



Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju, biohemiju i
zaštitu životne sredine



Sandra Petrović

Voltametrijske metode zasnovane na ugljeničnim elektrodama
modifikovane kompozitima na bazi višezidnih ugljeničnih nanocevi i
čestica bizmuta ili antimona za određivanje odabranih ciljnih analita

-Doktorska disertacija-

Novi Sad, 2019.

*„Kakav je rezultat ovih istraživanja, pokazaće budućnost;
ali kakvi god da budu i do kakvih god principa možda dovedu,
meni će dovoljna naknada biti ako bi kasnije bilo priznato da sam doprineo delom,
koliko god malim, napretku nauke“*

Nikola Tesla

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je rađena u Laboratoriji za instrumentalnu analizu, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu.

Izuzetnu i neizmernu zahvalnost želim da iskažem svom mentoru, preminuloj prof. dr Valeriji Gužvanj (dr Valéria Guzsvány), redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, za to što me je prihvatila za studenta doktorskih studija i predložila temu moje doktorske disertacije. Posebno želim da joj se zahvalim na uloženom trudu, zalaganju i prenesenom znanju iz instrumentalne analize i sensorike. Malo je reći da sam joj zahvalna za veru u mene i pokretačku silu kojom me je gurala da ne odustanem od doktorskih studija. Veliko joj hvala za svu naučnu i prijateljsku podršku. I pored toga što nismo uspele da ovu doktorsku disertaciju zajedno privedemo kraju, verujem da bi bila zadovoljna istom i ponosna na mene kao studenta, kao što sam ja ponosna na nju kao mentora.

Prof. dr Đendi Vaštag (dr Gyöngyi Vastag), redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu neizmerno se zahvaljujem za to što me je prihvatila kao mentor doktorskih studija nakon iznenadne smrti moje dugogodišnje mentorke. Zahvaljujem se za svu neophodnu podršku u teškim momentima, savete i sugestije vezane za ovu doktorsku disertaciju.

Prof. dr Biljani Abramović, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, se zahvaljujem na iskazanom interesovanju, kao i na svim savetima i sugestijama vezanim za ovu doktorsku disertaciju.

Prof. dr Srđanu Rončeviću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu, se zahvaljujem na iskazanom interesovanju, kao i na svim savetima i preporukama vezanim za ovu doktorsku disertaciju.

Prof. dr Slobodanu Gadžuriću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu, srdačno hvala na iskazanom interesovanju, kao i na svim sugestijama vezanim za ovu doktorsku disertaciju.

dr Zorici Stojanović, docentu Tehnološkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu, se zahvaljujem na iskazanom interesovanju, kao i na svim savetima vezanim za ovu doktorsku disertaciju.

Prof. dr Srđanu Rončeviću i prof. dr Boži Dalmaciji, redovnim profesorima Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu, se zahvaljujem na uzorcima porne vode sedimenta Velikog Bačkog kanala i što su ove uzorke ustupili prof. dr Valeriji Gužvanj za dalju

analizu u okvirima MATCROSS projekta. Takođe im se zahvaljujem što su omogućili GFAAS i FAAS merenja, koja su korišćena kao komparativne tehnike u ovoj doktorskoj disertaciji.

Želela bih da se zahvalim redovnom prof. dr Zoltanu Konji (Dr Zoltán Kónya) sa Univerziteta u Segedinu, Republika Mađarska, na višezidnim ugljeničnim nanocevima koje su sintetisane i okarakterisane u njegovoj laboratoriji na molbu prof. dr Valerije Gužvanj u okvirima MATCROSS IPA projekta i što je sintetisane materijale ustupio prof. dr Valeriji Gužvanj za dalju primenu, kao i na svim savetima, sugestijama i pokazanom interesovanju za ovu doktorsku disertaciju. Takođe mu iskazujem veliku zahvalnost jer je omogućio SEM/EDS/TEM/XRD karakterizaciju sintetisanog nanokompozitnog materijala u njegovoj laboratoriji.

Takođe veliku zahvalnost želim da iskažem preminulom prof. dr Karelu Vitrasu (dr Karelu Vytřasu) i prof. dr Ivanu Švancari, redovnim profesorima Hemijsko-tehnološkog fakulteta Univerziteta u Pardubicama, Češka Republika na iskazanom interesovanju, kao i na svim savetima i sugestijama vezanim za ovu doktorsku disertaciju. Profesoru Vitrasu veliko hvala što mi je u okviru CEPUSSIII projekta omogućio usavršavanje i prijatan boravak u Češkoj Republici.

Dr Amiru Mansoor Ashrafiju veliko hvala za sve savete, sugestije i prijateljstvo tokom boravka u Češkoj Republici.

MSc Danijelu Madarasu (MSc Dániel Madarász) sa Univerziteta u Segedinu, Mađarska, za izvođenje SEM/EDS merenja.

Kolegincama dr Jasmini Zbiljić, dr Olgi Vajdle i MSc Ani Tasić veliko hvala na iskazanoj kolegijalnosti i podršci.

Disertacija je realizovana u okviru MATCROSS (HUSRB 1002/214/188 i CEEPUS III (CZ-0212-09-1516) projekata.

Na kraju želim da se zahvalim članovima svoje porodice na neizmernoj podršci tokom svih ovih godina i veri u mene. Hvala vam jer ste uvek bili nesebična pomoć, podrška u teškim i prelomnim trenucima i na ljubavi koju mi svakodnevno pružate.

Posebno bih istakla zahvalnost mojoj Emiliju, jer mi je dolaskom u moj život pokazala šta su bezuslovna ljubav i smisao života. Njoj posvećujem ovu doktorsku disertaciju.

Autor

Thank-you Notes

This doctoral dissertation has been done in the Instrumental Analysis Laboratory, Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Sciences, University of Novi Sad.

My sincere gratitude goes to my Mentor, late Prof. Valerija Guzvanj, PhD (Valéria Guzsvány, PhD), full professor at the Faculty of Sciences, University of Novi Sad, for accepting me for the PhD studies and suggesting me the theme of my doctoral dissertation. A special thanks for all the patience, effort and knowledge in the field of instrumental analysis and chemical sensors. I also want to thank her for believing in me and the driving force that pushed me not to give up the studies. A big thank you for all the support, scientific and friendly. In spite of the fact that we did not manage to finish this dissertation together, I believe that she would be satisfied with it and proud of me as a student, as I am proud of her as my mentor.

My sincere appreciation goes to Djendji Vastag, PhD (Gyöngyi Vastag), full professor at the Faculty of Sciences, University of Novi Sad, for accepting me as mentor student after the sudden death of my previous mentor. I value the support in difficult times, advice and suggestions regarding this doctoral dissertation.

I want to express my thankfulness to Prof. Biljana Abramovic, PhD, full professor at the Faculty of Sciences, University of Novi Sad, for showing interest and offering advice and suggestions for this dissertation.

I also want to express my gratitude to Prof. Srdjan Roncevic, PhD, full professor at the Faculty of Sciences, University of Novi Sad, for showing interest and offering advice and suggestions for this dissertation.

I also want to express my gratitude to Prof. Slobodan Gadzuric, PhD, full professor at the Faculty of Sciences, University of Novi Sad, for showing interest and offering advice and suggestions for this dissertation.

My truest appreciation goes to Prof. Zorica Stojanovic, PhD, assistant professor at the Faculty of Technology, University of Novi Sad, for showing interest and offering advice for this dissertation.

My truest appreciation also goes to Prof. Srdjan Roncevic, PhD, and Prof. Boza Dalmacija, PhD, full professors at the Faculty of Sciences, for the samples of sediment pore water of the Great Bačka Canal, and for handing these samples to Prof. Valerija Guzvanj, PhD, for further analysis within the MATCROSS project. I also want to say thank you for enabling FAAS measurements, which were used as comparative techniques in this dissertation.

I want to express gratitude to Prof. Zoltan Konji, PhD, (Zoltán Kónya) full professor at University of Szeged, Hungary, for multiwalled carbon nanotubes, synthesised and characterised in his laboratory on request of Prof. Valeria Guzvanj, PhD, within the MATCROSS IPA project, and for handing the synthesised materials to Prof. Valerija Guzvanj, PhD, for further use, and for all the suggestions, advice and interest showed for this doctoral dissertation. A big thanks also for enabling SEM/EDS/TEM/XRD characterisation of the synthesised material in his laboratory as well.

My thanks and appreciation go to late Prof. Karel Vitras, PhD, (dr Karel Vytřasu), and Prof. Ivan Svancara, PhD, full professors at the Faculty of Chemistry and Technology, University of Pardubice, Czech Republic, for the shown interest and all the advice and suggestions for this doctoral dissertation. A special thanks to Prof. Vitras for enabling profesional devolopment and a pleasant time for me in the Czech Republic within CEPUSSIII project.

My sincere gratitude goes to Amir Mansor Ahrafi, PhD, for all the advice, sugesstions and friendship during my stay in the Czech Republic.

A big thank you goes to Danijel Madaras, MSC, from the University of Szeged for performing SEM/EDS measurements.

To my colleagues, Jasmina Zbiljc, PhD, Olga Vajdle, PhD, my sincere gratitude for the support and collegiality.

Doctoral dissertation were realised thanks to MATCROSS (HUSRB 1002/214/188 and CEEPUS III (CZ-0212-09-1516) projects.

At the end I want to say thank you to the members of my family for their endless support throughout all these years and for believing in me. Thank you for being selfless help, support in difficult moments and for the love that you give me every day.

I would like to especially thank my Emilija, who, by coming to my life, showed me what unconditional love is. I dedicate this doctoral dissertation to her.

Autor

Lista skraćenica

AAS - atomska apsorpciona spektrometrija

AdSV - adsorptivna striping voltametrij

ASV - anodna striping voltametrij

BiF/BiFE - bizmut film/bizmut film elektroda

BiNP - bizmut nanočestice

Bi-MWCNT/GCE - bizmut-višeziidnim ugljeničnim nanocevima modifikovana elektroda od staklastog ugljenika

BiOCI-MWCNT/GCE - bizmut-oksihlorid-višeziidnim ugljeničnim nanocevima modifikovana elektroda od ugljenične paste

CPE - elektroda od ugljenične paste

CV - ciklična voltametrij

CSV - katodna striping voltametrij

DMF - dimetilformaamid

DPV - diferencijalno pulsna voltametrij

DP-ASV - diferencijalno pulsna anodna striping voltametrij

E - potencijal

E⁰ - standardni redoks potencijal

E_p - potencijal maksimuma pika

E_{dep}/E_{acc} - potencijal elektrodepozicije/ potencijal akumulacije

EDS - energetski disperzivna spektroskopija X-zracima

FAAS - plamena atomska apsorpciona spektrometrija

FTIR – infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom

GC/GCE - staklasti ugljenik/elektroda od staklastog ugljenika

GD - granica detekcije

GO - granica određivanja

ICP-MS – induktivno kuplovana plazma sa masenom spektrometrijom

ICP-OES – optička emisiona spektrometrija sa masenom spektrometrijom

I - intezitet struje

I_p - intezitet struje maksimuma pika

MWCNT - višeziidne ugljenične nanocevi

nAChRs - nikotinski acetilholinski receptori

RSD - relativna standardna devijacija

R - korelacioni faktor

SbF/SbFE - antimon film/antimon film elektroda

Sb₂O₃-MWCNT/CPE - antimon(III)-oksid-višeziidnim ugljeničnim nanocevima modifikovana elektroda od ugljenične paste

SEM - skenirajuća elektronska mikroskopija

SPCE - štampane ugljenične elektrode

SWV - voltometrija sa pravougaonim talasima

SW-ASV - anodna striping voltometrija sa pravougaonim talasima

t_{dep}/ t_{acc}- vreme elektrodepozicije/vreme akumulacije

TEM - transmisiona elektronska mikroskopija

XRD - difrakcija X-zraka

ZKE - zasićena kalomelova elektroda

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Teorijski deo.....	3
2.1. Teški metali.....	3
2.1.1. Teški metali u kontaminiranom zemljištu.....	3
2.1.2. Olovo.....	3
2.1.2.1. Uticaj olova na zdravlje ljudi	4
2.1.3. Kadmijum.....	5
2.1.3.1. Bioakumulacija kadmijuma i njegov uticaj na biljke.....	5
2.1.3.2. Uticaj kadmijuma na zdravlje ljudi.....	6
2.1.4. Cink.....	6
2.1.4.1. Sadržaj cinka u biljkama.....	7
2.1.4.2. Uticaj cinka na zdravlje ljudi.....	7
2.1.5. Analitičke metode određivanja tragova teških metala.....	8
2.1.5.1. Kratak prikaz odabranih rezultata određivanja tragova teških metala voltametrijskim metodama.....	9
2.2. Pesticidi.....	12
2.2.1. Neonikotinoidni pesticidi.....	12
2.2.2. Imidaklopid.....	13
2.3. Voltametrijske tehnike primenjene u eksperimentalnom radu.....	16
2.3.1. Striping voltametrija.....	17
2.3.1.1. Anodna striping voltametrija.....	17
2.3.1.2. Katodna striping voltametrija.....	18
2.3.1.3. Adsorptivna striping voltametrija.....	18
2.3.2. Pulsna voltametrija.....	19
2.3.2.1. Voltametrija sa pravougaonim talasima.....	20
2.3.3. Ciklična voltametrija.....	20
2.4. Supstrat elektrode na bazi ugljenika.....	21
2.4.1. Elektrode od staklastog ugljenika (GCE) i njihova primena.....	21

2.4.2. Elektroda od ugljenične paste (CPE)	24
2.4.2.1. Ugljenični (grafitni) prah.....	24
2.4.2.2. Vezivna tečnost.....	25
2.4.2.3. Elektrohemijaska stripping analiza sa nemodifikovanom elektrodom od ugljenične paste.....	25
2.4.2.4. Elektrohemijaska stripping analiza sa modifikovanom elektrodom od ugljenične paste.....	26
2.4.3. Elektrode na bazi ugljenika kao osnova za metal-film elektrode	26
2.4.3.1. Bizmut-film (BiF) elektroda.....	26
2.4.3.2. Antimon-film (SbF) elektroda.....	30
2.4.4. Primena nanomaterijala pri modifikaciji elektroda	33
2.4.4.1. Metalni nanomaterijali.....	33
2.4.4.2. Ugljenični materijali.....	36
2.4.4.3. Nanokompoziti.....	38
2.4.4.4. Najčešće korišćeni aditivi.....	39
2.4.4.4.1. Nafion.....	40
2.4.4.4.2. Hitozan.....	42
2.4.4.4.3. EDTA.....	43
2.5. Druge tehnike primenjene u eksperimentalnom radu	43
2.5.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	43
2.5.2. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).....	45
2.5.3. Energetski disperzivna spektroskopija X-zracima (EDS).....	46
2.5.4. Difrakcija X-zraka (XRD).....	47
2.6. Predmet i cilj istraživanja	49
3. Eksperimentalni deo	50
3.1. Hemikalije i rastvori.....	50
3.2. Instrumenti.....	51
3.3. Postupci.....	54
3.3.1. Priprema nemodifikovanih radnih elektroda.....	54

3.3.2. Proces pripreme kompozitnih materijala koji su korišćeni za modifikaciju ugljeničnih elektroda.....	56
3.3.2.1. Priprema kompozitnog materijala na bazi bizmuta.....	56
3.3.2.2. Priprema nanočestica od bizmuta.....	57
3.3.2.3. Priprema BiF i BiF-MWCNT/GCE.....	57
3.3.2.4. Priprema kompozitnog materijala na bazi antimona.....	57
3.3.3. Postupci pripreme uzoraka.....	58
3.3.4. XRD analiza.....	59
3.3.5. TEM analiza.....	60
3.3.6. SEM/EDS određivanje.....	60
3.3.7. Voltametrijska određivanja.....	60
3.3.7.1. Ciklična voltametrija.....	60
3.3.7.2. Anodna striping voltametrija sa pravougaonim talasima.....	61
4. Rezultati i diskusija.....	64
4.1. Voltametrijsko određivanje tragova jona Pb(II) i Cd(II) u pornoj vodi sedimenta pomoću elektrode od staklastog ugljenika modifikovane kompozitom na bazi bizmut-oksihloridnih čestica i višezidnih ugljeničnih nanocevi (BiOCl-MWCNT).....	64
4.1.1. Fizička karakterizacija BiOCl-MWCNT i Bi-MWCNT kompozita.....	65
4.1.2. Elektrohemijska karakterizacija elektrode od staklastog ugljenika modifikovane kompozitima BiOCl-MWCNT i Bi-MWCNT.....	70
4.1.3. Poređenje BiOCl-MWCNT i Bi-MWCNT modifikovanih elektroda od staklastog ugljenika.....	71
4.1.4. Optimizacija striping parametara za Bi-MWCNT/GCE i BiOCl-MWCNT/GCE..	74
4.1.5. Poređenje analitičkih performansi razvijenih elektroda.....	76
4.1.6. Primena BiOCl-MWCNT/GCE za određivanje jona Pb(II) i Cd(II) u pornoj vodi odabranog uzorka sedimenta.....	81
4.2. Voltametrijsko određivanje tragova Zn(II)-jona u odabranim uzorcima dodataka ishrani pomoću elektrode od staklastog ugljenika modifikovane kompozitom na bazi bizmut-oksihloridnih čestica i višezidnih ugljeničnih nanocevi.....	84

4.2.1. Voltametrijska karakterizacija kompozita.....	85
4.2.2. Transmisiona elektronska mikroskopska analiza kompozita.....	85
4.2.3. Ciklična voltametrija.....	86
4.2.4. Optimizacija analitičkih parametara za SW-ASV analizu.....	87
4.2.5. Poređenje SW-ASV analitičkih metoda.....	90
4.2.6. Multielementalna analiza.....	95
4.2.7. Analiza realnih uzoraka.....	96
4.2.7.1. Dijetetski suplement.....	96
4.2.7.2 . Uzorak pekarskog kvasca.....	98
4.3. Voltametrijsko određivanje tragova jona Pb(II) i Cd(II) u česmenskoj vodi primenom elektroda od ugljenične paste modifikovane kompozitom na bazi antimon(III)-oksid-višezične ugljenične nanocevi (Sb₂O₃-MWCNT).	102
4.3.1. Fizička karakterizacija Sb ₂ O ₃ -MWCNT kompozita.....	103
4.3.2. Elektrohemijaska karakterizacija Sb ₂ O ₃ -MWCNT/CPE.....	107
4.3.3. Optimizacija debljine sloja Sb ₂ O ₃ -MWCNT kompozitnog materijala na površini CPE.....	108
4.3.4. Optimizacija striping parametara za Sb ₂ O ₃ -MWCNT/CPE.....	109
4.3.5. Ispitivanje analitičkih performansi razvijene elektrode.....	110
4.3.6. Primena Sb ₂ O ₃ -MWCNT/CPE za određivanje jona Pb(II) i Cd(II) u česmenskoj vodi.....	112
4.4. Voltametrijsko određivanje neonikotinoidnog insekticida imidakloprida u odabranim uzorcima primenom CPE modifikovane kompozitom na bazi antimon(III)-oksid-višezične ugljenične nanocevi (Sb₂O₃-MWCNT).....	114
4.4.1. Elektrohemijaska aktivacija Sb ₂ O ₃ -MWCNT/CPE.....	114
4.4.2. Ispitivanje efekta brzine polarizacije na elektrohemijasko ponašanje Sb ₂ O ₃ -MWCNT/CPE.....	114
4.4.3. Ispitivanje uticaja pH-vrednosti pomoćnog elektrolita na elektrohemijasko određivanje imidakloprida primenom Sb ₂ O ₃ -MWCNT/CPE.....	116

4.4.4. Razvoj analitičke metode voltametrijskog određivanja neonikotinoidnog insekticida imidakloprida u model rastvorima.....	118
5. Zaključak.....	121
6. Summary.....	124
7. Literatura.....	127
Biografija.....	148
Spisak naučnih radova.....	150
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA.....	152
KEYWORDS DOCUMENTATION.....	157

1. Uvodni deo

Razvoj industrije i modernih tehnologija doprineo je sve većoj upotrebi teških metala kao što su olovo i kadmijum i omogućio njihovo dospevanje kako u zemljište, tako i u vodene resurse što je uslovalo njihovo uvođenje u lanac ishrane. Danas je brojnim studijama dokazano štetno dejstvo ovih metala na zdravlje ljudi, ali i ostalog živog sveta. Zbog mogućih štetnih efekata koje mogu prouzrokovati, neophodno je razviti što osetljivije, jednostavnije i ekonomski prihvatljivije metode njihovog određivanja kako u laboratorijskim tako i pri terenskim uslovima.

Cink je fiziološki izuzetno značajan metal. Njegov deficit u organizmu može uzrokovati brojne zdravstvene tegobe, a do njegovog nedostatka dolazi najčešće usled nepravilne ishrane, konzumacije velikih količina alkohola i cigareta. S obzirom na tempo života u 21. veku (brza hrana i stresan način života) sve veći broj ljudi ima poremećaje nivoa ovog mikroelementa u organizmu. Zbog toga danas postoji velika potreba za kontrolisanjem količine ovog esencijalnog metala, kako u namirnicama tako i u njegovim farmaceutskim oblicima ili aditivima ishrani, jer je na taj način moguće pratiti njegov svakodnevni unos.

S obzirom na rastući broj svetske populacije, svakodnevne potrebe za hranom su sve veće. U 20. i 21. veku primena pesticida je doživela svoju punu ekspanziju, a sve u cilju omogućavanja što viših prinosa koji će obezbediti dovoljnu količinu hrane za sve veći broj stanovnika naše planete. Insekticidi zauzimaju posebno mesto među njima, štiteći useve od brojnih štetočina. Poslednjih godina sve više studija govori o štetnosti ovih jedinjenja kako po životinjski svet, tako i po zdravlje ljudi. Neonikotinoidni insekticidi su se posebno izdvojili zbog svog izuzetno negativnog dejstva na divlje i medonosne pčele koje čine najbitniju kariku za oprašivanje i reprodukciju brojnih biljnih vrsta. Njihovim uništavanjem u rizik se dovodi ne samo biljni svet već i celokupni živi svet planete Zemlje. Zbog toga je izuzetno značajno praćenje koncentracije ove vrste insekticida u životnoj sredini i neophodno je razvijanje novih, osetljivih metoda za njihovo određivanje.

Doktorska disertacija bavi se razvojem kompozitnih materijala zasnovanih na višezidnim ugljeničnim nanocevima i česticama bizmuta ili antimona koji se dalje upotrebljavaju za površinsku modifikaciju radnih elektroda na bazi staklastog ugljenika ili ugljenične paste. Novodizajnirane elektrode optimizacijom i primenom različitih voltometrijskih metoda koriste se za određivanje tragova teških metala olova i kadmijuma i biološki značajnog cinka, kako u model rastvorima tako i u odabranim realnim uzorcima.

Elektroda od ugljenične paste modifikovana kompozitom na bazi nanočestica antimona se primenjuje i za određivanje organskog jedinjenja iz grupe neonikotinoidnih insekticida u model rastvorima.

Poglavlja ove doktorske disertacije čine: *Uvodni deo, Teorijski deo, Eksperimentalni deo, Rezultati i diskusija, Zaključak, Conclusion i Literatura.*

U *Teorijskom delu*, opisani su analiti od interesa za eksperimentalni rad, njihova osnovna fizičko-hemijska svojstva a poseban osvrt izvršen je na njihov efekat po zdravlje ljudi, na osnovu čega se i ističe značaj razvoja jednostavnih analitičkih metoda za određivanje ovih ciljnih analita. Takođe, navedeni su literaturni primeri rezultata određivanja ovih ciljnih analita primenom odgovarajućih voltametrijskih metoda. U ostalim podpoglavljima opisane su osnovne radne elektrode (elektroda od staklastog ugljenika i elektroda od ugljenične paste), elektrode na bazi bizmut-filma i antimon-filma, kao i odabrani modifikatori osnovnih elektroda uključujući različite nanomaterijale. Za svaki od njih navedeni su literaturni rezultati određivanja. Pored toga, opisane su i merne tehnike koje su primenjene tokom eksperimentalnog rada za karakterizaciju sintetisanih kompozitnih materijala sa literaturno poznatim primerima njihove primene.

U poglavlju *Eksperimentalni deo*, navedene su hemikalije i rastvori primenjeni u eksperimentalnom radu, instrumenti primenjeni tokom izrade doktorske teze, kao i detaljan put sinteze nanokompozitnih materijala i generalno eksperimentalnog rada uključujući razvoj naprednih voltametrijskih radnih elektroda, razvoj voltametrijskih metoda, kao i testiranje njihove primene.

Poglavlje *Rezultati i diskusija* čine prikazi rezultata dobijenih: karakterizacijom sintetisanih nanokompozitnih materijala Bi-MWCNT, BiOCl-MWCNT, Sb₂O₃-MWCNT i nanočestica Bi, optimizacijom voltametrijskih metoda na bazi primenjenih savremenih radnih elektroda, primenom optimizovanih metoda za određivanje ciljnih analita kako u model rastvorima tako i u model i realnim uzorcima. Takođe, prikazani su i rezultati dobijeni komparativnim tehnikama karakterizacije.

2. Teorijski deo

2.1. Teški metali

Metali velike elektronegativnosti koji imaju gustinu veću od 5 g cm^{-3} nazivaju se teški metali. Karakteriše ih mala veličina katjona zbog teškog jezgra i povećanog sabijanja elektrona. Obuhvataju elemente čiji je atomski broj veći od 20 izuzev alkalnih, zemnoalkalnih metala, lantanoida i aktinoida [1]. Poslednjih dvadeset godina termin teški metali je široko primenjivan. Najčešće se koristi kao grupno ime za metale i metaloide koji su povezani sa zagađenjem i potencijalnom toksičnošću i ekotoksičnošću [2].

2.1.1. Teški metali u kontaminiranom zemljištu

Zemljište može biti kontaminirano akumulacijom teških metala i metaloida, zbog razvoja industrijskih zona, odlaganja otpada bogatog metalima, benzina i farbi bogatih olovom, upotrebe veštačkih đubriva, široke upotrebe pesticida, ispiranja otpadnih voda, proizvoda sagorevanja uglja, prosipanja hemikalija [3, 4]... Teški metali predstavljaju grupu neorganskih zagađujućih materija a najčešći su: olovo (Pb), hrom (Cr), arsen (As), cink (Zn), kadmijum (Cd), bakar (Cu), živa (Hg) i nikl (Ni) [5]. Moguće su promene u njihovoj hemijskoj formi i biodostupnosti. Prisustvo toksičnih metala u zemljištu može različito da inhibiše biodegradaciju organskih zagađujućih materija [6]. Zagađenost zemljišta teškim metalima može predstavljati rizik i opasnost za ljude i ekosisteme kroz: direktnu ingestiju ili kontakt sa zagađenim zemljištem, kroz lanac ishrane (zemljište-biljke-ljudi ili zemljište-biljke-životinje-ljudi), upotrebom kontaminirane vode i smanjenjem kvaliteta hrane zbog fitotoksičnosti [7-9].

2.1.2. Olovo

Olovo je neesencijalni, toksični metal čiji je biogeochemijski ciklus pod velikim uticajem ljudi. Olovo dospeva u životnu sredinu: tokom procesa proizvodnje (uključujući rudarstvo i topioničarsku delatnost), upotrebom raznih proizvoda kao što su: baterije, farbe, keramika, plastika, procesom reciklaže, odlaganjem jedinjenja olova, sagorevanjem fosilnih goriva (uglja, olovnog benzina), upotrebom mineralnih đubriva [10].

Razlog za povećanje nivoa olova u životnoj sredini je uglavnom antropogeni. Najčešći izvor zagađenja olovom uključuje nekontrolisanu upotrebu supstanci koje u sebi sadrže olovo. Zbog preterane upotrebe olova u proizvodnji i industrijskim procesima ono je postalo glavna zagađujuća materija u urbanim sredinama. Prema Američkoj agenciji za zaštitu životne sredine (eng. United States Environmental Protection Agency, US EPA) [11] dozvoljeni nivo

olova u zemljištu je 400 mg dm^{-3} . U zemljištu je olovo inicijalno adsorbovano brzim reakcijama, koje su kasnije praćene sporim adsorpcionim reakcijama, a zatim je distribuirano u različite hemijske forme sa promenljivom biodostupnošću, mobilnošću i toksičnošću [12].

Ova distribucija je kontrolisana reakcijama olova u zemljištu kao što su:

- mineralna precipitacija i disolucija,
- jonska izmena, adsorpcija, desorpcija,
- vodena kompleksacija,
- biološka imobilizacija i mobilizacija [13].

Olovo koje potiče iz antropogenih izvora se primarno akumulira u površinskim slojevima zemljišta i njegova koncentracija opada sa povećanjem dubine [14]. pH-vrednost zemljišta igra najbitniju ulogu u zadržavanju olova u zemljištu. Pri alkalnim pH olovo se nalazi uglavnom u obliku karbonata ili fosfata koji su teško rastvorljivi u vodi, dok pri kiselim pH-vrednostima olovo je postojan kao slobodna jonska vrsta [15].

2.1.2.1. Uticaj olova na zdravlje ljudi

Opšta populacija je izložena olovu kroz ishranu, sa oko 5-15% resorpcije preko gastrointestinalnog trakta, a procenat resorpcije je daleko veći kod dece mlađe od 6 godina [16]. Internacionalna agencija za istraživanje karcinoma (eng. International Agency for Research on Cancer, IARC) je klasifikovala neorganska jedinjenja olova kao potencijalno kancerogena za ljude. Organska jedinjenja olova se metabolišu do jonskog olova u životinjama i ljudima gde je očekivana toksičnost povezana sa neorganskim olovom [17].

Eritrociti imaju visok afinitet prema olovu, što dovodi do toga da je 90% apsorbovanog olova odmah nakon izlaganja vezano u krvotoku. Nakon određenog vremenskog perioda, dolazi do deponovanja olova u koštanom tkivu, a njegovo vreme poluraspada iznosi od 10 do 30 godina [16]. Kod odrasle populacije prilikom izlaganja olovu najviše bivaju pogođeni kardiovaskularni i renalni sistem. Za razliku od odraslih, kod odojčadi i dece olovo ima najteži uticaj na centralni nervni sistem [18-20]. Encefalopatija, smanjenje nervne provodljivosti, kognitivni deficit se dešavaju kod dece pri nižim koncentracijama olova u krvotoku u odnosu na odrasle kod kojih su za ovakve efekte neophodne znatno više koncentracije [21]. Do izuzetne osetljivosti fetusa i odojčadi na toksičnost olova dolazi zbog nezrelosti krvno-moždane barijere i nedostatka visoko-afinitetnog olovo-vezujućeg proteina u astrocitima, koji zarobljavaju dvovalentno olovo kod odraslih [19, 22, 23]. Različiti molekularni, ćelijski, intraćelijski mehanizmi koji uzrokuju

neurotoksičnost olova uključuju i indukciju oksidativnog stresa i interferencije u kalcijum zavisnim enzimima [24].

2.1.3. Kadmijum

Kadmijum je izuzetno kancerogeni metal koji može da prouzrokuje toksične reakcije čak i pri veoma niskim koncentracijama [25, 26]. On je neesencijalni element i nema nijednu ulogu u rastu i razvoju ljudi, biljaka i životinja. Generalno se nalazi u litosferi ($0,2 \text{ mg kg}^{-1}$), sedimentnim stenama ($0,3 \text{ mg kg}^{-1}$) i zemljištu ($0,53 \text{ mg kg}^{-1}$) [27]. U životnoj sredini kadmijum je zastupljen u različitim količinama, što zavisi od prirodnih i antropogenih aktivnosti. Prirodne izvore kadmijuma predstavljaju: vulkanske erupcije, šumski požari, prašina nošena vetrom [28] itd. Međutim, ukupni udeo kontaminacije zemljišta iz prirodnih izvora u odnosu na kontaminaciju zemljišta iz svih ostalih izvora iznosi 10%. Preko 90% ($5,6 \cdot 10^6 \text{ kg}$ godišnje) kadmijuma se može osloboditi u životnu sredinu iz antropogenih izvora kao što su:

- upotreba fosfatnih đubriva,
- sagorevanje fosilnih goriva,
- metalurška proizvodnja,
- otpad iz industrije cementa, komunalni otpad, industrijski otpad i
- proces topljenja metalnih ruda [29].

Ovaj metal ima širok dijapazon upotrebe:

- kao stabilizator plastike,
- za proizvodnju pigmenata,
- solarnih panela, baterija i čeličnih obloga za prevenciju korozije,
- proizvodnju polivinil hlorid plastike,
- fungicida,
- motornih ulja, proizvodnju guma i tekstila [30].

Na osnovu istraživanja Britanskog geološkog centra ukupna svetska proizvodnja kadmijuma u 2015. godini iznosila je oko 24900 metričkih tona. U 2016. godini, svetska proizvodnja kadmijuma je porasla na 26500 metričkih tona [31].

2.1.3.1. Bioakumulacija kadmijuma i njegov uticaj na biljke

Količina kadmijuma koju biljke apsorbuju iz zemljišta zavisi od njegove koncentracije i od biodostupnosti, a male količine se mogu apsorbovati iz kontaminirane prašine [32].

Ulazak teških metala u ćelije biljaka odigrava se kroz trans-membranske nosače koji su uključeni u uzimanje magnezijuma, kalcijuma, gvožđa, cinka i bakra [32, 33].

Generalno, mnoge biljne vrste su tolerantne na izvesne količine kadmijuma, ali pri određenim koncentracijama on dovodi do fitotoksičnosti. Koncentracija kadmijuma koja uzrokuje fitotoksičnost zavisi od biljne vrste [34]. Koncentracije kadmijuma veće od 5 do 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ DM (eng. in dry matter) u suvoj materiji su toksične za većinu biljaka [35].

2.1.3.2. Uticaj kadmijuma na zdravlje ljudi

Toksičnost kadmijuma predstavlja globalni ekološki problem i izaziva zabrinutost za zdravlje ljudi. On može imati štetne efekte na ljudsko telo, a kosti i bubrezi predstavljaju najbitnije ciljane organe [36]. Kadmijum se postepeno akumulira u ljudskom telu uzrokujući povećanje štetnih efekata, naročito oštećenja kostiju i nefrotoksičnost [37]. Oko polovine ukupnog kadmijuma koji je akumuliran u telu je smešten u bubrezima [38]. Veća renalna apsorpcija je primećena kod žena zbog veće brzine apsorpcije [39]. Poluvek kadmijuma u bubrezima iznosi oko 10 godina. Renalna i jetrena akumulacija kadmijuma su posledica sposobnosti ovih organa da proizvode metalotionen koji ima visok afinitet prema kadmijumu [40]. Izloženost kadmijumu takođe redukuje gustinu kostiju zahvaljujući gubitku kalcijuma i fosfora [41]. Postoje izveštaji u kojima je izloženost kadmijumu povezana sa brojnim kliničkim stanjima kao što su: srčane mane, karcinomi, cerebrovaskularni infarkti, osteoporoza, emfizem, proteinurija [42] i formiranje katarakte [43]. Takođe, uzrokuje razvoj karcinoma dojke kod žena izloženih kadmijumu [44].

2.1.4. Cink

Cink ima izuzetnu ulogu u brojnim biološkim procesima i predstavlja esencijalni element za normalan rast i reprodukciju biljaka, zdravlje životinja i ljudi, ali je utvrđeno da može da uzrokuje zagađenje zemljišta, vode i lanca ishrane [45-47]. Za ljude je nedostatak cinka povezan sa režimom ishrane, što je uzrokovano deficitom cinka u zemljištu [48, 49].

Zemljišta koja su ugrožena nedostatkom cinka su peščana i kvarena zemljišta, slatine, močvarna područja koja su kompaktna i bogata organskim materijama sa visokim nivoom azota i fosfora [46]. U neupotrebljenim i nekontaminiranim zemljištima sadržaj cinka iznosi 10-300 mg kg^{-1} [50-52]. Cink se nalazi u površinskim i podzemnim vodama i ulazi u životnu sredinu iz različitih izvora uključujući:

- rudno odvodnjavanje,
- industrijski i komunalni otpad,
- eroziju tla koje u sebi sadrži cink [53, 54] i dr.

Na osnovu podataka Organizacije Ujedinjenih nacija za hranu i poljoprivredu (eng. Food Agriculture Organisation, FAO) i Svetske Zdravstvene Organizacije (eng. World Health Organisation, WHO) pijaća voda koja sadrži više od 3 mg dm⁻³ cinka teži da postane opalescentna, razvija masni film kada ključa i može imati opor ukus [55]. Preporučeni maksimalni sadržaj cinka u vodi za navodnjavanje iznosi 2 mg dm⁻³ dok više koncentracije mogu biti toksične za mnoge biljke i mogu zagaditi vodotokove [45]. Cink je pronađen i u pijaćoj vodi u formi soli i organskih kompleksa. Normalne vrednosti cinka u površinskim vodama ne prelaze 0,01 mg dm⁻³, a u podzemnim vodama 0,05 mg dm⁻³. Iako je u vodi za piće sadržaj cinka ispod 0,1 mg dm⁻³, nivo u česmenskoj vodi može biti viši zbog starih galvanizovanih vodovodnih materijala [56].

2.1.4.1. Sadržaj cinka u biljkama

Poznato je da se transport cinka u biljkama vrši ili u obliku Zn(II)-jona ili kao vezan za organske kiseline. Pri visokim pH-vrednostima zemljišta cink može biti vezan i kao monovalentni katjon ZnOH(I). On se akumulira u tkivu korena biljke i transportuje se pomoću ksilema do izdanka. Visoki nivoi cinka se takođe detektuju u floemu, ukazujući da se cink transportuje i kroz tkiva ksilema i kroz tkiva floema [57]. Cink predstavlja esencijalni mikronutrijent koji je za biljke neophodan u malim ali kritičnim koncentracijama i uključen je u nekoliko ključnih fizioloških funkcija:

- ulazi u strukturu membrane,
- učestvuje u fotosintezi,
- utiče na aktivnost fitohormona,
- učestvuje u metabolizmu masti i nukleinskih kiselina i
- utiče na ekspresiju i regulaciju gena, sintezu proteina.

Kao kofaktor cink aktivira različite hormone koji su odgovorni za rast i razvoj biljke. Ima posebnu ulogu u oplodnji jer zrna polena imaju veoma visoku koncentraciju cinka [58, 59]. Biljne kulture ne bi ostvarile svoj maksimalni prinos i pokazale bi umanjen rast ukoliko bi snabdevanje cinkom bilo neadekvatno [60, 61].

2.1.4.2. Uticaj cinka na zdravlje ljudi

FAO/WHO su predložile dnevni preporučeni unos cinka od 0,3 mg kg⁻¹ telesne mase i privremeni maksimalno dozvoljeni dnevni unos od 1,0 mg kg⁻¹ telesne mase [55]. Dnevne potrebe cinka odraslog čoveka su 15-22 mg kg⁻¹ telesne mase [62].

Mnoge studije su pokazale da hrana biljnog porekla predstavlja izuzetno značajan izvor cinka za ljude [46]. Oko 17,3% svetske populacije je ugroženo neadekvatnim unosom

cinka [63]. Deficit cinka doprinosi smrti oko 500000 dece mlađe od 5 godina, tokom perioda od 1 godine [64]. Nedostatak cinka može dovesti do gubitka apetita, anemije, razvojne retardacije, hipogonadizma sa poremećenim reproduktivnim kapacitetom, smanjenja mentalne funkcije a u nekim slučajevima i do teratogenih efekata [65-67]. Zdravstvene komplikacije kao što su: poremećen imuni sistem, poremećaj sposobnosti učenja, rizik od infekcija, oštećenja DNK i karcinomi se takođe povezuju sa nedostatkom cinka [68].

Povećana količina cinka može sprečiti apsorpciju bakra i dovesti do simptoma uzrokovanih nedostatkom bakra. Preko lanca ishrane dolazi do bioakumulacije cinka a posledično i do veće zastupljenosti u mesu nego u voću i povrću [69]. Relevantne studije su pokazale male razlike u koncentracijama cinka kod malih sisara iz kontrolnih i zagađenih područja, indikujući da je bioakumulacioni potencijal cinka u biljojednim i mesoždernim sisarima nizak [70, 71].

2.1.5. Analitičke metode određivanja tragova teških metala

Iako je prisustvo male količine određenih teških metala neophodno za normalan i zdrav rast i razvoj živih organizama, njihove prevelike koncentracije u životnoj sredini mogu imati štetne posledice [72-74]. Da bi došlo do smanjenja zagađenja, ublaženja rezultujućeg oštećenje zemljišta [75] i vodenih resursa [76] neophodno je tačno odrediti koncentraciju ovih metala čak i ako se u uzorku nalaze samo u tragovima.

U ovom poglavlju je dat kratak literaturni pregled objavljenih rezultata iz oblasti analitike tragova teških metala.

Veliki broj analitičkih tehnika je pogodan za detekciju jona teških metala:

- induktivno kuplovana plazma sa masenom spektrometrijom (eng. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS);
- induktivno kuplovana plazma sa atomskom emisionom spektrometrijom (eng. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES);
- plamena atomska apsorpciona spektrometriju (eng. Flame Atomic Absorption Spectrometry, FAAS) [77] ;
- atomska apsorpciona spektrometrija sa grafitnom peći (eng. Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry, GFAAS) [78] i dr.

Ove tehnike su visoko osetljive i selektivne ali zahtevaju relativno skupu instrumentaciju a operativna procedura je kompleksna.

Elektrohemijske merne tehnike imaju prednosti kao što su: jednostavnost instrumenta, visoka osetljivost i kratko vreme analize. Instrumenti mogu biti i mobilni pa postoji mogućnost primene ovih tehnika na terenu što je značajno za monitoring životne sredine. Voltometrija pripada mernim tehnikama koje imaju visoku osetljivost i mogu biti upotrebljene za *in situ* identifikaciju i određivanje jona teških metala [79, 80].

