

# Ispitivanje elektrokemijskih svojstava rutina u različitim inertnim elektrolitima

---

Pišonić, Marina

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:182:985216>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-25**

*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Marina Pišonić

**Ispitivanje elektrokemijskih svojstava rutina u različitim inertnim  
elektrolitima**

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

Neposredna voditeljica: Anamarija Šter, asistent

Osijek, 2017.

## SAŽETAK

U ovom radu je opisano ispitivanje elektrokemijskih svojstava rutina (3',4',5,7-tetrahidroksiflavon-3 $\beta$ -D-rutinozida) u tri različita inertna elektrolita: KCl, NaCl i LiCl. Mjerenja su izvedena pomoću diferencijalne pulsne voltametrije. Iz voltamograma je vidljivo da struja i potencijal oksidacijskih strujnih vrhova rastu s porastom koncentracije rutina. Najbolji kalibracijski dijagram je dobiven u otopini s kalijevim kloridom kao inertnim elektrolitom, pa je za određivanje nepoznate koncentracije rutina u ekstraktu kore jabuke Zimnjare korišten taj kalibracijski dijagram. Određena koncentracija rutina u ispitivanom ekstraktu iznosi  $18,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ .

**Ključne riječi:** rutin, diferencijalna pulsna voltametrija, ekstrakt kore jabuke

## **ABSTRACT**

In this work, a study of electrochemical characterizations of rutin (3',4',5,7-tetrahydroxyflavone-3 $\beta$ -D-rutinoside) in three different inert electrolytes: KCl, NaCl and LiCl is described. Measurements were performed by differential pulse voltammetry. Voltammograms have shown that current and potential were increasing with the increase of rutin concentration. The best calibration diagram was obtained in solution with potassium chloride as inert electrolyte, so this calibration diagram was used for determination of rutin concentration in an apple peel extract of Zimnjara. Concentration of rutin in apple peel extract is  $18,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ .

**Key words** : rutin, differential pulse voltammetry, apple peel extract

## Sadržaj

|        |                                                                        |    |
|--------|------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.     | UVOD .....                                                             | 4  |
| 2.     | LITERATURNI PREGLED.....                                               | 5  |
| 2.1.   | Flavonoidi.....                                                        | 5  |
| 2.1.1. | Antioksidativno djelovanje.....                                        | 6  |
| 2.1.2. | Rutin .....                                                            | 6  |
| 2.2.   | Voltametrij.....                                                       | 7  |
| 2.2.1. | Difencijalna pulsna voltametrij.....                                   | 8  |
| 3.     | EKSPERIMENTALNI DIO.....                                               | 9  |
| 3.1.   | Aparatura i kemikalije .....                                           | 9  |
| 3.2.   | Priprema otopina .....                                                 | 10 |
| 3.2.1. | Priprema otopine ekstrakta kore jabuke .....                           | 10 |
| 4.     | REZULTATI.....                                                         | 12 |
| 4.1.   | Rezultati diferencijalne pulsne voltametrije za KCl.....               | 12 |
| 4.2.   | Rezultati diferencijalne pulsne voltametrije za NaCl .....             | 14 |
| 4.3.   | Rezultati diferencijalne pulsne voltametrije za LiCl .....             | 16 |
| 4.4.   | Određivanje koncentracije rutina u ekstraktu kore jabuke Zimnjare..... | 18 |
| 5.     | RASPRAVA.....                                                          | 19 |
| 6.     | ZAKLJUČAK .....                                                        | 21 |
| 7.     | LITERATURA.....                                                        | 22 |

## 1. UVOD

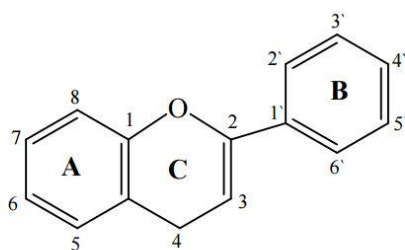
Polifenolni spojevi su produkti sekundarnog metabolizma biljaka, a mogu nastati iz šikimnog ili acetatnog sintetskog puta. Najvažnija grupa polifenilnih spojeva su flavonoidi. Neki od prirodnih flavonoida su: kvercetin, rutin i katehin. Rutin (3',4',5,7-tetrahidroksiflavon-3 $\beta$ -D-rutinozid) je poznat i kao vitamin P i ima značajnu ulogu u ljudskom organizmu. Utjecaj rutina na čovjeka je povezan s njegovim antioksidacijskim i elektrokemijskim svojstvima.

Elektrokemijska svojstva rutina se mogu ispitivati pomoću različitih elektrokemijskih metoda kao što su: pravokutnovalna voltametrija, ciklička voltametrija, voltametrija s linearnom promjenom potencijala, te diferencijalna pulsna voltametrija. Princip rada diferencijalne pulsne voltametrije zasniva se na tome da na radnu elektrodu primjenjujemo pulseve određene veličine, koji su dodani na linearno rastući potencijal. Struja se mjeri izravno prije primjene pulsa i na kraju pulsa, a razlika između tih izmjerenih vrijednosti predstavlja funkciju potencijala.

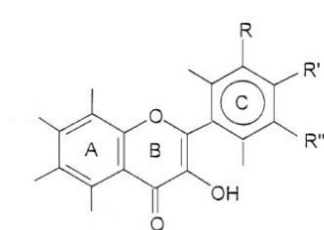
## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Flavonoidi

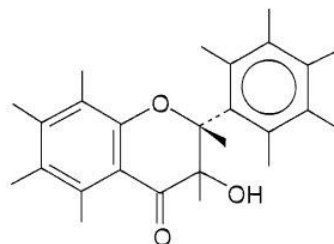
Flavonoidi su skupina polifenolnih spojeva koji se nalaze u mnogim biljkama, koncentrirani su u sjemenkama, koži ili kori voća, kori drveća, lišću i cvijeću. Osnovna kemijska struktura flavonoida je kostur od petnaest ugljikovih atoma raspoređenih u dva aromatska prstena (A i B prsten) povezana heterocikličnim piranskim prstenom (C prsten) (Slika 1.). Aromatski prsten A izveden je preko acetat/malonatnog sintetskog puta, dok je aromatski prsten B derivat fenilalanina dobiven šikimatnim sintetskim putem. Danas je identificirano više od 6000 flavonoida. Dijelev se u različite kategorije kao što su izoflavoni, flavonoli (Slika 2.), flavanoli (Slika 3.), flavoni (Slika 4.), flavanoni, flavani, antocijanidni i dr. Osnova podjele flavonoida je strukturna razlika u prstenu C.



