

УНИВЕРЗИТЕТ У ПРИШТИНИ СА ПРИВРЕМЕНИМ
СЕДИШТЕМ У КОСОВСКОЈ МИТРОВИЦИ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
ОДСЕК - ХЕМИЈА

Соња М. Јевтић

**ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА ДЕТЕКЦИЈА И
КВАНТИФИКАЦИЈА
ИЗАБРАНИХ ПЕСТИЦИДА
НА БОРОМ-ДОПОВАНОЈ ДИЈАМАНТСКОЈ
ЕЛЕКТРОДИ**

Докторска дисертација

Косовска Митровица, 2019.

UNIVERSITY OF PRISTINA TEMPORARY SETTLED IN
KOSOVSKA MITROVICA
FACULTY OF NATURAL SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Sonja M. Jevtić

**ELECTROCHEMICAL DETECTION AND
QUANTIFICATION
OF SELECTED PESTICIDES
AT BORON-DOPED DIAMOND ELECTRODE**

Doctoral Dissertation

Kosovska Mitrovica, 2019

МЕНТОРИ

Др Бранка Б. Петковић, ванредни професор
Природно-математички факултет, Косовска Митровица

Проф. др Ања А. Јокић, редовни професор
Природно-математички факултет, Косовска Митровица

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

Датум одбране:

Електрохемијска детекција и квантификација изабраних пестицида на бором-допованој дијамантској електроди

Електрохемијске методе показују низ предности над конвенционалним методама и техникама за одређивање пестицида јер су брже, једноставније, не захтевају скупе апарате, посебну припрему узорка, константно се усавршавају применом савремених нано- и других материјала и нових експерименталних техника, па ће засигурно и оне бити методе избора у аналитици пестицида у будућности. У овој дисертацији су представљена електрохемијска карактеризација и одређивање изабраних пестицида на електроди од бором-допованог дијаманта. Представљени су први, до сада познати, подаци о електрохемијском понашању, детекцији и квантификацији пестицида петоксамида, кломазона и азаметифоса, и предложене аналитичке методе применљиве у реалним узорцима – речној води и комерцијалном производу. Сулкотрион и мезотрион су послужили за испитивања селективности других пестицида јер њихова одређивања на електроди од бором-допованог дијаманта немају предности над досадашњим одређивањима на електродама од других материјала. Електрохемијско одређивање бентазона на бором-допованој дијамантској електроди дало је боље резултате од свих досадашњих одређивања таквим техникама, нарочито уз коришћење наночестица гвожђе(III)-оксида као појачивача волтаметријског сигнала. Приказани резултати јасно представљају предности сензорске употребе бором-доповане дијамантске електроде и ефекта које могу имати наночестице у мониторингу и квантификацији пестицида као значајних загађивача животне средине.

Кључне речи: електрохемијско одређивање, волтаметријске методе, бором-допована дијамантска електрода, анализа пестицида, узорци речне воде, комерцијални пестициди, наночестице гвожђе оксида

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Аналитичка хемија, UDK број 543

Electrochemical detection and quantification of selected pesticides at a boron-doped diamond electrode

Electrochemical methods show a number of advantages over conventional methods and techniques for the determination of pesticides because they are faster, simpler and does not require costly apparatus, a special sample preparation, also they are continuously being improved by using nono- and other new materials and novel experimental techniques. Therefore, those methods certainly will be methods of choice in analysis of pesticides in the future. In this thesis, electrochemical behavior and determination of selected pesticides at the boron-doped diamond electrode are presented. The first, so far known, data about electrochemical behavior, detection and quantification of pesticides pethoxamid, clomazone and azamethiphos were presented, and analytical methods were proposed with application in real samples - river water and commercial product. Sulcotrione and mesotrione were used to test the selectivity of other pesticides since their determination at boron-doped diamond electrode had no advantages over previous determinations at the electrodes made of other materials. Electrochemical determination of bentazone at boron-doped diamond electrode yielded better results than all the determinations with such techniques, in particular using the nanoparticles of iron(III) oxide as amplifier of voltammetric signal. The obtained results clearly represent advantages of application of boron-doped diamond electrode and the possible improving effect of nanoparticles in the monitoring and quantification of pesticides as significant environmental pollutants.

Key words: electromechanical determination, voltammetry, boron-doped diamond electrode, pesticide analysis, river water samples, pesticide commercial product, nanoparticles of iron oxide

Science field: Chemistry

Science discipline: Analytical chemistry, UDK No. 543

Садржај

| | |
|---|----|
| 1. Увод..... | 1 |
| 2. Теоријски део..... | 4 |
| 2.1 Пестициди - појам и подела | 5 |
| 2.2 Хемодинамика пестицида | 9 |
| 2.3 Бенефиције употребе пестицида..... | 10 |
| 2.4 Ризици употребе пестицида | 11 |
| 2.5 Будућност примене пестицида..... | 13 |
| 2.6 Општи подаци о пестицидима који су предмет истраживања ове дисертације... 15 | |
| 2.6.1 Бентазон (<i>Bentazone, BZ</i>) | 15 |
| 2.6.2 Петоксамид (<i>Pethoxamid, POA</i>)..... | 17 |
| 2.6.3 Кломазон (<i>Clomazone, CLO</i>)..... | 18 |
| 2.6.4 Сулкотрион (<i>Sulcotrione, SU</i>) | 20 |
| 2.6.5 Мезотрион (<i>Mesotrione, MS</i>)..... | 21 |
| 2.6.6 Азаметифос (<i>Azamethiphos, AZ</i>) | 22 |
| 2.7 Аналитичке методе за одређивање пестицида у реалним узорцима..... | 23 |
| 2.2.1 Конвенционалне методе одређивања пестицида | 25 |
| 2.2.2 Унапређене методе одређивања пестицида..... | 27 |
| 2.8 Преглед електрохемијских метода и електродних материјала за одређивање пестицида | 27 |
| 3. Експериментални део..... | 38 |
| 3.1 Примењена методологија и технике истраживачког рада | 39 |
| 3.1.1 Циклична волтаметрија (<i>Cyclic Voltammetry, CV</i>)..... | 40 |
| 3.1.2 Пулсне методе | 49 |
| 3.2 Електроде и електродни материјали на бази угљеника..... | 54 |
| 3.2.1 Електрода од стакластог угљеника (<i>Glassy Carbon Electrode, GCE</i>) | 59 |
| 3.2.2 Бором-дупована дијамантска електрода (<i>Boron doped diamond electrode – BDDE</i>)..... | 60 |
| 3.3 Наночестице гвожђе(III) оксида (<i>Iron-oxide nanoparticles, Fe₂O₃ NPs</i>) | 64 |
| 3.3.1 Синтеза и карактеризација наночестица Fe ₂ O ₃ NPs..... | 64 |
| 3.4 Реагенси..... | 67 |
| 3.5 Апарати, техника рада и коришћени софтвери за обраду података..... | 68 |

| | |
|--|-----|
| 3.5.1 Електрохемијска припрема површине електроде | 69 |
| 3.6 Припрема реалних узорка | 69 |
| 4. Резултати и дискусија | 71 |
| 4.1 Електрохемијска анализа бентазона..... | 72 |
| 4.1.1 Електрохемијско понашање бентазона на бором-допованој дијамантској електроди и утицај рН | 73 |
| 4.1.2 Ефекат брзине промене потенцијала и испитивање природе процеса на површини електроде | 75 |
| 4.1.3 Одабир волтаметријске аналитичке технике и оптимизација параметара | 76 |
| 4.1.4 Студија селективности..... | 80 |
| 4.1.5 Примена методе на реалном узорку | 81 |
| 4.1.6 Унапређено електрохемијско одређивање бентазона на BDDE у присуству Fe ₂ O ₃ наночестица..... | 82 |
| 4.2 Електрохемијска анализа петоксамида | 85 |
| 4.2.1 Електрохемијско понашање петоксамида на бором-допованој дијамантској електроди и утицај рН | 86 |
| 4.2.2 Ефекат брзине промене потенцијала и испитивање природе процеса на површини електроде | 89 |
| 4.2.3 Одабир волтаметријске аналитичке технике и оптимизација параметара | 90 |
| 4.2.4 Студија селективности..... | 92 |
| 4.2.5 Примена методе за одређивање петоксамида у речној води и комерцијалном производу | 94 |
| 4.3 Електрохемијска анализа кломазона | 96 |
| 4.3.1 Електрохемијско понашање кломазона на бором-допованој дијамантској електроди и утицај рН | 97 |
| 4.3.2 Одабир волтаметријске аналитичке технике и процедура квантификације | 100 |
| 4.3.3 Студија селективности..... | 101 |
| 4.3.4 Примена методе на реалном узорку | 102 |
| 4.4 Електрохемијска анализа сулкотриона | 103 |
| 4.5 Електрохемијска анализа мезотриона | 105 |
| 4.6 Електрохемијско понашање азаметифоса..... | 108 |
| 4.6.1 Електрохемијско понашање азаметифоса на бором-допованој дијамантској електроди и утицај рН | 108 |

| | |
|--|-----|
| 4.6.2 Ефекат брзине промене потенцијала и испитивање природе процеса на површини електроде | 111 |
| 4.6.3 Одабир волтаметријске аналитичке технике и оптимизација параметара .. | 112 |
| 4.6.4 Студија селективности..... | 114 |
| 4.6.5 Примена методе на реалном узорку | 116 |
| 5. Закључак | 118 |
| 6. Литература | 123 |

1. Увод

Пестициди су у ширем смислу производи хемијског или биолошког порекла који се употребљавају за заштиту економски значајних биљака и животиња, и тренутно представљају најефикаснији начин контроле корова, гљивица, бактерија, инсеката, глодара и других штеточина. Интензивна примена пестицида, резултирала је контаминацијом атмосфере, тла, отпадних вода и пољопривредних производа, а самим тим и загађењем хране и прехранбених производа. Доказано је да пестициди или његови метаболити могу ући у људско тело дуж ланца исхране, што ствара потенцијални ризик по здравље људи.

У мониторингу животне средине, као и приликом анализе различитих реалних узорака, присуство, идентификација и квантификација пестицида, врше се уз помоћ разних хемијских аналитичких метода на бази имуноанализа, електрохемијских, хроматографских, спектрометријских, спектрофотометријских, напредних флуоресцентних, хемилуминисцентних и различитих хибридних техника. Присуство, идентификација и квантификација пестицида у реалним узорцима врши се најчешће хроматографијом (гасном (GC) и течном (LC)) и масеном спектрометријом (MS). Течном хроматографијом са високим перформансама (HPLC) у комбинацији са масеном или или UV детекцијом може се одредити велики број пестицида као и њихових метаболита у најразличитијим узорцима (вода, земљиште, млеко, биљни и животињски материјали итд.), а могуће је и неометано одређивање у смеши. Међутим, ове, и друге поменуте технике, захтевају скупе апарате и хемикалије а и специјалну припрему узорка што продужава време анализе.

Електроаналитичке методе се све више користе у анализи узорка животне средине, јер поседују низ предности у односу на горе поменуте технике. Оне су брзе и једноставне, не захтевају скупу опрему, апарати су малих димензија, што омогућује у неким случајевима одређивања на терену, уз минималну, или без претходне припреме узорка. Све ове предности електроаналитичких техника, препознате су и у анализи пестицида, који су несумњиво незамењиви у масовној производњи хране, али доказано и једни од највећих контаминаната животне средине. Прегледом литературе уочава се евидентан мали број пријављених електроаналитичких поступака за анализу и квантификацију пестицида у реалним узорцима, услед електрохемијске

неактивности многих пестицида као и због недовољне осетљивости и селективности ових метода приликом одређивања у реалним узорцима.

Имајући у виду дуготрајност, компликованост и скупоћу стандардних метода којима се ови пестициди одређују на основу прописа и регулатива, циљ овог научноистраживачког рада у оквиру докторске дисертације је да се научној јавности понуде алтернативна решења и пронађу брзе, прецизане, тачне, јефтине и што једноставније методе, без посебне припреме узорка, за анализу пестицида у реалним узорцима. Треба напоменути да се за многе од ових пестицида који су предмет истраживања у овој докторској тези, мислило да нису електрохемијски активни, и у досадашњој литератури нема података о њиховом електрохемијском понашању, као ни електроаналитичких метода којима би се они одређивали. У већини случајева, у овом раду се, по први пут, испитује понашање до сада неелектроактивних пестицида и омогућава њихова квантификација на престижној немодификованој електроди од угљеничног материјала – бором-допованој дијамантској електроди (енг. boron doped diamond, BDDE), користећи све њене предности. С друге стране, одређивање на BDDE у неким случајевима показује одређене предности и побољшања у случају да већ постоје електрохемијске процедуре. Резултати овог рада, осим предложених процедура, пружиће могућност бољег разумевања редокс понашања ових једињења, њихове хемијске стабилности у разним медијима, па и могућности деградације.

2. Теоријски део

2.1 Пестициди - појам и подела

Данас, пољопривредни произвођачи сматрају пестициде кључним средством за обезбеђивање успешне и квалитетне производње пољопривредних добара. Светска здравствена организација дефинише пестициде као хемијска једињења синтетисана са циљем да убију штеточине – инсекте, глодаре, гљивице и коров. Користе се за унапређење јавног здравља тако што елиминишу преносиоце болести, или у пољопривреди против штеточина које смањују принос (1). Организација Уједињених нација за храну и пољопривреду (*Food and Agriculture Organization, FAO*) дефинисала их је као било коју супстанцу или смешу супстанци предвиђену за превенцију, контролу или уништавање било које врсте штеточина укључујући и преносиоце болести, нежељене биљке и животиње које ометају производњу, прераду, складиштење, транспорт или продају хране и пољопривредних производа, дрвета или сточне хране. Појам обухвата и супстанце које се дају животињама за контролу инсеката, паукова и других штеточина на њиховим телима, као и супстанце намењене за регулацију раста, против сушења и за спречавање опадања листова или плодова (2). О њиховом значају у области пољопривреде сведочи чињеница да би принос пољопривредних култура био за око 50% мањи без употребе неког од пестицида, што би био велики проблем с обзиром на то да је број припадника људске врсте из године у годину све већи. Према подацима Уједињених нација процењено је да ће до 2030. године Земљу насељавати чак 8,5 милијарди људи (3).

До 1940. године у инсектицидне сврхе коришћени су отрови биљног порекла као што су пиретрини, никотин и ротенон који нису били најбоље решење јер су се раграђивали на сунцу, па су замењени неорганским хемикалијама као што су бакар-сулфат, креч, сумпор и олово-арсенат. Потрагу за јефтином хемикалијом ефикасном у борби против инсеката, а при том постојаном на сунцу, прекинуо је *Paul Müller* синтезом дихлордифенил-трихлоретана. Било је то револуционарно откиће. У Индији је, на пример, годишњу стопу смрти од маларије смањено са 750.000 на 1500, док је у Напуљу спречио епидемију тифуса, међутим због велике токсичности и сам је био узрок смрти великог броја људи. Од тада, до данашњег дана број синтетичких пестицида не престаје да се повећава (4).

Према тренутним подацима на тржишту Европске Уније регистровано је 1383 активних материја (5), а према подацима Министарства пољопривреде и заштите

животне средине у Републици Србији на листи одобрених супстанци налази се укупно 327 активних супстанци садржаних у 1106 регистрованих средстава за заштиту биља (6).

С обзиром на разноврсност пестицида у погледу структуре, отровности, деловања, начина употребе и слично, велики број критеријума за поделу пестицида сасвим је очекиван. Једна од подела је на основу штеточине против које је пестицид усмерен. Већина ставки из ове поделе садрже назив циљане врсте и наставак –цид (*cide* – *убити, убица*), мада су неки именовани и према функцији, на пример, дефолијати – средства која узрокују опадање листова, десикати – изазивају сушење живих ткива и слично. Опширнија подела и објашњење појмова дата је у табели 1. (7)

Табела 1. Подела пестицида према врсти штеточина које елиминишу односно према функцији коју врше.

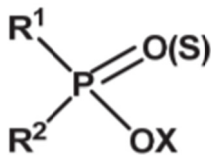
| Врста пестицида | Циљана врста/функција |
|-----------------|--|
| Инсектициди | елиминишу инсекте |
| Фунгициди | елиминишу гљиве |
| Бактерициди | елиминишу бактерије |
| Хербициди | елиминишу коров |
| Акарициди | убијају гриње које се хране биљкама и животињама |
| Родентициди | контролишу мишеве и друге глодаре |
| Алгициди | контролишу или елиминишу алге |
| Ларвициди | инхибирају раст ларви |
| Репеленти | одбијају штеточине својим мирисом или укусом |
| Десиканти | суше делове биљних ткива |
| Овициди | спречавају раст јаја инсеката и гриња |
| Вируциди | елиминишу вирусе |
| Молусциди | инхибирају или елиминишу мекушце |
| Авициди | елиминишу птице |
| Термитициди | елиминишу термите |

Најкориснија класификација са хемијског аспекта као и са аспекта заштите животне средине је класификација на основу хемијске природе активног састојка пестицида, извршена на следећи начин:

- органохлорати
- органофосфати
- карбамати
- пиретрини и пиретроиди

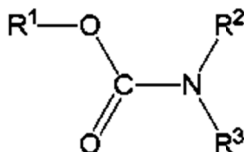
Пестициди из групе органохлората су органска једињења са пет или више атома хлора у саставу. Први синтетички пестицид дихлордифенил-трихлоретан, раније поменут, припада овој групи. Углавном имају инсектицидна својства са продуженим ефектом јер су отпорни на хемијске и микробне деградације. На инсекте делују тако што изазивају поремећаје нервног система доводећи до конвулзије, парализе и на крају смрти инсеката.

Органофосфорни пестициди садрже фосфорну групу у свом саставу по општој формули датај на слици 1. Алкил групе R^1 и R^2 обично су метил или етил групе, кисеоник у ОН групи може бити замењен сумпором, а X има разноврсну структуру. Генерално су веома токсични за кичмењаке и бескичмењаке јер ремете пренос нервних импулса изазивајући парализу и смрт. Мање су постојани у природним условима јер се разлажу разним хемијским и биолошким реакцијама што је позитивна особина са аспекта заштите животне средине, али то свакако скраћује време њиховог деловања.



Слика 1. Општа формула органофосфатних пестицида

Карбамати су органски пестициди изведени из карбаминске киселине са општом формулом датом на слици 2. R^1 је алкохолна, а R^2 метил група док је R^3 најчешће водоник. Погубни су за инсекте и сисаре јер ометају дејство ензима холинестеразе.



Слика 2. Општа формула пестицида из групе карбамата

Пиретроиди су синтетички аналози природних производа цветова биљке пиретрума (*Chrysanthemum cinerariaefolium*) који се називају пиретрини. Инсектицидне компоненте ове биљке су оптички активни естри изведени из *trans*-хризантемске и *trans*-пиретроинске киселине. Природни пиретрини су веома ефикасни

у борби против инсеката, али непрактични јер се разграђују под дејством сунчеве светлости. Тај проблем решен је заменом неких водоникових атома халогеним елементима или увођењем бифенокси групе. (8)

Физиолошке и биохемијске сличности свих живих организама узрок су штетности пестицида и по организме који нису циљана врста њихове примене. Штетни ефекти варирају од блажих као што су мучнина и главобоља до веома озбиљних као што су кома и смрт. Зато сваки пестицид, пре пуштања у промет подлеже читавом низу испитивања како физичо-хемијских карактеристика тако и токсичности на мишевима и сличним лабораторијским животињама. У људски организам доспевају орално, дермално или инхалацијом. Орално тровање је веома ретко, обично несрећни случај, нешто чешће дермално када се не користи адекватна заштита, а најчешће удисање пестицида у виду паре, гасова и аеросола током апликације. У зависности од концентрације штетне супстанце и временског интервала излагања постоји хронична и акутна токсичност. Хронична је последица дуготрајне изложености малим концентрацијама штетне супстанце док се акутна испољава након кратког излагања великој дози штетне супстанце. Стандардне вредности за изражавање хроничне токсичности нису дефинисане, што и не чуди јер је тешко пратити и измерити мале повремене дозе, али су познати штетни ефекти које изазивају. Обично су то канцерогеност, мутагеност, тератогеност и редукција репродуктивних способности.

Светска здравствена организација (*World health organization, WHO*) извршила је класификацију пестицида на основу штетности на пет група представљених у табели 2

Табела 2. Подела пестицида у зависности од LD_{50} вредности према препорукама Светске здравствене организације.

| Група | Ниво токсичности | LD_{50} за пацове (mg/kg телесне тежине) | |
|-------|------------------|---|----------|
| | | Орално | Дермално |
| Ia | Екстремно опасни | <5 | <50 |
| Ib | Веома опасни | 5-50 | 50-200 |
| II | Умерено опасни | 50-2000 | 200-2000 |
| III | Мало опасни | >2000 | |
| IV | Скоро безопасни | 5000 и више | |

Јединице мере штетности су LD_{50} (*lethal dose*) и LC_{50} (*lethal concentration*) које представљају дозу односно концентрацију супстанце потребну за помор 50% популације испитиваних лабораторијских животиња (9).

2.2 Хемодинамика пестицида

Након што се нађу у животној средини, пестициди пролазе кроз читав низ сложених процеса који се називају хемодинамиком пестицида. Њу одређују физичка и хемијска својства датог пестицида али и параметри околине као што су рН вредност, температура, влага, присуство соли, светлости али и топографија земљишта. Са хемијског аспекта најважнији хемодинамички процес је деградација односно разградња или хемијска трансформација молекула пестицида у друге облике, не увек једноставније и мање токсичне у односу на полазну супстанцу. Неретко, и сами производи деградације имају пестицидна својства. Мера деградације је време полураспада, то јест време потребно да се разгради половина примењеног пестицида. Два су типа деградације – хемијска и биолошка. Хемијска се обично дешава у води или атмосфери и подразумева једну од четири типа реакција: оксидацију, редукцију, хидролизу и фотолизу, док се биолошка дешава у земљи и живим организмима а обухвата реакције оксидације, редукције, хидролизе и коњугације.

Оксидација се дешава при контакту пестицида са кисеоником раствореним у околини, али и са озоном, пероксидима или хидроксилним радикалима често присутним у води и атмосфери. Сходно томе, редукција, то јест смањење оксидационог стања пестицида, дешава се због присутних водоникових јона. Хидролиза је једна од најчешћих реакција којима пестициди подлежу и у значајној мери зависи од рН вредности, на пример, уочена је склоност великог броја пестицида из групе карбамата и органофосфата ка хидролизи у базној средини. Фотодеградација или фотолиза пестицида је разградња или трансформација пестицида дејством сунчеве светлости. Органски молекул, након што апсорбује фотоне светлосне енергије прелази у побуђено стање које обично резултира раскидањем хемијских веза. Овај тип реакције дешава се у ваздуху, плиткој води или на површини лишћа или земље.

Биодеградација или биоразградња последица је дејства мироорганизама, обично гљива и бактерија, који се нормално налазе у води и земљишту. Контролисана је од стране више фактора: количине и природе пестицида, количине

микроорганизама, температуре, рН вредности, влаге, продора ваздуха и присуства других органских метерија. Утврђено је да су пиретроиди, органофосфати и неки карбамати подложнији биоразградњи за разлику од већине органохлорина који су захваљујући јачим везама између угљеника и хлора релативно отпорни на овај вид разградње (8).

2.3 Бенефиције употребе пестицида

Употреба пестицида праћена је сталним упозорењима од стране јавности на њихове негативне утицаје на животну средину и здравље, и зато је важно подсетити зашто се и поред тога све више користе. Прво оправдање је очигледна економска корист која произилази из заштите приноса, квалитета робе и смањења споредних трошкова као што су додатна радна снага, гориво и слично. Процењено је да би губици од штеточина били већи од 50% оствареног приноса. Инсекти би били узрок уништења 15% приноса, патогене болести и коров 13% док би око 10% приноса било изгубљено након бербе услед разних утицаја. То би даље значило смањење количине хране на глобалном нивоу и вртоглави раст цена. Спречавање и смањивање пољопривредних губитака, поузданија испорука, побољшање квалитета и естетског изгледа проивоа најочигленије су добре стране употребе пестицида. Ево још неких примера о којима се мање говори. Пестициди се употребљавају у корист јавног здравља али и за спречавање разних врста губитака, кварова и оштећења. На пример, захваљујући хербицидима контролише се раст корова око далековода што олашава приступ у случају кварова и смањује шансе за оштећења изазвана неконтролисаним растом биљака у околини. Употребом пестицида такође се контролише растиње око путева што првенствено повећава видљивост и смањује ризик од удеса, а са друге стране омогућава отицање воде након киша, пљускова и евентуалних поплава. Инвазију корова у парковима, мочварама и другим природним подручјима такође спречава контролисана употреба различитих врста хербицида.

Није занемарљива ни њихова примена у домаћинству. Неретко пластика и слични материјали широке потрошње садрже извесне количине фунгицида које спречавају појаву гљива током времена. Средства за чишћење и дезинфекцију свакако садрже супстанце пестицидног дејства. Сирова роба, производња и паковање готових производа готово увек подразумева контролисану употребу неког од пестицида у

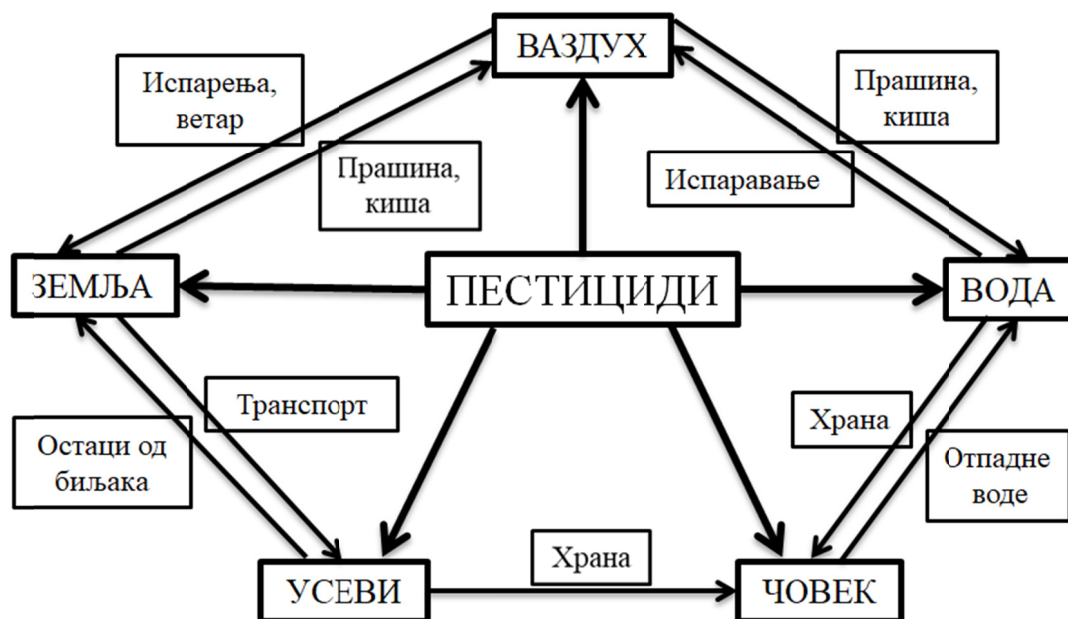
самом објекту. Постоји податак да су скоро све породице (97.8 %) употребиле неки пестицид једном, а две трећине породица више од пет пута годишње. Примењени су у најразличитије сврхе, заштита дворишта од корова, уклањање бува и крпеља са кућних љубимаца, заштита од комараца и слично. Заштита имовине, побошљање квалитета живота и окружења још једна су теза на списку добрих страна употребе пестицида. На жалост, веома је тешко, готово немогуће, израчунати тачну новчану корист коју употреба пестицида доноси. Разлог томе је њихова разноврсност у сваком погледу али и недостатак базе података о употреби посебно оних супстанци које се примењују у непољопривредне сврхе. У корист примене пестицида треба рећи да је њихова примена оправдана свим горе наведеним чињеницама, за разлику велике количине загађујућих материја различитих врста које свакодневно доспевају у животну средину без посебног разлога (10).

2.4 Ризици употребе пестицида

Свака област људског деловања са собом носи извесне ризике који не могу бити спречени, али могу бити предвиђени и сведени на минимум. Чак би и одлука човека да не ради баш ништа носила са собом неке ризике. Деценијама трају дискусије између научника и јавности на тему ризика по здравље и околину које су неизбежне при употреби пестицида. Један од проблема је чињеница да је корист кратког века и припада мањем делу друштва, док су ризици дуготрајни и погађају целокупно друштво и животну средину јер индиректно доспевају у воду, вадух, земљиште и на крају у храну и живи свет уопште (слика 3). Пласирању пестицида на тржиште предходи читав низ испитивања свих врста, а прате га научни подаци о штетности и јасне смернице за употребу које би ризик свеле на минимум. Опште, заједничке смернице за примену свих пестицида су следеће:

- услови примене се не смеју мењати у односу на оне који су постојали када је вршена процена ризика од употребе датог пестицида;
- корисник стриктно мора пратити упутства примене која добија уз пестицид;
- производ мора да функционише баш онако како је предвиђено, и не би смео да изазове неке ефекте који нису били откривени током испитивања у лабораторијским и теренским тестовима.

У пракси је тешко пропратити колико су ови савети испоштовани, а и граница између опасног и сигурног никада није јасно дефинисана како у животу тако ни у науци. Јавност се одувек ослањала на реч научника у овом случају хемичара, биолога и медицинских радника али и после тога остаје питање: „Шта ако?“ (10)



Слика 3. Кретање пестицида у животној средини

Опасност од примене пестицида почиње већ у самом процесу производње који је подељен у три основне фазе: синтеза активне супстанце, формулација и на крају паковање готовог производа. Синтеза активне супстанце углавном је континуиран процес и подразумева употребу сировина, често отровних и надражујућих. Формулација је процес у коме се активна супстанца меша са пуниоцима различитог типа и особина у циљу добијања финалног комерцијалног производа. Поменути пуниоци такође могу бити токсиканти. Великом ризику изложени су пољопривредни радници који аплицирају пестицид на терену посебно ако је радно време осмочасовно, а опрема и заштита непотпуна и неадекватна. Решење проблема је у спровођењу потребних мера заштите али и повремених медицинских тестова холинестеразе, живе у урину и слично, што зависи од типа пестицида и очекиваних манифестација евентуалног тровања. Индивидуална примена је још већи проблем јер је обично примитивна а корисници необавештени. Такви пацијенти се релативно касно обраћају

лекару и обично не знају са којом активном супстанцом су били у контакту, нити колико дуго. Последице тровања органофосфатима варирају од потпуног оздрављења до смртног исхода зависно до начина и количине супстанце унете у организам. Клиничком сликом, без обзира на пут уласка, доминирају у почетку респираторни, дигестивни и неуролошки поремећаји а последица су инхибиције ензима холинестеразе па се препоручује њено одређивање пре и после излагања, што би био тачан и јасан индикатор степена евентуалног тровања. Пестициди из групе карбата уопштено инхибирају ензимске системе са угљоводоничном групом, а последица је најчешће ометање Кребсовог циклуса и озбиљан поремећај метаболизма на ћелијском нивоу.

Редовна примена пестицида непосредно угрожава и биоценозу уништавајући корисне инсекте, мраве, рибе, бескичмењаке, птице а на крају и животиње и човека. С друге стране редукција или престанак примене пестицида довео би до претераног намножавања штеточина. По биоценозу посебно су кобни пестициди из групе органохлората који се у води и земљишту слабо разлажу а при том имају способност акумулације у ткивима биљака и животиња (11).

2.5 Будућност примене пестицида

Организација за храну и пољопривреду изнела је податак да на светском новоу, дневно више од 840 милиона људи остаје гладно, док је број оних који остају ускраћени за неки есенцијалан хранљиви састојак далеко већи. Глобални напори да се до 2015. године број гладних смањи за половину нису уродили плодом. Напредак би могао бити постигнут унапређивањем пољопривредне технологије и обуком људске популације. Друго решење је повећање обрадивих површина што би опет са собом носило озбиљну еколошку штету.

Начин за смањење примене хербицида убудуће је развој опреме за механичку контролу окопавањем, међутим, такав вид третмана често је праћен оштећењем корена усева и ерозијом и деградацијом тла. Уводе се и генетски модификоване биљне врсте које су отпорне на хербициде, па се могу примењивати они ширег спектра и са продуженим дејством али далеко ређе. Малчирање (покривање површине земљишта неким материјалом на пример синтетичком фолијом, иглицама четинара и тако даље, што спречава ницање и развој корова) је такође начин да се избегне примена

пестицида, а при том је вишеструко корисно. Смањена примена фунгицида постиже се одабиром биљних култура које су отпорне на болести. Праћеном фактора који погодују развоју гљива може се утвдити прави тренутак када да се примени јер и тим новијим врстама буде неопходна човекова помоћ да се заштите. На жалост, приметан је и значајан раст отпорности гљива на неке фунгициде (12).

Имајући све ово у виду, синтеза нових једињења у својству пестицида, који би показивали мању штетност, а задржавали ефикасност у заштитном и одбрамбеном деловању, за хемичаре представља константни изазов и задатак.

Ентомолози и еколози Европске уније су давне 1970. године формирали систем интегрисане заштите од штеточина, (*Integrated pest management - IPM*) дефинисан као систем који пажљиво разматра и удружује све доступне технике и механизме контроле штеточина на нивоу који је економски оправдан и своди ризике на минимум, подстичући здраву производњу са минималним утицајем на екосистем а форсирајући природне механизме одбране, свуда где су они могући. Суштина деловања овог система дата је на слици 4. (13).



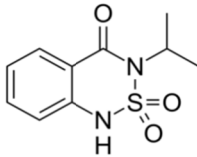
Слика 4. Суштина тактике система интегрисане заштите од штеточина (12)

2.6 Општи подаци о пестицидима који су предмет истраживања ове дисертације

2.6.1 Бентазон (*Bentazone, BZ*)

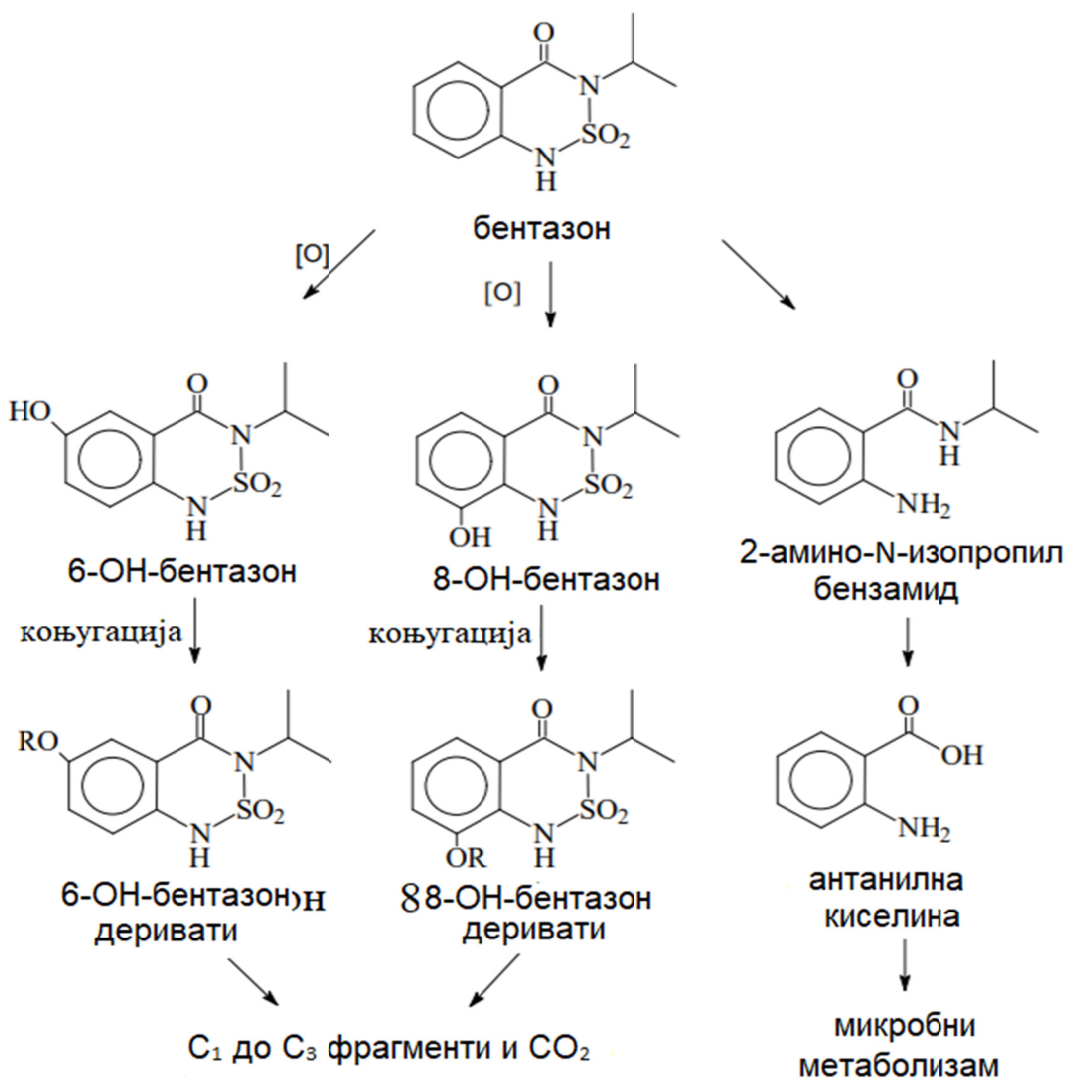
Бентазон је хербицид из групе тиадиазина који у свом саставу садржи два прстена, један бензенов и један хетероциклични са атомом сумпора и азота у саставу. Његова структура и сви важни подаци, прегледности ради, дати су у табели 3.

Табела 3. Опште информације о бентазону (14)

| | |
|--|--|
| Структурна формула |  |
| Назив по ИУРАК-овој номенклатури | 3-изопропил-1Н-2,1,3-бензотиадиазин-4(3Н)-он 2,2-диоксид |
| Молекулска формула | $C_{10}H_{12}N_2O_3S$ |
| Синоними | басагран, твистер, бендиоксид |
| Хемијска група | тиадиазини |
| Тип пестицида | хербицид |
| Дејство | инхибира трансфер електрона у процесу фотосинтезе |
| Изглед | безбојан кристал или прах |
| Порекло | синтетичи производ |
| Чистоћа (g/kg) | 960 |
| Познате нечистоће | 1,2-dichloroethane <3.0 mg/kg |
| Моларна маса ($g\ mol^{-1}$) | 240.3 |
| Растворљивост у води на 20°C ($mg\ l^{-1}$) | 7112 |
| Растворљивост у органским растварачима на 20°C | 18 $mg\ l^{-1}$ у n-хептану |
| | 21000 $mg\ l^{-1}$ у толуену |
| | 388000 $mg\ l^{-1}$ у етил-ацетату |
| | 556000 $mg\ l^{-1}$ у метанолу |
| Тачка топљења (°C) | 139 |
| Тачка кључања (°C) | разграђује се пре кључања |
| Тачка разградње (°C) | 210 |
| Густина ($g\ mL^{-1}$) | 1.41 |
| Константа дисоцијације на 25°C | 3.51 |
| Напон паре на 20°C (mPa) | 0.17 |
| ВНО група | II |

Делује тако што изазива инхибицију процеса фотосинтезе својствену свим зеленим биљкама који светлосну енергију сунца претварају у шећере. Његова селективност се заснива на способности биљних култура да брзо метаболишу бентазон до 6-ОН- и 8-ОН- бентазона и коњугују га са шећером. Пошто већина корова не поседује ове метаболичке способности, њихова фотосинтеза је поремећена зелени делови корова постепено жуте и након неколико дана се потпуно суше. Некроза настаје у непосредној зони контакта капљице средства којим се прскају биљке и површине листа.

С обзиром на то да бентазон нема тенденцију да се везује за земљиште очекивано је да ће спирањем dospети у подземне и површинске воде. У извесној мери у земљишту се деградира под дејством микроорганизама у 8 и 6 хидрокси бентазон облике који се брзо трансформшу у разне врсте деривата па их је скоро немогуће детектовати у земљишту. Стабилни деградиенти у таквом окружењу једино су 2-амино-N-изопропил бензамид и N-метилбентазон. Како деградација свакако тече до потпуне разградње односно до стварања угљен-диоксида, непрактично је анализирати метаболите, па се одређује искључиво сам бентазон. У воденој средини, деградација на ОН-радикале, угљен-диоксид, сулфате и једињења азота дешава се захваљујући сунчевој светлости. Бентазон и његови 6 и 8 – хидрокси метаболити могу се наћи у биљкама, а онда и у храни јер се уграђује у природне компоненте биљке као што су протеини и полисахариди. Упркос томе, ако се примењује у складу са правилима, а при том је склон деградацији, не би требало да доведе до озбиљнијих контаминација подземних вода и вода за пиће. Метаболити и продукти разградње бентазона дати су на слици 5. (15)

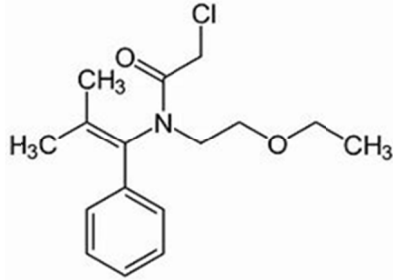


Слика 5. Деградација бентазона

2.6.2 Петоксамид (*Pethoxamid*, POA)

Петоксамид је амид монокарбоксилне киселине која у ацетамиду супституисана хлором у положају 2, и 2-етокисетил групом и 2-метил-1-фенилпроп-1-ен-1-ил остатком на атому азота (табела 4). Користи се као хербицид за прскање земљишта једном годишње пре ницања кукуруза и соје. Његова употреба дозвољена је у Европској унији 2006. године (17), а одобрење се очекује и у Америци и Канади.

Табела 4. Опште информације о петоксамиду (16)

| | |
|--|--|
| Структурна формула |  |
| Назив по ИУРАК-овој номенклатури | 2-хлоро-N-(2-етоксиетил)-N-(2-фенилпроп-1-енил-2-метил) ацетамид |
| Молекулска формула | C ₁₆ H ₂₂ ClNO ₂ |
| Синоними | / |
| Хемијска група | хлороацетамид |
| Тип пестицида | хербицид |
| Дејство | инхибира деобе ћелија |
| Изглед | бела, кристала супстанца |
| Порекло | синтетичи производ |
| Чистоћа (g/kg) | 945 g/kg |
| Познате нечистоће | Toluene <3.0 g/kg |
| Моларна маса (g mol ⁻¹) | 295.81 |
| Растворљивост у води на 20°C (mg l ⁻¹) | 400 |
| Растворљивост у органским растварачима на 20°C | 117000 mg l ⁻¹ у n-хептану |
| | 250000 mg l ⁻¹ n-хексану |
| | 250000 mg l ⁻¹ у метанолу |
| | 250000 mg l ⁻¹ у етил-ацетату |
| Тачка топљења (°C) | 37.5 |
| Тачка кључања (°C) | разграђује се пре кључања |
| Тачка разградње (°C) | 200 |
| Густина (g mL ⁻¹) | 1.19 |
| Константа дисоцијације на 25°C | / |
| Напон паре на 20°C (mPa) | 2.8 |
| ВНО група | није на листи |

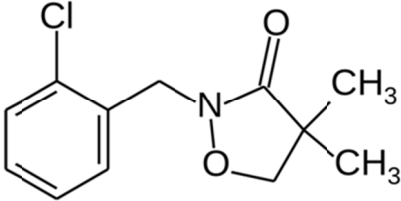
С обзиром на то да се разграђује у земљишту са временом полурспада од 15 дана, а при том није склон апсорпцији у земљишту (18), нема потенцијалне опасности од његове акумулације у земљишту. Сви важни подаци о овом пестициду такође су представљени табеларно (табела 4) (19).

2.6.3 Кломазон (Clomazone, CLO)

Кломазон је оксазолидинон код кога је 1,2-оксазолидин-3-он група супституисана 2-хлорбензил групом у положају 2, а две метил групе у положају 4

што је приказано структурном формулом датом у табели 5 заједно са основним подацима.

