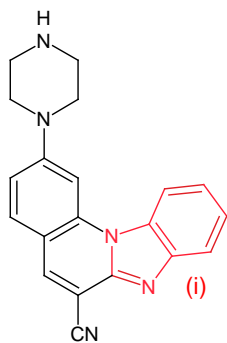
²*Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2,
10000 Zagreb, Hrvatska*

djadresko@irb.hr

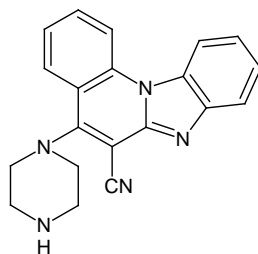
Mnogi biološki aktivni prirodni spojevi te mnogi sintetski medicinski i biokemijski reagensi sadrže benzimidazolnu strukturnu jedinicu (i). Zbog strukturne sličnosti sa nukleotidima, derivati benzimidazola mogu lako međudjelovati sa biološki važnim molekulama kao što su DNA, RNA ili proteinima te utjecati na njihovu funkciju u živim organizmima. Poznavanje redoks svojstava biološki aktivnih molekula važno je zbog razumijevanja njihovog utjecaja na biološke procese.

U ovom radu ispitana su elektrokemijska svojstva tri derivata benzimidazo[1,2- α]kinolina (1-3) koristeći cikličku pravokutno-valnu voltametriju (CSWV) uz staklasti ugljik kao radnu elektrodu, u vodenom elektrolitu (0,1 M NaClO₄) u rasponu pH 1-10. Dobiveni rezultati pokazuju da spojevi (1-3) sadrže dva neovisna redoks aktivna centra tj. CSWV odzivi sastoje se od redukcijskog (na oko -0,2 V) i oksidacijskog (na oko 1 V) pika. Iz ovisnosti vršnih potencijala CSW voltammograma o pH otopine te frekvenciji pobudnog signala predloženi su mehanizmi njihove elektro-oksidacije i redukcije.

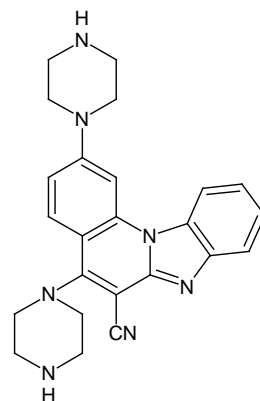
Biološka aktivnost navedenih i sličnih spojeva ispitana su i objavljena u [1, 2].



(1)



(2)



(3)

[1] N. Perin, R. Nhili, M. Cindrić, B. Bertoša, D. Vušak, I. Martin-Kleiner, W. Laine, G. Karminski-Zamola, M. Kralj, M-H David-Cordonnier, M. Hranjec, *Eur. J. Med. Chem.* 122 (2016) 530–545.

[2] N. Perin, I. Martin-Kleiner, R. Nhili, W. Laine, M-H David-Cordonnier, O. Vugrek, G. Karminski-Zamola, M. Kralj, M. Hranjec, *Med. Chem. Commun.*, 4 (2013) 1537-1550.

**ELEKTROKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA CITOSTATIKA IRINOTEKANA
ELECTROCHEMICAL CHARACTERISATION OF ANTICANCER DRUG
IRINOTECAN**

Ivana Novak Jovanović¹ & Šebojka Komorsky-Lovrić

¹*Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2,
10000 Zagreb, Hrvatska
inovak@imi.hr*

Irinotekan (IRI) je jedan od najčešće primjenjivanih citostatika za liječenje uznapredovalog karcinoma debelog crijeva. Radi se o predlijeku koji djelovanjem enzima karboksilesteraze prelazi u aktivni metabolit SN-38. Mehanizam djelovanja SN-38 zasniva se na inhibiciji DNA topoizomerase I što ima za posljedicu inhibiciju replikacije i transkripcije DNA i konačno staničnu smrt. Poznavanje redoks mehanizma irinotekana doprinijelo bi boljem razumijevanju mehanizama djelovanja ovoga spoja, s obzirom da redoks procesi koji se odvijaju unutar biološke stanice mogu imati utjecaja na njegovu biološku aktivnost.

U ispitivanju elektroredukcije irinotekana korištena je pravokutnovalna voltometrija uz statičnu živinu kap kao radnu i Ag/AgCl (3 mol/L KCl) kao referentnu elektrodu. Elektrokemijska redukcija irinotekana u vodenom elektrolitu (0,5 mol/L KNO₃) je kvazireverzibilni proces u kojem sudjeluju dva elektrona i dva protona. Voltometrijska svojstva irinotekana funkcija su koncentracije analita, pH i brzine polarizacije. S obzirom da irinotekan pokazuje adsorptivna svojstva na elektrodi sa statičnom živinom kapi razvijena je elektroanalitička metoda za kvantitativno određivanje irinotekana primjenom adsorptivne pravokutnovalne voltometrije. Primijenjena metoda pokazuje linearni odziv u području koncentracija 1×10^{-7} mol/L – $1,5 \times 10^{-6}$ mol/L odnosno 5×10^{-9} mol/L – $1,2 \times 10^{-7}$ mol/L, ovisno o vremenu akumulacije irinotekana na površini elektrode. Granice detekcije i kvantifikacije irinotekana iznose $2,6 \times 10^{-9}$ mol/L i $8,7 \times 10^{-9}$ mol/L.

**SPEKTROELEKTROKEMIJSKO ODREĐIVANJE REDUKCIJSKOG
POTENCIJALA HOLO-TRANSFERINA
SPECTROELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF HOLO-
TRANSFERRIN REDUCTION POTENTIAL**

Tin Weitner, Ivan Biruš, Davor Šakić, Helena Deriš

Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Ante Kovačića 1, 10000 Zagreb
tweitner@pharma.hr

Transferin (Tf) je glavni prenositelj željeza i četvrti najobilniji protein ljudske plazme (25-45 $\mu\text{mol/L}$) molarne mase oko 80 kDa koji se sastoji od 679 aminokiselina u *N*-terminalnoj i *C*-terminalnoj domeni. Obje proteinske domene mogu vezati po jedan atom željeza ($K_N = 1 \cdot 10^{22} \text{ M}^{-1}$ i $K_C = 6 \cdot 10^{22} \text{ M}^{-1}$). Mehanizam vezivanja i otpuštanja željeza povezan je s redoks svojstvima kompleksa $\text{Fe}_n^{\text{III}}\text{-Tf}$ (holo-Tf). Uobičajene metode određivanja formalnog redukcijskog potencijala holo-Tf zahtijevaju specifičnu aparaturu i složene eksperimentalne postupke koji otežavaju reprodukciju mjerenja. [1,2]

