

Voltametrijsko određivanje kafeina u realnim uzorcima

Jakić, Laura

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:109:982793>

Rights / Prava: [Attribution-ShareAlike 3.0 Unported](#)/[Imenovanje-Dijeli pod istim uvjetima 3.0](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-02**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Laura Jakić

VOLTAMETRIJSKO ODREĐIVANJE KAFEINA U REALNIM UZORCIMA

ZAVRŠNI RAD

Osijek, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

Nastavni predmet

Fizikalna kemija

VOLTAMETRIJSKO ODREĐIVANJE KAFEINA U REALNIM UZORCIMA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: doc. dr. sc. Ivana Tomac

Studentica: **Laura Jakić**

JMBAG: 0113148133

Mentor: doc. dr. sc. Ivana Tomac

Predano:

Pregledano:

Ocjena:

Potpis mentora:

VOLTAMETRIJSKO ODREĐIVANJE KAFEINA U REALNIM UZORCIMA

SAŽETAK

Kafein je alkaloid odnosno purinski derivat iz skupine ksantina te može utjecati na budnost, pažnju, fizičku sposobnost, umor, razdražljivost, nervozu, glavobolju i slično. Budući da je elektroaktivna tvar, prisustvo kafeina se može odrediti primjenom voltametrijskih tehnika. Voltametrijske tehnike su elektrokemijske metode kod kojih je odziv na signal pobude struja, a odvijaju se u najčešće tro-elektrodnoj staklenoj ćeliji u kojoj se nalazi elektrolit u kojeg su uronjene radna, referenta i pomoćna elektroda. Zadatak ovog završnog rada je opisati najčešće primjenjivane voltametrijske tehnike za analizu kafeina u realnim uzorcima (hrana, dodaci prehrani), korištene elektrode, elektrolit i specifičnosti tehnike.

Ključne riječi: kafein, voltometrija, realni uzorci

THE VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF CAFFEINE IN THE REAL SAMPLES

ABSTRACT

Caffeine is an alkaloid or purine derivative from the xanthine group and can affect alertness, attention, physical ability, fatigue, irritability, nervousness, headache, and so on. Since it is an electroactive substance, the presence of caffeine can be determined using voltammetric techniques. Voltammetric techniques are electrochemical methods in which the response to the excitation signal is a current, and they take place in the most common three-electrode glass cell. In glass cell is an electrolyte in which the working, reference and auxiliary electrodes are immersed. The task of this final paper is to describe the most frequently applied voltammetric techniques for the analysis of caffeine in real samples (food, dietary supplements), the used electrodes, the electrolyte and the specifics of the technique.

Keywords: caffeine, voltammetry, real samples

SADRŽAJ

1.	UVOD.....	1
2.	GLAVNI DIO	3
2.1.	KAFEIN.....	4
2.2.	VOLTAMETRIJSKO ODREĐIVANJE KAFEINA.....	7
2.3.	PRIMJERI ODREĐIVANJE KAFEINA U REALNIM UZORCIMA VOLTAMETRIJSKIM TEHNIKAMA	8
2.3.1.	Primjer cikličke voltametrije za detekciju kafeina u realnim uzorcima	8
2.3.2.	Primjer diferencijalne pulsne voltametrije za detekciju kafeina u realnim uzorcima	9
2.3.3.	Primjer pravokutnovalne voltametrije za detekciju kafeina u realnim uzorcima	10
3.	ZAKLJUČAK	12
4.	LITERATURA.....	14

1. UVOD

Kafein je prirodni alkaloid. Izvori kafeina su prvenstveno kava i čaj te kakao, *mate*, guarana i ostale tropske biljke (Corciova i Ivanescu, 2014; Taletović i sur., 2015). Osnova kemijske strukture kafeina je molekula purina.

Osim što se kafein može nalaziti u hrani, upotrebljava se u pripremi farmaceutskih pripravaka gdje je kafein glavna komponenta. Neke od farmaceutskih pripravaka u kojima je kafein glavna komponenta su lijekovi protiv prehlade, dodaci prehrani, diuretici i stimulansi. Kafein se smatra jednim od najstarijih stimulansa centralnog živčanog sustava.