Табела 5. Опште информације о кломазону (20)

| | |
|--|--|
| Структурна формула |  |
| Назив по IUPAC-овој номенклатури | 2-[(2-хлорфенил)-метил]-4,4-диметил-3-изоксазолидинон |
| Молекулска формула | C ₁₂ H ₁₄ ClNO ₂ |
| Синоними | диметазон, феноксан |
| Хемијска група | изоксазолидинон |
| Тип пестицида | хербицид |
| Дејство | инхибира биосинтезу каротеноида |
| Изглед | светло браон течност |
| Порекло | синтетичи производ |
| Чистоћа (g/kg) | 960 |
| Познате нечистоће | / |
| Моларна маса (g mol ⁻¹) | 239.7 |
| Растворљивост у води на 20°C (mg l ⁻¹) | 1212 |
| Растворљивост у органским растварачима на 20°C | 250000 mg l ⁻¹ у ацетону |
| | 955000 mg l ⁻¹ у дихлорметану |
| | 161800 mg l ⁻¹ у n-хептану |
| | 969000 mg l ⁻¹ у метанолу |
| Тачка топљења (°C) | 33.9 |
| Тачка кључања (°C) | 281.7 |
| Тачка разградње (°C) | / |
| Густина (g mL ⁻¹) | 1.19 |
| Константа дисоцијације на 25°C | / |
| Напон паре на 20°C (mPa) | 27 |
| WHO група | II |

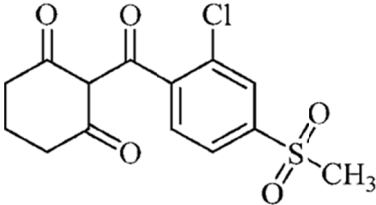
Инхибицијом низа ензима омета биосинтезу каротеноида чија је улога да спрече активне облике кисеоника да путем липидне пероксидације изграде мембране хлоропласта. Овакви хербициди на биљкама изазивају специфичне симптоме – избељивање листова осетљивих биљака. Биљке га усвајају кореном и изданком а дифизијом доспева до листова. Користи се за сузбијање широколисних и травних корова у усевима соје, пиринча, памука, пасуља, грашка и купуса. Одликује се великом испарљивошћу што може да доведе до оштећења усева, зато се препоручује

плитка инкорпорација. Време полураспада у земљишту, у лабораторијским условима у зависности од типа земљишта варира од 27 до 153 дана, а у пољским условима од 15 до 90 дана (21).

2.6.4 Сулкотрион (*Sulcotrione, SU*)

Сулкотрион је ароматични кетон где је циклохексан-1,3-дион супституисан са 2-хлоро-4-(метилсулфонил) бензоил групом на положају 2. Његова структура са свим осталим важним подацима дата је у табели 6.

Табела 6. Опште информације о сулкотриону (22)

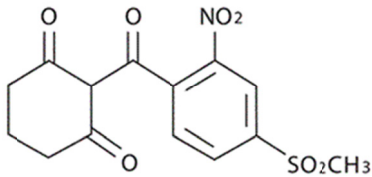
| | |
|--|--|
| Структурна формула |  |
| Назив по ИУПАК-овој номенклатури | 2-[2хлоро-4-(метилсулфонил)бензоил]-1,3-циклохексадион |
| Молекулска формула | C ₁₄ H ₁₃ ClO ₅ S |
| Синоними | ICI A0051 |
| Хемијска група | трикетона |
| Тип пестицида | хербицид |
| Дејство | инхибиција 4-хидроксифенил-пируват-диоксигеназе. |
| Изглед | бела чврста супстанца |
| Порекло | синтетичи производ |
| Чистоћа (g/kg) | 950 |
| Познате нечистоће | хидроген-цијанид 80 mg/kg, толуен 4g/kg |
| Моларна маса (g mol ⁻¹) | 328.77 |
| Растворљивост у води на 20°C (mg l ⁻¹) | 165.0 |
| Растворљивост у органским растварачима на 20°C | 2000 mg l ⁻¹ у ксилену |
| | 955000 mg l ⁻¹ у дихлорметану |
| | 48000 mg l ⁻¹ у ацетону |
| | 300 mg l ⁻¹ у 1-октанолу |
| Тачка топљења (°C) | 139 |
| Тачка кључања (°C) | разграђује се пре кључања |
| Тачка разградње (°C) | 170 |
| Густина (g mL ⁻¹) | / |
| Константа дисоцијације на 25°C | 3.13 |
| Напон паре на 20°C (mPa) | 5x10 ⁻³ |
| WHO група | није на листи |

Сулкотрионили то јест 2-[2хлоро-4-(метилсулфонил)бензоил]-1,3-циклохексадион припада новијој генерацији хербицида, трикетона. Делује на биосинтезу каротеноида. Инхибира ензим 4-хидрокси фенил пируват диоксигеназе чиме онемогућава биосинтезу пластохинона као једног од кофактора у биосинтетском путу каротеноида. Селективни, транслокациони хербицид. Биљке га усвајају углавном листом, а могу и кореном.

2.6.5 Мезотрион (*Mesotrione, MS*)

Својства мезотриона дата су у табели 7 у наставку. Ароматични је кетон то јест циклохекса-1,3-дион у коме је водоник на позицији 2 супституисан са 4-(метансулфонил) -2-нитробензоил групом. Хемијски назив је 2-(4-метилсулфонил-2-нитробензоил)циклохексан-1,3-дион.

Табела 7. Опште информације о мезотриону (23)

| | |
|-------------------------------------|---|
| Структурна формула |  |
| Назив по ИУПАК-овој номенклатури | 2-(4-метилсулфонил-2-нитробензоил)циклохексан-1,3-дион |
| Молекулска формула | C ₁₄ H ₁₃ NO ₇ S |
| Синоними | / |
| Хемијска група | трикетон |
| Тип пестицида | хербицид |
| Дејство | инхибиција 4-хидроксифенил-пируват-диоксигеназе. |
| Изглед | жута до тамножута чврста супстанца |
| Порекло | синтетичи производ |
| Чистоћа (g/kg) | 930 |
| Познате нечистоће | 1-цијано-6-(метилсулфонил)-7-нитро-9Н-хантен-9-он <2mg/kg; 6-(метилсулфонил) - 9-оксо-9Н-хентан-1-карбонитрил <2 g/kg; 1,2-дихлоретан <1 g/kg |
| Моларна маса (g mol ⁻¹) | 339.32 |

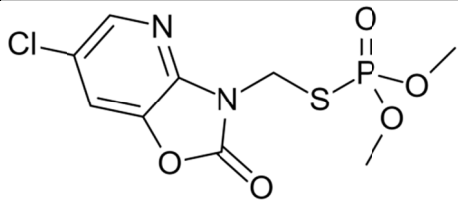
| | |
|--|--|
| Растворљивост у води на 20°C (mg l ⁻¹) | 1500 |
| Растворљивост у органским растварачима на 20°C | 93300 mg l ⁻¹ у ацетону |
| | 18600 mg l ⁻¹ у етилацетату |
| | 3100 mg l ⁻¹ у толуену |
| | 1600 mg l ⁻¹ у 1-ксилену |
| Тачка топљења (°C) | 165.3 |
| Тачка кључања (°C) | разграђује се пре кључања |
| Тачка разградње (°C) | 166 |
| Густина (g mL ⁻¹) | 1.49 |
| Константа дисоцијације на 25°C | 3.12 слаба киселина |
| Напон паре на 20°C (mPa) | 5.7×10 ⁻³ |
| WHO група | није на листи |

Сматра се новим чланом породице хербицида и припада, као и сулкотрион, хемијској групи трикетона. Примењује се за уништавање свих широколисних и неких једногодишњих корова у кукурузу, за који је, ако се примењује према упутству, потпуно безбедан (24).

2.6.6 Азаметифос (*Azamethiphos, AZ*)

Азаметифос, чији су подаци дати у табели 8, је инсектицид из групе органофосфата који на инсекте делује тако што инхибира дејство ензима ацетилхолинестеразе. У облику спреја користи се за прскање складишта и сличних објеката ради уклањања мува и бубашваба. У ветеринарској медицини користи се и као антипаразитик јер уништавање паразите у води у којој се гаје рибе, углавном лососи. Међутим, као такав мора се доzirати веома пажљиво јер су и лососи само у извесним границама отпорни на његово присуство. Умерено је акутно токсичан за сисаре али веома токсичан за птице, а манифестације акутне токсичности су у складу са инхибицијом холинестеразе (25).

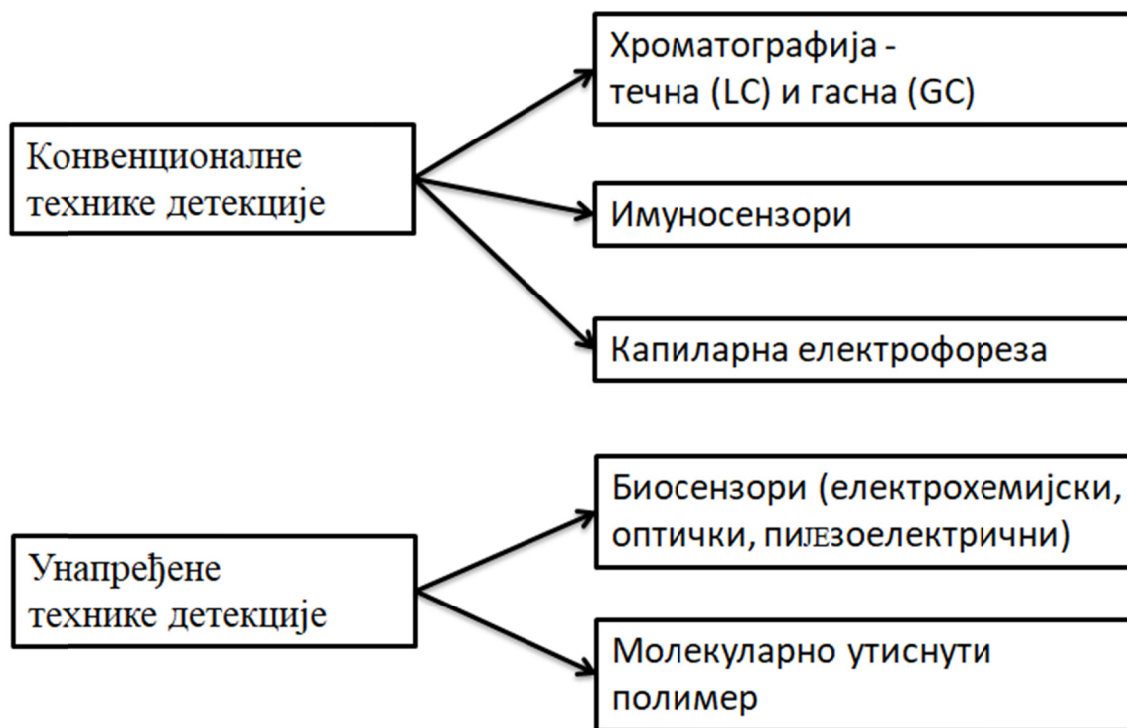
Табела 8. Опште информације о азаметифосу (26)

| | |
|--|---|
| Структурна формула |  |
| Назив по ИУРАК-овој номенклатури | <i>S</i> -6-хлоро-2,3-дихидро-2-оксо-1,3-оксазоло[4,5- <i>b</i>]пиридин-3-илметил <i>O,O</i> -диметил фосфотиоат |
| Молекулска формула | C ₉ H ₁₀ ClN ₂ O ₅ PS |
| Синоними | / |
| Хемијска група | органофосфат |
| Тип пестицида | инсектицид, антипаразитик |
| Дејство | инхибитор ацетилхолинестеразе |
| Изглед | безбојна до сива кристална чврста супстанца |
| Порекло | синтетичи производ |
| Чистоћа | >95% |
| Познате нечистоће | / |
| Моларна маса (g mol ⁻¹) | 324.68 |
| Растворљивост у води на 20°C (mg l ⁻¹) | 1100 |
| Растворљивост у органским растварачима на 20°C | 610000 mg l ⁻¹ удихлорметану |
| | 130000 mg l ⁻¹ у бензену |
| | 100000 mg l ⁻¹ у метанолу |
| | 1600 mg l ⁻¹ у <i>n</i> -октанолу |
| Тачка топљења (°C) | 89 |
| Тачка кључања (°C) | разграђује се пре кључања |
| Тачка разградње (°C) | / |
| Густина (g mL ⁻¹) | 1.6 |
| Константа дисоцијације на 25°C | / |
| Напон паре на 20°C (mPa) | 0.0049 |
| ВНО група | II |

2.7 Аналитичке методе за одређивање пестицида у реалним узорцима

Безбедности ради, остаци пестицида у животној средини, усевима и храни морају бити праћени, међутим, то је велики изазов зато што је количина анализата веома мала, а ометајуће супстанце бројне и често непредвидљиве. И како из године у годину расте забринутост због све веће употребе пестицида, тако расте и број метода којима

се оне могу одређивати. *Samsidara* и сарадници су у ревијалном раду који се бави овом тематиком, све методе за анализу пестицида поделили у две групе: конвенционалане (уобичајене) и унапређене, као што је приказано на слици 6.



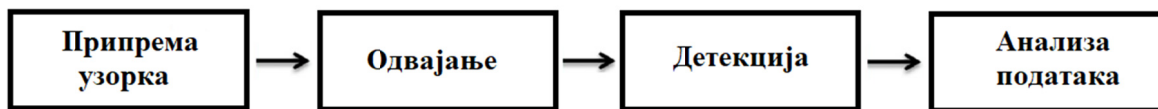
Слика 6. Технике доступне за детекцију пестицида (27)

Конвенционалне методе омогућавају одређивање пестицида са ниском границом детекције, високом селективношћу и осетљивошћу. Међутим имају озбиљна ограничења: скупи, компликовани инструменти и посебна обука лица за руковање и читање резултата. Други приступ је одређивање помоћу напредних метода заснованих на принципу сензора које имају низ предности: брзо, лако, једноставно, јефтино детектовање пестицида са задовољавајућом осетљивошћу и селективношћу као и детекцију и праћење на лицу места.

Међутим, границе детекције ових сензора, за сада не могу да достигну оне које имају конвенционалне методе.

Одређивање пестицида било којом од наведених аналитичких метода укључује низ заједничких корака и то: припрема узорка (хомогенизација, екстрација, чишћење),

одвајање, детекцију и анализу података (читање резултата и процена поузданости) (слика 7.).



Слика 7. Низ процеса обавезних при анализи пестицида

2.2.1 Конвенционалне методе одређивања пестицида

Најчешће примењивана конвенционална техника је гасна хроматографија (*Gas chromatography, GC*) којом се супстанце раздвајају на основу испарљивости. Применљива је на неполарна, испарљива и лако испарљива једињења. Гасни хроматограф комбинује се са различитим детекторима као што су хватач електрона (*electron capture detector, ECD*) (28,29), пламени фотометар (*flame photometric detector, FPD*) (30,31), азот фосфор детектор (*nitrogen phosphorus detector, NPD*) (32,33) и пламено јонизациони детектор (*flame ionization detector, FID*) (34). Осим тога, честа је комбинација гасне хроматографије са масеним спектрометријским детекторима (*mass spectrometry, MS*) (35,36,37). ECD је погодан за детекцију пестицида који садрже халогени елемент у себи као и за остатке органофосфорних пестицида. FPD се углавном користи за детекцију једињења која садрже сумпор и фосфор, а NPD је логично, селективан према једињењима која садрже азот и фосфор. FID је погодан детектор готово за све пестициде. Комбинација GC - MS издваја се по високој осетљивости, тачности, поновљивости резултата.

Течна хроматографија (*Liquid chromatography, LC*) користи се за тешко испарљива, неиспарљива и за термички лабилна једињења. Детектори са којима се најчешће комбинује су UV-детектори, флуоресцентни (*fluorescence detector, FLD*), диодни детектор (*diode-array detector, DAD*) (38,39) и незаобилазни MS детектори који су у предности због веће осетљивости и селективности (40). Течна хроматографија са високим перформансама (*high performance liquid chromatography, HPLC*) је техника врло често примењивана за детекцију пестицида, у комбинацији са различитим детекторима (41-44). Користе се разне врсте стационарне фазе, пумпа која поспешује кретање мобилне фазе и анализата кроз колону и детектор који бележи време

задржавања анализата које зависи од интеракције као и од састава коришћеног растварача и брзине кретања мобилне фазе.

Мицеларна електрокинетичка капиларна хроматографија (*Micellar electrokinetic capillary chromatography, MEKC*) је хибридна метода која комбинује хроматографске и електрофоретске технике одвајања. Супстанце се одвајају на основу различитих расподела између две фазе, отуда и појам хроматографија у називу (45). Површински активна супстанца се убације у капилару у концентрацији довољној да дође до удруживања молекула и формирања мицела. Како је унутрашњост мицела хидрофобна, овом техником се, осим јона, могу одвајати и ненаелектрисане честице. Јони се распоређују између раствора и унутрашњости честице па њихово раздвајање и даље зависи само од брзине кретања која зависи од интеракција са ненаелектрисаном површином мицела. Европска директива о питкој води као максималне количине пестицида наводи 0,1 ng/mL за један пестицид и 0,5 ng/mL за суму свих пестицида. MEKC методом могу се одредити концентрације од 10 до 5000 ng/mL, али на веома брз и једноставан начин, што ове методе чини погодном за широку примену (46).

Имунохемијске технике све више добијају на значају јер су брзе и јефтине. Ензимска имунолошка метода (*enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA*) иако коришћена првенствено у медицинске сврхе, тренутно је најпопуларнија метода овог типа на пољу анализе пестицида јер се одликује високом осетљивошћу и селективношћу заснованој на интеракцији антиген – антитело. Такође велика предност је једноставна припрема узорка (47). Постоје директна и индиректна форма ELISA тестова зависно од типа сигнала добијеног из антиген - антитело интеракције (27).

Капиларна електрофореза (*Capillary electrophoresis, CE*) је такође техника за анализу пестицида вредна помена због изесних предности и то: захтева малу количину реагенса и узорка, велика ефикасност одвајања и мало време потребно за анализу. Капилара има мали пречник (50–75 μm), што омогућава да се у систем убризга веома мала количина узорка, реда величине нанолитар, међутим, то онда захтева примену високо осетљивих детектора као што је MS, па мала количина потребног узорка у исто време је и предност и мана ове методе (27,48).

2.2.2 Унапређене методе одређивања пестицида

Унапређене методе уведене су као алтернатива за традиционалне хроматографске технике које, иако осетљиве, специфичне и поуздане имају и низ непогодности када је у питању анализа пестицида као што су, осим раније наведених и велика потрошња органских растварача што анализу великог броја узорака чини додатно неисплативом а анализу пестицида на лицу места немогућом. Иако још увек недоступне земљама у развоју, унапређене методе једноставније, брже, релативно јефтине и омогућавају примену на лицу места, при том обезбеђујући задовољавајућу осетљивост и селективност, у неким случајевима и специфичност (27).

У ревијалним радовима су и оптичке методе наведене као веома често примењиване за анализу пестицида (49). Осим класичних, апсорпционих метода и ултраљубичасте спектрофотометрије примењиване су и методе флуоресценције које имају низ предности – једноставне, брзе, селективне, осетљиве, релативно јефтине и практичне укључујући могућност примене на лицу места где се резултати добијају готово тренутно. Ограничавајући фактор је што мали број пестицида флуоресцира, а делимично је превазиђен различитим поступцима превођена нефлуоресцентних једињења у флуоресцентне на пример пример превођењем у флуоресцентне деривате, хидролизом, комплексирањем и слично. На пример, нова директна ласер фотоиндукциона флуоресцентна техника успешно је примењена за одређивање пестицида фенурона и дифлубензурона, пестицида из групе фенилуреа, у речној и морској води (50).

Пријављена су и одређивања пестицида применом пиезоелектричних кристалних биосензора који се заснивају на односу између резонантне фреквенције осцилаторног пиезоелектричног кристала пре и након наношења јер је вибрација кристала у директној зависности од промене масе на површини кристала (27).

2.8 Преглед електрохемијских метода и електродних материјала за одређивање пестицида

На листи унапређених метода анализе налазе се и електрохемијске методе, и пошто су оне предмет истраживања ове докторске дисертације, у наставку ће бити дат детаљнији преглед досадашње примене електрохемијских техника и електродних

материјала. Свака од горе наведених метода анализе има своје „али“, што значи да се за идеалном, или бар приближно идеалном методом анализе и даље трага. Електрохемијске методе имају велике предиспозиције на том пољу јер не само да дају информације о квантитативном садржају пестицида, већ и о механизмима његове оксидације и редукције као и евентуално присутним производима разлагања. Осим тога опрема је јефтинија и мобилна, а процес мерења тачан, прецизан и брз, нарочито ако се изводи на немодификованој електроди (51). Недостаци немодификованих електрода (понекад нижа граница одређивања и мања селективност) могу се превазићи модификациом односно превлачењем површине електроде материјалима различитих перформанси што наводи, ако употребимо машту, на неограничен број могућности. Наравно, предуслов за електрохемијско одређивање свих органских супстанци па и пестицида је присуство групе у молекулу која је електрохемијски активна у радној области одабране електроде. Због велике количине података, избегнут је детаљан преглед литературе у вези до сада познатих и развијених електроаналитичких метода за детекцију и квантификацију пестицида, па су у табели 9., на крају овог одељка, узети у обзир и представљени само радови новијег датума, тачније у последњих пет година. Табела садржи основне податке о пестицидима као и најважније податке и параметре коришћених електрохемијских техника које се у наставку текста помињу, уз још једну напомену да се подаци односе на поменути веременски период.

Циклична волтаметрија је незаобилазна при електрохемијском одређивању не само пестицида већ и многих других електрохемијски активних органских и металоорганских једињења. Када се проучавањем структуре пестицида о чијем електрохемијском понашању нема података, закључи да имају предиспозиције да буду електрохемијски активни, први подаци добијају се цикличном волтаметријом применивши при том различите електроде и помоћне електролите. *Oliveira* је 2014. године са сарадницима овом методом дошла до оптималног модификатора електроде од стакластог угљеника. Комбиновали су два ензима, лаказу и тирозиназу, затим ензиме са цитозиним, а онда и ензиме, цитозин и златне наночестице. Последња комбинација је због најаче струје узета као оптимална за квантификацију волтаметријом са правоугаоним таласима (*square wave voltammetry, SWV*) пестицида цирам, карбарил, пропоксур и форметан (52). *Selva* и сарадници 2017. године су показали да је могуће одређивање пестицида из две групе (карбамати и органофосфати)

у различитим концентрацијама управо цикличном волтаметријом а уколико је потребна већа осетљивост предлажу пулсне методе (53).

Колико су **пулсне методе** ефикасне на пољу квантификације циљаног анализата показује и чињеница да је електрохемијско одређивање 85% пестицида, након првих електрохемијских података добијених цикличном волтаметријом квантификовано управо овим методама. *Costa* и сарадници су 2017. применили SWV и диференцијалну пулсну волтаметрију (*differential pulse voltammetry, DPV*) при детекцији метомул пестицида, а мала али значајна предност дата је DPV-у (54). *Babu* и сарадници 2014. године су за одређивање три пестицида хлоропропоксам, тиодикарб и алдикарб у земљишту успешно су применили DPV у комбинацији са адсорптивном стрипинг волтаметријом (55).

Амперометрија се заснива на мерењу струје која настаје као резултат редукције или оксидације електроактивних врата на електроди (56). Одређивање пестицида у последње време овом методом заправо је засновано на примени биосензора на бази ензима ацетилхолинестеразе чија се активност смањује услед дејства веома токсичних пестицида из групе органофосфата, ређе карбата. Идеја за овај тип биосензора проистекла је из чињенице да су пестициди (посебно органофосфат типа) јаки нуротоксини који делују тако што естерификују хидроксилну групу из серина у ацетилхолинестерази која је задужена за преношење нервних импулса преко синапса (57). *Mogha* и сарадници 2016. године су користећи електроду од цирконијум-оксида и редукованог графен оксида у комбинацији са имобилисаном ацетилхолинестеразом квантификовали инсектицид хлорпирифос са највећом осетљивошћу у односу на све до тада пријављене радове до чак 10^{-13} М (58). Исти инсектицид, око годину раније, одређиван је на електроди од стакластог угљеника модификовној комбинацијом ацетилхолинестеразе, гвожђе-оксид наночестицама и поли (индол-5-карбоксилна киселином) али са знатно мањом осетљивошћу (59). Инсектицид типа органофосфата, метил-паратион одређиван је електрохемијски чак пет пута, од тога једном амперометријски уз употребу електроде која комбинује сребро - графен нанорибонски филм и молекуларо утисниту угљеничну електроду (60).

Подсећања ради, **потенциометрија** представља мерење потенцијалне разлике између две електроде, индикаторске и референтне или две референтне одвојене

полупропусном мембраном, док при том међу њима нема значајног протока струје (56). Да потенциометрија није посебно популарна на пољу квантификације пестицида у последње време доказ је само један рад овог типа пријављен у последњих пет година. Наиме, *Mashuni* и сарадници су 2016. овом методом квантификовали диазинон - инсектицид из групе органофосфата применивши при том електроду од злата модификовану имобилисаном ацетилхолинестеразом помоћу глутаралдехида и целулоза ацетата. Након утврђеног оптималног односа глутаралдехида (25%) и целулоза ацетата (15%) диазинон је квантификован до границе детекције од 10^{-6} ppm где се стабилан потенциометријски одговор постигне за 5 минута (61).

Успешност електрохемијских одређивања у значајној мери зависи од избора одговарајуће елктроде. Важни критеријум при том су ниска позадинска струја, широк електрохемијски прозор, репродуктивност, стабилност као и кинетика трансфера електрона. Адсорпција је такође важан фактор. Пожељна је само у ретким случајевима, јер се најчешће апсорбују нечистоће или реакциони производи који могу да деактивирају електроду што би даље захтевало њену обнову (62).

Електрода од стакластог угљеника је примењена скоро у 50% радова из области електрохемијског одређивања пестицида објављених у последњих пет година. Веома је погодна за модификацију па у већини случајева и јесте модификована, што резултира бољом осетљивошћу и селективншћу. Немодификована електрода од стакластог угљеника се, између осталог, употребљава приликом одређивања пестицида пропоксур, паратион, метил-паратион, карбофуран и карбарил, и при том нису дати подаци о граници детекције и радном опсегу потенцијала јер је сврха рада била показати да је могуће одвојити пестициде из две класе једињења (органофосфати и карбамати) на основу чињенице да се код пестицида из групе карбамата пик јавља на +1,4 V, а код ових из групе органофосфата на - 0,6 V (53). Примењени модификатори веома су разноврсни, од оних на бази угљеничних наночестица (63-68) до комбинација разних врста наночестица са биокомпонентама (69,59,70,71).

Електрода од угљеничне пасте у основи је смеша графитног праха и разних, у води нерасворних, органских течности, која се након пажљивог мешања пакује у одговарајући инертни држач са електричним контактом на једној страни. Највећа предност јој је обновљивост површине као важан предуслов за поновљивост резултата као и ниске позадинске струје. Електрохемијске особине јој зависе од примењене

органске течности чија количина мора бити одабрана тако да је има довољно да одржи структуру електроде али при том не превише јер би тиме трансфер електрона био ометен а позадинске струје појачане. Ова електрода сама по себи није селективна, али се сматра једном од најпогоднијих електрода за модификацију (62). *Babu* и сарадници 2014. су за одређивање пестицида из групе карбамата (хлорпропоксам, тиодикарб и алдикарб) у земљишту электроду овог типа направили мешањем вишезидних наноцевчица и кастрол уља и тако добијену масу спаковали у тубу од тефлона. Постигнута граница детекције је око $1,09 \times 10^{-7}$ М за сваки од наведених (55). Пестициди карбарил, пропоксур, форметанат и цирам одређивани су у цитрусном воћу графеном допованом електродом од угљеничне пасте у комбинацији са два ензима, цитозин и наночестицама од злата. Овакво одређивање било је у предности у односу на уобичајено хроматографско у погледу брзине и једноставности (52).

Пестицид из групе органофосфата, метил паратион, је у воћу и биљкама одређиван коришћењем модификоване **молекуларно утиснуте угљеничне електроде**. Модификација је извршена помоћу наночестица сребра у комбинацији са графенским нанотракама. Граница детекције је 0,5 nM (60). Овакве електроде су преносиве, једноставне за коришћење и не захтевају велике трошкове израде. Могу се направити електроде различитих облика са великом прецизношћу, као и читави електродни системи који укључују све три електроде при чему свака има прилагођене особине. Најчешће се производе за једнократну употребу за случајеве када је тешко избећи контаминацију површине и проблеме губитка електрохемијског одговора због денатурације евентуално присутних биокомпоненти (62).

У последњих пет година, у два рада се приказује молекуларно утиснута угљенична електрода у комбинацији са вишезидним наночестицама и **електродом од угљеничне пасте** за детекцију дихлорана (72,73). Техника молекуларног утискивања код које коктел функционалних мономера интерагује реверзибилно са молекулом „мете“ (аналита) користећи нековалентне силе. Комплекс се потом умрежава и полимеризује у процедури ливења, остављајући за собом полимер са местима препознавања који је комплементаран са молекулом анализита и по облику и по функционалности. Свако такво место састоји се од индуковане молекулске „меморије“ способне да се селективно веже за одабрана места анализита (74).

Ограниченост примене **електроде од злата** у катодним областима има за последицу немогућност анализе супстанци које се редукују на оваквим потенцијалима. Овај проблем у значајној мери решава примена микроелектрода од злата као и примена разних врста модификатора (75). *Liang* и сарадници су на електроду од злата нанели модификатор који представља комбинацију анти атразина и наночестица злата које значајно повећавају површину радне ектроде и под оптималним условима омогућавају детекцију инсектицида атразина са границом детекције од 0,016 ng/mL (76). Електрода од злата која је искоришћена и као основа за наношење модификатора од ацетилхолинесеразе имобилисане у глицералдехид и целулоза-ацета у потенциометријском сензору. Детектован је инсектицид диазинон из групе ортаносфата са границом детекције од 10^{-6} ppm (61). Електроду од злата применили су и *Robeiro* сарадници као основу за модификатор на бази ензима лаказе и наночестица злата, за одређивање пестицида форметанат - хидрохлорид са добром осетљивошћу реда величине 10^{-8} M (77).

Као радна електрода пријављивана је и **бором-допована дијамантска електрода**. Потврда њених изузетних перформанси је да се у већини случајева она употребљава без модификације, а модификација извршена само у случају одређивања пестицида карбарила и паравата уз помоћ графена (78). У односу на класичне угљеничне и електроде од метала, бором допована дијамантска електрода је знатно инертнија и хемијски стабилнија што је чини погодном за примену у екстремним хемијским срединама, као што су јако кисели или јако базни раствори. Осим тога има шири електрохемијски прозор, малу основну струју, велику пренапетост издвајања водоника и кисеоника, као и добра механичка својства (62). Њом је извршена детекција метиокарба са границом детекције од 0,15 mg/mL (79) и метомула у комерцијалним производима и води, са границом детекције од $1,2 \times 10^{-6}$ mol/L (54).

Табела 9. Листа пестицида са најважнијим информацијама одређиваних електрохемијски у периоду од 2014. до 2018. године.

| Пестицид | Тип | Хемијска група | Електроде/ модификатори | Метод квантификације | pH вредност | Потенцијал пика | Линеарна зависност | Граница детекције | Узорак | Референца |
|-------------|-----|----------------|-------------------------------|-------------------------|-------------|--------------------------|--|-------------------------------|---------------------------------------|-----------|
| Алдикарб | И | Ц Б | MWCNT-PE | DPV и AdSV | 4 | -0.45 V vs Ag/AgCl | 10^{-5} до 10^{-10} M | 1.09×10^{-7} M | земља | (55) |
| Атразин | Х | Т З | anty-atrazine- AuNPs/GE | DPV | 4 | 0.21 V vs SCE | 0.05 до 0.5 ng/mL | 0.016 ng/mL | вода | (80) |
| Карбарил | И | Ц Б | LACC-TYR- AuNPs-CS/ GPE | SWV | 5,5 | -0.6 V vs Ag/AgCl | 9.90×10^{-8} до 2.91×10^{-6} M | 1.98×10^{-8} M | цитрусно воће | (52) |
| | | | BDDE/GR | DPV | 5,6 | 1.45 V vs. SCE | 1 до 6 μ M | 0.07 μ M | сок од јабукe | (78) |
| | | | GCE | / | 7 | 1.4 V vs Ag/AgCl | / | / | вода | (53) |
| Карбендазим | Ф | Б И | Fullerene/MWC NT/ NA/GCE | SWV | 9 | 0.67 V vs Ag/AgCl | 2.0×10^{-8} до 3.5×10^{-7} M | 1.7×10^{-8} mol/L | земља | (63) |
| Карбофуран | И | Ц Б | ITO/CoPc-AQ- LB | SWV | 9 | 1.20 V vs SCE | 0.0397×10^{-6} до 2.82×10^{-6} M | 5.81×10^{-7} M | вода | (81) |
| | | | AChE/CNS/ GCE | AMP | 7,5 | / | 0.4 до 4.79 μ g/L | 0.082 μ g/L | зелена салата купус, уљарица | (69) |
| | | | GCE | / | 7 | 1.4 V vs Ag/AgCl | / | / | вода | (53) |
| Хлорпропам | Х | Ц Б | MWCNT-PE | DPV и AdSV | 4 | -0.18 V vs Ag/AgCl | 10^{-5} до 10^{-10} M | 1.09×10^{-7} M | земља | (55) |

| Пестицид | Тип | Хемијска група | Електроде/ модификатори | Метод квантификације | pH вредност | Потенцијал пика | Линеарна зависност | Граница детекције | Узорак | |
|----------------|-----|----------------|--|-------------------------|-------------|--------------------------|--|--------------------------------|---|------|
| Хлор-пирифос | И | О П с | AChE /Pin5COOH/ Fe ₃ O ₄ NP/GCE | AMP | 7 | / | 1.5 to 70 nM | 9.1 nM | вода | (59) |
| | | | AChE/ZrO ₂ / RGO | AMP | 7 | 0.36 V vs Ag/AgCl | 10 ⁻⁹ до 10 ⁻⁴ M | 10 ⁻¹³ M | вода | (58) |
| | | | CuO NFs- SWCNTs/GCE | DPV | 7 | -0.35 V vs Ag/AgCl | 0.1 до 150 ng/L | 70 pg/mL | јабука целер купус | (82) |
| | | | NA/AuNPs/rGO -NH ₂ / AChE/GCE | CV | 8 | 0.7 V vs Ag/AgCl | 0.021 до 0.122 mg/mL | 14 ng/mL | вода | (70) |
| | | | FTO-AuNPs- chl-Ab | DPV | 7,5 | 0.35 V | 1 fM до 1 μM | 10 fM | јабука, нар купус | (83) |
| Диазинон | И | О Р с | AchE/CA/GA/ GE | POT | 8 | / | 10 ⁻⁶ до 1 ppm | 10 ⁻⁶ ppm | / | (61) |
| Дихлоран | Ф | Н А | MWCNTs/ MIP/CPE | SWV | 8 | 0.1 V vs Ag/AgCl | 1×10 ⁻⁶ до 1×10 ⁻⁹ mol/L | 4.8×10 ⁻¹⁰ mol/L | урин и вода | (72) |
| | | | MWCNTs/MIP/ CPE | SWV | 8 | 0.3 V | 1×10 ⁻⁶ до 1×10 ⁻⁹ mol/L | 4.8×10 ⁻¹⁰ | вода, речна вода и урин | (84) |
| Диметил-винфос | И | О П с | RGO/CS/GCE | SWV | 6 | -0.38 V vs Ag/AgCl | 0.05 до 30.0 μg/L | 0.036 mg/L | речна вода | (85) |
| Динитрамин | Н | Н П | MWCNT/GCE | SWV | 2 | -0.50 V vs Ag/AgCl | 4.0×10 ⁻⁸ до 1.4×10 ⁻⁶ mol/L | 0.8×10 ⁻⁸ mol/L | вода | (64) |
| Есерин | И | Ц Б | ITO/CoPc-AQ- LB | SWV | 7 | -0.80 V vs SCE | 0.00120×10 ⁻⁶ -1.42×10 ⁻⁶ M | 6.40×10 ⁻⁹ M | вода | (81) |
| Фенитротин | И | О П с | AchE/CNS/GCE | AMP | 7,5 | / | 6.26 до 125.31 μg/L | 2.61 μg/L | зелена салата купус, уљарица вода | (69) |
| | | | GCE | / | 7 | -0.6 V vs Ag/AgCl | / | / | | (53) |

| Пестицид | Тип | Хемијска група | Електроде/ модификатори | Метод квантификације | pH вредност | Потенцијал пика | Линеарна зависност | Граница детекције | Узорак | Референца |
|-------------|-----|----------------|---|-------------------------|-------------|-----------------------------------|---|--|---------------------------------|-----------|
| Форматанат | И | Ц Б | LACC-TYR- AuNPs-CS/ GPE | SWV | 5,5 | -0.8 V vs Ag/AgCl | 9.99×10^{-7} до 3.21×10^{-5} M | 2.1×10^{-7} | цитрусно воће | (52) |
| | | | Lacc /AuNPs/GE | SWV | 5 | 0.13 V vs Ag/AgCl | 9.43×10^{-7} до 1.13×10^{-5} M | 9.5×10^{-8} M | воће | (77) |
| Имидахлорид | И | Н Н Ц | BDDE | SWV | 7 | -1.21 V vs SCE | 30 до 200 mmol/L | 8.6 mmol/L | воће | (86) |
| Изопрокарб | И | Ц Б | GCE | / | 7 | 1.4 V vs Ag/AgCl | / | / | вода | (53) |
| Линурон | Х | У Р | BDDE, BDDE/PtNPs | DPV | 2 | 1.29 V vs Ag/AgCl | 0.61 до 26 μ M/L | 0.18 μ M/L | вода | (87) |
| Малатион | И | О П с | AChE /Pin5COOH/ Fe ₃ O ₄ NP/GCE | AMP | 7 | / | 0.1 до 60 nM | 6.6 nM | вода | (59) |
| | | | NA/AuNPs/rGO -NH ₂ / AChE/GCE | CV | 8 | 0.7 V vs Ag/AgCl | 0.0063 до 0.077 mg/mL | 4.5 ng/mL | вода | (70) |
| Меламин | Х | Т З | MWCNTs- HTPB-PABFC | SWV | 8 | 0.8 V vs SCE | 1×10^{-3} до 1×10^{-9} M | 1.5×10^{-7} mol/L | краставас, јабукe, крушке | (82) |
| Метидатион | И | О П с | NA/AuNPs/rGO -NH ₂ / AChE/GCE | CV | 8 | 0.7 V vs Ag/AgCl | 0.012 до 0.105 mg/mL | 9.5 ng/mL | вода | (70) |
| Метиокарб | И | Ц Б | BDDE | DPV | 6,6 2 | 1.4 V vs Ag/AgCl | 1 до 55 mg/mL | 0.15 mg/mL | вода | (79) |
| Метомил | И | Ц Б | BDDE | DPV и SWV | 2 и 3 | 1.61 V 1.69 V vs Ag/AgCl | $6.6-42.0 \times 10^{-5}$ и $5.0-410.0 \times 10^{-6}$ mol/L | 1.2×10^{-6} и 1.9×10^{-5} mol/L | речна вода | (54) |

| Пестицид | Тип | Хемијска група | Електроде/ модификатори | Метод квантификације | pH вредност | Потенцијал пика | Линеарна зависност | Граница детекције | Узорак | Референца |
|----------------------|--------|----------------|-------------------------------|-------------------------|-------------|-------------------------|--|-------------------------------|------------------------------------|-----------|
| Метил- паратион | И | О П с | GdHCF/GNs/ GCE | DPV | 6 | -0.591 V vs SCE | 0.008 до 10 mM | 1 nM | вода | (68) |
| | | | f-SWCNT-b- CD/GCE | DPV | 6 | 0 V vs SCE | 0.002 to 17.5 µgm/L | 0.4 ng/mL | житарице | (65) |
| | | | ZnO/Ag/ MPTMS/OHP | DPV | 7 | 0.4 V vs Ag/AgCl | 2.5 nM до 75 µM | 0.07 nM | вода | (88) |
| | | | Ag-GNRs/SPCE | AMP | 7 | -0.2 V vs Ag/AgCl | 0.005 до 2780 µM /mL | 0.5 nM/mL | воће и поврће | (60) |
| | | | GCE | / | 7 | -0.6 V vs Ag/AgCl | / | / | вода | (53) |
| Нафталофос | И | О П с | RGO/CS/GCE | SWV | 6 | -0.63V vs Ag/AgCl | 0.05 до 30.0 µg/L | 0.044 mg/L | речна вода | (85) |
| Паракват | Х | В Р у | BDDE/GR | DPV | 5,6 | -0.78 V vs SCE | 0.2 до 1.2 µM | 0.01 µM | сок од јабуке | (78) |
| Паратион | И | О П с | GCE | / | 7 | -0.6 V vs Ag/AgCl | / | / | вода | (53) |
| Пентахлоро- фенол | И Х | О Х | ZnSe QDs- MWCNTs/GCE | DPV | 4 | 0.85 V vs SCE | 8.0×10^{-8} до 4.0×10^{-6} mol/L | 2.0×10^{-9} mol/L | рибље месо | (66) |
| Поксим | И | О П с | AchE/ AgNPs/rGO/ GCE | DPV | 7 | 0.66 V vs Ag/AgCl | 0.2 до 250 nM | 81 pM | вода | (71) |
| Пропоксур | И | Ц Б | LACC-TYR- AuNPs-CS/ GPE | SWV | 5.5 | -0.2 V vs Ag/AgCl | 4.99×10^{-7} до 1.92×10^{-5} M | 1.87×10^{-7} M | цитрусно воће | (52) |
| | | | GCE | / | 7 | 1.4 V vs Ag/AgCl | / | / | вода | (53) |
| Пириметанил | Ф | А П | MWCNTs- IL/GCE | DPV | 6 | 0.82 V vs SCE | 1.0×10^{-7} до 1.0×10^{-4} mol/L | 1.6×10^{-8} mol/L | помо- ранца, јабука, вода | (67) |

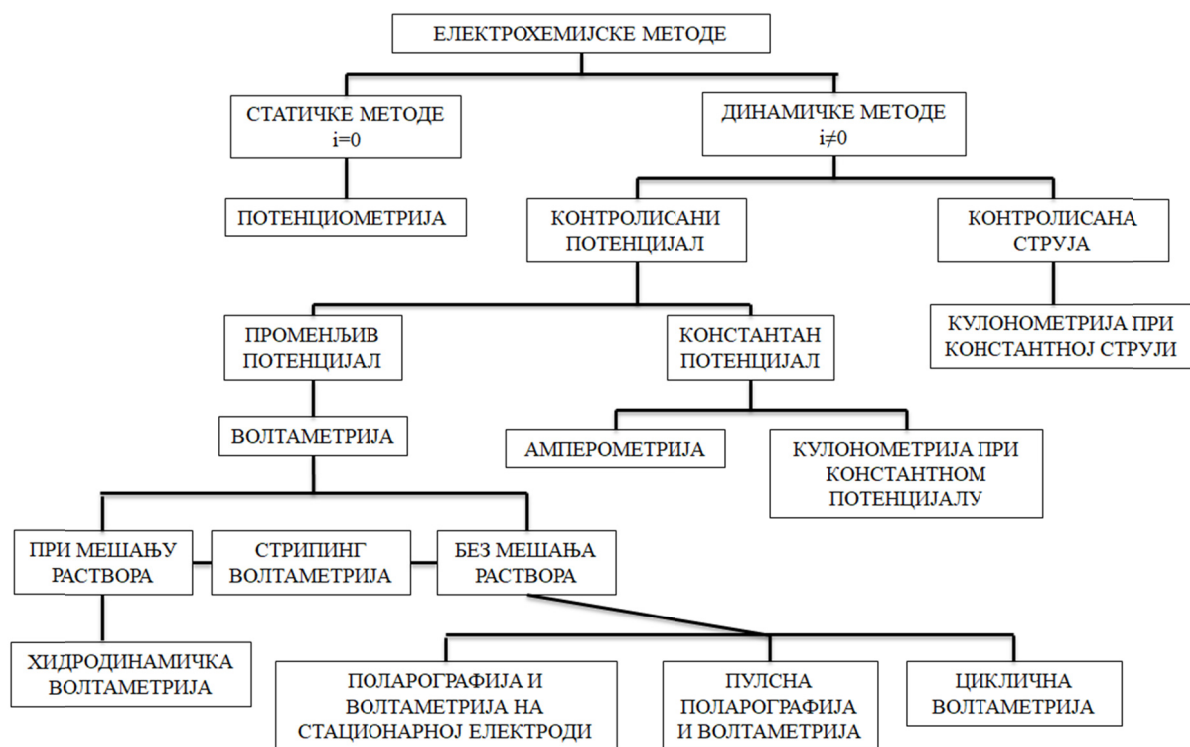
| Пестицид | Тип | Хемијска група | Електроде/ модификатори | Метод квантификације | pH вредност | Потенцијал пика | Линеарна зависност | Граница детекције | Узорак | Референца |
|------------|-----|----------------|-------------------------------|-------------------------|-------------|--------------------------|---|-------------------------------|---------------------------------|-----------|
| Тиодикарб | И | Ц Б | MWCNT-PE | DPV и AdSV | 4 | -0.39 V vs Ag/AgCl | 10^{-5} до 10^{-10} M | 1.07×10^{-7} M | земља | (55) |
| Трихлорфон | И | О П с | MWCNTs- HTPB-PABFC | SWV | 7 | 0.49 V vs SCE | 1×10^{-3} до 1×10^{-9} M | 3.5×10^{-8} mol/L | краставац, јабукe, крушке | (82) |
| Зорам | Ф | Ц Б | LACC-TYR- AuNPs-CS/ GPE | SWV | 5,5 | -0.6 V vs Ag/AgCl | 4.99×10^{-7} до 1.92×10^{-5} | 1.87×10^{-7} M | цитрусно воће | (52) |

Врсте пестицида: Ф - фунгицид; Х - хербицид; И - инсектицид; **Хемијска група:** АП - анилопиримидин; БИ - бензимидазол; БПи - бипиридилиум; ЦБ - карбамати; ИСД - изоксазолидинон; НА - нитроанилин; ННЦ - неоникотиноид; НП - нитропестициди; ОХ - оргонохлорини; ОПс - оргонофосфати; ТДЗ - триадиазин; ТЗ - триазин; УР - уреа пестициди. **Електроде/модификатори:** АСhЕ - ацетилхолинестераза; AgNPs - наночестице сребра; AuNPs - наночестице злата; BDDE - бором-допована дијамантска електрода; СА - целулоза-ацетат; GA - глутаралдехид; chl-Ab - хлорпирифос антитела; CNS - угљеничне наносфере; CoPc-AQ- кобалт фталоцијанин антракинон хибрид; СРЕ - електрода од угљеничне пасте; CS - цитозин; CuO NFs - наночестице бакар оксида у виду цвета; Fe₃O₄NP - наночестице гвожђе-оксида; f-SWCNT-b-CD - једнозидне угљеничне наночестице - бета циклодекстрин; FTO - флуором доповани калај-оксид; GCE - електрода од стакластог угљеника; GdHCF - гадолинијум - хексацијаноферат; GE - електрода од злата; GNRs - графен нанорибони; GNs - графен нанослојеви; GPE - графеном допована електрода од угљеничне пасте; GR - графен; HTPB - хидроксилом групом завршени полибутадиени; IL - јонске течности; ITO - индијум калај оксид; LACC - лаказа; LB - Лангмуир-Блоцетов филм; MIP - молекуларно утиснут полимер; MPTMS - жива-пропилтриметоксисилан слојеви; MWCNT - вишезидне угљеничне наноцевчице; NA - нафион; OHP - површни пројектовани филмови; PABFC - поли 4-акрилоилоксибутил(етил)фероцен карбоксилати; Pin5COOH - поли(индол-5-карбоксилна киселина); RGO - редуковани графен оксид; rGO-NH₂ - амин функционализовани редуковани графен оксид; SPCE - утиснуте угљеничне електроде; SWCNTs - једнозидне наноцевчице; TYR - тирозиназа; ZnSe QDs - ZnSe квантум доти; ZrO₂ - цирконијум - оксид. **Метод квантификације:** AMP - амперометрија; CV- циклична волтаметрија; DP-AdSV - диференцијална пулсна адсорптивна волтаметрија; DPV - диференцијална пулсна волтаметрија; POT - потенциометрија; SWV- волтаметрија са правоугаоним таласима.

