

# Utjecaj inertnog elektrolita na elektrokemijska svojstva kvercetina

---

Mađarić, Rebecca

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:235917>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-20**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Završni rad

Rebecca Mađarić

**Utjecaj inertnog elektrolita na elektrokemijska svojstva  
kvercetina**

Mentorica: doc. dr. sc. Martina Medvidović- Kosanović

Neposredna voditeljica: Anamarija Šter, asistent

Osijek, 2017.

## SAŽETAK

U ovom su radu ispitivana elektrokemijska svojstva kvercetina (3,3',4',5,7-pentahidroksiflavona) u tri različita inertna elektrolita: kalijevom kloridu, natrijevom kloridu i litijevom kloridu. Elektroanalitička metoda korištena u ovom radu je diferencijalna pulsna voltametrija gdje se mjeri struja u elektrokemijskoj ćeliji. Ova metoda je korištena jer dobiveni voltamogrami pokazuju oksidacijske strujne vrhove čija je visina proporcionalna koncentraciji kvercetina u ispitivanoj otopini. Najbolji kalibracijski dijagram je dobiven u otopini s kalijevim kloridom kao inertnim elektrolitom, pa je za određivanje nepoznate koncentracije kvercetina u ekstraktu kore jabuke Zimnjare korišten taj kalibracijski dijagram. Određena koncentracija kvercetina u ekstraktu iznosi  $4,19 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ .

**KLJUČNE RIJEČI:** kvercetin, diferencijalna pulsna voltametrija, ekstrakt kore jabuke

## ABSTRACT

In this work, electrochemical properties of quercetin (3,3',4',5,7-pentahydroxy-flavone) in three different inert electrolytes: potassium chloride, sodium chloride and lithium chloride were studied. Electroanalytical method used in this work is differential pulse voltammetry where current in the electrochemical cell was measured. This method was used because in the obtained voltammograms oxidation peaks whose height is proportional to the concentration of quercetin in solution were shown. The best calibration diagram was obtained in solution with potassium chloride as inert electrolyte, so this calibration diagram was used for determination of quercetin concentration in an apple peel extract of Zimnjara. The concentration of quercetin in extract was  $4,19 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ .

**KEY WORDS:** quercetin, differential pulse voltammetry, apple peel extract

## SADRŽAJ

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. UVOD .....                                                                 | 5  |
| 2. LITERATURNI PREGLED.....                                                   | 6  |
| 2.1. Flavonoidi.....                                                          | 6  |
| 2.1.1. Kvercetin .....                                                        | 8  |
| 2.2. Voltimetrija.....                                                        | 9  |
| 2.2.1. Diferencijalna pulsna voltimetrija .....                               | 10 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....                                                  | 11 |
| 3.1. Pribor i kemikalije .....                                                | 11 |
| 3.2. Priprema otopina .....                                                   | 11 |
| 3.3. Uvjeti diferencijalne pulsne voltimetrije .....                          | 12 |
| 3.4. Priprema ekstrakta kore jabuke za analizu .....                          | 13 |
| 4. REZULTATI .....                                                            | 14 |
| 4.1. Rezultati diferencijalne pulsne voltimetrije za KCl.....                 | 14 |
| 4.1.1. Određivanje koncentracije kvercetina u ekstraktu jabuke Zimnjare ..... | 16 |
| 4.2. Rezultati diferencijalne pulsne voltimetrije za NaCl .....               | 17 |
| 4.3. Rezultati diferencijalne pulsne voltimetrije za LiCl .....               | 19 |
| 5. RASPRAVA.....                                                              | 21 |
| 6. ZAKLJUČAK .....                                                            | 25 |
| 7. LITERATURA.....                                                            | 26 |

## 1. UVOD

Flavonoidi su najvažnija grupa polifenolnih spojeva koji su prisutni u biljkama, sjemenkama, kori voća, kori drveća, lišću i cvijeću. Zbog svoje strukturne razlike flavonoidi se još mogu podijeliti na više podgrupa spojeva, ali nama su najvažniji flavonoli gdje spadaju kvercetin i rutin.

Kvercetin (3,3',4',5,7-pentahidroksiflavon) je jedan od najrasprostranjenijih flavonoida u prirodi. Ima ga u jabukama, medu, zelenom i crnom čaju, višnjama, crnom vinu, grožđu, brokuli i drugom lisnatom povrću. Kvercetin ima vrlo veliki utjecaj na čovjekovo zdravlje.

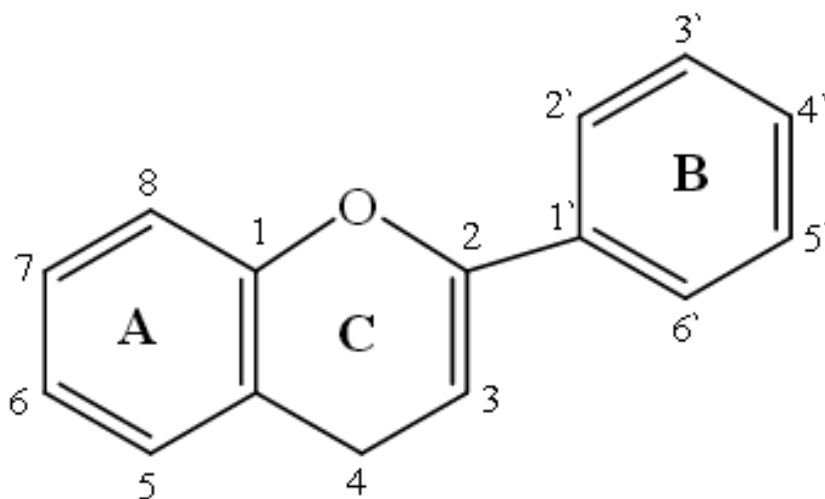
Elektrokemijska svojstva kvercetina mogu se ispitivati pomoću elektroanalitičkih metoda. Elektroanalitička metoda koja prima podatke o analitu mjerenjem struje u elektrokemijskoj ćeliji naziva se voltametrijom. Postoje različite vrste voltametrije s obzirom na vrstu pobudnog signala, ali mi ćemo se baviti diferencijalnom pulsnom voltametrijom. Njen princip rada zasniva se na tome da se na radnu elektrodu primjenjuju pulsevi određenih veličina koji se dodaju na linearno rastući potencijal. Diferencijalni pulsni voltamogrami imaju jasno izražene pikove čija je visina izravno proporcionalna koncentraciji ispitivanog analita.

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Flavonoidi

Flavonoidi su skupina polifenolnih spojeva koji su prisutni u biljkama, sjemenkama, kori voća, kori drveća, lišću i cvijeću. Veliki broj ljekovitih biljaka zapravo sadrži flavonoide kojima se pripisuje antioksidacijska i antiradikalna aktivnost<sup>1</sup>. Na temelju tih aktivnosti flavonoidi imaju različita terapijska djelovanja kao što su: antibakterijsko, protuupalno, antialergijsko, antimutageno, antiviralno i antikancerogeno djelovanje.

Struktura flavonoida ( **Slika1.**) sastoji se od dva aromatska prstena koja su povezana s tri ugljikova atoma u obliku heterocikličkog prstena.