Ograničenja u provedbi eksperimenata uspješno zaobilazi nova spektroelektrokemijska (SEC) metoda određivanja redukcijskog potencijala holo-Tf pomoću komercijalno dostupne SEC ćelije malog volumena i tiskanih elektroda s indij-kositar oksidom (ITO). [3] Metoda omogućuje jednostavnu pripremu i izmjenu uzoraka, malu potrošnju kemikalija, lagano održavanje anaerobnih uvjeta te jednostavnu i ekonomičnu zamjenu elektroda. Ukratko, primjenom potencijala $E_{\text{cell}} < -550 \text{ mV}$ vs. Ag/AgCl u otopini koja sadrži $\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{-Tf}$ i metilviologen (MV^{2+}) kao medijator, na ITO elektrodi dolazi do redukcije bezbojnog MV^{2+} u obojeni radikal $\text{MV}^{\bullet+}$. Nastali $\text{MV}^{\bullet+}$ potom reducira crveno obojeni kompleks $\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{-Tf}$ u bezbojni kompleks $\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{-Tf}$ koji dalje disocira na Fe^{2+} i slobodan protein (apo-Tf). [1, 2]

Mjerenjem promjena apsorbancije na 465 nm i 604 nm istovremeno s promjenom potencijala na ITO elektrodi moguće je odrediti koncentracije $\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{-Tf}$ i $\text{MV}^{\bullet+}$ u otopini te odrediti formalni redukcijski potencijal holo-Tf (E^0 ($\text{Fe}_2^{\text{III/II}}\text{-Tf}$)) i broj izmijenjenih elektrona (n_{app}). Dobivene vrijednosti E^0 ($\text{Fe}_2^{\text{III/II}}\text{-Tf}$) = $-516,0 \pm 1,2 \text{ mV}$ vs. SHE i $n_{\text{app}} = 2,03 \pm 0,04$ vrlo dobro se podudaraju s prethodno objavljenim vrijednostima E^0 ($\text{Fe}_2^{\text{III/II}}\text{-Tf}$) = $-526,0 \text{ mV}$ vs. NHE (približno -520 mV vs. SHE [4]) i $n_{\text{app}} = 2,1$. [2]

- [1] S. A. Kretchmar, Z. E. Reyes and K. N. Raymond, *Biochim. Biophys. Acta*, 956 (1988) 85–94.
[2] D. C. Kraitler, O. Zak, P. Aisen and A. L. Crumbliss, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 964–968.
[3] T. Weitner, I. Biruš, D. Šakić and H. Deriš, *Electrochem. Commun.* 84 (2017) 32–35.
[4] R. W. Ramette, *J. Chem. Educ.* 64 (1987) 885.

**ELEKTROKEMIJSKO I IMUNOKEMIJSKO ISTRAŽIVANJE INTERAKCIJA
MOLEKULA POLISAHARIDA I PROTEINA
ELECTROCHEMICAL AND IMMUNOCHEMICAL STUDY OF
POLYSACCHARIDE-PROTEIN MOLECULAR INTERACTIONS**

Sladana Strmečki Kos¹, Mojmir Trefulka², Veronika Ostatna², Emil Paleček²

¹*Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10 000 Zagreb, Croatia*

²*Institute of Biophysics of the CAS, v.v.i., Kralovopolska 135, 612 65 Brno, Czech Republic*
strmecki@irb.hr

Polysaccharide (PS)-protein interactions have been investigated in various scientific fields such as life science, food science, oceanology, etc. Proteins and some of the PSs, depending on the structure and composition, produce catalytic hydrogen evolution reaction (CHER) peak in a buffer solution observable by electrochemical methods at Hg electrodes. In alternating current voltammetry (ACV, *out of phase* mode) catalytically active PSs and proteins strongly adsorbed on the mercury electrode inducing a decrease of capacitive current below the background electrolyte at around -1.8 V ("*tensammetric minimum*"), while using ACV *in phase* mode a CHER peak was observed. *Tensammetric minimum* of BSA and Concanavalin A (ConA, proteins) and chitosan (PS) were negligibly disturbed in an excess of catalytically inactive PS dextran (DX), meaning that both unspecific (chitosan-DX, BSA-DX) and specific (ConA-DX) interactions in solution were not strong enough to alter electrochemical effects observed in the solution of BSA, ConA and chitosan alone [1].

Potential, ionic strength, temperature, and current density affect protein structural transition at the electrode surface [2]. Stability of surface-attached protein exposed to negative potentials for ms time intervals depends on different stripping current (I_{str}): at higher negative I_{str} the BSA protein is in native form while applying lower negative I_{str} BSA denatures. Using adsorptive transfer procedure, we show here that BSA could be stable at negative potentials even at lower negative I_{str} if BSA-alginate interactions on the electrode occur. Such behaviour depended on ionic strength and alginate concentration (no published). Glycosylation of proteins plays an important role in health and diseases. We developed a monoclonal antibody *Manost 2.1* in mice after immunization with the adduct of mannan with Os(VI)temed complex (temed is N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine) and tested its specific interaction with biomolecules treated with Os(VI)temed using dot blot immunoassay. *Manost 2.1* showed specificity toward Os(VI)temed-modified PSs, glycoproteins and ribonucleotide at the 3'-end in DNA, while no interactions with unmodified compounds nor non-glycosylated proteins treated with Os(VI)temed were observed, suggesting that modified glycan, either alone or bound in the glycoproteins is crucial for interaction with the antibody [3].

Acknowledgement: Marie Curie FP7-PEOPLE-2011-COFUND (NEWFELPRO), Czech Science Foundation 15-15479S (E.P.), „AMBIOMERES“ (HRZZ-IP-11-2013-8607) project.

[1] S. Strmečki, E. Paleček, *Bioelectrochemistry* 120 (2018) 87-93.

[2] E. Paleček, J. Tkac, M. Bartošik, T. Bertok, V. Ostatna, J. Paleček, *Chem. Rev.* 115 (2015) 2045-2108.

[3] S. Strmečki, M. Trefulka, P. Zatloukalova, M. Durech, B. Vojtešek, E. Paleček, *Anal. Chim. Acta* 955 (2017) 108-115.