Provedene su različite epidemiološke studije o unosu i djelovanju kafeina na ljudski organizam i sve su se studije složile da kafein utječe na srce i centralni živčani sustav, te utječe na povećanu aktivnost mozga i cirkulaciju.

Do danas su razvijene mnoge instrumentale tehnike za određivanje sadržaja kafeina u hrani, farmaceutskim pripravcima i kozmetici. Najzastupljenije su spektroskopske tehnike, tekućinska i plinovita kromatografija uz uporabu različitih detektora, fluorimetrija te elektrokemijske tehnike kao što su kulometrija i voltometrija (Butorac i sur., 2013). Elektrokemijske metode poprimaju sve veći značaj jer su brze, osjetljive, jeftine, ne zahtijevaju značajnu pripremu uzorka i slično.

Voltametrijske tehnike se od svih elektrokemijskih tehnika najviše ističu i primjenjuju. Ciklička, diferencijalna pulsna i pravokutnovalna voltometrija su tri voltametrijske tehnike koje se najčešće primjenjuju ne samo za sadržaj kafeina u hrani nego su pogodne i za određivanje drugih elektroaktivnih tvari u hrani. Najčešće se provode u elektrokemijskoj ćeliji troelektrodnog tipa u kojoj se nalazi osnovni elektrolit, a u njega su uronjene radna, pomoćna i referentna elektroda. Danas se sve češće koriste i senzori za detekciju kafeina u realnim uzorcima čiji se odziv prati voltametrijskim tehnikama, a sve s ciljem povećanja osjetljivosti metode.

Slijedom toga, zadatak ovog završnog rada je opisati najčešće primjenjivane voltametrijske tehnike za analizu kafeina u realnim uzorcima (hrana, dodaci prehrani), korištene elektrode, elektrolita i specifičnosti tehnike.

2. GLAVNI DIO

2.1. KAFEIN

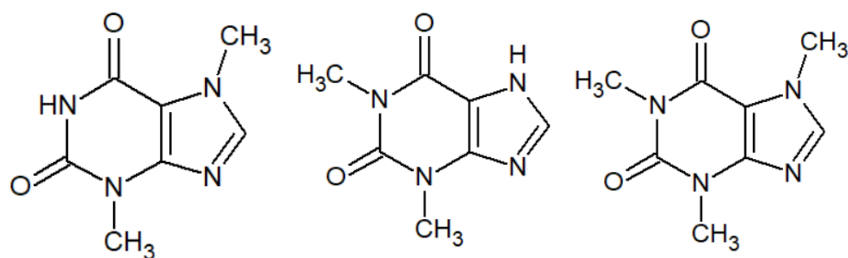
Kafein je alkaloid iz skupine ksantina i uvrštava se u psihotropne tvari iz skupine stimulansa. Glavni je sastojak kave, čaja, coca-cole, guarane, kakaa, energetskih pića i farmaceutskih pripravaka (Nawrot i sur., 2003).



Slika 1 Kafein (WEB 1)

U čistom obliku pojavljuje se kao bijeli prah, bez mirisa i gorkog okusa (**Slika 1**). Prema sistematiziranoj nomenklaturi Međunarodne unije za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC), puni naziv kafeina je: 1,3,7-trimetil-2,6-purindion ili skraćeno 1,3,7-trimetilksantin (Štalić i sur., 2016).

Kemijska struktura kafeina sastoji se od dvostrukog prstena, na čijoj se vanjskoj strani nalazi nekoliko supstituenata. Ovaj dvostruki prsten u jezgri odgovara osnovnoj strukturi purina. Sastoji se od dva prstena, jednog šesteročlanog i jednog peteročlanog, od kojih svaki ima dva atoma dušika. Na vanjskim stranama prstena atomi ugljika C-2 i C-6 spojeni su dvostrukim vezama s po jednim atomom kisika. U kafeinu je jedna metilna skupina (-CH₃) vezana za atome dušika N-1, N-3 i N-7 (Nawrot i sur., 2003).