3. Експериментални део

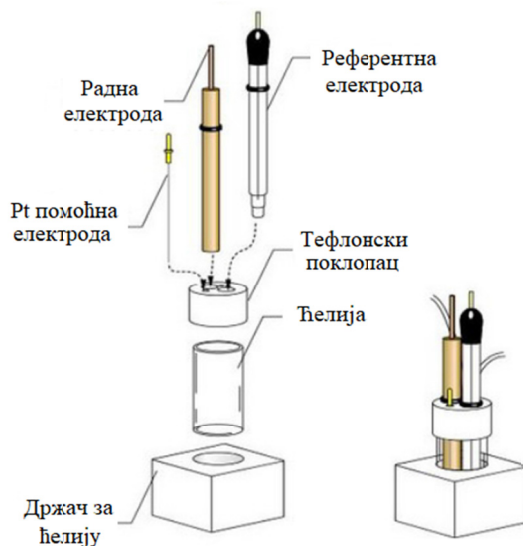
3.1 Примењена методологија и технике истраживачког рада

Детекција и квантификација одбраних пестицида новије генерације извршена је електрехемијским методама анализе које се зансивају на интеракцији између испитиваног система и електричне струје. Класификација и врсте електрохемијских метода дати су на слици 8 у наставку. Због њихове бројности па самим тим и обимности података у наставку ће бити описане само оне методе/технике које су употребљене при испитивању изабраних пестицида, а то су волтаметријске технике, конкретно – циклична, диференцијална пулса и волтаметрија са правоуганом променом потенцијала. Под појмом волтаметријске технике обухваћене су све оне код којих се мерења зависности струја - потенцијал врше на фиксној и стационарној електроди без обзира на њен састав. Електроде од племенитих метала се ретко користе, а најчешће су у употреби електроде на бази живе (осим капајуће живине, јер би у том сличају била реч о поларографији) или угљеничних материјала, где спадају и електрода од стакалестог угљеника и бором-допована дијамнтска електрода које су примењене у овом раду.



Слика 8. Електрехемијске методе анализе и њихова међусобна повезаност (89)

Осим поменутих електрода у улози радне електроде на којој се прате и испитују оксидоредукциона својства анализата, у волтаметријској ћелији се налазе још две електроде: референтна електрода – која има сталан састав и константан потенцијал, и помоћна или „контра“ електрода, обично платинска жица, која омогућава ток струје од извора кроз раствор до радне електроде (слика 9.).



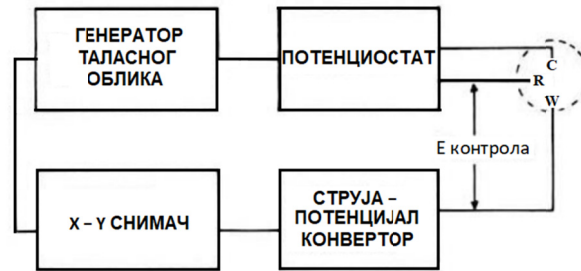
Слика 9. Волтаметријска ћелија (90)

Волтамограм, односно добијена крива зависности струје од потенција у суштини представља „електрохемијски спектар“, који показује потенцијале на којима се дешавају оксидациони или редукциони процеси, односно учешће хомогених реакција у укупном електрохемијском процесу и адсорпцију електроактивних врста (91).

3.1.1 Циклична волтаметрија (*Cyclic Voltammetry, CV*)

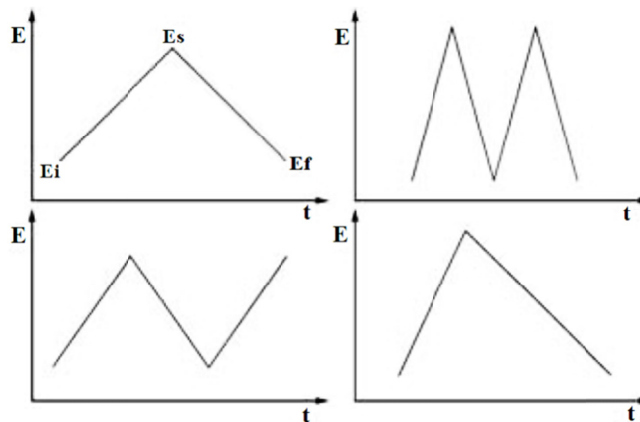
Прве информације о електрохемијском понашању разних врста једињења и биолошког материјала добијају цикличном волтаметријом. Њена ефикасност резултат је брзе провере електрохемијског понашања супстанце у широком распону потенцијала које диктира радна електрода, али и раствор електролита и анализата. Добијени волтамограм аналоган је конвенционалном спектру, с тим што је у овом случају добијена информација функција енергетског скенирања.

Инструмент за цикличну волтаметрију састоји се од четири основне компоненте приказане на слици 10. Генератор таласног облика има улогу да произведе задати сигнал, потенциостат да исти примени, конвертор мери резултујућу струју, а снимач даје тражену зависност струја потенцијал односно волтамограм. И у модерним апаратима основне компоненте остају исте, само су временом, са развојем тенологије, спаковане у апарате мањих димензија (92).



Слика 10. Инструмент за цикличну волтаметрију: W – радна електрода, R – референтна електрода и C – контра електрода

Промена потенцијала са временом је линеарна, а могући облици дати су на слици 8. Почетни потенцијал обележен је са E_i , највећа вредност до које расте је E_s , док E_f представља крајњу вредност потенцијала (слика 11). Овакве промене могу да се понављају у више циклуса.



Слика 11. Примери различитих облика побуђујућих сигнала (93)

Како је потенцијал у функцији од времена, важи израз (1):

$$E(t) = E_i \pm vt \quad (1)$$

где су: E_i – почетна вредност потенцијала;

v – брзина промене потенцијала;

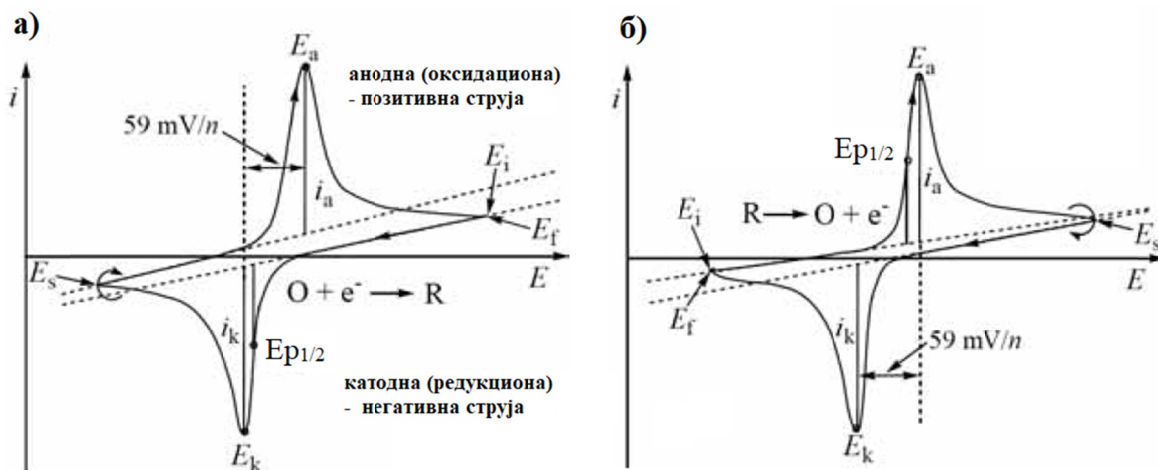
t – време;

Предзнак испред струје зависи да ли је струја катодна или анодна. Треба истаћи да је, према конвенцији, анодна струја позитивна а катодна негативна (у већини америчке литературе ова конвенција се не узима у обзир, па је се катодна струја сматра позитивном). У датом распону потенцијала од катодне до анодне границе најпре се региструје нека константна струја, често занемарљиво мала. Када се постигне извесна вредност потенцијала, довољна да се активира неки електродни процес, за фарадејску струју мерљиве јачине, струја почиње нагло да се повећава. Тада се остварују услови за електрохемијску поларизацију. У неком тренутку повећање струје се ублажава, добија се струјни максимум, после кога струја нагло или мање нагло опада на почетну вредност (94).

Наметање потенцијала на електроду увек је праћено преуређивањем јона у двоструком електричном слоју, што за последицу има појаву капацитивне струје чије кориговање није баш увек поуздано, па је она главни разлог што CV нема своје место у квантитативној анализи. Највећи значај цикличне волтаметрије јесте у добијању квалитативних информација о електрохемијским реакцијама: утврђивање формалног потенцијала, природе и степена реверзбилности процеса, броја електрона/протона потребних за одређивање редокс механизма и појаву адсорпције на површини електроде (95).

3.1.1.1 Реверзбилни (Нернстовски) системи

Типичан циклични волтамограм за реверзбилни једноелектронски процес дат је на слици 12. Приказана су два случаја, један је када су електроактивне врсте у раствору $O + e^- \rightarrow R$, и други када електроактивне врсте настају на електроди $R \rightarrow O + e^-$.



Слика 12. Циклични волтамограм за реверзibilни једноелектронски процес за реакције: а) $O + e^- \rightarrow R$; б) $R \rightarrow O + e^-$ (93)

Интензитет струје пика реверзibilног процеса дефинисан је Рандлес-Шевчиковом (Randles–Sevcik) једначином (2):

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{\frac{2}{3}} A D^{\frac{1}{2}} c v^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

где су: I_p – интензитет пика (A),

n – број размењених електрона,

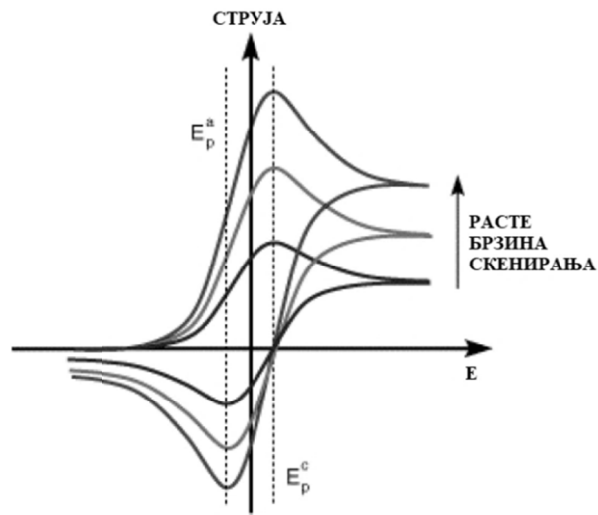
A – површина електроде (cm^2),

D – дифузиони коефицијент ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$),

c – концентрација почетног облика анализата у раствору који подлеже оксидацији/редукцији (mol cm^{-3}),

v – brzina promene potencijala (V s^{-1}).

На основу једначине закључујемо да интензитет струје зависи од концентрације електроактивне врсте, дифузионог коефицијента, броја измењених електрона, величине површине електроде и брзине промене потенцијала. Са повећањем брзине поларизације електроде расте и струја пика као што је приказано на слици 13.



Слика 13. Утицај брзине скенирања на облик цикличног волтамограма (94)

Од интереса су два параметра, интензитет струје, т.ј. однос интензитета пикова анодне и катодне струје и разлика између потенцијала пикова. Код реверзибилних процеса однос анодне и катодне струје је 1, и независан је од брзине поларизације и коефицијента дифузије.

Интензитет струје повратног пика (i_a) не мери се у односу на осу потенцијала, већ у односу на смањену катодну струју зато што редукована врста, која настаје као производ редуционог процеса, креће се ка унутрашњости раствора услед постојања концентрационог градијента, па се извесна количина не може оксидовати у повратном процесу. Ако се промена потенцијала заустави у тренутку обртања поларизације и дозволи да струја падне, добијена анодна крива има идентичан облик као катодна крива, само се налази на другој оси потенцијала и тада се интензитет пика рачуна у односу на осу потенцијала. Ово се дешава због тога што са опадањем струје у дифузионом слоју долази до потпуног смањења концентрације оксидоване врсте и повећања концентрације редуковане врсте до концентрације која је приближна вредности почетне концентрације оксидоване врсте пре почетка снимања, тако да је анодно снимање практично исто као да се снима у раствору у коме је присутна само редукована врста. Уколико основна линија за мерење не може да се одреди, однос анодне и катодне струје може да се израчуна из нетачног анодног пика добијеног у односу на Е-осу и струје на потенцијалу промене поларизације (94).

За реверзибилни процес може се добити број размењених електрона (n) током електродне реакције из израза (3):

$$\Delta E_p = E_a - E_k = 0,059/n \quad (3)$$

Такође, потенцијал пика E_p и потенцијал на полувисини пика $E_{p1/2}$ су у одређеној релацији приказаној изразом (4):

$$|E_p - E_{p1/2}| = 2,218 \frac{RT}{nF} = \frac{57mV}{n} \quad (4)$$

где је R – универзална гасна константа (8.314 J/molK) а F - Фарадејева константа (96485,3 C/mol) (95).

Основни критеријуми реверзибилности електродног процеса су:

1. разлика потенцијала катодног и анодног пика је константна и на $t=25^\circ\text{C}$ блиска $59/n$, mV
2. приликом узастопних снимања успоставља се стационарно стање при коме је разлика потенцијала $58/n$, mV
3. апсолутна вредност разлике E_p и $E_{p/2}$ је на наведеној температури једнака $56,5/n$, mV
4. струје катодног и анодног пика су после извесног броја узастопних снимања (вишеструких циклуса) једнаке
5. струја пика је пропорционална $v^{1/2}$
6. потенцијал пика је независан од брзине промене потенцијала
7. при потенцијалима „иза“ E_p , квадратни корен реципрочне вредности струје је сразмеран времену (94)

Током цикловолтаметријских мерења намеће се почетни потенцијал E_i у катодном смеру који затим расте до крајње вредности E_s . Због фазне границе електрода – раствор и појаве двојног слоја, настаје ефекат кондензатора и јавља се капацитивна струја I_c (5):

$$I_c = \frac{\Delta E}{R} e^{-t/RC_{dl}} \quad (5)$$

Где је: I_c – капацитивна струја

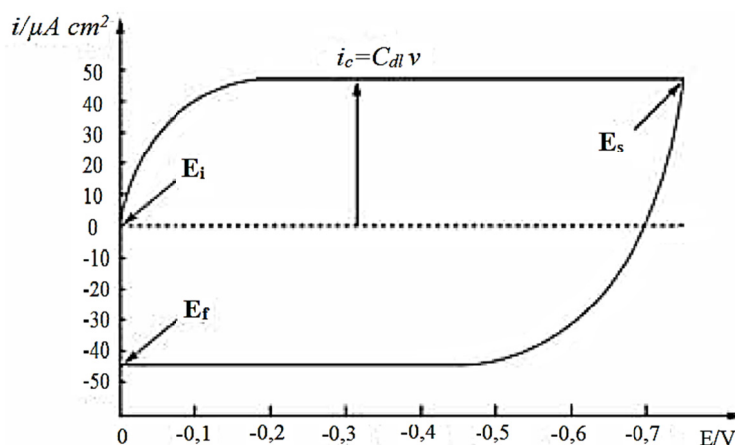
C_{dl} – укупни капацитет

ΔE – промена потенцијала

R – универзална гасна константа

t – време

Након достизања E_s вредности потенцијал се смањује до E_f вредности а са њим и струја која ће сада имати супротан знак (слика 14).



Слика 14. Одзив капацитивне струје за циклични волтамограм

Када струја достигне максималну вредност важи следећи израз (6):

$$I_c = c_{dl} v \quad (6)$$

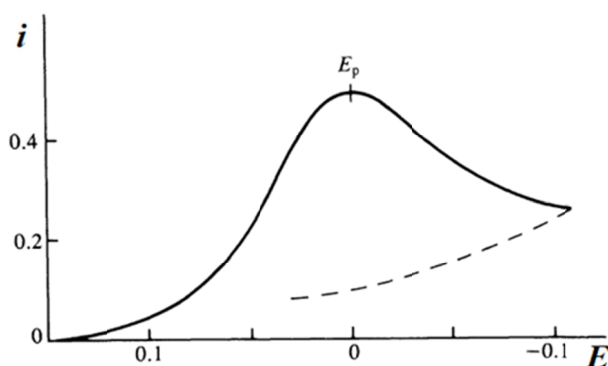
где је v брзина промене потенцијала, што значи да у том моменту капацитивна струја зависи само од брзине скенирања, па при великим брзинама промене потенцијала, а посебно при малим концентрацијама оксидоване врсте долази до изобличавања таласа. Овај ефекат представља ограничење за максималну брзину поларизације и минималну концентрацију. Због непоуздане корекције капацитивне струје интензитет пика није сасвим пропорционалан количини анализата па циклична волтаметрија није идеална за квантитативна одређивања (93).

3.1.1.2 Иреверзибилни и квазиреверзибилни процес

Уколико се електрони размењују брзином недовољном да одрже површинску равнотежу, облик цикличног волтамограма ће бити другачији, а зависиће у великој мери од брзине поларизације зато што је при нижим вредностима брзине поларизације пренос електрона бржи од масеног транспорта електроактивне врсте чиме се добија циклични волтамограм као за реверзибилни процес. Сходно томе, са порастом брзине поларизације расте и брзина масеног транспорта тако да ове две величине постају упоредиве и долази до ремећења равнотеже на површини електроде. Пошто нема повратног процеса, нема ни повратног пика (слика 15), а интензитет струје такође се може представити је *Randles–Sevcik* једначином (7):

$$I_p = 2,99 \times 10^5 n(\alpha n_\alpha)^{\frac{1}{2}} A D^{\frac{1}{2}} c v^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

где n представља број размењених електрона који учествују у процесу, α је коефицијент преноса а n_α је број електрона који се троши у најспоријој фази размене (93).

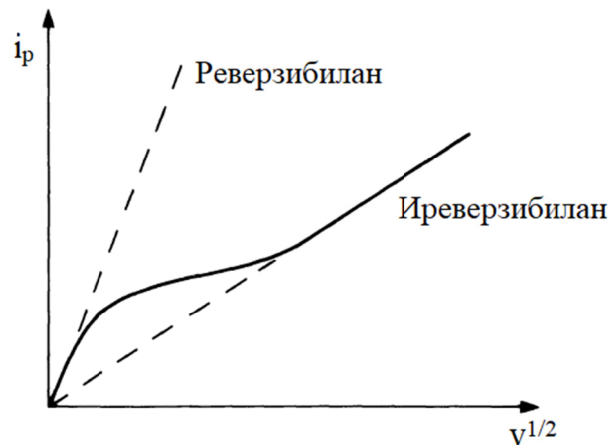


Слика 15. Циклични волтамограм за иреверзибилни систем $O + ne^- \rightarrow R$ (96)

Потенцијал је дат једначином (8) у којој k^0 представља стандардну константу брзине преноса електрона (cm s^{-1}) (93):

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \left(0,78 - \ln \frac{k^0}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right) \quad (8)$$

Примећено је да се исти хемијски процес, при различитим брзинама промене потенцијала може понашати и као реверзибилан и као иреверзибилан систем, а између та два случаја постоји област квазиреверзибилног. Овај прелаз може се запазити са дијаграма зависности јачине струје (i_p) од квадратног корена брзине промене потенцијала $v^{1/2}$ датог на слици 16.

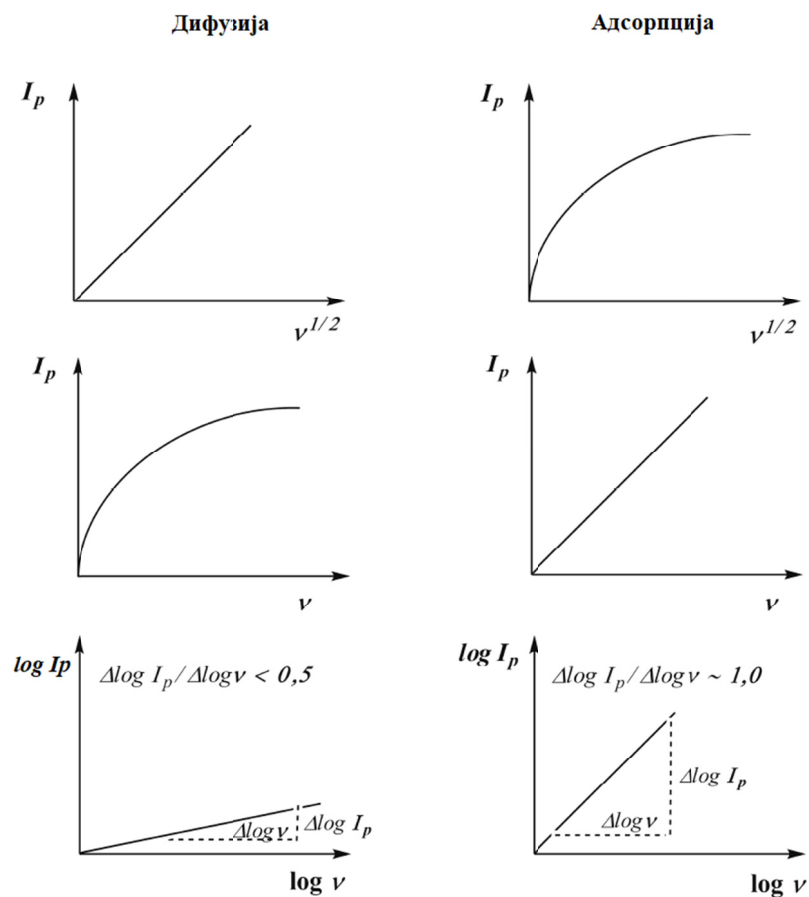


Слика 16. Прелазак реверзибилног у иреверзибилни систем са порастом брзине скенирања

Веома је важно разликовати ова три система. Јасно је да је очигледна разлика између реверзибилног и иреверзибилног система одсуство повратног пика код овог другог, како је и раније речено. Међутим, проблем је што се понекад у реверзибилном процесу повратан пик може изгубити као последица неке брзе хемијске реакције па је стога потребан сигурнији параметар за одређивање типа система. Решење су општеприхваћени *Matsuda* параметри по којима је за сваки од процеса дате вредности за стандардне константе брзине преноса електрона и брзине промене потенцијала. Тако за реверзибилне процесе важи $\kappa^0 > 0,3 v^{1/2}$, за квазиреверзибилне $2 \times 10^{-5} v^{1/2} \leq \kappa^0 \leq 0,3 v^{1/2}$ и за иреверзибилне $\kappa^0 < 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$. (94)

Природа процеса који се дешава на електроди може се одредити на основу зависности интензитета струје пика (I_p) и брзине промене потенцијала (v) датој на слици 17. Код дифузијом контролисаног процеса присутне су следеће законитости: линеарна зависност интензитета струје пика од квадратног корена брзине промене потенцијала, као и линеарна зависност логаритма интензитета струје пика од

логаритма брзине промене потенцијала (са нагибом приближно до 0,5). У случају присутне адсорпције, линеарне зависности јесу: интензитет струје пика од брзине промене потенцијала и логаритам интензитета струје пика од логаритма брзине промене потенцијала (нагиб > 0,5). Теоријска вредност нагиба за зависност $\log I_p = f(\log v)$, у случају потпуне доминације адсорпције износи $\sim 1,0$.

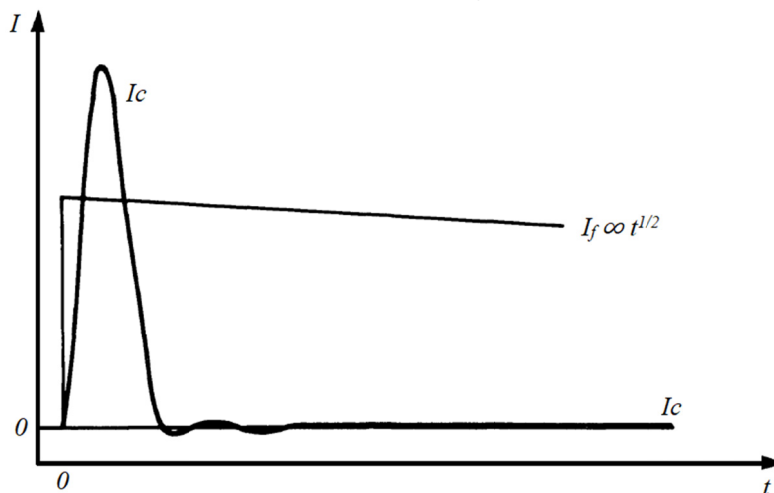


Слика 17. Зависност интензитета струје пика (I_p) и брзине промене потенцијала (v): $I_p = f(v^{1/2})$, $I_p = f(v)$ и $\log I_p = f(\log v)$ у случају дифузијом односно адсорпцијом контролисаног процеса (95)

3.1.2 Пулсне методе

Сврха пулсних метода је јасна – повећати осетљивост анализе побољшањем односа сигнал – шум, односно непожељну кондензаторску струју која је последица пуњења и пражњења двојног слоја на електроди свести на минимум како би волтаметријски пик потицао само од фарадејске струје односно био резултат дифузије

електроактивних врста присутних у раствору. Електродни процеси се побуђују на различите начине при периодичним променама потенцијала правоугаоних таласа са константном или растућом амплитудом ΔE_A чиме се постиже жељени ефекат - при крају трајања импулса углавном мери фарадејски допринос, док је истовремено капацитивна струја скоро потпуно изчезла (слика 18) (96).



Слика 18. Промена капацитивне (I_c) и фарадејске струје (I_f) са временом код пулсних метода

Зависност капацитивне струје током времена импулса је дата релацијом (9):

$$I_c = \frac{\Delta E_A}{R} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \quad (9)$$

где су: I_c – капацитивна струја

ΔE_A – амплитуда импулса

C – капацитет двојног слоја радне електроде

3.1.2.1 Диференцијално пулсна волтаметрија (*Differential Pulse Voltammetry, DPV*)

Најефикаснија пулсна метода је диференцијална пулсна волтаметрија. Побуђујући сигнал дат је на слици 19, а састоји се од степеничастог повећавања једносмерног потенцијала на који се примењују мали пулсеви правоугаоних таласа константног потенцијала. Резултирајући волтамограм има јасан пик који је

пропорционалан количини електролита, а чији се интензитет може представити следећим изразом (10):

$$I_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_{pulsa}}} \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) \quad (10)$$

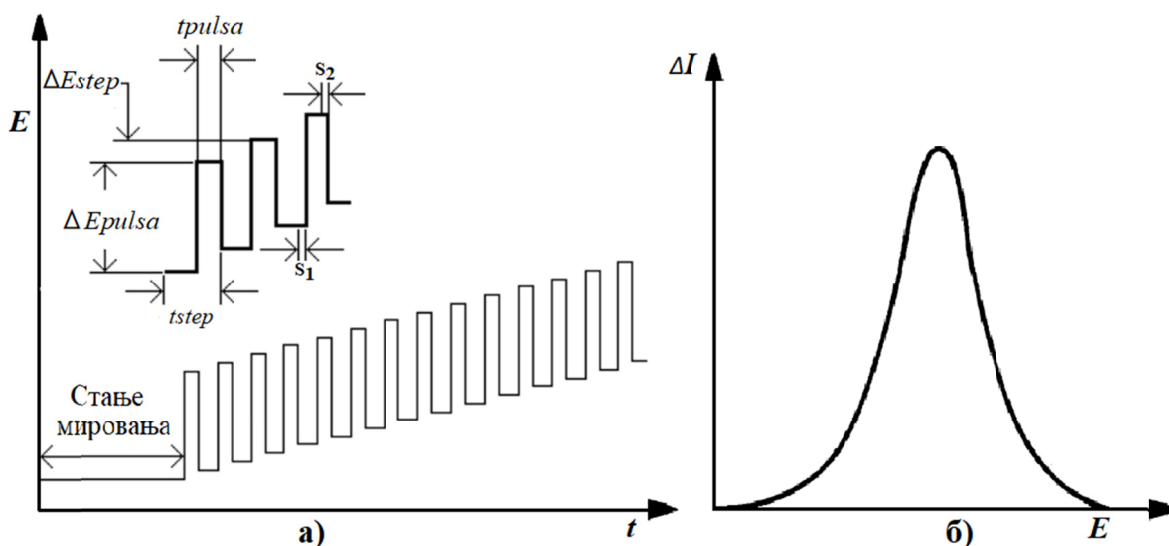
$$\sigma = \exp\left(\frac{nF\Delta E_{pulsa}}{2RT}\right) \quad (11)$$

где је ΔE_{pulsa} амплитуда пулса и t_{pulsa} је време трајања пулса односно степена повећања потенцијала.

Потенцијал пика (E_p) специфичан је за аналит, а његов однос са вредношћу полуталасног потенцијала ($E_{1/2}$) дат је релацијом (12):

$$E_p = E_{1/2} - \Delta E_{pulsa}/2 \quad (12)$$

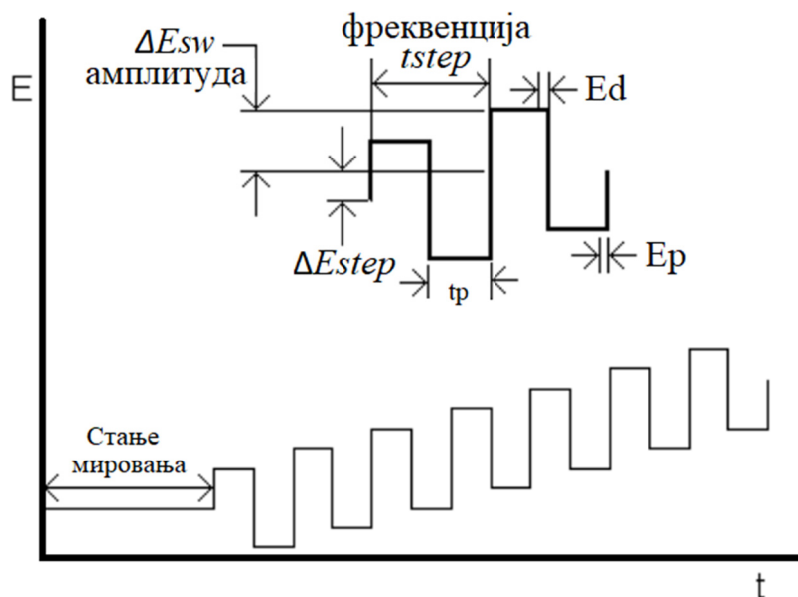
Кључни параметри у DPV методи су: амплитуда пулса ($\Delta E_{pulsa} / \text{mV}$), степен повећања потенцијала ($\Delta E_{step} / \text{mV}$), ширина пулса (тј. време трајања пулса, односно степена повећања потенцијала) (t_{pulsa} / ms) и трајање целог периода (односно трајање саопштеног пулса до наредног) (t_{step} / ms). Вредност јачине струје мери се два пута и то непосредно пре примене пулса (S_1) и на самом његовом крају крају (S_2). Сви поменути параметри приказани су на слици 19. У корист примене ове технике стоји и чињеница да се истовремено може одређивати смеша електроактивних анализата ако је разлика потенцијала на ком се јављају њихови пикови већа од 50 mV, а осетљивост досеже чак до 10^{-8} M (97,98).



Слика 19. DPV побудни сигнал (а) (99) и резултирајући волтамограм (б) (96)

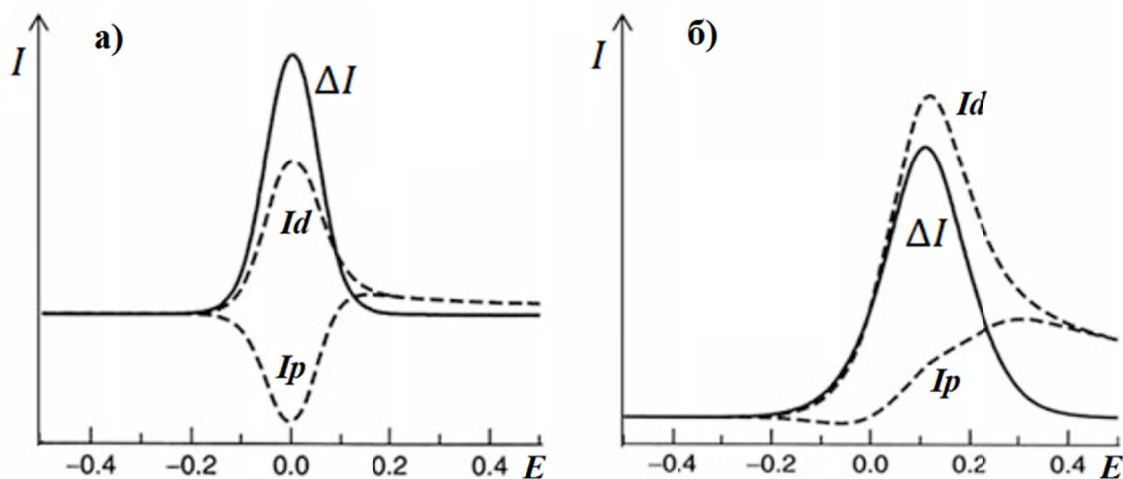
3.1.2.2 Волтаметрија правоугаоних таласа (Square Wave Voltammetry, SWV)

Како је раније речено, волтаметрију правоугаоних таласа у електрохемију увели су и описали *Bakery* и *Jenkins* још 1952. године (100), међутим њена примена тада није заживела због тешкоћа у контроли апарата. Како је инструмент унапређиван из године у годину, њена популарност је расла да би у последњој декади достигла велику популарност (96,97). Препознатљива по томе што се примењује велика амплитуда при великој брзини промене потенцијала, као и по великој брзини анализе – волтамограм се снимити за мање од 10 ms, цела анализа траје 1-5 секунди, док је за DPV потребно од 2-4 минута. Трајање степена промене потенцијала једнако је дужини трајања пулса правоугаоног таласа и обично износе од 5 до 10 ms. На слици 20. приказан је побудни сигнал са основним компонентама - амплитудом (ΔE_{sw}), степеном повећања потенцијала (ΔE_{step}), ширином пулса, односно временом трајања пулса или степеном повећања потенцијала (tp), трајањем целог периода односно трајањем саопштеног пулса до наредног ($tstep$) који се чешће изражава као фреквенција.



Слика 20. SWV побудни сигнал (99)

Изглед волтамограма разликује се код реверзибилних и иреверзибилних процеса, из разлога што иреверзибилни процеси, као и код CV немају повратан пик. Анализом SWV резултата уочавају се три струјне компоненте и то директна (I_d) и повратна (I_p) којима одговарају потенцијали E_d и E_p , као и резултујућа, укупна струја (ΔI) која је апсолутна вредност предходне две (слика 21.).



Слика 21. SWV волтамограми: а) реверзибилног процеса, б) иреверзибилног процеса (62)

Код реверзибилног процеса I_d је приближно једнако I_p , а док ће у случају реверзибилног процеса резултујућа струја ΔI бити једнака I_d , зато што I_p пик практично не постоји. Дакле овом методом се може утврдити реверзибилност односно иреверзибилност процеса, чак се дилема у CV, око тога да ли волтамограм без повратног пика одговара иреверзибилној или квазиреверзибилној реакцији уместо *Matsuda* параметрима може решити употребом SWV (97,98).

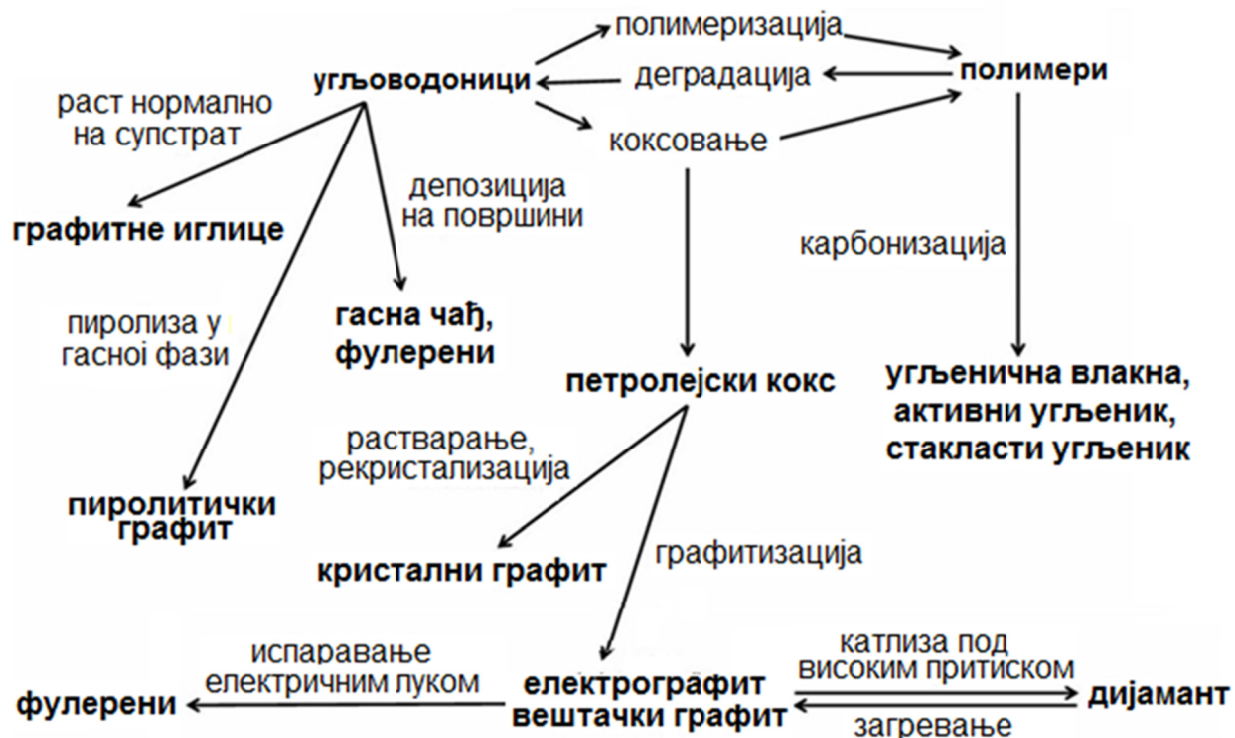
SWV је знатно је бржа техника од DPV, што смањује могућност контаминације површине електроде, међутим код кинетички спорих процеса велика брзина промене потенцијала није пожељна, па се у тим ситуацијама даје предност DPV-у. Граница детекција је иста код обе ове пулсне методе и износи око 10^{-8} M. Присутни кисеоник се не мора уклонити из раствора јер не доприноси укупној вредности струје. Због своје брзине извођења и високе осетљивости, SWV представља технику погодну за комбиновање са другим инструменталним методама (LC, CE) у циљу електрохемијске детекције и квантификације анализата (95).

3.2 Електроде и електродни материјали на бази угљеника

Угљеник, најлакши елемент 14. групе *Mendeleev*-ог система, киселог карактера, у свемиру је у односу на друге елементе четврти, а у Земљиној кори петнаести по распрострањености. У основном стању у последњем енергетском нивоу има два неспарена електрона и један електронски пар, али због квантно-механичког комбиновања нормалних атомских орбитала (хибридизације) у скоро свим органским и већини неорганских молекула и молекулских јона, атом угљеника гради четири заједничка електронска пара са другим елементима, односно четворовалентан је. Гради двоструке и троструке везе повезујући се при том у дуге и краће, разгранате и неразгранате низове, па стога и не чуди велики број алотропских и аморфних облика које формира под различитим условима. Разноврсност структуре има за последицу разноврсност физичких и хемијских особина што га чини применљивим у наразличитијим областима науке.

Угљенични материјали се могу поделити у три групе, у зависности од тога кад су откривени. Класични угљенични материјали, чије су процедуре добијања познате од давнина, су графит, активни и црни угаљ. Шездесетих година прошлог века појављују се нови угљенични материјали – угљенична нановлакна и стакласти угљеник,

као и разни синтетички материјали слични дијаманту, а у последњој деценији двадестеог века почиње доба угљеничних наноматеријала - честица различитих облика – влакана, цеви, спирале, прстенови, при том нанодимензија, велике површине и јединствених својстава (101). Готово сви угљенични материјали се данас добијају вештачим путем, а неке од могућности добијања дате су на слици 22.