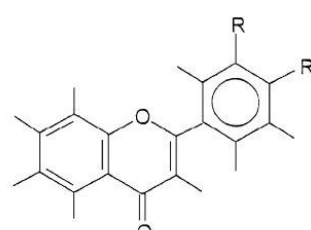
**Slika 1.** Struktura flavonoida



**Slika 2.** Flavonol



**Slika 3.** Flavanol



**Slika 4.** Flavon

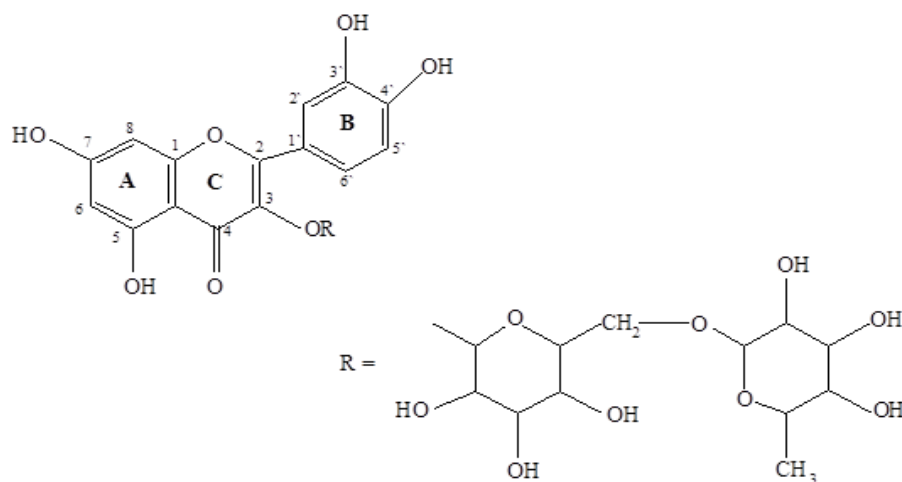
Flavonoidi koji su zastupljeni u hrani razlikuju se po položaju hidroksilnih, metoksi i glikozidnih skupina i u konjugaciji između prstena A i B. Flavonoidi u biljkama uglavnom su u obliku 3-O-glikozida ili polimera.

### 2.1.1. Antioksidativno djelovanje

Flavonoidi imaju antibakterijska, protuupalna, antialergijska, antimutagena, antiviralna, antikarcinogena i druga svojstva. Zaštitna uloga flavonoida u biološkim sustavima pripisuje se njihovoj sposobnosti sparivanja elektrona slobodnog radikala, kelatnog vezanja iona prijelaznih kovina ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ), aktiviranja antioksidacijskih enzima i inhibiranja oksidaza. Flavonoid kao antioksidans kada je prisutan u maloj koncentraciji u odnosu na tvar podložnu oksidaciji, mora bitno usporiti ili spriječiti reakciju oksidacije i iz njega nastali radikal mora biti stabilan da ne bi poticao lančanu reakciju. Neke strukturne značajke flavonoida koje sudjeluju u hvatanju radikala su: o-dihidroksilna (kateholna) struktura u B-prstenu (daje stabilnost radikalu i omogućuje delokalizaciju elektrona), 2,3-dvostruka veza u konjugaciji s 4-ketoskupinom (omogućuje delokalizaciju elektrona iz B-prstena) i hidroksilna skupina na položaju 3- i 5 (osiguravaju vodikovu vezu s keto-skupinom). Drugi način antioksidacijskog djelovanja je vezanje flavonoida s drugim fiziološkim antioksidansima (npr. vitaminom C ili E). Vjeruje se da je kod antioksidacijskog djelovanja flavonoida ključno njihovo doniranje vodikova atoma i pomoću toga hvatanje slobodnih radikala generiranih u reakciji peroksidacije lipida.

### 2.1.2. Rutin

Rutin (3',4',5,7-tetrahidroksiflavon-3 $\beta$ -D-rutinozid) (Slika 5) je jedan od biološki najaktivnijih flavonoida prisutnih u biljkama. Poznat je i pod nazivom vitamin P. Ime rutin dolazi od biljke *Ruta graveolens*. Izvor rutina su različite biljke kao što su: heljda, jabuka, citrusno voće, zeleni čaj, te različito bobičasto voće. Ima značajan utjecaj na ljudski organizam. Istraživanja su pokazala njegovo protuupalno i antibakterijsko djelovanje, te mogućnost sprječavanja raznih srčanih kao i tumorskih oboljenja, budući da sudjeluje u protoku i jačanju krvnih žila.



**Slika 5.** Struktura rutina

U biljkama je važan za prijenos različitih kationa i opskrbu hranjivim tvarima iz tla. Djelovanje u čovjekovom organizmu se temelji na vezanju iona željeza ( $\text{Fe}^{2+}$ ), čime sprječava vezanje  $\text{Fe}^{2+}$  iona s vodikovim peroksidom što bi uzrokovalo nastanak štetnog radikala koji oštećuje stanice.

## 2.2. Voltametrija

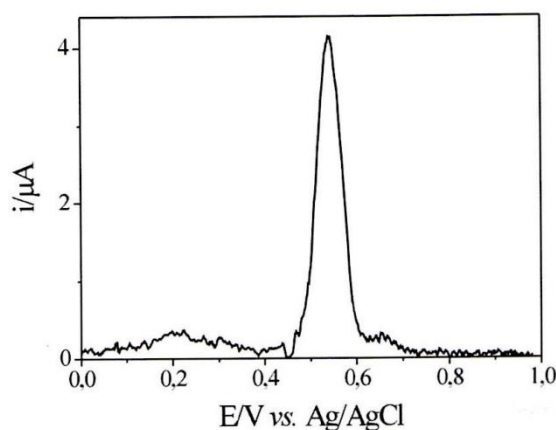
Voltametrija je elektrokemijska metoda koja se temelji na mjerenju jakosti struje koja se razvija u elektrokemijskom članku pri uvjetima potpune koncentracijske polarizacije. Ova metoda je razvijena iz polarografije (J. Heyrovsky 1920-tih). Područja kemije u kojima se najčešće koristi voltametrija su: analitička, biokemija te fizikalna kemija. Zahvaljujući ovoj metodi se obavljaju temeljna proučavanja procesa oksidacije i redukcije u različitim sredstvima, adsorpcijski procesi na površinama i mehanizmi prijenosa elektrona na kemijski modificiranim površinama elektroda. Tipični strujni odziv na kojem se temelji ova metoda je pobudni signal tj. promjenjivi potencijal koji se dovodi na elektrokemijski članak koji sadrži mikroelektroda.