**Slika 1.** Osnovna struktura flavonoida.

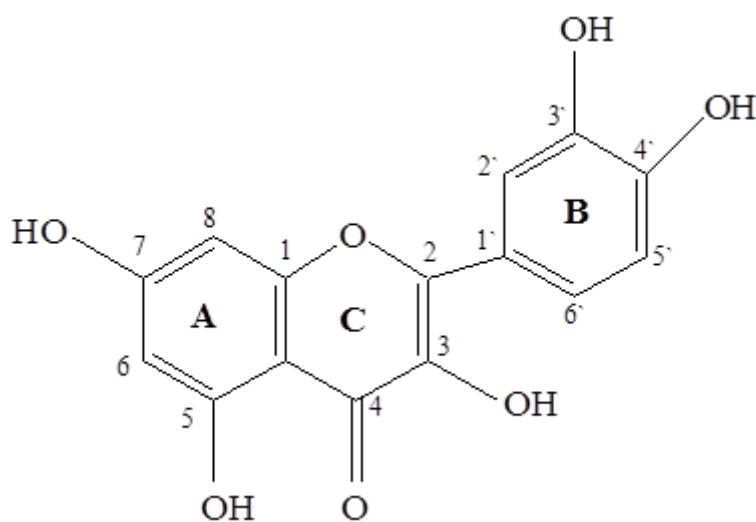
<sup>1</sup> Prema autorima: «Važna karakteristika polifenola je njihovo snažno antioksidacijsko djelovanje koje se iskazuje hvatanjem slobodnih radikala te vezanjem metalnih iona, prekursor pri stvaranju slobodnih radikala.» L. Jakobek, M. Šeruga, I. Novak, M. Medvidović-Kosanović, I. Lukačević, Antioxidant activity of polyphenols from blueberry and strawberry, Pomolog. Croat. 14(1) (2008) 13-26.

Zbog strukturne razlike heterocikličkog prstena koji se sastoji od tri ugljikova atoma, flavonoide možemo podijeliti na: flavonole (kvercetin, rutin), flavone (luteolin, apigenin), flavanone (hesperidin, naringenin), flavanole ( (+)-katehin, (+)-galokatehin), izoflavone (genistein, daidzein), flavane (3,4-trans-3',4'-dimetoksi-6-metil-2,3-cis-flavan), flavanonole (astilbin,engeletin), halkone (butein, marein), dihidrohalkone (krotaramin, krotin), flavan-3,4-diole (leukopelargonidin, leukocijanidin) i antocijanidine (cijanidin, delfinidin).

### 2.1.1. Kvercetin

Kvercetin (3,3',4',5,7-pentahidroksiflavon) je jedan od najrasprostranjenijih flavonoida u prirodi. Najčešće ga pronalazimo u biljnom svijetu, a možemo ga naći u jabukama, medu, zelenom i crnom čaju, višnjama, crnom vinu, grožđu, brokuli i drugom lisnatom povrću.

Kvercetin je jedan od najaktivnijih flavonoida jer nema vezanu molekulu šećera na C-3 ugljikovom atomu u prstenu C što se može vidjeti iz **Slike 2**. Zbog svoje strukture kvercetin ima vrlo veliki utjecaj na čovjekovo zdravlje. Može pomoći u sprječavanju nastanka tumora, čira, raznih bolesti srca i dišnih puteva, a pokazuje i protuupalna, antialergijska i antiviralna djelovanja<sup>2</sup>.



**Slika 2.** Kemijska struktura kvercetina.

---

<sup>2</sup> Medvidović-Kosanović M. (2011.) *Elektrokemijska i antioksidacijska svojstva nekih prirodnih polifenola*, Doktorska disertacija, Zagreb, Kemijski odsjek Prirodoslovno matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

## 2.2. Voltametrija

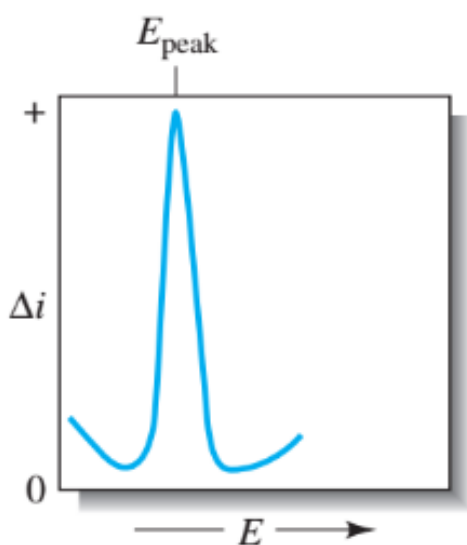
Pojam voltametrija se odnosi na skupinu elektroanalitičkih metoda koje primaju podatke o analitu mjerenjem struje u elektrokemijskim ćelijama. Te podatke dobivamo zbog polarizacije indikatora (radne elektrode) koji potencijal prevodi u signal. Grafički prikaz signala odziva voltametrije naziva se voltamogram i prikazuje ovisnost struje o potencijalu. Grane kemije u kojima se najčešće koristi voltametrija su biokemija, analitička i fizikalna kemija. Ta elektroanalitička metoda se koristi u svrhe istraživanja procesa oksidacije i redukcije u različitim sredstvima, adsorpcijskih procesa i mehanizama prijenosa elektrona na površinama elektroda.

Prema vrsti pobudnog signala postoje različite vrste voltametrije. Najčešće primjenjivane voltametrijske metode su ciklička, diferencijalna pulsna, pravokutnovalna i „stripping“ voltametrija.

Voltametrijski instrument se sastoji od računala, potencijostata i elektrokemijske ćelije. Potencijostat služi za „nametanje“ potencijala i mjerenje jakosti struje. Elektrokemijska ćelija je nosač otopine analita u koju su uronjene tri različite elektrode, a to su radna i referentna elektroda te protuelektroda. Potencijal se mjeri između radne i referentne elektrode, a struja između radne i protuelektrode. Potencijal radne elektrodese održava na poznatoj vrijednosti, a njezina površina je manja jer se na taj način pospješuje polarizacija. Druga elektroda je referentna elektroda čiji je potencijal konstantan tijekom pokusa. Protuelektroda ili pomoćna elektroda je najčešće platinska žica ili živa i ona omogućuje tok struje kroz otopinu analita. Postoje različite vrste elektroda, ali izbor pojedine vrste elektrode utječe na osjetljivost i reproducibilnost mjerenja.

### 2.2.1. Diferencijalna pulsna voltametrija

Diferencijalna pulsna voltametrija<sup>3</sup> (eng. differential pulse voltammetry, DPV) je jedna od najčešće primjenjivanih voltametrijskih metoda. Ta metoda se zasniva na tome da se na radnu elektrodu primjenjuju pulsevi određenih veličina koji se potom dodaju na linearno rastući potencijal. Struja se mjeri prije primjene pulsa i na kraju pulsa iz čega se mjeri razlika između tih vrijednosti što opisuje funkciju potencijala. Diferencijalni pulsni voltamogrami imaju jasno izražene pikove čija je visina izravno proporcionalna koncentraciji.



**Slika 3.** Signal odziva za diferencijalnu pulsnu voltametriju.

<sup>3</sup>D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9th edition, CengageLearning, 2014.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Pribor i kemikalije

U ovome radu korištene su sljedeće kemikalije:

- 1) Kvercetin dihidrat,  $C_{15}H_{10}O_7 \cdot 2H_2O$  (Sigma, St. Louis, MO, SAD)
- 2) Metanol,  $CH_3OH$  (HPLC čistoća) (Carlo Erba, Val de Ruil, Francuska)
- 3) Kalijev klorid, KCl (Kemika, Zagreb)
- 4) Natrijev klorid, NaCl (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, SAD)
- 5) Litijev klorid, LiCl (VWR BDH Prolabo, Leuven, Belgija)
- 6) Dijamantna pasta za poliranje ( $1\mu m$ ) (BASInc, Tokio, Japan)
- 7) Suspenzija  $\alpha-Al_2O_3$  ( $0,05\mu m$ ) (BASInc, Tokio, Japan)

#### 3.2. Priprema otopina

Izvorna otopina kvercetina ( $c = 1\text{ mM}$ ) pripremljena je otapanjem odgovarajuće mase kvercetina u metanolu. Otopina kvercetina željene koncentracije priređena je razrjeđivanjem izvorne otopine kvercetina otopinom odgovarajućeg inertnog elektrolita neposredno prije mjerenja. Otopine inertnog elektrolita ( $c = 0,34\text{ mol dm}^{-3}$ ) pripremljene su otapanjem odgovarajućih količina soli (KCl, NaCl, LiCl) u ultračistoj vodi ( $\kappa \leq 5,5 \cdot 10^{-8}\text{ S cm}^{-1}$ ).