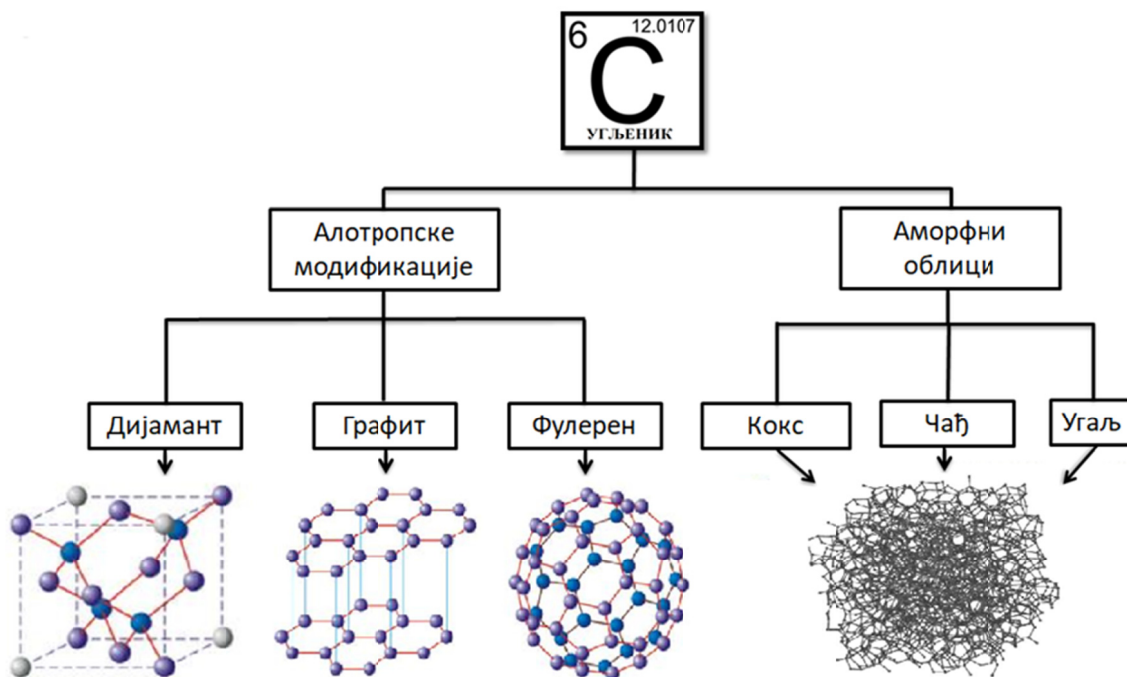


Слика 22. Неке од могућности добијања угљеничних материјала (102)

Угљеничне материјале је у електрохемију увео *Sir Humphrey Davy* издвајањем алкалних метала на графитну электроду, и од тада њихова примена у електрохемији постаје све шира због ниске цене, широког опсега потенцијала на којима се може применити, инертности и електрокаталитичке активности за различите редокс реакције. Неоспорне су извесне сличности у понашању електрода од угљеничних материјала са металним, међутим њихова хемија и структура драстично су другачије.

Алотропске модификације имају одређен тип хибридизације и правилну кристалну структуру, за разлику од аморфних облика где су атоми угљеника и sp и sp^2 хибридизовани и повезани насумично. У основи постоје три алотропске модификације

угљеника - графит, дијамант и фулери, а од њих су изведени бројни материјали са веома разноврсним електрохемијским особинама. (слика 23).



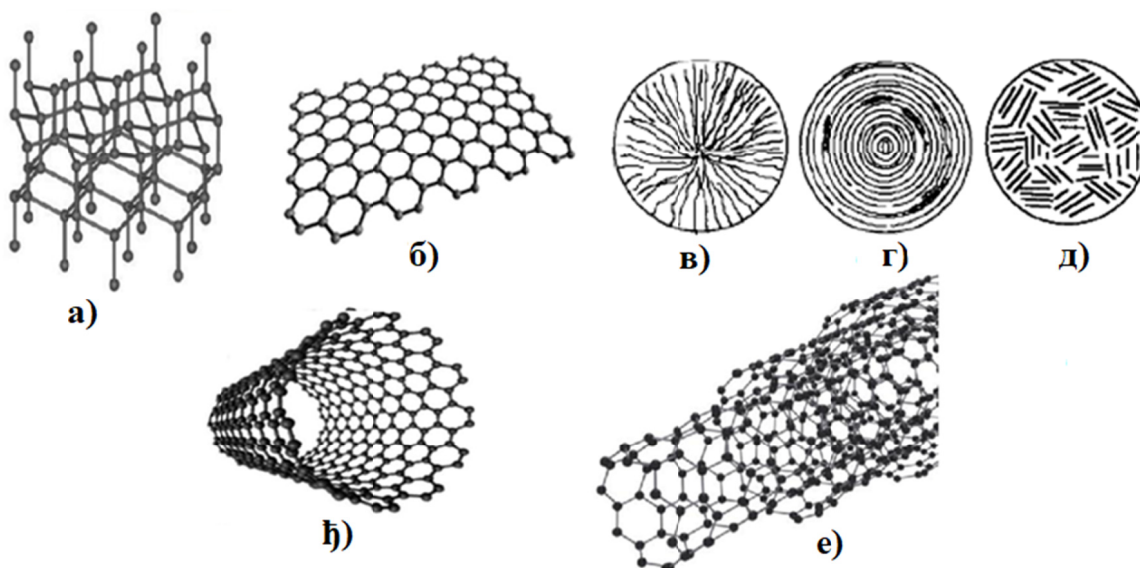
Слика 23. Кристални (алотропске модификације) и аморфни облици угљеника и њихове структуре

Већина изведених облика у суштини има **графитну** структуру (слика 23) састављену од листова графена наслаганих у више слојева које на окупу држе *Van Der Vals-ове* силе. Слабошћу ових веза између слојева објашњава се својство графита да се лако отире. Сви угљеникови атоми су sp^2 хибридувани, удаљеност између њих је 1.42 \AA , док размак између слојева износи 3.354 \AA . У структури **дијаманта** (слика 23) C-атоми међусобно су удаљени 1.54 \AA и сви су sp^3 хибридувани, дакле нема слободних електрона у нехибридуваној орбитали који би омогућили проводљивост, па и поред тога дијамант је веома примењиван у електрохемији, али у мало измењеном облику о чему ће бити речи касније. Дobar је проводник топлоте, три пута бољи од бакра на собној температури. Густина природног дијаманта је $3,15\text{-}3,53 \text{ g/cm}^3$, а чистог $3,52 \text{ g/cm}^3$ (101,103).

Структурно веома сличан дијаманту је **лонсдалит** (слика 24), алотропска модификација угљеника са хексагоналном кристалном решетком познат и као хексагонални дијамант (104).

У три основне алотропске модификације угљеника спадају **фулерени** (слика 23). Њихова структура подсећа на геодетске куполе које је пројектовао и градио амерички архитекта и научник *Buckminster Fuller* па су по њему и добили име. Њихово откриће награђено је Нобеловом наградом 1996. године (**105**). У основи његове структуре је графенски слој где је сваки атом угљеника везан за суседна три, чинећи сумарно лоптасту структуру коју бисмо могли описати као угљенични кавез са 60, 70, 84 итд С-атома у саставу. Интересантно је да сваки фулерен садржи тачно дванаест пентагоналних прстенова а број хексагоналних варира у зависности од величине структуре (**106**).

Најједноставнији материјал графитне структуре је димензионални **графенски** лист дебљине једног атома који је у суштини велики полиароматични угљоводоник (слика 24).



Слика 24. Угљенични материјали: а) лонсдалит; б) графен;
в) радијално угљенично влакно; г) концентрично угљенично влакно; д) насумично
угљенично влакно; њ) једнозидна наноцевчица; е) вишезидна наноцевчица

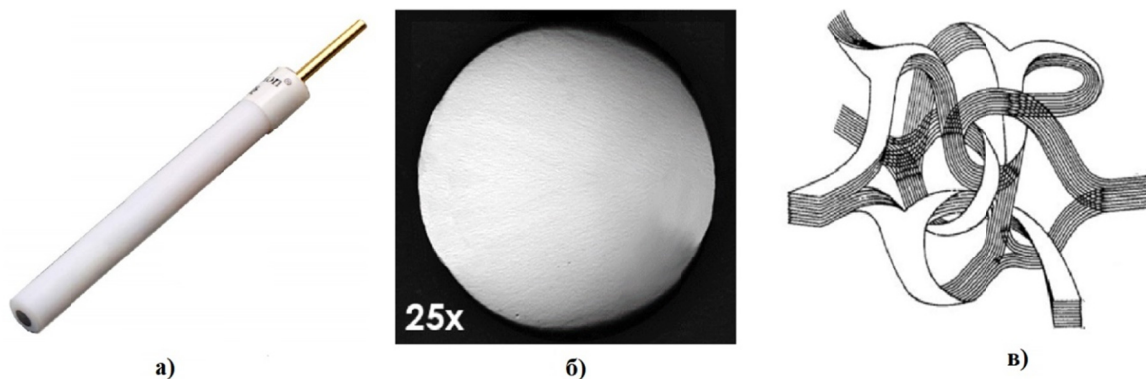
Порозан је али и до те мере густ да ни један гас не може проћи кроз њега. Његова проводљивост је приближна проводљивости бабра а тврдоћа већа од челика, при том се може истегнути 20 % (**107**). За потребе електрохемије добија се синтетички јер природни графит садржи неорганске нечистоће и пепео који ометају његову електропроводљивост.

Интензивно се примењују и **угљенична влакна** посебно у „*in vivo*“ мониторингу, мада су највећу примену нашли у индустрији производње материјала за различите сврхе. Обично су дебљине 5-50 μm , добијени од нижих угљоводоника или полимера, а структура је таква да имају сличности са сва три основна типа алотропских модификација. Зависно од распореда графенских слојева у простору деле се на радијална, концентрична и насумична влакна (слика 24). **Угљеничне наноцеви** (*carbon nanotubes, CNT*) откривене су случајно, као споредни производ при добијању фулерена електричним пражњењем (слика 24). С обзиром на то да је фулерен већ био познат њихову структуру није било тешко разумети и описати. Могу бити једнозидне (*single-walled carbon nanotubes, SWCNT*) које изгледају као цилиндар направљен увијањем листа графена са капицама на оба краја, и вишезидне (*multi-walled carbon nanotubes, MWCNT*) које би се могле описати као више једнозидних концентрично распоређених једних у друге. Дужина једнозидних варира од 1 до 5 μm , пречник до неколико нанометара, а вишезидне су дуге до 80 μm а пречника су до неколико десетина нанометара. Таква величина им даје јединствене особине као што је велика површина (200-300 m^2 по граму). Познате су три методе њиховог добијања и то електричним пражњењем, хемијском депозицијом и ласерском аблазијом. Заузели су важно место у електрохемији због могућности примене у широком опсегу потенцијала, добре електропроводљивости, механичке чврстоће и инертности. Закривљеност наноцеви, како је утврђено, побољшава електропроводљивост због извесних промена у енергетским појасевима па обично дају бољи струјни одзив. Мана им је једино велика токсичност (108,109).

И пре него фокус пређе на електроде примењиване у овом раду, да подсетимо - електрода представља фазну границу металног, или као у нашем случају угљеничног и електролитичког проводника, кроз коју је захваљујући електродној реакцији оксидације или редукције могућ пренос електрона из електродног материјала у електролит и обрнуто. У хемијском смислу реакција на електроди само је једна од две комплементарне полуреакције па зависно од типа електрохемијске методе која се изводи користе се системи са најмање две електроде. Површина електрода од угљеничних материјала далеко је комплекснија од металних површина, не само због разноликости микроструктуре различитих облика већ и зато што су на површини угљеника присутне додатне везе и функционалне групе (103).

3.2.1 Електрода од стакластог угљеника (*Glassy Carbon Electrode, GCE*)

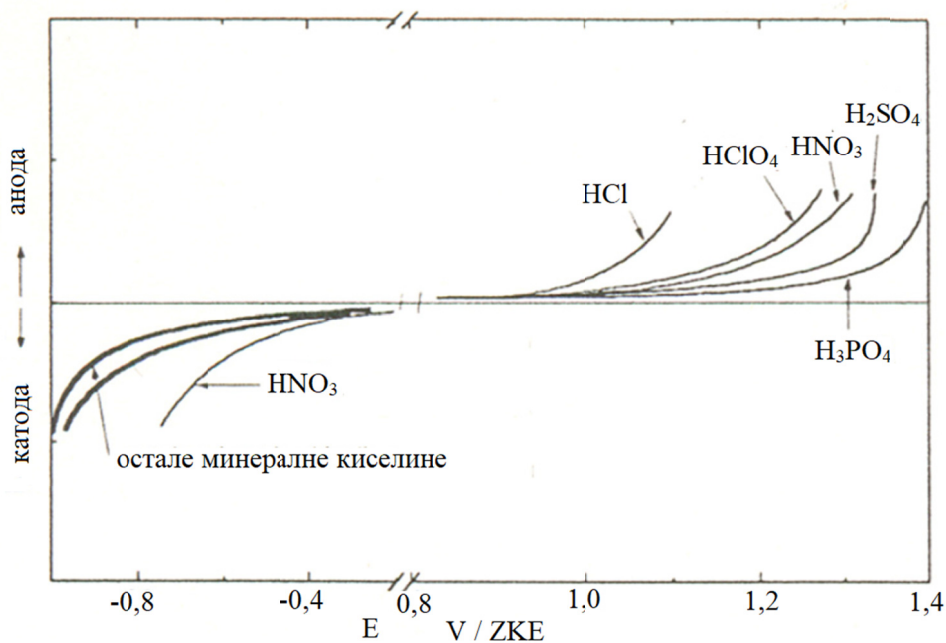
Од важности за електрохемију је **стакласти угљеник** – графитна структура направљена загревањем различитих полимера најчешће полиакрилонитрила у инертној атмосфери на 1000-3000 °C све док сви присутни хетероатоми не испаре и остане само угљеник. Анализом структуре утврђено је да се састоји од трака насумично увијених и испреплетаних (**103**) као што је приказано на слици 25 ц. Полазни полимер за производњу стакластог угљеника као и температура карбонизације веома су важни за резултујуће физичко-хемијске особине производа. Ако се карбонизација врши на нижој температури поменуте траке биће углавном сачињене од два или три насумице оријентисана неправилна, паралелна слоја, док се на 2700°C добија мрежа сложених графитних трака које су местимично савршено линеарне. Стакласти угљеник се одликује отпорношћу према високим температурама, малом густином и склоношћу ка трењу, великом проводљивошћу и отпорношћу на хемикалије и великом чврстоћом, по скали *Friedrich Mohs* његова тврдоћа је 7, док тврдоћа дијаманта носи највећу вредност на скали, дакле 10 (**101**). Дobar је проводник, није склон оксидацији, прилично је инертан а при том поседује поре веома малог промера па је зато непропустан за гасове.



Слика 25. Електрода од стакластог угљеника: а) макро приказ; б) површина електрорде увећана 25 пута (**110**); в) микроструктура површине електроде (**111**);

Пре употребе неопходан је предтретман електроде од стакластог угљеника како би се њена површина обновила. Свежу и добро дефинисану електродну површину најлакше је добити механичким третманом који укључује абразију на благо храпавој површини, а у присуству алуминијумовог праха. Постоје и друге методе као што је

ласерски третман, третман ултразвучним таласима или угљеничним луком (112). Понашање стакластог угљеника у анодној области може се упоредити са платином, али се за разлику од ње може користити и у катодној области, чак и киселим растворима. У односу на друге sp^2 хибридизоване угљенике (пиролитички графит, угљеничне пасте и слично) има најширу област потенцијала у којој се може применити, такозвани електрохемијски прозор на чију ширину, треба имати у виду, у значајној мери утиче и састав раствора (електролит) у коме се користи (слика 26.) (113)



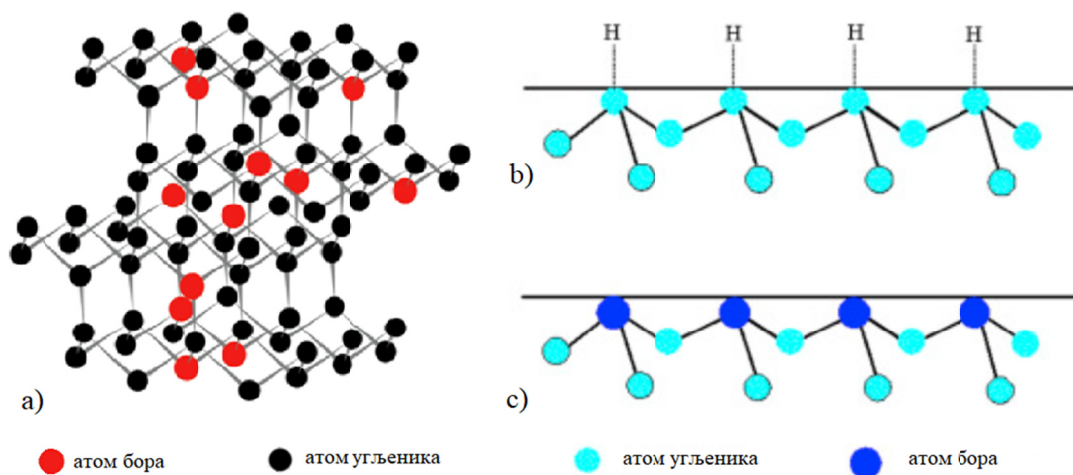
Слика 26. Електрохемијски прозор стакластог угљеника (113)

Ова електрода се највише примењује од свих угљеничних материјала, чак је, како је раније наведено у тексту, 50% електрохемијских одређивања пестицида у последњих 5 година одређивано на овој радној електроди. У већини случајева је модификована најразличитијим модификаторима на бази наночестица или биолошког материјала, што и не чуди јер је веома погодана за модификације.

3.2.2 Бором-допована дијамантска електрода (*Boron doped diamond electrode – BDDE*)

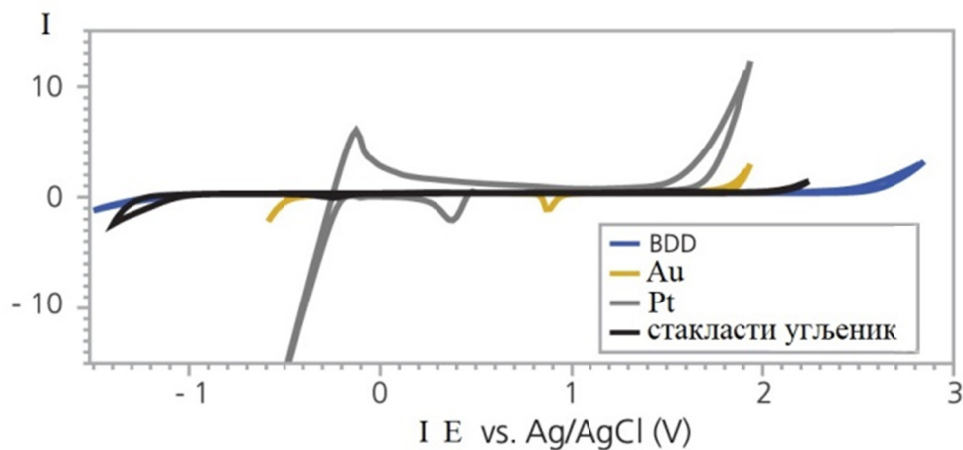
Атоми угљеника који су sp^3 хибридизовани у дијаманту узрок су непроводљивости дијаманта, али му дају јединствена својства као што су хемијска

инертност, екстремна тврдоћа и топлотна проводљивост као и ниски коефицијент трења. Ако се дијамант допује бором, што практично значи замена угљеникових атомима бора (1018 до 1021 атома бора по cm^3) постаје изузетно проводљив задржавајући горе наведене особине а стиче и још једну изузетно значајну са електрохемијског аспекта – има веома висок наднапон издвајања водоника и кисеоника али и халогених ањона. Осим тога распон потенцијала тј. електрохемијски прозор на којима се може применити је изузетно широк ($\sim 3\text{--}3.5$ V) (27).



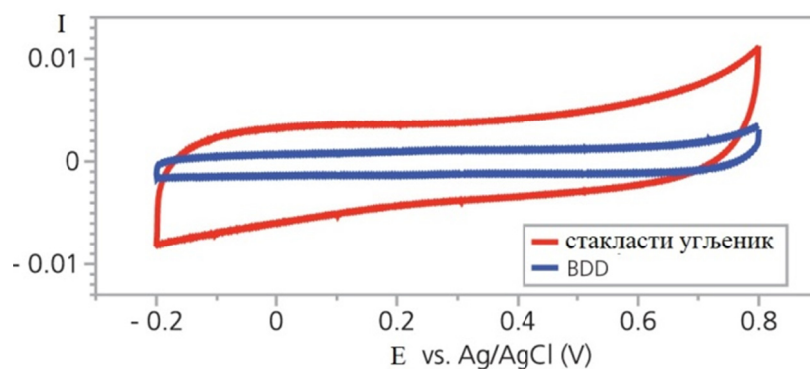
Слика 27. Бором-доповани дијамант: а) структура кристалне решетке; б) површина недопованог дијаманта (114); с) површина допованог дијаманта (115).

Поређења ради, племенити метали као што су злато и платина такође показују велику инертност и и могу се применити у улози радне електроде, међутим ограничавајући фактор је појава високих фарадејских струја од издвајања водоника и кисеоника у воденим растворима у случају примене великих вредности потенцијала (слика 28). Електрода од живе превазилази овај проблем, али има друге непогодности – нестабилна је због течног агрегатног стања и озбиљна је претња животној средини због велике токсичности, па је њена употреба у неким земљама и забрањена.



Слика 28. Електрохемијски прозори електрода од различитих материјала (116)

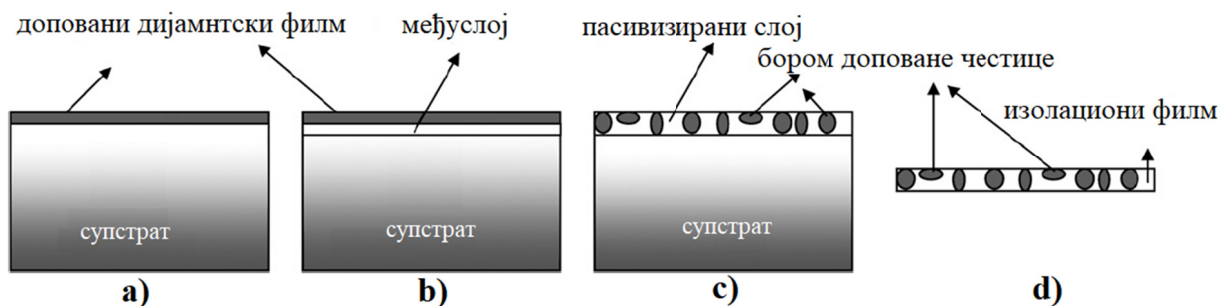
Ако је BDDE упоредимо са другим електродама од угњеничних материјала, опет ћемо наћи да је у предности, не само због високог наднапона издвајања водоника и кисеоника који је овде такође задовољавајући, већ зато што графит, стакласти угљеник као и сви материјали са sp^2 хибридованим С атомима на површини склони контаминацији површине и оксидацији. Наиме, сви су склони реакцијама са кисеоником и водом при чему настају функционалне групе које садрже феноли, лактони, карбонили, етри и слично, познате као површински оксиди или једноставно оксиди. Негативни површинско наелектрисање може довести до адсорпције, кинетичког преноса електрона и електрокатализе. Настали адсорбати за површину су различито везани – дипол-дипол или електростатичким привлачењем, хидрофобним ефектима или ковалентним везама. Зато је неопходно чишћење површине, слично третману за стакласти угљеник. Ипак, овакви нежељени процеси се ређе дешавају се да бором-допованој дијамантској електроди. У њену корист иде и чињеница да показује мању капацитивнију струју (слика 29.) и има највећи електрохемијски прозор у воденим растворима у односу на уобичајене електродне материјале, укључујући угљеник и електроде од метала. Осим бором, дијамант се може доповати азотом, фосфором и сумпором или чак комбинациом по два наведена елемента (117).



Слика 29. Поређење позадинске струје стакластог угљеник и бором-дповане дијамантске електроде (116)

У литератури су описана четири основна типа бором-дповане дијамантске електроде и то (слика 30):

- електрода са дпованим дијамантским филмом смештеним директно на проводну подлогу;
- електрода са формираним међупростором између дпованог дијамантског филма и супстрата;
- електрода са бором-дпованим честицама;
- електрода са дијамантским честицама имобилисаним у изолационом филму.



Слика 30. Типови бором-дпованих дијамантских електрода: а) електрода са дпованим дијамантским филмом смештеним директно на проводну подлогу; б) електрода са формираним међупростором између дпованог дијамантског филма и супстрата; с) електрода са бором-дпованим честицама; д) електрода са дијамантским честицама имобилисаним у изолационом филму (117);

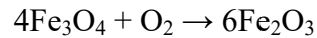
3.3 Наночестице гвожђе(III) оксида (*Iron-oxide nanoparticles, Fe₂O₃ NPs*)

Од велике важности у електрохемији, осим угљеничних нанометаријала су и метал и метал-оксид честице у нано димензијама јер као такве имају читав низ специфичних, за електрохемију врло погодних особина (имају потенцијал да побољшају проводљивост, биокомпатибилност, осетљивост, селективност, убрзавају трансдукцију, тј. пренос сигнала итд.) Ова својства се често разликују од особина истих материјала макро димензија. Наночестице гвожђа и гвожђе-оксида привлаче велику пажњу због специфичних физичких, нарочито магнетних и хемијских својстава (118-120). Развијени су различити начини синтезе: копреципитација, сол-гел, хемијска редукција итд (121-125) и унапређени поступци да се њихова површина модификује тако да се спречи агрегација (126,127). У основи постоји 5 различитих функција које наночестице обављају при електрохемијским мерењима и то су:

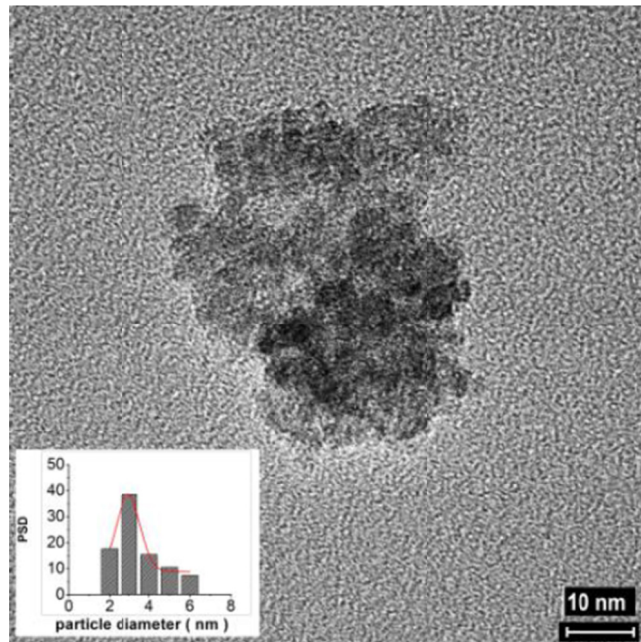
- 1) имобилизација биомолекула,
- 2) катализа електрохемијске реакције,
- 3) побољшање преноса електрона,
- 4) утискивање биомолекула,
- 5) функција реактанта (*128*).

3.3.1 Синтеза и карактеризација наночестица Fe₂O₃ NPs

У овом раду коришћене су наночестице гвожђе-оксида синтетисане из две соли гвожђа и то гвожђе-сулфата хептахидрата (FeSO₄ × 7H₂O) и гвожђе-хлорида хексахидрата (FeCl₃ × 6H₂O) и моларном односу 1:2,5 (0,002 mol и 0,005 mol). Соли су уситњене и мешане у авану са тучком 30 минута на собној температури и добијена је жута паста. Величину честица одређује неколико фактора (*129*) а једна од њих је јонска сила због чега је жутој пасти додат калијум-хлорид у количини од 0,02 mol и мешање настављено следећих 30 минута. Током мешања жута паста постаје тамно браон боје, а затим тамна и осуши се у међувремену. Описана смеша повремено се опере ултрачистом водом све док се не сперу сви сулфатни и хлоридни јони. Предност овог типа синтезе је у једноставности, ниској цени и могућности да се изврши у свакој лабораторији са лако доступним реагенсима. Хемијска реакција је следећа:



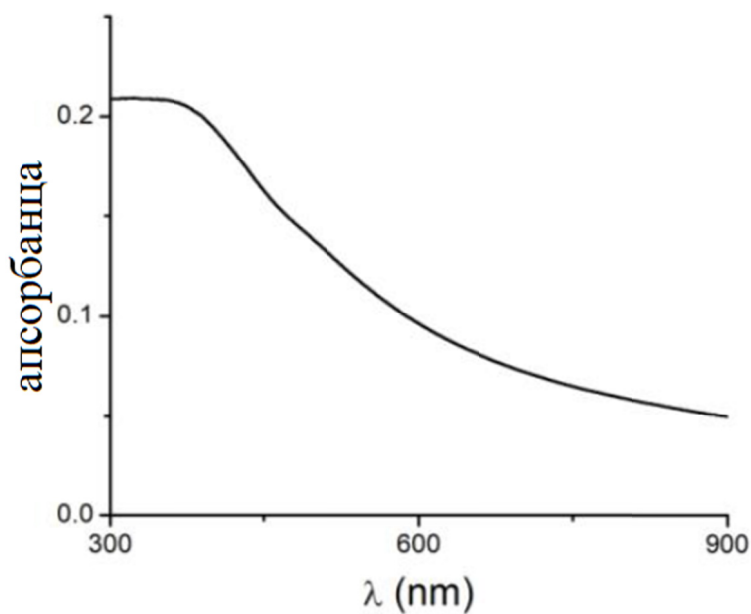
Величина и морфологија добијених Fe_2O_3 NPs одређена је из растворене колоидне дисперзије електрон трансмисионим микроскопом (*Transmission electron microscopy, TEM*), и резултат је приказан на слици 31.



Слика 31. TEM микрографија Fe_2O_3 NPs (додатак – расподела величина честица)

ТЕМ мерења показују да су Fe_2O_3 NPs сверног облика пречника $2,9 \pm 0,07$ nm. Средња величина честица добијена је уклапањем TEM података у Гаусову функцију расподеле.

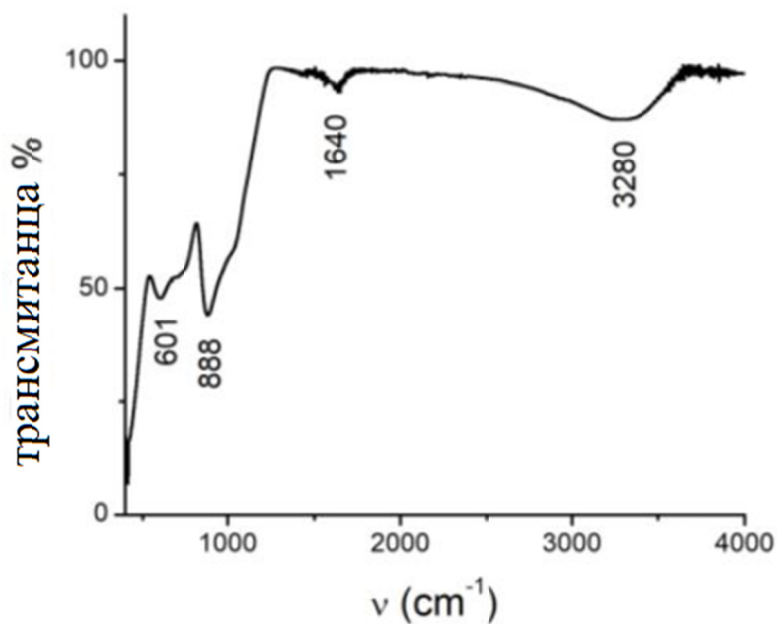
Спектроскопска анализа изведена је снимањем апсорпционог спектра колоидне дисперзије Fe_2O_3 NPs који је приказан на слици 32.



Слика 32. Абсорпциони спектар Fe_2O_3 NPs колоидне дисперзије

Спектар садржи широку апсорпциону траку у интервалу од 300 до 400 nm и овај податак се слаже са раније објављеним спектром колоида гвожђе-оксида (130).

После сушења колоидне дисперзије Fe_2O_3 NPs на ваздуху, извршена је карактеризација инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеровом трансмисијом (*Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR*) и резултат је приказан на слици 33.



Слика 33. FTIR спектар Fe_2O_3 NPs праха

Траке добијене на 602 и 888 cm^{-1} потичу од вибрација Fe-O веза, док су траке на 1640 и 3280 cm^{-1} последица савијања и истезања веза у молекулима воде заосталим у Fe_2O_3 NPs и након сушења.

3.4 Реагенси

Сви пестициди бентазон, петоксамид, кломазон, сулкотрион, мезотрион и азаметифос, чија електрохемијска понашања су предмет истраживања овог рада производи су немачке фирме *Sigma-Aldrich*. Стандардни раствори бентазона, сулкотриона и мезотриона припремљени су растварањем, прво у свеже дестилованом метанолу ради повећања растворљивости, а онда је додата вода, док су петоксамид и кломазон растворени само у води. Основни раствор био је концентрације 10^{-3} mol/L и чуван на температури $+4$ °C у фрижидеру. Разблаживање раствора до жељених концентрација вршено је сукцесивно. За сва електрохемијска мерења као помоћни електролит коришћен је *Britton-Robinson*-ов (BR) пуфер који је смеша раствора 40 mM борне киселине, 40 mM фосфорне и 40 mM сирћетне киселине у дејонизованој води). Раствори су подешени на одговарајуће рН вредности уз додатак 0,2 M раствора натријум хидроксида, а рН промена је при том праћена употребом рН-метра. Ультра чиста вода (*Millipore*, 18 $M\Omega$ cm) је коришћена за прављење свих раствора и експериментални рад. Све хемикалије које су коришћене у анализи коришћене су без даљег пречишћавања.

Гвожђе(II) сулфат хептахидрат ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$), гвожђе(III)-хлорида хексахидрата ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$), и калијум-хлорид (KCl) такође су производи фирме *Sigma-Aldrich*.

Приликом испитивања селективности методе за одређивање петоксамида као и могућности њене примене на реалним узорцима коришћен је комерцијални производ Successor T SE грчке фирме *K&N Efthymiadis*. За HPLC анализу петоксамида коришћени су ацетонитрил чистоће веће од 99,9 % фирме *Sigma-Aldrich* и мравља киселина произведена у компанији *Fluka*. Филтери (25 mm, PTFE мембране 0,45 mm) производи су фирме *Agilent Technologies*.

3.5 Апарати, техника рада и коришћени софтвери за обраду података

За извођење експерименталног дела коришћена је следећа апаратура:

- аналитичка вага за одмеравање чврстих супстанци, Kern, Немачка
- рН-метар за мерење рН-вредности раствора, *Hanna Instruments*, Немачка
- варијабилне аутоматске пипете 0,5-5 mL и 20-200 μ L, Brand, Немачка
- потенциостат, галваностат, анализатор импедансе *Compact Electrochemical Interfaces PalmSens 3*, са *PSTrace 4* софтвером произведен у *PalmSens BV*, Холандија (слика 34).



Слика 34. Потенциостат/галваностат *PalmSens 3*

- потенциостат, галваностат CHI 760b (*CH Instruments, Inc. Austin, USA*)
 - сталак и електрохемијска ћелија, референтна Ag/AgCl електрода и помоћна електрода у облику платинске жице су производи *CH Instruments*, САД (сл. 35)
- Као радна електрода коришћена је *CH Instruments* електрода од стакластог угљеника, као и бором-допована дијамантска електрода, која је производ *Windsor Scientific Ltd., Slough, Berkshire*, Уједињено Краљевство, у поликетонском паковању унутрашњег пречника од 3 mm, отпорности 0,075 Ω cm и бором- допованог нивоа од 1000 ppm (по декларацији произвођача).



Слика 35. Троелектродна ћелија са BDDE у улози радне

Сва експериментална мерења су се обављала на собној температури (25 °C). За графичко представљање и обраду резултата добијених у оквиру *PSTrace* софтвера на коришћеном *PalmSens 3* потенциостату употребљен је *Origin 8*.

3.5.1 Електрохемијска припрема површине електроде

Пре сваког мерења електроде су претходно припремане, односно површина је обнављана уклањањем нечистоћа уз протонизацију површине електроде. Површина електроде од стакалстог угљеника припремљена је полирањем на алуминијумској пасти, а BDDE је анодно третирана (до +2 V) у 0,5 M сумпорној киселини, а затим катодно (до -2 V). Оба процеса су трајала 180 s. Пре сваког снимања BDDE се претходно полира памуком.

3.6 Припрема реалних узорка

Аналитичка примена предложених електрохемијских метода проверена је у реалним узорцима: за детекцију бентазона коришћена је вода из реке Ибар узоркована у Косовској Митровици и из реке Тимок узорковане у близини Бора, која је чувана у тамним стакленим боцама, у фрижидеру на 4°C. Претходна припрема је подразумевала само цеђење ради уклањања евентуално суспендованих честица. Након цеђења додаје се одређена количина бентазона, изврши се хомогенизација, а онда направи смеша за анализу - 1 mL узорка речне воде помеша се са 9 mL BR пуфера

(pH=4) и врши одређивање диференцијалном пулсном волтаметријом, која је подешена на оптималне параметре. Концентрација пестицида се израчунава из калибрационе криве. Приликом одређивања бентазона са наночестицама гвожђе(III) оксида, 1 mL ибарске воде је помешан („спајкован“) са 1mL колоидне суспензије синтетисаног и окарактерисаног Fe₂O₃ NPs (1,5 mg/10 mL) и одговарајућом запремином стандардног раствора бентазона, а затим је проба допуњена до 10 mL са BR пуфером pH 4 и извршено електрохемијско снимање.

За реалне узорке приликом одређивања петоксамида коришћена је вода из реке Ситнице. Такође је чувана у фрижидеру и филтрирана пре анализе. Са BR пуфером pH= 4 помешана је у односу 1:2 а затим је додата одговарајућа количина петоксамида и мерење вршено SWV уз оптимизоване услове у три понављања, а количине израчунате на основу калибрационе криве.

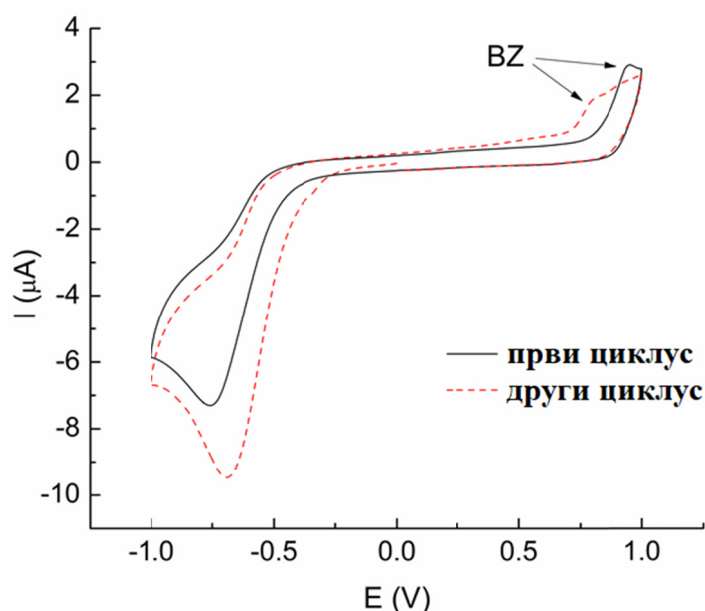
Реални узорци у којима је у познатој количини додат кломазон узети су из река Данав и Сава. Чувани су на 4°C а на дан мерења филтрирани. Са помоћним електролитом – BR пуфером pH= 2 помешани су у доносу 1:2 и директно анализирани уз предходну оптимизацију услова мерења које је извршено у три понављања.

Потврда методе за детекцију и квантификацију азаметифоса у реалним узорцима извршена је мерењима у три узорка речне воде узорковане на реци Дунав, на три различите локације. Прикупљени узорци даље су третирани као и сви предходни.

4. Резултати и дускусија

4.1 Електрохемијска анализа бентазона

С обзиром на то да је бентазон широко примењивани хербицид и један од озбиљнијих загађивача животне средине његово одређивање и праћење озбиљан је задатак за хемичаре. Методе уобичајено коришћене за његово одређивање су GC и LC (131) HPLC (132,133) као и комбиноване LC-MS/MS (134) и LC-ESI-MS/MS (135). Ове технике су у ранијем тексту већ наведе као конвенционалне, а прецизиране су и све њихове предности и мане. Међу алтернативним решењима налазе се и електрохемијске технике које захтевају економски повољније апарате, брже су, једноставније и не захтевају специјалну припрему узорка. Бентазон је раније већ одређиван електрохемијски, на електроди од стакластог угљеника чија је склоност ка контаминацији површине била ограничавајући фактор за ширу примену јер је за последицу имала ширење пика и померање ка нижим вредностима потенцијала, што смо проверили на нашој електроди од стакластог угљеника, слика 36. (136)



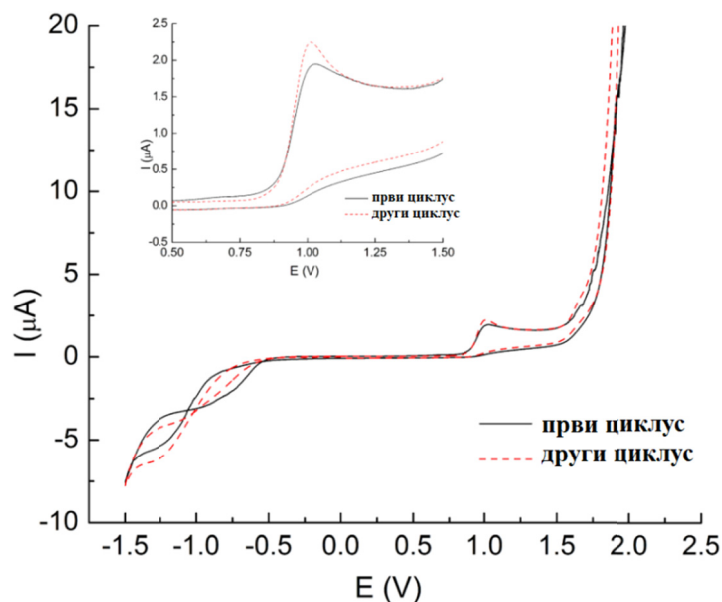
Слика 36. Циклични волтамограм бентазона концентрације 100 μM на електроди од стакластог угљеника ($\text{pH} = 3$, брзина промене потенцијала је 50 mV/s) (136)

Решење за овај проблем научници су нашли у модификацији електроде од стакластог угљеника и угљеничне пасте. Модификације су извршене полимерним филмом од манган фталоцијанин комплекса (137), вишезидним угљеничним наноцевчицама са β -циклодекстрином инкорпорираним у полианилински филм (138),

као и полипирол и полианилин проводним полимерима (139). На тај начин резултати су побољшани али је модификација закомпликовала анализу и учинила је скупљом. Употреба немодификоване бором-доповане дијамантске електроде као радне електроде, превазилази горе поменути проблем и то је један од постигнутих циљева које желимо истаћи у овом раду. Испитани су и оптимизовани експериментални услови и предложен успешно примењен поступак за одређивање садржаја бентазона у речној води као реалном узорку.

4.1.1 Електрохемијско понашање бентазона на бором-допованој дијамантској електроди и утицај рН

Да би се добио увид у електрохемијско понашање бентазона на BDDE снимљен је циклични волтамограм у широком опсегу потенцијала од -1,5 до 2 V, приказан на слици 37. Концентрација бентазона била је 100 μM а рН вредност помоћног електролита 4.

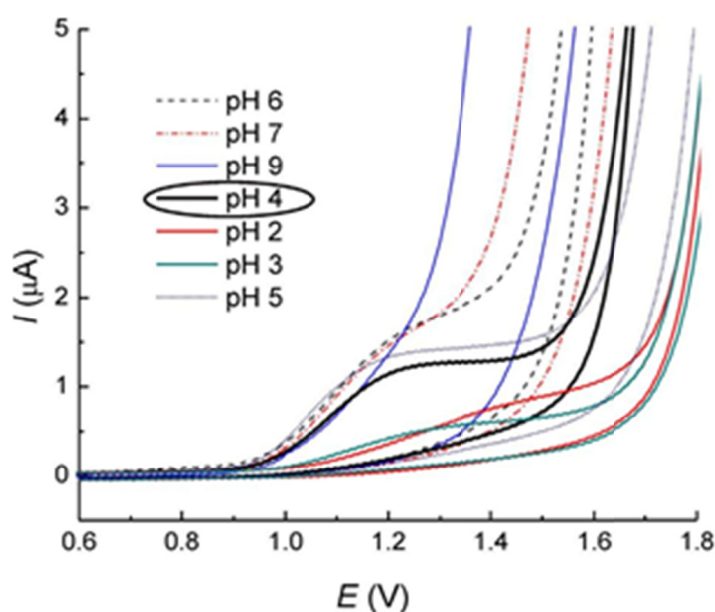


Слика 37. Циклични волтамограм бентазона концентрације 100 μM на BDDE (рН = 3, брзина промене потенцијала је 50 mV/s).

Добијени циклични волтамограм има један добро дефинисан иреверзибилан оксидациони пик у подручју између 1-1,2 V на основу чијег облика и положаја, као и чињенице да у другом циклусу снимања скоро да нема промене у интензитету и

положају пика, може се закључити незнатна абсорпција на површини електроде, као и то да BDDE јесте погодан материјал за квантификацију бентазона, можда погоднији од досадашњих пријављених из области електрохемије.

Оптимална рН вредност нађена је снимањем цикличног волтамограма у растворима BR пуфера у распону од рН 2 до рН 9, а резултат је приказан на слици 38. Очигледно је „подизање“ основне линије са повећањем рН, што је условљено јаком контаминацијом електродне површине кисеоником у присуству бентазона, тако да при вредностима већим од рН 7 одређивање практично није могуће. Као оптимална вредност за даље експерименте и разраду аналитичке методе узета је рН вредност 4.