2.1.5.1. Kratak prikaz odabranih rezultata određivanja tragova teških metala voltametrijskim metodama

Voltametrijske metode se veoma često primenjuju u analizi tragova teških metala. U ovom podpoglavlju su predstavljeni odabrani literaturni primeri za određivanje jona koji su predmet određivanja u ovoj doktorskoj disertaciji.

Lin i dr. su predstavili novi elektrohemijski senzor na bazi modifikovane elektrode od staklastog ugljenika (eng. Glassy Carbon Electrode, GCE) za diferencijalno pulsno anodno stripping voltametrijsko određivanje (eng. Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry, DP-ASV) jona Cu(II), Pb(II) i Cd(II) u odabranim uzorcima. Kao modifikator su primenjene molibden-halogene-halogene nano žice ($\text{Mo}_6\text{S}_9\text{-xI}_x$ NWs) koje su dobijene direktnom sintezom iz odabranih elementarnih materijala. Ciljni metalni joni su izdvajani u toku 240 min na potencijalu od -1,1 V iz acetatnog pufera pH 4,7. U poređenju sa nemodifikovanom elektrodom, kod nove elektrode se uočavaju viši analitički signali za odabrane jone što dovodi do zaključka da NWs-GCE mogu pojačati elektrohemijski odgovor ovih jona i unaprediti transfer elektrona metalnih jona. Dobijene su vrednosti granice detekcije (GD) od 0,10 mg dm^{-3} za Cd(II)-jon, 0,45 mg dm^{-3} za Pb(II)-jon i 0,20 mg dm^{-3} za Cu(II)-jon [81].

Kokkinos i Economeu su određivali jone teških metala Pb(II) i Cd(II) anodnom stripping voltametrijom (ASV) primenom bizmut-film elektrode (BiFE) modifikovane Nafionom[®]. BiF je izdvojen na silikonski supstrat raspršivanjem. Određivanja su vršena u acetatnom puferu pH 4,5 uz prisustvo Triton X-100, cetiltrimetilamonijum-bromida i natrijum-dodecilsulfata. Optimizovali su analitičke parametre kao što su debljina sloja Nafiona[®], potencijal elektrodepozicije (-1,2 V) i vreme elektrodepozicije (120 s). Određivanja su izvedena u model rastvorima i sertifikovanom uzorku jezerke vode. Dobijeni rezultati analize jezerske vode su u dobrom slaganju sa sertifikatom [82].

Crew i dr. izveštavaju o razvoju novog analitičkog senzora za određivanje Zn(II)-jona u uzorku ljudskog znoja upotrebom štampanih ugljeničnih elektroda (eng. Screen Printed Carbon Electrodes, SPCEs) primenom DP-ASV. Metoda je optimizovana pri čemu je kao pomoćni elektrolit upotrebljen 0,1 mol dm^{-3} NaCl/0,1 mol dm^{-3} acetatni pufer pH 6,0.

Potencijal elektrodepozicije iznosio je -1,6 V, a vreme elektrodepozicije 60 s uz intezivno mešanje rastvora. Primenom ovih uslova dobijen je linearni odziv elektrode u opsegu od $1 \cdot 10^{-8}$ do $5 \cdot 10^{-6}$ mol dm⁻³ Zn(II)-jona, a relativna standardna devijacija (RSD) je iznosila 5,6% pri koncentraciji $2 \cdot 10^{-6}$ mol dm⁻³ [83].

Simpson i dr. su pripremili i okarakterisali novi tip materijala na bazi ugljenika za površinsko modifikovanje GCE. Modifikator je sintetisan iz glicerola termičkim procesom u prisustvu fosforne kiseline pri čemu su dobijene ugljenične nanočestice loptastog oblika sa dijametrom od 35 do 115 nm koje su bile homogeno raspoređene. Modifikovana elektroda je primenjena za određivanje tragova jona teških metala Pb(II) i Cu(II) primenom anodne stripping voltometrije sa pravougaonim talasima (eng. Square Wave Anodic Stripping Voltammetry, SW-ASV). Novopripremljena radna elektroda je primenjena za određivanje ciljnih analita u obogaćenim uzorcima česmenske vode, a prinos je od 96,7% i 98,2% sa RSD od 8,5% i 7,4% [84].

Mardegan i dr. su prikazali zlatnu nanoelektrodu modifikovanu sa BiF za ASV određivanje tragova Pb(II)-jona. Pripremljene su dve vrste elektroda. Jedna od njih je *in situ* modifikovana sa BiF, a druga *ex situ* sa pripremljenim BiF. Optimizovani su uslovi određivanja i odabrana je SW-ASV kao pogodna tehnika za određivanje ovog ciljnog analita. Optimizovali su i količinu bizmuta koja se elektrodepozicijom postavlja na površinu supstrat elektrode jer se površina elektrode od zlata veoma lako i brzo zasiti bizmutom. Sva određivanja su vršena u 0,01 mol dm⁻³ HCl a korišćeni potencijal elektrodepozicije iznosio je -1,1 V uz vreme akumulacije od 180 s. Elektroda *in situ* modifikovana bizmut-filmom je pokazala dobar analitički odziv u koncentracionom opsegu 1-14 µg dm⁻³ a izračunata GD iznosila je 0,06 µg dm⁻³ [85].

Almeida Furtado i dr. su razvili nov način za SW-ASV voltametrijsko određivanje jona Zn(II), Pb(II) i Cd(II) u preparatima za negu kose. Kao osnova za dalju modifikaciju, tj. supstrat elektroda, upotrebljena je elektroda od grafita. Za analizu je ova elektroda dalje modifikovana na dva načina. Prvi način je *in situ* izdvajanje BiF, a drugi *ex situ* pripremljen film od redukovanih diazonijumovih soli. Merenja su vršili u rastvoru 0,1 mol dm⁻³ acetatnog pufera primenom elektrodepozicionog potencijala -1,4 V u toku 120 s uz intezivno mešanje. U slučaju elektrode sa diazonijumovom redukovanom solju, redukcija je vršena primenom ciklične voltometrije (eng. Cyclic Voltammetry, CV). Merenja su prvo vršena u model rastvorima gde je koncentracioni opseg ciljnih analita bio od 0,5 do 5,0 mg dm⁻³. U slučaju elektrode modifikovane BiF vrednosti GD su iznosile 0,07, 0,05, odnosno 0,35 µmol dm⁻³ za

olovo, kadmijum, odnosno cink. U slučaju elektrode modifikovane diazonijum solju dobijene su vrednosti GD od 0,24, 0,44, odnosno 0,06 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ za olovo, kadmijum, odnosno cink. Obe elektrode su upotrebljene za određivanje ciljnih analita u realnim uzorcima, pri čemu su dobijeni rezultati uporedivi sa FAAS merenjima, ali je organski modifikovana elektroda imala nižu granicu detekcije [86].

Finšgar i dr. su proučavali različite forme bizmut-filma i kalaj-filma izdvojenih na supstrat elektrodi od staklastog ugljenika za ASV određivanje jona Zn(II), Pb(II) i Cd(II). Ispitali su uticaj masenih odnosa bizmuta i kalaja u izdvojenom filmu. Pripremljeni su filmovi u kojima su odnosi koncentracija jona Bi(III) i Sn(II) bili 2:8; 4:6; 6:4; 8:2 i elektrode koje su modifikovane isključivo bizmut-filmom ili kalaj-filmom. Kao najpogodnija elektroda za određivanje Zn(II)-jona pokazala se bizmut-film i kalaj-film elektroda u kom je odnos ovih jona pri elektrodepoziciji bio 6:4 a za određivanje jona Pb(II) i Cd(II) kao najbolja se pokazala elektroda od čistog kalaj-filma [87].

Hua Luo i dr. su razvili novu SW-ASV metodu za voltametrijsko određivanje Cd(II)-jona. Kao radna elektroda upotrebljena je elektroda od ugljenične paste (eng. Carbon Paste Electrode, CPE) koja je dopovana bizmutom modifikovanim višezidnim ugljeničim nanocevima (eng. Multiwalled Carbon Nanotubes, MWCNTs) (Bi-MWCNTs-CPE). Pripremljena radna elektroda je pokazala poboljšane elektroanalitičke performanse u odnosu na nemodifikovanu CPE, bizmutom modifikovanu CPE i CPE dopovana MWCNT. Primenom ove radne elektrode postignuta je vrednost GD od 0,3 $\mu\text{g dm}^{-3}$ [88].

Li i dr. su sintetisali novi materijal na bazi MWCNT dopovanjem atomima azota i dodavanjem tiolnih grupa u aktivirani matriks MWCNT. Novosintetisani materijal je okarakterisan primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (eng. Scanning Electron Microscopy, SEM), ramanske spektroskopije i infracrvene spektroskopije sa Furijevom transformacijom (eng. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR). Dobijeni materijal je upotrebljen za modifikaciju GC elektrode i simultano određivanje jona Pb(II), Cd(II). Ovaj tip modifikovanih MWCNT je pokazao odlične osobine jer poseduje dobru selektivnost, osetljivost i reproduktivnost [89].

Yuanyuan i dr. su pripremili nanokompozit na bazi CuZrO_2 i grafena i primenili ga za površinsku modifikaciju GC elektrode. Modifikovana elektroda je korišćena za određivanje jona Pb(II) i Cd(II) u acetatnom puferu pH 4,6 primenom SW-ASV. Nova elektroda je pokazala odličnu mehaničku stabilnost i električnu provodljivost u prisustvu ciljnih jona. Optimizovana analitička metoda je primenjena za određivanje ovih jona u koncentracionom

intervalu od 0,5 do 80 $\mu\text{g dm}^{-3}$ za Pb(II)-jon i 1 do 100 $\mu\text{g dm}^{-3}$ za Cd(II)-jon pri čemu u oba slučaja je dobijena dobra linearna zavisnost. Zbog visoke osetljivosti, dobre stabilnosti i otpornosti na interferirajuće jone ovakav tip elektrode ima obećavajuću budućnost za određivanje tragova teških metala u kompleksnim matriksima kao što je zemljište [90].

Teng i dr. izveštavaju o novoj metodi za detekciju mobilnih Zn(II)-jona koji su korisni za ranu dijagnostiku karcinoma prostate. Štampana elektroda je modifikovana cirkonijumom i elektrohemijski eksfoliranim grafitnim kompleksom (eng. zincon-EG) da bi se obezbedilo vezivanje cinka za površinu elektrode. Za karakterizaciju elektrode upotrebljeni su UV-VIS i FTIR spektroskopija, SEM, a za proučavanje procesa vezivanja Zn(II)-jona za elektrodu korišćena je CV. Optimizovana metoda je upotrebljena za DPV određivanje uz vreme izdvajanja od 5 min i potencijal depozicije -1,1 V. Pripremljeni hemijski senzor je pokazao dobru reproduktivnost i stabilnost u trajanju od 2 nedelje. Primenjen je za određivanje Zn(II)-jona metodom standardnog dodatka u serumu laboratorijskih miševa koji su oboleli od transgenskog adenokarcinoma prostate [91].

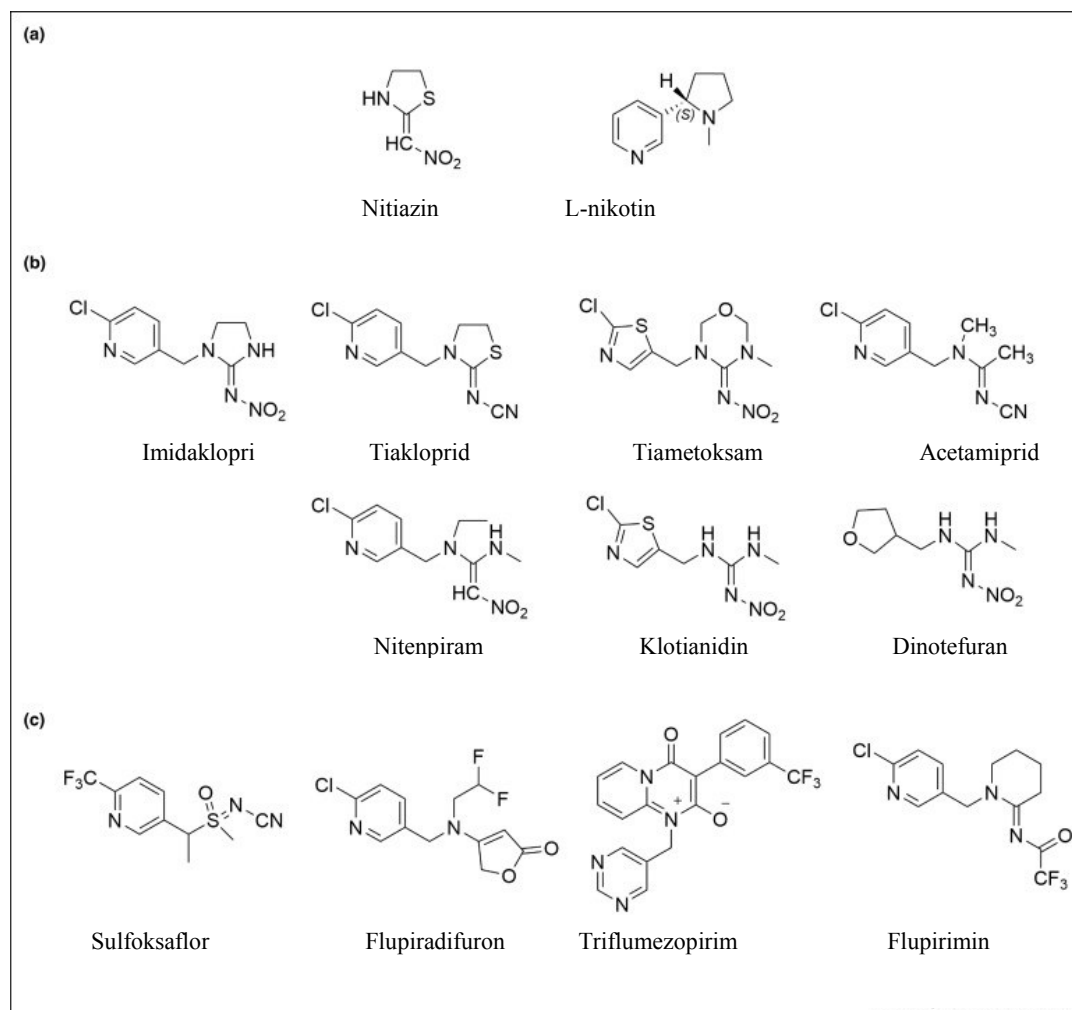
2.2. Pesticidi

Održiva poljoprivreda 21. veka se oslanja na ekonomske, ekološke i socijalne aspekte da bi proizvodila dovoljno visoko kvalitetnih i bezbednih poljoprivrednih proizvoda za rastuću svetsku populaciju. Iz tog razloga je neophodna primena savremenih insekticida da bi se zaštitili usevi od štetočina na biljkama koje se uzgajaju za ljudsku ishranu [92]. Iako upotreba pesticida donosi mnogo benefita poljoprivredi, mnogi od njih zagađuju zemljište, hranu i vodu. Neki pesticidi su izuzetno štetni za zdravlje ljudi jer imaju kancerogena svojstva, neki mogu izazvati disfunkciju nervnog i reproduktivnog sistema čak i pri veoma niskim koncentracijama [93,94].

2.2.1. Neonikotinoidni pesticidi

Neonikotinoidi su insekticidi čije ciljno mesto su nikotinski acetilholinski receptori insekata (eng. nicotinic AcetylCholine Receptors, nAChRs) i pokazuju visoku selektivnost prema insektima. Zahvaljujući tome neonikotinoidi predstavljaju gotovo trećinu ukupne svetske potrošnje insekticida [95].

Neonikotinoidi potiču od nitiazina, (slika 1) koji sadrži nitrometilensku funkcionalnu grupu [96]. Dokazano je da nitiazin utiče na holinergičnu neurotransmisiju [97] što je uzrokovalo da insekticidi deluju na nAChRs. Iako nitiazin nije uveden na tržište zbog svoje umerene insekticidne moći Kagabu uvođenjem 3-piridil i nitroimina sintetizuje imidakloprid [98].



Slika 1. Hemijska struktura neonikotinoida i srodnih jedinjenja čija su ciljna mesta nAChRs:
 a) Hemijska struktura nitiazina i nikotina, b) hemijska struktura neonikotinoida, c) hemijska struktura novijih generacija kompetitivnih nAChR modulatora [99].

2.2.2. Imidakloprid

Imidakloprid je neonikotinoidni insekticid koji deluje kao neurotoksin za insekte, sa dejstvom na parasimpatičke nAChRs. Iako u svojoj strukturi i sisari i insekti imaju acetilholinske receptore on je selektivniji prema nAChRs insekata. Povezivanje imidakloprida za nAChRs je ireverzibilno i pri tome dolazi do spontanog pražnjenja električnog impulsa nakon kog neuron ne može više da sprovodi impulse [95]. Najvažnije fizičke osobine ovog neonikotinoida su prikazane u tabeli 1. Zbog dobre rastvorljivosti u vodi, postoji mogućnost njegovog prodiranja do podzemnih voda. Selektivnost imidakloprida varira prema ostalim životinjskim vrstama. Na primer, može izuzetno štetno da deluje na medonosne pčele, brojne vodene vrste (vodene beskičmenjake i mlade ribe), ptice. Fitotoksičnost nije očekivana ukoliko se ovaj insekticid primenjuje u skladu sa uputstvom. Oralna LD₅₀ za pacove iznosi

450 mg kg⁻¹ za oba pola [100]. Ovaj insekticid se u Srbiji može naći pod komercijalnim imenima: Confidor®WG-70, LOBO®, MACHO 200 SL, Kondor 350 SC, Warrant 70 WG i KOHINOR 200 SL.

Tabela 1. Odabrani fizičko-hemijski parametri imidakloprida [100].

Parametar	Vrednost
Izgled	Bezbojni kristali
Hemijsko ime	IUPAC: 1-(6-hlor-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidin-2-ilidenamin CAS: 1-[(6-hlor-3-piridinil)metil]-N-nitro-2-imidazolidinimin
Molekulska masa	255,7 g mol ⁻¹
Rastvorljivost u vodi	0,61 g dm ⁻³ na 20 °C
Temperatura topljenja	144 °C
Napon pare	4·10 ⁻¹⁰ Pa na 20 °C 9·10 ⁻¹⁰ Pa na 25 °C
Henrijeva konstanta	2·10 ⁻¹⁰ Pa m ³ mol ⁻¹ na 20 °C
Koeficijent raspodele (oktan-voda)	log P = 0,57 na 21 °C

2013. godine Evropska agencija za sigurnost hrane (eng. European Food Safety Authority, EFSA) je na zahtev Evropske komisije dala svoje mišljenje o štetnom dejstvu imidakloprida na razvoj ljudskog centralnog nervnog sistema (sa posebnim osvrtom na mozak). Utvrđena je mogućnost štetnog dejstva na neurone i na one strukture mozga koje su odgovorne za učenje i pamćenje. Zaključeno je da je neophodno sniziti referentne toksikološke vrednosti: akutnu referentnu dozu (eng. the Acute Reference Dose, ARfD), prihvatljiv dnevni unos (eng. the Acceptable Daily Intake, ADI), prihvatljiv iznos izloženosti operatera (eng. the Acceptable Operator Exposure Level, AOEL). Predložene vrednosti za AOEL i ARfD su 0,06 mg kg⁻¹ telesne mase po danu umesto dosadašnjih 0,08 mg kg⁻¹ telesne mase po danu, a vrednost ADI prema EFSA nije potrebno menjati [101].

2016. godine u Republici Srbiji u dečijim kašicama istaknutog domaćeg proizvođača hrane, pronađene su nedozvoljene količine pesticida, između ostalih i imidakloprida.

Ministarstvo zdravlja je naložilo povlačenje iz prodaje nekoliko serija ovih proizvoda, zbog potencijalnog štetnog efekta na normalan rast i razvoj dece [102].

Zbog svih štetnih efekata koje može izazvati izloženost neonikotinoidima (sa naročitim osvrtom na imidakloprid kao najčešće korišćeni), neophodno je razviti pouzdane, osetljive i brze metode za njihovo određivanje i pri veoma niskim koncentracijama. Voltametrijske metode su se pokazale kao izuzetno pogodne za ovakva određivanja.

Guzsvány i dr. su određivali odabrane neonikotinoidne insekticide (imidakloprid i klotianidin) primenom DPV i dva tipa modifikovanih ugljeničnih elektroda: CPE zapreminski modifikovana bizmutom (korišćena je za određivanje imidakloprida) i GCE na kojoj je izdvajan BiF (korišćena je za određivanje klotianidina). Modifikovana CPE elektroda napravljena je mešanjem grafitnog praha, trikrezil-fosfata i praha bizmuta. Procentni sadržaj bizmuta u odabranoj elektrodi iznosio je 5%. Dobijena vrednost granice određivanja (GO) je $1,6 \mu\text{g cm}^{-3}$ a RSD ne veća od 2,4%. U poređenju sa nemodifikovanom ugljeničnom pastom, ova elektroda je pokazala bolje performanse zbog sniženja vrednosti GO i odsustva potrebe za sprovođenje inertnog gasa kroz ispitivani rastvor [103].

Guzsvány i dr. su pratili solarnu degradaciju imidakloprida primenom voltametrije sa pravougaonim talasima (eng. Square Wave Voltammetry, SWV) korišćenjem obnovljive srebro-amalgam-film elektrode. Sva merenja su obavljana u rastvoru Britton-Robinsonovog pufera pH 7,0. Praćena je fotolitička razgradnja u prisustvu katalizatora TiO_2 i TiO_2 modifikovanog sa 1,9% w/w Fe (1,9% Fe/ TiO_2). Tokom 4 nedelje došlo je do degradacije 20% imidakloprida. Da bi se poboljšala efikasnost katalizatora u rastvor Britton-Robinsonovog pufera dodat je H_2O_2 prilikom čega je došlo do gotovo potpune razgradnje imidakloprida za 5 dana u slučaju nemodifikovanog TiO_2 a u slučaju 1,9% Fe/ TiO_2 za 3 dana [104].

Kumaravel i Chandrasekaran su pripremili i okarakterisali GCE koja je modifikovana nano-srebro-Nafion[®]/nano TiO_2 Nafion[®]-om za CV, DPV i amperometrijsko određivanje imidakloprida. Nano-srebro-Nafion[®] kompozit je izdvojen elektrohemijski na površinu GCE uz upotrebu grafitne ploče kao anode i GCE kao katode iz rastvora koji je sadržao Nafion[®] i srebro-nitrat[®], a zatim je TiO_2 -Nafion[®] kompozit postavljen na površinu isprane i osušene elektrode metodom nanošenja kapi. Pripremljena elektroda je primenjena za određivanje imidakloprida u model rastvorima i realnom uzorku, gde su dobijeni rezultati uporedivi sa rezultatima dobijenih primenom tačne hromatografije visoke efikasnosti (eng. High Pressure Liquid Chromatography, HPLC) [105].

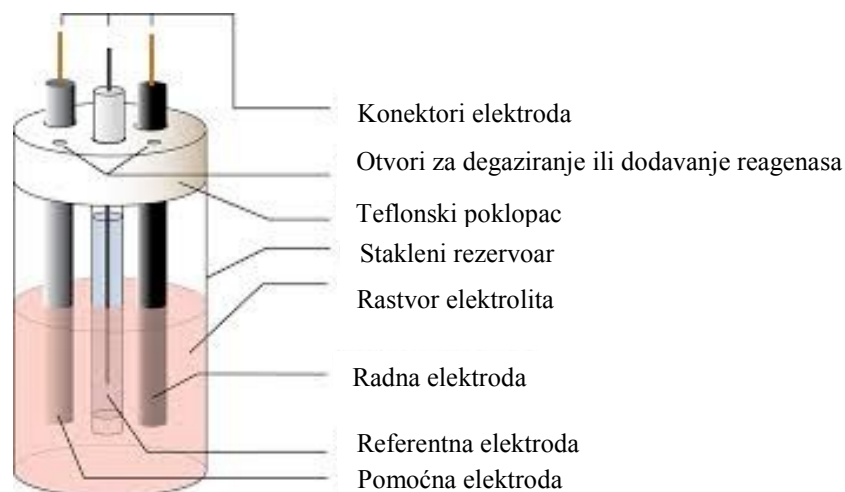
Zhang i dr. su razvili novu, osetljivu i selektivnu metodu za određivanje rezidua imidakloprida primenom voltometrije sa linearno rastućim potencijalom. Oni su razvili novu proceduru koja se zasniva na površinskom modifikovanju GC elektrode. Modifikator je pripremljen imobilizacijom p-vinilbenzoeve kiseline na površinu listova grafena koji je suspendovan u dimetilformamidu. Linearnost kalibracione krive je dobijena u opsegu od 0,5 do 15 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ sa dobijenom vrednošću za GD od 0,1 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ [106].

Urbanova i dr. su primenili GC elektrodu modifikovanu grafen-oksikom (pripremljenim Brodijevom metodom) za voltometrijsko određivanje imidakloprida i tiametoksama u model rastvorima, rečnoj vodi i uzorcima meda. Grafen-oksikid je postavljen na površinu GCE metodom nanošenja kapi. Izvršena je karakterizacija grafen-oksida pomoću transmisionog elektronskog mikroskopa (eng. Transmission Electron Microscopy, TEM) i fotoelektronskom mikroskopijom X-zracima. Intezitet signala imidakloprida je linearna funkcija u koncentracionom opsegu 10-200 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ [107].

2.3. Voltometrijske tehnike primenjene u eksperimentalnom radu

Voltometrijske tehnike spadaju u elektrohemijske alate kod kojih se meri intezitet struje u odnosu na primenjeni potencijal. Kao rezultat se dobija kriva koja prikazuje zavisnost struje od potencijala i naziva se voltamogram. Voltamogram pruža kvalitativne i kvantitativne informacije o analitu koji je uključen u oksido-redukcione procese [108].

Troelektrodna konfiguracija (slika 2) predstavlja najčešći primenjeni tip voltometrijske ćelije. Sastoji se od radne, referentne i pomoćne elektrode koje su uronjene u rastvor pomoćnog elektrolita koji sadrži i uzorak. Reakcija od interesa se odvija na površini radne elektrode, a referentna elektroda je ta koja obezbeđuje stabilan i reproduktivan potencijal koji ne zavisi od sastava rastvora a u odnosu na koji će se vršiti poređenje potencijala radne elektrode. Pomoćna elektroda služi za prenos struje koja prolazi kroz elektrohemijsku ćeliju a na njenoj površini se ne odvija reakcija od interesa. Kao pomoćna elektroda najčešće se koriste platinska žica ili grafitni štapić. Takođe, ove ćelije sadrže i cevčicu za eventualno uvođenje inertnog gasa radi uklanjanja rastvorenog kiseonika [109].



Slika 2. Voltametrijska ćelija sa troelektrodnim sistemom [110].

Voltametrijske tehnike se primenjuju za kvantitativno određivanje organskih i neorganskih jedinjenja u vodenim i nevodenim medijumima, koriste se za određivanje redoks potencijala, istraživanje mehanizma i kinetike redoks reakcija a mogu da služe i kao elektrohemijski detektori kod tačne hromatografije visokih performansi [111].

2.3.1. Striping voltametrija

Striping voltametrija predstavlja izuzetno važnu voltametrijsku mernu tehniku u oblasti analitike tragova. Razlikuju se tri vrste striping voltametrije:

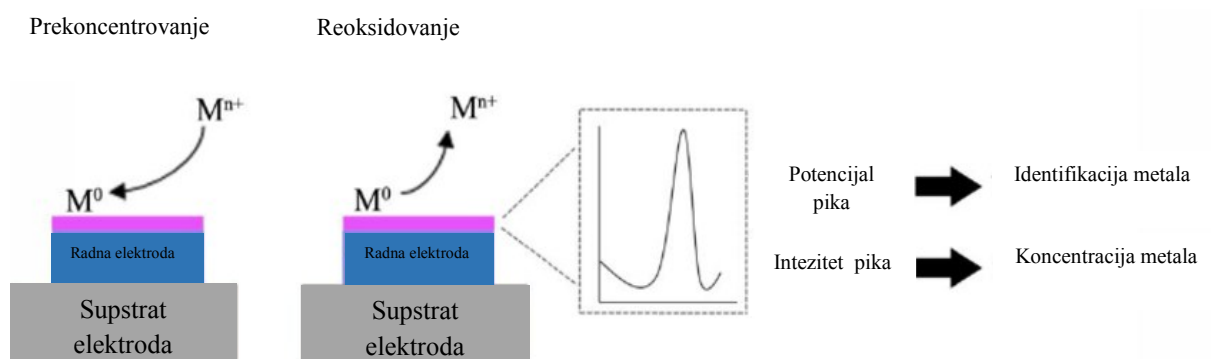
- Anodna striping voltametrija,
- Katodna striping voltametrija i
- Adsorptivna striping voltametrija.

Sva tri tipa striping analize se zasnivaju na prekoncentrovanju (depoziciji) ciljnog analita na površini elektrode pri određenom potencijalu i u određenom vremenskom intervalu, a zatim se vrši određivanje supstance suprotnim elektrolitičkim procesom [109].

2.3.1.1. Anodna striping voltametrija

Prilikom ASV radnoj elektrodi se dovodi ona količina potencijala koja je dovoljna da izdvoji željene jone metala iz ispitivanog rastvora na površinu radne elektrode. Koncentracija metalnih jona u rastvoru može biti izuzetno niska. Proces elektrodpozicije se izvodi uz intezivno mešanje ispitivanog rastvora, nakon čega sledi faza mirovanja rastvora. Posle faze mirovanja vrši se reoksidacija ciljnih analita pozitivnim potencijalskim skeniranjem. Na dovoljno pozitivnom potencijalu radne elektrode, dolazi do reoksidovanja izdvojenih metalnih jona sa površine elektrode. Prilikom procesa reoksidacije dolazi do formiranja električne

struje koja uzrokuje pojavu signala u obliku pika, gde veličina struje pika odražava koncentraciju jona u rastvoru (slika 3). Ovo je izuzetno osetljiva voltametrijska tehnika, pa otud i potreba za kontinuiranim praćenjem parametara određivanja jer oni imaju izuzetnu ulogu u dobijanju željenih preciznih podataka [108].



Slika 3. Šematski prikaz elektrohemijskog procesa na površini radne elektrode tokom voltametrijskog inverznog određivanja ciljnog analita [112].

2.3.1.2. Katodna stripping voltametrija

Katodna stripping voltametrija (eng. Cathodic Stripping Voltammetry, CSV) je odraz u ogledalu ASV. U njenom slučaju proces izdvajanja jona na površinu radne elektrode se izvodi pri pozitivnom potencijalu uz formiranje nerastvornog, oksidovanog oblika analita. Nakon ovog procesa vrši se merenje pomeranjem potencijala u katodnom smeru pri čemu dolazi do redukcije akumuliranih jona [109].

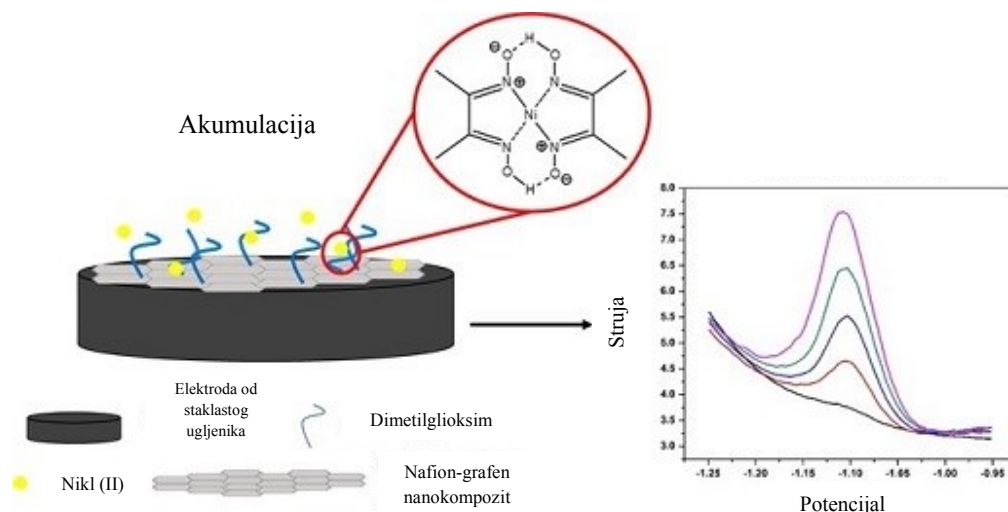
Ovaj tip voltametrijske analize se koristi za određivanje brojnih organskih i neorganskih jedinjenja koja su sposobna da formiraju nerastvorljive soli sa metalom od kog je izgrađena radna elektroda [109].

2.3.1.3. Adsorptivna stripping voltametrija

U slučaju adsorptivne stripping voltametrije (eng. Adsorbitive Stripping Voltammetry, AdSV) osnova određivanja je adsorpcija analita na površini radne elektrode. Radna elektroda se održava na potencijalu koji favorizuje adsorpciju. Nakon adsorpcije, potencijal se menja ili u anodnom ili u katodnom smeru u zavisnosti od oksidujućih ili redukujućih zahteva analita za rastvaranje koje će uslediti [113].

Adsorptivnom stripping voltametrijom se može istovremeno vršiti određivanje nekoliko molekula (naročito je pogodna za biomolekule) kao što su: nukleinske kiseline, vitamini i pesticidi [109].

Takođe, moguće je određivanje nekih metalnih jona npr. Ni^{2+} se može odrediti AdSV na GC elektrodi prethodno modifikovanoj sa dimetil-gliksimom i Nafion-grafen nanokompozitom (slika 4) [114].



Slika 4. Šematski prikaz AdSV određivanja Ni(II) jona [114].

2.3.2. Pulsna voltametrija

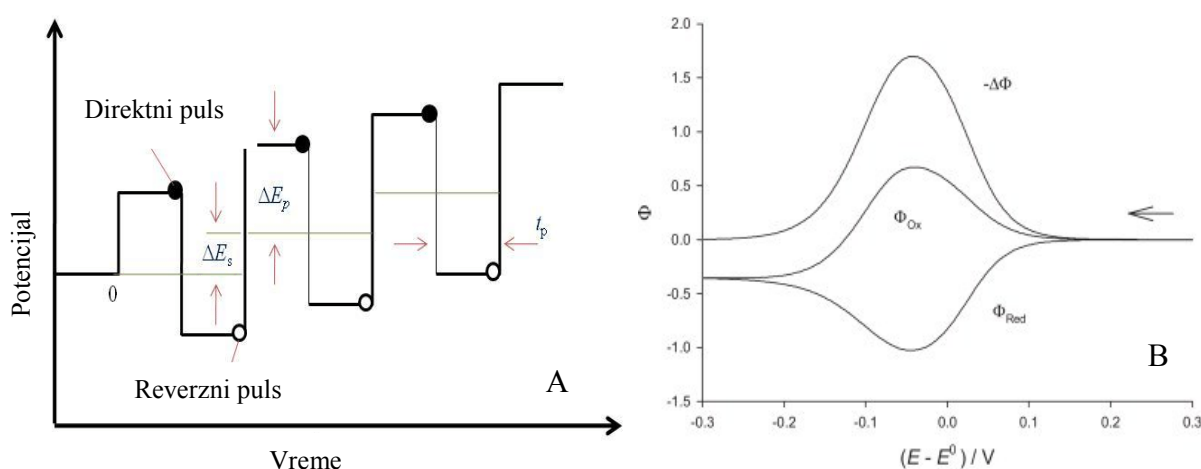
Pulsne voltametrijske tehnike značajno povećavaju odnos između faradejske i nefaradejske struje čime obezbeđuju pouzdano određivanje pri koncentracijama i od 10^{-8} mol dm^{-3} . Kod ovih tehnika se primenjuje potencijalski korak u tačno definisanom vremenskom intervalu. Nakon primene potencijala eksitacionog talasa dolazi do naglog pada kapacitivne (kondenzatorske) struje do zanemarljive vrednosti dok faradejska struja opada dosta sporije. Razlikuju se:

- Normalna pulsna voltametrija,
- Diferencijalna pulsna voltametrija i
- Voltametrija sa pravougaonim talasima [109].

Prilikom izvođenja eksperimentalnog dela ove doktorske disertacije korišćena je voltametrija sa pravougaonim talasima, pa će iz tog razloga ona biti detaljnije opisana u narednom podpoglavlju.

2.3.2.1. Voltometrija sa pravougaonim talasima

Voltometrija sa pravougaonim talasima se koristi i za kinetička i za analitička merenja [115]. Kod ove tehnike talasni oblik potencijala je izgrađen od simetričnog eksitacionog dela potencijalskog talasa koji je nadovezan na bazni/osnovni stepeničasti potencijal i primenjuje se na radnu elektrodu. Strujni odziv se uzorkuje dva puta tokom svakog pravougaonog talasa, jednom na kraju direktnog pulsa i jednom na kraju reversnog pulsa (slika 5). Ukupna struja predstavlja razliku između inteziteta struje na kraju direktnog pulsa i struje na kraju reversnog pulsa. Rezultujući voltamogram ima oblik pika i simetričnogje oblika, pri čemu je veličina struje pika proporcionalna koncentraciji ciljnih analita [109].



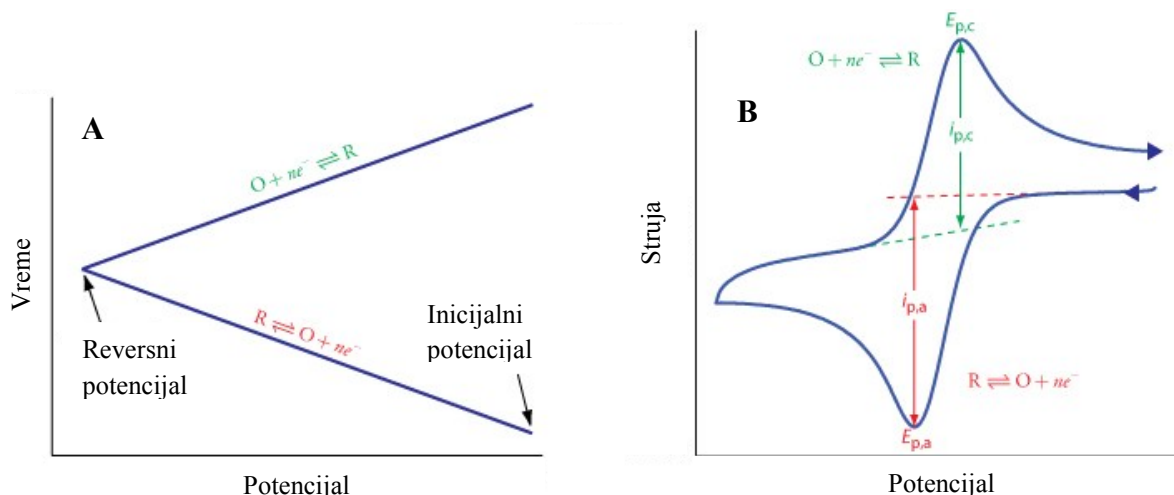
Slika 5. A) Izgled eksitacionog talasa za voltometriju sa pravougaonim talasima, B) rezultujući voltamogram, ΔE_p , potencijal pulsa; ΔE_s , promena potencijala po ciklusu; t_p , vreme trajanja pulsa; ϕ_{ox} , intezitet struje uzorkovane na kraju direktnog pulsa; ϕ_{red} , intezitet struje uzorkovane na kraju reverznog; $-\Delta\phi$, rezultujuća struja [115].

Najbitnije prednosti SWV su njena brzina i osetljivost. Ova tehnika je pokazala oko 4 puta veću osetljivost u odnosu na diferencijalnu pulsnu voltometriju, pre svega kod reverzibilnih procesa [116].

2.3.3. Ciklična voltometrija

Ciklična voltometrija predstavlja najšire primenjivanu tehniku za dobijanje kvalitativnih informacija o nekoj elektrohemskoj reakciji. Prednost ove tehnike je njena sposobnost da brzo pruži informacije o termodinamici redoks-procesa, kinetici heterogenih elektron-transfer reakcija i o kuplovanim hemijskim reakcijama ili adsorpcionim procesima [109].

U CV se linearno menja potencijal stacionarne radne elektrode (u rastvoru koji se ne meša) koristeći trougaoni talas potencijala (slika 6A) uključujući inicijalnu, reversnu, a zatim opet inicijalnu promenu potencijala. U zavisnosti od potrebne informacije, moguće je primeniti jedan, dva ili više ciklusa.



Slika 6. A) Izgled potencijalskog talasa za cikličnu voltametriju, B) rezultujući voltamogram, $E_{p,a}$, potencijal anodnog pika; $E_{p,c}$, potencijal katodnog pika; $i_{p,a}$, intenzitet struje anodnog pika; $i_{p,c}$, intenzitet struje katodnog pika [117].