Voltametrijski sustav se sastoji od računala, potencijostata i elektrokemijske ćelije. Elektrokemijska ćelija se sastoji od tri elektrode. Jedna od triju elektroda je mikroelektroda ili radna elektroda čiji potencijal se održava na određenoj poznatoj vrijednosti, a njezina je površina mala što pojačava njezinu sklonost polarizaciji i sprječava razgradnju analita elektrolizom. Druga elektroda je referenta elektroda i njezin potencijal je tijekom cijelog pokusa stalan. Treća elektroda je pomoćna elektroda koja je najčešće platinska žica ili živa

koja regulira i omogućuje tok struje od izvora kroz otopinu do mikroelektrode. Potenciostat služi za pružanje potencijala i mjerenje struje. Računalo pomoću odgovarajućeg programa prikazuje rezultate u obliku voltamograma tj. grafičkog prikaza jakosti struje kao funkcije potencijala između radne i referentne elektrode. Vrste voltametrije su: ciklička, diferencijalna pulsna, *stripping* i pravokutnovalna kao i različite vrste polarografije koje se od ostalih voltametrijskih tehnika razlikuju po tome što radna mikroelektroda ima oblik kapajuće živine elektrode.

### 2.2.1. Diferencijalna pulsna voltametrij

Diferencijalna pulsna voltametrij (DPV, *eng. differential pulse voltammetry*) je vrsta voltametrije koja se temelji na tome da se na radnu elektrodu primjenjuju pulsevi određene veličine, a koji su dodani na linearno rastući potencijal. Razlika izmjerene struje prije primjene pulsa i na kraju pulsa prikazuje se kao funkcija potencijala (Slika 6).



**Slika 6.** Diferencijalni pulsni voltamogram

Diferencijalna pulsna voltametrij se može koristiti za određivanje vrlo niskih koncentracija elektroaktivnih komponenata u farmaceutskim uzorcima, tkivima i biološkim tekućinama. Granice detekcije iznose otprilike  $10^{-8}$  M.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Aparatura i kemikalije

Kemikalije korištene prilikom izvođenja ispitivanja elektrokemijskih svojstava rutina u različitim elektrolitima su:

- Rutin trihidrat,  $C_{27}H_{30}O_{16} \cdot 3H_2O$  (Sigma, St. Louis, MO, SAD)
- Metanol,  $CH_3OH$  (HPLC čistoća) (Carlo Erba, Val de Ruil, Francuska)
- Kalijev klorid, KCl (Kemika, Zagreb)
- Natrijev klorid, NaCl (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, SAD)
- Litijev klorid, LiCl (VWR BDH Prolabo, Leuven, Belgija)
- Dijamantna pasta za poliranje ( $1\mu m$ ) (BASInc, Tokio, Japan)
- Suspenzija  $\alpha-Al_2O_3$  ( $0,05\mu m$ ) (BASInc, Tokio, Japan)



**Slika 7.** Prikaz aparature za diferencijalnu pulsnu voltametriju.

Eksperimenti su izvedeni u troelektrodnoj ćeliji koja se sastoji od radne, referentne i protuelektrode. Kao protuelektroda korištena je platinska elektroda, kao referentna Ag/AgCl elektroda i kao radna je korištena elektroda od staklastog ugljika (*glassy carbon*). Prije svakog mjerenja sustav je propuhivan argonom visoke čistoće Ar5 ( $\phi_{Ar} = 99,999\%$ ) pri sobnoj

temperaturi ( $\theta = 25 \pm 1$  °C). Prije svakog mjerenja radna elektroda je polirana dijamantnom pastom za poliranje i suspenzijom  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , te je nakon toga ispirana vodom kako bi voltamogrami bili što točniji i precizniji. Diferencijalni pulsni voltamogrami snimljeni su u otopinama rutina 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.

### 3.2. Priprema otopina

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

#### 3.2.1. Priprema otopine ekstrakta kore jabuke

Ekstrakcija je provedena na 0,2 g kore jabuka Zimnjare (Slika 8.).



**Slika 8.** Jabuka Zimnjara.

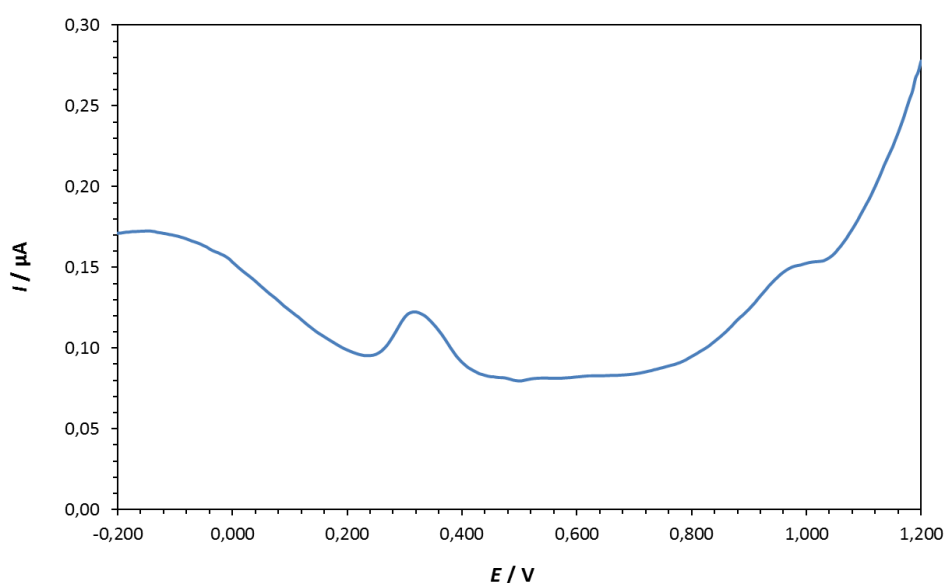
1. ekstrakcija: Polifenoli su ekstrahirani u 1,5 ml 0,1% HCl u metanolu (otopina za ekstrakciju) 15 minuta u ultrazvučnoj kupelji. Dobivena otopina je, nakon toga centrifugirana 10 min te je odekantiran prvi ekstrakt.