VOLTAMETRIJSKO ODREĐIVANJE ARSENA U PRIRODNIH VODAMA
VOLTAMMETRIC DETECTION OF ARSENIC IN NATURAL WATERS

Abra Penezić¹, Marie Louise Tercier-Waeber², Eric Bakker²

¹*Division for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, Bijenička
cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia,*

²*Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Geneva, Quai
Ernest Ansermet 30, 1205 Geneve, Switzerland*

abra@irb.hr

Arsenic is a metalloid ubiquitous in the environment, with its sources being of natural and anthropogenic origins. Arsenic, classified as a Group 1 carcinogenic substance [1], presents a problem impacting over 70 countries worldwide, which makes monitoring of arsenic concentrations in the aqueous environments a priority. Concentrations of arsenic in freshwater range between 1 and 130 nM, in seawater between 1 and 30 nM, while in polluted underground waters these values can be in the micromolar ranges. According to the guidelines of the World Health Organisation, the concentrations of arsenic in drinking water should not exceed 130 nM (10 µg L⁻¹).

Arsenic in the water environment is mainly present in the form of inorganic trivalent and pentavalent oxyanions (As(III) and As(V)), with As(III) being approximately 60 times more toxic than As(V).

It is possible to detect As(III) by using square wave anodic stripping voltammetry with a gold electrode, at natural pH values [2], while voltammetric detection of As(V) is possible in the conditions of low pH (< pH 2), or at natural pH values in the presence of manganese ions, enabling the reduction of As(V) [3]. These approaches were used to detect As(III) and As(V) concentrations on-board, during a one-week scientific cruise in the estuary of the Gironde river in the west of France. This work will present the optimisation of the system for detection of both species and on-board use, as well as the results of the conducted measurements.

[1] IARC Monographs, Arsenic, metals, fibres, and dusts (2012) 100C 85-85.

[2] R. Toiulloux, M.-L. Tercier-Waeber, E. Bakker, *Analyst* 140 (2015) 3526-3534.

[3] K. Gibbon-Walsh, P. Salaün, C. M. G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta* 710 (2012) 50-57.

**VOLTAMETRIJSKE METODE U KARAKTERIZACIJI SUMPORNIH SPOJEVA
U PRIRODNIM VODAMA**
**VOLTAMETRIC METHODS IN CHARACTERIZATION OF SULFUR
COMPOUNDS IN NATURAL WATERS**

Irena Ciglenečki, Ana Cvitešić, Sanja Mladinić

Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Bijenička 54, 10 000 Zagreb
irena@irb.hr

Elektroanalitičke metode (EA) omogućavaju jednostavan postupak mjerenja i brz analitički odgovor, za relativno niske troškove analize. Velika osjetljivost i selektivnost, te mogućnost *in situ* mjerenja, čini ih vrlo pogodnim za karakterizaciju i kvantifikaciju različitih vrsta sumpora (S) [1]. EA mogu razlikovati otopljene i čestične S frakcije uključujući nanočestice (NČ) na bazi S u vodenom okolišu. Značajke EA, posebno voltametrije, čine ih prikladnim za praćenje kakvoće voda jer omogućavaju analizu onečišćujućih tvari poput različitih S vrsta, organskih spojeva, tragova metala, industrijskih i prirodnih NČ [2].

Snažna interakcija između žive (Hg) i S vrsta je osnova za njihovo elektroanalitičko određivanje na Hg elektrodi [1,2]. Određivanje se temelji na tendenciji anorganskih i organskih S vrsta da talože HgS tijekom depozicije na potencijalima pozitivnijim od -0,5 V. U otopinama koje sadrže sulfide, netopljivi sloj HgS na površini Hg elektrode nastaje oksidacijom Hg, koja se dvoelektronskom redukcijom reducira na potencijalu od oko -0,68 V. Pored sulfida na pozitivnim potencijalima (> -0,5 V), HgS talože i neki od organskih S spojeva (tiourea, neki tioli, oksini), zatim tioanioni, labilni metalni sulfidi (CuS, PbS, HgS, FeS, Ag₂S), polisulfidi i otopljeni i koloidni S [1,2].

3-merkaptopropionat (3-MPA) je spoj koji se vrlo često diskutira u biogeokemijskim procesima S u okolišu [3]. Njegova prisutnost u prirodnim vodama uglavnom se objašnjava interakcijom sulfida i organske tvari (akrilata) i/ili je posljedica biokemijskog demetiliranja dimetilsulfoniopropionata, glavnog osmolita unutar stanica fitoplanktona. Do sada se 3-MPA najviše istraživao u uzorcima porne vode sedimenta i to uglavnom kromatografskim tehnikama.

U ovom radu prikazati će se najnovija istraživanja elektrokemijskog ponašanja 3-MPA kao predstavnika organosumpornih spojeva koji ne talože HgS u interakciji s Hg elektrodom. 3-MPA stvara kompleks sa Hg koji se deponira na pozitivnijim potencijalima od -0,4 V, a reducira na potencijalima od oko -0,45 do -0,55 V, ovisno o koncentraciji. Ovakvo ponašanje 3-MPA u odnosu na sulfid omogućava istovremeno određivanje 3-MPA i sulfida kao i nekih organskih S vrsta koje talože HgS, poput 2-dimetilarsenil-etanol sulfida. Osjetljivost određivanja bitno se može povećati akumulacijom uz miješanje na početnom potencijalu depozicije, mijenjanjem tehnike određivanja (ciklička i square-wave voltametrija), mijenjanjem brzine skeniranja, amplitude i frekvencije impulsa mjerenja.

Ovaj rad financiran je HRZZ projektom SPHERE 1205.

[1] I. Milanović, D. Krznarić, E. Bura-Nakić, I. Ciglenečki, *Environ. Chem.* 11 (2) (2014) 167-172.

[2] I. Ciglenečki, M. Marguš, E. Bura-Nakić, I. Milanović, *J. Electrochem. Sci. Eng.* 4 (2014) 155-163.

[3] E.S. Saltzman, W.J. Cooper (Editors), *Biogenic Sulfur in the Environment*. Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1989.