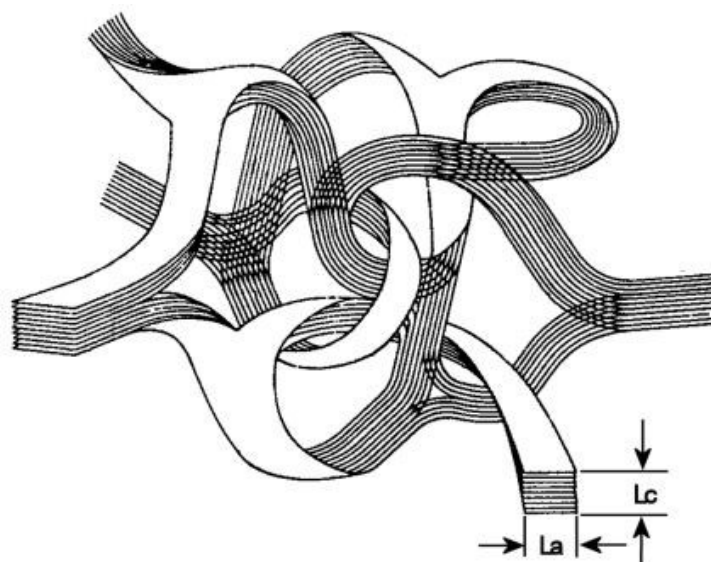
Slika 6B prikazuje očekivani odgovor reverzibilnog redoks-sistema i podrazumeva se da je samo oksidovana forma prisutna u sistemu. Za prvu polovinu ciklusa bira se negativan smer potencijala, polazeći od onog potencijala na kom ne dolazi do redukcije. Kako se primenjeni potencijal približava potencijalu karakterističnom za redoks-proces, katodna struja počinje da raste. Nakon prelaska opsega potencijala na kom se odigrava proces redukcije pravac potencijalskog talasa postaje reversan. Tokom reversnog snimanja, molekuli koji su proizvedeni u povratnom delu ciklusa i akumulirani blizu površine elektrode bivaju reoksidovani i pri tome se formira anodni pik. Karakteristični oblik pika u CV nastaje zbog formiranja difuzionog sloja u blizini površine elektrode [109].

2.4. Supstrat elektrode na bazi ugljenika

2.4.1. Elektrode od staklastog ugljenika (GCE) i njihova primena

Staklasti ugljenik (GC) je veoma popularan zbog veoma dobrih mehaničkih i električnih osobina, širokog potencijalskog prozora, hemijske inertnosti (otpornost prema rastvaraču) i relativno reproduktivnih performansi. Materijal je pripremljen pomoću pažljivo kontrolisanog programa grejanja odgovarajućih polimera na primer fenol-formaldehida u inertoj atmosferi [118].

Karbonizacioni proces se vrši sporo u temperaturnom opsegu od 300 do 3000 °C da bi se osigurala eliminacija kiseonika, azota i vodonika. Struktura GC uključuje tanke, umrežene trake koje su ukrštene kao listovi grafena. Proces impregnacije nije neophodan jer ima veliku gustinu i malu veličinu pora. Bez obzira na to površinski predtretman je potrebno vršiti da bi se obezbedila aktivna i reproduktivna GC elektroda i da bi se poboljšale njene analitičke performanse. Ovakvi predtretmani se obično ostvaruju poliranjem (do sjajnog „kao ogledalo“ izgleda) sa sukcesivno manjim aluminijumskim česticama na tkanini za poliranje. Nakon toga elektroda treba biti isprana dejonizovanom vodom. Dodatni aktivacioni koraci kao što su elektrohemijski, hemijski, toplotni ili laserski tretmani mogu se koristiti da bi se poboljšale performanse. Poboljšana elektron-transfer reaktivnost se pripisuje otklanjanju površinskih kontaminanata, izlaganju svežih ugljeničnih ravni i povećanjem gustine površinskih kiseoničnih grupa (koje se ponašaju kao interfacijalni površinski medijatori) [109]. Na slici 7. prikazan je model staklastog ugljenika [119].



Slika 7. Model staklastog ugljenika [119].

S obzirom na činjenicu da se u velikoj meri ugljenik koristi kao elektrodni materijal za elektroanalitičke i elektrokatalitičke svrhe, izuzetno je važno poznavati elektrohemijsku stabilnost ovih elektroda.

Yi i dr. su istraživali morfologiju i površinske promene GC elektrode uzrokovane produženom oksidacijom pri visokim anodnim potencijalima. Elektrohemijska degradacija je okarakterisana u zavisnosti od pH (kiseli, neutralni i bazni medijum). U zavisnosti od pH pomoćnog elektrolita pretpostavljena su dva mehanizma degradacije. Po jednom se ugljenik oksiduje formiranjem površinskih oksida pri niskim pH-vrednostima, pri čemu je oksidacija

potpomognuta elektrofilnom reakcijom koja je katalizovana kiselinom. Pretpostavljeno je da ovaj proces dovodi do otvaranja prstena u grafitnoj strukturi i njene oksidacije. U baznom medijumu je pretpostavljeno da je radikalski mehanizam odgovoran za inicijaciju formiranja oksida. OH-radikali preferencijalno reaguju sa alkil-lancima što dovodi do toga da se pretežno oksiduju ivice malih grafitnih struktura. One se oksiduju sve dok ne postanu dovoljno hidrofilne i π - π interakcije između grafitnih slojeva ne postanu slabe i strukture postanu rastvorljive u elektrolitu [120].

Wu i dr. su proučavali ASV određivanje jona Pb(II) i Cd(II) koristeći GCE površinski modifikovanu MWCNT i diheksadecil-hidrogenfosfatom (DHP). Određivanja su vršena u acetatnom puferu pH 4,5 u koji je dodata mala koncentracija kalijum-jodida. Film koji sadrži MWCNT i DHP je pripremljen njihovim dispergovanjem u redestilovanoj vodi i ultrasonifikovan na ultrazvučnom kupatilu 1 min. Nakon toga je 5 mm³ suspenzije postavljeno na površinu GCE i ostavljena da se osuši na sobnoj temperaturi. Analitička metoda je optimizovana i kao elektrodepozicioni potencijal odabran je potencijal od -1,2 V uz vreme akumulacije od 300 s. Dobijene vrednosti GD ciljnih jona ukazuju na znatno poboljšanje osobina radne elektrode u odnosu na samu GCE. Pripremljena radna elektroda je pokazala dobru reproduktivnost, selektivnost i stabilnost kako u model rastvorima tako i u realnom uzorku [121].

Smajdor i dr. su predstavili novu elektroanalitičku metodu za određivanje estradiola korišćenjem GCE koja je modifikovana karbonskim crnim. Modifikacija elektrode je izvršena tako što je 10 mm³ homogene suspenzije karbonskog crnog u dimetilformamidu (DMF) postavljeno na površinu elektrode. Primenjena je ASV metoda i optimizovani su parametri određivanja: potencijal elektrodepozicije -100 mV i vreme elektrodepozicije 60 s, a kao pomoćni elektrolit upotrebljen je 0,1 mol dm⁻³ rastvor kalijum-fosfata. Dobijena je vrednost GD $0,92 \cdot 10^{-8}$ mol dm⁻³ i RSD 1,3%. Razvijena metoda je uspešno primenjena za određivanje estradiola u različitim farmaceutskim formulacijama [122].

Sýs i dr. su razvili novu SW-AdV metodu za elektrohemijsko određivanje filohinona (vitamina K₁). Pre nego što su pristupili analitičkoj proceduri izvršili su predtretman radne elektrode: površina elektrode je ispolirana suspenzijom aluminijum-oksida u vodi, a potom je elektroda tretirana rastvorom heksana u ultrazvučnom kupatilu tokom 2 min. Zatim je elektroda isprana bidestilovanom vodom, osušena a nakon toga je bila spremna za upotrebu. Optimizovali su uslove voltametrijskog određivanja i optimizovanu analitičku metodu upotrebili za određivanja ovog vitamina u uzorcima maslinovog ulja i multivitaminskog

preparata. Dobijeni rezultati su u dobroj saglasnosti sa komparativnim HPLC određivanjem [123].

2.4.2. Elektroda od ugljenične paste

Tokom proteklih 5 decenija ugljenična pasta, smeša ugljeničnog (grafitnog) praha i vezujuće tečnosti, je postala jedan od najpopularnijih elektrodnih materijala koji se koristi za laboratorijsku pripremu brojnih elektroda, senzora i detektora. Ovakva pozicija je nesumnjivo rezultat povoljnih fizikohemijskih i elektrohemijских osobina ovih ugljeničnih elektroda, što je brzo donelo dobru reputaciju među elektrohemijčarima koji proučavaju teorijsku ili analitičku elektrohemiju, kao i u drugim oblastima, van opsega elektrohemijских nauka [124].

2.4.2.1. Ugljenični (grafitni) prah

Sprašeni ugljenik (grafit) kao glavna komponenta ugljenične paste obezbeđuje odgovarajuću funkciju elektroda i senzora u elektrohemijским merenjima. Odgovarajući ugljenični materijal treba da zadovolji odgovarajuće kriterijume:

- veličinu čestica u mikrometrima,
- uniformnu distribuciju čestica,
- visoku hemijsku čistoću i
- nisku adsorpcionu sposobnost.

Tip i kvalitet korišćenog grafita, kao i njegova ukupna količina u ugljeničnoj pasti se reflektuju u osobinama odgovarajuće smeše i kasnije pripremljenih elektroda.

Najčešće korišćen ugljenični prah je spektroskopski grafit sa česticama u niskoj mikrometarskoj skali (najčešće 5-20 mm). Procena je da je 80-90% proučavanih ugljeničnih pasti napravljeno od ovakvog grafita [125].

Osim spektroskopskog grafita do sada su ugljenične paste pripremane i od:

- čađi i uglja [124],
- acetilen-crnog [126],
- praha staklastog ugljenika izgrađenog od globularnih čestica [127, 128],
- pulverizovanih dijamanta prirodnog i sintetičkog porekla [129] i
- porozne ugljenične pene, ugljenične mikrosfere [130].

Zahvaljujući sve široj dostupnosti nanokompozita ugljenika, ovoj listi se mogu dodati ugljenične paste napravljene od:

- fullerena (C₆₀) [131],

- ugljeničnih nanovlakna [132],
- ugljeničnih nanocevi [133] i dr.

2.4.2.2. Vezivna tečnost

Najveći broj CPE pripadaju pastama sa vezivnim tečnostima: Nujol (mineralno ulje) [134], parafinsko ulje, silikonsko ulje, bromnaftalen, trikrezil-fosfat i dr. Da bi se dobila CPE odgovarajućih mehaničkih i elektrohemijskih osobina potrebno je poznavati osobine vezujuće tečnosti. Kako bi vezujuća tečnost bila pogodna za pripremu CPE potrebno je da bude nerastvorljiva u ispitivanom rastvoru/rastvoru osnovnog elektrolita, da ima nizak napon pare i da je hemijski inaktivna u posmatranom potencijalskom opsegu [135]. Struktura paste ima značajan uticaj na prirodu radne elektrode, jer sa porastom sadržaja neprovodnih vezivnih tečnosti smanjuje se brzina elektron-transfera, a doprinos pozadinskoj struji postaje sve izraženiji [134]. U odsustvu vezujućih tečnosti, suva grafitna elektroda donosi veoma velike brzine elektron-transfera (približavajući ih onima koje imaju metalne površine) [136]. Velika prednost elektroda od ugljenične paste je mogućnost lakog modifikovanja, čime se dobija napredna elektroda novih elektroanalitičkih performansi [135]. Supstanca kojom se vrši modifikovanje se veoma lako može pomešati sa neophodnom količinom grafitnog praha i vezivne tečnosti ili se može naneti na elektrodnu površinu sa i bez prisustva sredstva za imobilizaciju/vezivanje.

Svi tipovi ugljeničnih pasti su mekani, nepotpuno kompaktni i moraju se držati u specijalnim telima/elektrodnim držačima. Držači za ugljeničnu pastu mogu biti dizajnirani kao kratki teflonski štapi [137], staklena tuba [138] ili polietilenski špric [139] i pune se ugljeničnom pastom, koja je električno povezana sa provodnom žicom (npr. Pt ili Cu žica).

2.4.2.3. Elektrohemijska stripping analiza sa nemodifikovanom elektrodom od ugljenične paste

U elektrohemijskoj stripping analizi izbor glavnog konstituenta za pripremu ugljenične paste je bio prilično konzervativan i nije bilo pokušaja da se pronađu novi, alternativni materijali. Osobine konvencionalne paste pripremljene od spektroskopskog grafita i parafinskog ulja su bile zadovoljavajuće za većinu aplikacija. 1993. godine uvedeni su novi tipovi CPE koji sadrže polarnije organske vezivne tečnosti, koje se inače često koriste kao plastifikatori za jon-selektivne elektrode bazirane na polimernim membranama [140]. Posledično, pokazano je da se ove vezivne tečnosti ponašaju kao anjonski izmenjivači u kiselom medijumu zahvaljujući prisustvu nekih protonovanih funkcionalnih grupa. Npr. CPE

koja sadrži trikrezil-fosfat je pogodna za akumulaciju nekih lipofilnih anjona, formirajući jonski par sa protonovanom vezivnom tečnošću [141].

2.4.2.4. Elektrohemijska stripping analiza sa modifikovanom elektrodom od ugljenične paste

Elektrode od ugljenične paste predstavljaju najjednostavniji tip elektrodnog materijala koji se može iskoristiti/primeniti za dalju modifikaciju. Samim tim se mogu nadomestiti pojedini nedostaci koji prate ovaj tip elektrodnog materijala i poboljšati njegove elektroanalitičke performanse. Postoji više načina za vršenje modifikacija ovog materijala, kao što su:

- Zapreminsko modifikovanje ugljenične paste koje predstavlja veoma jednostavan način modifikovanja. Ovom metodom modifikovanja, željena količina modifikatora se dodaje ugljeničnoj pasti u fazi pripreme, pri čemu se nastala smeša dobro homogenizuje [142, 143]. Količina modifikatora može da varira ali u praksi se najčešće koriste one paste kod kojih je zapreminski procenat modifikatora od 1 do 5% [136, 142, 144];
- Moguće je i dobijanje ugljenične paste pomoću jonoizmenjivačke [145, 146, 147] ili lipofilne tečnosti [148, 149];
- *In situ* ili *ex situ* modifikovanje primenjuje se na površini same ugljenične paste [136, 144]. S obzirom na hidrofobni karakter elektrodne površine ulazak nekih lipofilnih modifikatora može biti prilično povišen;
- Za modifikaciju se mogu koristiti i polimerne membrane da bi se npr. otklonili štetni efekti matriksa [135, 150]. Ovakav način modifikacije se veoma često primenjuje kod pripreme biosenzora. Pri tom se najčešće primenjuje tanak film polimera u alkoholnoj suspenziji [149].

2.4.3. Elektrode na bazi ugljenika kao osnova za metal-film elektrode

2.4.3.1. Bizmut-film (BiF) elektroda

2000. godine novi tip elektrode - bizmut-film elektroda (BiFE) je predložen kao alternativa živa-film elektrodi (eng. Mercury Film Electrode, MFE) [151]. BiFE je pripremljena postavljenjem tankog sloja bizmuta na odgovarajući supstratni elektrodni materijal elektrodepozicijom pri konstantnom potencijalu. Najbitnija prednost BiFE je da nije štetna za životnu sredinu jer je toksičnost bizmuta i njegovih soli zanemarljiva. Osobine BiF u voltametrijskoj analizi koje su uporedive sa MFE se pripisuju osobini bizmuta da formira

intermetalna jedinjenja sa teškim metalima što je donekle analogno amalgamima koje formira živa [152].

Bizmut može biti postavljen na iste supstrat-elektrode kao živa. U te svrhe primenjuju se različiti tipovi ugljeničnih elektroda a najčešće korišćene su GCE [151, 153, 154], CPE [154], SPCE [155] i dr. Kao ugljenični supstrat GC proizvodi nisku pozadinsku struju [154] ali je skup materijal. Različiti tipovi CPE se jednostavno pripremaju i jeftine su [156, 157]. SPCE mogu da formiraju osnovu za masovnu proizvodnju senzora/radne elektrode za jednokratnu upotrebu [155]. Pored toga, koriste se i mikroelektrode od ugljeničnih vlakana [151, 158, 159] ili zlatne i platinske žice [158, 159]. Ovakve elektrode se mogu primeniti za uzorke malih zapremina. U medijumima niske provodljivosti daju porast malim kapacitativnim strujama a u striping tehnikama dozvoljavaju efikasan maseni transport bez prisilne konvekcije tj. mešanja.

Način na koji se modifikuje supstrat-elektroda bizmutom je bitan za zadovoljavajuće performanse rezultujuće elektrode. Postoje tri često primenjivane metode za modifikovanje supstrata:

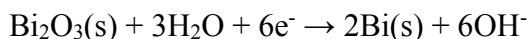
- *ex situ* izdvajanje uključuje elektrodepoziciju jona bizmuta u film pre transfera elektrode do rastvora uzorka radi analize [160];
- *in situ* izdvajanje u kom su Bi(III)-joni dodati u rastvor uzorka najčešće u koncentracionom opsegu od 400 do 1000 $\mu\text{g dm}^{-3}$ i BiF je izdvojen na površinu elektrode tokom analize [151, 153, 155, 161]. Prilikom ovog načina izdvajanja praktično pravilo je da koncentracija Bi(III)-jona mora biti najmanje 10 puta viša od očekivane koncentracije analita, da bi se izbegao efekat zasićenja [157]. *In situ* izdvajanje pojednostavljuje i skraćuje eksperimentalnu proceduru i dobro je prilagođen ali i ograničen na anodnu striping analizu gde se negativna polarizacija elektrode koristi za elektrolitičku prekoncentraciju metalnih jona. Takođe, *in situ* izdvajanje ima određena ograničenja u dostupnom opsegu pH rastvora uzorka. Bi(III)-joni su veoma podložni hidrolizi u neutralnom i alkalnom medijumu prema reakciji:



tako da je ovaj način modifikovanja upotrebljiv samo u kiselim uzorcima [162]. Interesantno je to da je ovaj način modifikovanja pokazao mogućnost primene u veoma alkalnim medijumima. Pretpostavka je da u ovakvim uslovima Bi(III) formira stabilne komplekse sa OH^- jonima umesto da hidrolizuje. Formirani kompleksi su rastvorljivi u

vodenim rastvorima i mogu se podvrgnuti elektrohemijskoj redukciji na elektrodnoj površini [162] i

- Zapreminsko modifikovanje elektrode sa prekursorom bizmuta (Bi(III) jedinjenja kao što je npr. Bi_2O_3). Na potencijalu oko 1,0 V Bi_2O_3 se redukuje do metalnog bizmuta koji formira depozit na površini elektrode prema reakciji [163]:



Ova metoda formiranja BiF je ograničena na CPE (jer se Bi_2O_3 može lako inkorporirati u elektrodu mešanjem sa ugljeničnom pastom). Ovi modifikovani senzori su laki za pripremu i pojednostavljaju eksperimentalnu proceduru obezbeđujući sredstvo za stvaranje BiF *in situ* bez korišćenja Bi(III)-soli. Međutim, u ASV metalnih jona ovi senzori pokazuju određene nedostatke kao što su: niska linearnost kalibracione krive analitičke metode i pomeranje potencijala analiziranog pika [163].

Mana BiFE u odnosu na MFE je njihov prilično negativan anodni limit/granica potencijalskog opsega primene, jer je bizmut podložniji oksidaciji od žive. Međutim, katodni limit BiFE je uslovljen redukcijom vodonika i ne razlikuje se signifikantno od katodnog limita MFE pri sličnim uslovima [157] tako da je dostupni potencijalski opseg manji nego kod MFE [151, 157]. Korisni potencijalski opseg je snažno uslovljen pH-vrednošću rastvora. Negativniji katodni limit se dobija u alkalnim rastvorima a pozitivniji anodni limit u kiselim rastvorima [157, 164].

Primena BiF elektrode

U osnovi postoje tri glavna područja istraživanja/primene BiF elektrode:

- Studije primene, uglavnom za detekciju/određivanje tragova jona teških metala i drugih neorganskih jedinjenja;
- Istraživanja orijentisana prema određivanju organskih jedinjenja koja su značajna za životnu sredinu ili imaju biološki značaj;
- Stvaranje i karakterizacija raznih tipova bizmut-elektroda koje obuhvataju prekursore bizmuta, površinsku modifikaciju, integraciju jonskih tečnosti, bizmut-kompozita, ispitivanje brojnih morfologija bizmuta [165].

Pierini i dr. su određivali olovo u uzorcima propolisa primenom SW-ASV primenom BiF izdvojenog na modifikovanoj površini GCE. Linearnost kalibracione krive analitičke metode je dobijena u opsegu od 1 do 50 $\mu\text{g dm}^{-3}$ Pb(II)-jona. Dobijena GD iznosi 0,6 $\mu\text{g dm}^{-3}$ a GO 1,84 $\mu\text{g dm}^{-3}$ [166].

Hwang i dr. su ispitivali upotrebu bizmut-GC (BiGC) kompozitne elektrode za određivanje tragova jona Cd(II) i Pb(II) primenom ASV. Dobijena GD iznosi $0,41 \mu\text{g dm}^{-3}$ za Pb(II)-jon i $0,49 \mu\text{g dm}^{-3}$ za Cd(II)-jon [167].

Kefala i dr. su izdvajali BiF na rotirajućoj GC elektrodi za simultano određivanje jona Pb(II), Cd(II), Zn(II) primenom SW-ASV u uzorcima pijaće vode i ljudske kose. Dobijene GD iznosile su $0,2 \mu\text{g dm}^{-3}$ za jone Cd(II), Pb(II) i $0,7 \mu\text{g dm}^{-3}$ za Zn(II)-jon pri akumulacionom vremenu od 10 min [168].

Guo i dr. su određivali Zn(II)-jon u Astragalusu. U ovoj studiji BiF je izdvojen na GCE i korišćen za ASV merenje. Dobijena je vrednost za GD od $9,6 \cdot 10^{-9} \mu\text{g dm}^{-3}$ a vrednost RSD iznosila je 3,58% [169].

Dal Borgo i dr. su ispitivali primenu BiF elektrode u rastvoru $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl u prisustvu rastvorenog kiseonika i kalijum-natrijum-tartarata za ASV određivanje Zn(II)-jona. Dobijena je dobra linearnost kalibracione krive analitičke metode u koncentracionom opsegu od 10 do $1000 \mu\text{g dm}^{-3}$ sa izračunatom GD $1,3 \mu\text{g dm}^{-3}$. Dobijena vrednost RSD iznosi 4,8% [170].

Campestrini i dr. su koristili *ex situ* izdvojen BiF na površini GCE za diferencijalno pulsno voltametrijsko određivanje sulfadiazina u dva komercijalna farmaceutska uzorka. U koncentracionom opsegu od 3,2 do $97,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ dobijena je kalibraciona kriva sa dva nagiba. GD je iznosila $2,1 \text{ mmol dm}^{-3}$ za koncentracioni opseg od 3,2 do $20,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, a za koncentracioni opseg od 20,0 do $97,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ GD je iznosila $12,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ [171].

Gerent i Spinelli su katodnom voltametrijom sa pravougaonim talasima određivali endokrini disruptor paration u mleku. Kao radnu elektrodu koristili su *in situ* izdvojeni BiF na GCE. Linearnost kalibracione krive analitičke metode je dobijena u koncentracionom intervalu $0,2\text{-}20,0 \mu\text{mol dm}^{-3}$ sa koeficijentom korelacije od 0,999. Dobijene su vrednosti GD $57,7 \text{ nmol dm}^{-3}$ i GO $169,0 \text{ nmol dm}^{-3}$ [172].

De Lima i Spinelli su koristili *ex situ* pripremljenu BiF/GCE za elektrohemijsko proučavanje progesterona u rastvoru Britton-Robinson pufera pH 12,0. Na osnovu snimljenih CV zaključili su da su posmatrani pikovi povezani sa redukcijom i oksidacionom reakcijom u saglasnosti sa kvazi-reverzibilnim elektronskim procesom. Zatim su primenili adsorptivnu stripping voltametriju sa pravougaonim talasima za kvantitativno određivanje. Dobijen je GD $0,18 \mu\text{mol dm}^{-3}$ [173].

Chamjangali i dr. su vršili elektrodepoziciju bizmut filma na GCE-MWCNT površinu koja je prethodno modifikovana polimernim filmom koji sadrži pirokatehol-ljubičasti i

testirali je za određivanje jona Cd(II) i Pb(II). Određivanja su vršena primenom DP-ASV u acetatnom puferu pH 5,0. Metoda je primenjena za određivanje odabranih jona u uzorcima pijaće i bunarske vode [174].

Wang i dr. su određivali jone Cd(II), Pb(II), Cu(II) optimizovanom SW-ASV metodom gde je BiF izdvojen na površinu GCE kao supstrat elektrode. Optimizovana metoda je sprovedena u tri koraka u istom ispitivanom rastvoru, odabirom tri različita potencijala elektrodepozicije za pojedinačnu redukciju ova tri katjona, sa ciljem poboljšanja reproduktivnosti i tačnosti analize. Razvijena metoda obezbeđuje niske GD $0,0031 \mu\text{g cm}^{-3}$ za Cd(II)-jone, $0,0002 \mu\text{g cm}^{-3}$ za Pb(II)-jone i $0,0044 \mu\text{g cm}^{-3}$ Cu(II)-jone. Analizom realnog uzorka dobijeni su rezultati koji su bili u saglasnosti sa onima koji su dobijeni sa uporednom ICP-MS metodom [175].

Królicka i Bobrowski su istraživali uticaj dva prekursora bizmuta (bizmut(III)-oksida i Bi(III)-jona) i povoljne orijentacije magnetnog polja na povećanje signala za Zn(II)-jon prilikom njegovog određivanja korišćenjem štampane elektrode od ugljenične paste modifikovane slojem bizmuta. BiF je izdvajan *in situ* metodom, a pre samog određivanja elektroda je stajala u test rastvoru oko 1 min. Tokom 300 min je primenjivan potencijal elektrodepozicije od -1,5 V. Određivanje primenom DPV je vršeno u opsegu od -1,5 V do 0,3 V. Istraživana procedura je pokazala dobar linearni odziv u koncentracionom opsegu od 4 do $199 \mu\text{g dm}^{-3}$ sa dobrom reproduktivnošću. Dobijena vrednost GD iznosila je $0,05 \mu\text{g dm}^{-3}$ [176].

Romih i dr. su predstavili studiju o aplikaciji BiF elektrode u manje kiselim uslovima za ASV određivanje Zn(II)-jona u kompleksnom organskom uzorku. BiF je izdvojen *in situ* na površinu elektrode od staklastog ugljenika. Određivanja su vršena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ kalijum-nitratu kao pomoćnom elektrolitu čija je pH podešena na 6,5. Senzor je pokazao dobru linearnost u opsegu od 10 do $100 \mu\text{g dm}^{-3}$, pri vremenu elektrodepozicije od 120 s uz dobijenu vrednost GD $0,15 \mu\text{g dm}^{-3}$. Reproductivnost merenja iznosila je 3,0% [177].

2.4.3.2. Antimon-film (SbF) elektroda

Svoje mesto u elektrohemiji našao je i antimon kao metal povezan sa bizmutom. U prošlosti su antimonove elektrode, kao i elektrode na bazi oksida antimona korišćene kao potenciometrijski senzori za merenje pH-vrednosti [178].

Kao zamenu za BiF elektrodu 2007. godine **Hočevan i dr.** predložili su antimon-film elektrodu (eng. Antimony Film Electrode, SbFE). Pri određenim eksperimentalnim uslovima SbFE pokazuje izvanredne elektrohemijske osobine kao što su: širok potencijalski opseg,

niska pozadinska struja, takođe poseduje izuzetne stripping osobine za određivanje tragova metala u veoma kiselim medijumima ($\text{pH} \leq 2$), na osnovu čega ispoljava superiornost u odnosu na BiFE. Anodni stripping voltametrijski signal samog antimona je veoma mali pri optimalnim uslovima rada pa ova činjenica omogućava detekciju analita sa potencijalima blizu oksidacionog potencijala antimona [178]. U poređenju sa BiFE, uvođenje SbFE bez obzira na poznate prednosti, predstavlja i korak unazad u stvaranju elektroda pogodnih za životnu sredinu zbog toksičnosti metalnog antimona.

Načini konfigurisanja elektroda na bazi antimona su povezani sa principima na kojima se bazira BiF elektroda [151]. Uobičajeno korišćeni oblici ovih elektroda za simultanu anodnu stripping analizu tragova metala su SbFE pripremljene *in situ* ili *ex situ* koje su uglavnom izdvojene na GCE supstratu, ali često i na CPE kao i na SPCE [179]. Alternativne metode izdvajanja filma su: zapreminska depozicija [179] i depozicija raspršivanjem [180]. Kod metode zapreminske depozicije antimon-elektroda se priprema mešanjem praha antimona ili prekursora Sb_2O_3 sa ugljeničnom pastom ili ugljeničnim mastilom u slučaju pripreme SPCE prateći elektrohemijsku redukciju prekursora da bi se dobio metalni Sb. U slučaju depozicije raspršivanjem, tanak film antimona se pripremi raspršivanjem ovog metala na silikonskom supstratu [180].

Primena SbF elektrode

Antimon-film elektrode su često primenjene za određivanje jona teških metala, naročito jona Cd(II) i Pb(II) iako su i joni metala kao što su Cu(II), Zn(II), Hg(II), Tl(II), In(III), Ni(II), Sn(II) i Bi(III) proučavani u širokim linearnim opsezima kalibracionih krivih dobijenih upravo takvim analitičkim alatima rada. U većini studija dobijene vrednosti GD i GO su u ng cm^{-3} vrednostima i često su slične ili čak niže od onih dobijenih pomoću elektroda na bazi žive ili bizmuta. Ovaj tip elektroda se uspešno primenjuje i za analizu organskih jedinjenja kao što su: dopamin, askorbinska kiselina, sulfasalazin, tatrazin i dr. [181].

Tesarova i dr. su optimizovali metodu za određivanje jona Cd(II) i Pb(II) SW-ASV primenom *in situ* izdvojenog antimon-filma na elektrodi od ugljenične paste kao supstratu. Merenja su vršena u kiselom medijumu pH 2,0 gde je SbF/CPE pokazala poboljšane stripping karakteristike u odnosu na BiF/CPE i MF/CPE. Nova radna elektroda je pokazala linearno ponašanje prilikom određivanja ciljnih analita u koncentracionom opsegu od 5 do $50 \mu\text{g dm}^{-3}$ uz dobijene GD $0,8 \mu\text{g dm}^{-3}$ za Cd(II)-jon i $0,2 \mu\text{g dm}^{-3}$ za Pb(II)-jon. Takođe pokazuje i dobru reproduktivnost za Cd(II)-jon $\pm 3,8\%$ a za Pb(II)-jon $\pm 1,2\%$ [178].

Guzsvány i dr. su ispitivali mogućnost primene antimon-filmom modifikovane elektrode od staklastog ugljenika u sekvencijalnoj injeksionoj analizi (SIA) jona Pb(II) i Cd(II) primenom ASV. Optimizovana metoda omogućila je određivanje metalnih jona na $\mu\text{g dm}^{-3}$ nivou. Reproductivnost analitičke metode određena je vrednošću RSD koja je bila ispod 2%, a GD za Pb(II)-jon iznosila je $1,2 \mu\text{g dm}^{-3}$ i $1,4 \mu\text{g dm}^{-3}$ za Cd(II)-jon [182].

Nigović i Hočevar su koristili *ex situ* pripremljenu SbFE za merenje pantoprazola. Kao supstrat-elektroda korišćena je GCE i direktna voltometrija sa pravougaonim talasima. Metoda je optimizovana, a merenja su vršena u rastvoru Britton-Robinsonovog pufera (pH 5,0) gde su dobijene vrednosti GD $9,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ i izuzetna reproductivnost RSD 0,8% [183].

Nigović i Hočevar su predložili upotrebu SbFE za direktno katodno određivanje sulfasalazina. SbF je izdvojen na GCE, a merenja su vršena u Britton-Robinson puferu (pH 4,0). Optimizovani uslovi merenja i elektroanalitičke performanse su upoređene sa performansama elektrode od staklastog ugljenika. SbFE je pokazala izvanredan linearni odgovor u koncentracionom opsegu od $3,6 \cdot 10^{-6}$ do $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, GD je iznosila $7,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ a vrednost RSD iznosila je 0,7% [184].

Krepper i dr. su primenili *in situ* pripremljenu SbFE za određivanje tetraciklina koristeći katodnu stripping voltometriju sa pravougaonim talasima. Za supstrat elektrodu odabrana je elektroda od staklastog ugljenika a sva merenja su vršena u pomoćnom rastvoru $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl/NaCl (pH 2,5). Linearan odgovor intenziteta analitičkog pika je dobijen u opsegu koncentracija $0,40\text{-}3,0 \mu\text{mol dm}^{-3}$ sa vrednošću GD od $0,15 \mu\text{mol dm}^{-3}$ [185].

Ashrafi i Vytřas su predložili dve nove procedure za određivanje Cu(II)-jona koristeći voltometrijska određivanja primenom SbF/CPE. Po prvoj metodi Cu(II)-jon je određivan pomoću ASV i akumuliran iz pomoćnog rastvora $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl na $-1,2 \text{ V}$ tokom 120 s. Kalibraciona prava je pokazala linearnost od 10 do $120 \mu\text{g dm}^{-3}$ a izračunata GD je iznosila $1,45 \mu\text{g dm}^{-3}$. Po drugoj metodi korišćen je pirokatehol-ljubičasto kao helatni ligand. Primenjen je potencijal od $-0,5 \text{ V}$ i vreme elektrodepozicije od 60 s. Kalibraciona prava je pokazala linearnost od 10 do $100 \mu\text{g dm}^{-3}$ Cu(II)-jona, a GD je iznosila $1,10 \mu\text{g dm}^{-3}$. Obe procedure su pokazale rezultate koji su uporedivi sa onim dobijenim korišćenjem ICP-MS merne tehnike [186].

Dal Borgo i dr. su koristili *in situ* pripremljenu SbF/GCE za ASV određivanje Hg(II)-jona u prisustvu jona Cu(II). Optimizovani su parametri voltometrijskog određivanja i odabrano vreme elektrodepozicije iznosilo je 120 s, a potencijal elektrodepozicije $-0,8 \text{ V}$. Kao

pomoćni elektrolit odabran je rastvor $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl. Dobijena je dobra linearnost kalibracione krive analitičke metode u koncentracionom opsegu $2,5\text{-}80 \text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$ Hg(II)-jona a dobijene su vrednosti za koeficijet korelacije 0,998, za GD $0,39 \text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$, za RSD 2,3% pri $n = 10$ [187].

Sopha i dr. su predložili *in situ* pripremljenu SbF/GCE za adsorptivno katodno stripping voltametrijsko određivanje Ni(II)-jona. Kao pomoćni elektrolit korišćen je $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ amonijačni pufer (pH 9,0), a stabilizacija Sb(III)-jona je izvedena dodatkom kalijum-natrijum-tartarata. Kao kompleksirajući agens za Ni(II)-jon izabran je dimetilglioksim. Dobijeni su odlični analitički odgovori u opsegu koncentracija od 2 do $30 \text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$ uz dobijenu GD od $0,11 \text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$ [188].

2.4.4. Primena nanomaterijala pri modifikaciji elektroda

Performanse voltametrijskog određivanja teških metala veoma zavise od osobina radne elektrode. Striping analiza je vrsta elektroanalitičke tehnike koja primenjuje prekoncentrovanje analita (ili kompleksa analita sa odgovarajućim ligandom) na površini radne elektrode [189]. Radna elektroda može biti modifikovana različitim materijalima koji obezbeđuju specifično prepoznavanje i koncentraciju metalnih jona. Savremene neorganske radne elektrode su napravljene od metalnih nanomaterijala, metalnih oksida, ugljeničnih nanomaterijala i njihovih nanokompozita.

Nanomaterijali su privukli dosta pažnje kao pogodni materijali za modifikovanje elektrodne površine. Pogodni su za detekciju i određivanje teških metala zahvaljujući njihovim jedinstvenim osobinama kao što su velika specifična površina, veliki broj aktivnih mesta za adsorpciju, velika provodljivost, dobra hemijska stabilnost, selektivnost i reproduktivnost, a u nekim okolnostima i medijatorski/elektrokatalitički potencijal.

2.4.4.1. Metalni nanomaterijali

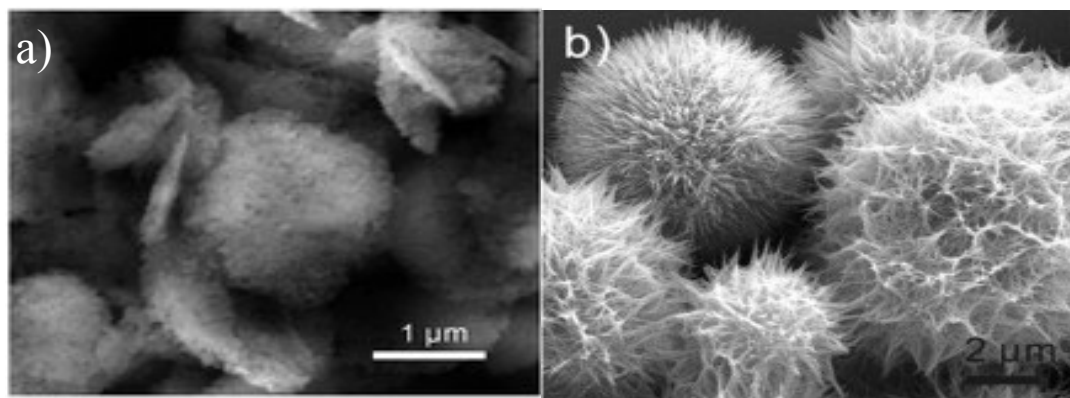
Metalni nanomaterijali pokazuju jedinstvene električne, kolektorske a ponekad i katalitičke osobine. Zbog toga, metalni nanomaterijali u osnovnom/funkcionalizovanom obliku se primenjuju kao gradivni elementi savremenih radnih elektroda da bi se obezbedila visoka osetljivost i specifičnost u različitim metodama analitičke voltametrije, kao što je npr. određivanje jona teških metala [190]. Nedavno je upotreba bizmut-modifikovanih elektroda privukla značajno interesovanje kao način da se poboljša osetljivost elektrohemijskih metoda detekcije. Dokazano je da su bizmut nanočestice (eng. Bismuth nanoparticles- BiNP) visoko osetljivi i pouzdani modifikatori za detekciju/određivanje tragova jona nekih teških metala kada se koriste u kombinaciji sa ASV [14].

Metalni oksidi

Nanostrukturirani metalni oksidi imaju veliku specifičnu površinu. Zbog toga, oni imaju veliki broj adsorbirajućih mesta na površini radne elektrode i mogu da akumuliraju više detektujućih jona/ciljnih analita. Neki metalni oksidi kao što su cink(II)-oksid (ZnO), bakar(II)-oksid (CuO), kalaj(IV)-oksid (SnO₂), titanijum(IV)-oksid (TiO₂), magnezijum-oksid (MgO), mangan(IV)-oksid (MnO₂), bizmut(III)-oksid (Bi₂O₃) se zbog svojih netoksičnih i katalitičkih svojstava široko primenjuju za identifikaciju i određivanje teških metala [191]. Mnogi nanomaterijali bazirani na metalnim oksidima široke palete geometrijskih oblika se koriste kao modifikatori elektroda (slika 8).

Nanočestice MgO sintetisane sa različitom morfologijom imaju visok adsorpcioni kapacitet prema jonima Pb(II) i Cd(II) kada se primenjuju u kombinaciji sa SW-ASV[192].

Prelazni metali pokazuju izuzetne optičke i strukturne osobine pa se ispituje mogućnost njihovog kombinovanja sa poluprovodljivim materijalima u cilju dobijanja novih naprednih senzora. Nano ZnO je novi senzorski materijal sa visokim adsorpcionim kapacitetom i može postojati u različitim formama, kao što su ZnO nanovlakna i nizovi nanocevi [193]. MnO₂ nanokristali sa tri različite morfologije (nanočestice, nanolopte i nanocevi) su sintetisani i upotrebljeni za pripremu tri vrste modifikovanih elektroda za proučavanje jona Cd(II), Pb(II) i Zn(II) [194].

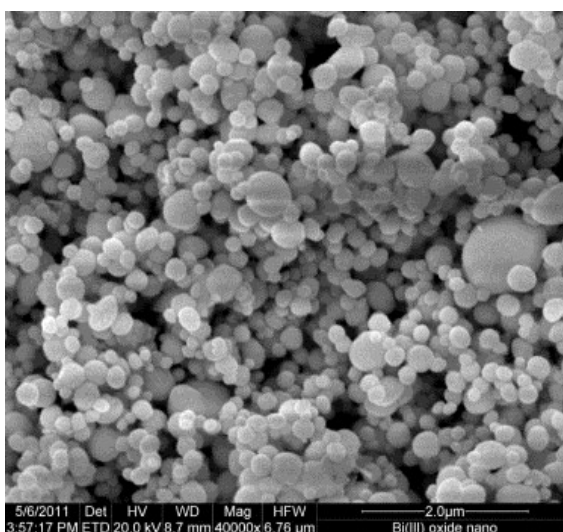


Slika 8. SEM mikrografi nanostrukturiranih metalnih oksida a) porozni MgO mikrocvetovi [192], b) MnO₂ nanolopte [194].

Hao i dr. su modifikovali površinu GCE nanočesticama Bi₂O₃ i hitozana i ispitivali mogućnost njene primene za određivanje jona teških metala Cd(II) i Pb(II) u uzorcima pijaće vode. Primenjena je metoda DP-ASV i optimizovani su parametri analitičkog određivanja. Kao pomoćni elektrolit odabran je acetatni pufer pH 5,0, a optimizovano vreme

elektrodepozicije iznosilo je 180 s, a potencijal elektrodepozicije -1,7 V. Dobijene su vrednosti GD su $0,15 \mu\text{mol dm}^{-3}$ za Pb(II)-jon i $0,05 \mu\text{mol dm}^{-3}$ za Cd(II)-jon [195].