2. ekstrakcija: U ostatak je dodano novih 0,5 ml otopine za ekstrakciju (0,1% HCl u metanolu) te je ponovo 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.

## 4. REZULTATI

### 4.1. Rezultati diferencijalne pulsne voltametrije za KCl

Na Slici 9. prikazan je diferencijalni pulsni voltamogram rutina ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u 0,34 M otopini kalijevog klorida. U voltamogramu su vidljiva 2 oksidacijska strujna vrha, pri oksidacijskim potencijalima,  $E_{p,1} = 0,320 \text{ V}$  (za 1. oksidacijski strujni vrh), te  $E_{p,2} = 0,935 \text{ V}$  (za 2. oksidacijski strujni vrh).

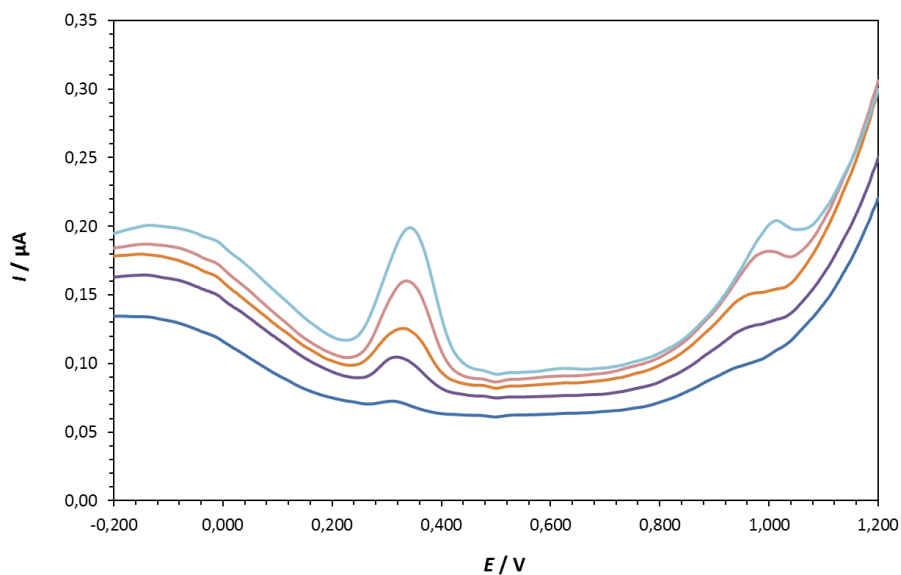


**Slika 9.** Diferencijalni pulsni voltamogram rutina ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika ( $I_c = 0,34 \text{ M KCl}$ ). Brzina promjene potencijala,  $\nu = 5 \text{ mV/s}$ .

U tablici 1. prikazane su vrijednosti oksidacijskih struja i oksidacijskih potencijala za dva oksidacijska strujna vrha dobivenih iz cikličkih voltamograma (Slika 10.) snimljenih u otopinama rutina različitih koncentracija pri istim uvjetima kao i ciklički voltamogram prikazan na slici 9.

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

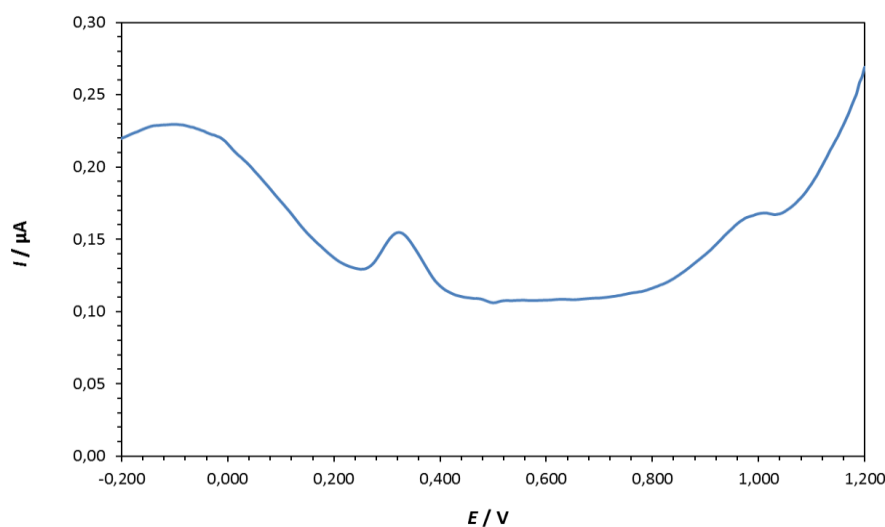
| $10^{-6}c/\text{mol dm}^{-3}$ | $E_{p,1} / \text{V}$ | $10^2 I_{p,1} / \mu\text{A}$ | $E_{p,2} / \text{V}$ | $10^2 I_{p,2} / \mu\text{A}$ |
|-------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|
| 1                             | 0,315                | 0,566                        | 0,900                | 1,759                        |
| 7                             | 0,320                | 2,208                        | 0,935                | 2,786                        |
| 16                            | 0,335                | 3,542                        | 0,950                | 4,009                        |
| 30                            | 0,340                | 6,864                        | 0,980                | 6,268                        |
| 42                            | 0,345                | 9,919                        | 1,005                | 7,314                        |



**Slika 10.** Diferencijalni pulsni voltamogrami za različite koncentracije otopina rutina ( $c = 1,0 \cdot 10^{-6}$ ;  $7,0 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,6 \cdot 10^{-5}$ ;  $3 \cdot 10^{-5}$  i  $4,2 \cdot 10^{-5}$  mol dm $^{-3}$ ) snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika ( $I_c = 0,34$  M KCl). Brzina promjene potencijala,  $\nu = 5$  mV/s

## 4.2. Rezultati diferencijalne pulsne voltametrije za NaCl

Na Slici 11. prikazan je diferencijalni pulsni voltamogram rutina ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u 0,34 M otopini natrijevog klorida. U voltamogramu su vidljiva 2 oksidacijska strujna vrha, pri oksidacijskim potencijalima,  $E_{p,1} = 0,325 \text{ V}$  (za 1. oksidacijski strujni vrh), te  $E_{p,2} = 0,970 \text{ V}$  (za 2. oksidacijski strujni vrh).