Slika 2 Kemijska struktura teobromina, teofilina i kafeina

Povijesno, na Goetheov poticaj, kemičar i farmaceut Friedlieb Ferdinand Runge proučavao je zrna kave i 1820. godine izolirao čisti kafein. Neovisno o Runge, francuski farmaceuti Pierre Joseph Pelletier, Joseph Bienaime Caventou i Pierre Jean Robiquet također su uspjeli izolirati kafein 1821.godine, a 1832. Godine Christoph Heinrich Pfaff i Justus von Liebig uspjeli su odrediti opću formulu kafeina $C_8H_{10}N_4O_2$. Kemijsku strukturu kafeina odredio je Ludwig Medicus 1875. godine kao 1,3,7-trimetilksantin (Nawrot i sur., 2003).

Bard i Faulkner (2001) navode da tvar sadržana u zelenom i crnom čaju, koja se često naziva i tein, također je kafein. Ova nekada uobičajena, razlika između kafeina iz kave i teina iz čaja temeljila se na kombinaciji alkaloida: kafein iz kave spojen je s kompleksom klorogenske kiseline i kalija koji odmah oslobađa kafein nakon prženja kave i kontakta sa želučanom kiselinom, čime djeluje brže.

U biljkama ima zaštitnu ulogu te djeluje kao prirodni pesticid koji odbija određene insekte koji se hrane tim biljkama.

Neke od epidemioloških studija pokazale su da kafein može pozitivno utjecati na tjelesnu izdržljivost, poboljšati koncentraciju, smanjiti oksidativni stres te ublažiti umor i glavobolju. Prema njegovim mogućim pozitivnim učincima popularan je kao dodatak prehrani kod sportaša, studenata i učenika. Veći unos kafeina može imati štetan učinak na zdravlje kao što su tjeskoba, povišeni krvni tlak i kardiovaskularne bolesti. Kao rezultat raširene konzumacije proizvoda koji sadrže kafein, putem urina, on ulazi u komunalne otpadne vode. Tako se razlikuje oko 20 metabolita koji nastaju biotransformacijom kafeina u jetri. Primarni su dimetilksantini (paraksantin, teobromin i teofilin) zatim dimetil i monometilurinska kiselina te derivati uracila, dok se oko 1-5% nepromijenjenog kafeina izlučuje urinom (Nawrot i sur., 2003). Kemijski, kafein je blisko povezan sa sličnim spojevima kao što su teofilin i teobromin, koji se također mogu naći zajedno s kafeinom u mnogim biljnim vrstama (**Slika 2**).

Dok se kafein smatra najčešće korištenom farmakološki aktivnom tvari u svijetu. Upravo zbog nepropisnog zbrinjavanja lijekova kafein može dospjeti u podzemne i površinske vode. Stoga je detekcija kafeina u vrlo niskim koncentracijama u različitim medijima vrlo važna.

Značajniji učinci kafeina su:

- stimulacija središnjeg živčanog sustava,
- povećanje snage srčanih kontrakcija,
- ubrzan rad srca,
- proširenje bronha (bronhodilatacija),
- diuretski učinak, sprječava reapsorpciju vode iz primarnog urina,
- djelovanje na krvne žile: sužava žile u mozgu, a širi ih na periferiji krvotoka,
- zabilježena su blaga povećanja krvnog tlaka,
- potaknut će peristaltiku crijeva,
- smanjuje kontrakcije mišića u stjenkama jajovoda kod žena, sprječava prolaz oplođenog jajašca u maternicu, s mogućim posljedicama zakašnjele oplodnje i
- stimulacija glikogenolize i lipolize (Lee i sur., 2020).

Dok veće koncentracije kafeina mogu utjecati i na motoričke centre u mozgu, u nižim koncentracijama kafein djeluje isključivo na osjetilne dijelove kore velikog mozga. Time se značajno povećava budnost, pozornost i mogućnost veće koncentracije. Sposobnost pamćenja i fiksiranja procesa učenja (mnestička funkcija) također raste. Smanjenjem simptoma umora smanjuje se i potreba za snom. Porast krvnog tlaka je mali, a u potpunosti nestaje kod dugotrajnog uzimanja kafeina, ovaj učinak se ponovno javlja tek kada se kafein ne koristi najmanje 24 sata. Lagano povećanje krvnog tlaka izaziva stimulaciju središnjeg živčanog sustava, ali istovremeno djeluje na njegovo snižavanje smanjenjem perifernog otpora (Lee i sur., 2020). Djelovanje kafein bazirano je na mnogim komponentama koje utječu na određene stanične procese na molekularnoj razini. Kafein gotovo bez ikakvih prepreka prolazi kroz moždano-krvnu barijeru, a djeluje gotovo isključivo na središnji živčani sustav (Igelige i sur., 2014; Reyes i Cornelis, 2018).