Jain i dr. su mehanički/adsorptivno izdvajali/imobilizovali nanočestice Bi_2O_3 na površinu GCE (slika 9) i testirali je za određivanje escitaloprama (antidepresiv iz klase selektivnih inhibitora preuzimanja serotonina). Bi_2O_3 suspenziju su pripremali dispergovanjem njegovih nanočestica u N,N-dimetilformamidu. Suspenziju su postavili na površinu elektrode metodom nanošenja kapi. Optimizovana analitička procedura primenjena je za određivanje escitaloprama u farmaceutskim formulacijama pri čemu je testirana elektroda pokazala dobar linearni odziv i reproduktivnost. Određena GD iznosila je $53,67 \mu\text{g cm}^{-3}$ [196].



Slika 9. SEM mikrograf bizmut(III)-oksid nanočestica na površini GCE [196].

Periasamy i dr. su pripremili i izvršili karakterizaciju nanokompozitnog materijala koji sadrži nanočestice Bi_2O_3 i MWCNT. Pripremljeni nanokompozit, peroksidaza rena i 1% Nafion su zatim postavljeni na površinu GCE, i dobijeni biosenzor je upotrebljen za određivanje vodonik-peroksida. Predloženi kompozitni materijal je pokazao dobar amperometrijski odziv u linearnom opsegu $8,34\text{--}28,88 \text{ mmol dm}^{-3}$, visoku selektivnost prema vodonik-peroksidu i dobru stabilnost [197].

Manavalan i dr. izveštavaju o uspešnoj primeni nanočesticama Bi_2O_3 za određivanje epinerfina. Kompozit je imobilizovan na površini komercijalno dostupnih štampanih elektroda. Predložena radna elektroda je pokazala dobru reproduktivnost, osetljivost i sposobnost za detekciju epinerfina pri izuzetno niskim koncentracijama ($2,14 \text{ nmol dm}^{-3}$). Razvijenu metodu su uspešno primenili za određivanje ciljnog analita u uzorcima ljudskog

seruma i seruma pacova, a dobijeni rezultati su uporedivi sa rezultatima dobijenim HPLC analizom [198].

2.4.4.2. Ugljenični materijali

Ugljenični nanomaterijali su zahvaljujući svojim jedinstvenim fizičko-hemijskim osobinama kao što su: lako modifikovanje, dobra električna provodljivost, visoka reproduktivnost jedni od najpogodnijih materijala za elektrohemijsko određivanje teških metala [199]. Ugljenični nanomaterijali su ispitivani za ovu primenu zbog njihove specifične površine, mehaničke robusnosti, širokog potencijalskog prozora i izraženog afiniteta prema jonskim ciljnim analitima sa pozitivnim naelektrisanjem. Granica detekcije/određivanja metalnih jona na ovim materijalima se snižava sa gustinom strukture ovih materijala [200, 201].

Ugljenične nanocevi

Ugljenične nanocevi predstavljaju jednu od najjednostavnijih hemijskih kompozicija i atomski vezanih konfiguracija, a u isto vreme pokazuju najekstremniju raznolikost među nanomaterijalima u odnosu na strukturu i osobine povezane sa strukturom. Izvanredna struktura, električne i mehaničke osobine čine ih veoma jedinstvenim materijalima atraktivnim za širok spektar primene [174, 202, 203]. Veoma je važno napomenuti krucijalni značaj hibridizacije ugljenika za osobine ovog materijala. Dok u dijamantu sp^3 hibridizacija daje rigidnu i gotovo izotropnu strukturu, sp^2 kod grafita pokazuje planarne veze, trostruko koordinisane u ravnima sa slabim vezama između ravni i anizotropnim fizičkim osobinama. CNTs su izgrađene od sp^2 ugljeničnih jedinica i predstavljaju sličnu strukturu kao heksagonalne rešetke saća, prečnika nekoliko nanometara dok im dužina može biti i nekoliko mikrometara [203].

Postoje dve grupe ugljeničnih nanocevi:

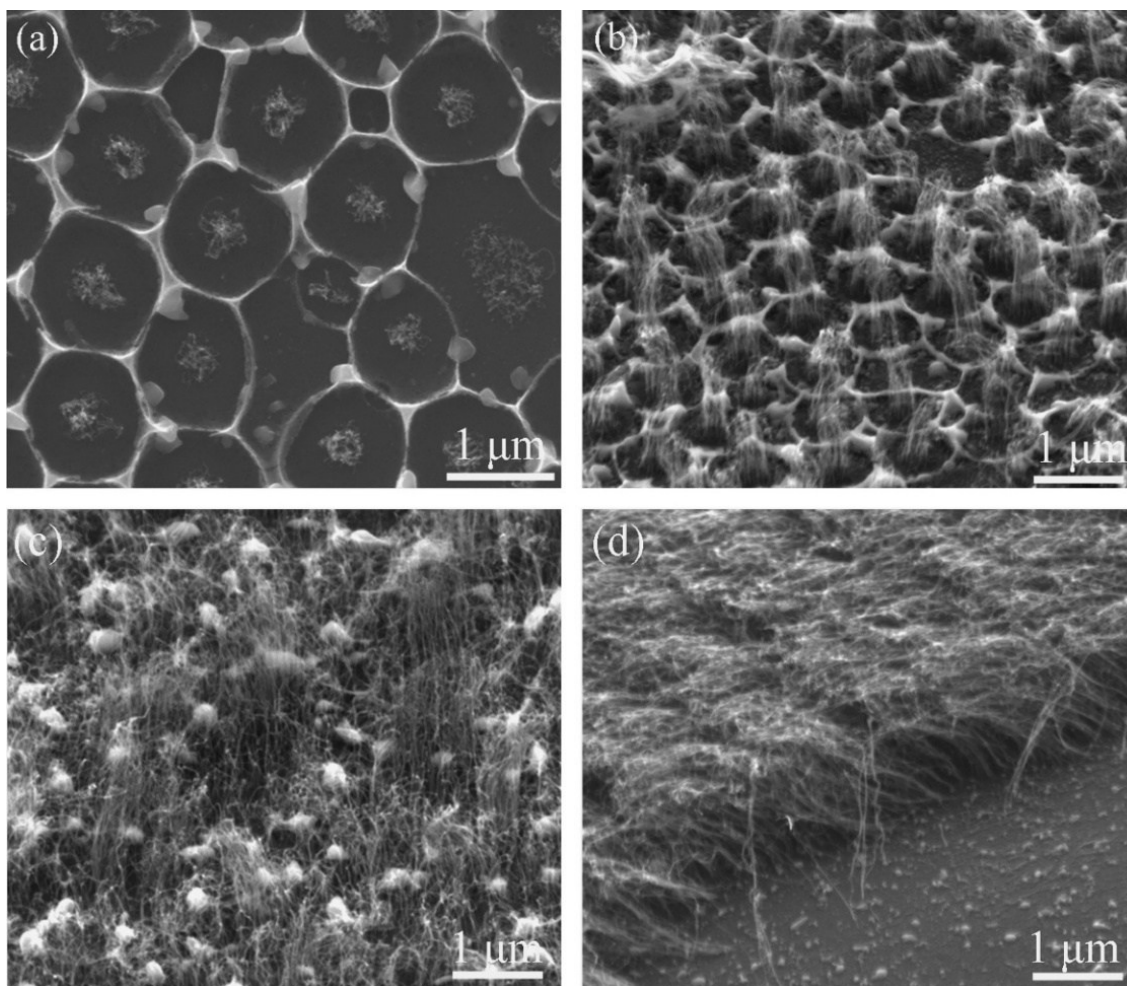
- višezidne (MWCNT) i
- jednozidne ugljenične nanocevi (eng. Single Walled Carbon Nanotubes, SWCNT) [121, 203].

MWCNT se mogu predstaviti kao koncentrični i zatvoreni grafitni tubuli sa više slojeva grafitnih listova koji definišu šupljinu veličine od 2 do 25 nm koje su odvojene rastojanjem oko 0,34 nm. SWCNT se sastoje od jednog lista grafita koji je besprekorno uvijen, definišući cilindar prečnika 1-2 nm [203].

Kombinacija veličine, strukture i topologije daju nanocevima važne mehaničke osobine kao što su visoka stabilnost, snaga i krutost, niska gustina i elastična deformabilnost

sa interesantnim površinskim osobinama (selektivnost, površinska hemija). CNT takođe poseduju interesantne elektrohemijske osobine [121, 203].

Man i dr. su razvili jeftinu metodu za proizvodnju ugljeničnih nanocevi u periodičnoj strukturi korišćenjem nanosferske litografije i poboljšanom metodom hemijskog taloženja. U ovoj metodi se polistirenski kristal koristi kao maskirajući agens za odlaganje katalizatora metodom uranjanja u rastvor. Za rast ugljeničnih nanocevi primenjene su folije Fe_2O_3 koje su dobijene uklanjanjem nanosfera polistirena. Zahvaljujući regulaciji poluprečnika polistirenskih sfera dobijene su ugljenične nanocevi strukture saća i jedinstvene šestougaone strukture (slika 10) [204].



Slika 10. FE-SEM mikrografi ugljeničnih nanocevi pri različitim vremenima rasta a) 5 min, b) 15 min, c) 30 min i d) 45 min [204].

Male dimenzije uzrokuju veliku gustinu struje na površini elektrode omogućavajući proučavanje heterogenih procesa sa izuzetnim rezultatima. Abinitijevi proračuni pokazuju da se poboljšanje u prenosu elektrona javlja zbog zakrivljenosti cevi koju izazivaju promene u

energetskim opsezima u blizini Fermijevog nivoa. Zbog svojih osobina ugljenične nanocevi su privukle veliku pažnju za pripremu elektrohemijskih senzora [203, 205].

U osnovi, neophodno je izvršiti predtretman CNT da bi se eliminisale metalne nečistoće, i/ili da se poboljšaju osobine transfera elektrona i/ili da bi se omogućila dalja funkcionalizacija. Postupak je zasnovan na oksidaciji CNT pri različitim uslovima. U svim slučajevima krajevi i bočni zidovi postaju bogati oksidovanim funkcionalnim grupama, uglavnom karboksilnim ali i fenolnim, karbonilnim, kao i laktonskim grupama. U zavisnosti od toga koliko je agresivan predtretman, moguće je ne samo povećati gustinu oksidovanih funkcionalnih grupa već i prekinuti cevi ili ih čak i skratiti [205].

Najčešće se koristi aktivacija CNT tretmanom u kiselim rastvorima. Rastvori sumporne, azotne i hlorovodonične kiseline, koncentrovane ili razblažene, same ili pomešane se koriste na sobnoj temperaturi ili pod reflusom pri povišenim temperaturama. Elektrohemijski tretman se takođe može koristiti, potenciostatski ili potenciodinamički u zavisnosti od sistema koji se ispituje. U nekim slučajevima, predtretmani su zasnovani na kombinaciji različitih hemijskih i elektrohemijskih protokola [89, 203, 205].

2.4.4.3. Nanokompoziti

Hibridizacija i spajanje različitih materijala može nadalje poboljšati elektrohemijske osobine elektrodnih materijala. Na primer, ugljenični materijali mogu jednostavno biti funkcionalizovani organskim i neorganskim jedinjenjima da bi se dobila osetljiva i selektivna elektroda za elektrohemijsko određivanje metalnih jona. Interakcija između metalnih nanočestica ugljeničnog materijala se može ostvariti kroz kovalentne i nekovalentne veze [206]. Na primer, kombinacija visoke električne provodljivosti i visokog odnosa između površine i zapremine grafena i dobre katalitičke aktivnosti visoko monodisperznih gvožđe(III)-oksidnih nanočestica rezultuje u nanokompozitom modifikovanoj BiFE koja se ponaša kao elektrohemijska platforma [207].

Wang i dr. su predložili osetljivu i selektivnu strategiju za elektrohemijsku detekciju Hg(II)-jona zasnovanu na nanokompozitom modifikovanu elektrodu dobijenu depozicijom elektrohemijski izdvojenih nanočestica zlata na površinu redukovanog grafen-oksida (rGO) [208].

Ashrafi i dr. su sintetisali kompozit na bazi antimon-nanočestica (SbNPs) uz korišćenje Nafion-a kao stabilizatora i MWCNT kao supstrata. Ovako pripremljen nanokompozit (SbNPs-MWCNT) je upotrebljen za površinsku modifikaciju CPE za određivanje jona Pb(II) i Cd(II) u model rastvorima i uzorcima brašna. Dobijene granice

detekcije su iznosile $0,77 \text{ g dm}^{-3}$ za Cd(II)-jone i $0,65 \text{ g dm}^{-3}$ za Pb(II)-jone. Dobijeni sadržaj ciljnih jona u odabranom uzorku je u saglasnosti sa komparativnom ICP-TOF-MS metodom [209].

Lee i dr. su pripremili radnu elektrodu na bazi staklastog ugljenika površinski modifikovanog nanokompozitom grafena i bizmuta. Optimizovani analitički uslovi podrazumevaju $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ acetatni pufer kao pomoćni elektrolit, koncentraciju Bi(III) jona $0,6 \text{ mg dm}^{-3}$, potencijal elektrodepozicije $-1,4 \text{ V}$ i vreme elektrodepozicije 300 s uz intenzivno mešanje. Radna elektroda je upotrebljena za određivanje tragova jona Zn(II), Pb(II) i Cd(II) metodom DP-ASV u model rastvorima i realnom uzorku pijaće vode. Dobijeni rezultati se dobro slažu sa onima koji su dobijeni primenom ICP-MS komparativne tehnike [210].

Guo i dr. su pripremili radnu elektrodu za simultano i brzo DP-ASV određivanje jona Pb(II), Cu(II) i Cd(II) u odabranim uzorcima. Nova radna elektroda je pripremljena površinskim modifikovanjem GC elektrode kompozitom sačinjenim od redukovano grafen-oksida/hitozana koji je naknadno primenom CV prevučen slojem poli-L-lizin-filma. Elektroda je pokazala dobre mehaničke osobine i odličnu permselektivnost. Takođe, poseduje veći broj aktivnih mesta i omogućava bolje povezivanje jona sa elektrodnom površinom što se dalje ogleda u boljim elektrokatalitičkim osobinama. Dobijene vrednosti GD za jone Cd(II), Pb(II) i Cu(II) jone iznosile su $0,01 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$, $0,02 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ i $0,02 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$, redom [211].

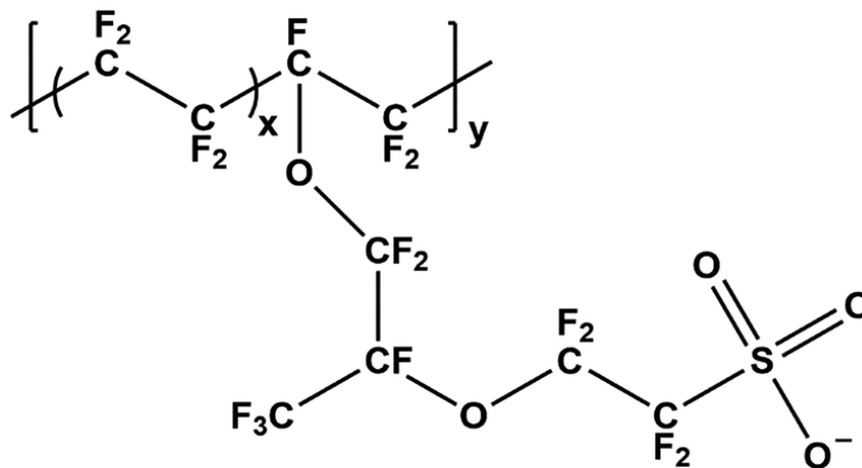
Zhao i dr. predlažu savremenu radnu elektrodu izgrađenu od nanokompozita koji sadrži MWCNT/emeraldin bazu/polianilin/Nafion nanetog na površinu GC elektrode, a potom modifikovanu BiF za određivanje jona Pb(II), Zn(II) i Cd(II) primenom SW-ASV metode. Pripremljena elektroda je primenjena za određivanje ciljnih jona u model rastvorima i uzorcima zemljišta. Da bi se otklonile potencijalne smetnje koje može prouzrokovati Cu(II)-jon u rastvor je dodat ferocijanidni jon pre izdvajanja ciljnih jona na elektrodnu površinu, pri čemu se formira $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ koji je nerastvorljiv. Dobijeni rezultati za preciznost i prinos razvijene analitičke metode pokazuju da je primena ove elektrode moguća u realnim uzorcima [212].

2.4.4.4. Najčešće korišćeni aditivi

Površina elektrode može biti modifikovana koloidnim nanočesticama ili jednostavnim premazom/kombinacijom njih i aditiva. Odabrani aditivi se primenjuju za modifikaciju osnovne radne elektrode da bi se poboljšala njena selektivnost, osetljivost i stabilnost [213].

2.4.4.4.1. Nafion

Nafion (slika 11) je sulfonovani katjonski izmenjivački polimer i ima povoljni konduktivni membranski matriks i anjonska mesta. Pored toga, on može poboljšati stabilnost modifikovanog sloja [213].



Slika 11. Struktura Nafiona [214].

U više studija je proučavano elektrohemijsko ponašanje Fe(II/III) na Nafion-om pokrivenim elektrodama [215], u kojima se katjoni gvožđa inkorporiraju u sloj Nafiona koji je postavljen na površinu elektrode od platine i zlata i dokazano daju više i reverzibilnije voltametrijske signale nego oni dobijeni sa nemodifikovanim elektrodama.

Fu i dr. kombinuju odlične osobine MWCNT, kao što su visoka električna provodljivost, visoka adsorptivna sposobnost i velika površina, sa snažnim jonoizmenjivačkim kapacitetom efektivnog disperzanta Nafiona da bi se dobile nove kompozitne SPCE sa poboljšanom osetljivošću, reproduktivnošću i linearnošću kalibracione krive u odnosu na ranije korišćene CNT modifikovane elektrode [216].

Sun i Sun su pokazali da MWCNT-Nafion film osim katjonske selektivnosti Nafion-a pokazuje i jedinstvene karakteristike MWCNT. Takođe, poboljšava elektrohemijski odgovor Pb(II)-jona i posledično poboljšava selektivnost i osetljivost određivanja Pb(II)-jona [217].

Xing i dr. su GCE modifikovali kompozitom na bazi nanočestice srebra-Nafion film za određivanje tragova Cr(VI)-jona. Blaga disperzija se dešava tokom direktne elektrodepozicije jer se nanočestice srebra mogu inkorporirati u matriks Nafiona [218].

Keawkim i dr. su razvili sekvencijalnu injekcionu/anodnu striping voltametriju koristeći štampanu ugljeničnu elektrodu pokrivenu bizmut-filmom koja je dodatno modifikovana kruna etrom i Nafionom za određivanje tragova jona Cd(II) i Pb(II).

Optimizovana analitička metoda, sa E_p -1,2 V, t_{dep} 180 s i $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl kao pomoćnim elektrolitom, je automatizovana i pokazuje dobru reproduktivnost, stabilnost i uspešno je primenjena za određivanje odabranih jona u model rastvorima (linearni koncentracioni opseg analitičke metode je od $0,5$ do $60 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$) i realnim uzorcima pirinča i proizvoda od pirinča sa dobrim slaganjem sa uporednom ICP-OES metodom [219].

Torma i dr. su predstavili novi tip voltametrijskog senzora za određivanje sadržaja jona Zn(II), Cd(II) i Pb(II) primenom SW-ASV. Kao supstrat elektroda korišćena je GCE koja je presvučena filmom Nafion/2,2-bipiridil/bizmut. Bizmut-film je *in situ* izdvajan na polimernu površinu elektrode. Potencijal elektrodepozicije iznosio je -1,4 V a samo izdvajanje jona trajalo je 2 min. Snimljene su kalibracione krive u koncentracionom opsegu od $0,001$ do 2 mol dm^{-3} sa GD od $0,56 \text{ g dm}^{-3}$ za Zn(II)-jon, $0,12 \text{ g dm}^{-3}$ za Cd(II)-jon i $0,077 \text{ g dm}^{-3}$ za Pb(II)-jon. Primena ove analitičke metode testirana je kako u model rastvorima, tako i u rastvorima realnih uzoraka: česmenska voda, prirodne vode i komercijalna bela vina. Razvijena metoda je validirana pomoću ICP-MS tehnike [220].

Chaiyo i dr. su napravili elektrohemijski senzor na bazi SPCE koja je modifikovana kompozitom Nafion/jonska tečnost/grafen za istovremeno određivanje tri jona teških metala: Zn(II), Pb(II) i Cd(II) primenom striping voltametrije sa pravougaonim talasima. Razvijena analitička metoda je pokazala dobru reproduktivnost i ponovljivost uz efikasno izbegavanje asocijacija jona Zn(II) i Pb(II) sa drugim jonima. Analitički parametri iznosili su: 120 s vreme izdvajanja jona teških metala pri potencijalu -1,4 V. Vrednosti GD su $0,09 \text{ ng cm}^{-3}$, $0,06 \text{ ng dm}^{-3}$, $0,08 \text{ ng dm}^{-3}$ za jone Zn(II), Cd(II) i Pb(II). Ova metoda je testirana i u rastvoru realnog uzorka i dobijeni rezultati su u saglasnosti sa ICP-MS rezultatima [221].

Li i dr. su konstruisali modifikovanu GC elektrodu na bazi bizmut-filma, grafitnih nanovlakana, Nafiona za voltametrijsko određivanje jona Pb(II) i Cd(II) optimizovanom DP-ASV metodom. Površina elektrode je okarakterisana primenom SEM. Merenja su vršena u rastvoru acetatnog pufera pH 4,5 u prisustvu $400 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ Bi(III)-jona. Akumulacija jona na površinu elektrode vršena je pri potencijalu od -1,2 V u trajanju od 120 s. U poređenju sa GC elektrodom, ovu elektrodu karakterišu bolja provodljivost i visoka otpornost prema organskim interferirajućim agensima. Ova elektroda je primenjena za određivanje ciljnih jona u uzorcima rečne vode i ljudskog seruma. Dobijeni rezultati su u dobroj korelaciji sa onim dobijenim ICP-MS komparativnom tehnikom [222].

El-Shishtawy i dr. su predstavili novi elektrohemijski senzor čija je osnova Šifova baza koja je postavljena na površinu GC elektrode koja je prethodno modifikovana Nafion-

om. Za potvrdu hemijske strukture novosintetisane Šifove baze upotrebili su FTIR sprektroskopiju, ^1H i ^{13}C NMR spektroskopiju. Nafion su upotrebili kao sredstvo za poboljšanje jačine veze između Šifove baze i površine GC. Pored toga što poboljšava stabilnost senzora, Nafion je odgovoran i za poboljšanje provodljivosti i elektron-transfera novopripremljenog senzora. Kao rezultat svega, novi senzor pokazuje visoku stabilnost kako u vodenim rastvorima tako i na vazduhu. Odlikuju ga dobra selektivnost i osetljivost i sniženje GD za ciljani jon. Ovaj senzor odlikuje i brz elektrohemijski odgovor, sa dobrom linearnošću i reproduktivnošću dobijenih rezultata [223].

Yin i dr. izveštavaju o pripremi nove elektrode na bazi staklastog ugljenika koja je površinski modifikovana kompozitom izgrađenim od MCM41, Nafiona i antimona za određivanje jona Cd(II) i Pb(II) primenom SW-ASV. MCM41 povećava specifičnu površinu elektrode i poboljšava kapacitet adsorpcije za ciljane jone, dok Nafion poboljšava stabilnost nastale radne elektrode. Metoda određivanja je optimizovana i elektroda je pokazala dobar linearni odziv intenziteta analitičkih pikova u koncentracijskom opsegu 5-30 $\mu\text{g dm}^{-3}$, a vrednosti GD su 0,29 $\mu\text{g dm}^{-3}$ za Cd(II)-jon i 0,08 $\mu\text{g dm}^{-3}$ za Pb(II)-jon [224].

Li i dr. su pripremili Nafion/MWCNT kompozitni materijal kojim su izvršili modifikaciju GCE u cilju poboljšanja senzorskih karakteristika GCE za određivanje Pb(II)-jona. U poređenju sa GC i GC elektrodom modifikovanom samo slojem Nafion-a, novodizajnirana elektroda je pokazala bolje rezultate primenom optimizovane metode. Primenjena je DP-ASV. Merenja su vršena u 0,2 mol dm^{-3} acetatnom puferu pH 4,4, pri čemu je primenjen potencijal od -1,1V u toku 10 min. GD metode iznosi 0,5 nmol dm^{-3} , a RSD iznosi 4,26% za 6 uzastopnih merenja pri koncentraciji od 10 nmol dm^{-3} Pb(II)-jona [225].

2.4.4.4.2. Hitozan

Hitozan (eng. Chitosan, CTS), deacetilizovani proizvod hitina poseduje snažne metal-helatirajuće sposobnosti i formira stabilne komplekse sa mnogim prelaznim metalima u prisustvu amino i hidroksilne grupe, koje su najreaktivnije grupe za metalne jone. Zbog toga se hitozan koristi za elektrohemijsko određivanje jona teških metala [226].

Khaled i dr. su pripremili štampanu ugljeničnu elektrodu modifikovanu hitozanom za voltometrijsko određivanje metala: Pb, Cu, Cd i Hg. Modifikacija hitozanom ima signifikantan uticaj na intezitet DP-ASV signala. Pored optimizovanje procedure pripreme elektrode, vršili su i optimizaciju eksperimentalnih uslova. Kao pogodno akumulaciono vreme izabrano je 30 s. Ovom metodom uspešno su određeni joni sva četiri ispitivana metala u uzorku česmenske vode [227].

2.4.4.4.3. EDTA

Etilendiamintetrasirćetna kiselina (EDTA) je veoma poznat helatni reagens koji može da formira stabilne komplekse sa teškim metalima i da im omogući ponovno rastvaranje u vodi. Većina elektroanalitičkih studija u kojima je primenjen EDTA je vođena na metal-EDTA kompleksima [228]. EDTA omogućava da se polimer-modifikovane elektrode koriste za detekciju brojnih metalnih jona na različitim pH-vrednostima [229].

Aminur Rahman i dr. su istraživali performanse elektrode modifikovane sa EDTA-provodljivi polimer (eng. EDTA-conducting polimer modified electrode, EDTA-CPME) za selektivnu detekciju brojnih metalnih jona kao što su Pb(II), Cu(II) i Hg(II). Optimizovali su postupak pripreme elektrode ispitivajući uticaj količine EDTA na voltametrijski odziv elektrode i eksperimentalne uslove za određivanje jona odabranih metala kao što su pH, vreme elektrodepozicije, potencijal elektrodepozicije i temperaturu. Određene su vrednosti GD za jone Pb(II), Cu(II) i Hg(II) koje iznose oko $6,0 \cdot 10^{-10}$, $2,0 \cdot 10^{-10}$ i $5,0 \cdot 10^{-10}$ mol dm⁻³, redom [230].

2.5. Druge tehnike primenjene u eksperimentalnom radu

Pored voltametrije kao glavne eksperimentalne merne tehnike primenjene tokom izrade ove doktorske disertacije korišćene su i brojne pomoćne i uporedne merne tehnike koje će biti bliže objašnjene u ovom poglavlju.

Objašnjeni su delovi instrumenata kao i princip rada: skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), energetski disperzivna spektroskopija X-zracima (EDS), difrakcija X-zraka (eng. X-rays diffraction, XRD), kao i transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).

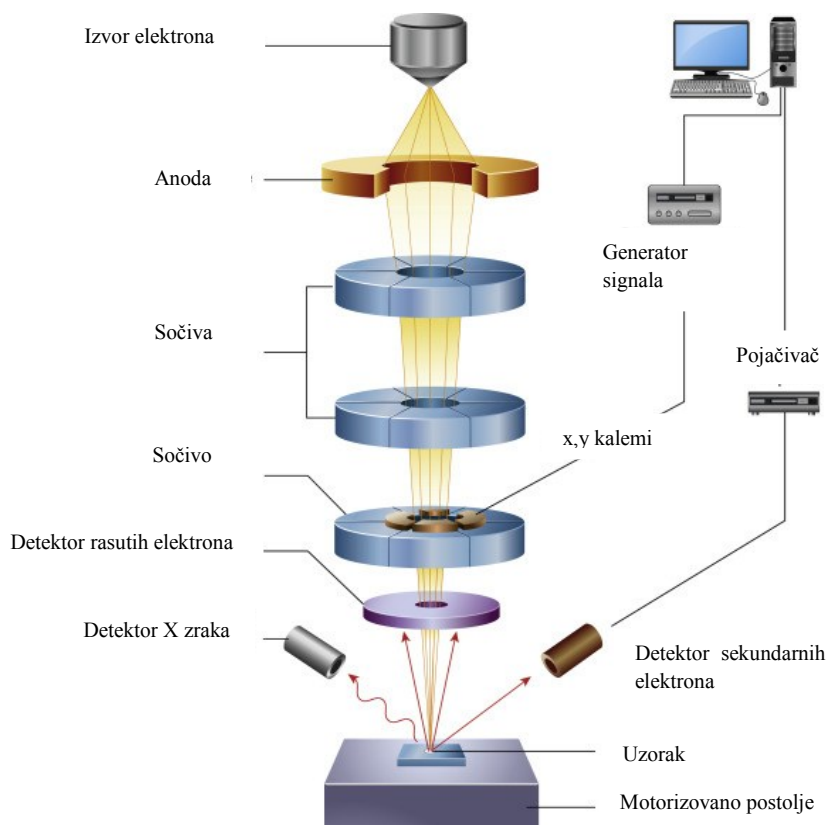
2.5.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Mikroskopija predstavlja tehniku kojom se vizuelizuju strukture koje nisu vidljive golim okom. Postoji veliki broj načina na koji bi se mogle klasifikovati mikroskopske tehnike a jedan od njih jeste prema načinu pobuđivanja uzorka. Na osnovu toga čime se uzorak pobuđuje razlikuju se: svetlosna mikroskopija, elektronska mikroskopija i mikroskopija sondom.

Izvor elektrona u skenirajućem elektronskom mikroskopu (slika 12) je elektronski top koji se sastoji iz tri dela [231]. Prvi deo predstavlja izvor elektrona i najčešće je izgrađen od volframa. Drugi deo se sastoji od metalnog cilindra koji kontroliše broj elektrona koji će napustiti elektronski top. Zahvaljujući negativnom potencijalu koji se primenjuje na cilindar oko otvora cilindra formiraju se linije polja koji redukuje dijаметar elektronskog snopa. Treći deo sadrži disk sa otvorom (anoda) koji ubrzava elektrone pri naponima od 0,5 i 30 kV.

Ubrzani elektroni uz dodatno fokusiranje i usmeravanje magnetnim sočivima dolaze do uzorka koji je smešten u komori uzorka. Pored uzorka u ovoj komori se nalaze i detektori koji predstavljaju energetske transducere koji transformišu generisani signal u električni koji se šalje do električnog sistema koji je sposoban da nastale električne signale pretvori u informaciju koja se može dalje analizirati npr. slika ili mikrograf [232].

SEM se može koristiti za posmatranje i modifikovanje površine uzoraka. Koristi se za snimanje i interpretaciju nekih signala emitovanih tokom interakcije elektronskog snopa i uzorka. Usled ove interakcije formiraju se Auger elektroni, sekundarni elektroni, reflektovani elektroni, X-zraci, kao i toplota. Ovi signali omogućavaju posmatranje i karakterizaciju površinske morfologije uzoraka, strukturnu organizaciju i hemijsku kompoziciju uzorka [233].



Slika 12. Šematski prikaz strukture skenirajućeg elektronskog mikroskopa [234].

Yu i dr. su koristili SEM za karakterizaciju nanokompozita na bazi poroznog grafena koji je sintetisan hemijskom i termalnom redukcijom grafen-oksida pomoću kalcijum-lignosulfonata. Ovaj nanokompozit je uz Nafion upotrebljen za modifikaciju GCE za DP-ASV određivanje jona Pb(II) i Cd(II). Na osnovu SEM mikrografa utvrđeno je da su pore

novog materijala prečnika od nanometra do mikrometra što povećava površinu senzora, a takođe i ograničava tendenciju listova grafena ka agregaciji [235].

Fort i dr. su predstavili novu modifikovanu elektrodu zasnovanu na bizmutom dopovanom ugljenik-kserogelu koji je inkorporiran u matriks hitozana i imobilisan na površinu GCE. Dobro dispergovane, sferne nanočestice Bi sa prosečnim dijametrom od 56 nm su vizuelizovane u različitim zonama ugljeničnog kserogela. Takođe, SEM-om su utvrđene oblasti u kojima čestice Bi imaju dijametar od oko 100 nm kao i agregate nanočestica Bi koji imaju prečnik od oko 1000 nm. Ovakvi rezultati ukazuju na to da u ovom materijalu Bi ima nižu heterogenu raspodelu u poređenju sa nekim drugim materijalima slične strukture [236].

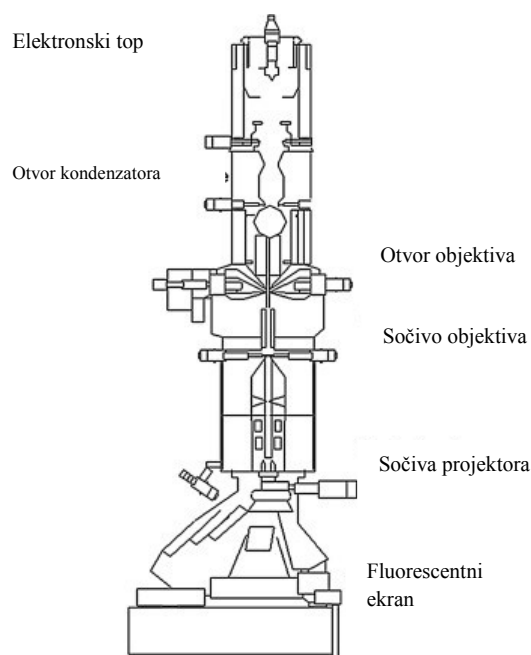
Silwana i dr. su SEM-om utvrdili da su u pripremljenom kompozitnom materijalu nanočestice antimona sfernog oblika i različitih veličina što ukazuje na to da je do njihovog formiranja došlo u različitim fazama pripreme. Takođe, uočeni su delovi redukovano grafena na kom su uniformno raspoređene nanočestice Sb. Površina pokazuje i uniformnu poroznost što ima veliki značaj za senzorsku primenu ovog kompozita [237].

S obzirom na važnost ove mikroskopske tehnike u karakterizaciji morfologije materijala u ovoj doktorskoj disertaciji SEM je upotrebljena za karakterizaciju pripremljenih kompozitnih materijala na bazi bizmuta i antimona korišćenih za površinsko modifikovanje GC i CP elektroda, kao i nekih drugih elektroda koje su upotrebljene za komparaciju dobijenih rezultata.

2.5.2. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Transmisiona elektronska mikroskopija se koristi za ispitivanje finih materijala čije su čestice dijametra manjeg od 100 nm [238]. TEM se široko upotrebljava na polju bioloških nauka, nauka o materijalima i inženjerstvu.

Snopovi elektrona formirani elektronskim topom se usmeravaju u kolonu TEM-a pomoću metalnih otvora i elektromagnetnih objektivna (slika 13). Preneseni elektroni su primenjeni na uzorak koji se nalazi u koloni TEM-a, u nosaču u kom je moguće prilagođavati poziciju uzorka. Na prenos elektronskog snopa mogu uticati gustina i sastav uzorka [239]. Na primer, mnogo više elektrona će proći kroz porozni metal nego kroz neki gušći materijal. Primenom paralelnih elektronskih snopova moguće je dobiti informacije o kristalnoj strukturi uzoraka. Transmitovani elektroni se refokusiraju elektromagnetnim sistemom sočiva i projektuju se na ekranu da bi se konvertovali iz forme elektronske slike u vidljivu formu mikrografa [239].



Slika 13. Šematski prikaz transmisionog elektronskog mikroskopa [239].

Promphet i dr. su primenili TEM za karakterizaciju morfologije nanoporoznih vlakana sastavljenih od grafena, polianilina i polistirena nakon što je optimizovana njihova priprema. Na osnovu TEM mikrografa vidi se da je grafen nasumično raspoređen unutar vlakana, bez aglomeracije unutar nanoporoznog vlakna. Na mikrografu se uočavaju i svetli regioni koji ukazuju na postojanje praznina ili otvorenih šupljina [240].

2.5.3. Energetski disperzivna spektroskopija X-zracima (EDS)

Energetski disperzivna spektroskopija X-zracima (EDS) predstavlja najčešće korišćenu tehniku za određivanje hemijskih osobina i strukture mikro i nanomaterijala. Analiza može biti kvalitativna, semikvantitativna i kvantitativna i daje podatke o prostornoj raspoređenosti čestica elemenata kroz mapiranje [241].

Svaki atom je okarakterisan određenom konfiguracijom elektrona. Kada se uzorak „bombarduje“ elektronima visoke energije (X-zraci, γ -zraci), dolazi do izbacivanja elektrona iz unutrašnjeg energetskog nivoa usled čega ostaje upražnjeno mesto. Elektroni koji su imali višu energiju sada prelaze na upražnjeno mesto i pri tome dolazi do emitovanja X-zraka. Ovi karakteristični X-zraci se detektuju EDS-om. Merenjem energije karakterističnih X-zraka i njihovog inteziteta za svaki element, može se proceniti elementalni sastav za svaki uzorak [242].

Dimovasilis i Prodromidis su primenili EDS za proučavanje strukture primenjenog modifikatora GCE, bizmutom modifikovani 3-merkaptopropil-trimetoksisilan (Bi-MPTMS).

Dobijene EDS vrednosti su ukazale na to da postoje interakcije između atoma sumpora i jednog atoma bizmuta. EDS ukazuje da je atomski odnos između sumpora i silicijuma u saglasnosti sa teorijskim vrednostima, a da se broj atoma hlora smanjuje u nastalom materijalu. EDS mapiranje reprezentativnih delova pokazuje da su atomi bizmuta uniformno raspoređeni po celoj površini uzorka [243].

Seema i dr. su primenom SEM-EDS izvršili karakterizaciju morfologije pripremljenog bionanokompozita koji se koristi za modifikovanje GC elektrode. Čestice TiO_2 su prisutne u bionanokompozitu, sfernog su oblika i imaju visoku anglomeraciju čestica. Polimeri koji se koriste imaju snažnu međusobnu interakciju, jer su oba biopolimeri i međusobno su mešljivi. Uočeno je smanjenje kompatibilnosti između nanočestica TiO_2 i polimernog matriksa, što je prouzrokovano smanjenjem posredne interakcije [244].

Daneshvar Tarigh i Shemirani su upotrebili EDS za karakterizaciju osobina nanokompozita izgrađenog od magnetita i MWCNT. Ovi nanokompoziti su primenjeni kao adsorbenti za akumulaciju i ekstrakciju jona Pb(II) , Mn(II) iz vodenih rastvora. EDS rezultat je dao kvantitativan odnos Fe (14,02%), C (63,92%) i O (22,06%) [245].

2.5.4. Difrakcija X-zraka

Difrakcija X-zraka (eng. X-rays diffraction, XRD) je brza analitička tehnika koja se koristi za faznu identifikaciju materijala i može pružiti informacije o dimenzijama jedinice građe nekog materijala. Ova tehnika je našla primenu u inženjerstvu i nauci o materijalima. Može se koristiti za određivanje kristalografske strukture, za kvantitativnu analizu, za određivanje rezidualnog napona i dr. Informacije o uzorku se dobijaju na osnovu inteziteta i oblika signala [234].

Rendgenski difraktometar se sastoji iz tri glavne komponente: rendgenske cevi, držača uzorka i rendgenskog detektora. X-zraci se proizvode u rendgenskoj cevi zagrevanjem filamenata. Oni će generisati elektrone koji će se dalje ubrzavati primenom napona a do pojave X-zraka će doći bombardovanjem ciljnog uzorka ubrzanim elektronima [234]. Kada elektroni imaju dovoljnu količinu energije da izbace elektrone iz unutrašnjeg energetskog nivoa ciljnog materijala dolazi do pojave karakterističnog X-spektra. X-zraci se kolimiraju i usmeravaju na uzorak. Prati se intezitet reflektovanog X-zračenja tokom čijeg snimanja se rotiraju uzorak i detektor. Kada geometrija upadnih zraka zadovoljava Bragovu jednačinu dešavaju se konstruktivne interferencije i javlja se signal [234].

Geometrijska interpretacija XRD fenomena (konstruktivne interferencije) je data Bragovim zakonom:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta)$$

gde n predstavlja red difrakcije, λ je talasna dužina upadnog zračenja izražena u nanometrima, d predstavlja rastojanje rešetki izraženo u nm a θ je ugao difraktovanog zračenja izražen u stepenima [234].

Detektor snima i obrađuje signal X-zraka a potom ga konvertuje u brzinu brojanja koja se prosleđuje na računar [234].

U ovoj doktorskoj disertaciji XRD tehnika je korišćena za karakterizaciju sintetisanih kompozitnih materijala na bazi MWCNT, Bi i Sb.

Rusu i dr. su primenom XRD metode izvršili morfološku i strukturnu karakterizaciju pripremljenog nanokompozita koji je primenjen za površinsku modifikaciju GC elektrode i određivanje jona Pb(II) i Cd(II). Modifikatori su pripremljeni primenom sol-gel metode praćene sušenjem pri ambijentalnoj atmosferi ili superkritičnim uslovima korišćenjem tečnog CO₂ i pirolizom u inertnoj atmosferi. Kao modifikatori primenjeni su bizmut-kserogel i aerogel. Na osnovu XRD-snimanja utvrđeno je da se u uzorku koji sadrži bizmut-kserogel nalazi rombohedralni Bi u maloj koncentraciji i Bi u tetragonalnoj fazi. U slučaju bizmut-aerogela tetragonalna faza Bi je dominantna, a manje zastupljena ortorombična faza Bi. Ovakvu zastupljenost uzrokuje način pripreme modifikatora [246].