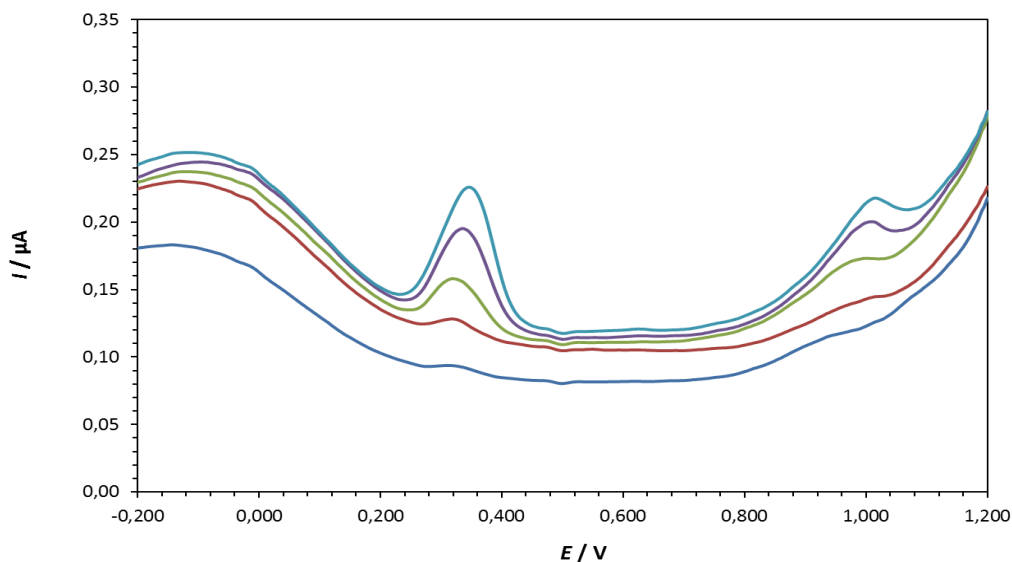


**Slika 11.** Diferencijalni pulsni voltamogram rutina ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika ( $I_c = 0,34 \text{ M NaCl}$ ). Brzina promjene potencijala,  $\nu = 5 \text{ mV/s}$ .

U tablici 2. prikazane su vrijednosti oksidacijskih struja i oksidacijskih potencijala za dva oksidacijska strujna vrha dobivenih iz cikličkih voltamograma (Slika 12.) snimljenih u otopinama rutina različitih koncentracija pri istim uvjetima kao i ciklički voltamogram prikazan na slici 11.

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

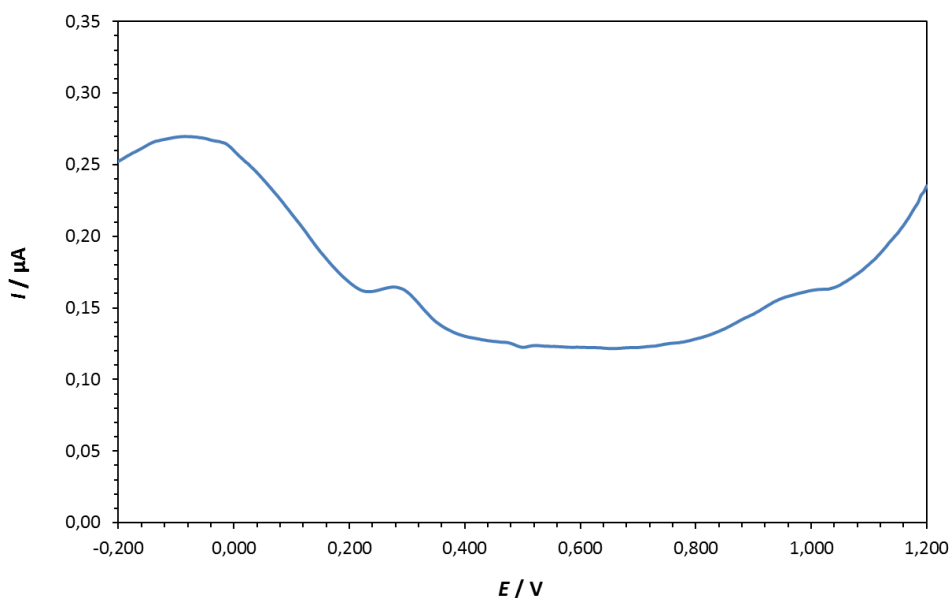
| $10^6 c / \text{mol dm}^{-3}$ | $E_{p,1} / \text{V}$ | $10^2 I_{p,1} / \mu\text{A}$ | $E_{p,2} / \text{V}$ | $10^2 I_{p,2} / \mu\text{A}$ |
|-------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|
| 1                             | 0,310                | 0,903                        | 0,895                | 1,869                        |
| 7                             | 0,325                | 0,972                        | 0,970                | 2,076                        |
| 16                            | 0,325                | 3,578                        | 0,970                | 4,096                        |
| 30                            | 0,335                | 7,285                        | 0,995                | 5,688                        |
| 42                            | 0,345                | 10,440                       | 1,010                | 7,712                        |



**Slika 12.** Diferencijalni pulsni voltamogrami za različite koncentracije otopina rutina ( $c = 1,0 \cdot 10^{-6}$ ;  $7,0 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,6 \cdot 10^{-5}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-5}$  i  $4,2 \cdot 10^{-5}$  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 13. prikazan je diferencijalni pulsni voltamogram rutina ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u 0,34 M otopini litijevog klorida. U voltamogramu su vidljiva 2 oksidacijska strujna vrha, pri oksidacijskim potencijalima,  $E_{p,1} = 0,290 \text{ V}$  (za 1. oksidacijski strujni vrh), te  $E_{p,2} = 0,940 \text{ V}$  (za 2. oksidacijski strujni vrh).