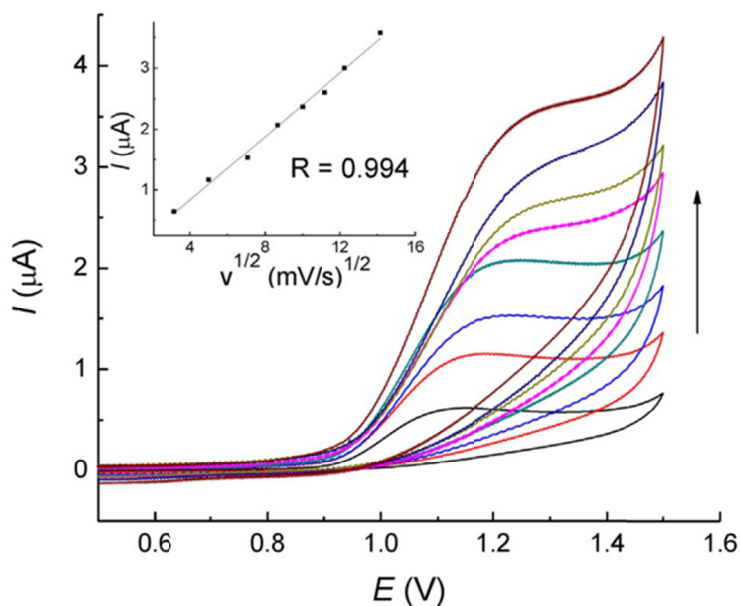
Слика 38. Циклични волтамограм $100 \mu\text{M}$ бентазона на BDDE у BR пуферу при различитим рН вредностима; брзина промене потенцијала 50 mV/s .

С обзиром на то да се повезивање са површином BDDE врши на оксидованим и/или протонизованим местима на површини електроде, погодан је предтретман на негативним потенцијалима у киселом окружењу, чиме се постиже протонизована површина електроде (140). Позитивно наелектрисана површина поспешује кретање електрона и оксидацију бентазоана, обезбеђујући при том несметано периодично понављање жељене реакције. На датој рН вредности у извесној мери дешава се адсорпција бентазонових ањона на површину електроде, (138) али много мање него на стакалстом угљенику због, како је и раније напоменуто, велике резистентности

површине ове елктроде на контаминацију, што је још једна потврда да поменута електрода јесте погодна за одређивање бентазона.

4.1.2 Ефекат брзине промене потенцијала и испитивање природе процеса на површини електроде

Ефекат брзине промене потенцијала испитан је снимањем цикличних волтамограма бентазона концентрације 100 μM у пуферу рН=4 при различитим брзинама промене потенцијала, а волтамограми су приказани на слици 39.



Слика 39. Циклични волтамограм 100 μM бентазона на BDDE у BR пуферу на рН 4, при различитим брзинама промене потенцијала (10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200 mV/s);

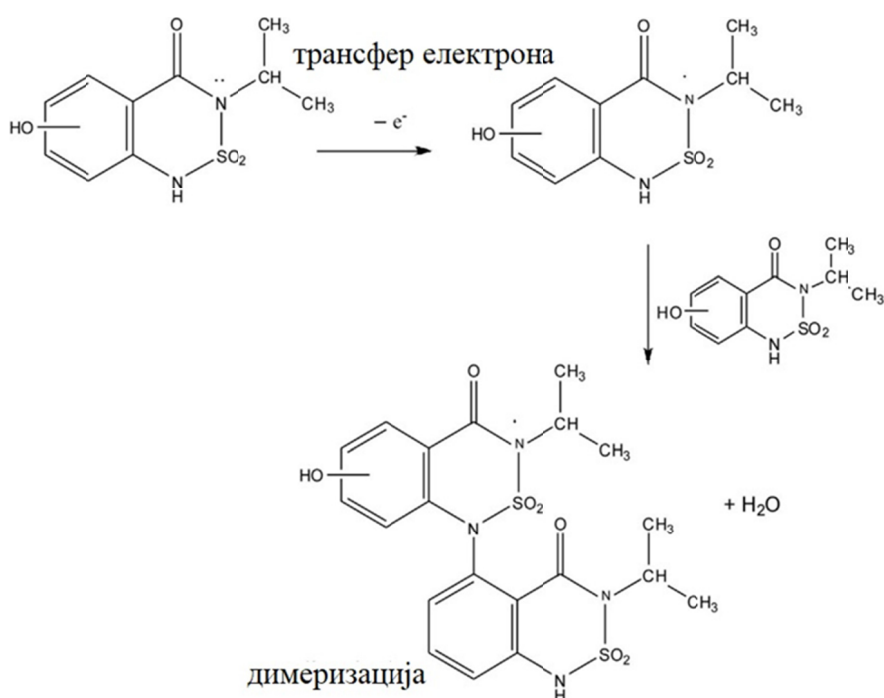
Нађено је да интензитет пика расте линеарно са повећањем квадратног корена брзине промене потенцијала, док регресиона линија зависности логаритма струје пика, $\log I$, од логаритма брзине промене потенцијала, $\log v$, има нагиб 0,56 што је врло близу теоријски очекиваном нагибу од 0,5 за процес контролисан дифузијом (141). Дакле, транспорт масе у дифузионом слоју током оксидације бентазона, који одређује брзина промене потенцијала, примарно зависи од дифузије анализата на површину електроде, а процеси адсорпције и евентуално неке додатне интеракције на електроди се могу занемарити. Приметно је и померање пикова према позитивнијим вредностима

потенцијала са повећањем брзине промене потенцијала што је још једна потврда иреверзибилности процеса. Линеарна зависност дата је следећим једначинама:

$$I (\mu\text{A}) = -0,24 + 0,26 \times v^{1/2} (\text{mV/s})^{1/2}; (R = 0,994) \quad (13)$$

$$\log I (\mu\text{A}) = -0,75 + 0,56 \times \log v (\text{mV/s}); (R = 0,995) \quad (14)$$

На основу добијених цикличних волтамограма, предложен је механизам реакције на бором допованој дијамантској електроди, по ком се оксидација бентазона врши на азоту из терцијалног амина (слика 40) што је у складу са механизмом трансфера једног електрона праћеним спором хемијском реакцијом, вероватно димеризацијом оксидационог производа. Ови закључци су у складу са преходно пријављеним резултатима на електродама од других материјала (136-138).

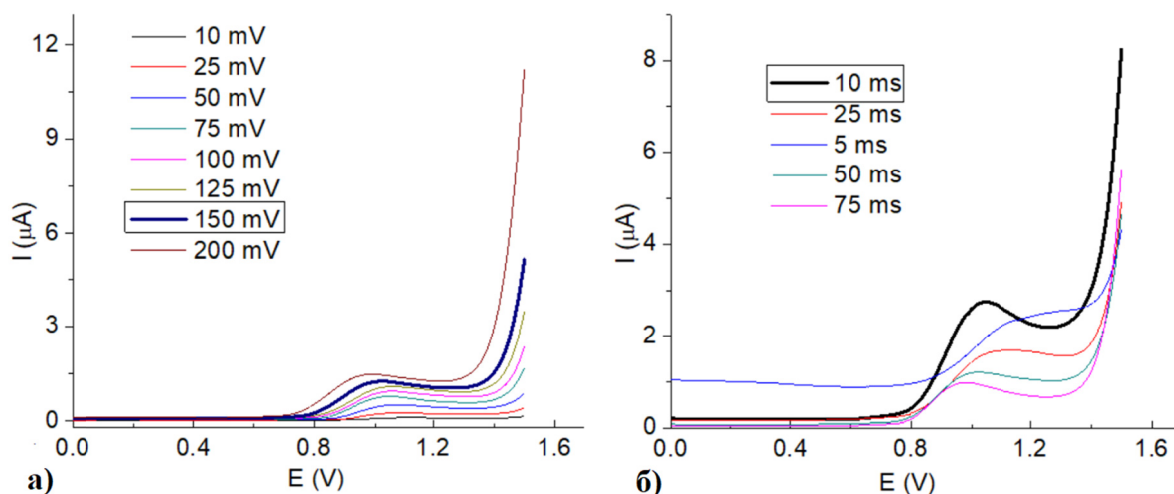


Слика 40. Предлог механизма оксидације бентазона

4.1.3 Одабир волтаметријске аналитичке технике и оптимизација параметара

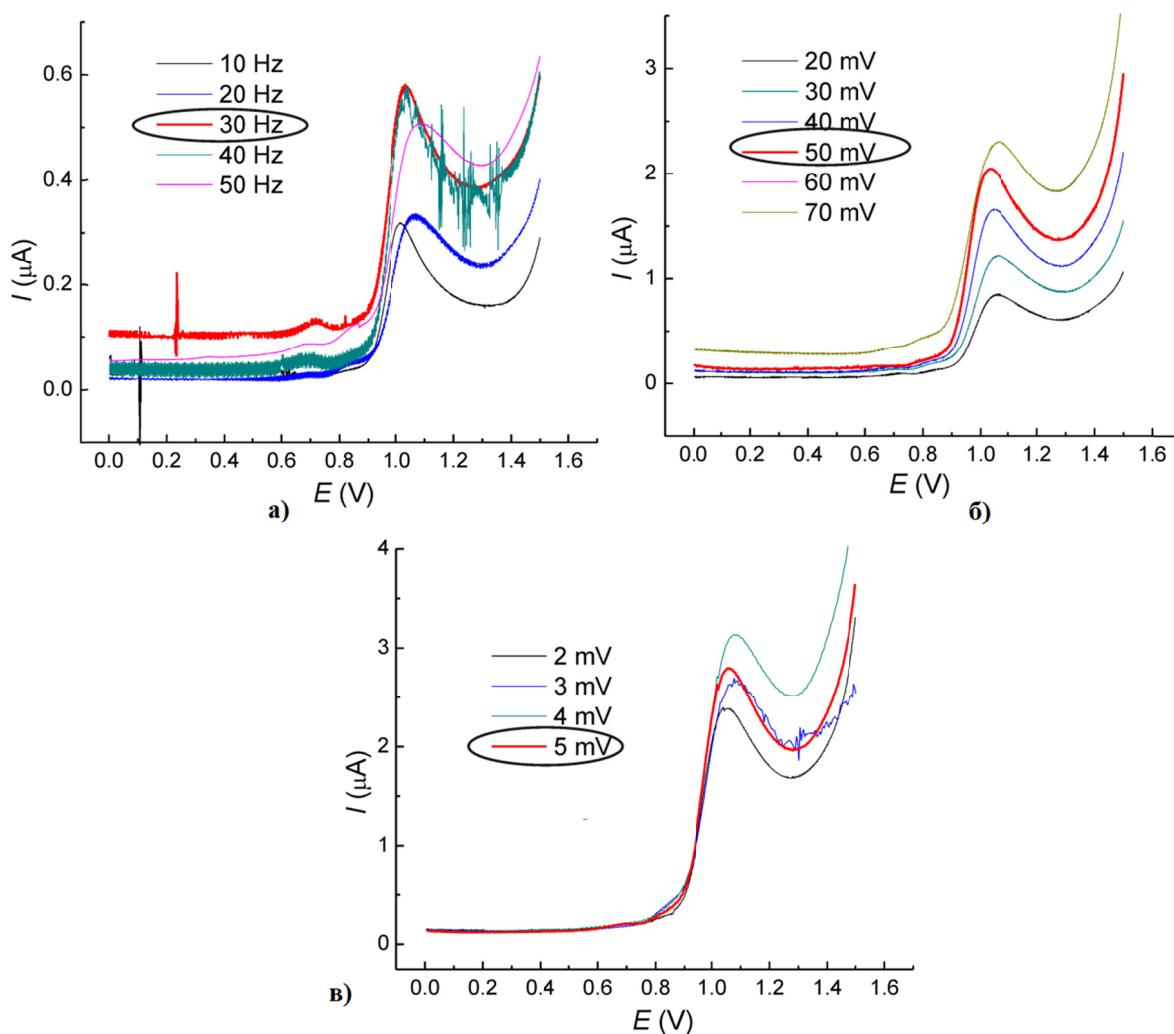
Диференцијална пулсна волтаметрија и волтаметрија са правоугаоним таласима су најчешће коришћене технике за електрохемијску анализу биолошки активних једињења и потенцијалних загађивача животне средине (142), па су управо ове

технике и примене за квантификацију бентазона. Добијени резултати омогућавају поређење и одабир оптималне технике у ову сврху. Први корак је свакако оптимизација параметара самих техника. У оба случаја мерења су вршена на BDDE при $\text{pH}=4$ и концентрацији бентазона од $100 \mu\text{M}$, а потрага за оптималним параметрима извршена је тако што се сваки од параметара мењао док су други држани на константној вредности. Испитивани параметри за DPV су: амплитуда пулса – са варијацијом вредности од 10 до 200 mV и време трајања пулса са вредностима од 5 до 75 ms. Са слике 41 види се да интензитет пика расте са повећањем амплитуде, док промена времена пулса даје различите облике и висине пика. Највећу струју пика и најбољи облик пика примећени су за амплитуду од 150 mV и време промене пулса од 10 ms.



Слика 41. Волтамограми бентазона концентрације $100 \mu\text{M}$ у BR пуферу на $\text{pH} 4$ при различитим DPV параметрима: а) ефекат промене амплитуде пулса; б) ефекат промене времена пулса.

За SWV технику фреквенција је варирана од 10 до 50 Hz, амплитуда од 20 до 70 mV док је степен повећања потенцијала варирао у опсегу од 2 до 5 mV (слика 42). Са исте слике се може приметити да је најбољи електрохемијски одзив био је на фреквенцији од 30 Hz, амплитуди од 50 mV и степену повећања потенцијала од 5 mV.



Слика 42. Волтамограми $100 \mu\text{M}$ BZ-a у BR пуферу на $\text{pH}=4$ при различитим параметрима: а) ефекат промене фреквенције; б) ефекат промене амплитуде пулса; в) ефекат промене степена повећања потенцијала.

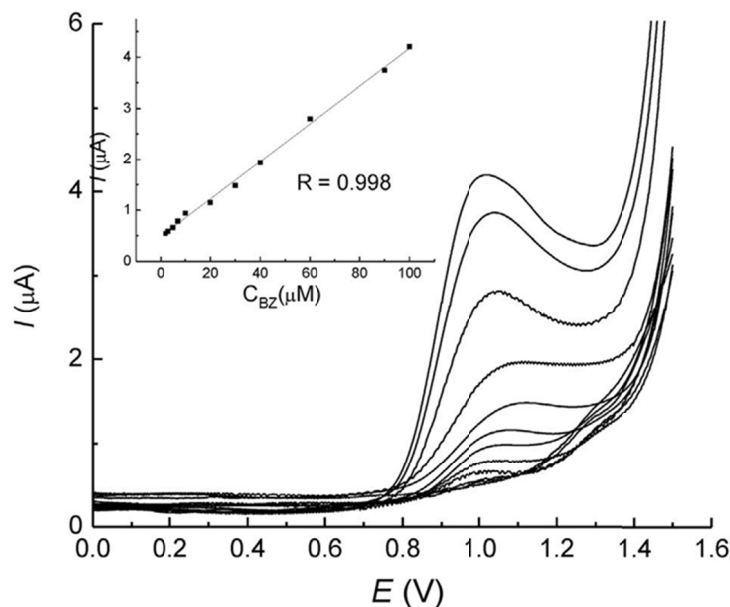
Валидациони параметри за обе технике сумирани су у табели 10.

Табела 10. Валидациони параметри бентазона одређени SWV и DPV техникама на BDDE у BR пуферу на $\text{pH} 4$.

| Параметри | SWV | DPV |
|-------------------------------------|-------|-------|
| Потенцијал пика (V) | 1,04 | 1,07 |
| Линеарни опсег (μM) | 3–90 | 2–100 |
| Коефицијент корелације, R | 0,993 | 0,998 |
| Intercept μA | 0,58 | 0,48 |
| Нагиб ($\mu\text{A}/\mu\text{M}$) | 0,034 | 0,037 |
| Граница детекције (μM) | 1,2 | 0,5 |
| Поновљивост резултата (RSD %) | 3,32 | 1,67 |

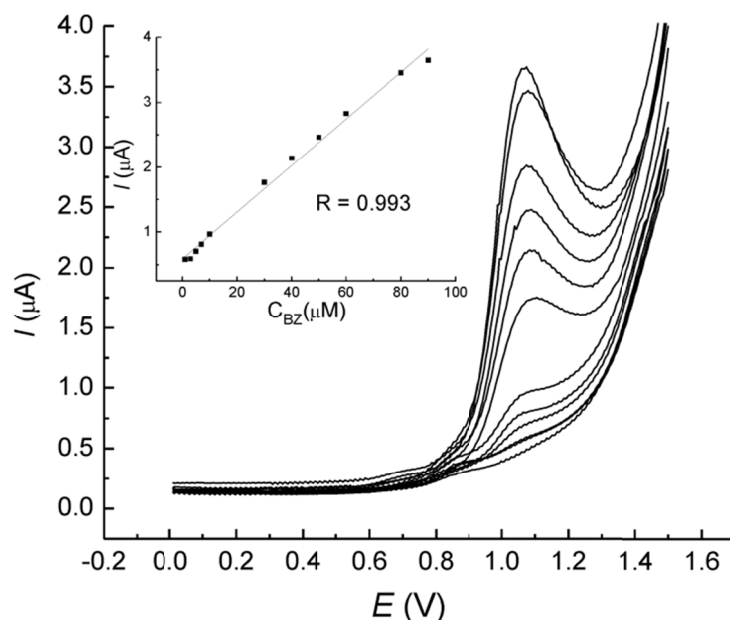
Резултати ове две технике су веома слични. SWV је свакако бржа, међутим предност је ипак дата DPV-у због нешто ширег линеарног опсега, бољег коефицијента корелације, и што је најважније ниже границе детекције и поновљивости резултата који су процењени тако што је свако мерење вршено у три понављања у под оптималним условима рада. Граница детекције (*limit of detection, LOD*) је 0,5 μM , а израчуната је из калибрационих кривих добијених за квантификацију бентазона, користећи једначину $\text{LOD} = 3\sigma_{\text{intercept}} / \text{нагиб}$, где је $3\sigma_{\text{intercept}}$ стандардна девијација 3 понављања подељена са нагибом.

DPV волтамограм и одговарајућа калибрациона крива за одређивање бентазона, применом горе описаних експерименталних услова дата је на слици 43. Приметна је, у присуству мањих количина бентазона појава другог оксидационог пика на вишој вредности потенцијала. Овај феномен познат је од раније (**138**) и објашњава се оксидацијом апсорбованог облика бентазона.



Слика 43. DPV волтамограм различитих концентрација (0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 100 μM) бентазона, у BR пуферу при рН 4 на BDDE под оптимизованим експерименталним условима, и одговарајућа калибрациона крива.

SWV волтамограм и одговарајућа калибрациона крива приказани су на слици 44.

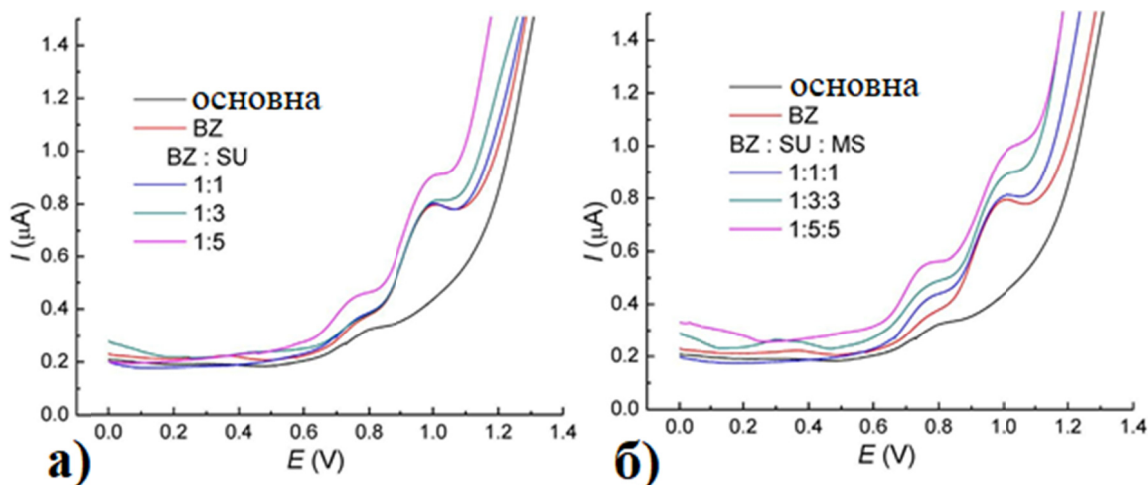


Слика 44. SWV волтамограм различитих концентрација (0, 1, 3, 5, 7, 10, 30, 40, 50, 60, 80, 90 μM) бентазона, у BR пуферу при pH=4 на BDDE под оптимизованим експерименталним условима и одговарајућа калибрациона крива.

4.1.4 Студија селективности

Селективност методе испитана је тако што су различити, потенцијално ометајући јони додати у 10 μM бентазона у BR пуферу чију је pH=4 и извршена DPV мерења на BDDE под оптимизованим условима. Катјони метала (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+}) и анјони неких киселина (NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^-) додати су раствору у 200 пута већој количини у односу на количину бентазона и извршена су мерења. Промена сигнала услед њиховог присуства била је $\pm 1,5-4,5\%$ што се сматра занемарљивим утицајем, јер по правилу значајно ометање сигнала је тек ако прелази $\pm 5\%$.

Узета је у обзир и могућност ометања сигнала од стране других присутних електрохемијски активних пестицида и извршено је мерење у присуству два такође често примењивна пестицида сулкотриона (SU) и мезотриона (MZ), а добијени волтамограми су приказани на слици 45.



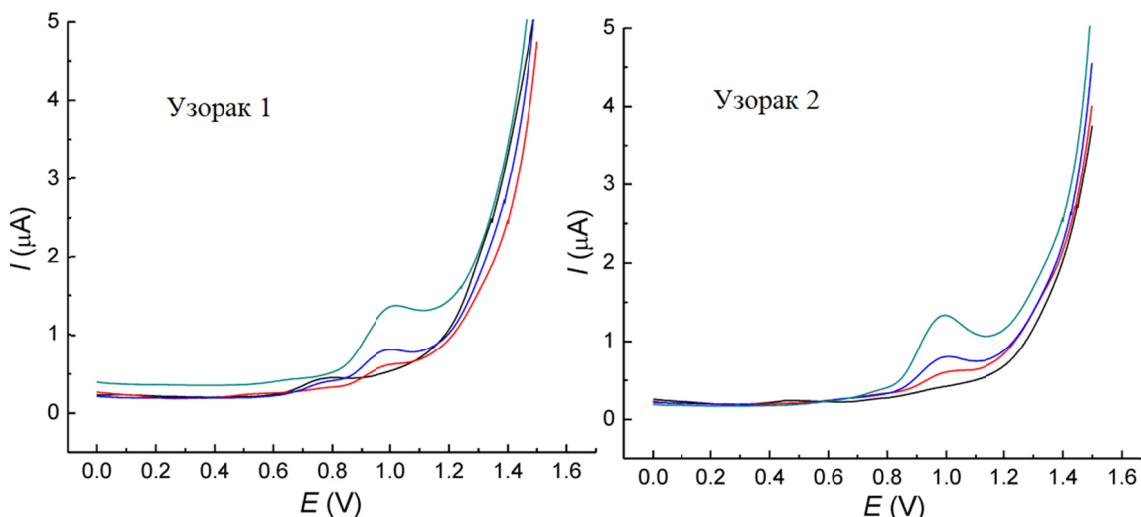
Слика 45. Утицај различитих концентрација а) сулкотриона и б) сулкотриона и мезотриона на DPV струју добијену при одређивању бентазона под оптимизованим експерименталним условима.

Оксидациона струја бентазона без присуства ових једињења се узима као 100 процентна у прорачунима. При додаку троструке количине SU и MZ као и у смеси истих концентрација сва три хербицида нема значајне промене сигнала. Међутим, сигнал је значајно измењен када су додате пет пута веће количине SU и MZ појединачно (што није приказано на слици) као и у смеси 1:3:3 и 1:5:5 BZ/SU/MS раствора. Међутим, препоручена доза SU мања је од 450 g/ha (143), а MZ 200 g/ha (144) док је доза за бентазон много већа – 1,0–2,2 kg/ha (145) па је реално очекивати да ако би евентуално и дошло до контаминације реалних узорака присуством сва три пестицида концентрација бентазона ће бити много већа па присуство остала два неће утицати на његово одређивање.

4.1.5 Примена методе на реалном узорку

Предложени DPV метод коришћен је за одређивање бентазона који је помешан са речном водом узоркованом из реке Тимок (узорак 1) и Ибар (узорак 2) у близини индустријских постројења и рудника. Узорци прикупљени на оваквим локацијама имају велике шансе да буду контаминирани органским супстанцама и тешким металима па се сматрало да су одговарајући реални узорци за наша испитивања. Као што се може видети (Слика 46. и табела 11.) матрикс загађених речних вода омета у извесној мери најниже концентрације BZ (поновљивост 108,3 и 106,7), али сумарно

нема значајних сметњи за одређивање BZ у овим речним водама. Закључак је да је наша предложена метода применљива у реалним условима и узорцима, што представља последњи чин у верификацији нове аналитичке методе.



Слика 46. DPV раствора BR пуфера и речних вода у којима су „спајковане“ са одређеном количином бентазона (3, 9 and 24 μM).

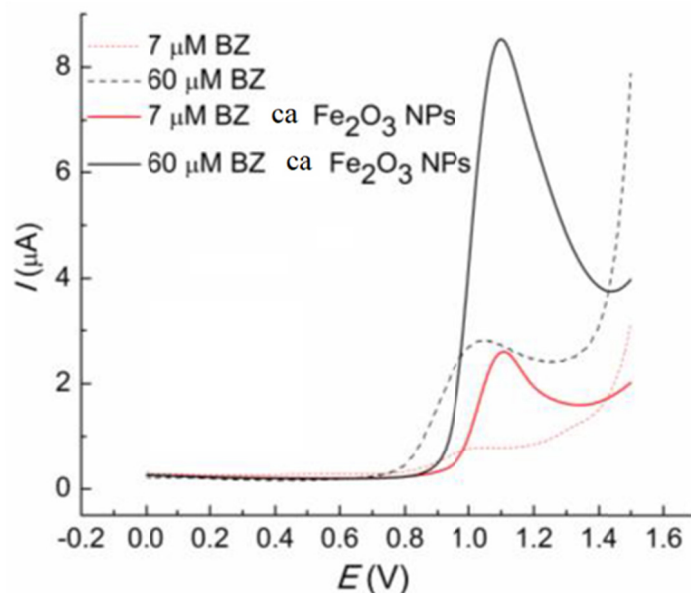
Табела 11. Одређивање бентазона у речним водама предложеном електрохемијском методом на BDDE

| Узорци | Додато (μM) | Одређено (μM) | Поновљивост (%) |
|----------|--------------------------|----------------------------|-----------------|
| Узорак 1 | 3,00 | 3,25 | 108,3 |
| | 9,00 | 8,81 | 97,9 |
| | 24,00 | 22,5 | 93,75 |
| Узорак 2 | 3,00 | 3,20 | 106,7 |
| | 9,00 | 9,11 | 101,2 |
| | 24,00 | 24,22 | 100,9 |

4.1.6 Унапређено електрохемијско одређивање бентазона на BDDE у присуству Fe_2O_3 наночестица

Електрохемијско одређивање бентазона додатно је унапређено тако што су под истим условима горе описаним, смеси пуфера, речне воде и BZ дотате наночестице оксида гвожђа Fe_2O_3 чија је синтеза и карактеризација описна у одељку 3.3. Ефекат појачања волтаметријског сигнала примећен је случајно, у циљу коришћења ових

наночестица у својству апсорбера тешких метала и пестицида, као загађујућих материја. Насупрот очекиваним резултатима, установљено је да наночестице гвожђе(III) оксида показују знатан појачавајући ефекат на волтаметриски сигнал приликом одређивања бентазона у присуству ових честица. Изглед добијених волтамограма у речној води, са и без присуства ових наночестица, приказан је на слици 47.



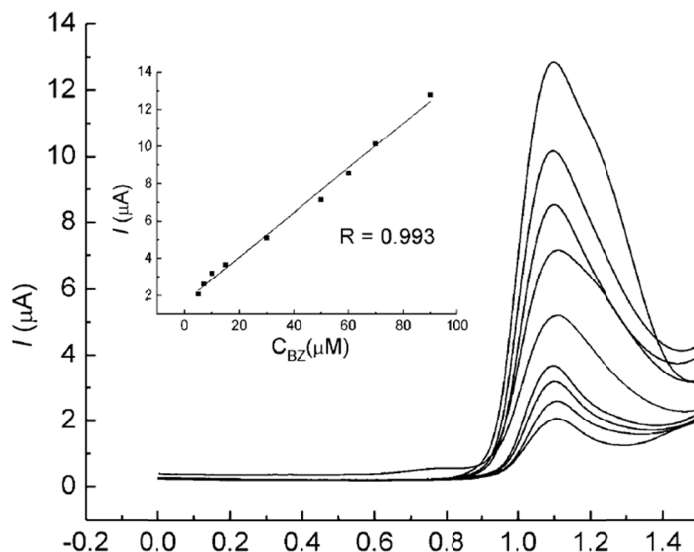
Слика 47. DPV волтамограм различитих концентрација BZ са и без присуства Fe_2O_3 наночестица

Поређења ради дати су и волтамограми снимљени без присуства наночестица. Приметно је померање пика ка вишим вредностима потенцијала вероватно због интеракције молекула бентазона са површином наночестица. Ова интеракција узрок је највероватније и стабилизације катјонских радикала бентазона који су иначе склони димеризацији и апсорпцији на електроди (136,138). Под истим условима снимљена је и калибрациона крива дата на слици 48.

Линеарна зависност регресионе праве дата је следећом једначином:

$$I (\mu A) = 1,660 + 0,119 \times C (\mu M); R = 0,993 \quad (15)$$

Појачање DPV сигнала истовремено значи и снижење границе детекције, чија вредност у овом случају износи $0,09 \mu\text{M}$.



Слика 48. DPV волтамограм различитих концентрација BZ (5, 7, 10, 15, 30, 50, 60, 70, 90 μM) у присуству Fe_2O_3 NPs у BR пуферу на $\text{pH}=4$ са одговарајућом калибрационом кривом

4.1.5. Поређење предложене волтаметријске методе са постојећим електрохемијским методама

Поређења ради, сумарни су резултати нашег рада и резултати раније објављених радова који се тичу електроаналитичког одређивања бентазона (табела 12). Одређивање на електроди од стакластог угљеника ометено је апсорпцијом бентазона, па је у циљу смањења тог ефекта раствору додат сурфактант тритон и постигнута задовољавајућа репродуктивност резултата. Пријављено је и одређивање пестицида бентазона, метилпаратиона, параквата и глифосата на електроди од угљеничне пасте модификованој мешањем са проводним полимерима полианилином и полипиролом али су аутори имали за циљ само да укажу на ову могућност, окарактеришу електроде и прикажу који полимер даје боље резултате за сваки од наведених пестицида, па граница детекције и област линеарне зависности нису дати. Унапређење детекције на стакластом угљенику остварено је наношењем модификатора - полимерног филма од манган фталоцијанин комплекса окта супституисаног са 2-диетиламиноетантиолом (AcMnODEAETPc) и вишезидних угљеничне наноцевчица са β -циклодекстрином ($\beta\text{-CD/MWCNT}$), али резултат

постигнут одређивањем на BDDE је далеко бољи а сам поступк бржи и једнотавнији. Идеја да се ово одређивање додатно унапреди додавањем Fe₂O₃ NPs у раствор уродила је плодом али је природа ове интеракције остала неразјашњена и биће предмет наших даљих истраживања.

Табела 12. Поређење остварених резултата при електрохемијском одређивању бентазона у односу на раније пријављене резултате

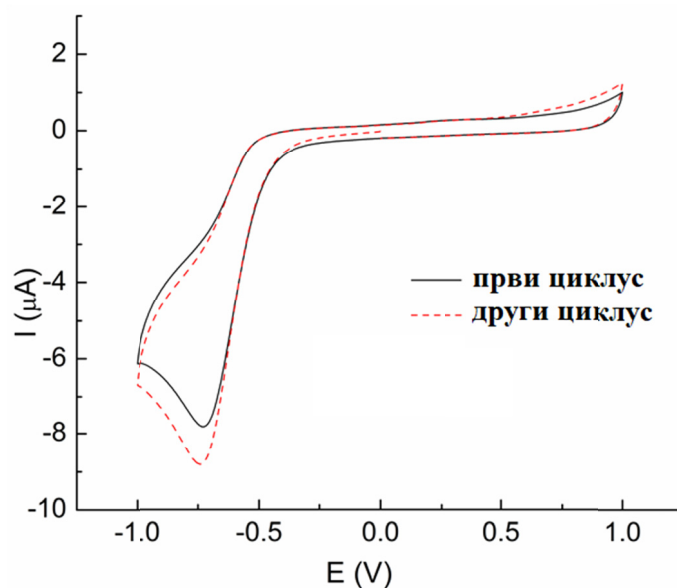
| Електрода | Модификатор | Додатак раствору | Линеарна зависност | Граница детекције | Реф. |
|-----------|------------------------|------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------|
| GC | / | сурфактант тритон | / | 10 ⁻⁵ М | (136) |
| CPE | полипирол и полианилин | / | / | / | (139) |
| GC | AcMnODEAETPc | / | 50–750 М | 2,48 × 10 ⁻⁷ М | (137) |
| GC | β-CD/MWCNT | / | 10–80 mmolL ⁻¹ | 1,6 mmolL ⁻¹ | (138) |
| BDDE | / | / | 2-100 μМ | 0,5 μМ | наш рад |
| BDDE | / | Fe ₂ O ₃ NPs | 5 to 90 μМ | 0,09 μМ | наш рад |

AcMnODEAETPc - полимерним филмом од манган фталоцијанин комплекса окта супституисаног са 2-диетиламиноетантиолом; β-CD/MWCNT - вишезидне угљеничне наноцевчицама са β-циклодекстрином.

4.2 Електрохемијска анализа петоксамида

Предложена метода за испитивање присуства петоксамида у земљи, води, биљкама и храни је течна хроматографија у комбинацији са масеном спектрометријом (LC-MS/MS) (17). Неопходан услов за електрохемијско одређивање пестицида како је и раније наглашено, јесте да буду електрохемијски активни, међутим велики број пестицида на испуњава тај услов па се електрохемијске методе искључују у овом случају. Сматрало се да је ово случај и са петоксамидом, зато што је можда до сада пробано са електродама које имају ужи опсег потенцијала од BDDE. Како изгледа волтамограм у присуству петоксамида на електроди од стакластог угљеника може се видети на слици 49, пикова нема, тако да до сада нема пријављених радова на тему његовог електрохемијског понашања нити квантификације. Међутим, структура петоксамида указивала је да петоксамид ипак има предиспозиције за електрохемијску активност, али на неким екстремнијим вредностима потенција које је могуће

применити упаво на BDDE због њене стабилне микроструктуре и отпорности према апсорпцији анализита у таквим условима (140).

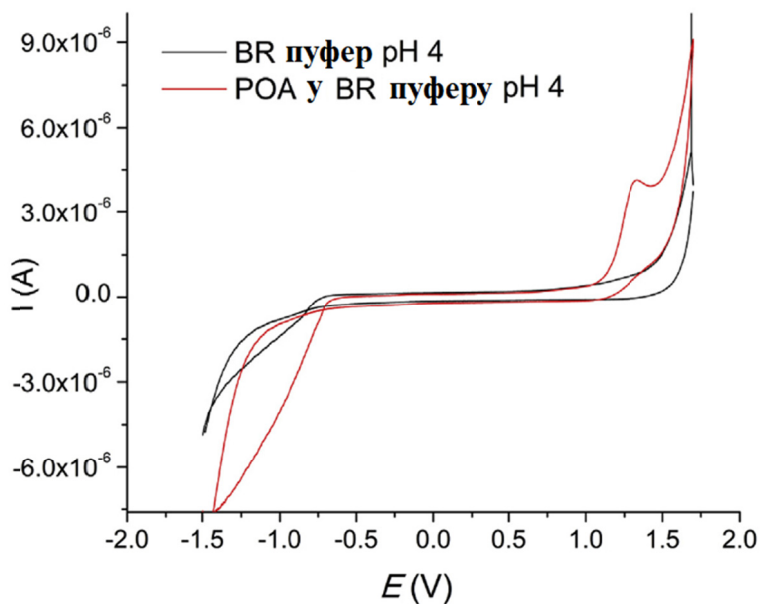


Слика 49. Циклични волтамограм петоксамида концентрације $100 \mu\text{M}$ на електроди од стакластог угљеника ($\text{pH} = 3$, брзина промене потенцијала је 50 mV/s).

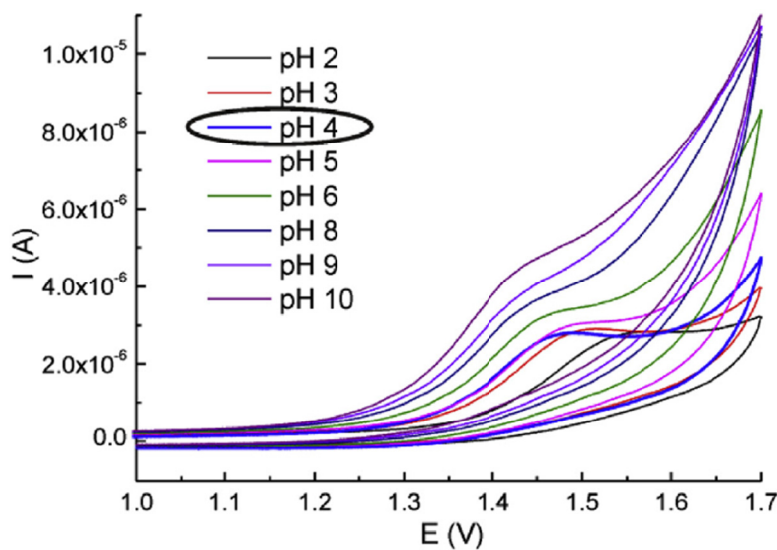
4.2.1 Електрохемијско понашање петоксамида на бором-допованој дијамантској електроди и утицај рН

Први корак у испитивању електрохемијског понашања петоксамида био је снимање CV волтамограма концентрације $100 \mu\text{M}$ у области потенцијала од $-1,5$ до 2 V на BDDE, приказаног на слици 50. Добро дефинисан оксидациони пик на потенцијалу од око $1,45 \text{ V}$ доказ је електрохемијске активности петоксамида на датој електроди.

Утицај рН вредности на електрохемијску оксидацију РОА испитан је снимањем CV волтамограма исте концентрације на рН вредностима од 2 до 10, у BR пуферу, а резултат је приказан на слици 51. Узевши у обзир интензитет струје пика, али и облик пика, за оптималну вредност рН одабрано је рН 4, које је и примењено у свим даљим експерименталним мерењима.

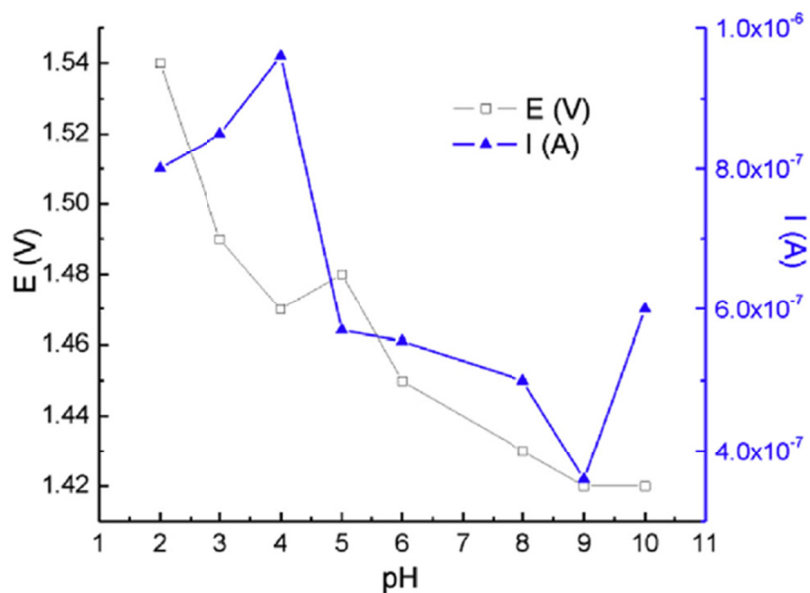


Слика 50. Циклични волтамограм петоксамида концентрације $100 \mu\text{M}$ на *BDDE* ($\text{pH} = 4$, брзина промене потенцијала је 50 mV/s).



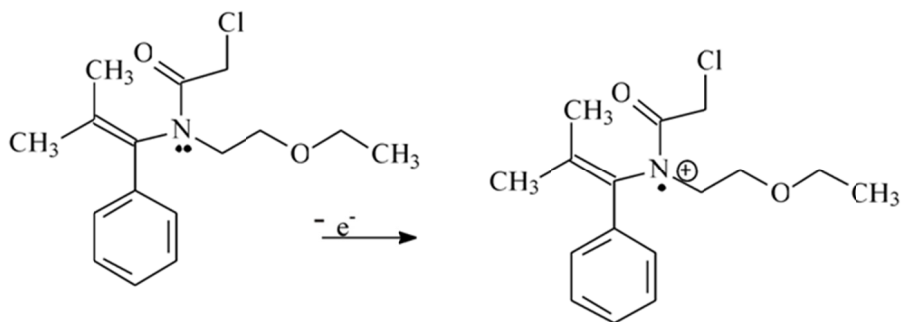
Слика 51. Циклични волтамограм $100 \mu\text{M}$ петоксамида на *BDDE* у *BR* пуферу при различитим pH вредностима; брзина промене потенцијала 50 mV/s .

На слици 52. дата је зависност пика потенцијала и пика струје истовремено од pH вредности. Померање пика потенцијала је независно од промене pH , што искључује учешће протона у процесу оксидације *POA*.



Слика 52. Утицај рН вредности на вредност потенцијала (E) и струје (I)

Анодни пик на 1,45 V потиче вероватно од оксидације на атому азота проучаваног хлорацетамида, конкретно од отпуштања једног електрона заједничког слободног електронског пара на атому азота (146,147). То за последицу има формирање катјон радикала (слика 53.) који се у извесној мери апсорбује на површини електроде. Потврда да се апсорпција десила на електроди је очигледни пораст линије у волтамограму у односу на ону снимљену без присуства РОА (слика 50).

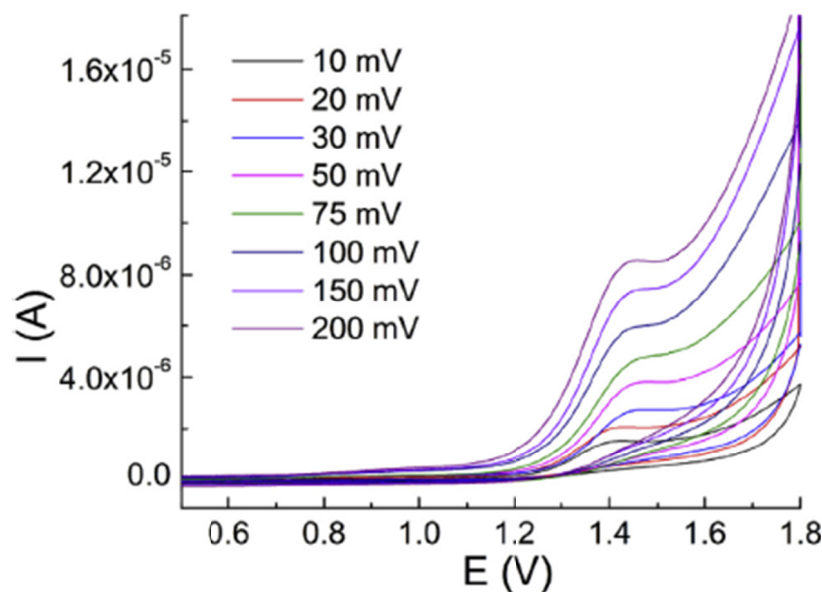


Слика 53. Механизам реакције РОА на BDDE

Овакво објашњење понашања петоксамида на електроди у складу је са објашњењем електрохемијског понашања хемијски сличних пестицида - пропанила и N-супституисаних амида на GC електроди (146). Померање пика потенцијала у складу је са механизмом супституције на атому азота у једињењима овог типа. Код електрохемијских испитивања N,N-дифенилацетамида који је терцијарни амид, такође је примећен већи оксидациони потенцијал од оног који показују примарни и секундарни амиди, па се електрооксидација догодила на 1,49 V (136).