**ELEKTROKEMIJSKA I SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA
NANOČESTICA SREBRA STABILIZIRANIH POLI(AKRILNOM KISELINOM)
ELECTROCHEMICAL AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF
POLY(ACRYLIC ACID) STABILIZED SILVER NANOPARTICLES**

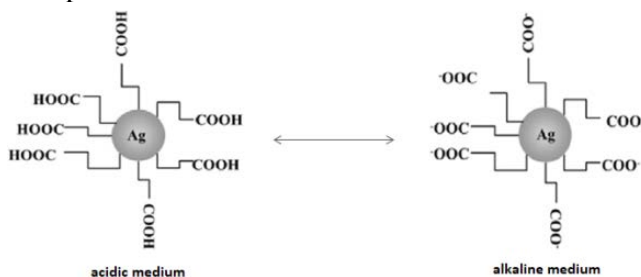
I. Ivanišević¹, S. Milardović^{1*}, H. Ivanković², P. Kassal¹

¹Dept. of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Croatia

²Dept. of Inorganic Chemical Technology and Nonmetals, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 20, 10000 Zagreb, Croatia

*stjepan.milardovic@fkit.hr

Nowadays, silver nanoparticles have received great attention due to their unique optoelectronic and physicochemical properties resulting in their various technological applications [1]. This study reports the synthesis of aqueous dispersions of highly stable silver nanoparticles (AgNPs) with a mean diameter of approximately 2.5 nm. To prevent nanoparticle aggregation, poly(acrylic acid) (PAA) was added as a capping agent [2]. Characterization of the prepared PAA-stabilized silver nanograins suspension was performed by electrochemical and spectroscopic methods, using cyclic voltammetry (CV) and ultraviolet-visible (UV-Vis) measurements, respectively. PAA absorbed on the nanoparticle surface behaves as a weak acid which, depending on pH value of the medium, can be protonated or deprotonated.



Schematic presentation of PAA-coated AgNP in acidic and alkaline medium

Negative surface charge generates repulsion forces between nanoparticles, thus, efficiency of electrostatic stabilization of the prepared suspension depends on the acid dissociation rate. Stability of prepared nano-ink was tested in a wide range of Britton-Robinson buffer solutions. The highest anodic current responses and maximum absorbance ($\lambda = 415$ nm) were plotted versus pH to determine surface bounded PAA constant dissociation.

Prepared PAA-coated silver nanopowder was used as a base for formulation of stable conductive nano-ink suitable for printing with an ink-jet printer.

[1] N. L. Pacioni, C. D. Borsarelli, V. Rey, A. V. Veglia, Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles, in E. I. Alcaron (ed.), Silver Nanoparticle Applications, Engineering Materials, Springer International Publishing Switzerland, 2015, 13–46.

[2] A. P. Reverberi, N. T. Kuznetsov, V. P. Meshalkin, M. Salerno, B. Fabiano, Theor. Found. Chem. En. 50 (2016) 59–66.

**RAZVOJ POTENCIOMETRIJSKOG SENZORA ZA ODREĐIVANJE
ANTIOKSIDATIVNE AKTIVNOSTI VINA
DEVELOPMENT OF POTENTIOMETRIC SENSOR FOR DETERMINING
ANTIOXIDATIVE ACTIVITY OF WINE**

Ana Kraš, Sanja Martinez

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska
akras@fkit.hr

Zbog visoke antioksidativne aktivnosti (AA), polifenolni spojevi prisutni u vinu predmet su mnogih istraživanja[1]. Cilj ovog rada stoga je upravo konstruirati potenciometrijski senzor za mjerenje AA različitih vrsta vina (crno, bijelo rosé). Referentnu elektrodu senzora čini Ag/AgCl, a indikatorsku elektroda je od grafitne paste (engl. *Carbon paste electrode*, CPE). Potenciometrijskom titracijom dolazi do pada potencijala uzrokovanog dodatkom vina u otopinu fosfatnog pufera i joda (oksidans) uslijed oksidacije prisutnih antioksidativnih vrsta (AO), te se preko promjene u padu potencijala na baždarnom dijagramu standarda - askorbinske kiseline, može odrediti AA. Izazovi prilikom razvoja senzora je pronalazak najboljeg načina minijaturizacije elektrolitičke ćelije, tj. integracije elektroda (neke od ideja su *Screen-printed* elektroda, na čijoj bi se platformi nalazile obje elektrode, ili CPE elektroda sa mikrovijkom, uz Ag žicu uronjenu u zasićenu otopinu KCl-a.). Ideja za daljnji razvoj je modifikacija CPE s TiO₂ nanočesticama, zbog njihove velike specifične površine, optičke transparentnosti i relativno dobre vodljivosti [2], što bi moglo rezultirati većom osjetljivošću CPE. U tu svrhu je potrebno provesti preliminarna ispitivanja s ciljem optimizacije disperzije TiO₂ u grafitnoj pasti. Kako bi se potvrdila valjanost senzora, nužna je korelacija dobivenih potenciometrijskih rezultata s već dobro poznatim i certificiranim metodama, za koje se smatra da zadovoljavajuće određuju ukupnu AA ili koncentracije samo određenih vrsta i njihovu AA. Kompleksnost realne matrice dovodi do nemogućnosti kvalitativnog poznavanja svih elektroaktivnih vrsta prisutnih u različitim uzorcima vina, kao i različiti reakcijskih mehanizmi AO s pojedinim reagensima, pa će stoga biti potrebno provesti više metoda kako bi se pronašla najbolja korelacija. Ako sustav zamišljenog dizajna neće davati dobru korelaciju, potrebno je pronaći valjanu alternativu - npr. drugu vrstu oksidansa ili drugačiju konstrukciju i tip elektroda. Takav elektrokemijski senzor bi, za razliku od konvencionalnih metoda, koje zahtijevaju pripremu uzorka i korištenje laboratorijskih instrumenata (spektrometara, kromatografa) bio isplativiji zbog jednostavnije, selektivne, brže, a opet točne analize, čime bi se dala prednost razvijene elektroanalitičke metode nad dosad poznatim, odnosno, u jednom novom pogledu bi se povećala primjena elektrokemijskih metoda u analitici.

[1] N. Paixão, R. Perestrelo, J. C. Marques, J. S. Câmara, *Food Chem.* 105 (2007) 204-214.

[2] V J. Tashkhourian, S. F. Nami Ana, S. Hashemnia, M. R. Hormozi-Nezhad, *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 157-165.

**KARAKTERIZACIJA TENZIDNOG SENZORA S VIŠESTJENČANIM
UGLJIKOVIM NANOCJEVČICAMA (MWCNT) POMOĆU
ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE
CHARACTERIZATION OF TENSIDE SENSOR WITH MULTI-WALLED
CARBON NANOTUBES (MWCNT) WITH ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE
SPECTROSCOPY**

Ljiljana Bečvardi¹, Nikola Sakač², Martina Medvidović-Kosanović¹

¹*Zavod za opću, anorgansku i fizikalnu kemiju i metodiku kemije, Odjel za kemiju,
Sveučilište u Osijeku, Cara Hadrijana 8A, 31000 Osijek, Hrvatska*

²*Zavod za inženjerstvo okoliša, Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Hallerova
aleja 7a, 42000 Varaždin, Hrvatska
mmkosano@kemija.unios.hr*

Konstruiran je cjenovno povoljan, čvrsti anionski tenzidni senzor visoke osjetljivosti uz dodatak ionskog para i višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) te grafitne mine kao nosioca senzorskog sloja. MWCNT nanomaterijali su korišteni za povećanje aktivne površine senzora, smanjenje otpora membrane [1] te smanjenje omjera signal-šum. Tenzidni senzor karakteriziran je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) [2].