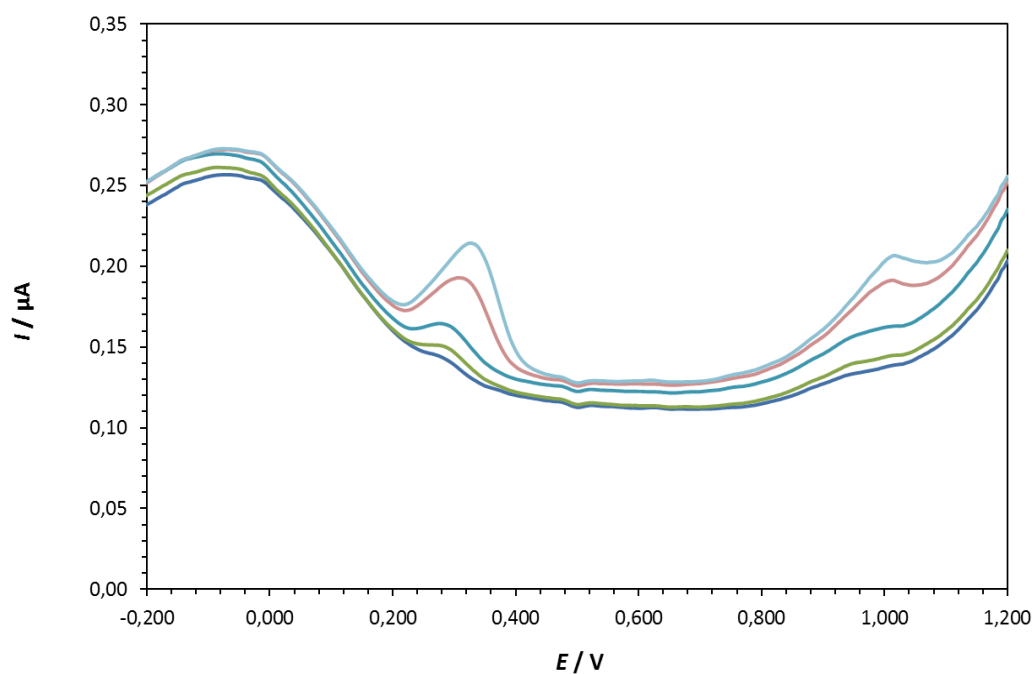


**Slika 13.** Diferencijalni pulsni voltamogram rutina ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika ( $I_c = 0,34 \text{ M LiCl}$ ). Brzina promjene potencijala,  $\nu = 5 \text{ mV/s}$ .

U tablici 3. prikazane su vrijednosti oksidacijskih struja i oksidacijskih potencijala za dva oksidacijska strujna vrha dobivenih iz cikličkih voltamograma (Slika 14.) snimljenih u otopinama rutina različitih koncentracija pri istim uvjetima kao i ciklički voltamogram prikazan na slici 13.

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

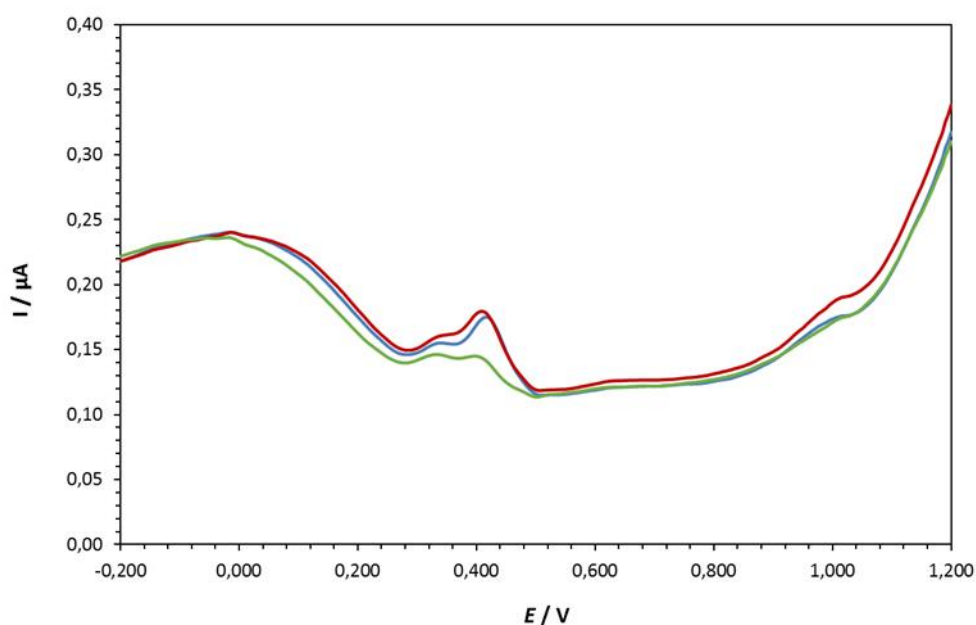
| $10^6 c / \text{mol dm}^{-3}$ | $E_{p,1} / \text{V}$ | $10^2 I_{p,1} / \mu\text{A}$ | $E_{p,2} / \text{V}$ | $10^2 I_{p,2} / \mu\text{A}$ |
|-------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|
| 1                             | 0,280                | 0,811                        | 0,915                | 1,527                        |
| 5                             | 0,290                | 1,254                        | 0,920                | 1,593                        |
| 10                            | 0,290                | 1,679                        | 0,940                | 2,430                        |
| 30                            | 0,315                | 5,101                        | 1,000                | 4,703                        |
| 42                            | 0,330                | 7,348                        | 1,010                | 5,934                        |



**Slika 14.** Diferencijalni pulsni voltamogrami za različite koncentracije otopina rutina ( $c = 1,0 \cdot 10^{-6}$ ;  $5,0 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-5}$  i  $4,2 \cdot 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika ( $I_c = 0,34$  M LiCl). Brzina promjene potencijala,  $\nu = 5$  mV/s.