Lu i dr. su razvili jeftinu metodu za pripremu novog materijala na bazi ugljeničnih nanocevi, nanočestica bizmuta dobijenih pirolizom polivinilpirolidina i Bi(NO₃)₃. Ovako pripremljen materijal primenjen je za modifikovanje GCE i koja je korišćena za određivanje jona Pb(II) i Cd(II). XRD-analizom potvrđena je formacija nanočestica bizmuta u amorfnoj strukturi ugljenika [247].

2.6. Predmet i cilj istraživanja

Predmet ove doktorske disertacije je sinteza i proučavanje mogućnosti primene kompozitnih materijala na bazi bizmuta, antimona i višezidnih ugljeničnih nanocevi za izradu savremenih radnih elektroda, koja se mogu primeniti za voltametrijsko određivanje određenih analita na nivou tragova u odabranim uzorcima.

S obzirom na svakodnevni rastući trend zagađivanja životne sredine teškim metalima i pesticidima a posledično i sve veće opasnosti po zdravlje ljudi ali i životinjskog sveta, neophodno je razviti dovoljno osetljive i jednostavne metode za određivanje ovih zagađujućih materija čak i u tragovima. Voltometrija se pokazala kao izuzetno pogodna tehnika kako zbog svoje izuzetne osetljivosti i selektivnosti tako i zbog jednostavnosti njene instrumentacije i mogućnosti korišćenja čak i u terenskim uslovima.

Kao najpogodniji elektrodni materijali pokazale su se elektrode na bazi ugljenika, naročito elektrode od staklastog ugljenika i ugljenične paste koje se lako mogu površinski modifikovati pripremljenim kompozitnim materijalima.

Tokom izrade ove doktorske disertacije primenjene su voltametrijske tehnike kao što su: voltometrija sa pravougaonim talasima, anodna striping voltometrija i ciklična voltometrija. One su primenjene za karakterizaciju pripremljenih radnih elektroda, za njihovu aktivaciju i za analitička voltametrijska merenja. Elektrode od staklastog ugljenika modifikovane su primenom Bi, Bi-MWCNT kompozita, BiOCl-MWCNT kompozita a CPE elektroda je modifikovana Sb_2O_3 -MWCNT kompozitnim materijalom. Ovi elektrodni materijali su kombinovani sa pomenutim voltametrijskim mernim tehnikama uz optimizovane metode rada.

Optimizovane metode su primenjene za određivanje odabranih analita kako u model rastvorima tako i u realnim uzorcima kao što su: porna voda sedimenta Velikog Bačkog kanala, pekarski kvasac, dijetetski suplement i česmenska voda. Za karakterizaciju pripremljenog modifikatora primenjene su: difrakcija X-zracima, SEM/EDS I TEM određivanje. Za uporedna određivanja upotrebljena je AAS merna tehnika u kombinaciji sa plamenom atomizacijom i sa atomizacijom primenom grafitne peći.

3. Eksperimentalni deo

3.1. Hemikalije i rastvori

Hemikalije primenjene u eksperimentalnom radu bile su analitičke čistoće a upotrebljavani rastvori su pripremljeni sa dva puta destilovanom vodom. N,N-dimetilformamid (DMF), Nafion (wt. 5%), NaBH₄, NH₃OHCl, CH₃COONa, cc. HCl i cc. CH₃COOH su proizvodnje Merck (Darmštat, Savezna Republika Nemačka).

Za pripremu elektrode od ugljenične paste korišćen je grafitni prah Maziva (Tin na Vltavi, Češka Republika) dok je parafinsko ulje proizvodnje Kemika (Zagreb, Hrvatska). ICP rastvori ($1000 \pm 1 \text{ mg dm}^{-3}$) jona Bi(III), Sb(III), Pb(II), Cd(II), Zn(II) i grafitni prah (<20 μm , sintetski) su proizvodnje Sigma Aldrich-u (Savezna Republika Nemačka). Osnovni rastvori standarda neonikotinoidnog insekticida imidakloprida pripremljeni su rastvaranjem standarda imidakloprida koji je proizveden od strane Sigma-Aldrich (Savezna Republika Nemačka), čistoće 99,9% u dva puta destilovanoj vodi.

Višezidne ugljenične nanocevi primenjene u ovoj disertaciji za sintezu kompozitnog materijala na bazi bizmuta koji je iskorišćen kao površinski modifikator elektroda od staklastog ugljenika su sintetisane u laboratoriji dr Zoltana Konje (dr Zoltán Kónya) na Univerzitetu u Segedinu (Republika Mađarska) u okviru MATCROSS projekta. Ove MWCNT su na osnovu molbe ustupljene dr Valeriji Gužvanj radi daljeg proučavanja mogućnosti njihove primene. MWCNT su dobijene iz etilena korišćenjem hemijskog taloženja preko Co-Fe/aluminijumskog katalizatora [248] i tretirane rastvorom cc. HNO₃ tokom 30 min a nakon toga oksidovane refluksom u ključaloj cc. HNO₃ tokom 6 h.

Za pripremu kompozitnog materijala na bazi antimona korišćene su komercijalne MWCNT proizvedene od strane Shenzhen Nanotech Port Co (Šendžen, Narodna Republika Kina).

Acetatni puferi pH 4,0 i pH 4,5 su pripremljeni mešanjem odgovarajućih zapremina $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ CH₃COOH i $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ CH₃COONa. Rastvor $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl pH 2,0 pripremljen je razblaživanjem cc. HCl u bidestilovanoj vodi.

Rastvori Briton-Robinsonovih pufera pripremljeni su od osnovnih rastvora $0,04 \text{ mol dm}^{-3}$ H₃PO₄ (Merck, SR Nemačka), H₃BO₃ (Merck, SR Nemačka) i CH₃COOH (Merck, SR Nemačka) uz dodatak $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH (Merck, SR Nemačka) do željene pH-vrednosti, u opsegu od pH 2,0 do pH 8,0.

Optimizovane metode korišćene su za ispitivanje ciljnih analita u odabranim realnim uzorcima. Sediment čiji sadržaj je ispitivan, uzorkovan je na Velikom Bačkom kanalu (Republika Srbija). Dijetetski suplement cinka kupljen je u lokalnoj apoteci a proizvođač je Anafarm (Beograd, Republika Srbija). Uzorak pekarskog kvasca kupljen je u lokalnom marketu (Novi Sad, Republika Srbija). Česmenska voda uzorkovana je u Pardubicama (Češka Republika).

3.2. Instrumenti

Voltmetrijske tehnike kao što su SWV, ASV i CV vršene se na Autolab PGSTAT 12 elektrohemijском analizatoru koji je povezan sa GPES 4.9 softverom (Metrohm Autolab, Utreht, Holandija) (slika 14). Merenja u kojima su korišćene kompozitom modifikovane elektrode na bazi bizmuta izvođena su na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu. Referentna elektroda bila je zasićena kalomelova elektroda (ZKE) (Radiometer, Danska).

U slučaju kompozitom modifikovanih elektroda na bazi antimona merenja su pretežno vršena u laboratorijama katedre za analitičku hemiju, Hemijsko-tehnološkog fakulteta, Univerziteta u Pardubicama, Češka Republika, ali eksperimenti su nastavljeni i na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu. Na Univerzitetu u Pardubicama korišćen je i elektrohemijски analizator, od istoimenog proizvođača a kao referentna elektroda korišćena je ZKE. Kao pomoćna elektroda u oba slučaja korišćena je platinska žica.

Svi izmereni potencijali su dobijeni u odnosu na ZKE.



Slika 14. Autolab elektrohemijски analizator koji je povezan sa GPES 4.9 softverom: A) laboratorija na PMF, Novi Sad, B) laboratorija na Hemijsko-tehnološkog fakultetu, Univerzitet u Pardubicama.

Kao radne elektrode korišćene su:

- Bi-MWCNT/GCE (elektroda od staklastog ugljenika modifikovana BiNP i MWCNT)
- BiOCl-MWCNT/GCE (elektroda od staklastog ugljenika modifikovana nanočesticama bizmutoksidom i MWCNT)
- BiF/GCE (elektroda od staklastog ugljenika modifikovana *in situ* izdvojenim BiF)
- MWCNT/GCE (elektroda od staklastog ugljenika modifikovana MWCNT)
- Sb₂O₃-MWCNT/CPE (elektroda od ugljenične paste modifikovana nanočesticama Sb₂O₃ i MWCNT)

Difrakcija X-zraka za sintetisane materijale je dobijena upotrebom Rigaku Miniflex II instrumenta koristeći Cu K α zračenje (slika 15).



Slika 15. Rigaku Miniflex II rendgenski difrakometar (Laboratorija departmana za primenjenu i hemiju životne sredine, Univerzitet u Segedinu).

Karakterizacija površinske morfologije i semikvantitativna hemijska analiza BiOCl-MWCNT, Bi-MWCT nanomaterijala je vršena HITACHI S-4700 Tip II skenirajućim elektronskim mikroskopom sa integrisanim Röntec QX2 EDS detektorom (slika 16).



Slika 16. HITACHI S-4700 Tip II skenirajući elektronski mikroskop (Laboratorija departmana za primenjenu i hemiju životne sredine, Univerzitet u Segedinu).

Fizička karakterizacija MWCNT, BiOCl-MWCNT, Sb₂O₃-MWCNT nanomaterijala je vršena pomoću FEI Tecnai G2 200 kV HR transmissionnog elektronskog mikroskopa (slika 17).



Slika 17. Transmisioni elektronski mikroskop [239].

Za pripremu Bi-MWCNT i BiOCl-MWCNT kompozita kao i za solubilizaciju nanomaterijala u rastvoru etanola (za metodu nanošenja kapi) korišćeno je ultrazvučno kupatilo Sonorex digitec (Bandelin). Za separacione i korake pranja sintetisanog kompozitnog materijala korišćena je električna laboratorijska centrifuga.

Za pH-određivanja rastvora pufera korišćen je digitalni pH-metar (Radiometar, Holandija) sa kombinovanom staklenom elektrodom (Jenway, Engleska).

Kisela digestija kvasca vršena je primenom mikrotalasnog digestionog sistema (Milston, SAD).

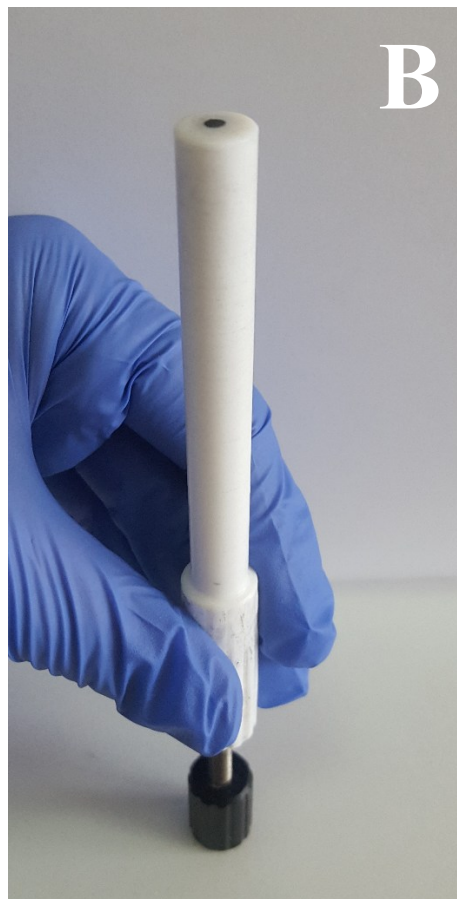
Za komparativnu analizu uzoraka sedimenta i u slučaju analize sadržaja cinka u uzorcima komercijalno dostupnog kvasca korišćena je atomska apsorpciona spektrometrija, sa plamenom atomizacijom ali i sa atomizacijom primenom grafitne peći (Perkin Elmer Analyst 700).

3.3. Postupci

3.3.1. Priprema nemodifikovanih radnih elektroda

GCE je pre svakog nanošenja kompozitnog materijala polirana suspenzijom aluminijum(III)-oksida u dva puta destilovanoj vodi, radi regeneracije površine elektrode. Čestice ovog oksida bile su prečnika 0,05 μm . Nakon poliranja, elektroda je isprana mlazom dva puta destilovane vode da bi se otklonile eventualno zaostale čestice suspenzije za poliranje elektrodne površine. Zatim, elektroda je tretirana u ultrazvučnom kupatilu i opet isprana dva puta destilovanom vodom.

Nemodifikovana CPE pripremljena je ručnim mešanjem grafitnog praha (0,5 g) i parafinskog ulja (0,20 cm^3) u avanu sa tučkom (slika 18A). Nakon 30 min intezivnog mešanja dobijena je homogena ugljenična pasta. Pripremljena pasta je stavljena u teflonski držač formirajući CPE (slika 18B). Ovako pripremljena elektroda je ostavljena tokom 24 h da bi bila podvrgnuta procesu starenja. Nakon tog vremena formirana je površina CPE istiskivanjem male količine paste iz držača i mehaničkim oblikovanjem elektrodne površine pomoću filter papira. Kada je potrebno mehaničko čišćenje elektrodne površine, ovi postupci se ponavljaju.



Slika 18. A) Priprema nemodifikovane CPE, B) Nemodifikovana CPE.

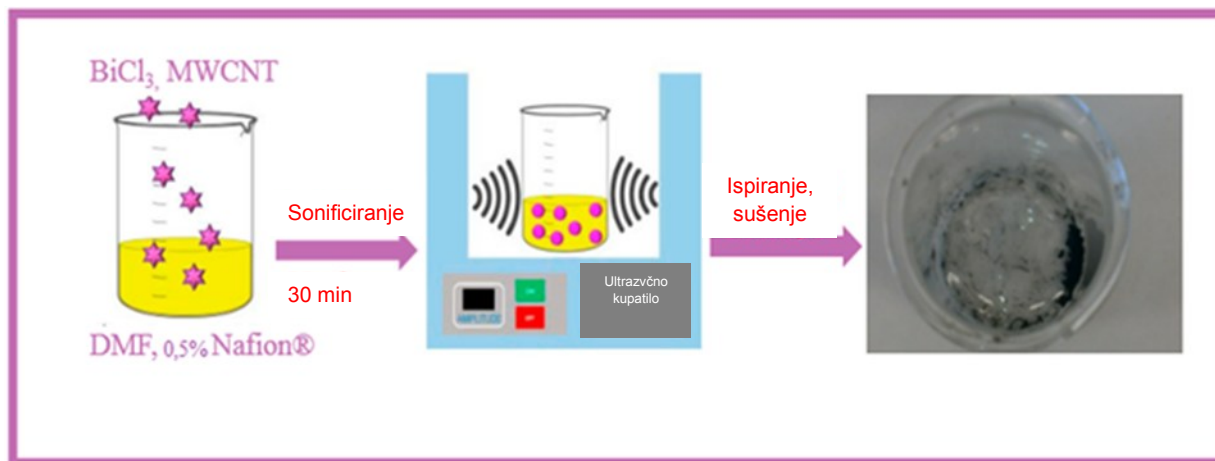
3.3.2. Proces pripreme kompozitnih materijala koji su korišćeni za modifikaciju ugljeničnih elektroda

3.3.2.1. Priprema kompozitnog materijala na bazi bizmuta

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitivane su mogućnosti primene dva kompozitna materijala na bazi bizmuta. Prvi od njih je sastavljen od Bi-MWCNT a drugi od BiOCl-MWCNT. Prilikom pripreme oba kompozitna materijala BiCl_3 (20 mg), MWCNT (16,4 mg) i 5% rastvor Nafion[®] (100 mm^3) su dispergovani u DMF (10 cm^3) koristeći ultrazvučno kupatilo tokom 30 minuta.

U slučaju Bi-MWCNT u disperziju je dodato $0,25 \text{ cm}^3$ sveže pripremljenog $1,8 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvora NaBH_4 i sonificirana je 10 min, a u slučaju BiOCl-MWCNT dodato je $0,25 \text{ cm}^3$ $1,8 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvora NH_3OHCl . Čvrsti deo je precipitiran upotrebom centrifuge (600 rpm tokom 15 min) i dekantovan. U slučaju oba nanokompozita talog je ispran dva puta etanolom i jednom acetonom a nakon toga je sušen u sušnici na $220 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 20 minuta.

BiOCl-MWCNT/GCE, Bi-MWCNT/GCE i MWCNT/GCE su pripremljene *ex situ* jednostavnom metodom nanošenja kapi odgovarajuće suspenzije na ispoliranu površinu GCE. Suspenzija je pripremljena tako što je 0,5 mg uzorka kompozitnog materijala dispergovano u smeši etanola ($0,9 \text{ cm}^3$) i 0,5% Nafion[®]-a ($0,1 \text{ cm}^3$) i tretirana na ultrazvučnom kupatilu 20 min (slika 19). Alikvot suspenzije zapremine $5,0 \text{ mm}^3$ je postavljen na površinu elektrode od staklastog ugljenika i osušen na sobnoj temperaturi.



Slika 19. Šematski prikaz dobijanja kompozitnog BiOCl-MWCNT materijala (deo šematskog prikaza preuzet iz [198]).

3.3.2.2. Priprema nanočestica od bizmuta

Nanočestice bizmuta pripremljene su po metodi kojom je pripremljen kompozitni materijal na bazi bizmuta ali sa tom razlikom da u ovom slučaju nisu dodate MWCNT. Ove čestice su upotrebljene za poređenje prilikom XRD karakterizacije.

3.3.2.3. Priprema BiF i BiF-MWCNT/GCE

Komparativna merenja prilikom analize cinka obuhvataju bizmut-film dobijen *in situ* pripremom iz svežeg rastvora Bi(III)-jona ($0,5 \mu\text{g cm}^{-3}$ u acetatnom puferu pH 4,5) koji je elektroliziran uz stalno mešanje na potencijalu $-1,40 \text{ V}$ tokom 120 s u prisustvu aktivirane GCE (u skladu sa ranije publikovanom pripremom ovog tipa elektrode [153]), da bi se dobila BiF/GCE ili u prisustvu MWCNT/GCE da bi se dobila BiF-MWCNT/GCE. Takođe, u voltametrijskoj ćeliji su istovremeno prisutni ciljni analiti.

Za komparaciju rezultata dobijenih određivanjem jona Pb(II) i Cd(II) korišćenjem novog tipa kompozita upotrebljena je BiFE koja je pripremljena *in situ* izdvajanjem BiF iz rastvora koji sadrži $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ Bi(III)-jona u acetatnom puferu pH 4,0. Ovaj rastvor je podvrgnut primeni katodnog potencijala od $-1,2 \text{ V}$ tokom 120 s [153].

3.3.2.4. Priprema kompozitnog materijala na bazi antimona

Sinteza ovog modifikatora je slična sa našom ranije publikovanom procedurom pripreme Sb-MWCNT redukcijom pomoću NaBH_4 [209]. Za pripremu novog kompozitnog materijala SbCl_3 (20 mg) i MWCNT (130 mg) su dispergovani u DMF (20 cm^3) koristeći ultrazvučno kupatilo tokom 15 min. Nakon toga dodato je 200 mm^3 5% rastvor Nafion[®]-a i ponovo je vršeno sonificiranje tokom 15 min. Zatim se suspenzija postavlja na magnetnu mešalicu i tokom mešanja se dodaje $0,25 \text{ cm}^3$ $1,8 \text{ mol dm}^{-3}$ NaBH_4 . Nakon 1 min smeša se postavlja u ledeno kupatilo u kom je stajala oko 10 min. Pripremljena suspenzija se zatim stavlja u sušnicu gde biva izložena temperaturi od $200 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 25 min. Osušeni kompozit se ispira 3 puta etanolom (odvajanje čvrstog kompozita od tečne faze alkohola izvršeno je centrifugiranjem a zatim dekantovanjem) i dva puta acetonom. Materijal je ostavljen tokom noći na sobnoj temperaturi na petrijevoj šolji.

$0,5 \text{ mg}$ kompozita suspendovano je u 500 mm^3 0,5% Nafion[®]-a a 5 mm^3 suspenzije se postavlja na površinu CPE nanošenjem kapi suspenzije. Suspenzija postavljena na površinu elektrode se spontano sušila na sobnoj temperaturi nakon čega je površina Sb_2O_3 -MWCNT/CPE bila spremna za upotrebu.

3.3.3. Postupci pripreme uzoraka

Sediment Velikog Bačkog kanala je uzorkovan pomoću Ekman grab uzorkivača na određenoj lokaciji. Tretman uzorka vršen je tako što je prvo sediment centrifugiran pri brzini obrtaja od 3000 rps tokom 12 min da bi se odvojila porna voda. Potom je porna voda zakišeljena dodatkom cc. HNO_3 do $\text{pH} < 2$ zbog konzervacije i određivanja primenom plamene atomske apsorpcione spektrofotometrije. Voltametrijska merenja su izvršena u nefiltriranim uzorcima (slika 20) čija je pH -vrednost podešena na $\text{pH} 4,0$ pomoću acetatnog pomoćnog elektrolita koji je dodat neposredno pre merenja. Uzorak porne vode je pripremljen u Laboratoriji za tehnologiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu a za voltametrijsko određivanje koncentracije jona Cd(II) i Pb(II) ustupljen je prof. dr Valeriji Gužvanj.



Slika 20. A) Nefiltrirani uzorak porne vode sedimenta Velikog Bačkog kanala koji je korišćen kao realni uzorak; B) Izgled voltametrijske ćelije sa dodatim realnim uzorkom.

Priprema dijetetskog suplementa cinka (slika 21) je sprovedena merenjem odgovarajuće mase komercijalno dostupnih tableta i njihovim rastvaranjem u dva puta destilovanoj vodi (odmeren je uzrak čija masa odgovara prosečnoj masi tablete koja se rastvara u odmernom sudu od $250,0 \text{ cm}^3$). Ovako pripremljen uzorak se sonificira na

ultrazvučnom kupatilu 10 min, a potom filtrira hidrofилним filterima promera 0,22 μm . Nakon toga su odmereni alikvoti od 15,0 mm^3 u voltrometrijsku ćeliju koja je sadržala 10,0 cm^3 acetatnog pufera pH 4,5 (pomoćni elektrolit).



Slika 21. Dijetetski suplement cinka proizvođača Anafarm d.o.o., Beograd.

Predtretman komercijalno dostupnog pekarskog kvasca vršen je tako što je uzorak kvasca mase 0,5 g meren u triplikatu i svaki od njih je suspendovan dodatkom 7 cm^3 65% HNO_3 (Zorka, Šabac) i izložen uticaju 1,0 cm^3 H_2O_2 (30%, INK, Inženjering, Beograd) tokom 20 min na temperaturi od 200 $^\circ\text{C}$ i snazi od 1200 W u mikrotalasnoj pećnici. Potom se uzorci kvantitativno prenose u odmerne sudove od 25,0 cm^3 , koji su dopunjeni dva puta destilovanom vodom (pH < 2,0). Ovako pripremljeni uzorci iskorišćeni su za određivanje Zn(II)-jona primenom FAAS. Za voltometrijska merenja pH-vrednost uzoraka podešena je na pH 4,5 dodatkom NaOH.

Uzorak česemske vode obogaćen je dodatkom po 500 mm^3 rastvora koji je sadržao 300 ng dm^{-3} Cd(II)-jona pošto sama česemska voda ne sadrži količine ovih jona koje je moguće detektovati primenom novih tipova elektroda. Količina jona od interesa u ovako pripremljenom rastvoru dobijena je metodom standardnog dodatka. Izvršeno je dodavanje 2 standardna dodatka sa po 12 mm^3 standardnog rastvora. Konstruisanjem odgovarajuće kalibracione prave dobijena je vrednost koncentracije ciljnih jona u odabranom uzorku.

3.3.4. XRD analiza

U slučaju bizmut modifikovanih kompozita primenom difrakcije X-zraka okarakterisana su 4 različita uzorka: MWCNT, BiNP, Bi-MWCNT i BiOCl-MWCNT u opsegu od 0° do 80° 2 θ .

Uzorci MWCNT, Sb₂O₃-MWCNT/CPE su analizirani X-zracima u opsegu od 0° do 80° 2θ.

3.3.5. TEM analiza

TEM analiza je korišćena za MWCNT i BiOCl-MWCNT nanomaterijale u formi sveže pripremljene suspenzije koja se koristi za površinsko modifikovanje GCE metodom nanošenja kapi ali i suspenzije koja je podvrgnuta dvodnevnom procesu starenja na sobnoj temperaturi.

TEM merenja su takođe korišćena i za uzorke MWCNT i Sb₂O₃-MWCNT pre njihovog suspendovanja u rastvoru etanola i 0,5% Nafiona[®]. Ciljni analit se nanosi na tanke pločice zlata, a potom se pristupi analiziranju.

3.3.6. SEM/EDS određivanje

Bi-MWCNT i BiOCl-MWCNT uzorci su analizirani SEM/EDS metodom. SEM merenja su vršena sa naponom ubrzanja od 20 kV. Ovi uzorci su analizirani direktno, bez predtretmana koji prethode površinskoj modifikaciji odabrane ugljenične metode.

3.3.7. Voltametrijska određivanja

3.3.7.1. Ciklična voltametrija

Za osnovnu elektrohemijску karakterizaciju GCE modifikovane Bi-MWCNT i BiOCl-MWCNT korišćena je metoda CV. Sva određivanja su vršena u 10 cm³ rastvora pomoćnih elektrolita: acetatni pufer čija je pH-vrednost bila 4,0 i rastvoru HCl pH 2,0. Opseg potencijala u kom je vršeno određivanje iznosio je od 0,30 V do -1,20 V (sa negativnim smerom polarizacije) pri brzini polarizacije od 50 mV s⁻¹.

Ciklična voltametrija je primenjena i za karakterizaciju Sb₂O₃-MWCNT/CPE u rastvoru HCl kao pomoćnog elektrolita čija je pH-vrednost iznosila 2,0. Određivanje je vršeno pri vrednostima potencijala od 0,30 do -1,20 V sa negativnim smerom polarizacije.

U slučaju analize imidakloprida u pomoćnom elektrolitu Britton-Robinsonovom puferu pH 7,0 ispitivan je uticaj brzine polarizacije elektrode. Primenjene vrednosti brzine polarizacije iznosile su: 10 mV s⁻¹, 50 mV s⁻¹, 70 mV s⁻¹, 100 mV s⁻¹, 150 mV s⁻¹, 200 mV s⁻¹, 250 mV s⁻¹ i 300 mV s⁻¹.

3.3.7.2. Anodna stripping voltometrija sa pravougaonim talasima

Voltametrijsko određivanje tragova jona Pb(II) i Cd(II) u pornoj vodi sedimenta pomoću elektrode od staklastog ugljenika modifikovane kompozitom na bazi bizmut-oksikloridnih čestica i višezidnih ugljeničnih nanocevi (BiOCl-MWCNT)

SW-ASV merenja u model rastvorima vršena su u oba pomoćna elektrolita dodavanjem određenih količina standardnih rastvora jona Pb(II) i Cd(II) pomoću mikropipete. Optimizacija merenja je podrazumevala optimizovanje potencijala elektrodepozicije od -0,80 V do -1,40 V i vremena akumulacije jona na površini elektrode (od 60 s do 600 s). Optimizovana metoda podrazumevala je akumulacioni potencijal -1,20 V tokom 120 s uz intezivno mešanje ispitivanog rastvora. SW voltamogrami su snimani nakon perioda mirovanja od 10 s. Elektroдна površina je tretirana elektrohemijski primenom potencijala pozitivnijeg od oksidacionog potencijala određivanih jona. Primenjeni potencijal iznosio je 0,30 V u toku 30 s i primenjen je nakon svakog merenja.

U slučaju analize realnih uzoraka, porna voda uzorkovanog sedimenta je dodata u pomoćni elektrolit umesto standardnih rastvora. Dodato je 3,0 cm³ porne vode u 7,0 cm³ acetatnog pufera pH 4,0. Procedura same analize bila je slična kao i u slučaju model rastvora, sa razlikom u vremenu akumulacije odabranih jona na površini elektrode. Vreme akumulacije je ovog puta iznosilo 900 s a sami signali su snimani na BiOCl-MWCNT/GCE. Prilikom analize realnog uzorka za identifikaciju i kvantifikaciju ciljnih jona korišćena je metoda standardnog dodatka.

Voltametrijsko određivanje tragova Zn(II)-jona u odabranim uzorcima dodataka ishrani pomoću elektrode od staklastog ugljenika modifikovane kompozitom na bazi bizmut-oksikloridnih čestica i višezidnih ugljeničnih nanocevi

Radne elektrode BiOCl-MWCNT/GCE, BiF-MWCNT/GCE, MWCNT/GCE, BiF/GCE i nemođifikovana GCE su testirane u rastvoru pomoćnog elektrolita - acetatnog pufera pH 3,0; 4,0 i 4,5 korišćenjem SW-ASV metode. U rastvor pomoćnog elektrolita dodavane su određene količine standardnog rastvora Zn(II)-jona i upoređivani su dobijeni signali za različite radne elektrode pod istim eksperimentalnim uslovima.

Prilikom procesa optimizacije SW-ASV metode snimljeni su elektrodni odgovori za akumulacioni potencijal (E_{acc}) od -0,80 V do -1,50 V i vreme elektrodepozicije (t_{acc}) od 60 do 600 s. U slučaju BiOCl-MWCNT/GCE optimizovana metoda je imala parametre: E_{acc} -1,4 V, t_{acc} od 120 s. Ispitivani rastvor je intezivno mešan tokom procesa elektrodepozicije jona od interesa. Nakon 15 s mirovanja rastvora snimljeni su SW voltamogrami.

U slučaju multielementalne analize jednake koncentracije jona Pb(II), Cd(II) i Zn(II) su dodate u pomoćni elektrolit acetatnog pufera pH 4,5. Koncentracioni opseg iznosio je od 2,5 do 100 $\mu\text{g dm}^{-3}$ za sva 3 ispitivana jona. Elektrohemijska površina je obnavljana nakon svakog merenja primenom potencijala +0,50 V tokom 30 s. U slučaju BiOCl-MWCNT/GCE nakon čišćenja elektrodne površine vršen je predtretman primenom potencijala koji je iznosio -0,20 V tokom 15 s pre narednog merenja.

U slučaju analize realnih uzoraka, farmaceutska formulacija suplementa koja je rastvorena u vodi je dodata u voltametrijsku ćeliju u kojoj se nalazilo 10,0 cm^3 acetatnog pufera pH 4,5 (0,1 mol dm^{-3}), a nakon snimanja odgovarajućih SW-ASV voltamograma izvršeno je konsektivno dodavanje dva standardna dodatka Zn(II)-jona. Sama procedura merenja je bila ista kao i u slučaju model rastvora.

U slučaju optimizovane metode za analizu uzorka pekarskog kvasca, sam uzorak je pripremljen mikrotalasnom digestijom u kiseloj sredini. Nakon podešavanja pH na 4,5 dodatkom NaOH uzorak je analiziran SW-ASV metodom. Primenjeno vreme elektrodepozicije bilo je 180 s a potencijal je iznosio -1,40 V. Kao i u slučaju dijetetskog suplementa za identifikaciju i kvantifikaciju Zn(II)-jona primenjena je metoda standardnog dodatka.

Voltametrijsko određivanje tragova jona Pb(II) i Cd(II) u česmenskoj vodi primenom elektroda od ugljenične paste modifikovane kompozitom na bazi antimon(III)-oksid-višezične ugljenične nanocevi (Sb_2O_3 -MWCNT)

Sva SW-ASV merenja vršena su u rastvoru 0,01 mol dm^{-3} HCl (pH 2,0) dodavanjem odgovarajućih zapremina standardnih rastvora jona Pb(II) i Cd(II). Prilikom optimizacije metode određivanja jona u model rastvorima primenjeni su potencijali elektrodepozicije od -0,70 V do -0,40 V, a vreme akumulacije od 5 do 360 s. Optimizovana metoda je podrazumevala potencijal elektrodepozicije od -1,20 V a vreme akumulacije 120 s. Tokom elektrodepozicije odabranih jona na površinu elektrode rastvor je intezivno mešan. Nakon tog perioda usledio je period mirovanja u trajanju od 10 s, nakon kog je sledilo snimanje SW-ASV voltamograma. Površina Sb_2O_3 -MWCNT/CPE je obnavljana primenom +0,30 V tokom 30 s nakon svakog merenja.

Prilikom analize česmenske vode primenjeni su isti uslovi određivanja kao i u model rastvorima. Vreme elektrodepozicije je iznosilo 120 s a potencijal -1,20 V. Za identifikaciju i kvantitativno određivanje jona Pb(II) i Cd(II) korišćena je metoda standardnog dodatka, pri čemu su obogaćenom uzorku česmenske vode dodata dva standardna dodatka.

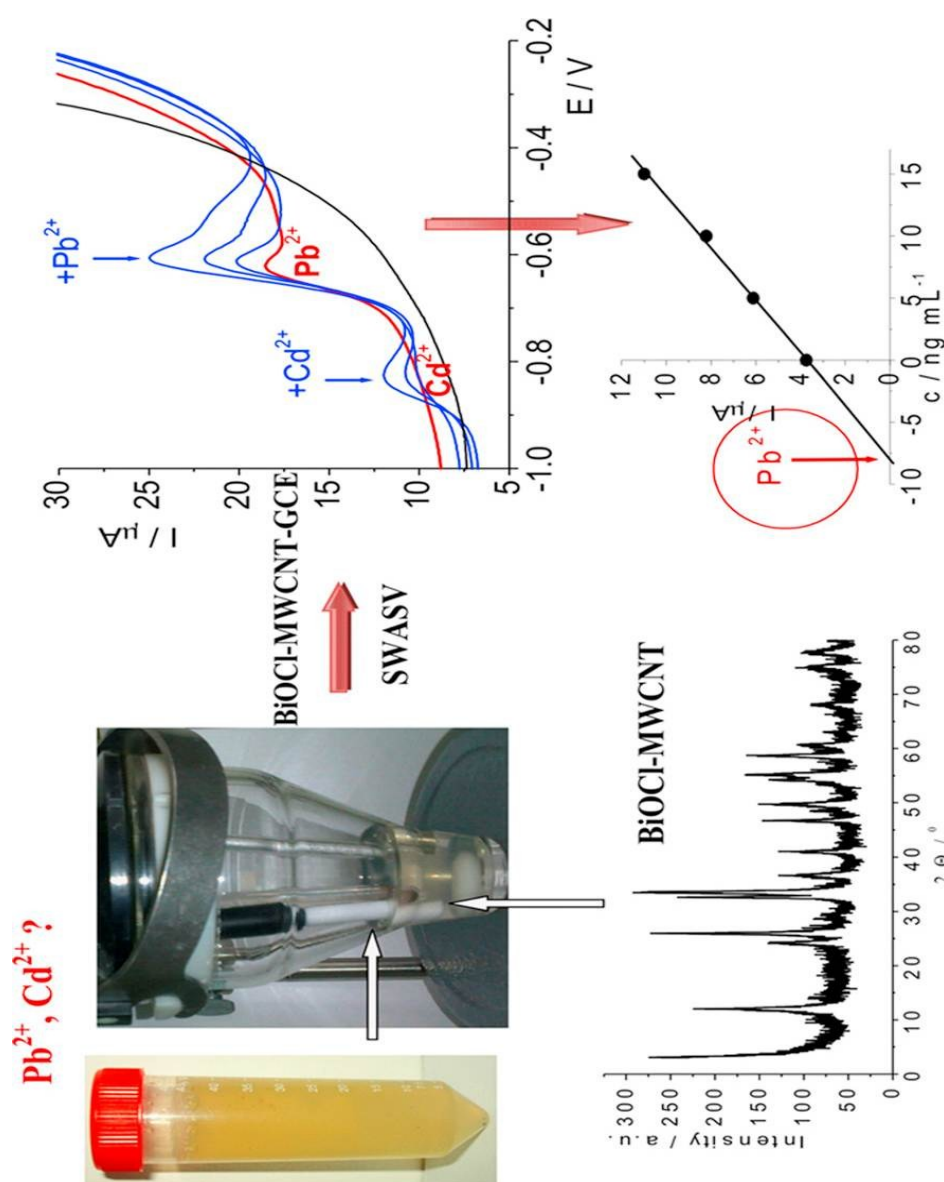
Voltametrijsko određivanje neonikotinoidnog insekticida imidakloprida u odabranim uzorcima primenom CPE modifikovane kompozitom na bazi antimon(III)-oksid-višezične ugljenične nanocevi (Sb_2O_3 -MWCNT)

Sb_2O_3 -MWCNT/CPE je primenjena i za određivanje neonikotinoidnog insekticida imidakloprida. Za SW određivanje imidakloprida u rastvoru Britton-Robinsonovog pufera prvo je izvršena optimizacija pH rastvora pomoćnog elektrolita u opsegu pH-vrednosti od 2,0 do 8,0. Kao optimalna pH-vrednost ovog pufera odabrana je pH 7,0. Određivanje koncentracije imidakloprida u model rastvorima vršeno je direktnim određivanjem bez prethodnog kondicioniranja i cikliranja od -0,30 V do -1,40 V. Koncentracioni opseg koji je korišćen za pripremanje kalibracione prave bio je od $1,4 \mu\text{g cm}^{-3}$ do $32,8 \mu\text{g cm}^{-3}$. Dalja ispitivanja primene ove elektrode za voltametrijsko SW određivanja imidakloprida biće predmet budućih istraživanja.

4. Rezultati i diskusija

4.1. Voltametrijsko određivanje tragova jona Pb(II) i Cd(II) u pornoj vodi sedimenta pomoću elektrode od staklastog ugljenika modifikovane kompozitom na bazi bizmut-oksikloridnih čestica i višezidnih ugljeničnih nanocevi (BiOCl-MWCNT) [249]

U ovom delu doktorske disertacije kombinovane su prednosti modifikatora na bazi bizmuta BiOCl-MWCNT i Bi-MWCNT sa izvanrednim elektronskim svojstvima MWCNT koje povećavaju osetljivost tradicionalno korišćene BiF elektrode, za ASV određivanje tragova toksičnih jona teških metala pre svega jona Pb(II) i Cd(II) (slika 22).



Slika 22. Šematski prikaz postupka određivanja jona Pb(II) i Cd(II).

Procedura za analizu tragova odabranih jona je optimizovana za oba tipa pripremljenih elektroda i upoređena sa BiF/GCE. Primenjivost metode je testirana za određivanje oba ciljna jona u realnom uzorku porne vode sedimenta Velikog Bačkog kanala (Republika Srbija). U slučaju uzorka porne vode primenjeno je komparativno određivanje primenom atomske adsorpcione spektrofotometrije sa grafitnom peći.

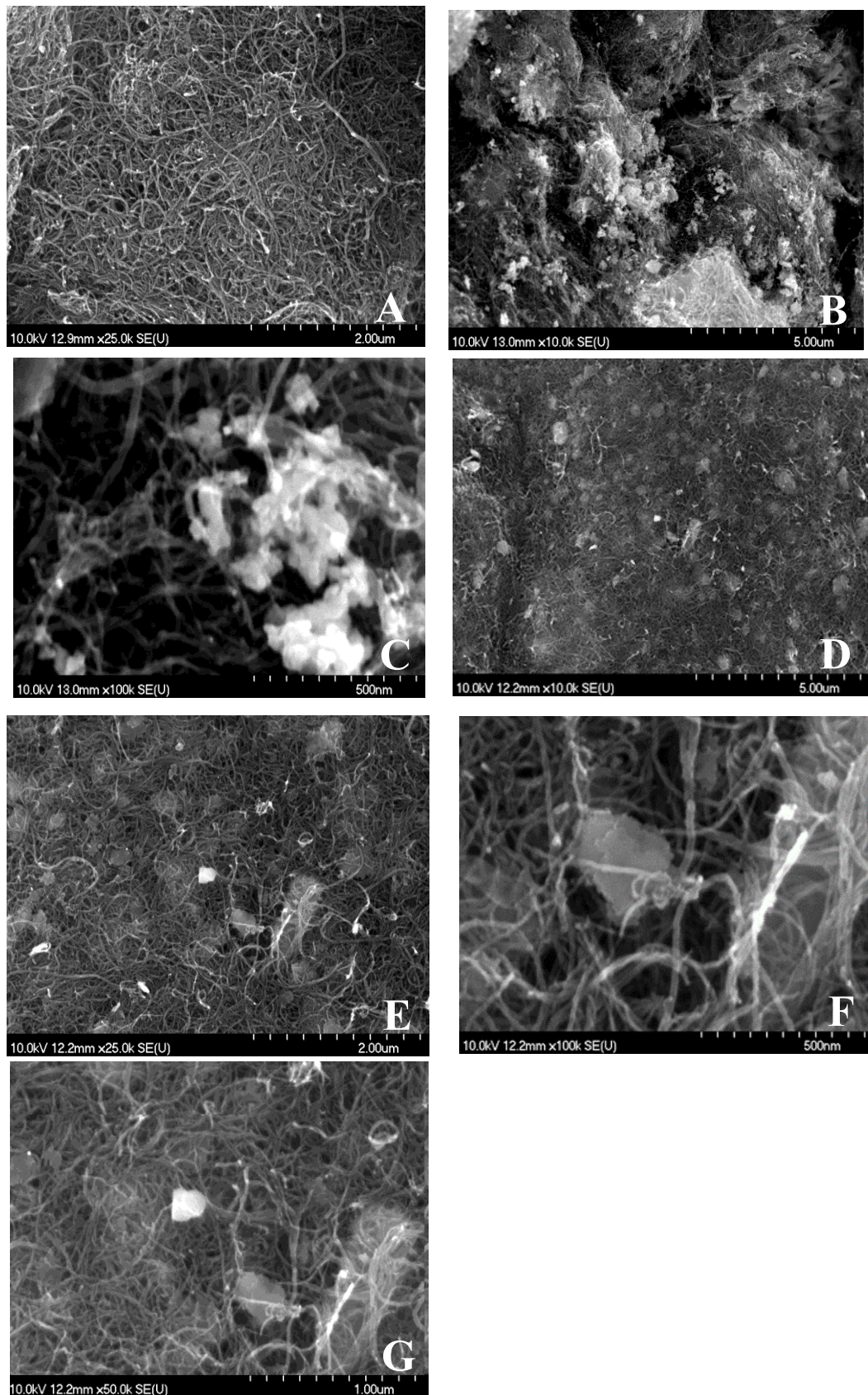
4.1.1. Fizička karakterizacija BiOCl-MWCNT i Bi-MWCNT kompozita

Bi-MWCNT i BiOCl-MWCNT kompoziti su okarakterisani upotrebom SEM i XRD merenja. Slike 23B i 23C prikazuju mikrografe kompozitnog materijala koji je sintetisan primenom redukcionog agensa NaBH_4 dok slike 23D - 23G prikazuju kompozit pripremljen u prisustvu manje agresivnog redukujućeg agensa NH_3OHCl .