### 3.3. Uvjeti diferencijalne pulsne voltametrije

Eksperimenti su izvedeni u troelektrodnoj ćeliji:

- elektroda od staklastog ugljika (radna elektroda)
- Ag/AgCl elektroda (referentna elektroda)
- platinska elektroda (protuelektroda)

Prije svakog mjerenja sustav je propuhivan argonom visoke čistoće Ar 5 ( $\phi_{\text{Ar}} = 99,999 \%$ ) na sobnoj temperaturi ( $\theta = 25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).

Diferencijalni pulsni voltamogrami snimljeni su u otopinama kvercetina u granicama potencijala od -0,2 V do 1,2 V u odnosu na Ag/AgCl elektrodu u otopinama različitih inertnih elektrolita (KCl, NaCl, LiCl) uz brzinu promjene potencijala od  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , visinu pulsa 25 mV, širinu pulsa 70 ms i „scan increment“ 5 mV.

Mjerenja su izvedena na PalmSens potenciosatu/galvanosatu (PalmSens BV, Utrecht, Nizozemska) uz uporabu PSTrace software-a.



**Slika 4.** Prikaz aparature korištene za diferencijalnu pulsnu voltametriju.

### 3.4. Priprema ekstrakta kore jabuke za analizu

Ekstrakcija je provedena na 0,2 g kore jabuka Zimnjare (**Slika 5**).

1. ekstrakcija: Polifenoli su ekstrahirani u 1,5 ml 0,1% HCl u metanolu (otopina za ekstrakciju) 15 minuta u ultrazvučnoj kupelji. Dobivena otopina je, nakon toga centrifugirana 10 min te je odekantiran prvi ekstrakt.

2. ekstrakcija: U ostatak je dodano novih 0,5 ml otopine za ekstrakciju (0,1%HCl u metanolu) te je ponovno provedena ekstrakcija 15 min u ultrazvučnoj kupelji. Drugi ekstrakt je centrifugiran 10 min te je nakon toga odekantiran i spojen s prvim ekstraktom.

Ukupan volumen dobivenog ekstrakta iznosio je oko 2 ml.

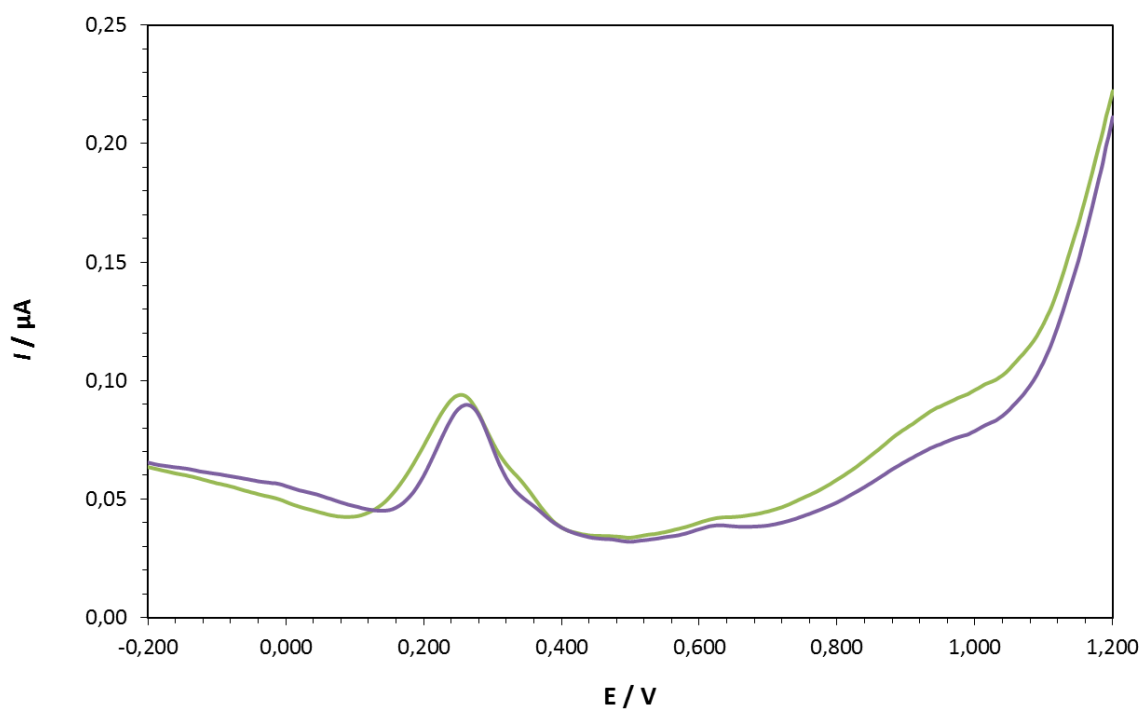


**Slika 5.** Primjena metode - detekcija kvercetina u kori jabuke Zimnjare (stara sorta jabuka).

## 4. REZULTATI

### 4.1. Rezultati diferencijalne pulsne voltametrije za KCl

Na **Slici 6.** prikazan je diferencijalni pulsni voltamogram kvercetina ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u 0,34 M otopini kalijevog klorida. U voltamogramu su vidljiva 3 oksidacijska strujna vrha, pri oksidacijskim potencijalima,  $E_{p,1} = 0,255 \text{ V}$  (za 1. oksidacijski strujni vrh),  $E_{p,2} = 0,615 \text{ V}$  (za 2. oksidacijski strujni vrh), te  $E_{p,3} = 0,905 \text{ V}$  (za 3. oksidacijski strujni vrh). Uzastopnim snimanjem voltamograma je vidljivo da visina svih oksidacijskih strujnih vrhova opada, što ukazuje na adsorpciju oksidacijskog produkta kvercetina na površinu elektrode od staklastog ugljika.



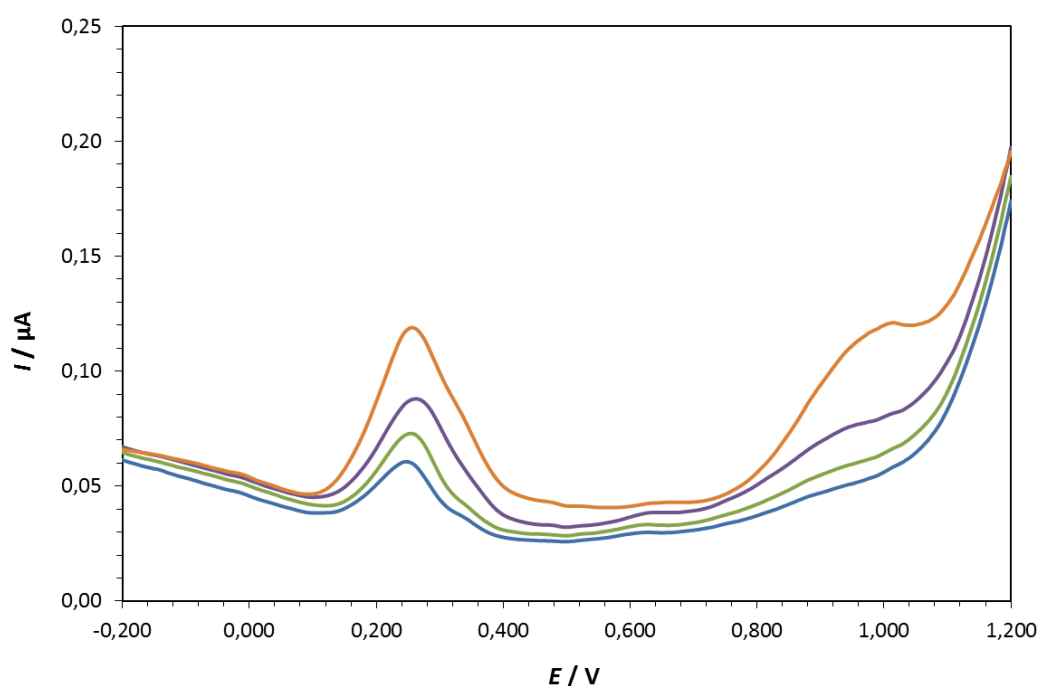
**Slika 6.** Diferencijalni pulsni voltamogram kvercetina ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika ( $I_c = 0,34 \text{ M KCl}$ ). Brzina promjene potencijala,  $\nu = 5 \text{ mV/s}$ . 1. scan (—), 2. scan (—).