Kafein u proizvodima, kao što su crni čaj ili Coca-Cola napitak (**Slika 3**), može negativno utjecati na zdravlje djece, pa tako tri čaše Coca-Cola napitka (ovisno o izvoru, 65-250mg ili 50-350mg u 990ml) mogu sadržavati kafeina koliko i dvije šalice kave (ovisno o izvoru 100-240mg ili 160-240mg u 250ml filtrirane kave). Dijete težine oko 30 kg tako može unijeti koncentraciju od 5-12

mg kafeina po kilogramu tjelesne težine, što je dovoljna doza da izazove nervozu i poremećaj sna (Lee i sur., 2020). Autori Burke (2008) i Spriet (2014) istraživali su utjecaj kafeina na sportski učinak, a Međunarodni olimpijski odbor uvrstio je kafein na "*doping*" listu u procesu praćenja zbog učinka na sportske performanse (WEB 2). Oralna letalna doza (LD50) izmjerena kod štakora iznosi 367 mg po kilogramu tjelesne težine. Kod ljudi, procjene za smrtonosnu dozu kafeina se kreću od 10 do 15 g, što je ekvivalentno približno 100 šalica kave (Adamson, 2016).



Slika 3 Primjer količine kafeina u određenim proizvodima (WEB 3)

2.2. VOLTAMETRIJSKO ODREĐIVANJE KAFEINA

Voltometrija je zajednički naziv za niz elektrokemijskih tehnika koje se temelje na mjerenju strujno-naponske karakteristike elektrokemijskog procesa koji se odvija na radnoj elektrodi (Rehman i Ashraf, 2017). Karakterističan oblik strujno-naponske krivulje (voltamogram) za određenu voltometrijsku tehniku određen je oblikom pobude napona na radnoj elektrodi i brzinom kojom se mijenja potencijal radne elektrode. Voltometrijske metode imaju široku primjenu i koriste se u karakterizaciji elektroaktivnih tvari odnosno u identifikaciji i kvantifikaciji, određivanju mehanizma i kinetike reakcije na površini radne elektrode. Osnovni dijelovi voltometrijskog instrumenta su potencijostat kompjuterski kontroliran, elektrokemijska ćelija i elektrode (Slika 4).



Slika 4 Potenciostat i troelektrodni sustav za provođenje elektrokemijskog mjerenja (WEB 4 i WEB 5)

Za provođenje voltametrijskih mjerenja najčešće se koristi troelektrodna ćelija koja se sastoji od radne elektrode, pomoćne ili protuelektrode i referentne elektrode uronjene u elektrolit (Rehman i Ashraf, 2017). Tijekom elektrokemijskog mjerenja, potencijal se mjeri između radne i referentne elektrode, a struja između radne i protuelektrode, dok se sama reakcija oksidacije/redukcije odvija na površini radne elektrode. Također, površina radne elektrode je konstantna, što osigurava ponovljivost mjerenja (Nigović i Behetić, 2007). Razlikuju se ciklička, diferencijalna pulsna i pravokutnovalna voltametrija kao voltametrijske najčešće primjenjivane tehnike.

2.3. PRIMJERI ODREĐIVANJE KAFEINA U REALNIM UZORCIMA VOLTAMETRIJSKIM TEHNIKAMA

2.3.1. Primjer cikličke voltametrije za detekciju kafeina u realnim uzorcima

Ciklička voltametrija je elektrokemijska tehnika koja se temelji na mjerenju struje uz linearnu promjenu potencijala radne elektrode, pri čemu se smjer promjene potencijala mijenja nakon postizanja određene vrijednosti. Jakost struje raste kako se potencijal približava redoks potencijalu analita, a promjenom potencijala iznad karakterističnog potencijala redoks procesa, formira se maksimalna visina strujnog pika (Švorc i sur., 2012).