4.2.2 Ефекат брзине промене потенцијала и испитивање природе процеса на површини електроде

Сазнања о природи оксидационог процеса на електроди и транспорту масе кроз дифузиони слој на BDDE површини могу се добити снимањем CV при различитим брзинама промене потенцијала (слика 54.). Концентрација анализита била је 100 μM , помоћни електролит је BR пуфер рН вредности 4, док се брзине промене потенцијала мењају у интервалу од 10 до 200 mV. Померање пика према позитивнијим вредностима потенцијала указује да се на електроди дешава типичан иреверзибилан процес.



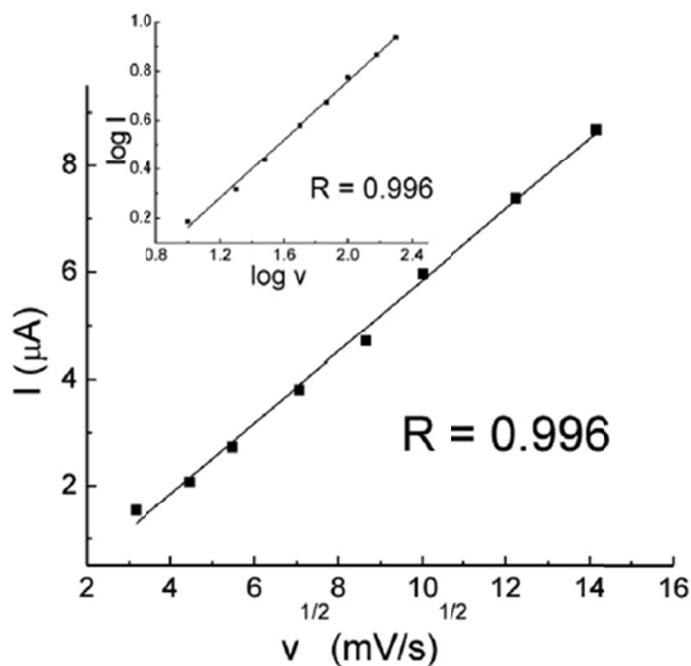
Слика 54. CV волтамограм 100 μM петоксамида у BR пуферу на рН=4 при различитим брзинама промене потенцијала

Линеарна зависност пика струје (I) и квадратног корена брзине скенирања ($v^{1/2}$) као и зависност логаритма пика струје ($\log I$) од логаритма брзине скенирања ($\log v$) (убачени графици на слици 55), дате су једначинама у наставку:

$$I (\mu\text{A}) = -0,83 + 0,67 \times v^{1/2} (\text{mV/s})^{1/2}; \quad (R = 0,996) \quad (15)$$

$$\log I (\mu\text{A}) = -0,43 + 0,59 \times \log v (\text{mV/s}); \quad (R = 0,996) \quad (16)$$

Како регресиона права зависности логаритма пика струје ($\log I$) од логаритма брзине скенирања ($\log v$) има нагиб 0,59 који је врло близак теоретски очекиваној вредности за процес контролисан чисто дифузијом, може се извести закључак да је удео апсорпције или било које друге интеракције на електроди занемарљив.

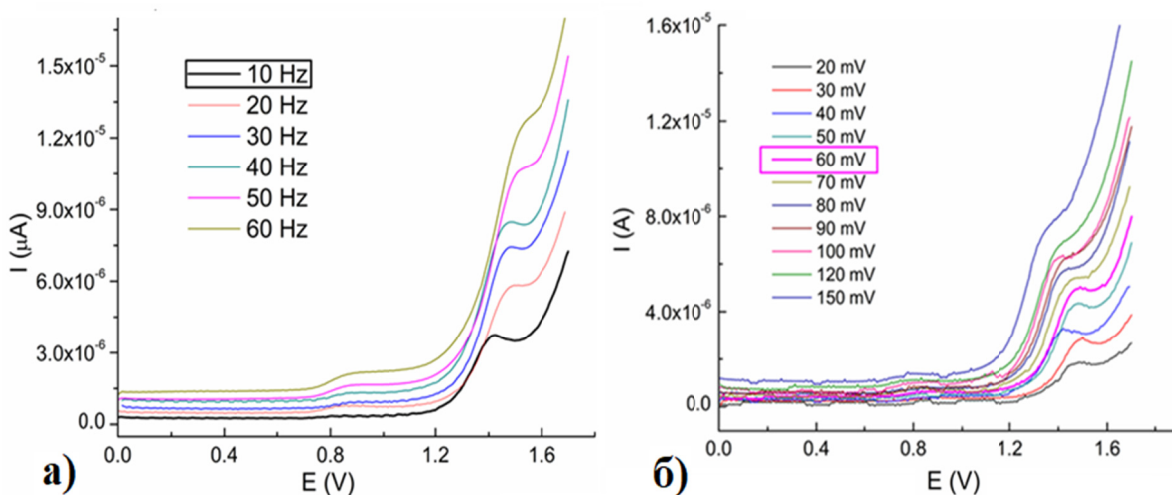


Слика 55. Зависност интензитета струјног пика I од квадратног корена брзине промене потенцијала $v^{1/2}$. Уметнути график представља зависност истих логаритмованих величина

4.2.3 Одабир волтаметријске аналитичке технике и оптимизација параметара

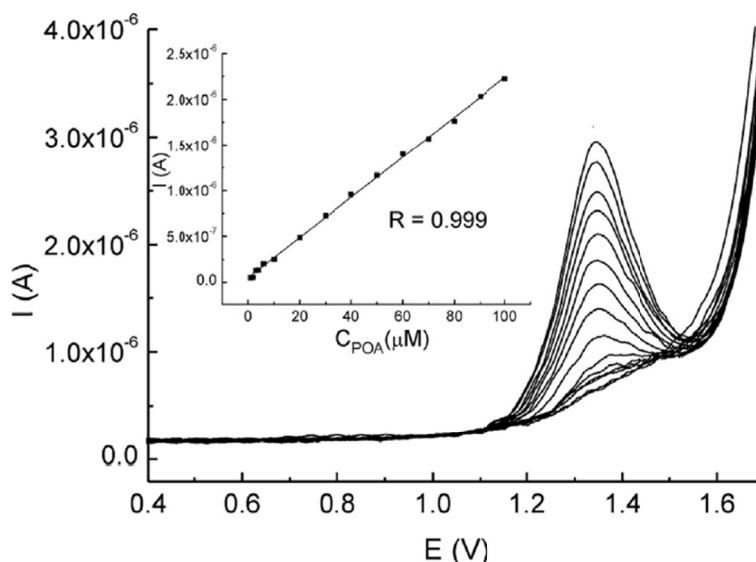
Након првих информација о електрохемијском понашању циљаног пестицида добијених снимањем CV волтамограма, следи одабир оптималне пулсне технике у циљу постизања ниже границе детекције. Снимљени су DPV и SWV волтамограми са

параметрима својственим за ту методу који су подешени у самом апарату. SWV техника је одабрана на основу оштријег пика и већих струја, а потпуна оптимизација параметара извршена тако што се један параметар технике варирао, док су други остајали константни. Фреквенција пулса је варирана од 10 до 60 Hz, амплитуда пулса од 20 до 150 mV (слика 56), док је степен повећања потенцијала при свим мерењима био 5 mV. Очекивано, са порастом амплитуде пулса расте и интензитет струјног пика, док повећање фреквенције резултира смањењем висине пика али и његовим померањем ка мање позитивним вредностима. На основу облика и висине пика установљени су оптимални услови: амплитуда пулса од 60 mV и фреквенција од 10 Hz, и такви примењени у свим будућим мерењима.



Слика 56. SWV волтамограми 100 μM POA на $\text{pH}=4$ у BR пуферу при различитим:
 а) вредностима фреквенције; б) вредностима амплитуде

Снимањем SWV волтамограма за различите концентрације POA (1-100 μM) у BR пуферу при $\text{pH}=4$ на BDDE добијени су волтамограми и одговарајућа калибрациона крива, који су приказани на слици заједно приказани на слици 57.



Слика 57. SWV волтамограм различитих концентрација POA (1, 2, 3, 4, 6, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 μM) под оптималним условима у BR пуферу pH=4 на BDDE и уметнута одговарајућа калибрациона крива

Први видљив пик примећен је након додатка 3 μM POA на 1,35 V и установљен је опсег линеарне зависности од 3 до 100 μM, а једначина регресионе праве (17) са коефицијентом корелације 0,999 је:

$$I(\mu\text{A}) = 0,048 + 0,022 \times C(\mu\text{M}); R = 0,999 \quad (17)$$

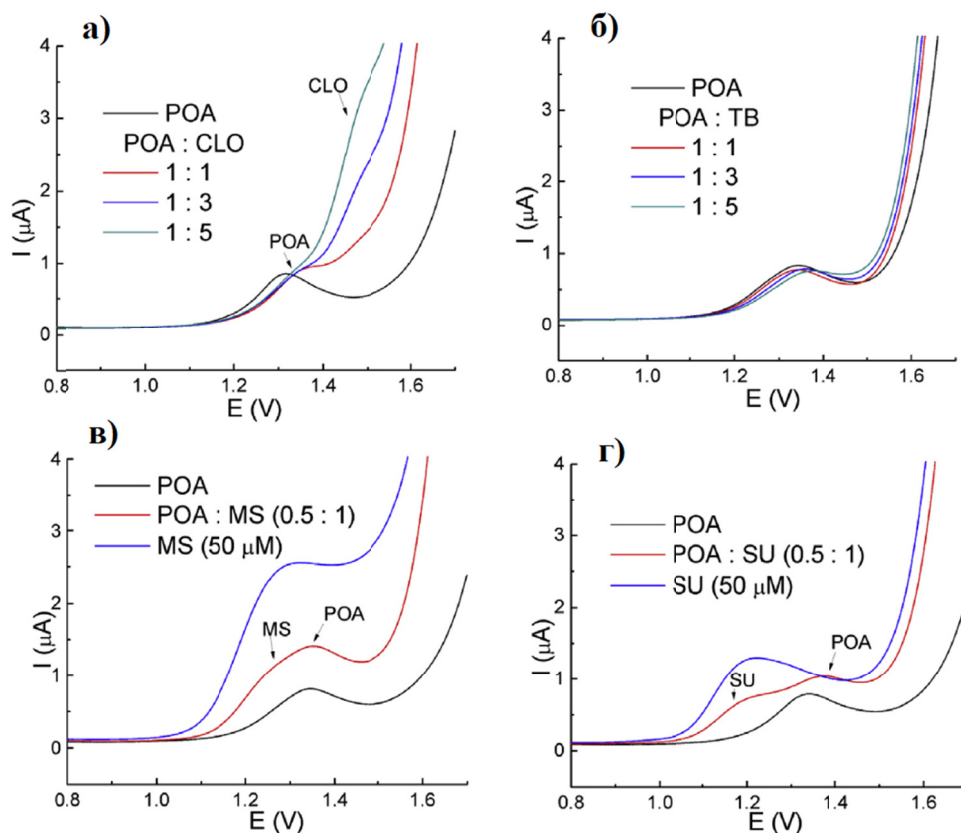
Граница детекције је 1,37 μM, а израчуната је дељењем вредности стандардне девијације од три понављања за помоћни електролит са нагибом калибрационе криве. Репродуктивност методе изражена кроз стандардну девијацију седам пута поновљених снимања за концентрације 6, 8, 10 до 20 μM POA, под истим радним и експерименталним условима, а има вредност од 2,4 до 1,9 %. На основу резултата може се закључити да је предложена метода прецизна и поновљива и да се као таква у следећем екперименту може применити на реалне узорке.

4.2.4 Студија селективности

Селективност методе под датим експерименталним условима испитана је додавањем 200 пута веће количине јона који се иначе могу наћи у речној води, а у којој је се већ налази укупаних 10 μM POA. Додати јони су катјони метала: (K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺) и ањони (NO³⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, Cl⁻ и CH₃COO⁻). Утврђено је

да додати јони немају утицај на волтамограмски сигнал јер нису електроактивни на позитивним потенцијалима неопходним за одређивање POA, а такође не ступају у било какву инетакцију са самим анализитом.

Комерцијални POA доступан је у облику производа Successor® где је присутан као активна супстанца, или у комбинацији са терцбутилазином (*tercbuthylazine*, TZ) у производу Successor T SE који садржи 30 % POA и 25 % TZ. POA се такође комбинује са кломазоном јер је утврђено да заједно дају бољи хербицидни ефекат, а осим тога у овој комбинацији испарљивост кломазона се значајно смањује (148). С обзиром на све то, испитана је могућност одређивања POA у просутству терцбутилазина, кломазона, сулкотриона и мезотриона, а волтамограми су приказани на слици 58. Јасно је да присуство мезотриона и сулкотриона у великој мери омета одређивање POA зато што су и сами електроактивни – мезотрион даје оксидациони пик под овим условима на 1,28 V, а сулкотрион на 1,21 V.



Слика 58. Утицај пестицида на SWV сигнал добијен одређивањем 10 μM POA под утврђеним експерименталним условима: а) кломазон (CLO); б) терцбутилазин (TZ); в) мезотрион (MZ); г) сулкотрион (SU).

Ако се раствору дода кломазон, одређивање РОА могуће је једино ако су у односу 1:1. Кломазон додат у већој количини омета оксидациони пик циљаног анализата јер је и сам електроактиван, под датим експерименталним условима даје оксидациони пик на 1,47 V. Присуство терцбутилазина ни у ком количинском односу не омета РОА сигнал јер не показује склоност ка оксидацији, па га је могуће одређивати и у раније поменутом комерцијалном производу који је комбинација ова два пестицида.

4.2.5 Примена методе за одређивање петоксамида у речној води и комерцијалном производу

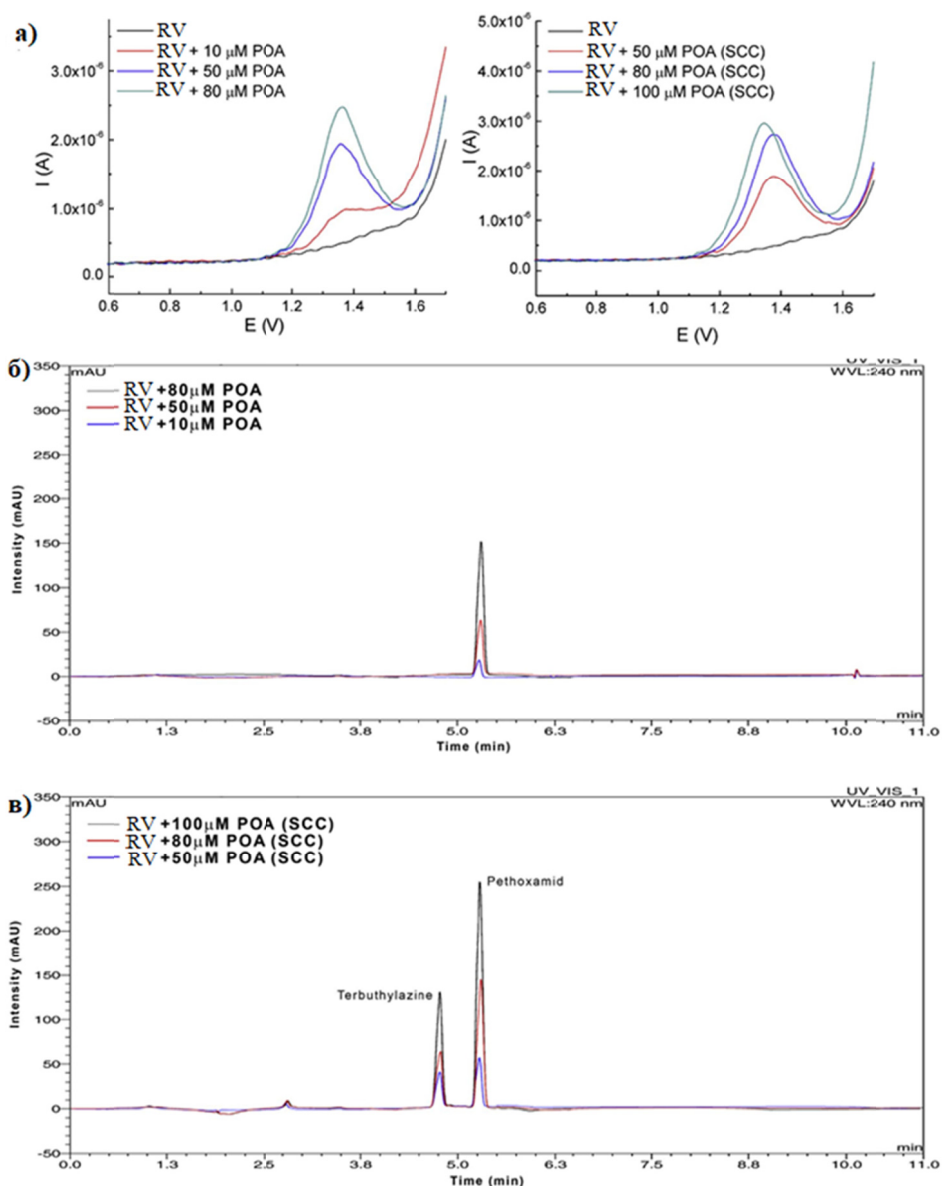
Нови метод анализе циљаног анализата петоксамида користан је и спреман за ширу примену једино ако је применљив на реалним узорцима, зато је то и одлучујућа ставка коју смо испитали у овом раду. С обзиром на то да је ово први рад који пријављује електрохемијско одређивање овог пестицида, поређења ради извршена је и HPLC анализа истих узорака. Реални узорак је речна вода у којој је укапан стандардни раствор РОА и комерцијалног производа раније поменутог Successor T SE (у даљем тексту SCC). Добијени волтамограми и хроматограми приказани су на слици 59, а резултати сумирани у табели 13.

Табела 13. Одређивање РОА у речној води након додатка познате количине стандардног раствора РОА или SCC.

| Додатак | Додато (μM) | Нађено SWV (μM) | Поновљивост за SWV (%) | Нађено HPLC (μM) | Сагласност (%) SWV/HPLC |
|---------|-------------|-----------------|------------------------|------------------|-------------------------|
| РОА | 10 | 9,2 ± 0,33 | 92,0 | 9,8 ± 0,59 | 98,0 |
| РОА | 50 | 52,3 ± 1,26 | 104,6 | 48,8 ± 2,12 | 97,6 |
| РОА | 80 | 78,1 ± 2,34 | 97,6 | 78,5 ± 3,73 | 98,1 |
| SCC | 50 | 47,2 ± 1,22 | 94,4 | 48,6 ± 2,64 | 97,1 |
| SCC | 80 | 76,7 ± 2,74 | 95,8 | 78,3 ± 3,91 | 97,9 |
| SCC | 100 | 95,3 ± 3,22 | 95,3 | 96,9 ± 5,12 | 98,3 |

Вредност стандардне девијације при SWV одређивањима потврда је прецизности методе. Утврђена је добра поновљивост при одређивању стандардних раствора РОА (92,0-104,6 %) и блискост резултата са оним добијеним упоредном

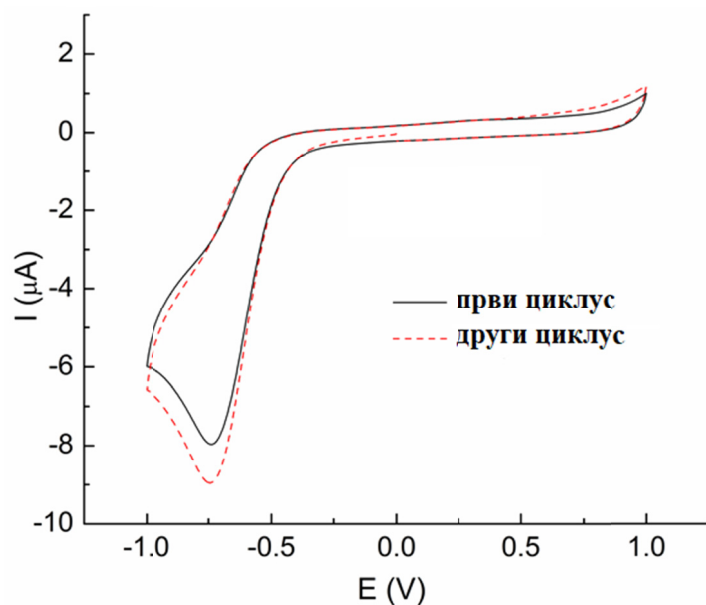
HPLC анализом. У истој мери успешно је и одређивање узорка у коме је додат комерцијални производ SCC (сагласност са HPLC износила је 97,1 до 98,3 %). Петоксамид је до сада био одређиван само у води и то методом LC-MS/MS која, како је и раније речено захтева скупу и компликовану опрему, са границом детекције од 0,1 mg/L (17). Посебан акценат стављамо на чињеницу да овде описаној методи осим једноставности, економичности, брзине, селективности иде у прилог и чињеница да је и граница детекције (1,37 μM) сасвим упоредива са оном постигнутом упоредном HPLC анализом (0,34 μM).



Слика 59. SWV волтамограми (а), и хроматограми (б и в) одређивањем POA у речној води (RV) контаминираној раствором POA и SCC;

4.3 Електрохемијска анализа кломазона

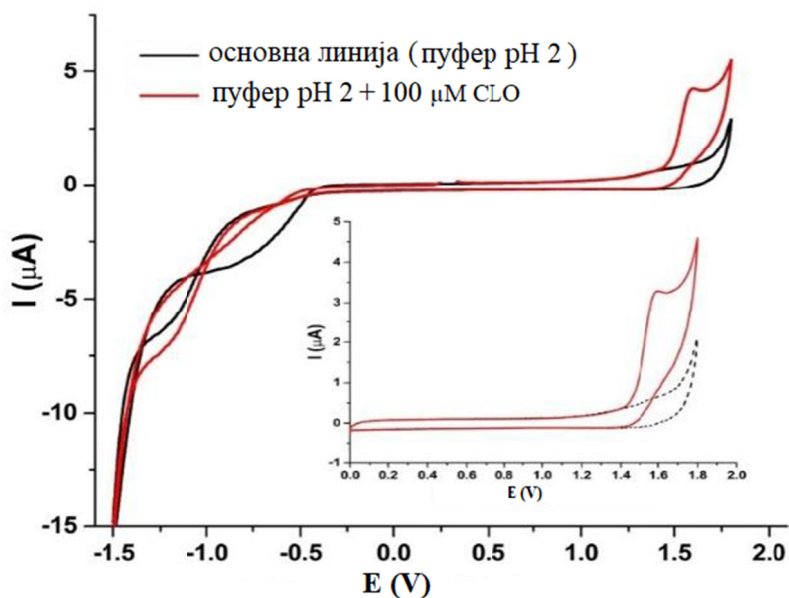
Из чињенице да је кломазон (CLO) добро растворљив у води може се закључити да ће се овај пестицид лако проширити у животну средину и бити потенцијална опасност. Зато је, између осталог, његово брзо, тачно и прецизно одређивање веома важно. Уобичајена метода за одређивање кломазона је HPLC у комбинацији са различитим детекторима и то са DAD детектором (149), UV детектором (150), а за симултано одређивање CLO са другим пестицидима у улози детектора је електроспреј јонизатор са MS (151), ултра-HPLC/MS (152) и друге технике (153,154). Међу пријављеним методама нема коришћених електрохемијских техника, па тако нити података о његовом електрохемијском понашању. Разлог је вероватно то што је, као и петоксамид, кломазон испитиван на електродама са недовољно широким радним опсегом потенцијала. И ово истраживање је започето на тај начин. Снимљен је CV на GC-у, распон примењеног потенцијала био је од -1,0 до +1,0 V, помоћни електролит је BR пуфер а његова pH вредност је била 3. Добијени волтамограм, приказан на слици 60, јасно показује да CLO није електрохемијски активан под датим условима.



Слика 60. Циклични волтамограм кломазона концентрације 100 μM на електроди од стакластог угљеника ($\text{pH} = 3$, брзина промене потенцијала је 50 mV/s).

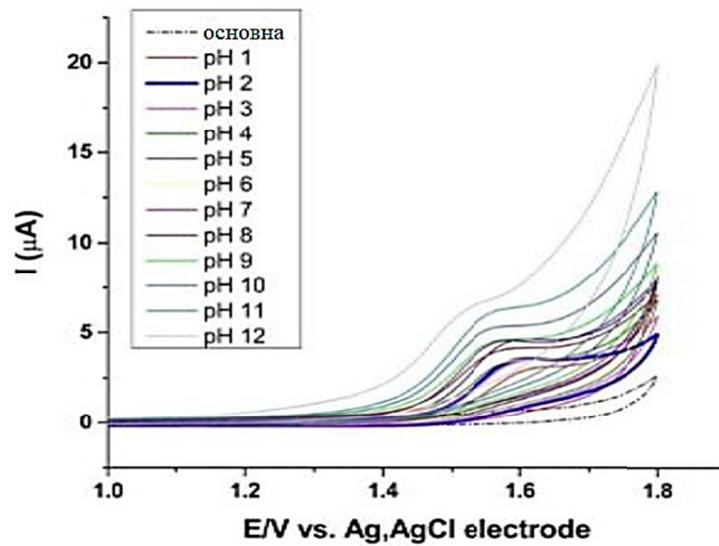
4.3.1 Електрохемијско понашање кломазона на бором-допованој дијамантској електроди и утицај рН

И пре него се дефинитивно декларише као електронеактиван, имајући у виду напредније перформансе BDDE, настављено је испитивање је и на овој електроди CV техником и добијени волтамограм је приказан на слици 61. Снимање је извршено у границама потенцијала од -1,5 до 2 V, а рН вредност помоћног електролита, BR пуфера, је 2. Након додатка 100 μM CLO основном раствору, у анодној области на 1,6 V јавља се јасан и добро дефинисан пик који потиче од оксидације CLO. При повратном снимању до полазне вредности потенцијала очиглено нема катодног пика што указује на неповратност процеса оксидације анализата под датим условима.



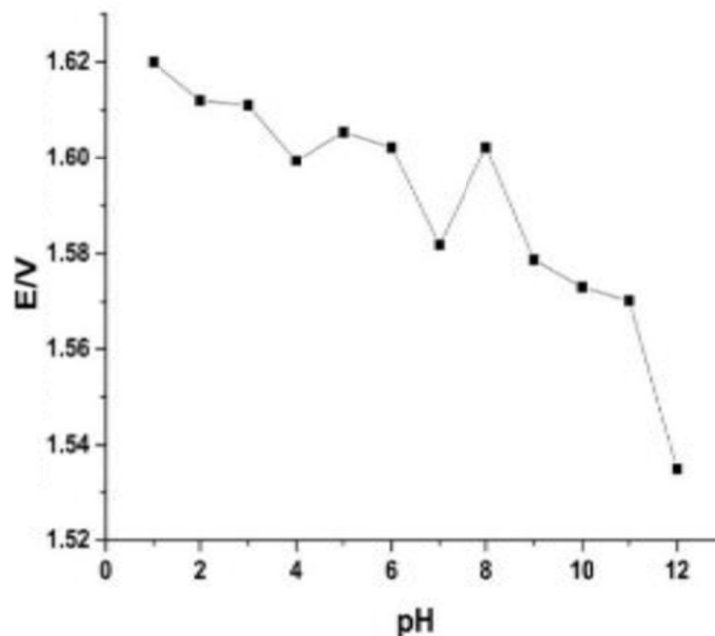
Слика 61. Циклични волтамограм кломазона концентрације 100 μM на BDDE (BR пуфер рН = 2, брзина промене потенцијала је 50 mV/s); Уметнути волтамограм представља оксидациони пик CLO у ужем електрохемијском прозору.

Утицај рН вредности на интензитет пика испитан је под истим експерименталним условима, али са променом рН вредности помоћног електролита у распону од рН 1 до 12. Добијена зависност приказана је на слици 62, а као оптимална одабрана је рН вредност 2.



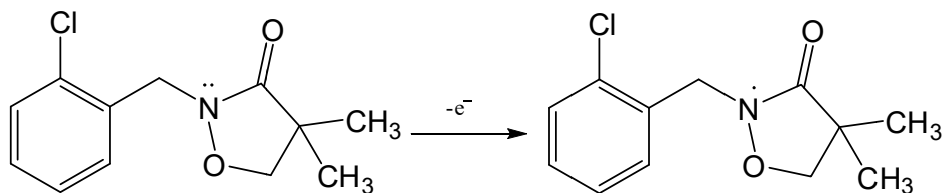
Слика 62. Циклични волтамограм кломазона концентрације 100 μM на BDDE у BR пуферу при различитим рН вредностима; брзина промене потенцијала 50 mV/s.

На слици 63. дата је зависност потенцијала од рН вредности. Видљиво је мало померање пика при промени рН и на основу тога може се закључити да протон не учествује у електрохемијској реакцији која се дешава на површини електроде. Сличан феномен описали су *Moutiers Gilles* и и остали. (155).



Слика 63. Зависност потенцијала од рН вредности под истим експерименталним условима.

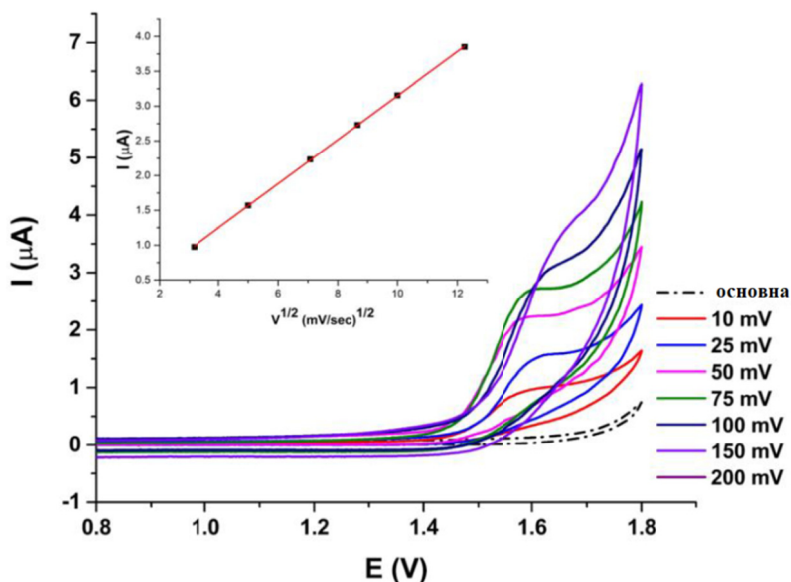
У складу са добијеним резултатима предложен је механизам оксидације кломазона на електроди, у којој учествује слободни електронски пар на азоту, тако да се у електрохемијској реакцији један од електрона отпушта, при чему настаје ањонски облик реароматизованог CLO (слика 64.).



Слика 64. Оксидација кломазона на BDDE

Природа оксидационог процеса на електроди испитана је снимањем CV у 100 μM раствору CLO на BDDE у BR пуферу на рН вредности 2, наметањем различитих брзина промене потенцијала од 10 до 200 mV/s , и волтамограми су приказан на слици 65. Са порастом брзине скенирања очигледно правилно расте и интензитет струјног пика, а та зависност се математички може представити изразом 18. Процес је очигледно контролисан дифузијом, а удео апсорпције је занемарљив.

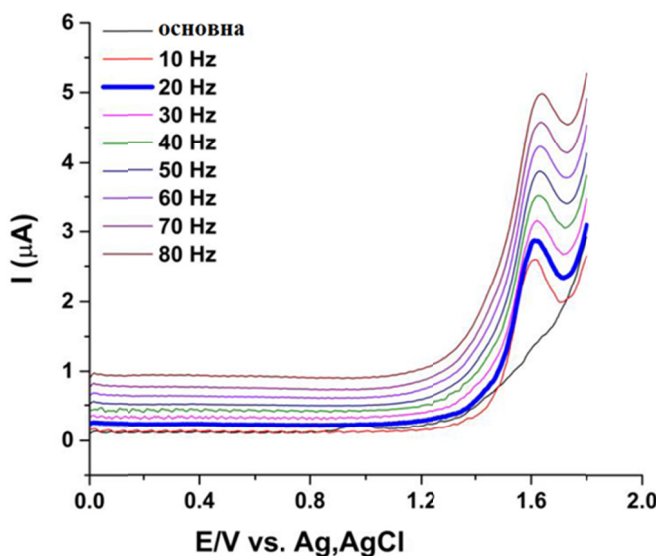
$$I (\mu\text{A}) = 0,31657 v^{1/2} (\text{mV/s})^{1/2} - 0.01568; R = 0,9996 \quad (18)$$



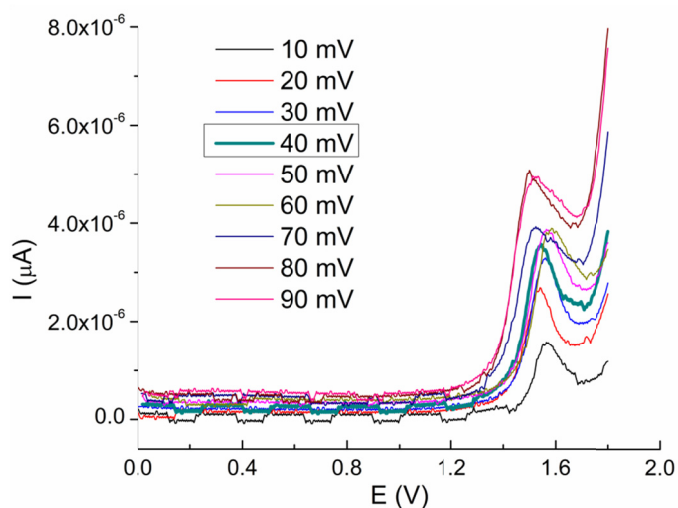
Слика 65. Циклични волтамограм 100 μM CLO на BDDE у BR пуферу на рН=4 при различитим брзинама промене потенцијала; Уметнути график представља зависност интензитета струјног пика I од квадратног корена брзине промене потенцијала $v^{1/2}$.

4.3.2 Одабир волтаметријске аналитичке технике и процедура квантификације

Са циљем да се постигне осетљивија и прецизнија квантификација кломазона, након првих електрохемијских података о понашању, примењују се DPV и SWV технике. Боље резултате дала је SWV извршена оптимизација параметара. Фреквенција је варирана од 10 до 80 Hz (слика 66.), а амплитуда од 10 до 90 mV (слика 67), а на основу облика и висине пика као оптимални параметри одабрани су фреквенција 20 Hz и амплитуда од 40 mV, и ови параметри су коришћени у свим даљим испитивањима.



Слика 66. SWV волтамограм $100 \mu\text{M}$ CLO у BR пуферу на $\text{pH}=2$ при различитим фреквенцијама

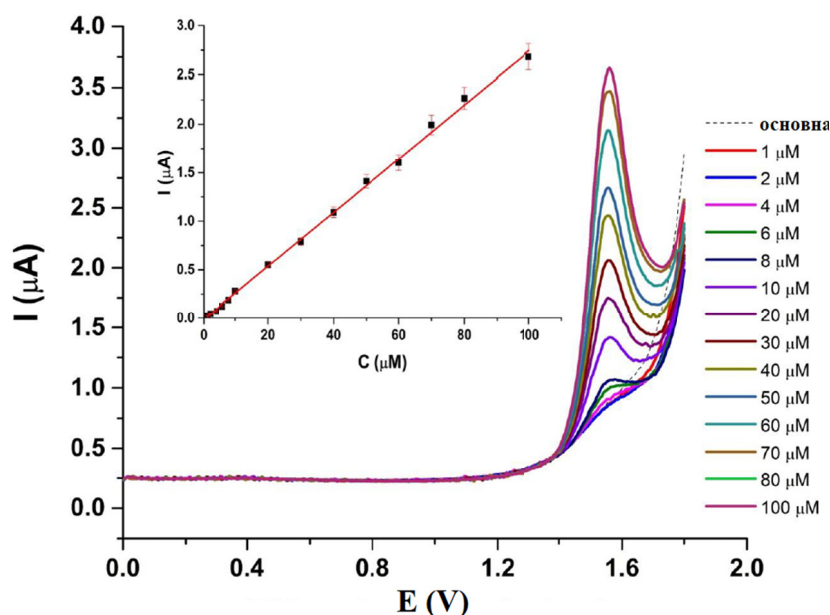


Слика 67. SWV волтамограм $100 \mu\text{M}$ CLO у BR пуферу на $\text{pH}=2$ при различитим амплитудама

SWV волтаметријам под оптималним условима снимљени су волтамограми растућих концентрација CLO, приказани на слици 68. заједно са одговарајућом калибрационом кривом. Јасно је да са порастом количине CLO у раствору такође расте и интензитет струјног пика и то линеарно у опсегу концентарције од 1-100 μM . Ову зависност описује следећа једнакост:

$$I (\mu\text{A}) = 0,02762 c (\mu\text{M}) - 0,01577 \quad (19)$$

Израчуната је и граница детекције који износи 0,21 μM , као и граница квантификације чија је вредност 0,72 μM .

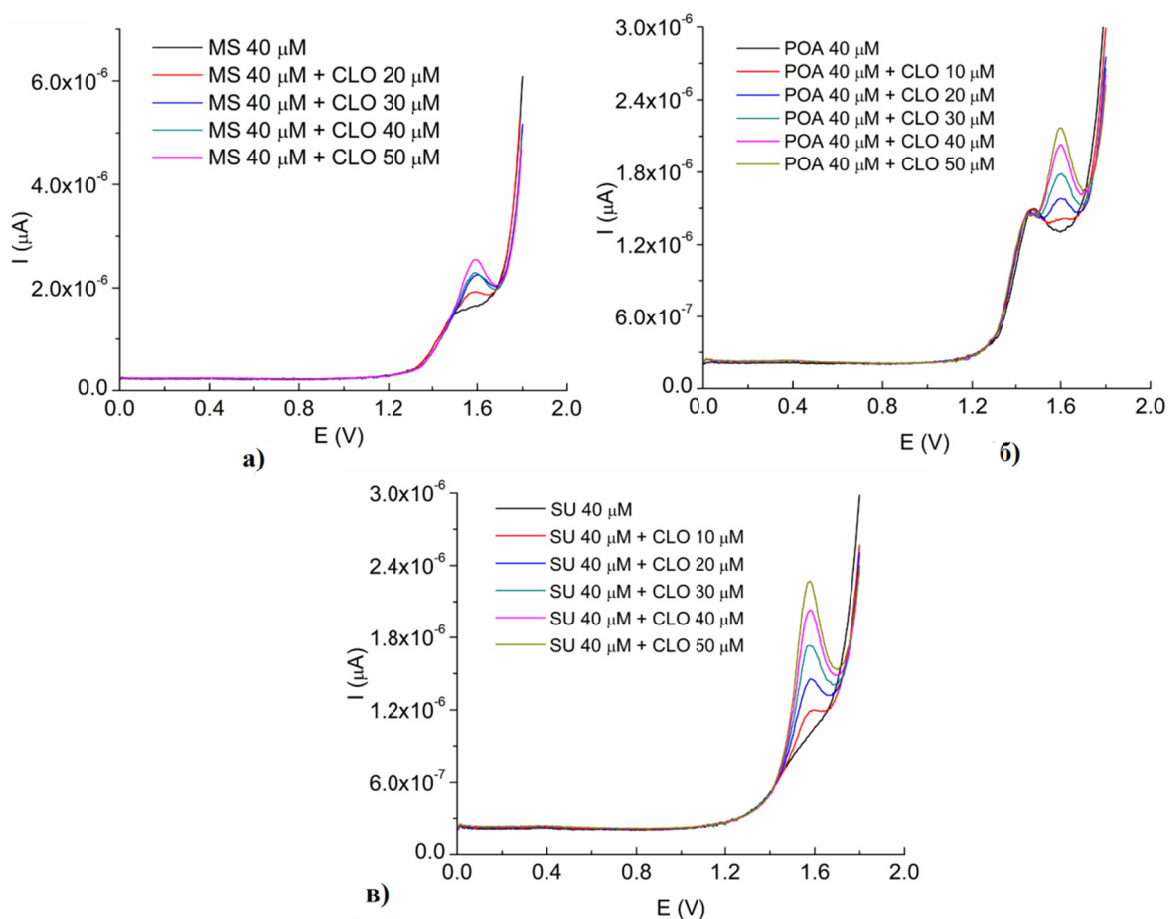


Слика 68. SWV волтамограм различитих концентрација CLO на BDDE при pH вредности 2, (амплитуде 40 mV, фреквенцији 20 Hz); убачен график представља одговарајућу калибрациону криву

4.3.3 Студија селективности

Селективност методе према циљаном аналиту испитана је у односу на јоне који су иначе присутни у води, као и на електрохемијски активне, често коришћене пестициде суклотрион, мезотрион и петоксамид. Најчешће присутни јони у води, додати и у петсто пута већој количини, не ометају електрохемијски сигнал CLO.

Међутим, ситуација са пестицидима је нешто другачија (слика 69). Наиме, након додатка 40 μM мезотриона дешава се смањење интензитета струјног пика, што има за последицу скраћење калибрационе криве чија би прва тачка уместо на 1 μM била на 5 μM . Разлог је оксидација и самог мезотриона под датим условима. Слично понашање уочено је и у присуству петоксамида. С друге стране, сулкотрион додат у истој количини као предходна два не изазива значајне промене струјног пика CLO-а, тј. не омета његово одређивање.



Слика 69. Електрохемијско одређивање CLO на BDDE при $\text{pH}=2$ у присуству а) мезотриона; б) петоксамида; в) сулкотриона;

4.3.4 Примена методе на реалном узорку

Применљивост методе на реалним узорцима испитана је на речним водама узоркованим из Дунава и Саве, а резултати приказани у табели 14. Количине које су додате узорцима веома су блиске нађеним што значи да метода јесте погодна за

иситивање кломазона у реалним узорцима речних вода чији матрикс занемарљиво утиче на резултат.

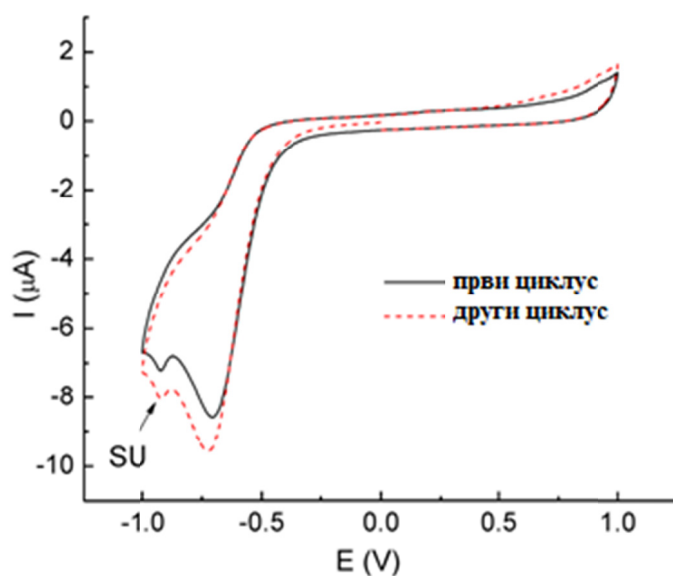
Табела 14. Одређивање CLO у речним водама пре, и након додатка познате количине стандардног раствора.

| Узорак | Нађено (μM) | Додато (μM) | Нађено (μM) | Поновљ-ивост (%) | Додато (μM) | Нађено (μM) | Поновљ-ивост (%) |
|--------|-------------|-------------|-------------|------------------|-------------|-------------|------------------|
| Дунав | 0,00 | 2,00 | 2,11 | 106 | 5,00 | 7,35 | 103 |
| Сава | 0.00 | 2.00 | 2.04 | 102 | 5,00 | 7,19 | 102 |

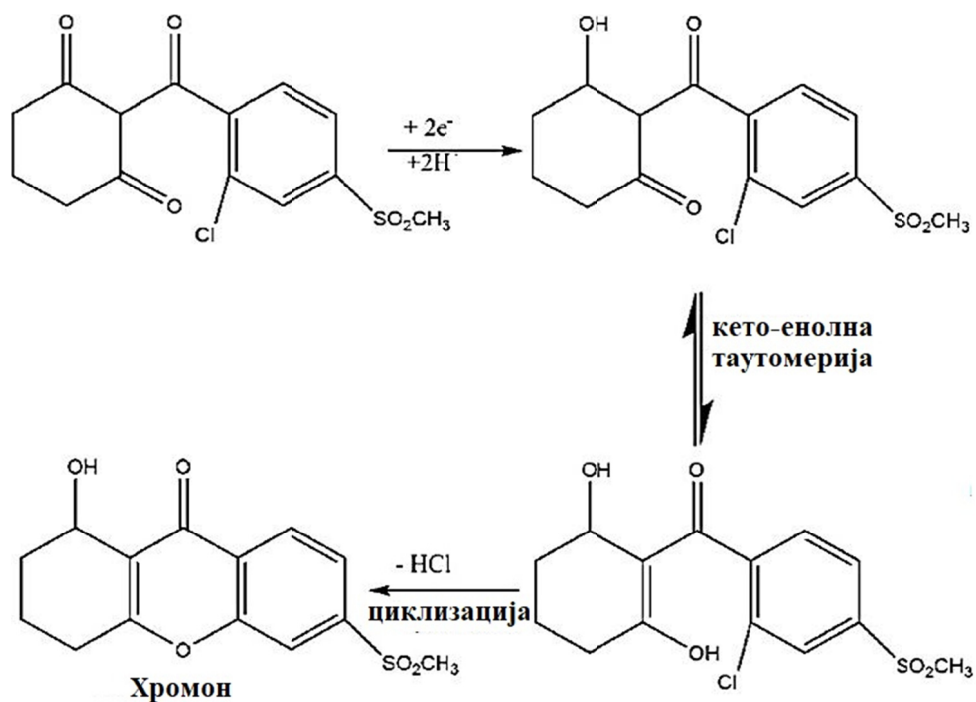
4.4 Електрохемијска анализа сулкотриона

Сулкотрион (SU), хербицид из групе трикетона је релативно нов у производњи кукуруза. Његова киселост (pK_a је око 3) одлучујући је фактор за понашање у животној средини али и методологију његове квантификације. Пријављено је његово одређивање комбинацијама LC-MS (**156**), течном хроматографијом са ултра перформансама (*ultra-performance liquid chromatography, UPLC*) са MS (**157**), GC-MS (**158,159**). Претраживањем литературе нађен је податак и о електрохемијском испитивању сулкотриона и то на GC и BR пуферу ($pH=3$) као помоћном електролиту и при том постигнута граница детекције од $0,05 \mu M$ (**160**). CV волтамограм на електроди од стакластог угљеника приказан је на слици 70.