U **Tablici 1.** su prikazane vrijednosti oksidacijskih struja ( $I_p$ ) i oksidacijskih potencijala ( $E_p$ ) za sva tri oksidacijska strujna vrha. Ti oksidacijski strujni vrhovi dobiveni su iz cikličkih voltamograma (**Slika 7.**) snimljenih u otopinama kvercetina različitih koncentracija pri istim uvjetima kao i ciklički voltamogram prikazan na **Slici 6.**

**Tablica 1.** Prikaz oksidacijskih potencijala ( $E_p$ ) i struja ( $I_p$ ) oksidacijskih strujnih vrhova kvercetina kao funkcija koncentracije za sva tri oksidacijska strujna vrha ( $I_c = 0,34$  M KCl).

| $10^6 c / \text{mol dm}^{-3}$ | $E_{p,1} / \text{V}$ | $10^2 I_{p,1} / \mu\text{A}$ | $E_{p,2} / \text{V}$ | $10^2 I_{p,2} / \mu\text{A}$ | $E_{p,3} / \text{V}$ | $10^2 I_{p,3} / \mu\text{A}$ |
|-------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|
| 1                             | 0,250                | 3,063                        | 0,610                | 0,372                        | 0,885                | 1,178                        |
| 5                             | 0,260                | 4,025                        | 0,615                | 0,493                        | 0,905                | 1,607                        |
| 10                            | 0,265                | 5,394                        | 0,625                | 0,796                        | 0,935                | 2,851                        |
| 40                            | 0,255                | 8,346                        | 0,650                | 1,173                        | 0,975                | 6,735                        |

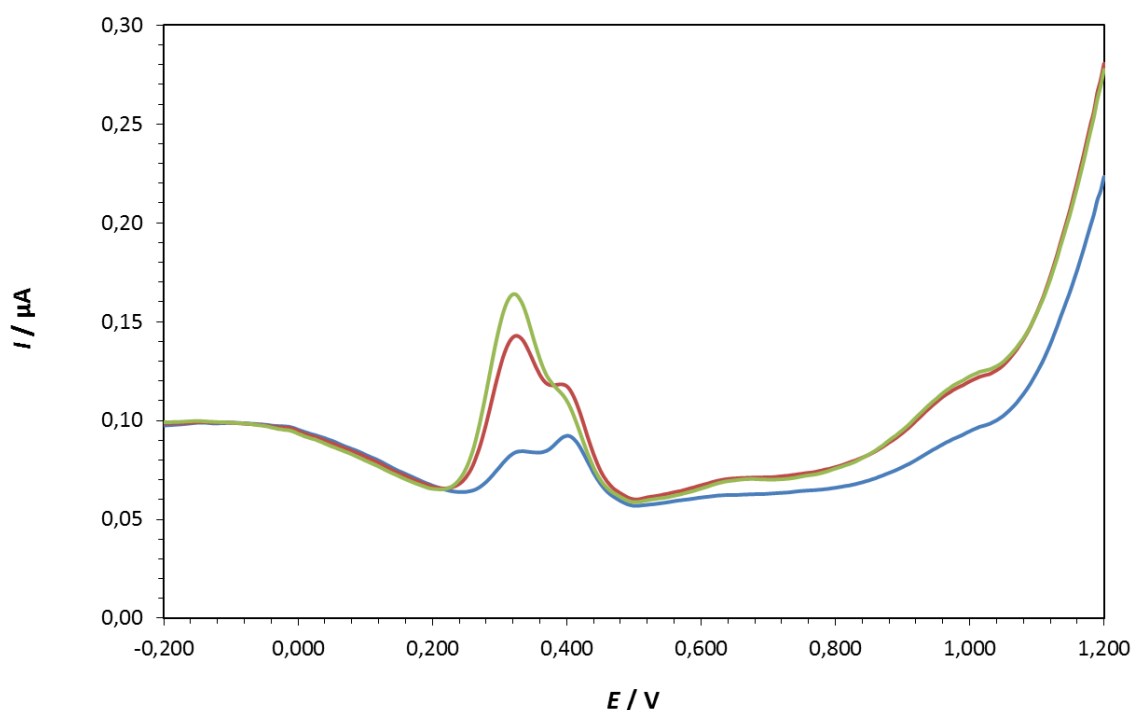
Iz voltamograma prikazanih na **Slici 7.** je vidljivo da struja i potencijal oksidacijskih strujnih vrhova rastu s porastom koncentracije kvercetina (podaci su prikazani u **Tablici 1**).



**Slika 7.** Diferencijalni pulsni voltamogrami za različite koncentracije otopina kvercetina ( $c = 1 \cdot 10^{-6}$ ;  $5 \cdot 10^{-6}$ ;  $1 \cdot 10^{-5}$  i  $4 \cdot 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika ( $I_c = 0,34$  M KCl). Brzina promjene potencijala,  $\nu = 5$  mV/s.

#### 4.1.1. Određivanje koncentracije kvercetina u ekstraktu jabuke Zimnjare

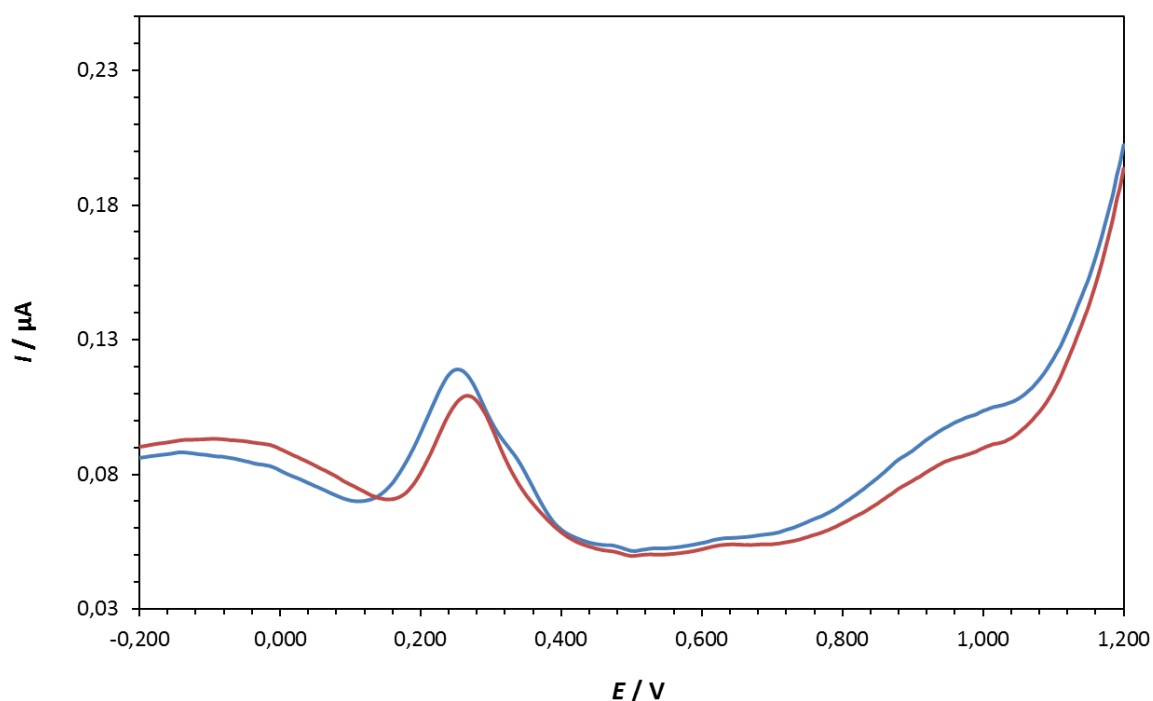
Dodano je 100  $\mu\text{L}$  ekstrakta dobivenog iz kore jabuke Zimnjare u 14,9 mL 0,34 M KCl. Diferencijalni pulsni voltamogram pokazuje 4 oksidacijska strujna vrha. Dodatkom 15  $\mu\text{L}$  1mM kvercetina u navedenu otopinu značajno je narasla ukupna struja, što je posebno istraženo kod 1. oksidacijskog strujnog vrha. Daljnjim dodatkom 30  $\mu\text{L}$  1mM kvercetina u istu otopinu dodatno je narastao 1. oksidacijski strujni vrh, pa se navedeni strujni vrh koristio za određivanje koncentracije kvercetina u otopini ekstrakta. Određena koncentracija kvercetina u ekstraktu iznosi  $4,19 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  (Slika 8).