Vlakna MWCNT (slika 23A) se prepoznaju kao osnova kompozita u oba slučaja. Međutim, postoji značajna razlika između ova dva materijala. Ona se ogleda u drugačijoj morfologiji čestica koje sadrže bizmut. Kompozit koji je dobijen redukcijom Bi(III) uz pomoć NaBH_4 karakterišu jezgra koja su gusto i nasumično raspoređena preko MWCNT vlakana. Njihov najčešći dijametar je od 50 do 100 nm ali mogu formirati agregate koji imaju značajno veći dijametar.

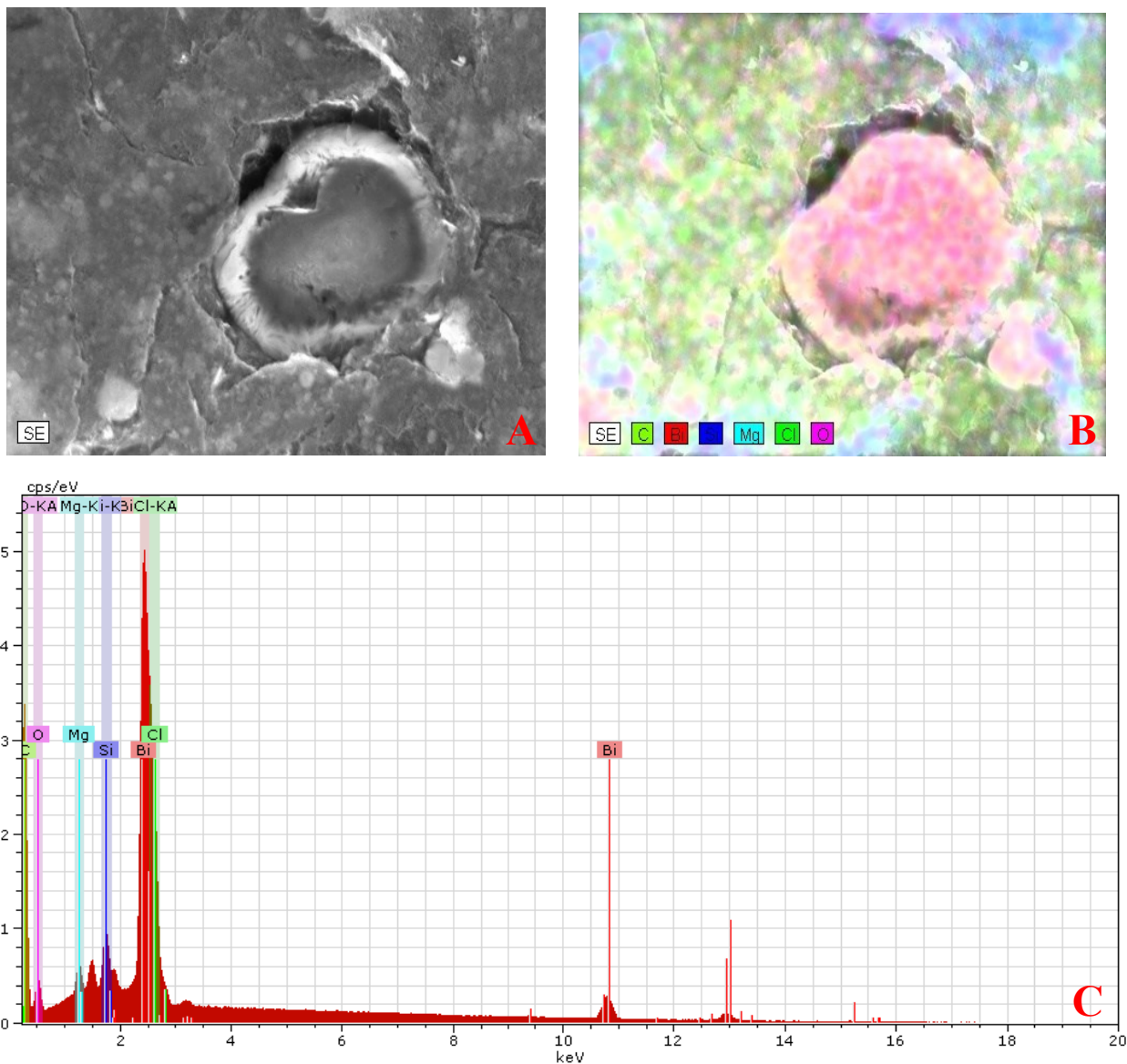
Sa druge strane, kompozit dobijen u prisustvu NH_3OHCl pokazuje mnogo uniformniju distribuciju čestica koje sadrže bizmut i imaju dijametar od 100 do 300 nm. Na osnovu slike 23F može se pretpostaviti da MWCNT vlakna okružuju čestice koje sadrže bizmut i zarobljavaju ih u okviru nanocevi. Pored moguće interakcije između njih pretpostavlja se da su ove dve izgrađujuće jedinice podržane slojem Nafion[®]-a koji omogućava formiranje zajedničkog kompozita.

Ovi MWCNT i BiOCl-MWCNT materijali služe kao površinski modifikatori prethodno prikladno tretirane GCE. Modifikacija je izvršena metodom nanošenja kapi u prisustvu optimizovane zapremine alkoholne suspenzije Nafion[®]-a.



Slika 23. SEM mikrografi: A) MWCNT, B) i C) Bi-MWCNT pri različitim uvećanjima, D)-G) BiOCl-MWCNT pri različitim uvećanjima..

Reprezentativni deo površine BiOCl-MWCNT kompozitnog materijala snimljen je primenom SEM/EDS mernih tehnika (slika 24A) a potom je izvršeno mapiranje elemenata koji ulaze u sastav ovog dela ispitivanog materijala (slika 24B). EDS merenja su izvršena u slučaju oba kompozita i pokazala su da je sastav ovih materijala bio oko 20% bizmuta i 65% ugljenika i da se pojedinačne čestice sastoje od bizmuta i kiseonika (slika 24C). Lokalno obogaćenje kiseonikom (do 30%) je identifikovano u nanočesticama unutar nanocevi. Ovaj fenomen je više prisutan u materijalu dobijenim pomoću NH_3OHCl .



Slika 24. A) i B) SEM mikrografi reprezentativnog dela kompozita pripremljenog pomoću NH_3OHCl ,
C) EDS analiza odabranog dela kompozita.

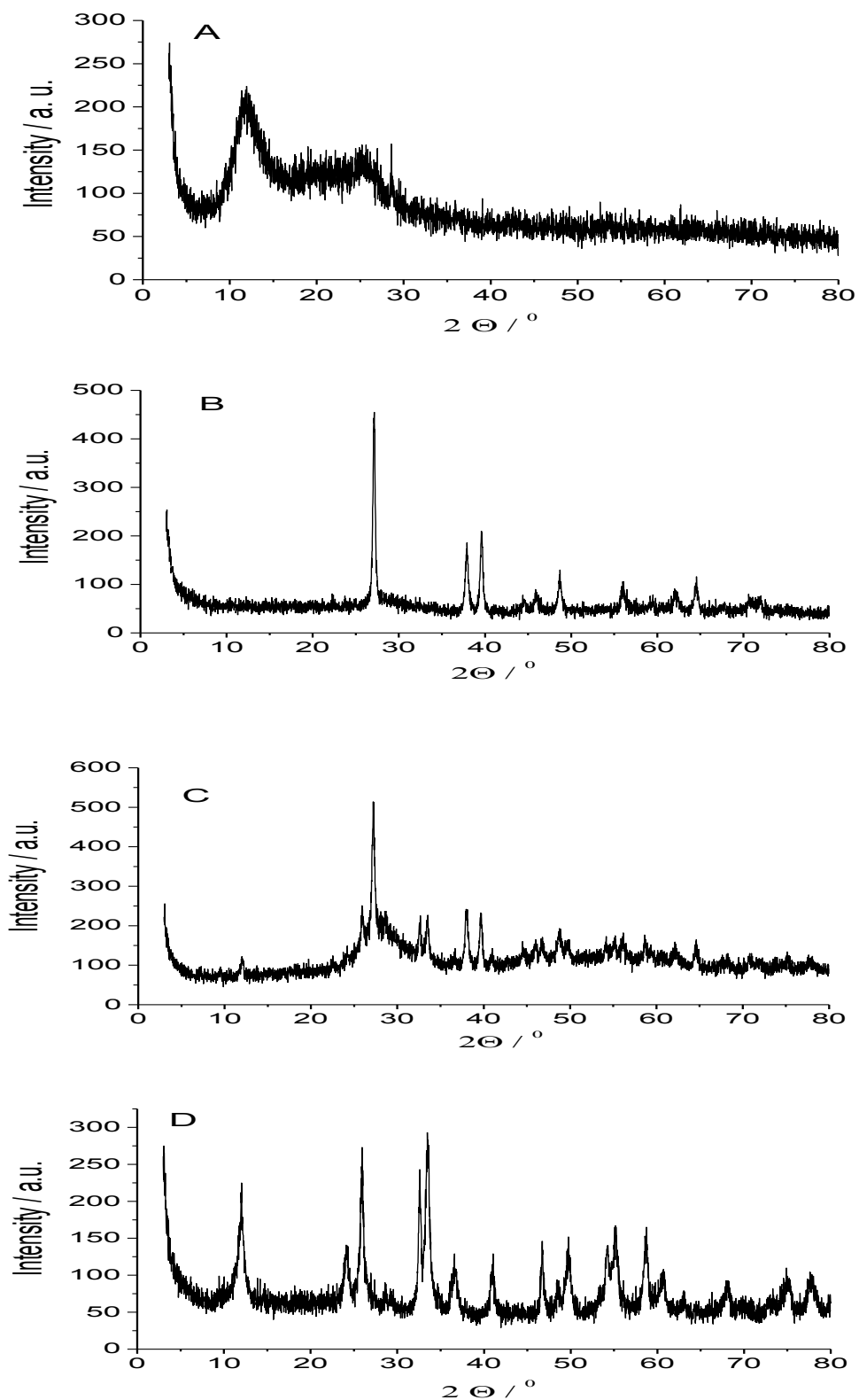
XR-difraktogrami (slika 25) pokazuju karakteristično difrakciono ponašanje sintetisanih materijala: MWCNT (slika 25A), Bi (slika 25B), Bi-MWCNT (slika 25C) i BiOCl-MWCNT (slika 25D). Cilj XRD merenja je karakterizacija formiranih faza bogatih bizmutom i određivanje mogućeg uticaja ovih faza na kompozite. Ova karakterizacija je izvršena na osnovu identifikovanja tipa BiNP.

XRD obrasci za sve materijale čija su osnova MWCNT otkrili su prisustvo širokog pika na $25,8^\circ$ što odgovara prostoru između slojeva 0,34 nm nanocevi (d_{002}). XRD obrasci uzoraka bizmuta sintetisanih iz Bi(III) pomoću redukcionog agensa NaBH_4 pokazuje lako prepoznatljive oštre pikove na $27,1$; $37,9$; $39,6$; $46,0$; $48,7$; $56,1$; $62,2$ i $64,6^\circ$. Ove refleksije mogu se lako indeksovati u čistu rombohedralnu fazu bizmuta (JCPDS 05-0519). XRD takođe indicira da su uzorci fazno čisti i da nemaju prisutna onečišćenja kao što je bizmut-hidroksid. Kompozitni materijal dobijen tretmanom sa NaBH_4 -om daje XRD signal koji kombinuje signale MWCNT u Bi i predstavlja poznatu nečistoću (ili minimalan sadržaj) tetragonalnog BiOCl.

Može se smatrati da kompozitni materijal integriše dve glavne komponente:

- a) višezidne ugljenične nanocevi i
- b) rombohedralni Bi.

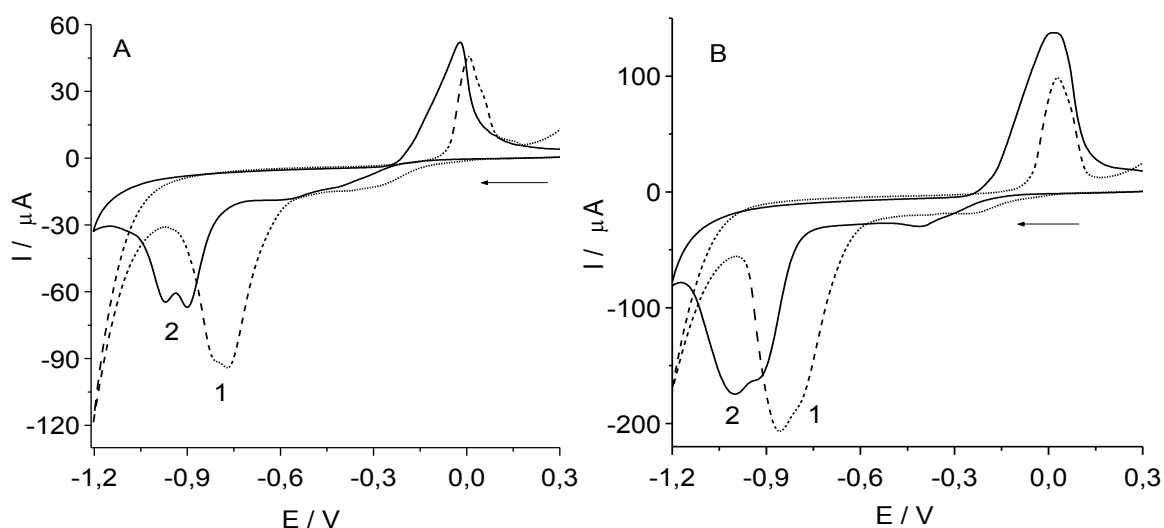
Zbog toga je kompozit nazvan Bi-MWCNT (eventualno prisutni BiOCl može biti otklonjen ispiranjem u prikladnom kiselom medijumu). Sa druge strane u slučaju tretmana NH_3OHCl -om, XRD pikovi kompozita su bili na sledećim pozicijama (slika 25D): $11,9$; $24,2$; $25,8$; $32,6$; $33,5$; $36,6$; $41,0$; $46,8$; $49,7$; $54,3$; $55,2$; $58,7$; $60,6$; $63,0$; $68,0$ i $74,8^\circ$. Iz tog razloga, kristalna faza modifikatora može biti indeksovana u tetragonalnu strukturu BiOCl (JCPDS 06-0249).



Slika 25. XRD difraktogrami: A) MWCNT, B) Bi, C) Bi-MWCNT i D) BiOCl-MWCNT.

4.1.2. Elektrohemijska karakterizacija elektrode od staklastog ugljenika modifikovane kompozitima BiOCl-MWCNT i Bi-MWCNT

Ciklični voltamogrami, koji su prikazani na slici 26, su dobijeni primenom Bi-MWCNT/GCE (slika 26A) i BiOCl-MWCNT/GCE (slika 26B) u različitim pomoćnim elektrolitima. Korišćeni pomoćni elektroliti su HCl pH 2,0 (kriva 1) i rastvor acetatnog pufera pH 4,0 (kriva 2).



Slika 26. Ciklični voltamogrami pripremljenih A) Bi-MWCNT/GCE i B) BiOCl-MWCNT/GCE u rastvoru $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl (kriva 1) i acetatnog pufera pH 4,0 (kriva 2) pri brzini polarizacije 50 mV s^{-1}

U posmatranom potencijalskom opsegu, razlika u potencijalima pikova (videti tabelu 2) odgovara ireverzibilnoj redoks transformaciji modifikatora na bazi bizmuta prisutnih u kompozitu. Štaviše, razdvajanje redukcionih pikova (različitih oblika) je posmatrano primenom obe elektrode u rastvoru acetatnog pufera. Oblici pikova i inteziteti indiciraju da modifikatori BiOCl-MWCNT i Bi-MWCNT imaju različite elektrohemijske osobine, što može biti objašnjeno različitim karakteristikama čestica koje sadrže bizmut.

Inteziteti struje dobijeni primenom BiOCl-MWCNT/GCE bili su oko dva puta viši nego oni dobijeni primenom Bi-MWCNT/GCE konfiguracije. U slučaju HCl kao pomoćnog elektrolita redukциони pik je bio više izražen nego oksidacioni signal, dok su u slučaju acetatnog pufera karakteristike pikova bile gotovo iste.

CV potencijali su prikazani u tabeli 2. Dobijeni pikovi definišu efektivni opseg elektrodepozicije ciljnih jona Cd(II) i Pb(II), dok je oksidacioni deo CV otkrio radni opseg

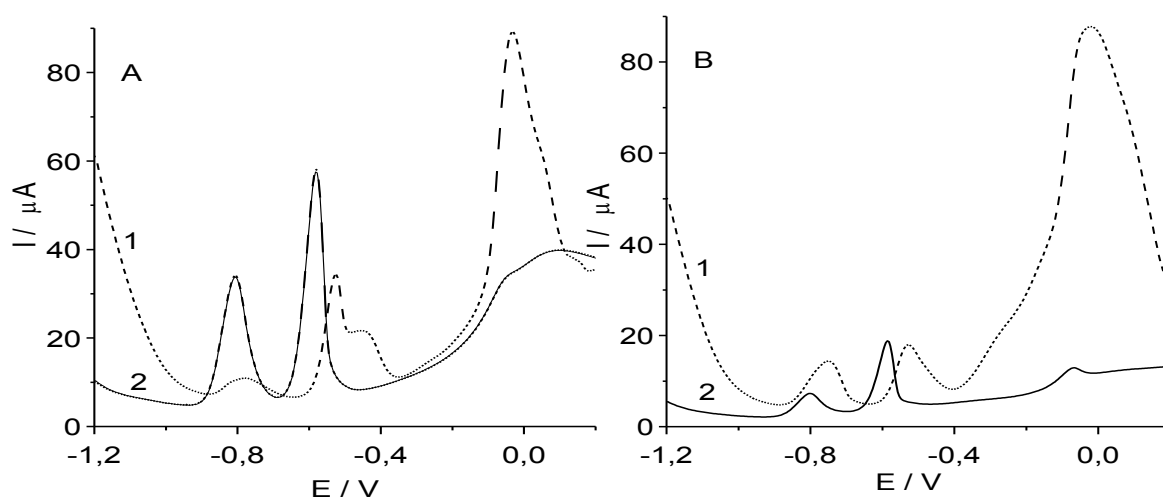
novodizajnirane radne elektrode kao i moguće potencijale čišćenja/obnavljanja površine elektrode.

Tabela 2. Ciklične voltametrijske osobine Bi-MWCNT/GCE i BiOCl-MWCNT/GCE u acetatnom puferu (pH 4,0) i hlorovodoničnom (pH 2,0) pomoćnom elektrolitu.

Pomoćni elektrolit	Elektrode			
	Bi-MWCNT		BiOCl-MWCNT	
	E_a [mV]	E_k [mV]	E_a [mV]	E_k [mV]
Hlorovodonična kiselina, pH 2,0	0,01	-0,78	0,03	-0,85
Acetatni pufer, pH 4,0	-0,02	-0,90 i -0,97	0,02	-0,92 i -1,00

4.1.3. Poređenje BiOCl-MWCNT i Bi-MWCNT modifikovanih elektroda od staklastog ugljenika

Razlike između senzorskih površina Bi-MWCNT (slika 27A) i BiOCl-MWCNT (slika 27B) modifikovanih elektroda od staklastog ugljenika se prepoznaju na osnovu SW-ASV odgovora jona Cd(II) i Pb(II) u oba pomoćna elektrolita (slika 27).



Slika 27. SW-ASV signali $50 \mu\text{g dm}^{-3}$ jona Pb(II) i Cd(II) dobijeni primenom: A) BiOCl-MWCNT/GCE i B) Bi-MWCNT/GCE u rastvoru HCl pH 2,0 (kriva 1) i rastvoru acetatnog pufera pH 4,0 (kriva 2). Parametri voltametrijskog određivanja: E_{acc} -1,2 V, t_{acc} 120 s, ravnotežni period 10 s, frekvencija 25 Hz, potencijalski korak od 4 mV i amplituda 25 mV.

Bi-MWCT/GCE je primenjiva u oba ispitivana medijuma, sa višim intezitetom signala za Cd(II)-jon u HCl pomoćnom elektrolitu, ali generalno, sa nižim intezitetom signala za oba ciljna jona, u poređenju sa BiOCl-MWCNT/GCE pri pH 4,0.

Pored toga što su obe elektrode primenjive u acetatnom puferu, u rastvoru HCl-a BiOCl-MWCNT/GCE je pokazala nepovoljno ponašanje na šta ukazuju reoksidacioni signali ciljnih jona. Određivanje Pb(II)-jona je otežano (slika 27B, kriva 1) zbog asimetričnog oblika oksidacionog pika, dok je u slučaju Cd(II)-jona intezitet suviše nizak. Najizraženiji analitički signali su dobijeni upotrebom BiOCl-MWCNT/GCE u pomoćnom elektrolitu acetatnog pufera (slika 27B kriva 2) i ovi signali su bili oko 3 puta viši nego oni dobijeni upotrebom Bi-MWCT/GCE u istom rastvoru elektrolita.

Hemijska razlika u tipu bizmut modifikatora se odražava u SW-ASV merenjima. Naime, protoni iz HCl rastvora na pH 2,0 mogu hemijski da interreaguju sa BiOCl, što eventualno može dovesti do procesa curenja tj. hemijskog rastvaranja modifikatora sa površine elektrode. Drugi očekivani fenomen se dešava prilikom SW-ASV procedure: na negativnim potencijalima (oko -1,2 V u odnosu na referentnu elektrodu), može se očekivati istovremeno sprovođenje različitih redukcionih procesa. Naime, redukcija Bi(III) i ispitivanih jona zajedno sa mogućom kompetitivnom redukcijom H^+ jona dovodi do evolucije vodonika u formi mehurića koji mogu biti sposobni da napadaju bizmut-film i njegovu kompaktnu morfologiju imajući na taj način negativni efekat na ukupan proces akumulacije, uključujući depoziciju određivanih jona.

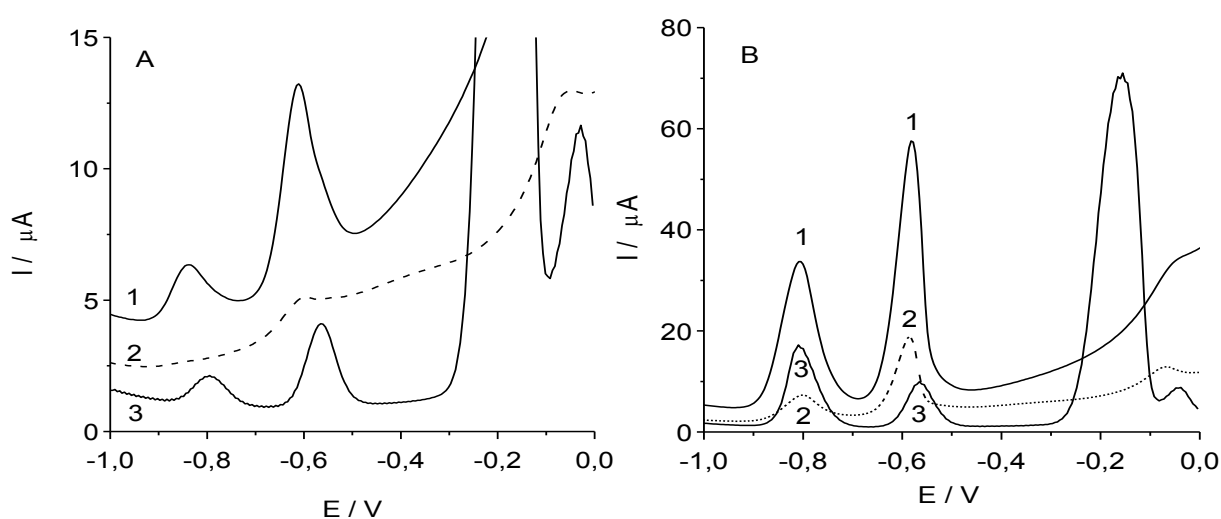
Sa druge strane, BiOCl je hemijski stabilniji pri pH 4,0 i u elektrodepozicionom/akumulacionom koraku SW-ASV procedure njegova elektrohemijaska redukcija će se odigrati zajedno sa simultanom redukcijom ciljnih jona Pb(II) i Cd(II) bez značajne redukcije H^+ jona. U ovom slučaju, postoji veća mogućnost za inkorporiranje ciljnih jona u *in situ* pripremljenu kristalnu rešetku bizmuta.

Ciljni joni mogu biti inkorporirani u Bi-MWCNT/GCE drugačijim mehanizmima nego u slučaju BiOCl-MWCNT/GCE. U slučaju Bi-MWCNT/GCE su uglavnom Bi nanočestice formirane na skelet ugljeničnih nanocevi hemijskom redukcijom pre elektrohemijaskog merenja. Zbog toga joni Pb(II) i Cd(II) mogu biti elektrodepozitovani uglavnom u formi tipičnog površinskog sloja bizmuta. Ovo bi moglo dovesti do zasićenja senzorske površine i pri nižim koncentracijama nego u slučaju BiOCl-MWCNT/GCE.

Eventualno prisutne BiOCl čestice u kompozitu Bi-MWCNT mogu da poboljšaju analitičke signale olova i kadmijuma u pomoćnom elektrolitu acetatnog pufera u saglasnosti

sa gore razmatranim mehanizmom, ali njihov nizak sadržaj čini ovaj fenomen manje izraženim. Ovo je takođe evidentno na osnovu slike 28, poređenjem analitičkih signala za jone Pb(II) i Cd(II) dobijenih primenom Bi-MWCNT/GCE i BiOCl-MWCNT/GCE.

U cilju poređenja analitičkih performansi BiOCl-MWCNT i Bi-MWCNT modifikatora sa tradicionalnom BiF/GCE, sve tri elektrode su kombinovane sa SW-ASV, pri čemu su sva određivanja vršena u acetatnom puferu (pH 4,0) koji je sadržao jednake koncentracije ciljnih jona: $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ (slika 28A) i $50 \mu\text{g dm}^{-3}$ (slika 28B). Zaključeno je da su najintezivniji analitički signali dobijeni korišćenjem BiOCl-MWCNT/GCE (slika 28A, 28B kriva 1), zatim slede analitički signali dobijeni primenom Bi-MWCNT/GCE (slika 28A, 28B kriva 2), i BiF/GCE (slika 28A, 28B kriva 3). Poslednja nabrojana prikazuje intezitet signala koji je dvostruko niži za oba ciljna jona u odnosu na BiOCl-MWCNT/GCE. Ovo saznanje je potvrdilo značaj *in situ* inkorporacije ciljnih analita u zapreminu rešetke bizmuta, kao i značaj povećanja elektrodne površine zahvaljujući prisustvu MWCNT.



Slika 28. ASV dobijen u rastvoru acetatnog pufera pH 4,0 koji sadrži: A) $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ jona Pb(II) i Cd(II), B) $50 \mu\text{g dm}^{-3}$ jona Pb(II) i Cd(II). Kompoziti su dobijeni *ex situ* pripremljenim BiOCl-MWCNT (kriva 1) i Bi-MWCNT (kriva 2) i *in situ* pripremljenim BiF (kriva 3). Depozicija je vršena na $-1,2 \text{ V}$ tokom 120 s, period mirovanja 15 s. Ostali SW parametri su kao na slici 27.

4.1.4. Optimizacija striping parametara za Bi-MWCNT/GCE i BiOCl-MWCNT/GCE

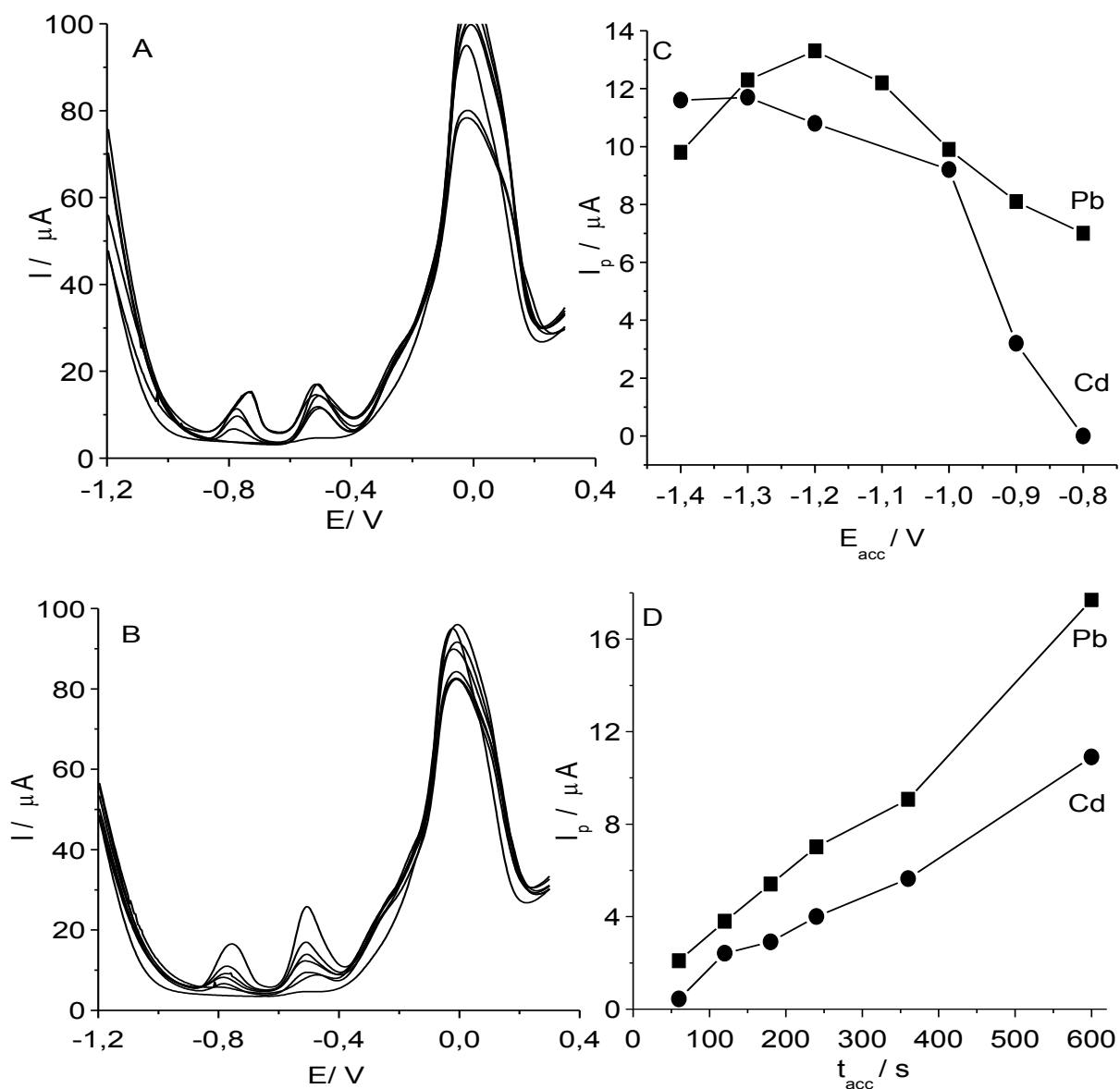
Pored istraživanja o optimalnom tipu pomoćnog elektrolita, za BiOCl-MWCNT i Bi-MWCNT modifikovane elektrode optimizovani su i ključni voltametrijski parametri kao što su potencijal elektrodepozicije E_{acc} i vreme elektrodepozicije t_{acc} . Voltamogrami snimljeni testiranjem elektrode u odabranom pomoćnom elektrolitu su predstavljeni na slikama 29 i 30 zajedno sa odgovarajućom eksperimentalnim uslovima datim u legendama i odgovarajućim pravama u prilogu.

Optimizacija potencijala elektrodepozicije vršena je u rastvoru koji sadrži $50 \mu\text{g dm}^{-3}$ ciljnih analita. Primenjen je opseg potencijala od -0,8 do -1,4 V (slike 29A i 30A) pri čemu je u opsegu potencijala negativnijim od -1,2 V posmatrana evolucija vodonika naročito u pomoćnom elektrolitu $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl primenom Bi-MWCNT/GCE. Primenom obe elektrode na potencijalima nižim od -0,9 V oksidacioni signal Cd je veoma niskog inteziteta, dok je signal Pb imao signifikantno bolji intezitet reoksidacionog pika.

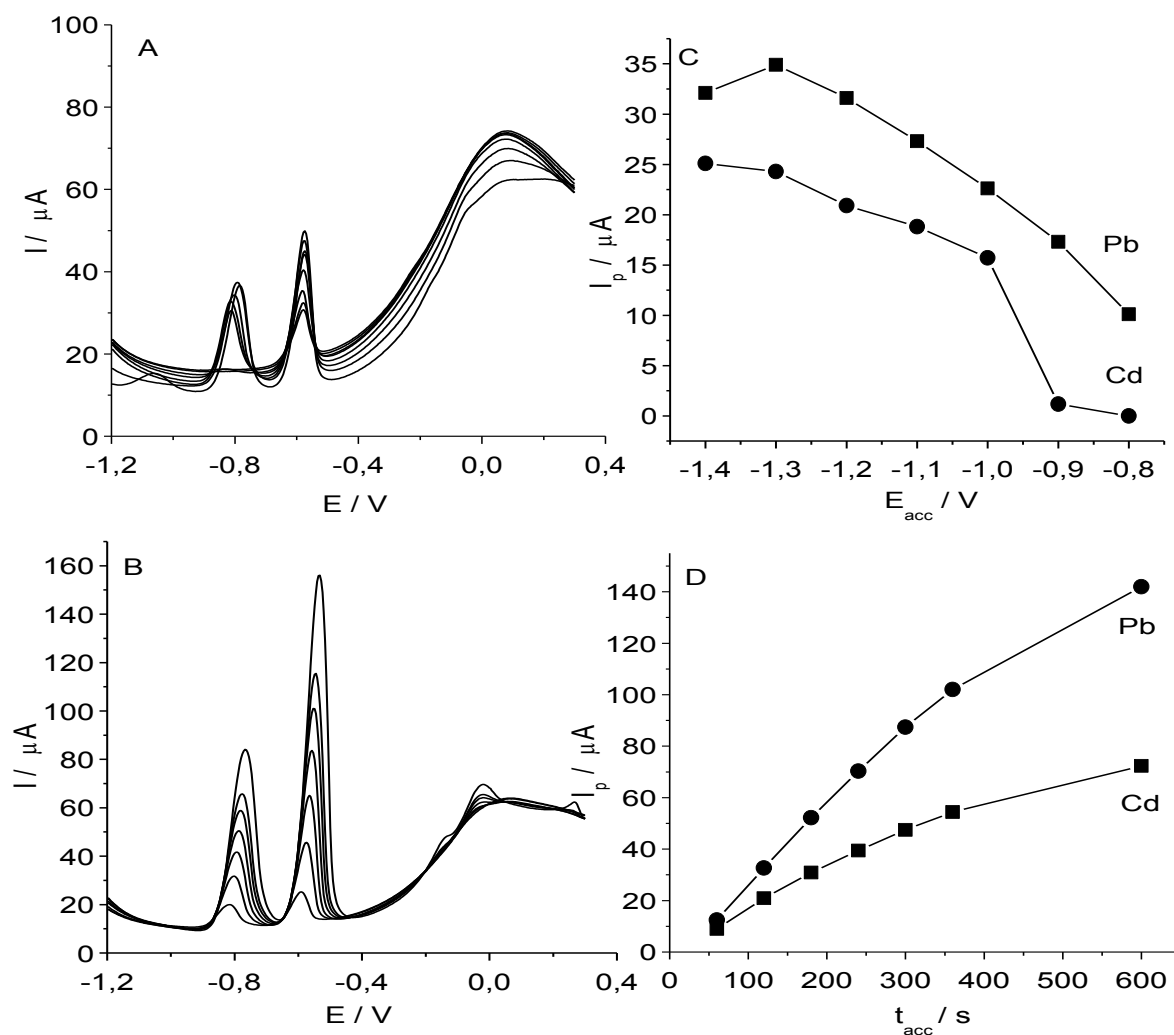
U slučaju obe elektrode kao optimalni E_{acc} odabran je potencijal od -1,2 V zato što su oksidacioni sinali za jone Cd(II) i Pb(II) dobro definisani sa intezitetima struje bliskim njihovim maksimumima.

Da bi se optimizovalo depoziciono vreme snimljeni su voltamogrami za oba ispitivana jona pri njihovoj koncentraciji od $30 \mu\text{g dm}^{-3}$ pri t_{acc} od 60 do 600 s dok je E_{acc} iznosio -1,2 V (slike 29B i 30B). Dobijene t_{acc} - I_p krive pokazuju da je akumulacioni proces u intervalu između 350 s i 600 s u slučaju BiOCl-MWCNT sporiji nego u slučaju kraćih akumulacionog vremena, ali su signali daleko višeg inteziteta nego u slučaju Bi-MWCNT.

Uzimajući u obzir oblik i intezitet oksidacionog pika za oba jona, 120 s je odabrano kao optimalno vreme elektrodepozicije u slučaju obe elektrode, ali sa povećanjem akumulacionog vremena moguće je poboljšati odnos signal/šum i osetljivost metode.



Slika 29. Simultana optimizacija E_{acc} i t_{acc} primenom Bi-MWCNT/GCE. Uticaj: A) depozicionog potencijala pri stripping voltametrijskom odgovoru $50 \mu g dm^{-3}$ jona Pb(II) i Cd(II) pri depozicionom vremenu od $120 s$ i B) depozicionog vremena za stripping voltametrijski odgovor $30 \mu g dm^{-3}$ jona Pb(II) i Cd(II) pri elektrodepozicionom potencijalu od $-1,20 V$, C) odgovarajuća zavisnost I_p od E_{acc} za sliku A, D) odgovarajuća zavisnost I_p od t_{acc} za sliku B. Pomoćni elektrolit: $0,01 mol dm^{-3} HCl$ (pH 2,0). Ostali SW analitički parametri su isti kao prilikom snimanja voltamograma na slici 27.



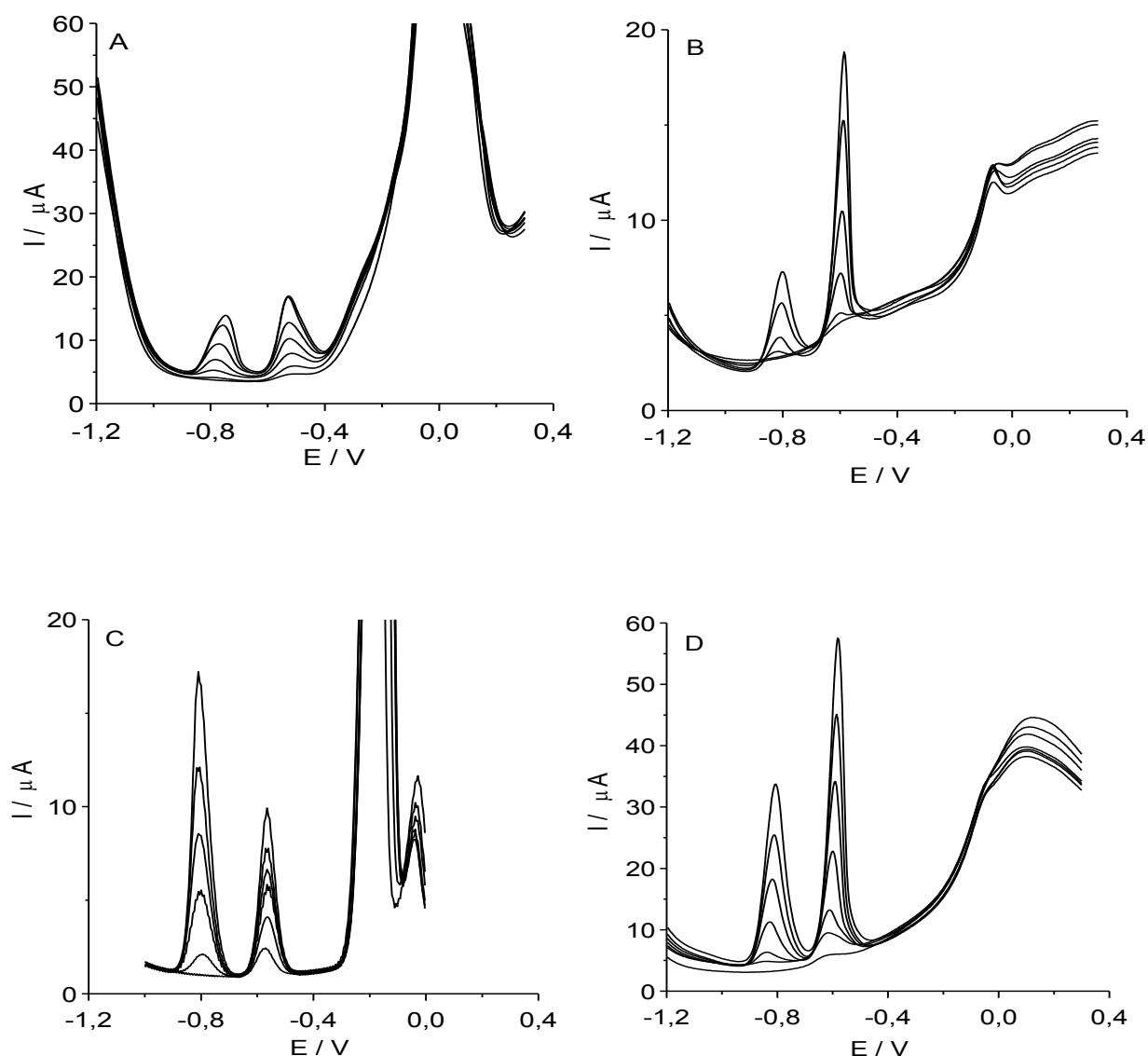
Slika 30. Simultana optimizacija E_{acc} i t_{acc} primenom BiOC1-MWCNT/GCE. Uticaj: A) depozicionog potencijala pri stripping voltametrijskom odgovoru $50 \mu\text{g dm}^{-3}$ jona Pb(II) i Cd(II) pri vremenu elektrodepozicije od 120 s, B) vreme depozicije za stripping voltametrijski odgovor $30 \mu\text{g dm}^{-3}$ jona Pb(II) i Cd(II) pri depozicionom potencijalu od -1,20 V, C) odgovarajuća zavisnost I_p od E_{acc} za sliku A, D) odgovarajuća zavisnost I_p od t_{acc} za sliku B. Pomoćni elektrolit: acetatni pufer (pH 4,0). Ostali SW analitički parametri su isto kao i prilikom snimanja voltamograma na slici 27.