Када упоредимо базну линију (снимљен само електролит без пестицида) са волтамограмом добијеним снимањем пестицида додатог у раствор, примећујемо да се појављује пик у области потенцијала између $-0,8 V$ и $-0,9 V$. Ово се тумачи процесом редукције карбонилне групе из циклохексанског прстена и формирања 1-хидрокси-3-хексанона. Кето облик постоји у свом таутомерном енолном облику, на коме се одласком хлороводоника завршава процес циклизације у хромон што је приказано на слици 71.

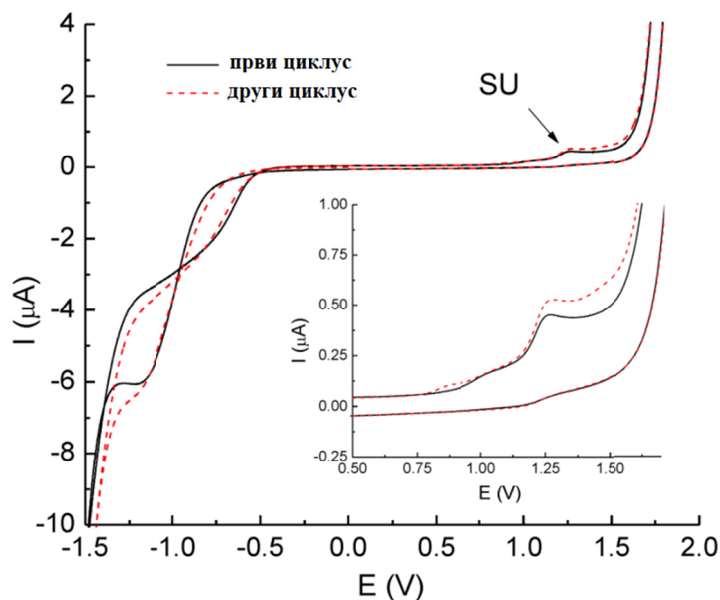


Слика 70. Циклични волтамограм сулкотриона концентрације $100 \mu\text{M}$ на електроди од стакластог угљеника ($\text{pH} = 3$, брзина промене потенцијала је 50 mV/s).



Слика 71. Шема механизма редукције сулкотриона на електроди од стакластог угљеника (160)

Узевши у обзир напредније перформансе BDDE као електродног материјала испитано је електрохемијско понашање сулкотринона и на њој са циљем да се побољшају резултати, а метода унапреди и при том је добијен волтамограм приказан на слици 72. На Н-терминисаној површини BDDE није могуће уочити пик који се могао видети на стаклом угљенику, али се зато у даљој анодној области у киселој средини, у BR пуферу на $\text{pH} = 3$, уочава оксидациони пик на 1,25 V. Порекло овог пика је највероватније оксидација хидроксилне групе у положају 1 у кето групу, јер се снимање започиње у катодној области. Пред-пик око 1,0 V може да одговара губљењу протона и преласку из енолног у кето облик. Како су резултати добијени снимањем на GC-у највероватније бољи од ових на BDDE-у, даље истраживање није имало сврху.



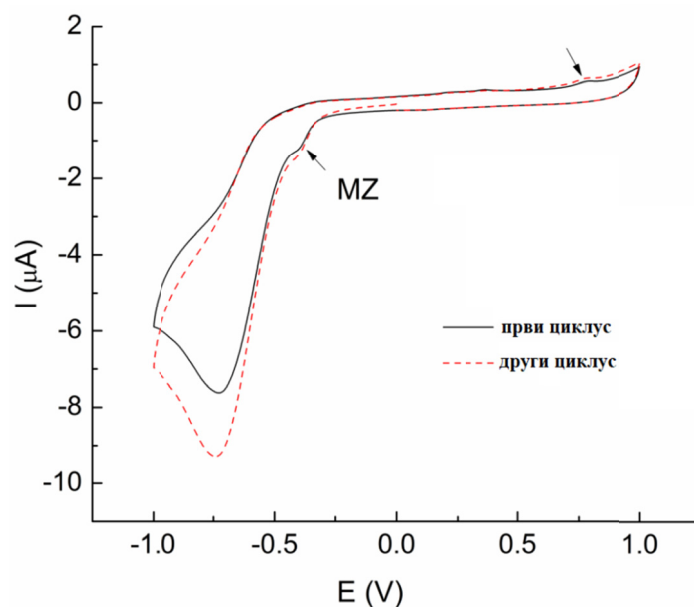
Слика 72. Циклични волтамограм SU концентрације $100 \mu\text{M}$ на BDDE ($\text{pH} = 3$, брзина промене потенцијала је 50 mV/s). Уметнути волтамограм представља оксидациони пик SU у ужем електрохемијском прозору.

4.5 Електрохемијска анализа мезотриона

Хербицид мезотрион (MZ) и његови метаболити могу се одређивати у житарицама, води и земљи течном хроматографијом са флуоресцентном детекцијом (161). Заједно са атразином може се одредити ултра-HPLC-ом са UV детекцијом или комбинованом LC-DAD техником (162). У седиментним и биљним остацима као и у термалним водама по предлогу Irene Baranowska и њеног тима може се одредити

HPLC-ом са реверзном фазом (RP-HPLC) са UV детекцијом (**163**). Међу предложеним методама налазе се и електрохемијске и то волтаметријска уз употребу сребро/амалгамске електроде (**164**), капајуће живине електроде (**165**), GC електроде модификоване органском глином (**166**) или угљеничним црним (**167**).

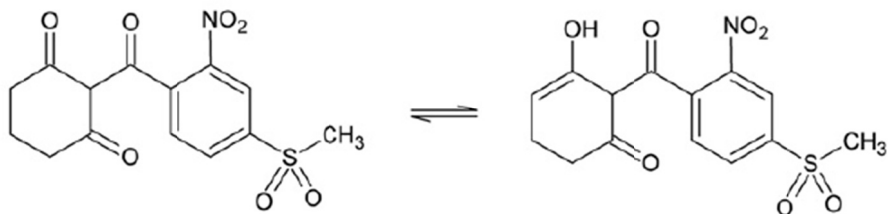
На цикличном волтамограму мезотриона на GC електроди (слика 73.) уочава се присуство једног пика око $-0,35$ V, али се једва може уочити и оксидациони пик око $0,8$ V.



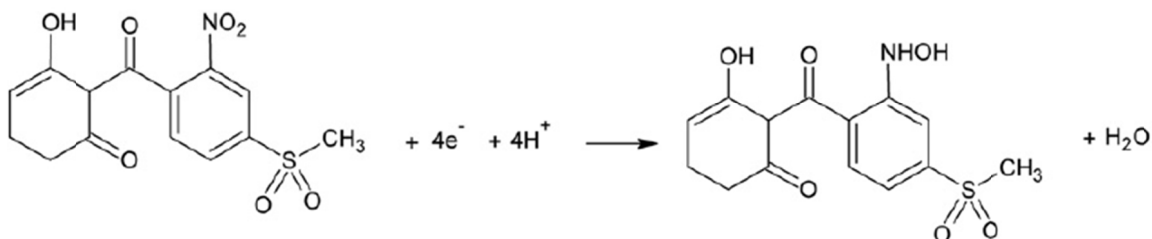
Слика 73. Циклични волтамограм мезотриона концентрације $100 \mu\text{M}$ на електроди од стакластог угљеника ($\text{pH} = 3$, брзина промене потенцијала је 50 mV/s).

Порекло ових пикова вероватно представља редукцију прве карбонилне групе у молекулу мезотриона, а повратно се уочава оксидација ове хидроксилне у кето-групу. Механизам по *Batista Deroco* објашњава процес у два корака и то хемијски и електрохемијски приказаних на слици 74.

Први корак - хемијска промена: кето-енолна таутомерија



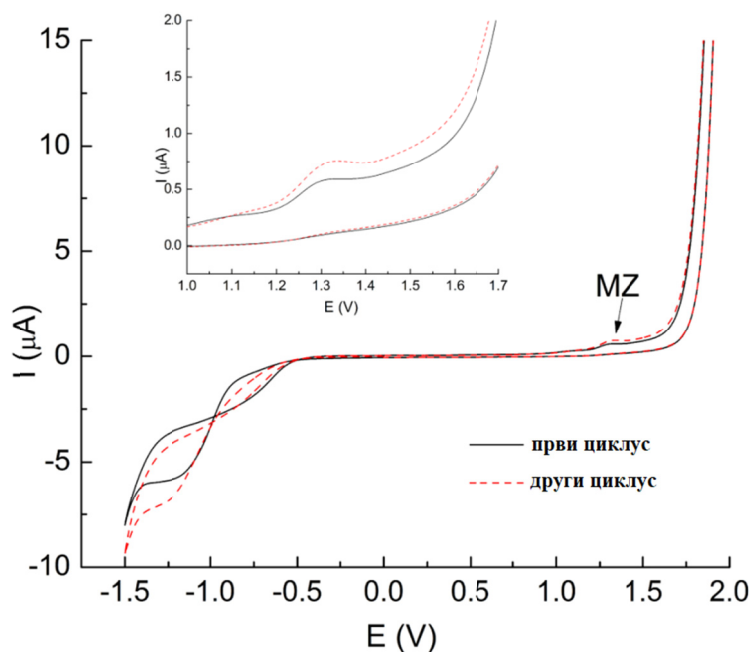
Други корак - електрохемијска промена: трансфер четири електрона



Слика 74. Предложени механизам редукције мезотриона на електроди од стакластог угљеника модификованог угљенично црним, у присуству сурфактанта (167)

Као и код сулкотриона, где је електрохемијска активност већ била позната, и овде је постављен циљ да се унапреди електрохемијска детекција захваљујући предностима које издвајају BDDE од осталих електрода. Снимљен је CV мезотриона концентрације 100 μ M на у BR пуферу на pH = 3 и добијен волтамограм приказан на слици 75. Електрохемијска активност на површини BDDE своди се на један пик у анодној области око 1,3 V. Овај пик највероватније потиче, као и код сулкотриона од оксидације хидроксилне групе у положају 1 у карбонилну групу. Како није претпостављено да би знатно било постигнуто унапређење методе у односу на оне већ приказана одређивања овог пестицида у литератури, даље истраживање није није предузето.

И пре него у наставку буде представљено још једно успешно и по први пут пријављено електрохемијско понашање и одређивање пестицида азаметифоса, неопходно је нагласити да је међу овим успешним одређивањима било и потпуно неуспешних покушаја који, за разлику од свих до сада представљених нису показали никакву електрохемијску активност на GC нити на BDDE. Ти пестициди су флуксапироксад, метсулфурон-метил, метазахлор, тербутилазин, и јасно је да електрохемијске методе не могу понудити као алтернатива за њихово одређивање.



Слика 75. Циклични волтамограм мезотриона концентрације $100 \mu\text{M}$ на BDDE ($\text{pH} = 3$, брзина промене потенцијала је 50 mV/s); Уметнути волтамограм представља оксидациони пик MZ у ужем електрохемијском прозору.

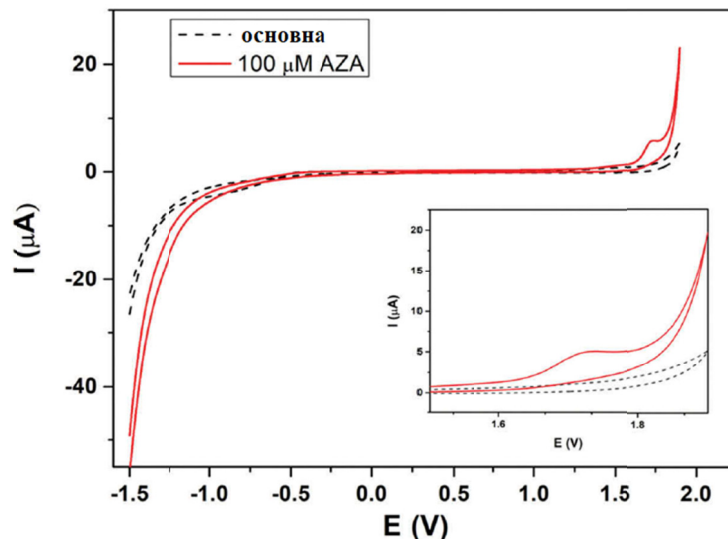
4.6 Електрохемијско понашање азаметифоса

Burridge са сарадницима је испитивао штетност производа Салмосана који је у основи азаметифос (AZA) на јастога свих старосних доба одређујући при том количине пестицида HPLC-ом у комбинацији са UV/Vis и DAD детекцијом (168). Присуство AZA у ткиву лососа одређивано је LC техником са флуоресцентном детекцијом (169). У рибама и шкољкама, азаметифос је одређиван LC-MS комбинованом техником (170). 229 пестицида међу којима и азаметифос одређивано је комбинованим техникама GC-MS и LC-MS (171). Међу пријављеним радовима тј. методама анализе азаметифоса нема радова из области електрохемије нити података о његовом електрохемијском понашању.

4.6.1 Електрохемијско понашање азаметифоса на бором-допованој дијамантској електроди и утицај pH

И овом случају, испитивање је започето снимањем цикличног волтамограма на електроди од стакластог угљеника при pH 1, 3 и 6. Није запажена никава електрохемијска активност овог пестицида при датим условима. Електрохемијско

понашање азаметифоса на бором допованој дијамантској електроди, у веома киселој средини ($\text{pH}=0$) коју обезбеђује присуство 1M азотне киселине, испитано је снимањем CV волтамограма и резултат приказан на слици 76. Очигледан је добро дефинисан оксидациони пик у далекој анодној области на $+1,7\text{ V}$. Оксидација AZA на BDDE површини је неповратан процес што се закључује на основу недостатка повратног катодног пика.



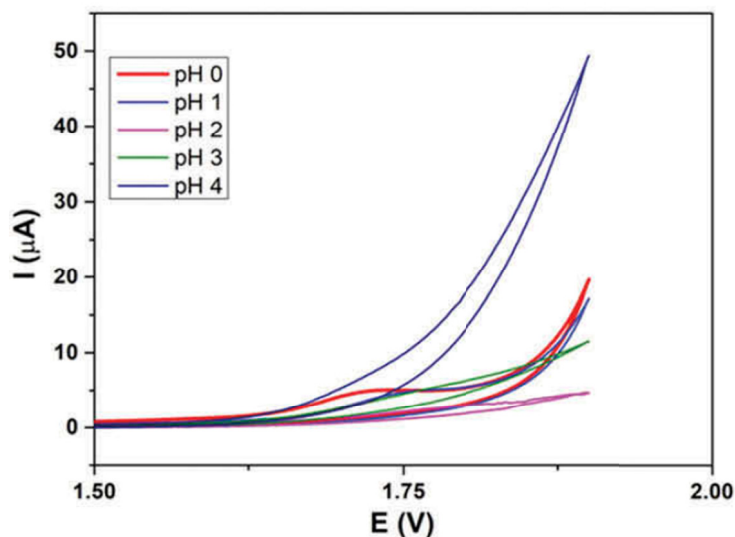
Слика 76. CV волтамограм $100\ \mu\text{M}$ AZA на BDDE у 1M HNO_3 као помоћном електролиту, $\text{pH}=0$. Брзина промене потенцијала је 100 mV/s . Уметнути волтамограм представља оксидациони пик AZA у ужем електрохемијском прозору.

На основу података из литературе (172) један од могућих механизма реакције оксидације на електроди је димеризација, а друго, много вероватније за структуру овог типа, је оксидација тио групе. Како нема пуно информација о структурно сличним једињењима, накнадно треба да буду извршене додатне анализе на основу којих се могу извести прецизни закључци на ову тему.

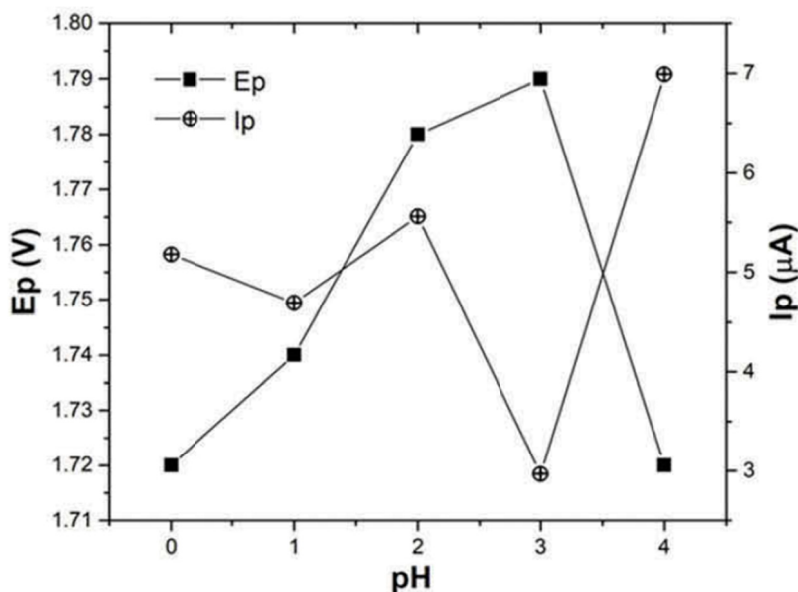
Утицај pH вредности помоћног електролита на електрохемијски одговор AZA испитан је снимањем CV у $100\ \mu\text{M}$ раствору AZA, pH вредност је варирана од 0 до 12 и волтамограми су приказани на слици 77. За pH вредност 0 и 1, помоћни електролит био је азотна киселина, док је за вредности од 2 до 12 коришћен BR пуфер. Резултати показују да се у електролиту при pH вредности 4 и више оксидациони пик који производи AZA практично губи па ти резултати нису ни приказани на слици, односно

pH изнад 4 није погодна средина за одређивање азаметифоса. И очигледних разлога са слике 77, као оптимална одабрана је јако кисела средина и pH вредност 0.

На слици 78. дата је зависност потенцијала и струје истовремено од pH вредности. Померање пика потенцијала зависно од pH је занемарљиво, што искључује учешће протона у електрхемијској промени AZA на електродној површини.



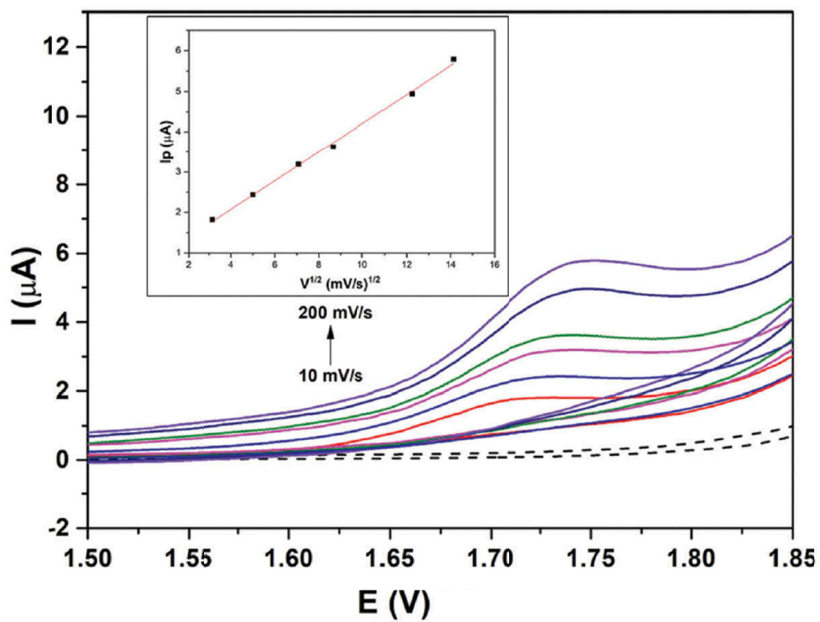
Слика 77. CV волтамограм $100 \mu\text{M}$ AZA на BDDE при различитим pH вредностима помоћног електролита



Слика 78. Утицај pH вредности на вредност потенцијала (E) и струје (I)

4.6.2 Ефекат брзине промене потенцијала и испитивање природе процеса на површини електроде

У наставку су приказани резултати испитивања утицаја брзине промене потенцијала на висину струјног пика. Брзина промене потенцијала варирана је у опсегу од 10 до 200 mV, а волтамограми су приказан на слици 79.



Слика 79. Циклични волтамограми 100 μM AZA на BDDE у 1M HNO_3 при различитим брзинама промене потенцијала од 10 до 200 mV/s. Уметнути график представља зависност интензитета струјног пика I од квадратног корена брзине промене потенцијала $v^{1/2}$.

Свако мерење вршено је у три понављања. Стандардна девијација струјног одговора у зависности од брзине промене потенцијала била је испод 2,4 %. Анодни пик, очекивано није праћен катодним ни при којим брзинама промене потенцијала. Зависност интензитета струјног пика са квадратним кореном брзине скенирања је линеарна што указује да је процес на електроди контролисан дифузијом, а математички облик зависности дат је следећом једначином:

$$I (\mu\text{A}) = 0,3565 v^{1/2} (\text{mV/s})^{1/2} + 0,6450; R = 0,9988 \quad (20)$$

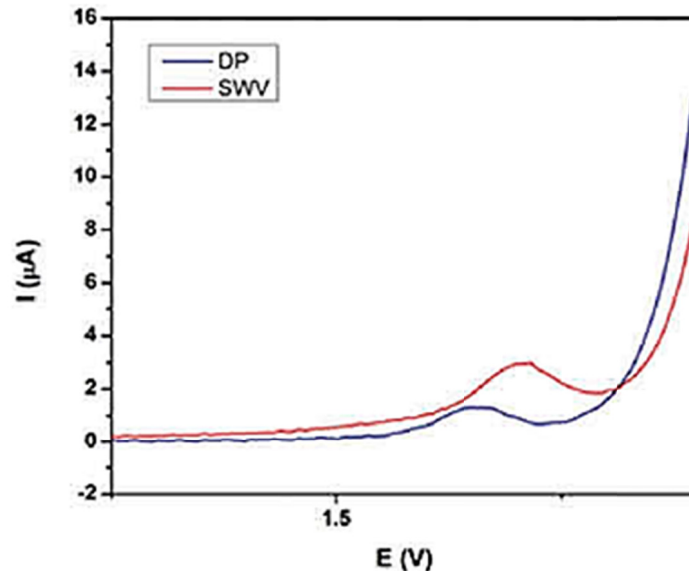
Зависност интензитета струјног пика и брзина промене потенцијала изражених у логаритамском облику је линеарна, а може се представити једнакошћу:

$$\log I_p = 0,4226 \log V - 0,1997 \quad (21)$$

Нагиб од 0,4226 што је врло бизу теоријском 0,5, што значи да је процес оксидације AZA на електроди контролисан дифузијом.

4.6.3 Одабир волтаметријске аналитичке технике и оптимизација параметара

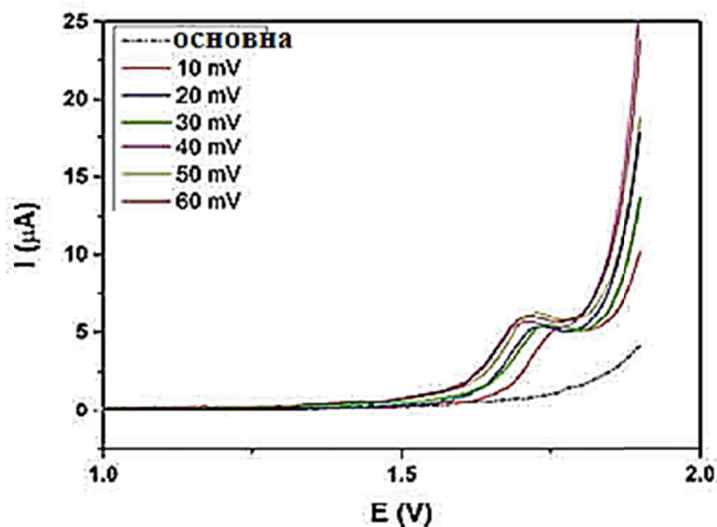
Као и до сада, интензитет струјног пика добијен DPV или SWV пресудан је да се једна од ових метода прогласи осетљивијом за дати аналит и одабере као одговарајућа, затим изврши оптимизација пареметара, конструише калибрациона крива и на крају сама метода примени на реалном узорку. Зашто је предност дата SWV-у јасно је из слике 80. Примењени параметри при DPV снимањима су били: амплитуда од 50 mV и време промене пулса од 10 ms; при снимањима SWV техником, примењена амплитуда је била 50 mV, а фреквенција 15 Hz.



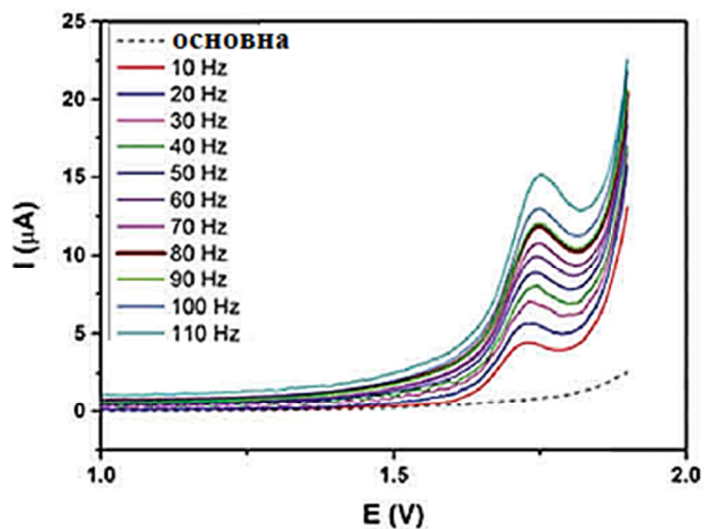
Слика 80. DPV и SWV волтамограми 100 μM AZA на BDDE у 1M HNO_3

Оптимизација SWV параметара вршена је на исти начин као и до сада, варијацијом одређеног параметра док други имају константну вредност, а онда се одабере најужи и највиши пик. Амплитуда је варијирала од 10 до 60 mV (слика 81) док је фреквенција имала константну вредност 15 Hz. На основу резултата као оптимална,

одабрана је вредност од 30 mV. Други кључан параметар – фреквенција варирао је од 10 до 110 Hz (слика 82), амплитуда је имала добијену оптималну вредност од 30 mV. Као оптималана, одабрана је фреквенција од 80 Hz, и која је примењена у свим наредним мерењима. Степен повећања потенцијала у свим случајевима је био константан и износио је 10 mV.



Слика 81. SW волтамограми 100 μM AZA у 1M HNO_3 на $\text{pH}=0$ при различитим амплитудама пулса

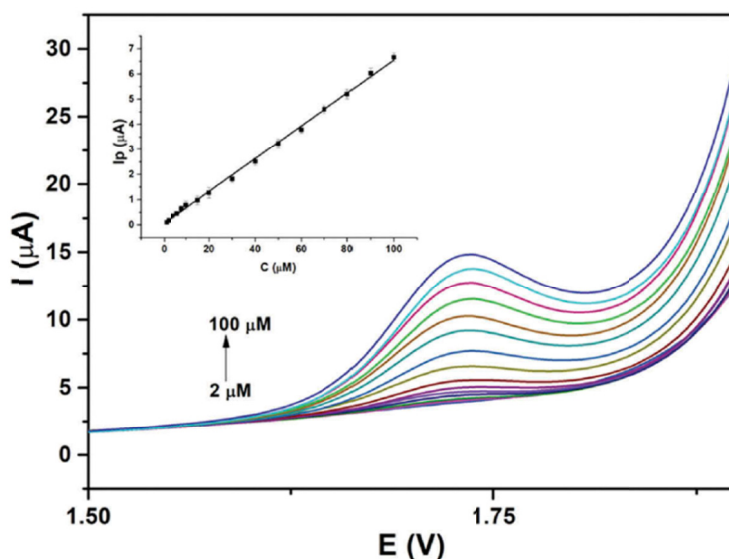


Слика 82. SWV волтамограми 100 μM AZA у 1M HNO_3 на $\text{pH}=0$ при различитим фреквенцијама пулса

Снимањем SWV волтамограма различитих концентрација AZA конструисана је калибрациона крива, која је заједно са волтамограмима приказана на слици 83. Са порастом количине анализата, расте и интензитет струјног пика. Област линеарне зависности је од 2 до 100 μM , а та регресиона права се математички може представити једначином:

$$(\mu\text{A}) = 0,0640 (\pm 0,0012) \times C (\mu\text{M}) + 0,0536 (\pm 0,0094); R = 0,9951 \quad (22)$$

Израчуната граница детекције је 0,45 μM , а граница квантификације 1,47 μM .

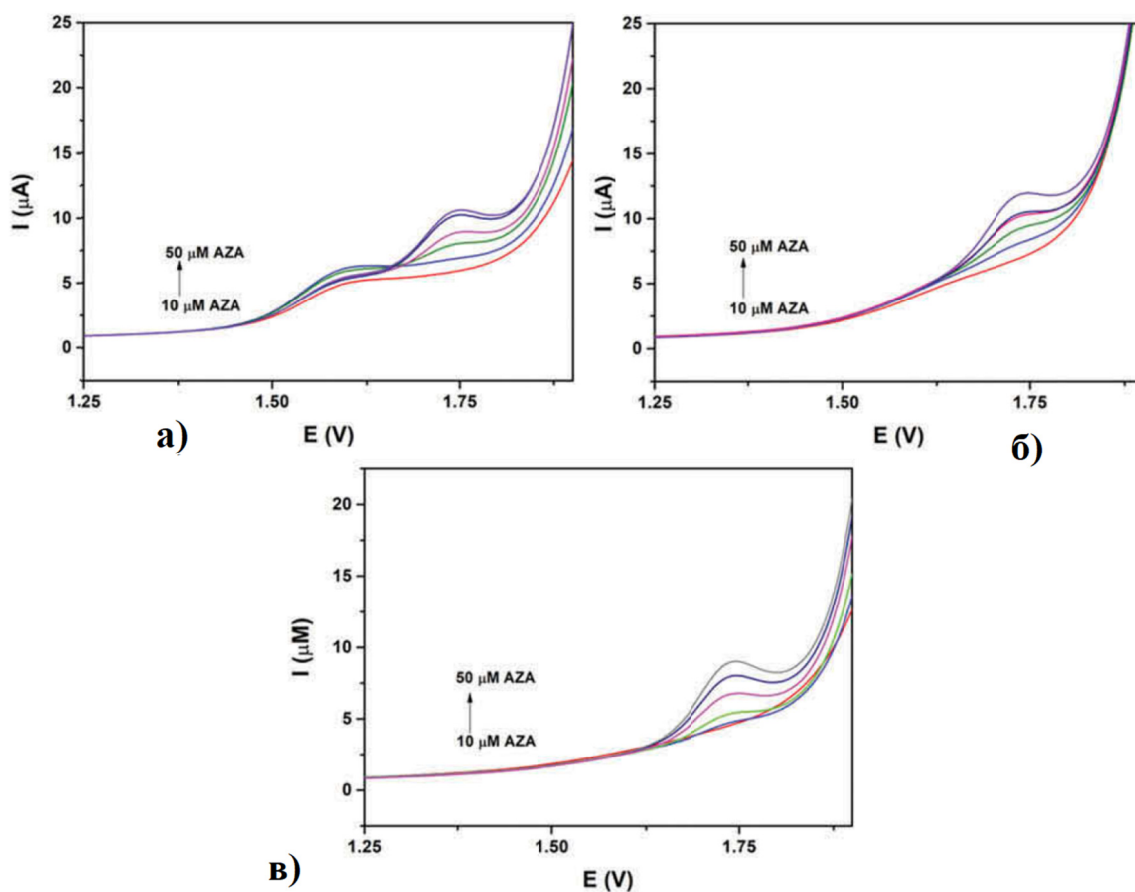


Слика 83. SWV волтамограм различитих концентрација AZA под оптималним условима при $pH=0$ на BDDE; уметнута је одговарајућа калибрациона крива.

4.6.4 Студија селективности

Селективност методе према циљаном анализату AZA испитана је SWV мерењима под раније добијеним оптималним условима. Јонске врсте иначе присутне у води (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) додате су у четиресто пута већој количини у односу на количину анализата и при том нису утицали на облик и интензитет пика у мери већој од 5%, што значи да је метода селективна у односу на наведене јоне. Као и до сада, извршена је студија селективности и у односу на неке пестициде, често примењиване у Европи, и то: кломазон, мезотрион и сулкотрион. Добијени волтамограми су приказани на слици 84. Кломазон показује оксидациони пик на +1,55

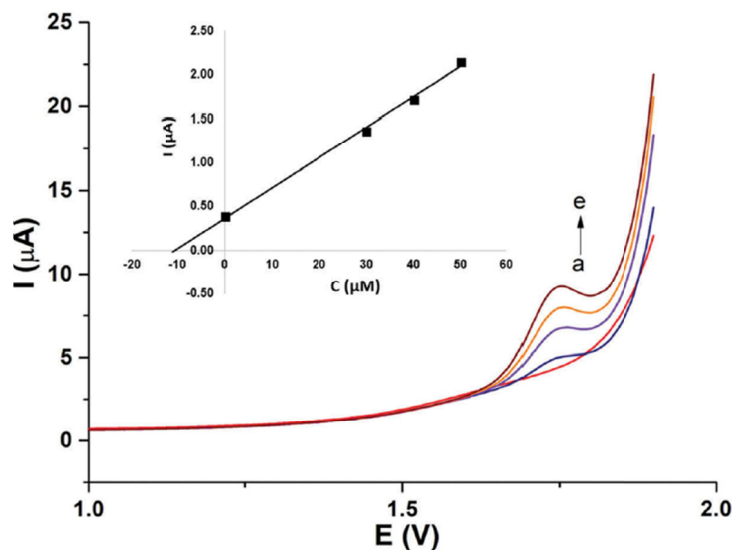
V, док је оксидациони пик циљаног анализата на +1,70 V. Присуство кломазона у значајној мери омета одређивање AZA, у случају да је присутан у количинама већим од њега. Ако је присутан у истим количинама или је количина AZA већа, одређивање може проћи неометано. Мезотрион не даје оксидациони пик на потенцијалима на којима је пик AZA, али ипак омета одређивање. Наиме, интензитет AZA пика је 25 % већи када је мезотрион присутан у раствору, али је ипак могуће конструисати калибрациону криву додавањем мезотриона у стандардним растворима и одређивањем циљаног анализата методом стандардног додатка. Трећи испитивани, потенцијално интерферирајући пестицид, сулкотрион, додат у количини од 40 μM проузрокује промену сигнала за $\pm 5\%$ што се сматра занемарљивим.



Слика 84. Утицај пестицида на SWV сигнал добијен одређивањем 10 до 50 μM AZA под утврђеним експерименталним условима: а) кломазон; б) мезотрион; в) сулкотрион.

4.6.5 Примена методе на реалном узорку

Реални узорак у ком се додаје циљани аналит да би се потврдила применљивост методе и у пракси је речна вода узоркована из Дунава, али на три различите локације, па у складу са тим постоје узорак 1, 2 и 3. Анализом је утврђено да у њима AZA није присутан. Онда је додато 10 μM AZA и извршена SWV мерења у три понављања под оптимизованим условим методом стандардног додатка са циљем да се елиминише евентуални утицај матрикса, и резултат је приказан на слици 85.



Слика 85. SWV волтамограми чисте речне воде и након додатка 10, 30, 40 и 50 μM стандардног раствора AZA у HNO_3 при $\text{pH}=0$, на BDDE. Методом стандардног додатка добијен је график који је уметнут на овој слици.

Поређење између додате и нађене количине пестицида, као и израчуната поновљивост, дати су у табели 15. Испитана је евентуална деградација аналита у том окружењу и то тако што је анализа поновљена трећег и петог дана након додавања стандарда у узорак. Релативно стандардно одступање мерења првог и трећег дана било је 1,4 %, а првог и петог 2,1 %.

Табела 15. Одређивање AZA у речним водама након додатка познате количине стандардног раствора.

| Узорци воде са Дунава | Додато (μM) | Нађено (μM) | Поновљивост (%) |
|-----------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------|
| Узорак 1 | 10,0 | $10,8 \pm 0,2$ | 108,2 |
| Узорак 2 | 10,0 | $9,6 \pm 0,3$ | 95,8 |
| Узорак 3 | 10,0 | $10,4 \pm 0,2$ | 103,6 |

5. Закључак

На основу свега до сада изреченог може се закључити следеће:

- Пестициди **бентазон**, **петоксамид**, **кломазон** и **азаметифос** показују електрохемијску активност на бором-допованој дијамантској електроди и могу се одређивати електрохемијским методама анализе са предностима у односу на уобичајене хроматографске технике у погледу брзине, једноставности, економичности;

- Пестициди **сулкотрион** и **мезотрион** такође су електрохемијски активни на поменутој електроди, али су већ пријављени бољи резултати на електроди од стакластог угљеника, па се њихово истраживање завршило овом констатацијом; коришћени су у студији селективности осталих пестицида

- Такође је испитано и електрохемијско понашање пестицида **флуксапироксада**, **метсулфурун-метила**, **метазахлора**, **тербутилазина** и утврђено је да нису електрохемијски активни у опсегу потенцијала од -2 до +2 V;

- Електрохемијска активност **бентазона** у оптималном BR пуферу рН вредности 4 манифестује се једним добро дефинисаним иреверзибилним оксидационим пиком између 1 и 1,2 V;

- За квантификацију, од пулсних метода погоднија је DPV и након оптимизације услова утврђен је опсег линеарне зависности концентрације и интензитета струјног пика од 2 до 100 μM , док постигнута граница детекције износи 0,5 μM ;

- Потврђена је селективност методе за одређивање бентазона у односу на вишеструко већу количину јона иначе присутних у води, као и селективност у односу на електрохемијски активне често примењиване пестициде сулкотрион и мезотрион ако су ова два присутни у истој или мањој количини што је реално очекивати с обзиром на то да је њихова препоручена количина по хектару земљишта знатно мања од количине бентазона;

- Применљивост електрохемијске методе за одређивање бентазона потврђена је и на реалним узорцима – речној води;

- Електрохемијско одређивање бентазона додатно је унапређено додавањем Fe_2O_3 наночестица у раствор са аналитом при чему је постигнута граница детекције од

0,09 μM . Прављење ових наночестица релативно је једноставно и такође описано у овој тези;

- По први пут испитана је, потврђена и описана електрохемијска активност **петоксамида**. На бором-допованој дијамантској електроди у BR пуферу рН вредности 4 даје јасно дефинисан иреверзибилни оксидациони пик на око 1,45 V;

- За квантификацију, од пулсних метода као погоднија показала се SWV и након оптимизације услова утврђен је опсег линеарне зависности концентрације и интензитета струјног пика од 3 до 100 μM , док постигнута граница детекције износи 1,37 μM ;

- Потврђена је селективност методе на петоксамид у односу на вишеструко већу количину јона иначе присутних у води. Ако је присутан кломазон, петоксамид се може несметано одређивати само ако су у односу 1:1 или је количина петоксамида већа. Одређивање у присуству мезотриона и сулкотриона није могуће, електрохемијски су активни и значајно ометају сигнал, док присуство терцбутилазина ни мало не утиче на сигнал;

- Применљивост електрохемијске методе за одређивање петоксамида потврђена је и на реалним узорцима – речној води са комерцијално доступним производом Successor T SE који садржи 30% петоксамида и ТВ тербутилазина. Поновљивост за SWV одређивање износила је од 92,0 до 104,6 %, а усаглашеност са упоредном HPLC методом износила је од 97,1 до 98,3 % за све испитиване узорке;

- Дати су први подаци о електрохемијском понашању **кломазона**. На бором-допованој дијамантској електроди у BR пуферу на рН вредности 2 даје јасно дефинисан иреверзибилан пик у анодној области на 1,6 V;

- За квантификацију, од пулсних метода као погоднија показала се SWV и након оптимизације услова утврђен је опсег линеарне зависности концентрације и интензитета струјног пика од 1 до 100 μM , док постигнута граница детекције износила 0,21 μM ;

- Потврђена је селективност методе за одређивање кломазона у односу на вишеструко већу количину јона иначе присутних у води. Од пестицида утврђено је да присуство мезотриона и петоксамида омета анализу кломазона, за разлику од сулкотриона који нема значајног утицаја на сигнал;

- Предложена Електрохемијска метода је верификована у узорцима речне воде;

- Оксидациони пик у далекој анодној области на +1,7 V на бором-допованој дијамантској електроди у BR пуферу рН вредности 4 доказ је електрохемијске активности **азаметифоса**. Уједно, ово су први подаци о његовој електрохемијској активности;

- Бољу осетљивост показала је SWV, област линеарне зависности је од 2 до 100 μM а постигнута је граница детекције 0,45 μM ;

- Као и за предходне пестициде, присуство вишеструке количине јона иначе присутних у води није препрека за детекцију и квантификацију азаметифоса, али пестициди у извесној мери јесу. Присуство кломазона значајно омета сигнал ако га има у количинама већим од циљаног анализата. Мезотрион мења сигнал за више од 25 % што се сматра значајним ометањем, али се то може превазићи конструкцијом калибрационе криве методом стандардног додатка. Присуство сулкотриона не омета одређивање азаматифоса.

- Применљивост електрохемијске методе за одређивање петоксамида потврђена је одређивањем овог пестицида у „спајкованим“ узорцима речне воде;

Постављени су и неки циљеви и задаци којима треба тежити убудуће. С обзиром на то да је количина пестицида у узорцима веома мала електрохемијска детекција и квантификација обично захтева преконцентрацију узорка. Наш циљ је да овај проблем буде превазиђен модификацијом примењене електроде како би се вишеструко повећала осетљивост. Побољшање осетљивости методе на бентазон након додатка Fe_2O_3 честица у раствор, поставило је задатак да се дубље испита природа интеракције и евентуално управо овим честицама изврши модификација електроде, што је до сада резултирало неуспешним покушајима. Генерално, велике наде улажу се у примену наночестица као модификатора, посебно оних од угљеничних матријала. У плану је испитивање електрохемијске активности других пестицида за које на основу структуре закључимо да има услова да буду електрохемијски активни.