**Slika 8.** Diferencijalni pulsni voltamogrami snimljeni u ekstraktu jabuke Zimnjare na elektrodi od staklastog ugljika ( $I_c = 0,34 \text{ M KCl}$ ). Brzina promjene potencijala,  $\nu = 5 \text{ mV/s}$ . (—) otopina ekstrakta bez dodatka kvercetina, (—) dodano 15  $\mu\text{L}$  kvercetina ( $c = 1 \text{ mM}$ ) u ispitivanu otopinu., (—) dodano 30  $\mu\text{L}$  kvercetina ( $c = 1 \text{ mM}$ ) u ispitivanu otopinu.

## 4.2. Rezultati diferencijalne pulsne voltametrije za NaCl

Na **Slici 9.** prikazan je diferencijalni pulsni voltamogram kvercetina ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u 0,34 M otopini natrijevog klorida. U voltamogramu su vidljiva 3 oksidacijska strujna vrha, pri oksidacijskim potencijalima,  $E_{p,1} = 0,255 \text{ V}$  (za 1. oksidacijski strujni vrh),  $E_{p,2} = 0,625 \text{ V}$  (za 2. oksidacijski strujni vrh), te  $E_{p,3} = 0,905 \text{ V}$  (za 3. oksidacijski strujni vrh). Uzastopnim snimanjem voltamograma je vidljivo da visina svih oksidacijskih strujnih vrhova opada, što ukazuje na adsorpciju oksidacijskog produkta kvercetina na površinu elektrode od staklastog ugljika.



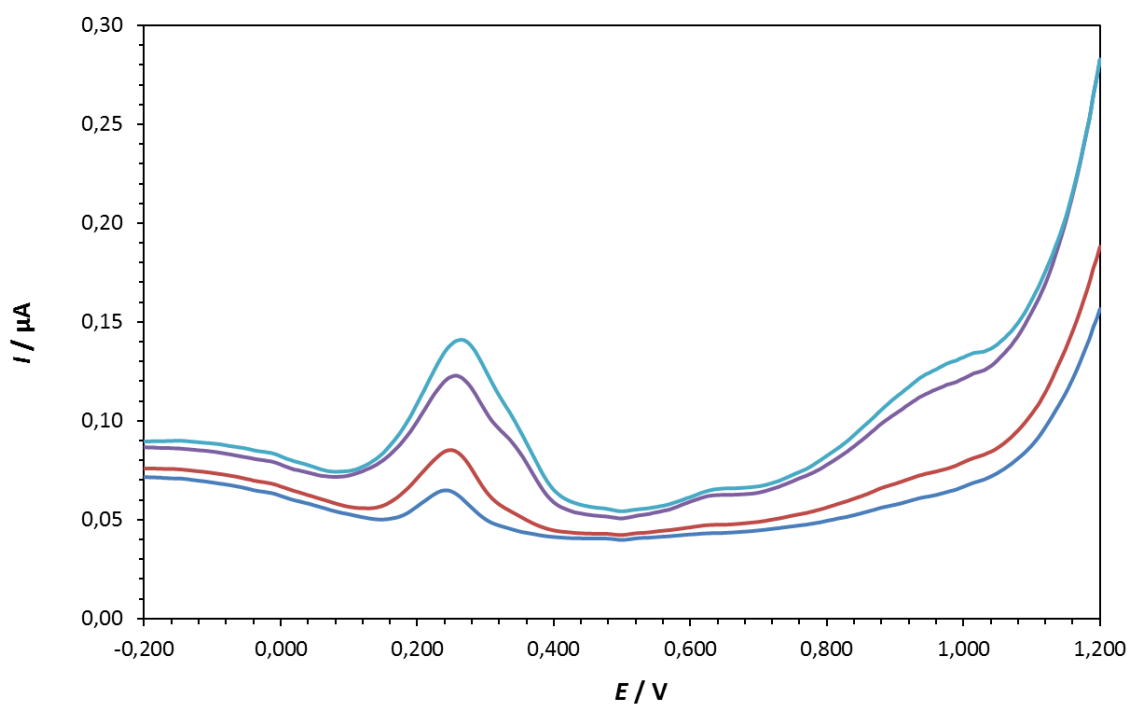
**Slika 9.** Diferencijalni pulsni voltamogrami kvercetina ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika ( $I_c = 0,34 \text{ M NaCl}$ ). Brzina promjene potencijala,  $\nu = 5 \text{ mV/s}$ . 1. scan (—), 2. scan (—).

U **Tablici 2.** su prikazane vrijednosti oksidacijskih struja ( $I_p$ ) i oksidacijskih potencijala ( $E_p$ ) za sva tri oksidacijska strujna vrha. Ti oksidacijski strujni vrhovi dobiveni su iz cikličkih voltamograma (**Slika 10.**) snimljenih u otopinama kvercetina različitih koncentracija pri istim uvjetima kao i ciklički voltamogram prikazan na **Slici 9.**

**Tablica 2.** Prikaz oksidacijskih potencijala ( $E_p$ ) i struja ( $I_p$ ) oksidacijskih strujnih vrhova kvercetina kao funkcija koncentracije za sva tri oksidacijska strujna vrha ( $I_c = 0,34$  M NaCl).

| $10^6 c / \text{mol dm}^{-3}$ | $E_{p,1} / \text{V}$ | $10^2 I_{p,1} / \mu\text{A}$ | $E_{p,2} / \text{V}$ | $10^2 I_{p,2} / \mu\text{A}$ | $E_{p,3} / \text{V}$ | $10^2 I_{p,3} / \mu\text{A}$ |
|-------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|
| 1                             | 0,245                | 2,115                        | -                    | -                            | 0,930                | 1,250                        |
| 3                             | 0,250                | 3,510                        | 0,610                | 0,305                        | 0,928                | 1,298                        |
| 7                             | 0,252                | 6,591                        | 0,620                | 1,425                        | 0,934                | 4,803                        |
| 10                            | 0,264                | 8,187                        | 0,625                | 1,577                        | 0,941                | 5,549                        |