#### 4.4. Određivanje koncentracije rutina u ekstraktu kore jabuke Zimnjare

Dodano je 100  $\mu\text{L}$  ekstrakta dobivenog iz kore jabuke Zimnjare u 14,9 mL 0,34 M otopine KCl-a. Diferencijalni pulsni voltamogram (Slika 15) pokazuje 4 oksidacijska strujna vrha. Dodatkom 30  $\mu\text{L}$  1mM rutina u navedenu otopinu narasla je ukupna struja, što je posebno izraženo kod 2. oksidacijskog strujnog vrha. Daljnjim dodatkom 15  $\mu\text{L}$  1mM rutina u istu otopinu dodatno je narastao 2. oksidacijski strujni vrh, pa se navedeni strujni vrh koristio za određivanje koncentracije rutina u otopini ekstrakta.



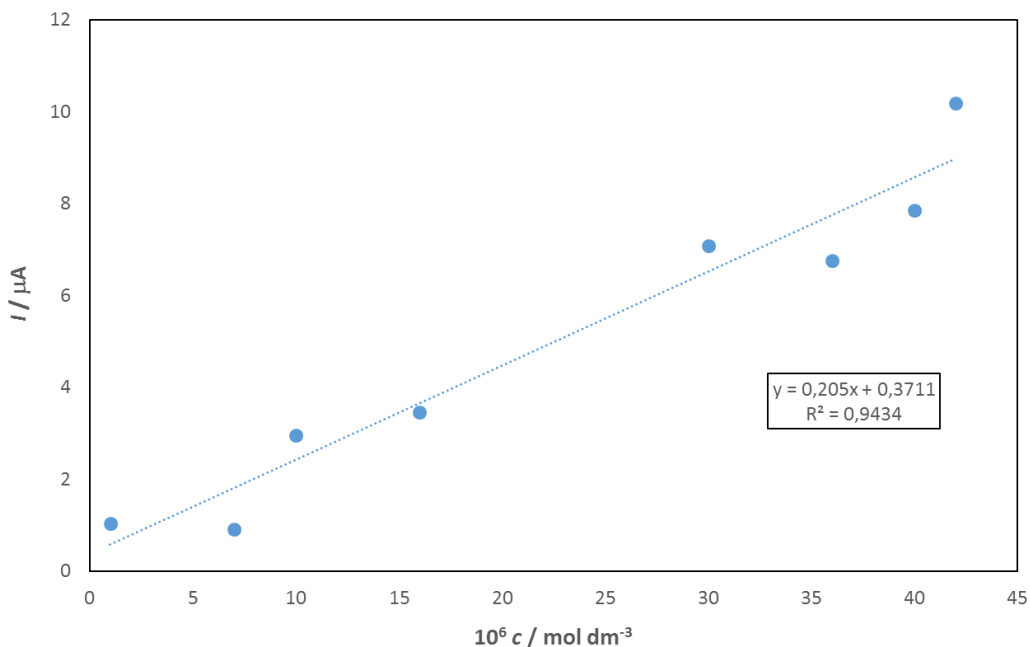
**Slika 15.** Diferencijalni pulsni voltamogrami snimljeni u ekstraktu kore jabuke Zimnjare na elektrodi od staklastog ugljika ( $I_c = 0,34 \text{ M KCl}$ ). Brzina promjene potencijala,  $\nu = 5 \text{ mV/s}$ . (—) otopina ekstrakta bez dodatka rutina, (—) dodano 30  $\mu\text{L}$  rutina ( $c = 1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

## 5. RASPRAVA

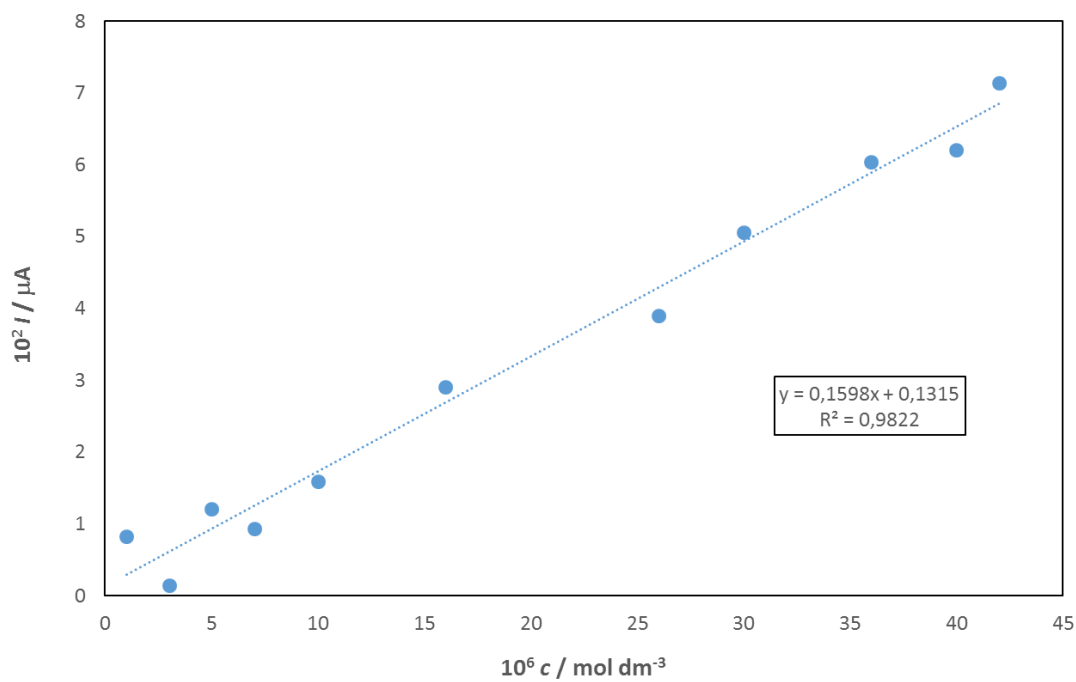
U svakom prikazanom diferencijalnom pulsnom voltamogramu (Slika 10., Slika 12. i Slika 14.) za različite koncentracije otopina rutina u sva tri inertna elektrolita ( KCl, NaCl, LiCl) vidljivo je da je struja i potencijal oksidacijskih strujnih vrhova rastu s porastom koncentracije rutina.