4.1.5. Poređenje analitičkih performansi razvijenih elektroda

Koncentraciona zavisnost elektrohemijskih signala ispitivanih jona proučavana je optimizovanom SW-ASV metodom (slika 31) primenom BiOC1-MWCNT/GCE, Bi-MWCNT/GCE i BiF/GCE elektroda u odgovarajućem rastvoru pufera. U slučaju BiOC1-MWCNT/GCE i BiF/GCE primenjen je acetatni pufer pH 4,0, dok je u slučaju Bi-MWCNT/GCE primenjeni medijum bio i hlorovodonična kiselina pH 2,0.

Odgovarajući voltamogrami su prikazani na slici 31, u koncentracionom opsegu od $5,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ do $50,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ za oba ispitivana jona, dok su odgovarajući analitički parametri

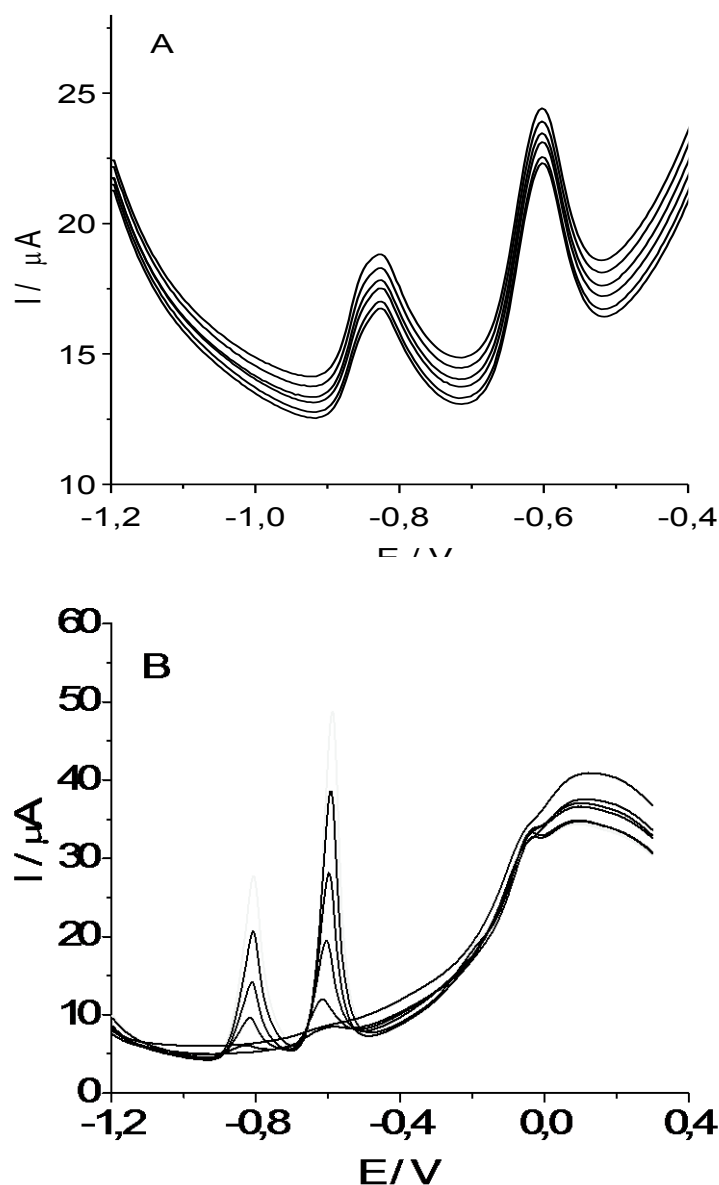
metode prikazani u tabeli 3. Limiti detekcije (kao 3σ) i određivanja (kao 10σ) su procenjeni za oba analita u slučaju primene svih ispitivanih elektroda.



Slika 31. SW-ASV za rastuće koncentracije jona Pb(II) i Cd(II) pri optimizovanim analitičkim uslovima i sukcesivnim dodavanjem Pb(II) i Cd(II) u koncentracionom opsegu od $5\ \mu\text{g dm}^{-3}$ do $50\ \mu\text{g dm}^{-3}$. A), B) Bi-MWCNT/GCE; C) BiF/GCE i D) BiOCl-MWCNT/GCE u različitim pomoćnim elektrolitima: A) HCl pH 2,0 i B)-D) rastvor acetatnog pufera pH 4,0. $E_{\text{acc}} -1,20\ \text{V}$ i $t_{\text{acc}} 120\ \text{s}$. Ostali SW parametri su opisani na slici 27.

Proučavanje reproduktivnosti odgovora BiOCl-MWCNT/GCE je vršeno konsektivnim ponavljanjem (šest puta) istog SW-ASV merenja na koncentracionom nivou $30\ \mu\text{g dm}^{-3}$ za oba analita (slika 32A). Na osnovu vrednosti I_p izračunata je vrednost RSD za

oba ispitivana jona. RSD analitičkih signala dobijenih za Pb(II)-jon iznosila je 2,9%, a za Cd(II)-jon 3,1% (tabela 3).



Slika 32. A) Reproductivnost analitičkih signala za jone Pb(II) i Cd(II) na BiOCl-MWCNT/GCE na koncentracionom nivou $30 \mu\text{g dm}^{-3}$ u acetatnom puferu pH 4,0 na osnovu šest uzastopno snimljenih SW-ASV-a, B) kvalitet BiOCl-MWCNT modifikatora na površini GCE kontrolisan odgovarajućim test rastvorima Pb(II) i Cd(II) ($5, 10, 20, 30, 40$ i $50 \mu\text{g dm}^{-3}$). Ostali eksperimentalni parametri su isti kao na slici 27.

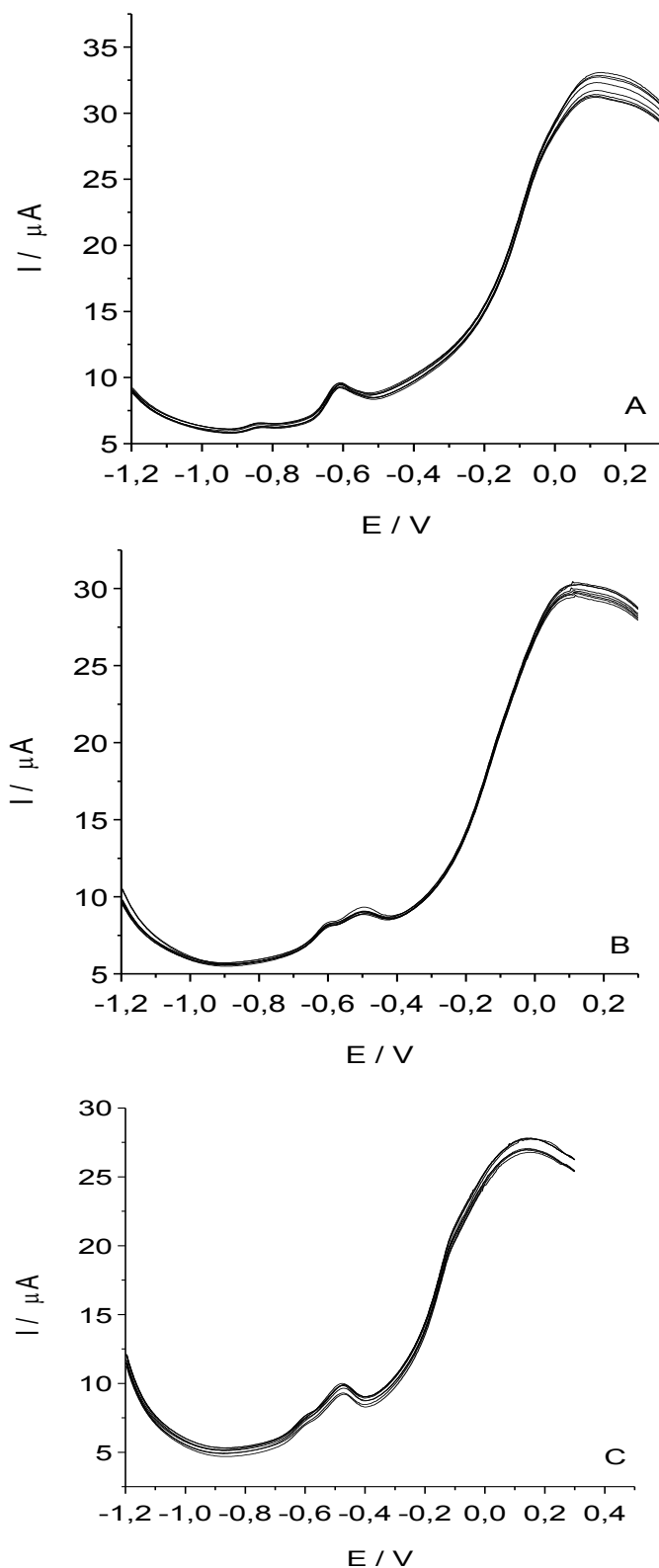
Kontrola kvaliteta sintetisanih BiOCl-MWCNT vršena je SW-ASV merenjima u koncentracionom opsegu od 5 do $50 \mu\text{g dm}^{-3}$ (slika 32B). Poređenjem nagiba kalibracionih

kriva dobijenih za jone Pb(II) i Cd(II) njihov odnos nije prelazio 1,2 što implicira visok nivo reproduktivnosti modifikacije MWCNT dodatkom BiOCl (tabela 3).

Tabela 3. Poređenje analitičkih parametara za određivanje jona Pb(II) i Cd(II) dobijeno upotrebom BiOCl-MWCNT/GCE, Bi-MWCNT/GCE i BiF/GCE

Parametar	Elektrode							
	BiF/GCE (acetatni pufer)		Bi- MWCNT/GCE (HCl)		Bi- MWCNT/GCE (acetatni pufer)		BiOCl- MWCNT/GCE (acetatni pufer)	
	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)
Ispitivani koncentracioni opseg [$\mu\text{g dm}^{-3}$]	5-50	10-50	10-50	10-50	10-50	10-50	5-50	5-50
Nagib [$\mu\text{A dm}^3 \mu\text{g}^{-1}$]	0,137	0,374	0,267	0,223	0,231	0,183	0,908	0,496
Koeficijent korelacije	0,986	0,992	0,999	0,996	0,999	0,996	0,998	0,988
GD [$\mu\text{g dm}^{-3}$]	1,4	5,2	2,1	2,4	1,9	3,1	0,57	1,2
GO [$\mu\text{g dm}^{-3}$]	4,6	9,9	6,9	7,9	6,3	10,2	1,9	4,0
RSD [%]	2,1	2,7	3,3	2,9	3,4	3,5	2,9	3,1

Takođe, posmatrano je ponašanje i voltametrijski odgovor BiOCl-MWCNT/GCE koja je pre ponovne upotrebe ispirana dva puta destilovanom vodom. Koncentracija ispitivanih jona prilikom ovih merenja iznosila je $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ pri čemu je u jednoj seriji merenja voltametrijskih odgovora, merenje ponovljeno 8 puta (slika 33). Na osnovu SW-ASV voltamograma uočavaju se promene u obliku signala za oba ciljna jona, što implicira da nakon ispiranja elektrode rastvorom čija je pH viša u odnosu na rastvor primenjenog pomoćnog elektrolita elektroda gubi svoje elektroanalitičke performanse.



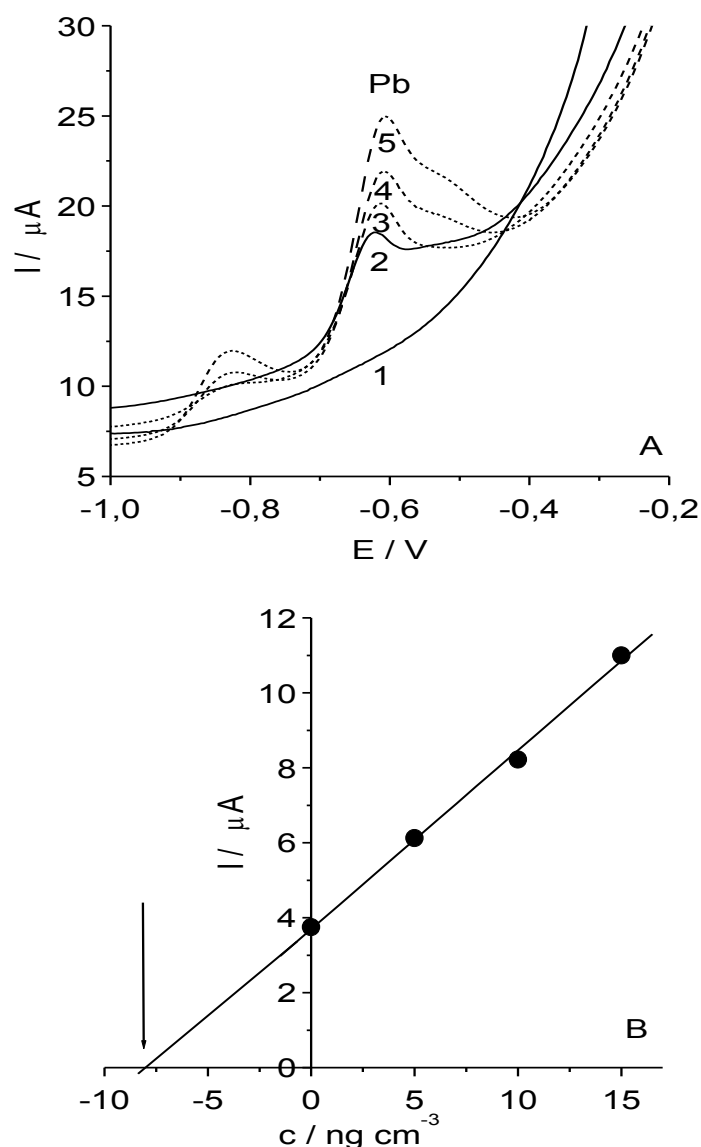
Slika 33. SW-ASV voltamogrami dobijeni ponovnom upotrebom BiOCl-MWCNT-GC elektrode pri koncentracijama $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ Pb(II) i Cd(II). A) prvo merenje; B) drugo merenje i C) treće merenje. SW voltametrijski parametri su kao na slici 27.

4.1.6. Primena BiOCl-MWCNT/GCE za određivanje jona Pb(II) i Cd(II) u pornoj vodi odabranog uzorka sedimenta

Primenjivost BiOCl-MWCNT modifikovane GC elektrode je demonstrirana analizom porne vode sedimenta koji je prikupljen sa “crne” tačke Velikog Bačkog kanala (slika 34). SW-ASV metoda za određivanje jona Pb(II) i Cd(II) u odabranom uzorku je optimizovana u smislu količine uzorka kao i same voltametrijske procedure.

Osim procene performansi predložene elektrode, ova analiza je uporedo izvršena referentnom metodom (upotrebom GFAAS). Korišćenjem optimizovane SW-ASV metode sa vremenom elektrodepozicije od 900 s, određeni je sadržaj Pb(II)-jona $27,7 \pm 5,3$ ($n=3$) $\mu\text{g dm}^{-3}$. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim komparativnom metodom ($25,5 \pm 4,4$ ($n=3$) $\mu\text{g dm}^{-3}$). Koncentracija Cd(II)-jona u pornoj vodi sedimenta bila je ispod vrednosti GD dobijenih za voltametrijsko merenje. Takođe, u slučaju GFAAS vrednosti Cd(II)-jona bile su ispod određenih GD i GO vrednosti (GD $0,15 \mu\text{g dm}^{-3}$ i GO $0,30 \mu\text{g dm}^{-3}$).

Važno je naglasiti da to što je reoksidacioni pik Cd(II)-jona rastao sa 3 puta ponovljenim dodavanjem standardnih rastvora koji su sadržali ciljne jone u ispitivani uzorak koji je smešten u voltametrijsku ćeliju (krive 3-5) indicira da matriks ne potiskuje analitički signal koji potiče od Cd(II)-jona. Na kraju, gore naglašeno slaganje rezultata između voltametrijske i GFAAS analize u korelaciji sa nalazima o mogućnosti detekcije Cd(II)-jona govori da nema negativnih efekata matriksa.



Slika 34. A) SW-ASV voltamogrami rastvora pomoćnog elektrolita (kriva 1), nakon dodatka uzorka porne vode (kriva 2) nakon konsekutivnog dodavanja Pb(II) i Cd(II) ($5 \mu\text{g dm}^{-3}$, $5 \mu\text{g dm}^{-3}$ i $5 \mu\text{g dm}^{-3}$, krive 3-5); B) Analitička prava za određivanje Pb(II)-jona. Ostali eksperimentalni parametri: t_{acc} 900 s, E_{acc} -1,20 V. SW voltametrijski parametri su kao na slici 27.

Nadalje, izvršena merenja su indikovala da su Pb(II)-joni prisutni u jako niskim koncentracijama u uzorku porne vode sedimenta. Klasifikacija kvaliteta sedimenta je bazirana na pretpostavci da je primarna toksičnost svih zagađivača povezana sa njihovom koncentracijom u pornoj vodi, što generalno predstavlja glavni put izloženosti [250].

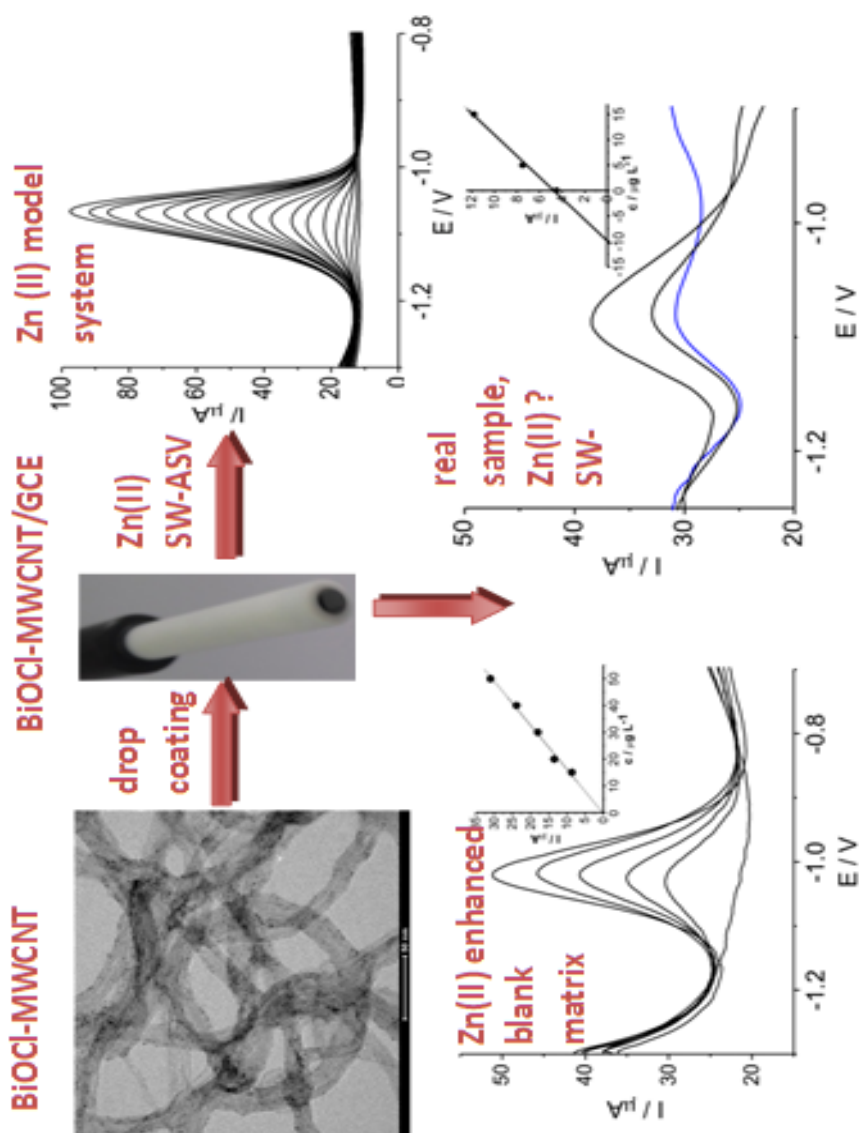
U tom smislu, uzorak sedimenta sa pomenute lokacije u njegovoj stvarnoj formi u pogledu sadržaja jona Pb(II) i Cd(II) ne pripada štetnoj klasi sedimenta.

Maksimalno dozvoljena granica ostataka u uzorcima sedimenta u Republici Srbiji iznosi 310 mg kg^{-1} za Pb(II)-jon i $6,4 \text{ mg kg}^{-1}$ za Cd(II)-jon [251]. Detaljna analiza ukupnog sadržaja olova u istom uzorku sedimenta potvrdila je da je pronađeno 45 mg kg^{-1} , što je daleko niže (čak 7 puta) od maksimalno dozvoljene granice ostataka. U slučaju analize ukupnog kadmijuma, njegova vrednost je bila u okviru dozvoljene vrednosti.

Na osnovu svega izloženog može se reći da analiza porne vode sedimenta primenom visoko osetljive senzorske SW-ASV predstavlja metodu za brzu skrining metodu o stanju/ravnoteži između porne vode sedimenta i pijaće vode.

4.2. Voltametrijsko određivanje tragova Zn(II)-jona u odabranim uzorcima dodataka ishrani pomoću elektrode od staklastog ugljenika modifikovane kompozitom na bazi bizmut-oksihloridnih čestica i višezidnih ugljeničnih nanocevi [252]

Cilj ovog istraživanja bio je razvijanje pouzdane radne elektrode i analitičke voltametrijske metode za određivanje tragova Zn(II)-jona kao ciljnog analita u kompleksnim realnim uzorcima (slika 35). Performanse BiOCl-MWCNT/GCE elektrodne konfiguracije su poređene sa nemođifikovanom elektrodom od staklastog ugljenika (GCE), GCE modifikovane samo MWCNT (MWCNT/GCE) i *in situ* elektrohemijski izdvojenom BiF koji je izdvojen na obe ugljenične supstrat elektrode, kao klasična BiF/GCE i poboljšana BiF-MWCNT/GCE.



Slika 35. Šematski prikaz određivanja Zn(II)-jona.

BiOCl-MWCNT/GCE u kombinaciji sa optimizovanom SW-ASV metodom je primenjena za određivanje ciljnog jona u komercijalno dostupnim proizvodima kao što su: farmaceutska formulacija tableta cinka (komercijalno dostupan dijetetski suplement) i u uzorku pekarskog kvasca. U slučaju drugog uzorka kao komparativna metoda korišćena je plamena atomska apsorpciona spektrofotometrija (FAAS).

4.2.1. Voltametrijska karakterizacija kompozita

Za proučavanje efekta koncentracije kompozitnog materijala na površini GCE na intezitet SW-ASV signala ispitivanog jona pripremljene su suspenzije koje su sadržale: 1,5; 1,0; 0,8 i 0,5 mg cm⁻³ kompozitnog materijala. Potvrđeno je da najmanja koncentracija nanomaterijala na površini radne elektrode ima najprihvatljiviji elektrohemijski odziv u odnosu na bazni intezitet struje pri negativnom opsegu potencijala gde se pojavljuje reoksidacioni signal cinka u slučaju BiOCl-MWCNT/GCE i nešto viši za MWCNT/GCE.

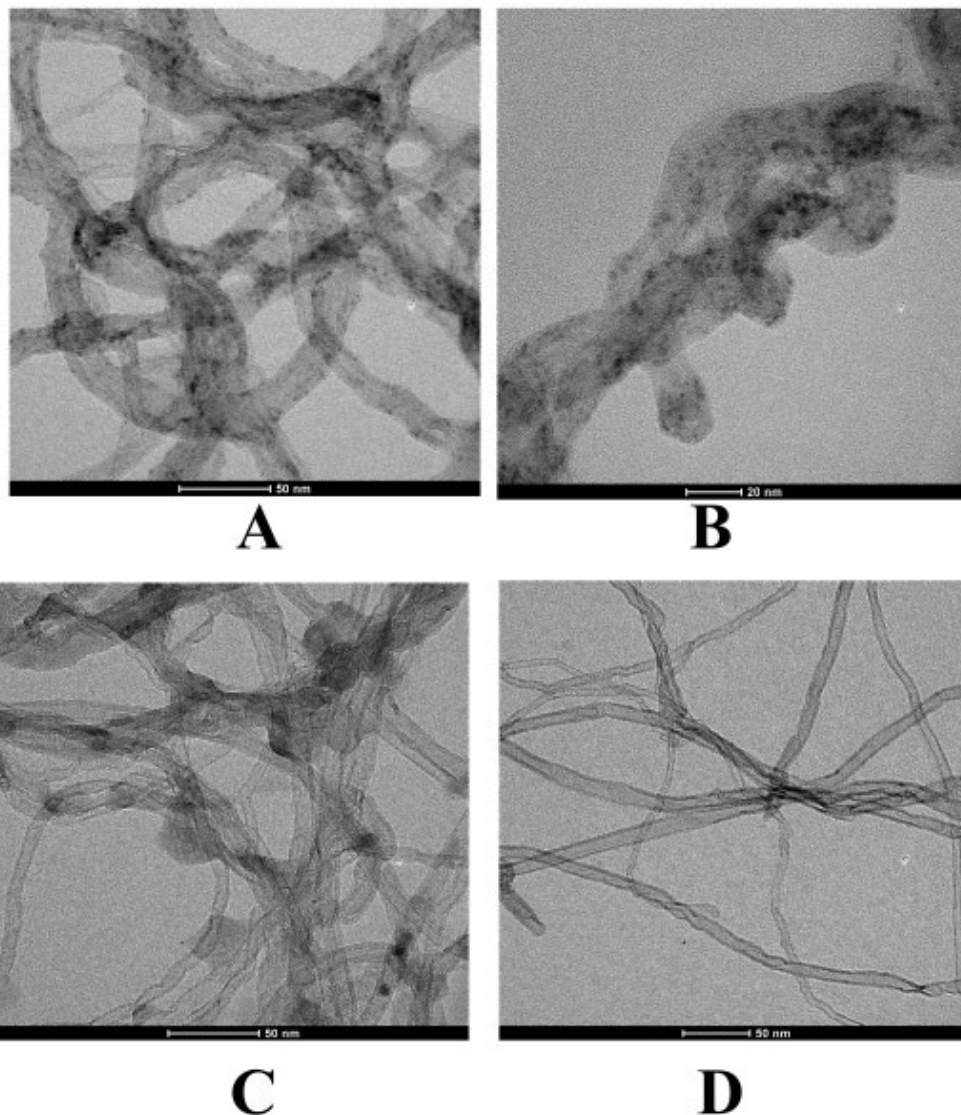
Uloga Nafion[®]-a u suspenziji je poboljšavanje solubilizacije nanočestica u alkoholnom medijumu što dovodi do homogene disperzije nanomaterijala, pogotovu u kombinaciji sa ultrazvučnim tretmanom u trajanju od 10 minuta. Ovako pripremljena suspenzija je preduslov za prihvatljivu ponovljivost nanošenja kapi. Za optimizaciju ove procedure snimljeni su SW-ASV signali za reoksidacioni signal (50,0 µg dm⁻³) Zn(II)-jona i izračunata je vrednost RSD za tri puta ponovljenu metodu nanošenja kapi. Optimizovana procedura je imala RSD manju od 10%.

4.2.2. Transmisiona elektronska mikroskopska analiza kompozita

TEM mikrografi dobijeni za nanostrukturirani BiOCl-MWCNT (slike 36A, 36B, 36C) i MWCNT (slika 36D) iz sveže pripremljene alkoholne suspenzije Nafion[®]-a i ugljeničnog materijala (slike 36A, 36B, 36D) i BiOCl-MWCNT podvrgnutog procesu starenja (slika 36C), pokazuju analognu baznu strukturu u svim slučajevima sa tankim i kružno orijentisanim ugljeničnim nanocevima. Ugljenične nanocevi su nekoliko mikrometara dužine i spoljnog prečnika od 10 do 40 nm. U slučaju sveže pripremljene suspenzije (slike 36A i 36B), ranije opisane BiOCl nanočestice [249] se prepoznaju kao veoma gusto raspoređene crne jedinice na površini ugljeničnih nanocevi, uglavnom sfernog oblika sa prosečnim dijametrom između 3 i 5 nm.

U slučaju etanolske suspenzije BiOCl-MWCNT koja je podvrgnuta starenju (slika 36C), uočljive su razlike u obliku i dimenzijama elemenata modifikatora u poređenju sa sveže pripremljenom suspenzijom. Ovakve promene postaju vidljive TEM-om nakon drugog dana starenja suspenzije. Gradivne jedinice modifikatora se nakon dva dana reorganizuju u mnogo

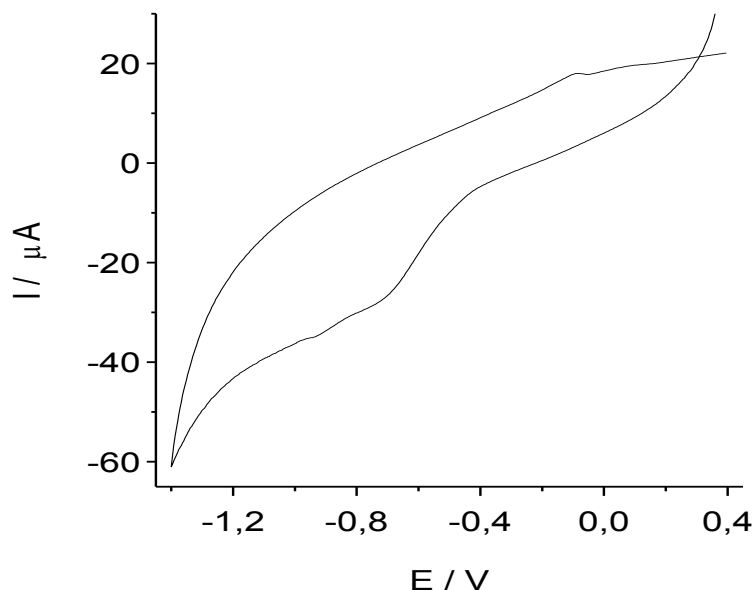
manji broj čestica čiji je prosečni prečnik oko 20 nm. Ovakvo ponašanje suspenzije je nepovoljno za osetljivost BiOCl-MWCNT/GCE.



Slika 36. Transmisioni elektronski mikrografi A)-C) BiOCl-MWCNT na dva različita uvećanja i D) MWCNT. A); B) i D) sveže pripremljena suspenzija, C) suspenzija podvrgnuta starenju.

4.2.3. Ciklična voltametrij

Ciklični voltamogram (CV), koji je prikazan na slici 37 je dobijen upotrebom BiOCl-MWCNT/GCE u pomoćnom elektrolitu acetatnog pufera pH-vrednosti 4,5. Na osnovu slike 37 može se uočiti da se maksimum redukcionog pika javlja na -0,70 V a maksimum pika oksidacije na -0,15 V. Položaj redukcionog pika bizmuta ukazuje na to da redukcija bizmuta počinje na -0,40 V a završava se na oko -1,40 V.



Slika 37. Ciklični voltamogram dobijen sa BiOCl-MWCNT/GCE u rastvoru osnovnog elektrolita: acetatni pufer pH 4,5, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

4.2.4. Optimizacija analitičkih parametara za SW-ASV analizu

SW-ASV istraživanja ukazuju na to da MWCNT i BiOCl-MWCNT suspenzije kao površinski modifikatori GCE, njihova koncentracija na površini elektrode, pH pomoćnog elektrolita i parametri SW-ASV određivanja kao što su E_{acc} , t_{acc} kao i uslovi obnavljanja elektrodne površine su glavni parametri koji utiču na kvalitet senzora razvijene analitičke metode. Na kvalitet SW-ASV reoksidacionog signala Zn(II)-jona utiču koncentracija suspenzije i korišćeni alikvot za površinsku modifikaciju elektrode.

Prilikom korišćenja viših koncentracija MWCNT i BiOCl-MWCNT modifikovana elektroda je imala višu baznu liniju koja može da dovede do zatvaranja potencijalskog prozora na vrednostima potencijala gde se očekuje reoksidacioni signal Zn(II)-jona.

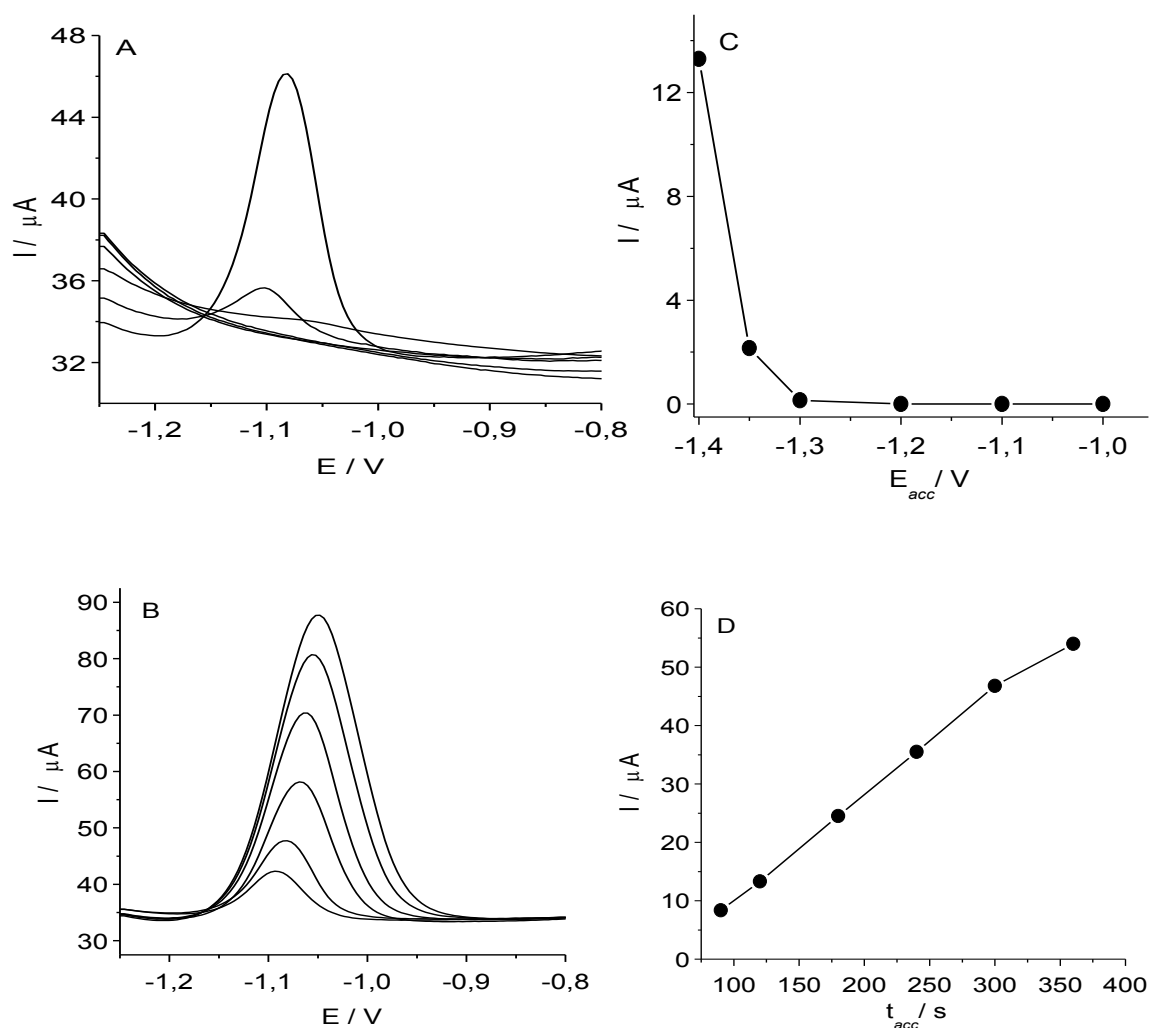
U slučaju MWCNT i BiOCl-MWCNT $0,8 \text{ mg cm}^{-3}$ i $0,5 \text{ mg cm}^{-3}$ su se pokazali kao zadovoljavajuća koncentracija suspenzije sa alikvotom od $3,0 \text{ mm}^3$ za metodu nanošenja kapi. Tokom dvodnevne opservacije, uočeno je da ne postoje promene u ponašanju suspenzije koja je sadržala BiOCl-MWCNT ali u slučaju suspenzije koja je podvrgnuta procesu starenja primećeno je postojanje površinskih promena koje dovode do pojave značajno nižih signala.

Izuzetno bitan parametar je pH-vrednost pomoćnog elektrolita jer reoksidacioni signali cinka na BiOCl-MWCNT/GCE nisu pogodni za analitičke svrhe pri nižim pH-vrednostima zbog preklapanja signala vodonika sa signalom Zn(II)-jona. Ukoliko se određivanja vrše na

nižim pH-vrednostima a primenjeni potencijal elektrodepozicije ima vrednosti od -1,25 V i niže, dolazi do izdvajanja vodonika. Ovako izdvojen vodonik ima negativni uticaj na efikasnost redukcije Zn(II)-jona, ponovljivost merenja i na hemijsku stabilnost BiOCl-MWCNT/GCE.

Povećanjem pH-vrednosti iznad 3,5 pomenuti efekti se mogu uočiti ali nisu toliko izraženi kao u slučaju pH-vrednosti nižih od 3,0. U pomoćnim elektrolitima čija je pH 4,0 ovakvi efekti su minimalizovani a signali su dobrog oblika sa stabilnom BiOCl-MWCNT/GCE. U slučaju Zn(II)-jona potencijal pika (E_p) je veoma blizu -1,10 V u odnosu na ZKE. Vrednost pH 4,5 je izuzetno dobra za razvoj analitičke metode kao i za širenje potencijalskog opsega, ali na pH 5,0 BiOCl-MWCNT/GCE pokazuje asimetrični reoksidacioni signal za cink sa blago umanjenom reproduktivnošću merenja.

Pored SW-ASV radnih parametara u slučaju BiOCl-MWCNT/GCE, (slika 38), vrednosti E_{acc} (slika 38A) i t_{acc} (slika 38B) su optimizovane između -1,00 V i -1,50 V a ispitivano vreme elektrodepozicije bilo je između 100 s i 360 s pri čemu je jedan parametar bio konstantan a drugi parametar podvrgnut promeni. U slučaju acetatnog pufera pH 4,5 i t_{acc} od 120 s akumulacioni potencijal ima veliki uticaj na reoksidacioni signal cinka. Između -1,00 V i -1,20 V reoksidacioni signal cinka se ne može prepoznati, na -1,30 V je veoma blizak baznoj liniji, a samo vrednosti potencijala koje su jednake ili više od -1,35 V daju značajne analitičke odgovore. Signal koji je dobijen na E_{acc} od -1,35 V je dva puta viši nego onaj dobijen na -1,30 V, a potencijal koji je pokazaju najbolji analitički odziv iznosio je -1,40 V. Intenzitet struje I_p signala za cink pri ovom potencijalu je bio oko 7 puta viši sa veoma dobro definisanim i simetričnim oblikom.



Slika 38. Optimizacija E_{acc} i t_{acc} za BiOCl-MWCNT/GCE. Efekat: A) depozicionog potencijala za ASV odgovor Zn(II)-jona pri koncentraciji od $20,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ pri depozicionom vremenu od 120 s; B) depoziciono vreme of $20,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ za ASV odgovor Zn(II)-jona pri koncentraciji od $20,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ pri depozicionom potencijalu od -1,40 V; C) odgovarajuća zavisnost I_p od E_{acc} za sliku A i D) odgovarajuća zavisnost I_p od t_{acc} za sliku B. Pomoćni elektrolit: acetatni pufer (pH 4,5). Ostali SW parametri: period mirovanja 10 s, frekvencija 25 Hz, potencijalski korak 4 mV, amplituda od 25 mV.