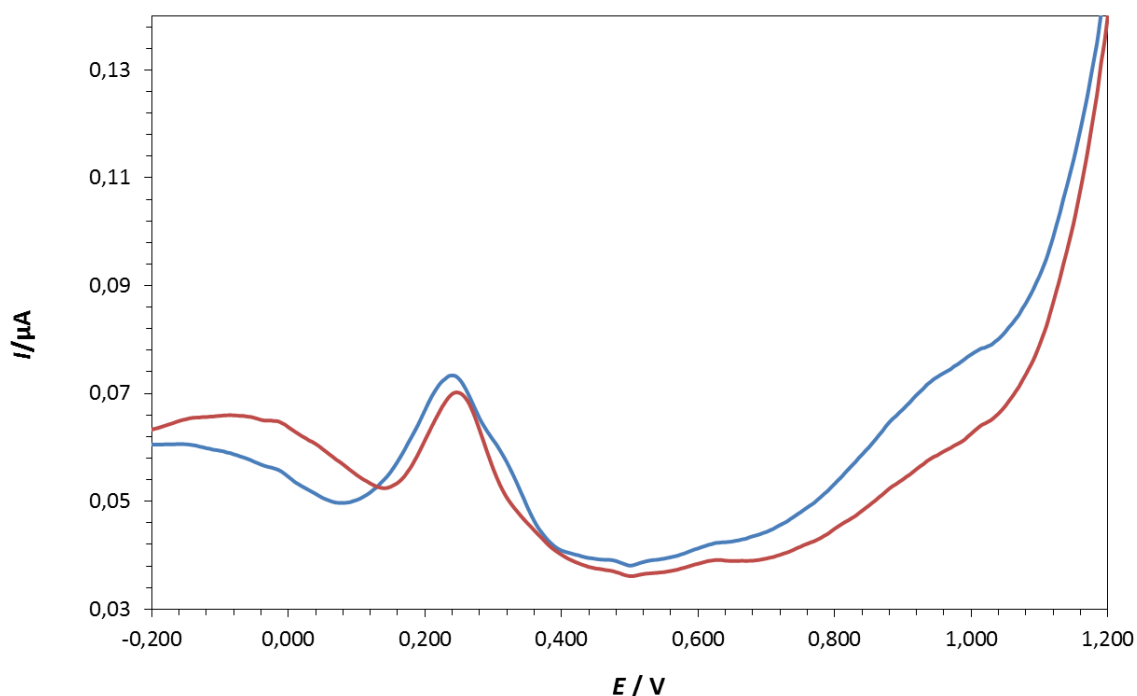
Iz voltamograma prikazanih na **Slici 10.** je vidljivo da struja i potencijal oksidacijskih strujnih vrhova rastu s porastom koncentracije kvercetina (podaci su prikazani u **Tablici 2.**).



**Slika 80.** Diferencijalni pulsni voltamogrami za različite koncentracije otopina kvercetina ( $c = 1 \cdot 10^{-6}$ ;  $3 \cdot 10^{-6}$ ;  $7 \cdot 10^{-6}$  i  $1 \cdot 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika ( $I_c = 0,34$  M NaCl). Brzina promjene potencijala,  $\nu = 5$  mV/s.

### 4.3. Rezultati diferencijalne pulsne voltametrije za LiCl

Na **Slici 11.** prikazan je diferencijalni pulsni voltamogram kvercetina ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u 0,34 M otopini litijevog klorida. U voltamogramu su vidljiva 3 oksidacijska strujna vrha, pri oksidacijskim potencijalima,  $E_{p,1} = 0,245 \text{ V}$  (za 1. oksidacijski strujni vrh),  $E_{p,2} = 0,605 \text{ V}$  (za 2. oksidacijski strujni vrh), te  $E_{p,3} = 0,900 \text{ V}$  (za 3. oksidacijski strujni vrh). Uzastopnim snimanjem voltamograma je vidljivo da visina svih oksidacijskih strujnih vrhova opada, što ukazuje na adsorpciju oksidacijskog produkta kvercetina na površinu elektrode od staklastog ugljika.



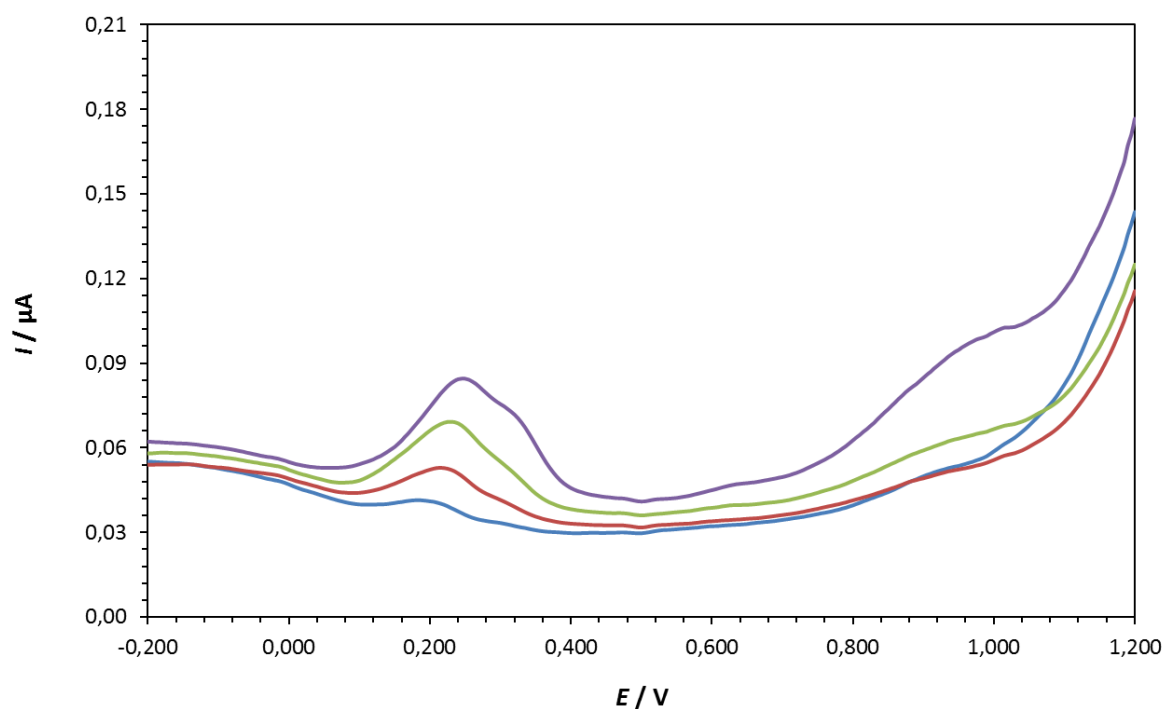
**Slika 91.** Diferencijalni pulsni voltamogram kvercetina ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika ( $I_c = 0,34 \text{ M LiCl}$ ). Brzina promjene potencijala,  $\nu = 5 \text{ mV/s}$ . 1. scan (—), 2. scan (—).

U **Tablici 3.** su prikazane vrijednosti oksidacijskih struja ( $I_p$ ) i oksidacijskih potencijala ( $E_p$ ) za sva tri oksidacijska strujna vrha. Ti oksidacijski strujni vrhovi dobiveni su iz cikličkih voltamograma (**Slika 12.**) snimljenih u otopinama kvercetina različitih koncentracija pri istim uvjetima kao i ciklički voltamogram prikazan na **Slici 11.**

**Tablica 3.** Prikaz oksidacijskih potencijala ( $E_p$ ) i struja ( $I_p$ ) oksidacijskih strujnih vrhova kvercetina kao funkcija koncentracije za sva tri oksidacijska strujna vrha ( $I_c = 0,34$  M LiCl).

| $10^6 c / \text{mol dm}^{-3}$ | $E_{p,1} / \text{V}$ | $10^2 I_{p,1} / \mu\text{A}$ | $E_{p,2} / \text{V}$ | $10^2 I_{p,2} / \mu\text{A}$ | $E_{p,3} / \text{V}$ | $10^2 I_{p,3} / \mu\text{A}$ |
|-------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|
| 1                             | 0,199                | 0,426                        | -                    | -                            | -                    | -                            |
| 3                             | 0,222                | 1,504                        | -                    | -                            | 0,925                | 0,817                        |
| 7                             | 0,229                | 2,946                        | 0,605                | 0,626                        | 0,953                | 1,813                        |
| 16                            | 0,249                | 4,670                        | 0,615                | 1,409                        | 0,942                | 5,165                        |

Iz voltamograma prikazanih na **Slici 12** je vidljivo da struja i potencijal oksidacijskih strujnih vrhova rastu s porastom koncentracije kvercetina (podaci su prikazani u **Tablici 3**).