Uočena su dva oksidacijska strujna vrha u voltamogramu rutina: prvi oksidacijski strujni vrh odnosi se na oksidaciju 3` i 4` OH grupe u B-prstenu rutina, dok se drugi oksidacijski strujni vrh odnosi na oksidaciju 7 i 5 OH grupe u prstenu A. Ovisnost oksidacijske struje o oksidacijskom potencijalu (kalibracijski dijagram) za 1. oksidacijski strujni vrh rutina je linearna u koncentracijskom području od  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  za 0,34 M NaCl (Slika 16), 0,34 M LiCl (Slika 17) te 0,34 M KCl (Slika 18).

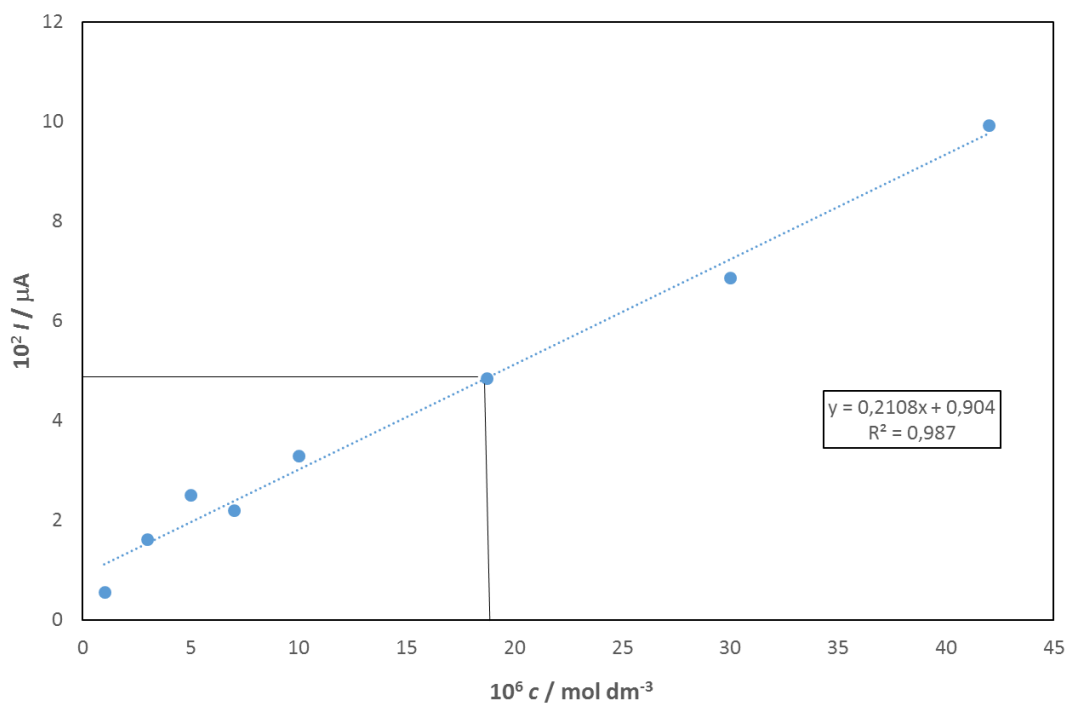
Najbolji kalibracijski dijagram dobiven je u kalijevom kloridu ( $R^2 = 0,9868$ ), pa je za određivanje koncentracije rutina u ekstraktu kore jabuke Zimnjare (stare sorte jabuka), izabran kalijev klorid. Određena koncentracija rutina u ispitivanom ekstraktu iznosi  $18,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  (Slika 18).



**Slika 16.** Baždarni dijagram rutina u 0,34 M NaCl za 1. oksidacijski strujni vrh.



**Slika 17.** Baždarni dijagram rutina u 0,34 M LiCl za 1. oksidacijski strujni vrh.



**Slika 18.** Baždarni dijagram rutina u 0,34 M KCl za 1. oksidacijski strujni vrh. (Određena koncentracija rutina u ekstraktu jabuke zimnjare,  $c(\text{rutin}) = 18,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ).

## 6. ZAKLJUČAK

Rutin je jedan od biološki najaktivnijih flavonoida iz biljaka, poznat je i kao vitamin P. Flavonoidi imaju veliki utjecaj na ljudski organizam, budući da su mnoga istraživanja pokazala njihovo protuupalno, antibakterijsko djelovanje, te veliki utjecaj u reduciranju različitih vrsta tumora. Zbog svojih antioksidacijskih i elektrokemijskih svojstava u našem organizmu sudjeluju u sprječavanju nastanka slobodnih radikala, također sudjeluju u normalnom funkcioniranju naših krvnih žila, te tako smanjuju vjerojatnost nastanka različitih srčanih oboljenja.

U ovom su radu ispitivana elektrokemijska svojstva rutina u tri različita inertna elektrolita (kalijev klorid, natrijev klorid i litijev klorid). Uočena su dva oksidacijska strujna vrha rutina u sva tri elektrolita, koja odgovaraju oksidaciji 4 -OH grupa u molekuli rutina. Budući da se flavonoidi, u ovom slučaju rutin, nalaze u različitim biljkama, u ovom radu smo pomoću ispitivanja elektrokemijskih svojstava odredili koncentraciju rutina u ekstraktu kore jabuke. Najbolji kalibracijski dijagram (ovisnost oksidacijske struje o koncentraciji rutina) dobiven je u kalijevom kloridu u koncentracijskom području od  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , pa je za određivanje koncentracije rutina u ekstraktu kore jabuke Zimnjare izabran navedeni elektrolit. Određena koncentracija rutina u ispitivanom ekstraktu iznosi  $18,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ .

## 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. Medvidović-Kosanović M., Šeruga M., Jakobek L, Novak I.: Electrochemical and Antioxidant Properties of Rutin, Collect. Czech. Chem. Commun. 5(2010.), 547–561.
3. Kazazić, S.P., 2004: Antioksidacijska i antiradikalska aktivnost flavonoida. Arh Hig Rada Toksikol 55(2004.):279-290.
4. Havesteen, B.H., 2002: The biochemistry and medical significance of the flavonoids. Elsevier Science: Kiel, Germany
5. Ghica M.-E., Oliveira Brett A. M.: Electrochemical Oxidation of Rutin, Electroanalysis 17 (4) (2005), 313-318.
6. 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 31.5. 2016.
7. D. A. Skoog, Holler F. J., Crouch S. R. D.M. West, Fundamentals of Analytical Chemistry, 9th edition, Cengage Learning, 2014.