EIS mjerenja su izvedena u otopinama natrijevog dodecil sulfata (DS) u koncentracijskom području od $2,5 \cdot 10^{-4}$ M do $4,0 \cdot 10^{-3}$ M uz podešenu ionsku jakost ($I_c = 1 \cdot 10^{-2}$ M Na_2SO_4). Postotak MWCNT u konstruiranim senzorima varirao je od 0,04 do 0,80. Impedancijski spektri za ispitivane MWCNT tenzidne senzore snimljeni su pri potencijalu otvorenog strujnog kruga (E_{oc}) sa amplitudom pobudnog signala 10 mV u frekvencijskom području od 100 kHz do 1 mHz. Impedancijski spektri modelirani su pomoću Zview računalnog programa.

[1] A. J. S. Ahammad, J.-J. Lee, M. A. Rahman, *Sensors* 9 (4) (2009) 2289–2319.

[2] N. Sakač, M. Karnaš, M. Jozanović, M. Medvidović-Kosanović, S. Martinez, J. Macan, M. Sak-Bosnar, *Anal Methods*. 9 (2017) 2305-2314.

**KOREKCIJA NE-STACIONARNIH IMPEDANCIJSKIH SPEKTARA
POLI(ORTO-ETOKSIANILINA) PRIMJENOM 4-D ANALIZE
4-D MODEL ANALYSIS OF NON-STATIONARY IMPEDANCE SPECTRA OF
POLY(O-ETHOXYANILINE)**

Katja Magdić Košiček, Višnja Horvat-Radošević, Krešimir Kvastek

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska
kmagdic@irb.hr

Stacionarnost, odnosno vremenska nepromjenjivost mjenenog elektrokemijskog sustava, jedan je od osnovnih uvjeta pri primjeni tehnike elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Stacionarnost mjenenog sustava obično se kontrolira uzastopnim mjerenjem impedancijskih spektara koji moraju biti jednaki. Uzastopno mjereni impedancijski spektri platinske elektrode modificirane poli(orto-etoksianilinom), Pt/POEA, pokazali su, međutim, značajne razlike. To je ukazalo ne samo na inherentno vremenski promjenjivu elektrodu, nego i na ne-stacionarnost, tj. promjenu elektrode unutar vremenskog intervala potrebnog za mjerenje jednog impedancijskog spektra. Korekcije mjenenih impedancijskih spektara s obzirom na ne-stacionarnost i konstrukcija stacionarnih spektara, napravljeni su tzv. 4-dimenzionalnom, 4-D, analizom. 4-D analiza uključuje dodatnu vremensku varijablu, t_n , definiranu ovdje kao centralno vrijeme mjerenja impedancije na svakoj od n frekvencija. Tako je uobičajeni mjeneni set podataka jednog impedancijskog spektra dobiven u 3-D formi (Z'_n, Z''_n, ω_n) definiran u 4-D formi ($Z'_n, Z''_n, \omega_n, t_n$). Nakon toga, izabrana je matematička funkcija koja najbolje opisuje vremensku promjenu mjerenih veličina Z' i Z'' kod istih frekvencija (izo-frekvencijske točke) te su metodom interpolacije/ekstrapolacije izračunate veličine „trenutačne“ impedancije, tj. impedancije u $t = 0$. Usporedba mjenenih ne-stacionarnih i izračunatih „trenutačnih“ impedancijskih spektara ukazuje da će se u slučaju analize nekorigiranih impedancijskih spektara Pt/POEA elektrode dobiti povećane veličine otpora prijenosa i transporta naboja, kao i umanjene veličine pseudo-kapaciteta POEA-e.

**REDUCIRANI GRAFEN OKSID – AKTIVNI NOSAČ ZA
ELEKTROKATALIZATORE
REDUCED GRAPHENE OXIDE – AN ACTIVE SUPPORT FOR
ELECTROCATALYSTS**

Sanjin J. Gutić^{1*}, Igor A. Pašti², Ana S. Dobrota², Dino Metarapi¹

¹*Odsjek za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Sarajevu,
Zmaja od Bosne 33-35, 71000 Sarajevo, Bosna i Hercegovina*

²*Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju,
Studentski trg 12-16, 11158 Beograd, Srbija*

**sgutic@pmf.unsa.ba*

Ugljični materijali visoke specifične aktivne površine omogućavaju dobru disperziju elektrokatalitički aktivnih materijala što ih, uzevši u obzir i njihovu visoku električnu vodljivost, čini pogodnim nosačima za elektrokatalizatore. Grafen, kao dvodimenzionalni alotrop ugljika visoke teoretske specifične površine ($2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i visoke električne vodljivosti, se nameće kao idealan kandidat za podlogu na kojoj se mogu deponovati različiti katalitički aktivni materijali. Grafen oksid pripremljen po modificiranoj Hummersovoj metodi sadrži značajan udio vakancija kao i kisikovih funkcionalnih grupa na baznoj ravni, što mu omogućava visoku reaktivnost tokom elektrokemijskih procesa. Navedena činjenica je iskorištena za jednostavnu pripremu metalnih depozita na reduciranom grafen oksidu: bakarni supstrat modificiran grafen oksidom je uronjen u elektrolit za elektrodepoziciju metala i držan na potencijalu na kojem se simultano odvijala redukcija grafen oksida i elektrodepozicija metala. Kontroliranjem vremena depozicije vršena je jednostavna kontrola količine deponovanog metala, a time i omjera metal/rGO.

Aktivna uloga rGO je pokazana za reakciju izdvajanja vodika iz alkalne vodene otopine. Ako je deponovani metal iz skupine željeza (Ni, Fe, Co), sa povećanjem vremena depozicije dolazi do povećanja količine metala, a time i količinskog omjera metal/rGO, što u početku dovodi do porasta katalitičke aktivnosti, koja zatim prolazi kroz maksimum i sa daljim povećanjem vremena depozicije postepeno opada prema aktivnosti čistog metala. Navedeni trend je objašnjen pojavom efekta prelijevanja (*spillover*) adsorbiranih atoma vodika i njihovom rekombinacijom u molekule na faznoj granici metal|rGO, čime se površina metala brže oslobađa i omogućava nesmetano odigravanje Volmerovog stupnja, koji je ograničavajući stupanj za navedene metale. Na ovaj način reducirani grafen oksid ostvaruje aktivnu ulogu u mehanizmu izdvajanja vodika i doprinosi poboljšanju aktivnosti metalnih katalizatora.