**Slika 10.** Diferencijalni pulsni voltamogrami za različite koncentracije otopina kvercetina ( $c = 1 \cdot 10^{-6}$ ;  $3 \cdot 10^{-6}$ ;  $7 \cdot 10^{-6}$  i  $1,6 \cdot 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika ( $I_c = 0,34$  M LiCl). Brzina promjene potencijala,  $\nu = 5$  mV/s.

## 5. RASPRAVA

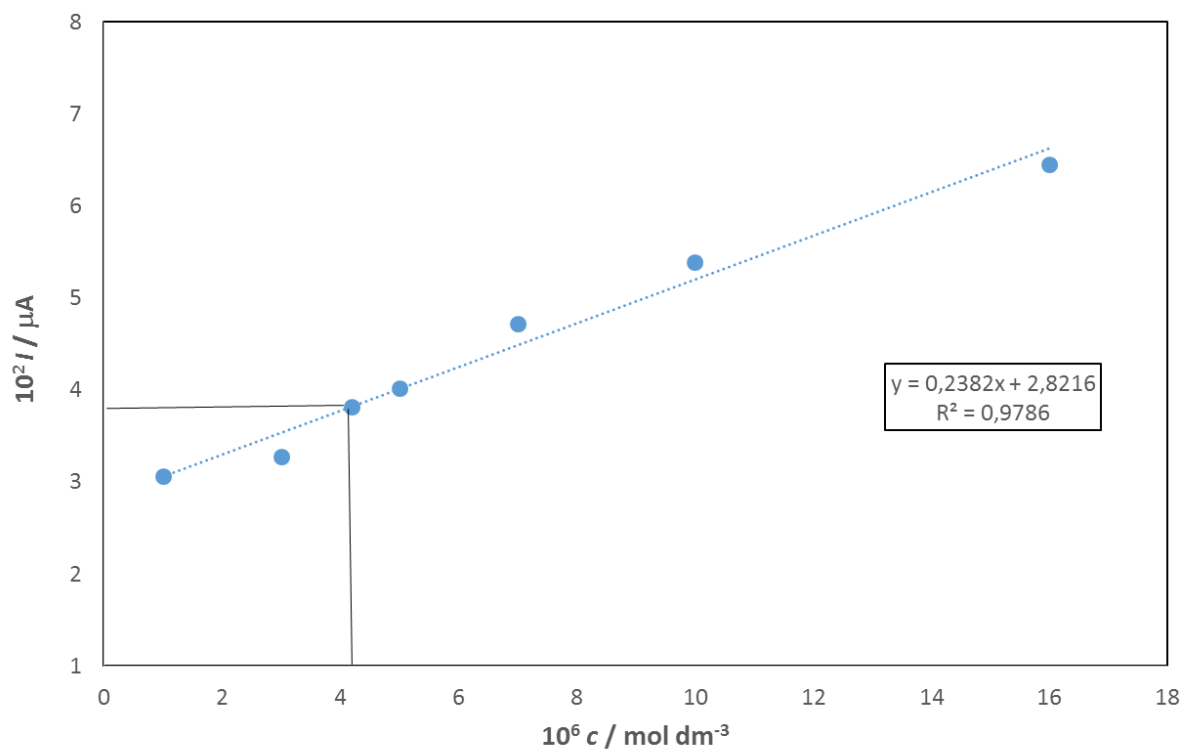
Na slikama 6, 9 i 11 prikazani su diferencijalni pulsni voltamogrami kvercetina ( $c = 1 \cdot 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>) u 0,34M otopinama kalijeva, natrijeva i litijeva klorida. Iz voltamograma se može primijetiti da postoje 3 oksidacijska strujna vrha pri različitim potencijalima. Prvi oksidacijski strujni vrh odnosi se na oksidaciju 3` i 4` OH grupe u B-prstenu kvercetina, dok se drugi i treći oksidacijski strujni vrh odnose na oksidaciju 3 OH grupe u prstenu C, te 7 i 5 OH grupe u prstenu A.

Uzastopnim snimanjem voltamograma u svim ispitivanim elektrolitima vidljivo je smanjenje visine svih oksidacijskih strujnih vrhova u sva tri elektrolita što upućuje na adsorpciju oksidacijskog produkta kvercetina na površinu elektrode od staklastog ugljika (taj proces je najmanje izražen u kalijevom kloridu, dok je u natrijevom kloridu i litijevom kloridu smanjenje visine oksidacijskih strujnih vrhova puno izraženije). Struja i potencijal oksidacijskih strujnih vrhova rastu s porastom koncentracije kvercetina u sva tri ispitivana elektrolita (**Tablica 1, 2 i 3**).

Ovisnost oksidacijske struje o oksidacijskom potencijalu za 1. oksidacijski strujni vrh kvercetina je linearna u sva tri ispitivana elektrolita. Područje linearnosti u 0,34 M KCl je u koncentracijskom području od  $1 \cdot 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> do  $1,6 \cdot 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> (najšire linearno područje), a u 0,34 M NaCl i 0,34 M LiCl je u koncentracijskom području od  $1 \cdot 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> do  $1 \cdot 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>.

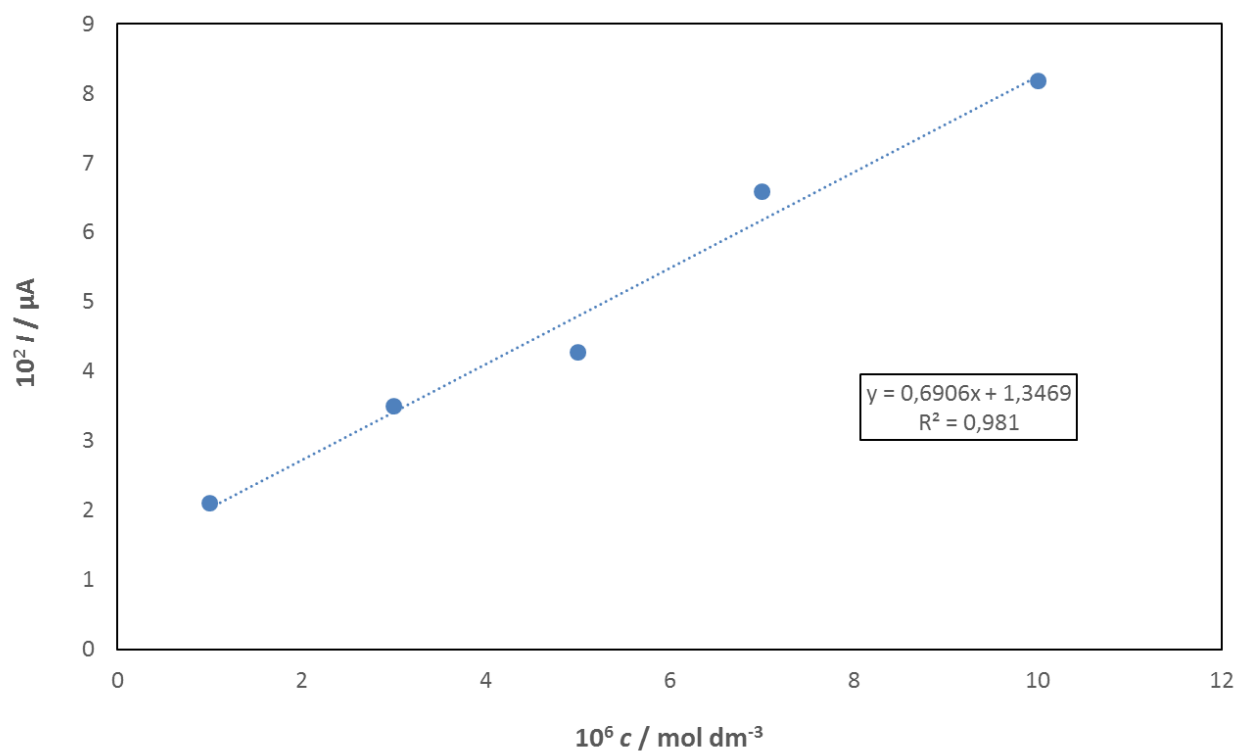
Za određivanje koncentracije kvercetina u ekstraktu kore jabuke Zimnjare (stare sorte jabuka), izabran je kalijev klorid, jer je u tom elektrolitu dobiven najbolji kalibracijski dijagram i najmanje je izražen proces adsorpcije oksidacijskog produkta na površinu radne elektrode. Određena koncentracija kvercetina u ispitivanom ekstraktu iznosi  $4,19 \cdot 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> (**Slika 13**).