Nakon postizanja maksimalne visine strujnog pika dolazi do pada visine strujnog pika zbog

smanjenja koncentracije analita u blizini elektrode, a vraćanje potencijala na početnu vrijednost dovodi do oksidacije/redukcije produkata koji su nastali u prvoj polovici ciklusa. Kao rezultat nastaje ciklički voltamogram čiji oblik ovisi o brzinama prijenosa elektrona i tvari te o kemijskim reakcijama koje se odvijaju na površini radne elektrode.

Jedan od primjera primjene cikličke voltametrije za elektrokemijsku karakterizaciju kafeina u realnim uzorcima iz prehrambene industrije je istraživanje autora Amare i Aklog (2017). Amare i Aklog (2017) su proveli istraživanje kafeina u uzorcima kave iz Etiopije. Kao radna elektroda korištena je modificirana elektroda od staklastog ugljika pomoću lignina. Uz cikličku voltametriju, autori su koristili i diferencijalnu pulsnu voltametriju za proučavanje elektrokemijskog ponašanja kafeina i određivanje njegova sadržaja u uzorku. Od parametara cikličke voltametrije ispitali su utjecaj brzine polarizacije i pH elektrolita.

Nadalje, grupa autora Wang i suradnici (2014) uz kronokulometriju i kronoamperometriju primijenili su cikličku voltametriju za detekciju kafeina u čaju (zeleni, crni, oolong) i drugim pićima (coca-cola, energetska napitci). Za provođenje cikličke voltametrije modificirali su površinu elektrode nafionom, DNA i grafenom.

Zatim, Nunes i Cavalheiro (2012) su proveli istraživanje određivanja kafeina u farmaceutskim pripravcima na osnovi kafeina primjenom cikličke voltametrije. Kao radnu elektrodu koristili su mikroelektrode od ugljikovih vlakana.

Autori Zhang i suradnici (2017) primijenili su cikličku voltametriju za identifikaciju kafeina te diferencijalnu pulsnu voltametriju za kvantifikaciju sadržaja kafeina u uzorku oolong čaja. Kao radna elektroda korištena je polielektrolitski funkcionalizirana višestienčana ugljikova nanocjevčica.

2.3.2. Primjer diferencijalne pulsne voltametrije za detekciju kafeina u realnim uzorcima

Diferencijalna pulsna voltametrija je jedna od najosjetljivijih voltametrijskih tehnika te se iz tog razloga primjenjuje za kvantifikaciju sadržaja u realnim uzorcima. Diferencijalna pulsna voltametrija je tehnika kod koje se impulsi fiksne amplitude superponiraju na stepeničasto rastući

napon pobude. Signal pobude se mjeri dva puta, neposredno prije svakog pulsa i pri kraju trajanja pulsa. Signal odziva je razlika jakosti struja prije i nakon svakog impulsa (Piljac, 2010).

Amare i Aklog (2017), autori koji su u svom istraživanju kafeina primijenili cikličku voltametriju primijenili su i diferencijalnu pulsnu voltametriju s ciljem kvantificiranja sadržaja kafeina. Nadalje, autori Farag i suradnici (2019) proveli su simultano određivanje kafeina i piridoksina u energetske napitcima primjenom diferencijalne pulsne voltametrije, a kao radnu elektrodu koristili su elektrodu od staklastog ugljika modificirane površine nafionom. Zatim, Brunetti i suradnici (2007) proveli su istraživanje određivanja sadržaja kafeina u coca-cola napitcima primjenom diferencijalne pulsne voltametrije. U svom istraživanju, kao radnu elektrodu koristili su elektrodu od staklastog ugljika čija je površina modificirana nafionom. Autori Lau i suradnici (1989) su proveli istraživanje na uzorcima farmakoloških pripravaka te su simultano odredili sadržaj askorbinske kiseline, kafeina i paracetamola, a sve uz primjenu diferencijalne pulsne voltametrije i radne elektrode od staklastog ugljika.