6. Литература

1. Health topics. <https://www.who.int/topics/pesticides/en/>.
2. Nations, F. a. A. O. o. t. U. *International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides*; Rome, 2002.
3. Nations, U. *World Population Prospects*; Department of Economic and Social Affairs: New York, 2015.
4. Matthews, G. 1. Pesticides and agricultural development. In *Pesticides: Health, Safety and the Environment*; John Wiley & Sons: New Jersey, 2015.
5. Commission, E. EU Pesticides database. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.selection&language=EN> (accessed March 27, 2019).
6. Службени гласник РС, 4. *Средства за заштиту биља на основу издатих решења о рефистрацији средстава за заштиту биља*; Службени гласник: Београд, 2017.
7. Yadav, I. C.; Devi, N. L. Pesticides Classification and Its Impact on Human and Environment. In *ENVIRONMENTAL SCIENCE AND ENGINEERING*; Studium Press LLC, 2017.
8. Zacharia, J. T. Identity, physical and chemical properties of pesticides. In *Pesticides in the Modern World*; IntechOpen: London, 2011.
9. Đurović, A. D. *Razvoj metoda za hronopotenciometrijsko određivanje odabranih pesticida u vodi*; Novi Sad, 2018.
10. Damalas, C. A. Understanding benefits and risks of pesticide use. **2009**, Vol. 4 (10).
11. Stajkovic, J.; Amidžić, B.; Biočanin, J. Pesticidi i izvori zagađenja u životnoj sredini. Kruševac, 2009.
12. Matthews, G. 8. The future of pesticides. In *Pesticides: Health, Safety and the Environment*; John Wiley & Sons: New Jersey, 2015.
13. Integrated pest management. https://en.wikipedia.org/wiki/Integrated_pest_management (accessed April 13, 2019).
14. PPDB: Pesticide Properties DataBase. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/71.htm> (accessed April 18, 2019).
15. Fan, A. M. *Public health goal for bentazon in drinking water*; Pesticide and environmental toxicology section: California, 1999.
16. PPDB: Pesticide Properties DataBase. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/1011.htm> (accessed April 18, 2019).
17. Arena, M. e. a. Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance pethoxamid. **2017**, 15 (9).
18. Hvězdová, M.; Kosubová, P.; Košíková, M.; Scherr, K. E.; Šimek, Z.; Brodský, L.; Šudoma, M.; Škulcová, L.; Sáňka, M.; Svobodová, M.; Krkošková, L.; Vašíčková, J.; Neuwirthová, N.; Bielská, L.; Hofman, J. Currently and recently used pesticides in

- Central European arable soils. **2017**, *1*, 361-370.
19. *Monograp - Pethoxamid*; Federal Office of Consumer Protection and Food Safety, Germany, 2002.
 20. PPDB: Pesticide Properties DataBase.
<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/168.htm> (accessed April 18, 2019).
 21. Umiljendić, J. S. *Osetljivost paradajza, paprike i krastavca na rezidualno delovanje klomazona i imazomoksa*; Univerzitet u Beogradu - Poljoprivredni fakultet: Beograd, 2014.
 22. PPDB: Pesticide Properties DataBase.
<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/600.htm> (accessed April 22, 2019).
 23. PPDB: Pesticide Properties DataBase.
<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/442.htm> (accessed April 22, 2019).
 24. Mitchell, G.; Bartlett, D. W.; Frasher, T. E.; Hawkes, T. R.; Holt, D. C.; Townson, J. K.; Wichert, R. A. Mesotrione: a new selective herbicide for use in maize. **2001**, *57* (120-128).
 25. *Committee for veterinary medicinal products - azamethiphos, summary report*; The European Agency for the Evaluation of Medicinal Product, EMEA/MRL/001/95-FINAL.
 26. PPDB: Pesticide Properties DataBase.
<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/48.htm> (accessed June 09, 2019).
 27. Samsidara, A.; Siddiqueea, S.; Shaaranib, S. A review of extraction, analytical and advanced methods for determination of pesticides in environment and foodstuffs. **2018**, *71* (188–201).
 28. Moawed, E. A.; Radwan, A. M. Application of acid modified polyurethane foam surface for detection and removing of organochlorine pesticides from wastewater. **2017**, *1044-1045* (95-102).
 29. Nodeh, H. R.; Ibrahim, W. A. W.; Kamboh, M. A.; Sanagi, M. M. New magnetic graphene-based inorganiceorganic sol-gel hybrid nanocomposite for simultaneous analysis of polar and non-polarorganophosphorus pesticides from water samples using solid-phase extraction. **2016**, *166*, 21-30.
 30. Blankson, G. K.; Osei-Fosu, P.; Adeendze, E. A.; Ashie, D. Contamination levels of organophosphorus and synthetic pyrethroid pesticides in vegetables marketed in Accra, Ghana. **2016**, *68*, 174-180.
 31. Xiao, Z.; He, M.; Chen, B.; Hu, B. Polydimethylsiloxane/metal-organic frameworks coated stir bar sorptive extraction coupled to gas chromatography-flame photometric detection for the determination of organophosphorus pesticides n environmental water samples. **2016**, *156–157*, 126–133.
 32. Mahpishanian, S.; Sereshti, H.; Baghdadi, M. Superparamagnetic core-shells anchored onto graphene oxide grafted with phenylethyl amine as a nano-adsorbentfor extraction

- and enrichment of organophosphorus pesticides from fruit, vegetable and water samples. **2015**, *1406*, 48-58.
33. Salemi, A. . R. R. . N. M. M. . & V. M. Ultrasonic assisted headspace single drop micro-extraction and gas chromatography with nitrogenphosphorus detector for determination of organophosphorus pesticides in soil. **2013**, *769*, 121-126.
 34. Farajzadeh, M. A.; Feriduni, B.; Mogaddam, M. R. A. Development of counter current salting-out homogenous liquid-liquid extraction for isolation and preconcentration of some pesticides from aqueous samples. **2015**, *885*, 122-131.
 35. Liu, Y.; Gao, Z.; Wu, R.; Wang, Z.; Chan, T. W. D. Magnetic porous carbon derived from a bimetallic metal–organic framework for magnetic solid-phase extraction of organochlorine pesticides from drinking and environmental water samples. **2017**, *1479*, 55–61.
 36. Montory, M.; Ferrer, J.; Rivera, D.; Villouta, M. V.; Grimalt, J. O. First report on organochlorine pesticides in water in a highly productive agro-industrial basin of the Central Valley. **2017**, *174*, 148–156.
 37. Shamsipur, M.; Yazdanfar, N.; Ghambarian, M. Combination of solid-phase extraction with dispersive liquid–liquid microextraction followed by GC–MS for de- termination of pesticide residues from water, milk, honey and fruit juice. **2016**, *204*, 289-297.
 38. Macke, M. M. Quantitation of imidacloprid in liquid and solid formulations by reversed-phase liquid chromatography: Collaborative study.. **1998**, *81*, 344–348.
 39. Tadeo, J. L.; Sánchez-Brunete, C.; Albero, B.; García-Valcárcel, A. I. Application of ultrasound-assisted extraction to the determination of contaminants in food and soil samples. **2010**, *1217*, 2415–2440.
 40. Martínez Vidal, J. L.; Plaza-Bolanos, P.; Romero-González, R.; Frenich, A. G. Determination of pesticide transformation products: A review of extraction and detection methods. **2009**, *1216*, 6767–6788.
 41. Hao, L.; Liu, X.; Wang, J.; Wang, C.; Wu, Q.; Wang, Z. Use of ZIF-8-derived nanoporous carbon as the adsorbent for the solid phase extraction of carbamate pesticides prior to high-performance liquid chromatographic analysis. **2015**, *142*, 104–10.
 42. Timofeeva, I.; Shishov, A.; Kanashina, D.; Dzema, D.; Bulatov, A. On-line in- syringe sugaring-out liquid-liquid extraction coupled with HPLC-MS/MS for the de- termination of pesticides in fruit and berry juices.. **2017**, *167*, 761–767.
 43. Yang, X.; Qiao, K.; Liu, F.; Wu, X.; Yang, M.; Li, J. a. a. Magnetic mixed hemi-micelles dispersive solid-phase extraction based on ionic liquid-coated attapulgite/ polyaniline-polypyrrole/Fe₃O₄ nanocomposites for determination of acaricides in fruit juice prior to high performance liquid chromatography. **2017**, *166*, 93–100.
 44. Ma, J.; Yao, Z.; Hou, L.; Lu, W.; Yang, Q.; Li, J. . e. a. Metal organic frameworks (MOFs) for magnetic solid-phase extraction of pyrazole/pyrrole pesticides in en-

- vironmental water samples followed by HPLC-DAD determination. **2016**, *161*, 686–69.
45. Hancu, G.; Simon, B.; Rusu, A.; Mircia, E.; Gyéresi, Á. Principles of micellar electrokinetic capillary chromatography applied in pharmaceutical analysis. **2013**, *3* (1).
 46. Qurino, J. P.; Terabe, S. Exceeding 5000-fold concentration of dilute analytes in micellar electrokinetic chromatography.. **1998**, *282*, 465–468.
 47. Aga, D. S.; Thurman, E. M. Environmental immunoassays: Alternative techniques for soil and water analysis. **1997**, 657.
 48. Sánchez-Hernández, L.; Hernández-Domínguez, D.; Bernal, J. . N. C.; Martín, M. T.; Bernal, J. L. Capillary electrophoresis-mass spectrometry as a new approach to analyse neonicotinoid insecticides. **2014**, *1359*, 317–324.
 49. Ben-Zur, R.; Hake, H.; Hassoon, S.; Balatov, V.; Schechter, I. Optical analytical methods for detection of pesticides. **2011**, *30* (123-139).
 50. Diaw, P. A.; Moroto, A.; Mbaye, O. M. A.; Gaye-Seye, M. D.; Stephan, L.; Coly, A.; Deschamps, L.; Tine, A.; Aaron, J. J.; Giamarchi, P. Determination of phenylurea pesticides by direct laser photo-induced fluorescence. **2013**, *116*, 569-574.
 51. Ni, Y.; Qui, P.; Kokot, S. Simultaneous voltammetric determination of four carbamate pesticides with the use of chemometrics. **2005**, *573* (321-330).
 52. Oliveira, T. M. B. F.; Barroso, F. M.; Moralis, S.; Mariana, A.; Freire, C.; Lima-Neto, P. d.; Correia, A. N.; B.P.P, O. M.; Delerue-Matos, C. Sensitive bi-enzymatic biosensor based on polyphenoloxidases–gold nanoparticles–chitosan hybrid film–graphene doped carbon paste electrode for carbamate detection. Porto, Portugal, 2014.
 53. Selva, T. M. G.; Araujo, W. R.; Paixão, T. Electrochemical sensor for discrimination of carbamates and organophosphorus pesticides. Montreal, Canada, 2017.
 54. Costa, D. J. E.; Santosa, J. C. S.; A.C, S.-B. F.; Ribeiroc, W. F.; Salazar-Bandad, G. R.; Araujo, M. C. U. Boron-doped diamond electrode acting as a voltammetric sensor for the detection of methomyl pesticide. **2017**, *789*, 100-107.
 55. Babu, T. R.; Rajasekhar, R.; Puchakayala, S. Comparative voltammetric study and determination of carbamate pesticide residues in soil at carbon nanotubes paste electrodes. **2014**, *4(1)*, 19-26.
 56. Mostafa, G. A. E. Electrochemical Biosensors for the Detection of Pesticides. **2010**, *2*, 22-42.
 57. Hassani, S.; Momtaz, S.; Vakhshiteh, F.; S, M. A.; R, G. M.; Norouzi, P.; Abdollahi, M. Biosensors and their applications in detection of organophosphorus pesticides in the environment. **2016**.
 58. Mogha, N. K.; Sahu, V.; Sharma, M.; K, R. S.; T., M. D. Biocompatible ZrO₂- reduced graphene oxide immobilized AChE biosensor for chlorpyrifos detection.. **2016**, *111*, 312–320..
 59. Chauhan, N.; Narang, J.; Jain, U. Amperometric acetylcholinesterase biosensor for pesticides monitoring utilising iron oxide nanoparticles and poly(indole-5-carboxylic

- acid),. **2015**.
60. Govindasamy, M.; Mani, V.; Chen, S.-M.; Tse-Wei, C.; Sundramoorthy, A. K. Methyl parathion detection in vegetables and fruits using silver@graphene nanoribbons nanocomposite modified screen printed electrode. **2017**, *7*:46471.
 61. Mashuni; Ramadhan; M, M. J.; Herniati. Analysis of diazinon pesticide using potentiometric biosensor based on enzyme immobilized cellulose acetate membrane in gold electrode. Sulawesi Tenggara, 2016.
 62. Uslu, B.; Ozkan, S. A. Electroanalytical Application of Carbon Based Electrodes to the Pharmaceuticals. **2007**, *40* (5).
 63. Teadoum, D. N.; Noumbo, S. K.; T, A. K.; Ranil, T. T.; Mvondo, A. D.; Tonle, I. K. Square Wave Voltammetric Determination of Residues of Carbendazim Using a Fullerene/Multiwalled Carbon Nanotubes/Nafion/Coated Glassy Carbon Electrode. **2016**, *2016*.
 64. Irandoust, M.; Haghghi, M. Electrochemical Study and Determination of Dinitramine Using Glassy Carbon Electrodes Modified with Multi-walled Carbon Nanotubes. *Electrochemistry*. **2016**, *84*, 228–233 (4).
 65. Yao, Y.; Zhang, L.; Xu, J.; Wang, X. Rapid and sensitive stripping voltammetric analysis of methyl parathion in vegetable samples at carboxylic acid-functionalized SWCNTs– β -cyclodextrin modified electrode. **2014**, *713*, 1–8.
 66. Feng, S.; Yang, R.; Ding, X.; Li, J. Sensitive electrochemical sensor for the determination of pentachlorophenol in fish meat based on ZnSe quantum dots decorated multiwall carbon nanotubes nanocomposite. **2015**, *21* (12).
 67. Yang, J.; Q, W.; M, Z.; S, Z.; L, Z. An electrochemical fungicide pyrimethanil sensor based on carbon nanotubes/ionic-liquid construction modified electrode. **2015**, *187*, 1–6.
 68. Li, Y.; Xu, M.; Li, P.; Dong, J.; Ai, S. Nonenzymatic sensing of methyl parathion based on graphene/gadolinium Prussian Blue analogue nanocomposite modified glassy carbon electrode. **2014**, No. 7.
 69. Cai, J.-R.; Zhou, L.-N.; Han, E. A sensitive amperometric acetylcholine biosensor based on carbon nanosphere and acetylcholinesterase modified electrode for detection of pesticide residues. **2014**, *30*, 669-73 (6).
 70. Guler, M.; Turkoglu, V.; Basi, Z. Determination of malation, methidathion, and chlorpyrifos ethyl pesticides using acetylcholinesterase biosensor based on Nafion/Ag@rGO-NH₂ nanocomposites. **2017**, *240*, 129-135.
 71. Zhang, Y.; Liu, H.; Yang, Z.; Ji, S.; Wang, J.; Pang, P.; Feng, L.; Wang, H.; Wub, Z.; Yang, W. An acetylcholinesterase inhibition biosensor based on a reduced graphene oxide/silver nanocluster/chitosan nanocomposite for detection of organophosphorus pesticides. No. 15.
 72. Khadem, M.; Faridbod, F.; Norouz, P.; Foroushani, A. R.; Ganjali, M. R.; Shahtaheri,

- S. J. Biomimetic electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer for dicloran pesticide determination in biological and environmental samples. **2016**.
73. C, Z.; Y, S.; T, L.; F, Z.; M, J.; Y, G.; L, Z.; S, W.; F, J.; H, S.; H, L.; J, W. A highly selective electrochemical sensor based on molecularly imprinted polypyrrole-modified gold electrode for the determination of glyphosate in cucumber and tap water. **2017**, *409*, 7133-7144 (30).
74. Jokanović, V. *Nanomedicina - najveći izazov 21. veka*; Data Status: Beograd, 2012.
75. Fischer, J.; Dejmekova, H.; Barek, J. Electrochemistry of Pesticides and its Analytical Applications. *Current Organic Chemistry*. **2011**, *15*, 2923-2935 (17).
76. H.C, L.; Bilon, N.; Hay, M. Analytical Methods for Pesticide Residues. *Water Environment Research*. **2014**, *86* (10).
77. Ribeiro, F. W. P.; Barroso, M. F.; Morais, S.; Viswanathan, S.; De Lima-Neto, P.; A.N, C.; M.B, O.; Delerue-Matos, C. Simple laccase-based biosensor for formetanate hydrochloride quantification in fruits. *Bioelectrochemistry*. **2014**, *95*, 7-14.
78. Aniela, P.; Manea, F.; Flueraș, A.; Schoonman, J. Simultaneous Voltammetric Detection of Carbaryl and Paraquat Pesticides on Graphene-Modified Boron-Doped Diamond Electrode. **2017**, *17*.
79. Chylkova, J.; Tomaskova, M.; Svancara, I.; Janikova, L.; Selesovska, R. Determination of methiocarb pesticide using differential pulse voltammetry with a boron-doped diamond electrode. **2015**, *7*, 4671.
80. Liu, X.; Li, W.-J.; Li, L.; Yang, Y.; Mao, L.-G.; Peng, Z. A label-free electrochemical immunosensor based on gold nanoparticles for direct detection of atrazine. **2014**, *191*, 408-414.
81. Ipek, Y.; Kasim, S. M.; Koca, A. Electrochemical pesticide sensor based on Langmuir–Blodgett film of cobalt phthalocyanineanthraquinone hybrid. **2014**, *19*, 1-11.
82. Xu, F.; Cui, Z.-M.; Li, H.; Luo, Y.-L. Electrochemical determination of trace pesticide residues based on multiwalled carbon nanotube grafted acryloyloxy ferrocene carboxylates with different spacers. **2017**, *7*, 7431.
83. Gandhi, S.; Talan, A.; Mishra, A.; Eremin, S. A. . N. J.; Kumar, A. Ultrasensitive electrochemical immuno-sensing platform based on gold nanoparticles triggering chlorpyrifos detection in fruits and vegetables. **2017**.
84. Shahtaheria, S. J.; Faridbod, F.; Khadema, M. Highly selective voltammetric sensor based on molecularly imprinted polymer and carbon nanotubes to determine the dicloran pesticide in biological and environmental samples. **2017**, *27*, 96-97.
85. Prasad, P. R.; Ofamaja, A. E.; Reddy, C. N.; Naidoo, E. B. Square Wave Voltammetric Detection of Dimethylvinphos and Naftalofos in Food and Environmental Samples Using RGO/CS modified Glassy Carbon Electrode. **2016**, *11*, 65-79.
86. BenBrahim, M.; Ammar, H. B.; Abdelhedi, R.; Samet, Y. Electrochemical behavior and analytical detection of Imidacloprid insecticide on a BDD electrode using square-wave

- voltammetric method. **2016**, 3537, 1-7.
87. Figueiredo-Filho, L. C. S.; Sartori, E. R.; O., F.-F. Electroanalytical determination of the linuron herbicide using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode: comparison with a boron-doped diamond electrode modified with platinum nanoparticles. **2015**, 7, 643-649 (2).
 88. Thota, R.; Ganesh, V. Selective and sensitive electrochemical detection of methyl parathion using chemically modified overhead projector sheets as flexible electrodes. **2016**, 227, 169-177.
 89. Kabutey, A. *Environmental aspects of selected electrochemical and agglomeration interactions in solutions*; University of Pardubice faculty of Chemical Tehnology: Pardubice, Czech Republic, 2018.
 90. VC-4 Voltammetry cell. <https://www.als-japan.com/1397.html> (accessed May 11, 2019).
 91. Despica, A. *Elektrohemijske tehnike i tehnologije, 2005*,; Srpska akademija nauka i umetnosti,; Beograd, 2005.
 92. Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. Cyclic Voltammetry. **1983**, 60 (702).
 93. Finšgar, M.; Milošev, I. Ciklična voltometrija – elektrokemijska metoda za študij reakcijskih mehanizmov. **2007**, 21/1-2.
 94. Manojlović, D.; Mutić, J.; Šegan, D. *Osnove elektroanalitičke hemije, II izdanje*; Hemijski fakultet Univerzitet u Beogradu: Beograd, 2011.
 95. Radulović, V. L. *Elektrohemijsko proučavanje vareniklina i brimonidina, i razvoj elektroanalitičkih metoda za njihovo određivanje u različitim matriksima*; Univerzitet u Beogradu, Rarmaceutski fakultet - doktorska disertacija: Beograd, 2017.
 96. Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O. *Electrochemistry principles, metodes, and applications*; Oxford University press: Tokyo, 1993.
 97. Ozkan, S. A.; Oliveira-Brett, A. M.; M.A., B. C. Electroanalytical Techniques Most Frequently Used in Drug Analysis. In *Electroanalysis in biomedical and pharmaceutical sciences*; Springer: New York, 2015.
 98. Skoog, D. A.; Holler, J. F.; Nieman, T. A. *Principles of instrumental analysis - fifth edition*; Books/Cole.: Unite States of America, 1997.
 99. Beter data driving beter decisions. https://www.basinc.com/manuals/EC_epsilon/Techniques/Pulse/pulse (accessed May 12, 2019).
 100. Barker, G. C.; Jenkins, I. L. Square-wave polarography. **1952**, No. 920, section 3.
 101. Dodevski, V. M. *Doktorska disertacija - Sinteza, karakterizacija i primena aktivnih ugljeničnih materijala dobijenih od ploda platana*; Univerzitet u Beogradu, Tehnološko metalurški fakultet.: Beograd, 2017.
 102. Papp, Z. *Doktorska disertacija - Voltometrijska karakterizacija i određivanje odabranih*

- neonikotinoida primenom različitih elektroda na bazi ugljenika*; Univerzitet u Novom Sadu - Prirodno matematički fakultet: Novi Sad, 2010.
103. McCreery, R. L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. **2008**, *108*, 2646-2687.
 104. Wikipedia. <https://en.wikipedia.org/wiki/Lonsdaleite> (accessed May 18, 2019).
 105. Pang, L. S. K.; Vassallo, A. M.; Wilson, M. A. Fullerenes from coal. **1991**, *352* (480).
 106. Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. *The fullerenes - New horizons for the chemistry, physics and astrophysics of carbon*; Cambridge University press: Cambridge, 1993.
 107. Emir, T. *Uvod u hemijske senzore i biosenzore*; Univerzitet u Sarajevu, Prirodno-matematički fakultet: Sarajevo, 2012.
 108. Veličković, Z. S. *Modifikacija i primena višeslojnih ugljeničnih nanocevi za izdvajanje arsena iz vode.*; Univerzitet u Beogradu, Tehnološko metalurški fakultet: Beograd, 2013.
 109. Wildgoose, G. G.; Banks, C. E.; Leventis, H. C.; Compton, R. G. Chemically Modified Carbon Nanotubes for Use in Electroanalysis. **2006**, *152*, 187-214.
 110. Glassy Carbon Electrode Information. pineresearch.com/shop/wp-content/uploads/sites/2/2016/07/DRP10014-Glassy-Carbon-Electrode-Information-REV003.pdf (accessed May 21, 2019).
 111. Szeluga, U.; Pusz, S.; Kumanek, B.; Olszowska, K.; Czajkowska, S.; Myalski, J.; Kubacki, J.; Trzebicka, B.; Borowska, A. F. Influence of unique structure of glassy carbon on morphology and properties of its epoxy-based binary composites and hybrid composites with carbon nanotubes. **2016**, *134*, 72-80.
 112. Dekanski, A.; Jasna, S.; Stevanović, R.; Nikolić, B. Ž.; Jovanović, V. M. Glassy carbon electrodes - characterization and electrochemical activation. **2001**, *39*, 1195-1205.
 113. Petković, B. B. *Doktorska disertacija - Uloga oktataaza makrocikličnog liganda u Cu(II) jon selektivnom potenciometrijskom senzoru u polimernoj matrici*; Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet: Beograd, 2012.
 114. Cubic BC5: a diamond-like material with unique properties. <https://www.esrf.eu/news/spotlight/spotlight77> (accessed May 21, 2019).
 115. Liu, D.; Gou, L.; Xu, J.; Gao, K.; Kang, X. Investigations on etching resistance of undoped and boron doped polycrystalline diamond films by oxygen plasma etching. **2016**, *128*, 80-84.
 116. Boron-Doped Diamond Solutions. https://www.ccd.fraunhofer.org/en/CCD_products/diamond-solutions/BDD_Solutions.html (accessed May 22, 2019).
 117. Luong, J. H. T.; Male, K. B.; Glennon, J. D. Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications. **2019**, *134*, 1965-1979.
 118. Sun, Y.-P.; Li, X.-q.; Cao, J.; Zhang, W.-x.; Wang, P. H. Characterization of zero-

- valent iron nanoparticles. **2006**, *120*, 47-56.
119. Ponder, S. M.; Darab, J. G.; Bucher, J.; Caulder, D.; Ian, C.; Davis, L.; Edelstein, N.; Lukens, W.; Nitshe, H.; Rao, . L.; Shuh, D. K.; Mallouk, T. Surface Chemistry and Electrochemistry of Supported Zerovalent Iron Nanoparticles in the Remediation of Aqueous Metal Contaminants. **2001**, *13*, 479-486.
 120. Hasanzadeh, M.; Shadjou, N.; Guardia, M. Iron and iron-oxide magnetic nanoparticles as signal-amplification elements in electrochemical biosensing. **2015**.
 121. Huang, K.-C.; Ehrman, S. H. Synthesis of Iron Nanoparticles via Chemical Reduction with Palladium Ion Seeds. **2007**, *23*, 1419-1426 (3).
 122. Rani, S.; G.D, V. Superparamagnetism and metamagnetic transition in Fe₃O₄ nanoparticles synthesized via coprecipitation method at different pH. **2015**.
 123. Bashir, M.; Riaz, S.; Naseem, S. Effect of pH on ferromagnetic iron oxide nanoparticles. **2015**, *2*, 5664-5668.
 124. Sun, Y.-P.; Li, X.-q.; Cao, J.; Zhang, W.-x.; Wang, P. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. **2006**, *120*, 47-56 (1-3).
 125. Lu, J.; Yang, S.; Ng, K. M.; Su, C.-H.; Yeh, C.-S.; Wu, Y.-N.; Shieh, D.-B. Solid-state synthesis of monocryalline iron oxide nanoparticle based ferrofluid suitable for magnetic resonance imaging contrast application. **2007**, *18*.
 126. Sodipo, B. K.; Aziz, A. A. Recent Advances in Synthesis and Surface Modification of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles with Silica. **2016**, *416*, 275-291.
 127. S.Y., C.; Chen, W. H.; C.J., S. Heavy metal removal from wastewater using zero-valent iron nanoparticles. *Water Science and Technology*. **2008**, *58*, 1947-1954 (10).
 128. Luo, X.; Morrin, A.; Killard, A.; Smyth, M. Application of Nanoparticles in Electrochemical Sensors and. **2006**, *18*, 319-326 (4).
 129. Ali, A.; Zafar, H.; Zia, M.; Haq, I.; Phull, A.; Ali, J.; Hussain, A. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. **2016**, *19*, 49-67 (9).
 130. Sayed, F.; Polshettiwar, V. Facile and Sustainable Synthesis of Shaped Iron Oxide Nanoparticles: Effect of Iron Precursor Salts on the Shapes of Iron Oxides. *Scientific Reports*. **2015**, *5*.
 131. Durand, G.; Bouvot, V.; Barcelo, D. Determination of trace levels of herbicides in estuarine waters by gas and liquid chromatographic techniques. **1992**, *607*, 319-327 (2).
 132. Geerdink, R. B.; M.B.C, A.; Viveen, G. J. Determination of phenoxyacid herbicides in water. **1991**, *547*, 478-483.
 133. Pinto, G.; Jardim, I. Determination of bentazon residues in water by high-performance liquid chromatography. Validation of the method. **1999**, *18*, 369-373 (846).
 134. Steen, R. J.; Hogenboom, A. C.; Leonards, P. E.; Peerboom, R. A.; Cofino, W. P.; Brinkman, U. A. Ultra-trace-level determination of polar pesticides and their

- transformation products in surface and estuarine water samples using column liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **1999**, *1* (857, 157-166).
135. Fahrmann, A.; Gans, O. Determination of Bentazone, Chloridazon and Terbutylazine and Some of Their Metabolites in Complex Environmental Matrices by Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-Tandem Mass Spectrometry Using a Modified QuEChERS Method: an Optimization and Vali. **2014**, *225* (5).
 136. Garrido, M. E.; Lima, C. J. L.; Delerue-Matos, C. M.; Brett, A. M. O. Electrochemical oxidation of bentazon at a glassy carbon electrode. Application to the determination of a commercial herbicide. **1998**, *46*, 1131-1135.
 137. Akinbulu, I. A.; Nyokong, T. Characterization of polymeric film of a new manganese phthalocyanine complex octa-substituted with 2-diethylaminoethanethiol, and its use for the electrochemical detection of bentazon. **2009**, *55*, 37-45.
 138. Rahemi, V.; Garrido, J. M. P. J.; Borges, F.; Brett, C. M. A.; Garrido, E. M. P. J. Electrochemical Determination of the Herbicide Bentazone Using a Carbon Nanotube β -Cyclodextrin Modified Electrode. **2013**, *25* (10).
 139. Simões, F. R.; H.C., M. L.; Vaz, C. M. P. Conducting Polymers as Sensor Materials for the Electrochemical Detection of Pesticides. **2006**, *4* (3).
 140. Peckova, K.; Musilova, J.; Barek, J. Boron-Doped Diamond Film Electrodes—New Tool for Voltammetric Determination of Organic Substances. **2009**, *39* (3).
 141. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. *Fundamentals of analytical chemistry - 6th edition*; Fort Worth, Tex Saunders College Pub., 1992.
 142. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition*; John Wiley & Sons, 2000.
 143. Cherrier, R.; Boivin, A.; Perrin-Ganier, C.; Schiavon, M. Comparison of the leaching behaviour of two maize herbicides: Atrazine and sulcotrione. **2005**, *25*, 293-299 (2).
 144. Pannacci, E.; G., C. Efficacy of mesotrione used at reduced doses for post-emergence weed control in maize (*Zea mays* L.). **2009**, *28*, 57-61 (1).
 145. Bentazone. <http://www.kingquenson.com/Herbicide/Bentazone.html?gclid=CJmMntr1lNYCFde6GwodVYkAhA> (accessed June 05, 2019).
 146. Rajeshwar, K.; Ibanez, J. G. Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement. **1997**, *120* (45).
 147. E-M, G.; Lima, J. L. F. C.; Delerue Matos, C.; Borges, F.; Silva, A. M. S.; Brett, O. A. M. Electrochemical oxidation of propanil and related N-substituted amides. **2001**, *434*, 35-41.
 148. Refardt, M.; Christensen, C. R. Patent WO2009135492 A2, Synergistic herbicidal combination of clomazone and pethoxamid. <https://patents.google.com/patent/WO2009135492A2> (accessed June 08, 2019).
 149. Hu, J.; Cao, D.; Deng, Z. Determination of clomazone residues in soybean and soil by

- high performance liquid chromatography with DAD detection. **2011**, *84*, 444-448 (4).
150. Zanella, R.; Primel, E.; Goncalves, F.; Martins, A. F. Development and validation of a high-performance liquid chromatographic method for the determination of clomazone residues in surface water. **2000**, *904*, 257-262 (2).
151. Mayer-Helm, B.; Hofbauer, L.; Muller, J. Method development for the determination of selected pesticides on tobacco by high-performance liquid chromatography-electro spray ionisation-tandem mass spectrometry. **2008**, *75*, 1184-1190 (5).
152. Donato, F. F.; Bandeira, N. M. G.; Dos Santos, G. C.; Prestes, O. D.; Adaime, M. B.; Zanella, R. Evaluation of the rotating disk sorptive extraction technique with polymeric sorbent for multiresidue determination of pesticides in water by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **2017**, *1516*, 54-63.
153. Machado, I.; Gérez, N.; Pistón, M.; Heinzen, H.; Cesio, M. V. Determination of pesticide residues in globe artichoke leaves and fruits by GC-MS and LC-MS/MS using the same QuEChERS procedure. **2017**, *227*, 227-236.
154. Maicon, R. F. S.; Débora, T.; Liziane, C.; Sergiane, C.; Ednei, P. Determination of pesticide residues in sugarcane honey by QuEChERS, and liquid chromatography. **2012**, *23*.
155. Moutiers, G.; Pinson, J.; Terrier, F.; Goumont, R. Electrochemical Oxidation of σ -Complex-Type Intermediates in Aromatic Nucleophilic Substitutions. **2001**, *7*, 1712-1719 (8).
156. Freitas, L. G.; Gotz, C. W.; Ruff, M.; Singer, H. P.; Muller, S. R. Quantification of the new triketone herbicides, sulcotrione and mesotrione, and other important herbicides and metabolites, at the ng/l level in surface waters using liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **2004**, *1028*, 277-286 (2).
157. Gervis, G.; Brosillon, S.; Laplanche, A.; Helen, C. Ultra-pressure liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry for multiresidue determination of pesticides in water. **2008**, *1202*, 163-172 (2).
158. Huškova, R.; Matisova, E.; Švorc, L.; Mocak, J.; Kirchner, M. Comparison of negative chemical ionization and electron impact ionization in gas chromatography–mass spectrometry of endocrine disrupting pesticides. **2009**, *1216*, 4927-4932 (24).
159. Huškova, R.; Eva, M.; Hrouzkova, S.; Švorc, L. Analysis of pesticide residues by fast gas chromatography in combination with negative chemical ionization mass spectrometry. **2009**, *1216*, 6326-6334 (35).
160. Stanković, D.; Mehmeti, F.; Svorc, L.; Kalcher, K. Simple, Rapid and Sensitive Electrochemical Method for the Determination of the Triketone Herbicide Sulcotrione in River Water Using a Glassy Carbon Electrode. **2015**, *27*, 1587-1593 (7).
161. Alfrness, P.; Wiebe, L. Determination of Mesotrione Residues and Metabolites in Crops, Soil, and Water by Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. **2002**, *50*, 3926-3934.

162. Barchańska, H.; Rusek, M.; Szatkowska, A. New procedures for simultaneous determination of mesotrione and atrazine in water and soil. Comparison of the degradation processes of mesotrione and atrazine. **2011**, *184*, 321-34 (1).
163. Baranowska, I.; Akdogan, A.; Barchańska, H.; Divrikl, U.; Elçi, L. Determination of Mesotrione, Simazine and Atrazine by RP- HPLC in Thermal Water, Sediment and Vegetable Samples. **2013**, *2*, 216-219 (4).
164. Jović, M. S.; Manojlović, D.; Stanković, D.; Milić, A.; Sentić, M.; Roglić, G. Voltametric Behavior of Mesotrione using Silver/Amalgam Electrode. **2013**, *7*, 165-172 (1).
165. Erdogdu, G.; S., T. Voltammetric determination of mesotrione at hanging mercury drop electrode. **2007**, *62*, 777-780 (8).
166. Wagheu, J. K.; Forano, C.; Besse-Hoggan, P.; Tongle, I.; Ngameni, E.; Mousty, C. Electrochemical determination of mesotrione at organoclay modified glassy carbon electrodes. **2012**, *103*, 337-343.
167. Deroco, P. B.; Laurencao, B. C.; Fatibello-Falho, O. The use of modified electrode with carbon black as sensor to the electrochemical studies and voltammetric determination of pesticide mesotrione. **2017**, *133*, 188-194.
168. Burrige, L. E.; Haya, K.; Zitko, K.; Waddy, S. The Lethality of Salmosan (Azamethiphos) to American Lobster (*Homarus americanus*) Larvae, Postlarvae, and Adults. **1999**, *43*, 165-169.
169. Pfenning, A. P.; Roybal, J. E.; Turnipseed, S. B.; Gonzales, S. A.; Hurlbut, J. A. Determination of residues of azamethiphos in salmon tissue by liquid chromatography with fluorescence detection. **1999**, *82*, 1224-1228 (5).
170. Carro, A. M.; García-Rodríguez, D.; Gonzalez-Siso, P.; Lorenzo, R. A. Determination of chemotherapeutic agents in fish and shellfish by matrix solid-phase dispersion and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **2012**, *35*, 2866-2874 (21).
171. Lehotay, S.; Kok, A.; Hiemstra, M.; Bodegraven, P. Validation of a Fast and Easy Method for the Determination of Residues from 229 Pesticides in Fruits and Vegetables Using Gasand Liquid Chromatography and Mass Spectrometric Detection. **2005**, *88* (2).
172. Barroso, F. M.; Vaz, C. V. F.; Sales, G. F.; Paiga, P.; Delerue-Matos, C. Electroanalytical Study of the Pesticide Ethiofencarb. **2007**, *39*, 2387-2403 (12).
173. Emir, T. *Uvod u hemijske senzore i biosenzore*; Univerzitet u Sarajevu, prirodno-matematički fakultet: Sarajevo, 2012.
174. Tonle, I. T.; Emmanuel, N. Trends in Pesticides Analysis. In *Pesticides in the Modern World*; IntechOpen.: 2011, United Kingdom.
175. Sodipo, B. K.; Aziz, A. A. Recent Advances in Synthesis and Surface Modification of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles with Silica. **2016**.
176. Pulse Voltametric Techniques.
https://www.basinc.com/manuals/EC_epsilon/Techniques/Pulse/pulse.

177. J, S. B.; S, W. O.; Thomas, H.; S., S. N. Nanomaterial-based electrochemical sensing of neurological drugs and neurotransmitters. **2015**, *182*, 1–41 (1-2).
178. Navarro, P. . P. A. J. . G. J. A. . N.-D. E. . P. R. . M. A. . e. a. Detection of chemical residues in tangerine juices by a duplex immunoassay. **2013**, *116*, 33-38.
179. J.E, C. D.; F, R. W.; Salazar-Banda, G. R.; C.U., A. M. Boron-doped diamond electrode acting as a voltammetric sensor for the detection of methomyl pesticide. **2017**, *789*, 100-107.

Биографија

Соња М. Јевтић ређена је у Новом Пазару 8. октобра 1988. године. Основну школу завршила је у Сочаници, а средњу медицинску – смер фармцеутски техничар у Косовској Митровици. Хемијски факултет Универзитета у Приштини са седиштем у Косовској Митровици уписала је 2007/08 године а дипломирала у јуну 2012. са просечном оценом 9,04 и оценом 10 на дипломском раду. Исте године уписала је мастер студије, дипломирала 2014. године са општим успехом 10. Школске 2014/15. године на истом факултету уписала је докторске академске студије - студијски програм хемија, модул аналитичка хемија. Године 2015. је стекла звање Истраживач-приправник за ужу научну област аналитичка хемија. На Природно-математичком факултету у Косовској Митровици је била ангажована у зимском семестру школске 2015./2016. године и држала је вежбе из предмета „Одабрана поглавља аналитичке хемије“ на мастер студијама.

Као професор хемије радила је у Економско-трговинској школи у Косовској Митровици (2011-2013), Основној школи “Свети Сава” у Жеровници (2013. - 2014.) и Гимназији у Косовској Митровици (2013. - 2014). Последње три године је запослена као професор хемије у средњој школи „Никола Тесла“ у Лепосавићу.

Аутор је више научних радова.

Радови у часописима на SCI и домаћој листи који су произашли из докторске дисертације:

- 1. Sonja Jevtić, Vesna Vukojević, Sladjana Djurdjić, Marija V. Pergal, Dragan D. Manojlović, Branka B. Petković, Dalibor M. Stanković: *First electrochemistry of herbicide pethoxamid and its quantification using electroanalytical approach from mixed commercial product*, Electrochimica Acta 277 (2018) 136-142 (M21)
[doi: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.004](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.004)**
- 2. Sonja Jevtić, Anđela Stefanović, Dalibor M. Stanković, Marija V. Pergal, Aleksandra T. Ivanović, Anja Jokić, Branka B. Petković: *Boron-doped diamond***

electrode — A prestigious unmodified carbon electrode for simple and fast determination of bentazone in river water samples, *Diamond & Related Materials* 81 (2018) 133–137 (M22)

doi: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.12.009>

3. Vesna Vukojević, Sladjana Djurdjić, **Sonja Jevtić**, Marija V. Pergal, Aleksandar Marković, Jelena Mutić, Branka B. Petković & Dalibor M. Stanković: *First electrochemical investigation of organophosphorus pesticide azametiphos and its quantification using electroanalytical approach*, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 98 (2018) 13 (M23)

doi: <https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1537394>

4. Sladjana Djurdjić, Vesna Vukojević, **Sonja Jevtić**, Marija V. Pergal, Branka B. Petković, Dalibor M. Stanković: *Herbicide Clomazone Detection Using Electroanalytical Approach Using Boron Doped Diamond Electrode*, *International Journal of Electrochemical Science* 13 (2018) 2791 – 2799 (M23)

doi: [10.20964/2018.03.39](https://doi.org/10.20964/2018.03.39)

5. **Sonja Jevtić**, Dalibor M. Stanković, Anja Jokić, Branka B. Petković: *A mini review of electroanalytical methods for pesticides quantification*, *University thought*, in press (M52)

doi: [10.5937/univtho9-20130](https://doi.org/10.5937/univtho9-20130)

6. Anja Jokić, Branka B. Petković, **Sonja Jevtić**, Vesna Vasić, Bojana Laban: *Characterization of new synthesized Fe₂O₃ nanoparticles and their application as detection signal amplifiers in herbicide bentazone electroanalytical determination*, *University thought* Vol. 9, No. 1, 2019. (M52)

doi: [10.5937/univtho9-19359](https://doi.org/10.5937/univtho9-19359)

7. **Jevtić Sonja**, *Elektrode na bazi ugljenika; modifikacija i analitička primena*, *Hemijski pregled*, 56, 5, 2015, 17-26 (M53)

Саопштења која су проистекла из дисертације:

1. V. Vukojević, S. Đurđić, S. **Jevtić**, M. V. Pergal, B. B. Petković, D. M. Stanković, *Quantification of organophosphorus pesticide azamethiphos using electroanalytical approach*, Physical Chemistry 2018, 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 24-28. September 2018., R-02-P, p.1045-1048. **(M33)**
2. **Sonja Jevtić**, Anđela Stefanović, Dalibor M. Stanković*, Marija V. Pergal, Branka B. Petković: *Elektroanalitičko određivanje bentazona na borom-dopovanoj dijamantskoj elektrodi*, 54th meeting of the Serbian Chemical Society and 5th conference of young chemists, Belgrade, Serbia, September 29 and 30, 2017 **(M64)**
3. **Sonja Jevtić**, Vesna Vukojević, Sladjana Djurdjić, Marija V. Pergal, Dragan D. Manojlović, Branka B. Petković, Dalibor M. Stanković, *First study of electrochemical behavior of herbicide pethoxamid and its voltammetric determination in river water*, 8th SYMPOSIUM Chemistry and Environmental Protection, 30.05.-01.06. 2018. Kruševac, Serbia. pp. 111, 112. **(M64)**
4. Mila Milenković, Sonja Jevtić, Bojana Laban, Branka B. Petković, Anja Jokić, *Nano-Fe₂O₃ particles as voltammetric signal amplifiers in sensing of heavy metals and pesticides*, 56th meeting of the Serbian Chemical Society, Niš, Serbia, June 7/8, 2019 **(M64)**

Остала саопштења:

1. M. P. Krstić, **S. Jevtić**, B. B. Petković and M. Milčić: *New dinuclear zinc(II) octaaza macrocyclic complex: conductometric study, synthesis and characterization*, 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade September 26-30, 2016 **(M33)**

2. **Sonja Jevtić**, Bojana Laban, Branka B. Petković, Anja Jokić: *Determination of the polyphenols content in wines from the territory of Kosovo i Metohija*, 24th Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, 11-14 September 2016 in Ohrid **(M34)**

3. Vojislav Jovanović, Suzana Samaržija-Jovanović, Sonja Jevtić, **Branka B. Petković**, Gordana Marković, Milena Marinović-Cincović, *The influence of different doses of γ -radiation on the hydrolytic stability of modified urea-formaldehyde (UF) resins*, 8th SYMPOSIUM Chemistry and Environmental Protection, 30.05.-01.06. 2018. Kruševac, Serbia. pp. 109, 110. **(M64)**

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ **Јевтић М. Соња** _____ број индекса 1/2014

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Електрохемијска детекција и квантификација изабраних пестицида на бором-допованој дијамантској електроди

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Косовској Митровици, _____

Потпис докторанда

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Соња Јевтић

Број индекса: 1/2014

Студијски програм: Хемија, модул аналитичка хемија

Наслов рада: Електрохемијска детекција и квантификација изабраних пестицида на бором-допованој дијамантској електроди

Ментор: др Бранка Б. Петковић

Потписана Соња Јевтић,

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу Дигиталног репозиторијума Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици.

У Косовској Митровици, _____

Потпис докторанда

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици и Национални репозиторијум докторских дисертација унесе моју докторску дисертацију/ писани део докторског уметничког пројекта под насловом:

**Електрохемијска детекција и квантификација изабраних пестицида на бором-
допованој дијамантској електроди**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију/ писани део уметничког пројекта са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију/ писани део уметничког пројекта похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици и Национални репозиторијум докторских дисертација могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Косовској Митровици, _____

Потпис докторанда

1. Ауторство – Дозвољава те умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољава те умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде. Дозвољава те умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољава те умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољава те умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство – делити под истим условима. Дозвољава те умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.