**NAPREDNI POLUVODIČKI MATERIJALI ZA FOTOKATALITIČKU
PRIMJENU
ADVANCED SEMICONDUCTOR MATERIALS FOR VISIBLE-LIGHT-DRIVEN
PHOTOCATALYSIS**

Zoran Grubač¹, Jozefina Katić², Mirjana Metikoš-Huković²

¹*Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, R. Boškovića 35,
Split, Hrvatska*

²*Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska
jkatic@fkit.hr*

Anorganski poluvodički spojevi prijelaznih metala u fokusu su interesa kao potencijalni fotokatalizatori u održivim tehnologijama konverzije energije i zaštite okoliša. Unatoč velikom broju istraživanja u području fotokatalize, još uvijek postoji problem dizajniranja fotokatalitičkih sustava visoke djelotvornosti za pročišćavanje voda.

Za rješavanje problema potrebno je razviti koncept temeljem kojeg bi bilo moguće predložiti osmišljenu konstrukciju poluvodičkog fotokatalizatora s povećanom fotokatalitičkom učinkovitosti i stabilnosti samog fotokatalizatora u kontaktu s vodenim medijem.

U ovom radu definirani su potrebni uvjeti koji osiguravaju uzajamnu povezanost između termodinamičkih karakteristika komponenata fotokatalitičkog sustava i energetske kompatibilnosti procesa u kojima se dobivaju slobodne radikalske vrste nužne za odvijanje fotokatalitičkih procesa degradacije organskih polutanata.

S namjerom razvoja toga koncepta konstruirani su energija-vrpce dijagrami, za poluvodički fotokatalizator n-Bi₂S₃ i ko-katalizator n-Bi₂O₃, koristeći rezultate poluvodičkih parametara dobivenih Mott-Schottky i Kubelka-Munk analizom. Zašto ko-katalizator? Pri osvjetljavanju fotokatalizatora Bi₂S₃, koji uz širinu zabranjene zone od 1,4 eV apsorbira u vidljivom dijelu Sunčevog spektra, paralelno s fotokatalitičkom pretvorbom organskih polutanata do željenih produkata, odvijaju se i deaktivacijski procesi. Kako bi se spriječili ti neželjeni procesi, kao što je rekombinacija svjetlom generiranih elektrona i šupljina, fotokatalitički sustav mora biti kompleksniji.

Stoga je kao ko-katalizatorski materijal korišten Bi₂O₃, poluvodič široke zabranjene zone od 2,8 eV koji može sudjelovati u tamnom periodu fotokatalitičkog procesa. Deaktivacija katalizatora izbjegnuta je prijelazom elektrona između vodljivih vrpce poluvodičkog katalizatora i ko-katalizatora.

**STRUKTURIRANJE VODLJIVIH METALNIH SLOJEVA POMOĆU
EFAD METODE
STRUCTURING OF CONDUCTIVE METAL LAYERS BY EFAD METHOD**

Ivana Fabijanić, Vesna Blažek Bregović, Vesna Janicki, Boris Okorn,
Jordi Sancho-Parramon¹

*Ruđer Bošković Institute, Department of Materials Physics, Bijenička 54,
10000 Zagreb, Croatia*
ifabijan@irb.hr

Micro- and nanostructured conductive metal layers possess unusual optical properties (important in the field of photonics), show potential as biosensors and catalysts, and could be widely used in other branches of nanotechnology [1]. Such materials are produced by techniques (such as photolithography) that usually require expensive equipment and the production of patterned metal layers is very slow and limited to a small surface area. Therefore, we want to present an EFAD (Electric Field Assisted Dissolution), a simple, inexpensive and fast technique for structuring the conductive metal layers under the simultaneous influence of the external potential and moderately elevated temperature [2]. The method does not require expensive devices; two electrodes (cathode and a structured anode) are required, a high voltage power supply and an oven and the process itself last only for a few hours. The EFAD technique allows us the structuring of large surface areas (limited only with the size of the oven) of conductive metal layers, and the structured anode can be used at least 10 times without visible depletion. In this way, the conductive layers of transition metals, such as copper, gold or silver, can be structured [3]. Herein we present an example of the structuring of the silver layer on a glass substrate.

[1] F. Gonella, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 14 (2007) 134-143.

[2] J. Sancho-Parramon, V. Janicki, J. Arbiol, H. Zorc, F. Peiro, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 163108-3.

[3] M. I. Petrov, V. G. Melehin, V. V. Zhurikhina, Y. P. Svirko, A. A. Lipovskii, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 045302-14.

NANOSTRUKTURIRANI METALNI OKSIDI: SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
NANOSTRUCTURED METAL OXIDES: SYNTHESIS AND
CHARACTERIZATION

Gabrijela Radić¹, Ivan Šajnović¹, Željka Petrović², Marijana Kraljić Roković¹, Mira Ristić²

¹*Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska*

²*Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska*

zpetrov@irb.hr

Nanomaterijali se nalaze u središtu brojnih znanstvenih istraživanja zbog svojih superiornih kemijsko-fizičkih, mehaničkih, električnih i optičkih svojstava u usporedbi sa svojstvima konvencionalnih materijala. Poseban naglasak dat je na njihovu potencijalnu primjenu u različitim inovativnim područjima od elektronike, senzoričke, katalize, pohrane energije pa sve do medicine i bioinženjeringa.

Među brojnim nanomaterijalima (metalni, polimerni, kompozitni...), posebno se ističu nanočestice metalnih oksida koje odlikuje termička i mehanička stabilnost, niska toksičnost, biorazgradljivost, biokompatibilnost te mogućnost formiranja različitih morfologija (nanožice, nanoštapići, nanovrpce, nanovlakna, nanoprstenovi...).

Za njihovu potencijalnu primjenu u sofisticiranim, visokotehnološkim postupcima, potrebno je pronaći sintetski put koji će rezultirati česticama kontrolirane veličine, sastava i morfologije uz istovremeno zadovoljenje strogih ekoloških i ekonomskih zahtjeva. Iako su poznati brojni fizički i kemijski postupci sinteze (sol-gel, hidrotermički/solvotermički i mikrovalni postupak, elektrodepozicija, depozicija iz parne faze, elektroispredanje, itd.), pripremiti nanočestice točno definiranih karakteristika nije jednostavan zadatak jer svaki sintetski postupak ovisi o velikom broju eksperimentalnih parametara. Iako je mnogo napravljeno na ovom području i dalje postoje nepoznanice o utjecaju eksperimentalnih uvjeta sintetskog postupka na rezultirajuća svojstva nanočestica metalnih oksida.