2.3.3. Primjer pravokutnovalne voltametrije za detekciju kafeina u realnim uzorcima

Pravokutnovalna voltametrija je brza voltametrijska tehnika. Signal pobude je struja koja se mjeri jednom na početku pulsa i jednom na kraju pulsa (Švorc i sur., 2012). Prednost ove tehnike je velika brzina, odnosno mogućnost snimanja pravokutnovalnog voltamograma u samo nekoliko sekundi, što značajno skraćuje vrijeme analize. Tako velike brzine snimanja omogućene su frekvencijama od 1 do 100 ciklusa u sekundi, što omogućuje korištenje iznimno brzih promjena potencijala. Jedna od prednosti ove tehnike je što se ukupna struja može izdvojiti na anodnu i katodnu te daje uvid u mehanizam i reverzibilnost/ ireverzibilnost reakcije.

Zen i suradnici (1998) su proveli voltametrijsko istraživanje kafeina u napitcima primjenom pravokutnovalne voltametrije uz kemijski modificiranu radnu elektrodu. Od uzoraka su odabrali čaj, kavu, bezkafeinsku kavu i coca-cola napitke.

Tefera i suradnici (2016) su simultano odredili sadržaj kafeina i paracetamola primjenom

pravokutnovalne voltometrije u uzorcima bezalkoholnih napitaka na bazi kafeina (Coca-Cola i Pepsi) i čaju. Kao radnu elektrodu koristili su elektrodu od staklastog ugljika modificirane površine s poli (4-amino-3-hidroksinaftalen sulfonskom kiselinom).

3. ZAKLJUČAK

Na osnovi ovog završnog rada mogu se izvesti slijedeći zaključci:

- kafein je prirodni alkaloid, opće formule $C_8H_{10}N_4O_2$, bijeli prah, bez mirisa i gorkog okusa,
- izvori kafeina su lijekovi na osnovi kafeina, dodaci prehrani, čokoladi, guarani, kakau i slično,
- voltometrija kao elektrokemijska tehnika temelji se na mjerenju strujno-naponske karakteristike elektrokemijskog procesa koji se odvija na površini radne elektrode,
- najčešće primjenjivane voltometrijske tehnike za identifikaciju i kvantifikaciju kafeina u hrani i farmaceutskim pripravcima su ciklička, diferencijalna pulsna i pravokutnovalna voltometrija i
- potenciostat kompjutorski kontroliran, elektrokemijska ćelija, troelektrodni sustav su osnovni alati za provođenje voltometrijskog mjerenja,
- ciklička, diferencijalna pulsna i pravokutnovalna voltometrija su se pokazale pogodne za identifikaciju i kvantifikaciju elektroaktivnih tvari, te su jedne od najčešće primjenjivanih tehnika i prednost ovih tehnika ujedno i elektrokemijskih tehnika je brzina, osjetljivosti i ne zahtjevnja priprema uzorka i
- voltometrijske tehnike se uspješno primjenjuju za karakterizaciju kafeina u bezalkoholnim pićima kao što su kava, čaj; dodacima prehrani, farmaceutskim pripravcima i sličnim uzorcima iz prehrambene i farmaceutske industrije.

4. LITERATURA

- Adamson R: The acute lethal dose 50 (LD₅₀) of caffeine in albino rats. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 80:274-276, 2016.
- Amare M, Aklog S: Electrochemical Determination of Caffeine Content in Ethiopian Coffee Samples Using Lignin Modified Glassy Carbon Electrode. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 3979068, 2017.
- Bard A, Faulkner L: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, New York, 2001.
- Behetić S, Nigović B: Electroanalysis in pharmacy. *Farmaceutski glasnik*, 63:163-175, 2007.
- Brunetti B, Desimoni E, Casati P: Determination of Caffeine at a Nafion-Covered Glassy Carbon Electrode. *Electroanalysis*, 19: 385–388, 2007.
- Burke LM: Caffeine and sports performance. *Applied Physiology, Nutrition, and Metabolism*, 33:1319-1334, 2008.
- Butorac A, Marić M, Badnjak Sablović M, Hruškan M, Rimac Brnčić S, Družina Bačun V: Analitičke metode u forenzici hrane. *Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition*, 8:90-101, 2013.
- Corciova A, Ivanescu B: Determination of Caffeine Content from Different Pharmaceutical and Natural Products. *European Chemical Bulletin*, 5:138-141, 2014.
- Farag AS, Pravcová K, Česlová L, Vytřas K, Sýs M: Simultaneous Determination of Caffeine and Pyridoxine in Energy Drinks using Differential Pulse Voltammetry at Glassy Carbon Electrode Modified with Nafion. *Electroanalysis*, 31:1494-1499, 2019.
- Igelige G, David EA, Adebisi A: Determination of Caffeine In Beverages: A Review. *American Journal of Engineering Research*, 3:124-137, 2014.
- Lau O-W, Luk S-F, Cheung Y-M: Simultaneous determination of ascorbic acid, caffeine and paracetamol in drug formulations by differential-pulse voltammetry using a glassy carbon electrode. *Analyst*, 114:1047-1051, 1989.