Ovisnost oksidacijske struje o oksidacijskom potencijalu za 1. oksidacijski strujni vrh kvercetina je u 0,34 M KCl linearna u koncentracijskom području od  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  (baždarni dijagram, **Slika 13**).



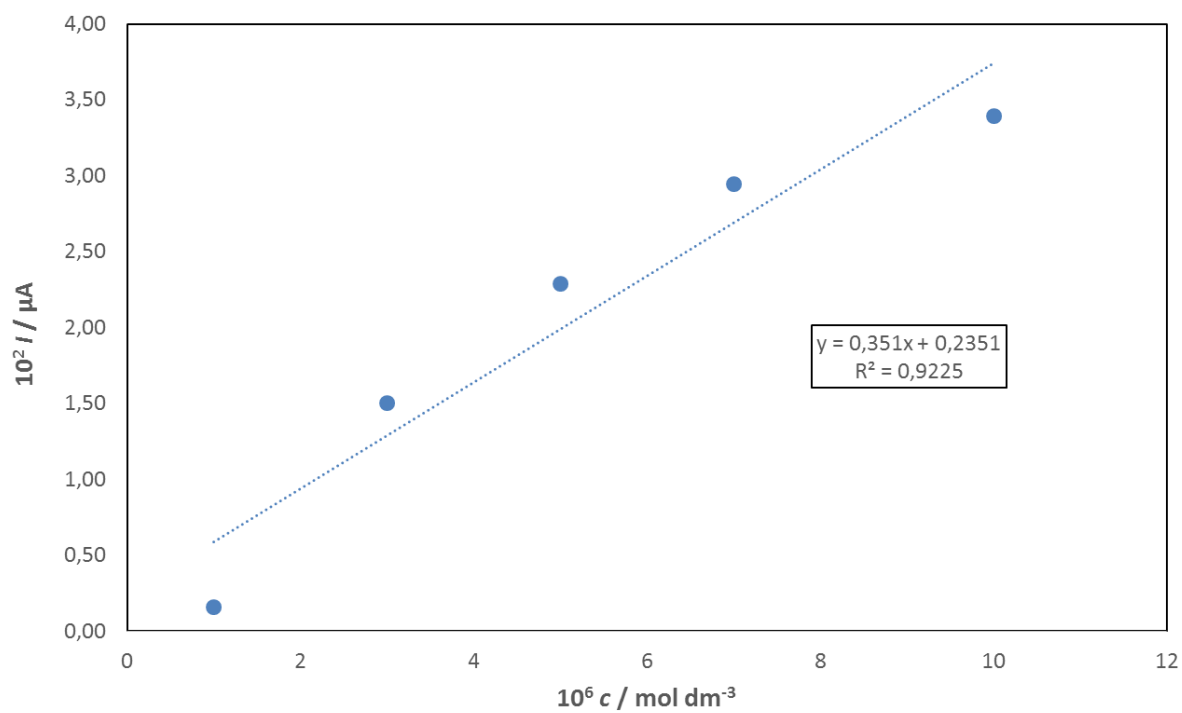
**Slika 13.** Baždarni dijagram kvercetina u 0,34 M KCl za 1. oksidacijski strujni vrh. (Određena koncentracija kvercetina u ekstraktu jabuke zirnare,  $c(\text{kvercetin}) = 4,19 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ).

Ovisnost oksidacijske struje o oksidacijskom potencijalu za 1. oksidacijski strujni vrh kvercetina je u 0,34 M NaCl linearna u koncentracijskom području od  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  (baždarni dijagram, **Slika 14**).



**Slika 114.** Baždarni dijagram kvercetina u 0,34 M NaCl za 1. oksidacijski strujni vrh.

Ovisnost oksidacijske struje o oksidacijskom potencijalu za 1. oksidacijski strujni vrh kvercetina je u 0,34 M LiCl linearna u koncentracijskom području od  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  (baždarni dijagram, **Slika 15**).



**Slika 12.** Baždarni dijagram kvercetina u 0,34 M LiCl za 1. oksidacijski strujni vrh.

## 6. ZAKLJUČAK

Flavonoidi su skupina polifenolnih spojeva koji su prisutni u biljkama, sjemenkama, kori voća, kori drveća, lišću i cvijeću. Oni imaju različita terapijska djelovanja zbog čega su danas jedan od glavnih tema istraživanja. Kvercetin (3,3',4',5,7-pentahidroksiflavon) je flavonoid koji ima vrlo veliki utjecaj na čovjekovo zdravlje. Može pomoći u sprječavanju nastanka tumora, čira, raznih bolesti srca i dišnih puteva, a pokazuje i protuupalna, antialergijska i antiviralna djelovanja.

Ispitivana su elektrokemijska svojstva kvercetina u tri različita inertna elektrolita (kalijev klorid, natrijev klorid i litijev klorid). Uočena su tri oksidacijska strujna vrha kvercetina u sva tri elektrolita, koja odgovaraju oksidaciji 5 -OH grupa u molekuli kvercetina. Uzastopnim snimanjem voltamograma uočeno je smanjenje visine svih oksidacijskih strujnih vrhova što upućuje na adsorpciju oksidacijskog produkta kvercetina (taj proces je izraženiji u natrijevom i litijevom kloridu). Najbolji kalibracijski dijagram (ovisnost oksidacijske struje o koncentraciji kvercetina) dobiven je u kalijevom kloridu u koncentracijskom području od  $1 \cdot 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> do  $1,6 \cdot 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> (najšire linearno područje), pa je za određivanje koncentracije kvercetina u ekstraktu kore jabuke Zimnjare izabran navedeni elektrolit. Određena koncentracija kvercetina u ispitivanom ekstraktu iznosi  $4,19 \cdot 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup>.

## 7. LITERATURA

1. Medvidović-Kosanović M. (2011.) *Elektrokemijska i antioksidacijska svojstva nekih prirodnih polifenola*, Doktorska disertacija, Zagreb, Kemijski odsjek Prirodoslovno matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
2. Nove elektrokemijske metode za određivanje ropinirola,  
[http://www.unizg.hr/rektorova/upload\\_2012/Rektorova%20nagrada-Ines%20Malenica.doc](http://www.unizg.hr/rektorova/upload_2012/Rektorova%20nagrada-Ines%20Malenica.doc)  
preuzeto 15.6. 2016.
3. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9th edition, CengageLearning, 2014.
4. M. Medvidović-Kosanović, M. Šeruga, L. Jakobek, I. Novak, *Electrochemical and Antioxidant Properties of (+)-Catechin, Quercetin and Rutin*, Croat. Chem. Acta 83 (2) (2010), 197-207.
5. A.M. Oliveira Brett, M.–E. Ghica, *Electrochemical Oxidation of Quercetin*, Electroanalysis 15 (22) (2003) 1745-1750.
6. L. Jakobek, M. Šeruga, I. Novak, M. Medvidović-Kosanović, I. Lukačević, *Antioxidant activity of polyphenols from blueberry and strawberry*, Pomolog. Croat. 14 (1) (2008) 13-26.