Stoga je, u ovom radu, istražen utjecaj eksperimentalnih parametara hidrotermičkog postupka i postupka elektroispredanja (jednostavni, ekološki prihvatljivi postupci) na fizičko-kemijska, strukturna i elektronska svojstva nanočestica tehnološki važnih materijala, α -Fe₂O₃ i ZnO. Karakterizacija svojstava provedena je FE SEM, EDS, XRPD, FT-IR, UV/Vis te elektrokemijskim mjernim tehnikama. Ispitan je utjecaj dopiranja - ugradnje metalnih kationa na elektronsku strukturu α -Fe₂O₃ i ZnO. Rezultati provedenih karakterizacija omogućili su korelaciju utjecaja postupka sinteze i eksperimentalnih parametara na morfološka, strukturna, elektronska i optička svojstva sintetiziranih nanočestica.

Zahvala

Rad je izrađen u sklopu projekta „*Nastajanje i svojstva 1D α -Fe₂O₃ nanostruktura dopiranih odabranim metalnim ionima*“ (IP-2016-06-8254) financiranom od strane Hrvatske zaklade za znanost.

**KAKO UČINITI GRAFEN POGODNIM ZA SKLADIŠTENJE NATRIJUMA?
MAKING GRAPHENE SUITABLE FOR SODIUM STORAGE**

Ana S. Dobrota¹, Igor A. Pašti¹, Slavko V. Mentus^{1,2}, Natalia V. Skorodumova^{3,4}

¹*Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*

²*Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, Serbia*

³*Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, Uppsala,*

Sweden ⁴*Department of Materials Science and Engineering, School of Industrial Engineering and Management, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden*
ana.dobrota@ffh.bg.ac.rs

Graphene, a monolayer of sp² hybridized carbon atoms arranged in a honeycomb lattice, is extensively studied for electrochemical energy conversion and storage applications. Pristine graphene is chemically very inert and interacts rather weakly with sodium, restricting its use as an electrode material in sodium-ion batteries. However, an improvement in that sense can be achieved through altering the electronic structure of carbon atoms in graphene. They can be made more reactive towards Na through their rehybridization. By means of Density Functional Theory calculations, we demonstrate several ways in which this can be achieved. We investigate the influence of defects on the graphene basal plane for this purpose, including: (i) functionalization of the graphene basal plane, (ii) its substitutional doping, (iii) the role of oxidation, (iv) the presence of the monovacancies, and (v) the corrugation of the basal plane. For most of the mentioned cases, significant strengthening of the graphene-sodium interaction is observed. We analyse the adsorption energies, charge transfer and redistribution, and electronic structure changes upon sodium adsorption on the defected graphene.

**UTJECAJ SASTAVA ELEKTRODA I SILE STEZANJA NA KARAKTERISTIKE
SIMETRIČNIH UGLJIČNIH SUPERKONDENZATORA
IMPACT OF ELECTRODE COMPOSITION AND TIGHTENING FORCE TO
THE PROPERTIES OF CARBON BASED SYMMETRIC SUPERCAPACITORS**

Suzana Sopčić, Davor Antičić, Zoran Mandić

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb
sopcic@fkit.hr

Superkondenzatori su uređaji koji služe za pohranu električne energije, a glavno obilježje im je brza isporuka skladištene energije u vremenskom rasponu 1 do 10 s. Uz brzu isporuku energije koju opisuje snaga, glavne karakteristike superkondenzatora su kapacitet, nominalni napon, energija i unutarnji otpor. Kapacitet i gustoća energije ovise o količini naboja koji se može pohraniti u superkondenzatoru, dok je nominalni napon određen kemijskom stabilnošću elektrodnog materijala i elektrolita. Da bi superkondenzator imao što bolja svojstva, za njegovu izradu važno je odabrati porozni elektrodni materijal s velikom specifičnom površinom kako bi količina skladištenog naboja bila što veća. Također, elektrodni materijal mora imati dobru električnu provodnost zbog čega se najčešće sastoji od tri komponente; aktivni materijal koji ima ulogu skladištenja naboja, ugljični materijal koji povećava električnu vodljivost aktivnog materijala i polimerno vezivo odgovorno za mehanička svojstva elektrode. Poželjno je da mehanizam pohrane naboja ima brzu kinetiku, reverzibilnost i reproducibilnost koje osiguravaju stabilnost te duži životni vijek superkondenzatora. Brzina punjenja i pražnjenja superkondenzatora ograničena je unutarnjim otporom kondenzatora čiji uzročnici su svi parametri koji usporavaju izmjenu elektrona/iona kao npr. koncentracija i pokretljivost iona elektrolita, električna vodljivost elektrodnog materijala, kontakt strujnog kolektora i elektrodnog materijala, provodnost elektrolita kroz separator, vanjski kontakti i slično.

U ovom istraživanju priređeni su superkondenzatori na bazi aktivnog ugljika i organskog elektrolita. Elektrodni materijal pripremljen je miješanjem raznih masenih udjela aktivnog ugljena (60-95 w%), acetilenskog crnila (3-20 w%) i poliviniliden fluorida (PVDF) (2-20w%). Elektrodni materijal nanesen je na aluminijski strujni kolektor prevučeni tankim slojem ugljika i sušen na 60 °C u vakuum sušioniku tijekom 24 h. Osušene elektrode su izrezane na površinu od 2 cm² te vruće prešane na 80 °C i 100 MPa. Superkondenzatori sastavljeni su od dvije identične elektrode odvojene membranom od staklenih vlakana natopljenom 0,25 mol dm⁻³ Et₄NBF₄ u acetonitrilu. Sastavljeni superkondenzatori umetnuti su u kućište za stezanje kako bi se mogle primijeniti različite sile stezanja.

Cilj istraživanja je ispitati kako sastav elektrode i primijenjene sile stezanja utječu na karakteristike superkondenzatora kao što su unutarnji otpor, specifični kapacitet, specifična snaga i energija. Testiranje je provedeno metodom cikličke voltametrije (CV), elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) te metodom punjenja i pražnjenja konstantnom strujom (GCD).

Zahvala: Ovaj rad u potpunosti je financiran od strane Hrvatske zaklade za znanost projektom broj: IP-11-2013-8825.