- Lee S, Min J, Min K: Caffeine and Caffeine Metabolites in Relation to Insulin Resistance and Beta Cell Function in U.S. Adults. *Nutrients*, 13: , 2020.
- Nawrot P, Jordan S, Eastwood J, Rotstein J, Hugenholtz A, Feeley M: Effects of caffeine on human health. *Food Additives and Contaminants*, 20:1-30, 2003.
- Nunes RS, Cavaleiro ETG: Caffeine determination at a carbon fiber ultramicroelectrodes by fast-scan cyclic voltammetry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23:670-677, 2012.
- Piljac I: Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode. Media print-Tiskara Hrastić, Zagreb, 2010.
- Rehman R, Ashraf S. Analysis of caffeine contents in commercial beverages and tea samples of Pakistan using UV/Visible spectrometry. *Bulgarian Chemical Communications*, 49:823-828, 2017.
- Reyes CM, Cornelis MC: Caffeine in the Diet: Country-Level Consumption and Guidelines. *Nutrients*, 10:1772, 2018.
- Spriet LL: Exercise and Sport Performance with Low Doses of Caffeine. *Sports Medicine*, 44:S175–S184, 2014.
- Šatalić Z, Sorić M, Mišigoj Duraković M: Sportska prehrana, Znanje, Zagreb, 2016.
- Švorc L, Tomčík P, Svítková J, Rievaj M, Bustin D: Voltammetric determination of caffeine in beverage samples on bare boron-doped diamond electrode. *Food Chemistry*, 135:1198-1204, 2012.
- Tefera M, Geto A, Tessema M, Admassie S: Simultaneous determination of caffeine and paracetamol by square wave voltammetry at poly(4-amino-3-hydroxynaphthalene sulfonic acid)-modified glassy carbon electrode. *Food Chemistry*, 210:156-62, 2016.
- Zen J-M, Ting Y-S, Shih Y: Voltammetric determination of caffeine in beverages using a chemically modified electrode. *Analyst*, 123:1145-1147, 1998.

Zhang Y, Shang J, Jiang B, Zhou X, Wang J: Electrochemical Determination of Caffeine in Oolong Tea Based on Polyelectrolyte Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotube. *International Journal of Electrochemical Science*, 12:2552-2562, 2017.

Wang Y, Wei X, Wang F, Lia M: Sensitive voltammetric detection of caffeine in tea and other beverages based on a DNA-functionalized single-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrode. *Analytical Methods*, 6:7525-7531, 2014.

WEB 1: [Kofein: 35 stvari koje o tome niste znali - Zdrava Prehrana \(streamerium.com\)](https://streamerium.com/kofein-35-stvari-koje-o-tome-niste-znali-zdrava-prehrana)
[preuzeto 22.8.2023.]

WEB 2: <https://antidoping-hzta.hr/wp-content/uploads/2023/01/Popis-zabranjenih-sredstava-2023-HRV-ispravljena-verzija.pdf> [preuzeto 6.9.2023.]

WEB 3: [Caffeine in Drinks Chart - Caffeine in Daily Used Drinks per oz \(justchartit.com\)](https://justchartit.com/caffeine-in-drinks-chart-caffeine-in-daily-used-drinks-per-oz)
[preuzeto 22.8.2023.]

WEB 4: <https://www.basinc.com/products/MF-1051> [preuzeto 6.9.2023.]

WEB 5: <https://www.metrohm.com/en/products/s/tat-/stat-i-400.html> [preuzeto 6.9.2023.]