**KONTROLA KOROZIJE SPREMNIKA TOPLINE NAPREDNOM
KATODNOM ZAŠTITOM
CONTROL OF HEAT TANKS WITH “SMART” CATHODIC PROTECTION**

Krešimir Kekez, Dražen Pažameta, Mario Pavlek

PA-EL d.o.o., Dubrovčan 33b, 49214 Veliko Trgovišće, Croatia
kresimir.kekez@pa-el.hr

Za potrebe rehabilitacije spremnika topline napadnutih izrazito jakom korozijom desalinizirane vode odabran je sustav aktivne katodne zaštite. Sustav je pomno dizajniran kao suskus povijesnih podataka, empirijskih tabličnih podataka i fizikalno-kemijskih analiza. U smislu trajnog očuvanja integriteta objekta, katodna zaštita dizajnirana je za čitav životni ciklus. Procjenjujući rizike i imajući u vidu to da je spremnik zatvorena posuda pod povišenim tlakom i temperaturom, gdje zamjena opreme nije opcija a odabir opreme ograničen, te da je životni ciklus idućih 30 godina, uspostavljen je koncept „tri nivoa sigurnosti“. U radu će biti prikazana logika dizajna, rezultati mjerenja u trajnom radu, statistički i matematički dokazi da sustav radi uredno, a osobito mogućnosti u daljnjem razvoju „pametnih“ sustava koji će, u budućnosti, sami statistički obrađivati rezultate pa čak i donositi odluke.

**MODIFIKACIJA SAMOORGANIZIRAJUĆEG SLOJA ELAIDINSKE KISELINE
NA BAKRU GAMA ZRAČENJEM
MODIFICATION OF SELF-ASSEMBLED LAYER OF ELAIDIC ACID ON
COPPER BY GAMMA IRRADIATION**

Katarina Marušić, Nives Matijaković, Branka Mihaljević

Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska
kmarusic@irb.hr

Formation of a thin protective film on the copper surface is a good and practical way to enhance the metal's natural protective properties. Fatty acids are non-toxic compounds which have an affinity for adsorbing on metals with their hydrophobic end, the carboxyl group. The other end of fatty acids, the methyl group, has hydrophobic properties and when adsorbed on the metal surface it makes the whole surface of the metal appear hydrophobic. Thus by blocking access for water to the surface the dissolution of the metal is disabled [1]. Elaidic acid is a monounsaturated long-chain fatty acid with a trans geometrical configuration. Because of the specific shape that it has thanks to the trans form of the double bond its molecules are close-packed on the surface of copper making the coating very compact and water difficult to approach the surface [2].

Gamma irradiation is penetrating electromagnetic radiation arising from the radioactive decay of atomic nuclei. Gamma irradiation can be used to induce changes and to alter the properties of materials or even to produce new materials.

In this work we will investigate the influence of gamma irradiation on a self-assembled thin film of elaidic acid on copper. Irradiation will be performed at a Co-60 γ -source. Electrochemical investigations will be performed to investigate the film's properties, while FTIR analysis will be performed to characterize the film.

[1] K. Marušić, Z. Hajdari, H. Otmačić Čurković, *Acta Chim. Slov.* 61 (2014) 328-339.

[2] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 43 (1992) 437-63.

**UKLANJANJE BAKROVIH IONA IZ OTPADNIH VODA UPOTREBOM
ELEKTROKEMIJSKOG PROTOČNOG REAKTORA
RECOVERY OF COPPER IONS FROM WASTE WATERS BY USING FLOW-
THROUGH ELECTROCHEMICAL REACTOR**

Vladimir Lukačević, Ivana Sever, Marijana Kraljić Roković

*Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska
vladimir.007lukacevic@gmail.com*

Otpadne vode s velikim količinama iona bakra generiraju se u procesima rafinacije bakra te u procesu galvanizacije. Takve vode je neophodno tretirati, a metode koje se najčešće koriste zahtijevaju skupe kemikalije i uređaje te stvaraju velike količine otpadnog mulja. Kao alternativa ovim metodama može poslužiti elektrokemijski postupak koji je brz i jednostavan za izvedbu, a osim toga pri provođenju elektrokemijskog postupka u jednom koraku dolazi do pročišćavanja vode te do regeneracije bakra [1, 2].

Cilj ovog rada bio je ukloniti bakrove ione iz modelne otopine bakrova(II)-sulfata pomoću elektrokemijskog protočnog reaktora. Korišteni reaktor izrađen je od pleksiglasa dimenzija 3 cm x 3 cm x 10 cm (slika 1). Elektroliza je provedena pri konstantnom naponu od 2,5 V kod sedam različitih brzina protoka ($4-16 \text{ ml s}^{-1}$) u vremenskom periodu od dva sata. Određeni su koeficijenti prijenosa mase za sve ispitane brzine protoka koji su se kretali u granicama od $0,458 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ do $2,466 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. Prijenos mase u reaktoru dodatno je okarakteriziran preko bezdimenzijskih veličina (Sh , Re i Sc) uz pomoć kojih je određena korelacijska jednadžba reaktora. Provedena ispitivanja su pokazala da djelotvornost uklanjanja bakrovih iona raste s porastom brzine protoka i to u rasponu od 38 % do 93 %. Specifična potrošnja energije izražena po volumenu tretirane otopine također raste s porastom brzine protoka od $2,3 \text{ W h L}^{-1}$ do $6,5 \text{ W h L}^{-1}$ dok specifična potrošnja energije izražena po masi uklonjenog bakra pada u rasponu od $4,8 \text{ kW h kg}^{-1}$ do $2,6 \text{ kW h kg}^{-1}$.



Slika 1. Prikaz elektrokemijskog reaktora

- [1] N. M. S. Kaminari, M. J. J. S. Ponte, H. A. Ponte, Mass transfer correlation for the removal of copper ions from wastewater, *Thermal Engineering* 9 (2010) 63-68
[2] 6th European Summer School on Electrochemical Engineering, Lectures & Book of Abstracts, Zadar, 2012.

SPONZORI
SPONSORS

Pokrovitelji / Under the Auspices of the



International Society of Electrochemistry (ISE)
and
Gradska skupština Grada Zagreba / *City Assembly of the City of Zagreb*

Sponzori / Sponsors:



Asolutic d.o.o., Zagreb



BioLogic Science Instruments, Zagreb



PA-EL d.o.o., Veliko Trgovišće



Primalab d.o.o., Zagreb

Donatori / Donors:



e-Tours d.o.o., Zagreb



Kefo d.o.o., Sisak

Sponzori / *Sponsors*



Ru-Ve d.o.o., Sveta Nedelja



SC Karlovac, Karlovac