Pri potencijalu elektrodepozicije od $E_{acc} -1,40 \text{ V}$ na različitim vrednostima t_{acc} SW-ASV signali su dobro definisani (slika 38B). Povećanjem t_{acc} dolazi do značajnog povećanja I_p analitičkog signala za cink. S obzirom na činjenicu da se za 120 s dobijaju zadovoljavajući inteziteti signala, ovi eksperimentalni uslovi su odabrani za razvoj SW-ASV metode upotrebom BiOCl-MWCNT/GCE za određivanje Zn(II)-jona. Evidentno je da se osetljivost metode može poboljšati otprilike 6 puta ukoliko se vreme akumulacije jona na površini

elektrode povećava od 100 s do 360 s. Nakon tog vremena inkrement I_p raste sporije, što govori o tome da dolazi do zasićenja elektrode.

Poređenjem nemodifikovanih MWCNT i oksidisane forme MWCNT dolazi se do zaključka da je solubilizacija znatno lakša u slučaju oksidovanih MWCNT. Takođe, stabilnost suspenzije koja je naneta na elektrodnu površinu ima prihvatljivu ponovljivost, što nije slučaj u primeru nemodifikovanih MWCNT. Ovaj tip elektrode je modifikovan izdvajanjem BiF koji je pripremljen *in situ*. Reoksidacioni signali za cink su dobijeni pri eksperimentalnim uslovima koji su određeni kao optimalni za BiOCl-MWCNT/GCE.

Za obnavljanje elektrodne površine tokom svakog ASV određivanja vrednost završnog potencijala bila je potencijalskog opsega od 0,30 V do 0,50 V u odnosu na ZKE. Na ovakvim potencijalima primenjen je kraći period čišćenja koji je iznosio između 15 i 30 s. Eksperimenti pokazuju da je najefikasniji elektrodni tretman u slučaju BiOCl-MWCNT/GCE dobijen primenom potencijala čišćenja od 0,50 V tokom 30 s u kombinaciji sa mogućim dodatnim aktivacionim korakom na -0,20 V tokom 15 s.

Na osnovu 60 uzastopnih merenja u rastvoru koji sadrži $20,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ Zn(II)-jona u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ acetatnom puferu dobijena RSD je bila niža od 8%. S obzirom da tokom ponovljenih merenja nije bilo značajnijeg opadanja analitičkih signala to ukazuje na nepostojanje značajnijeg curenja čestica Bi(III) ili BiOCl. Takođe, BiOCl-MWCNT/GCE može biti ostavljena u rastvoru acetatnog pufera pH 4,5 nekoliko dana, pri čemu neće doći do značajnijih promena analitičkih performansi senzora.

4.2.5. Poređenje SW-ASV metode

SW-ASV rezultati prikazani na slici 39, snimljeni su u pomoćnom acetatnom puferu pH 4,5 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) upotrebom različitih radnih elektroda BiOCl-MWCNT/GCE (slika 39A), BiF/GCE (slika 39B), MWCNT/GCE (slika 39C) i BiF-MWCNT/GCE (slika 39D) u koncentracionom opsegu Zn(II)-jona između $2,5$ i $120 \mu\text{g dm}^{-3}$ u slučaju BiOCl-MWCNT/GCE, dok je u slučaju preostalih elektroda inicijalna koncentracija bila nešto viša.

Najbitniji analitički parametri predstavljene metode, kao i merenja vršena na nemodifikovanoj GCE su prikazani u tabeli 4. Vrednosti GD i GO su prikazane za sve upotrebljene elektrode su u skladu sa 3:1 i 10:1 odnosom signal/šum. U slučaju BiOCl-MWCNT/GCE produžavanjem vremena elektrodepozicije sa 120 na 360 s GD je na znatno nižoj, sub-nanomolarnoj skali.

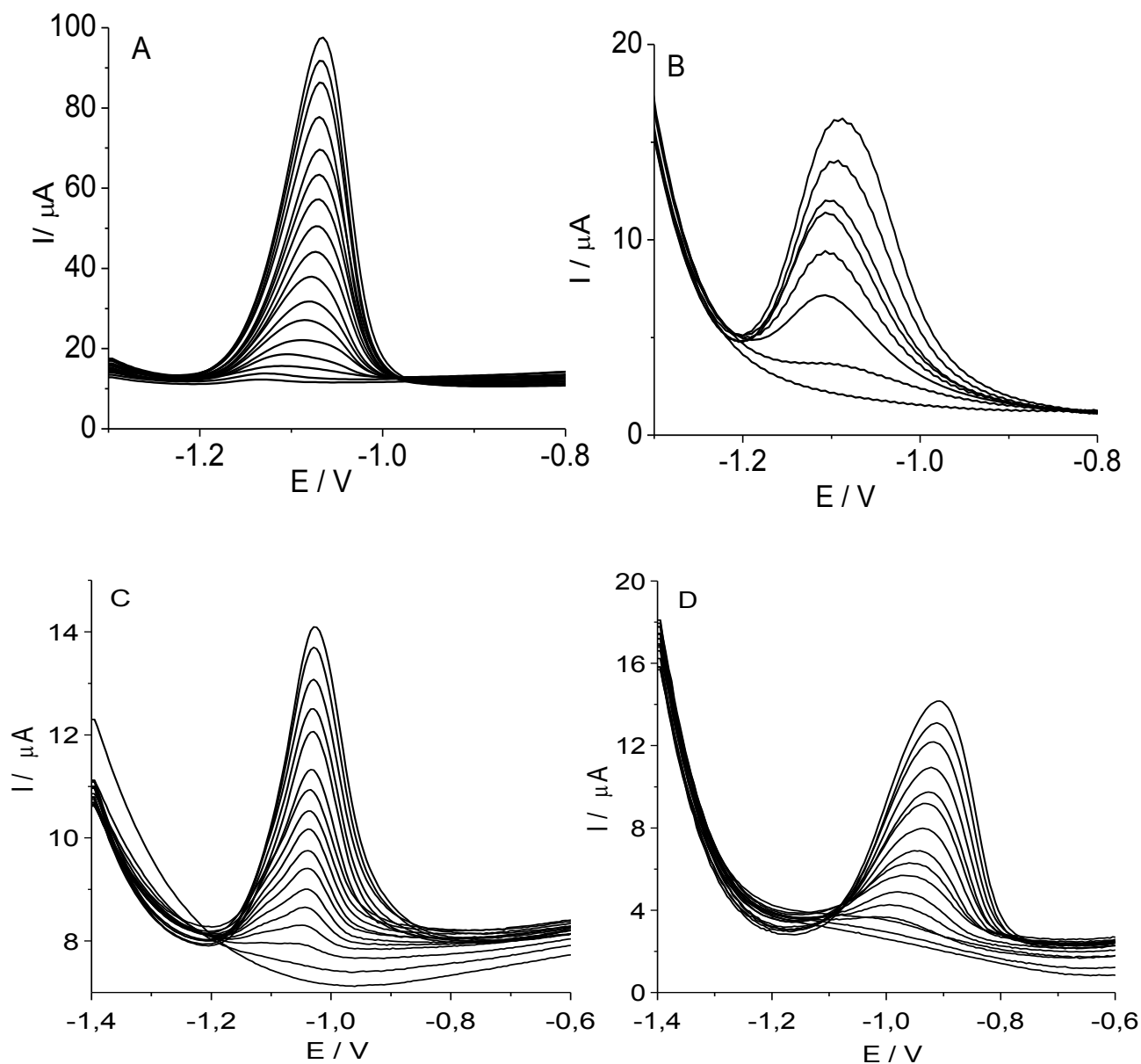
Reproduktivnost analitičkih odgovora BiOCl-MWCNT/GCE (slika 39A) i BiF-MWCNT/GCE (slika 39B) je istražena konsektivnim SW-ASV 6 puta ponovljenim

merenjem na koncentracionom nivou $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ BiOCl-MWCNT/GCE i $50 \mu\text{g dm}^{-3}$ BiF-MWCNT/GCE. RSD analitičkih signala za Zn(II)-jon, I_p , su bile 4,8% i 2,8% redom, ali u slučaju svih metoda vrednost je bila niža od 7%.

U odnosu na nemodifikovanu GCE ove elektrode pokazuju bolje analitičke performanse u acetatnom puferu pH 4,0 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) u nivou koncentracija od $70 \mu\text{g dm}^{-3}$ do $200 \mu\text{g dm}^{-3}$. Izračinata GO iznosila je oko $70 \mu\text{g dm}^{-3}$.

Sadržaj jona Bi(III) je bitan u slučaju *in situ* pripremljenog filma. Uzimajući u obzir kalibracione krive snimljene primenom BiF-MWCNT/GCE i MWCNT/GCE ove radne elektrode su se pokazale sposobnim za razvoj analitičkih metoda zasnovanih na evaluaciji koncentracija Zn(II)-jona sa kalibracionih krivih, dok su u slučaju BiOCl-MWCNT/GCE i BiF/GCE kalibraciona kriva ili metoda standardnog dodatka pogodna za analitičke svrhe zahvaljujući prihvatljivom odsečku.

Osetljivost BiOCl-MWCNT/GCE metode je optimalnija u odnosu na onu dobijenu primenom ostalih elektroda, kao i RSD vrednost. Na osnovu navedenih poboljšanja BiOCl-MWCNT/GCE kombinovana sa optimizovanom SW-ASV metodom može biti prvi izbor za određivanje Zn(II)-jona u različitim matriksima.



Slika 39. SW-ASV voltamogrami za rastuću koncentraciju Zn(II)-jona pod optimizovanim eksperimentalnim uslovima i sukcesivno dodavanje ciljnog jona u koncentracionom opsegu od 2,5 do 100 $\mu\text{g dm}^{-3}$ dobijenih upotrebom: A) BiOCl-MWCNT/GCE, B) BiF/GCE, C) MWCNT/GCE i D) BiF-MWCNT/GCE u rastvoru acetatnog pufera pH 4,5. $E_{\text{acc}} -1,40 \text{ V}$ i $t_{\text{acc}} 120 \text{ s}$.

Tabela 4. Poređenje analitičkih parametara za određivanje Zn(II)-jona određenih primenom BiOCl-MWCNT/GCE, BiF-MWCNT/GCE, BiF/GCE, MWCNT/GCE i GCE

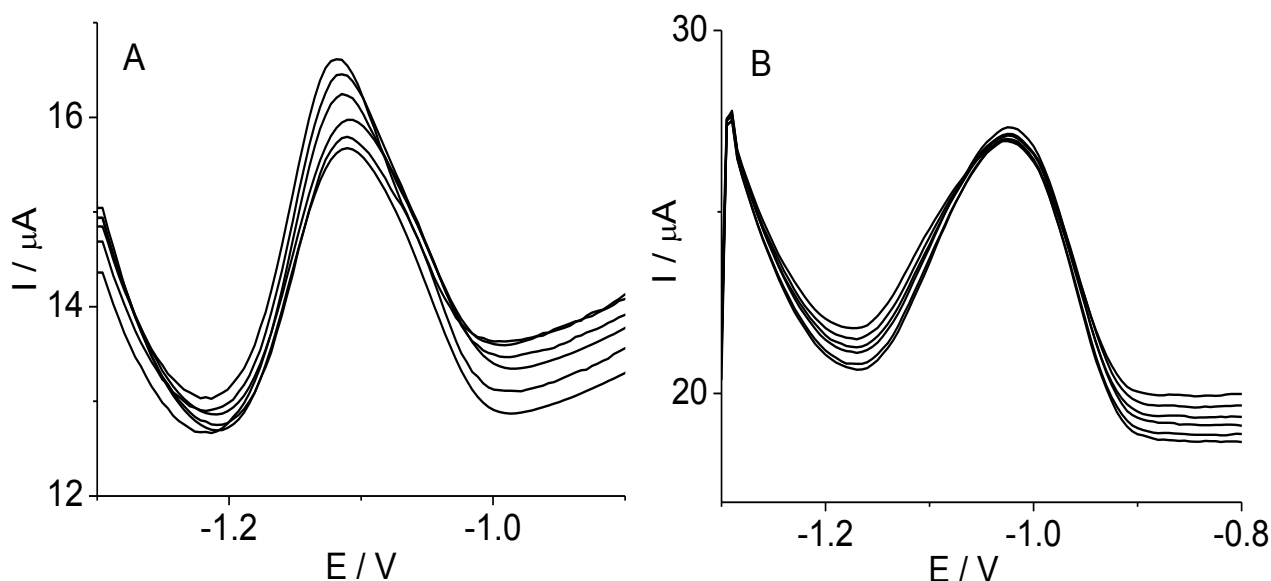
Parametar	Elektroda				
	BiF/GCE	BiF-MWCNT/GCE	MWCNT/GCE	BiOCl-MWCNT/GCE	GCE
Istraživani koncentracioni opseg [$\mu\text{g dm}^{-3}$]	20,0-120,0	40,0-180,0	50,0-160,0	2,50-80,0	90,0-140,0
Odsečak [μA]	0,87	-2,02	-0,84	-2,27	-21,2
Nagib [$\mu\text{A dm}^3 \mu\text{g}^{-1}$]	0,11	0,070	0,040	0,48	0,20
Koeficijent korelacije	0,964	0,999	0,999	0,993	0,996
GD [$\mu\text{g dm}^{-3}$]	6,0	12,0	12,0	0,75	27,0
GO [$\mu\text{g dm}^{-3}$]	20,0	40,0	40,0	2,50	90,0

Ponovljivost BiOCl-MWCNT/GCE i BiF-MWCNT/GCE odgovora je procenjena uzastopnim SW-ASV merenjima u 6 ponavljanja na koncentracionom nivou od $10,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ za BiOCl-MWCNT/GCE i $50,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ za BiF-MWCNT/GCE kao što je ilustrovano na slici 40. RSD je izračunata na osnovu odgovarajućih I_p vrednosti.

Prisustvo Nafion[®]-a, pored solubilizacionog efekta na nanočestice u alkoholnoj suspenziji, čini senzor mehanički stabilnijim zbog nastalih interakcija između supstrat elektrode i modifikatora. Pored činjenice da MWCNT mogu biti „zarobljene“ na površini elektrode dodatkom Nafion[®]-a, one koje su oksidovane mogu formirati nešto stabilnije jedinice sa površinom radne elektrode ali je Nafion[®] od pomoći i tada.

Pri višim koncentracijama Nafion[®]-a (ukoliko je on u protonovanoj formi u sistemu) može doći do nepovoljnog uticaja na određivanje tj. na elektrodopozicioni korak ciljnog analita, što dovodi do smanjenja signala na nivo šuma i do sniženja reoksidacionog signala za cink, pogotovu pri pH 4,0 i niže, pa je zbog toga neophodno izabrati i njegovu odgovarajuću koncentraciju.

Uzmajući u obzir analitičke odgovore ciljnih analita i kalibracione krive dobijene upotrebom BiF-MWCNT/GCE i MWCNT/GCE i primenom optimizovane SW-ASV zaključujemo sa su ove elektrode pogodne za razvoj analitičkih metoda koje se baziraju na određivanju koncentracije Zn(II)-jona metodom kalibracione prave. Za razliku od njih, u analitičke svrhe u slučaju BiOCl-MWCNT/GCE i BiF/GCE moguće je primeniti i metodu kalibracione krive i standardnog dodatka.



Slika 40. Ponovljivost Zn(II)-jona bazirana na 6 konsekutivnih snimanja SW-ASV: A) BiOCl-MWCNT/GCE na koncentracionom nivou od $10,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ u acetatnom puferu pH 4,5 i B) BiF-MWCNT/GCE na koncentracionom nivou od $50,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ na pH 4,5.

Osetljivost BiOCl-MWCNT/GCE metode je superiorna u odnosu na ostale koje su ispitivane. Dobijena RSD vrednost imala je zadovoljavajući nivo, pa ova metoda može biti dobar izbor za određivanje Zn(II)-jona u različitim matriksima.

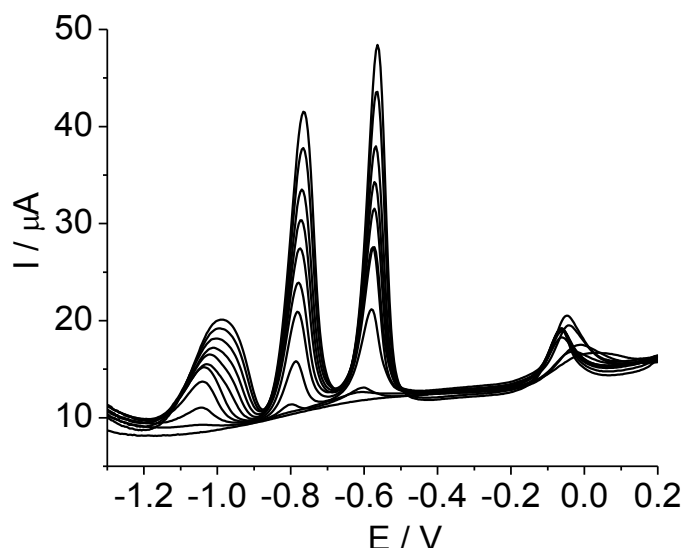
Važno je naglasiti da u slučaju primene BiOCl-MWCNT/GCE na osnovu optimizacije potencijala čišćenja, akumulacionog potencijala i vremena akumulacije SW-ASV procedura pokazuje reproduktivnost merenja. Postoji mogućnost da u slučaju ovakvog tretmana na $-1,40$ V mikro i nano delovi BiOCl-MWCNT površine formiraju jedinice koje mogu „zarobiti“ ispitivani jon formiranjem intermetalnog sloja [249]. Primenom potencijala od $+0,50$ V tokom 30 s dolazi do čišćenja elektrodne površine pri čemu se otvaraju novi slojevi koji kasnije u blizini potencijala od $-0,20$ V tokom 15 s verovatno grade inicijalni nukleus bizmut čestica

paralelno sa kondicioniranjem oksidisanih MWCNT za sledeću polarizaciju na -1,40 V. Detalji senzorskog mehanizma će biti dalji predmet istraživanja.

Na osnovu 40 puta ponovljenih merenja u rastvoru koji sadrži $20,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ Zn(II)-jona u pomoćnom elektrolitu acetatnog pufera pH 4,5 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), ovakav tretman daje RSD manju od 8%. Tokom ponovljenih merenja nije bilo bitnijih opadanja analitičkih signala za Zn(II)-jone, što ukazuje na to da nema značajnijih promena količine BiOCl čestica na površini elektrode prilikom ponavljanja većeg broja merenja, pri optimizovanim uslovima metode. Elektroda se takođe može čuvati nekoliko dana u rastvoru acetatnog pufera pH 4,5 bez značajnijih promena inteziteta signala za Zn(II)-jon.

4.2.6. Multielementalna analiza

U slučaju multielementalne analize uzorka korišćena je smeša u kojoj su iste koncentracije jona Zn(II), Pb(II) i Cd(II). Koncentracioni opseg odabranih jona bio je od $5,0$ do $100,0 \mu\text{g dm}^{-3}$, a eksperimentalni uslovi su bili u saglasnosti sa optimizovanom metodom za određivanje samo Zn(II)-jona primenom BiOCl-MWCNT/GCE (slika 41.). Na dobijenim SW-ASV voltamogramima uočava se reoksidacioni pik Zn(II)-jona sa potencijalom maksimuma pika na -1,10 V. Takođe, na osnovu prikazanih rezultata jasno se uočava da su GD i GO (tabela 5) 10 puta veće nego u slučaju određivanja samo jednog jona. Ipak ovaj raspon koncentracija omogućava određivanje tragova cinka u kompleksnom multielementalnom sistemu i uzimajući u obzir nedavno elaborirane metode za određivanje cinka u sličnim sistemima, njihov odgovor je u analognom koncentracionom nivou



Slika 41. SW voltamogrami dobijeni pri multielementalnoj analizi jona Zn(II), Cd(II) i Pb(II) korišćenjem BiOCl-MWNCT/GCE u rastvoru acetatnog pufera pH 4,5. Koncentracioni opseg za sva tri ispitivana jona od $5,0$ do $100,0 \mu\text{g dm}^{-3}$. Prva kriva predstavlja baznu liniju u datom puferu.

Veoma je važno naglasiti da i u slučaju multielementalne analize Zn(II)-jona veoma bitnu ulogu ima proces čišćenja (obnavljanja elektrodne površine) za dobijanje signala pogodnog inteziteta i oblika.

Tabela 5. Multielementalna analiza jona Pb(II), Cd(II) i Zn(II) korišćenjem BiOCl-MWCNT/GCE u acetatnom puferu pH 4,5.

Parametar	Analizirani joni		
	Pb(II)	Cd(II)	Zn(II)
Linearni koncentracioni opseg [$\mu\text{g dm}^{-3}$]	5,0-100,0	10,0-100,0	20,0-100,0
Odsečak [μA]	0,17	-1,40	1,19
Nagib [$\mu\text{A dm}^3\mu\text{g}^{-1}$]	0,34	0,30	0,089
Koeficijent korelacije	0,978	0,994	0,964
GD [$\mu\text{g dm}^{-3}$]	1,5	3,6	6,2
GO [$\mu\text{g dm}^{-3}$]	5,0	10,0	20,0
RSD [%]	0,8	1,2	1,6

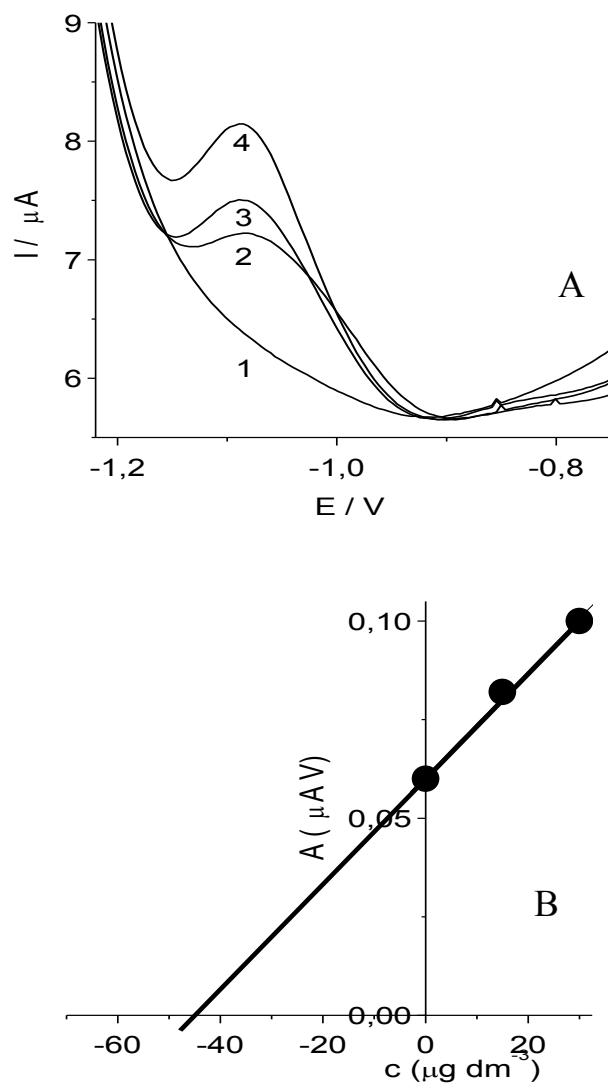
4.2.7. Analiza realnih uzoraka

Primenjivost SW-ASV metode u kombinaciji sa BiOCl-MWCNT/GCE je testirana za određivanje cinka u dijetetskom suplementu i uzorku pekarskog kvasca. U slučaju oba uzorka nakon njihove prikladne pripreme usledilo je određivanje ciljnog jona primenom metode standardnog dodatka, da bi se umanjili efekti matriksa na analitički odgovor.

4.2.7.1. Dijetetski suplement

SW-ASV metoda sa upotrebom BiOCl-MWCNT/GCE je primenjena za određivanje cinka u komercijalno dostupnom preparatu gde se Zn(II)-jon nalazi u obliku glukonatnog kompleksa. Voltametrijsko određivanje je vršeno u acetatnom puferu pH 4,5 nakon fitriranja rastvorenog uzorka hidrofилnim membranskim filterom promera 0,22 μm .

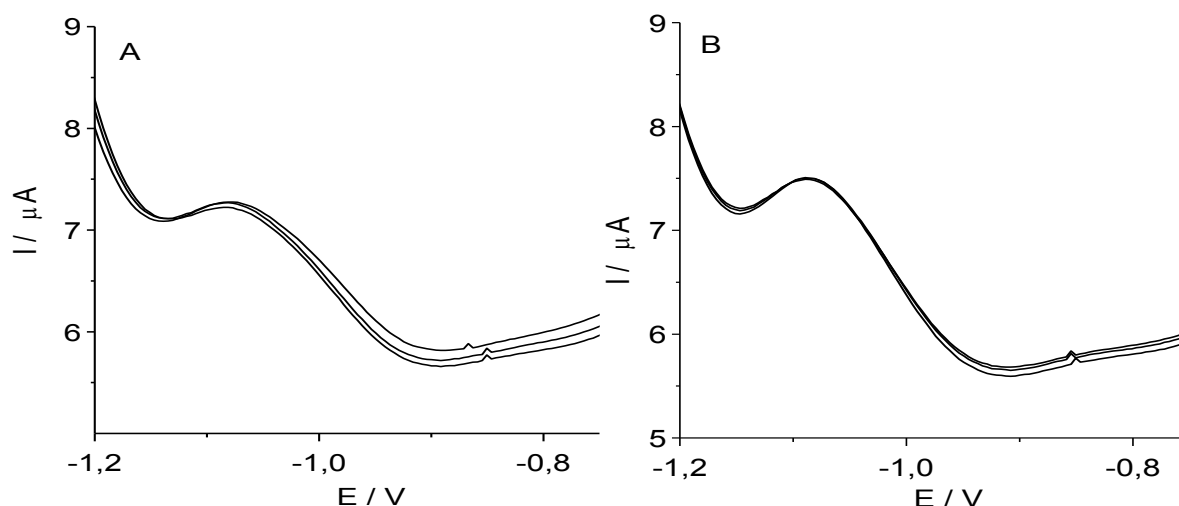
Slika 42A predstavlja reprezentativno merenje, gde kriva 1 pripada pomoćnom elektrolitu, kriva 2 reoksidacionom signalu koji potiče od određivanog uzorka, a krive 3 i 4 ilustruju signal cinka koji potiče od standardnih dodataka. Dobijena analitička prava je prikazana na slici 42B. Korišćeni uzorak koji je prethodno filtriran je primenjiv u analizi matriksa koji po deklaraciji sadrži izomalat, mikrokrystalnu celulozu, magnezijum stearat, silicijum dioksid i talk pored ciljnog analita.



Slika 42. A) Reoksidacioni SW-ASV signal Zn(II)-jona snimljen pomoću BiOCl-MWCNT/GCE u acetatnom puferu pH 4,5: 1) pomoćni elektrolit, 2) uzorak dijetetskog preparata, 3) $2 + 15,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ Zn(II)-jona, 4) $3 + 15,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ Zn(II)-jona. B) Pripadajuća analitička kriva sa dva standardna dodatka Zn(II)-jona. Ostali eksperimentalni uslovi: t_{acc} 120 s, E_{acc} -1,40 V, SW voltometrijski parametri su kao na slici 37.

Zbog asimetrije reoksidacionog signala za analitičke svrhe su korišćene površine pikova.

Oblik reoksidacionog signala uzorka (slika 43A) i porast analitičkog signala jona Zn(II)-jona nakon standardnog dodatka (slika 43B) je predstavljen u triplikatu. RSD ponovljenih merenja bila je 2,4 i 2,0%. Dobijeni prosečni rezultat baziran na trostruko ponovljenim merenjima bio je $7,40 \text{ mg tab}^{-1}$ sa RSD nižom od 5%, što je u saglasnosti sa sadržajem koji je deklarisan od strane proizvođača ($7,0 \text{ mg tab}^{-1}$).



Slika 43. Ponovljivost reoksidacionog signala Zn(II)-jona snimljena primenom BiOCl-MWCNT/GCE u acetatnom puferu pH 4,5 određena na osnovu tri konsektivna SW-ASV: A) uzorak dijetetskog preparata i B) A + $15,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ Zn(II)-jona.

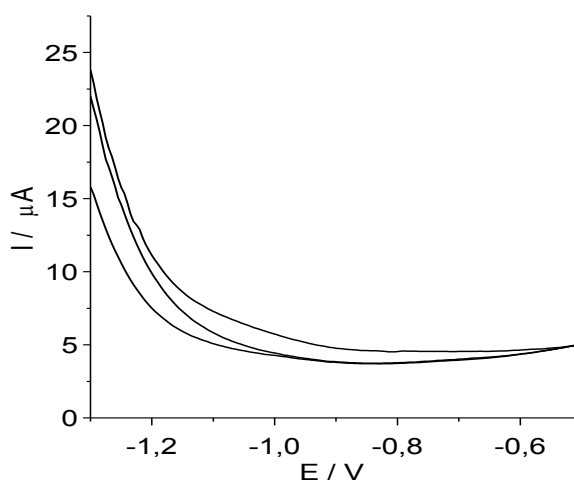
Razvijena SW-ASV metoda u kombinaciji sa BiOCl-MWCNT/GCE i jednostavnom procedurom pripreme uzorka, koja se sastoji od rastvaranja tablete u vodenom medijumu, ultrazvučnog tretmana i filtriranja ovako dobijenog uzorka kroz hidrofilni membranski filter obezbeđuje brzu, ekonomski prihvatljivu i pouzdanu proceduru za kontrolisanje sadržaja cinka u ispitivanom tipu tableta.

4.2.7.2. Uzorak pekarskog kvasca

U slučaju uzorka pekarskog kvasca direktno voltametrijsko određivanje sadržaja cinka injektovanjem suspendovanog uzorka nije dalo zadovoljavajuće rezultate. Uzorak koji je samo profiltriran membranskim filterom promera $0,22 \mu\text{m}$, zbog prirode suspenzije može blokirati elektrodnu površinu iz razloga što je ciljani analit u teško dostupnoj formi za analizu. Kisela digestija u kombinaciji sa mikrotalasnim tretmanom čini uzorak pogodnim za FAAS i SW-ASV određivanja dok je u slučaju primenjene komparativne tehnike pH podešena na 4,5 dodatkom NaOH.

Uzimajući u obzir da kiseli medijum sa pH nižom od 3,0 može prouzrokovati hemijsku promenu BiOCl, pH ispitivanog medijuma se treba podesiti na prikladnu vrednost pre dodavanja uzorka u voltametrijsku ćeliju i uvođenja BiOCl-MWCNT/GCE. Preliminarna test merenja pokazuju da samo 50,0 mm³ uzorka čiji pH nije podešen, može uzrokovati neželjene promene elektrodne površine. Najverovatnije se to dešava zbog ireverzibilnih hemijskih promena kao što je rastvaranje BiOCl.

Slika 44 prikazuje u triplicatu SW-ASV odgovor čistog rastvora sa sadržajem svih hemikalija u digestionom procesu sa podešenom pH i uvođenjem u acetatni pufer pH 4,5. Na ovom SW-ASV reoksidacioni signal Zn(II)-jona se ne detektuje.

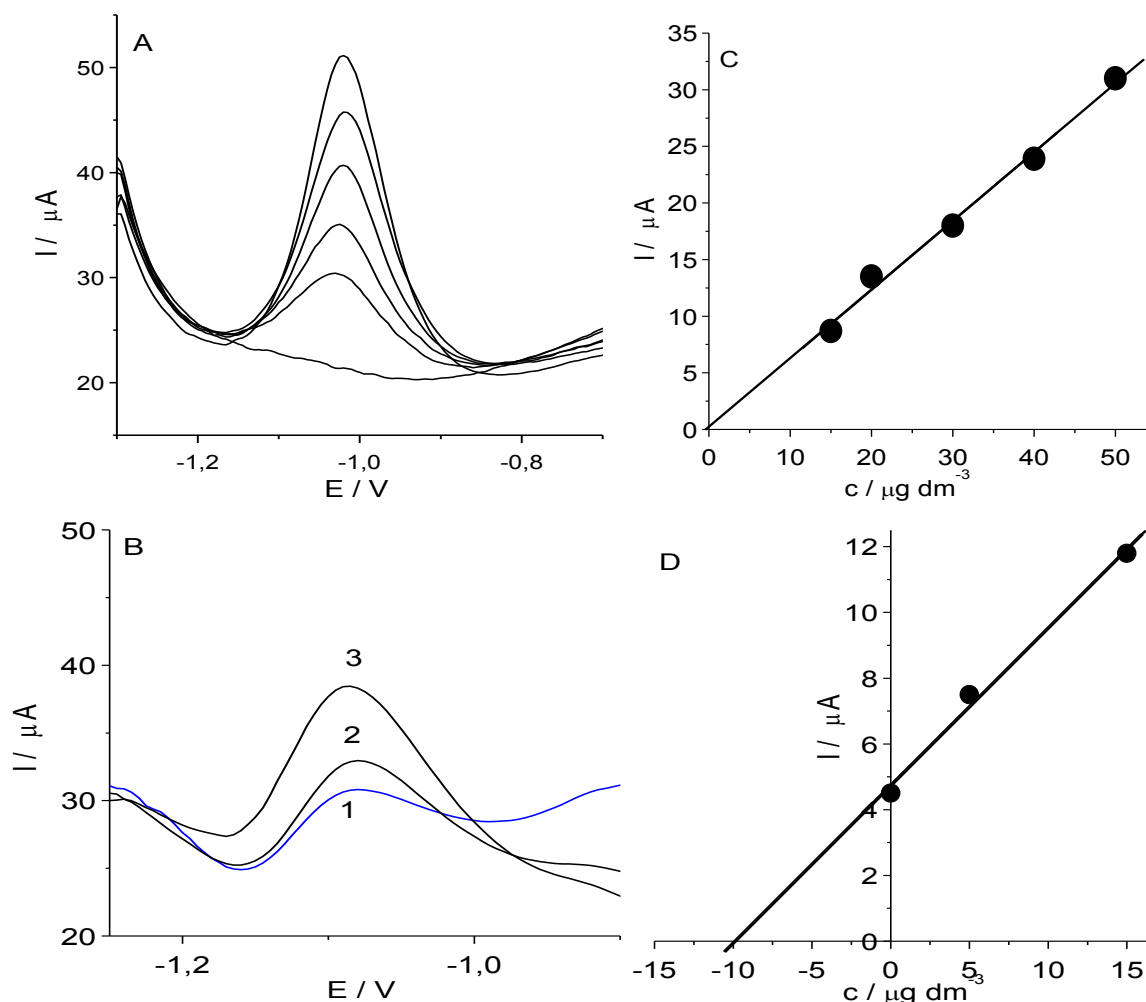


Slika 44. Ponovljivost SW-ASV u acetatnom puferu pH 4,5 dobijeni na osnovu tri uzastopna merenja upotrebom BiOCl-MWCNT/GCE u prisustvu čistog rastvora čiji je pH podešen. Ostali eksperimentalni uslovi: $t_{acc} 180$ s, $E_{acc} -1,40$ V.

Analitičke performanse BiOCl-MWCNT/GCE i SW-ASV metode za određivanje Zn(II)-jona u čistom pomoćnom elektrolitu pH 4,5 (slika 45A), zajedno sa reprezentativnom analizom realnog uzorka (slika 45B).

SW-ASV merenja su izvršena za različite koncentracije standardnog rastvora Zn(II)-jona dodatog u pomoćni elektrolit sa čistim matriksom nakon podešavanja pH na 4,5 (slika 45A). Rezultujuća kalibracija koja povezuje koncentraciju ciljnog analita i pratećih SW-ASV pikova donosi regresionu jednačinu $I_p = 0,178 + 0,608 c$, sa $r = 0,996$. Uzorak kvasca je analiziran upotrebom BiOCl-MWCNT/GCE u kombinaciji sa SW-ASV metodom, nakon mikrotalasne digestije i podešavanja odgovarajućeg pH (slika 45B). Korišćena zapremina uzorka bila je 25,0 mm³ i ukupna zapremina rastvora je bila 10,0 cm³. Kao što slika 45B

pokazuje, upotrebljena je metoda standardnog dodatka sa 2 alikvota. Kriva 1 prikazuje digestovan uzorak, a krive 2 i 3 SW-ASV odgovor uzorka poboljšanog dodatkom standardnog rastvora Zn(II)-jona. Kada su ova merenja upoređena sa određivanjima čistog matriksa, na dobijenim SW-ASV uočeni su neki efekti matriksa.



Slika 45. BiOCl-MWCNT/GCE na osnovu SW-ASV: A) pH podešenog matriksa poboljšana dodatkom alikvota standardnih rastvora Zn(II)-jona u koncentracionom nivou 15-50 $\mu\text{g dm}^{-3}$; B) digestovan uzorak kvasca čija je pH podešena na 4,5 (kriva 1) i dva uzastopna standardna dodatka Zn(II)-jona (5,0, i 10,0 $\mu\text{g dm}^{-3}$, krive 2 i 3); C) analitička prava za određivanje Zn(II)-jona u rastvoru čistog elektrolita; D) analitička prava za određivanje Zn(II)-jona u digestovanom uzorku kvasca. Ostali parametri određivanja: t_{acc} 180 s, E_{acc} -1,40 V.

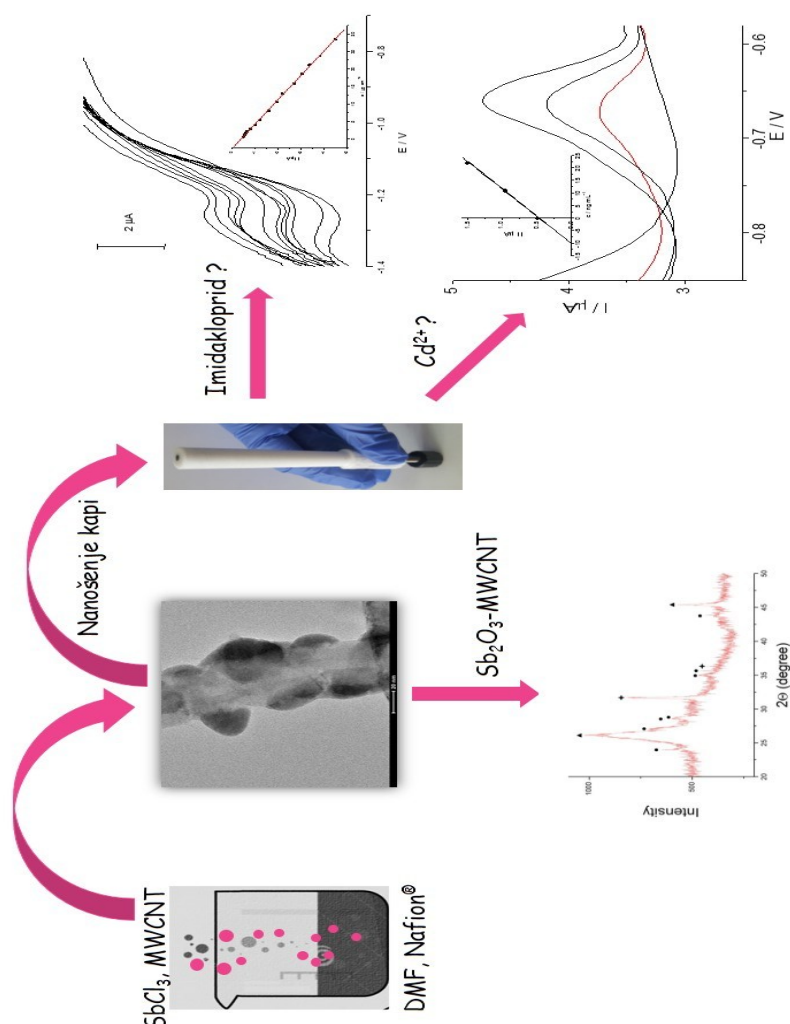
Rezultati SW-ASV merenja koja su izvršena u triplikatu i pomoću komparativne FAAS metode su: 145 mg kg^{-1} , 149 mg kg^{-1} , 156 mg kg^{-1} (prosečno 150 mg kg^{-1}) i 142, 138 mg kg^{-1} i 147 mg kg^{-1} (prosečno 142 mg kg^{-1}), redom. Vrednost RSD za SW-ASV metodu u kombinaciji sa BiOCl-MWCNT/GCE iznosila je 3,7%, dok je u slučaju FAAS metode

iznosila 3,2%. Na osnovu toga se može zaključiti da su rezultati merenje dobijeni SW-ASV metodom u dobroj saglasnosti sa komparativnom FAAS sa razlikom u merenjima manjom od 5%.

Na kraju se može zaključiti da je SW-ASV metoda zasnovana na optimizovanoj analitičkoj proceduri u kombinaciji sa prikladno pripremljenom BiOCl-MWCNT/GCE pogodna analitička metoda za brzo određivanje Zn(II)-jona u ispitivanoj farmaceutskoj formulaciji i uzorku pekarskog kvasca. Dalja istraživanja biće usmerena na određivanje različitih ciljnih jona ugljeničnim elektrodama modifikovanim kompozitnim materijalima na bazi ugljeničnih nanočestica u kombinaciji sa hemijskim sensorima i slojevima biosenzora za određivanje ekološki važnih analita u različitim matriksima.

4.3. Voltametrijsko određivanje tragova jona Pb(II) i Cd(II) u česmenskoj vodi primenom elektroda od ugljenične paste modifikovane kompozitom na bazi antimon(III)-oksid-višezične ugljenične nanocevi (Sb_2O_3 -MWCNT)

Ova studija prikazuje pripremu elektrode na bazi ugljenične paste površinski modifikovanu nanokompozitom Sb_2O_3 -MWCNT na taj način formirajući Sb_2O_3 -MWCNT/CPE. Novodizajnirana radna elektroda primenjena je za SW-ASV voltametrijsko određivanje jona teških metala Pb(II) i Cd(II) pri izuzetno niskim koncentracijama (slika 46). Analitička metoda za određivanje odabranih jona je optimizovana i upoređenja sa CPE. Primenjivost optimizovane analitičke metode ispitana je za određivanje ovih jona u realnom uzorku česmenske vode.

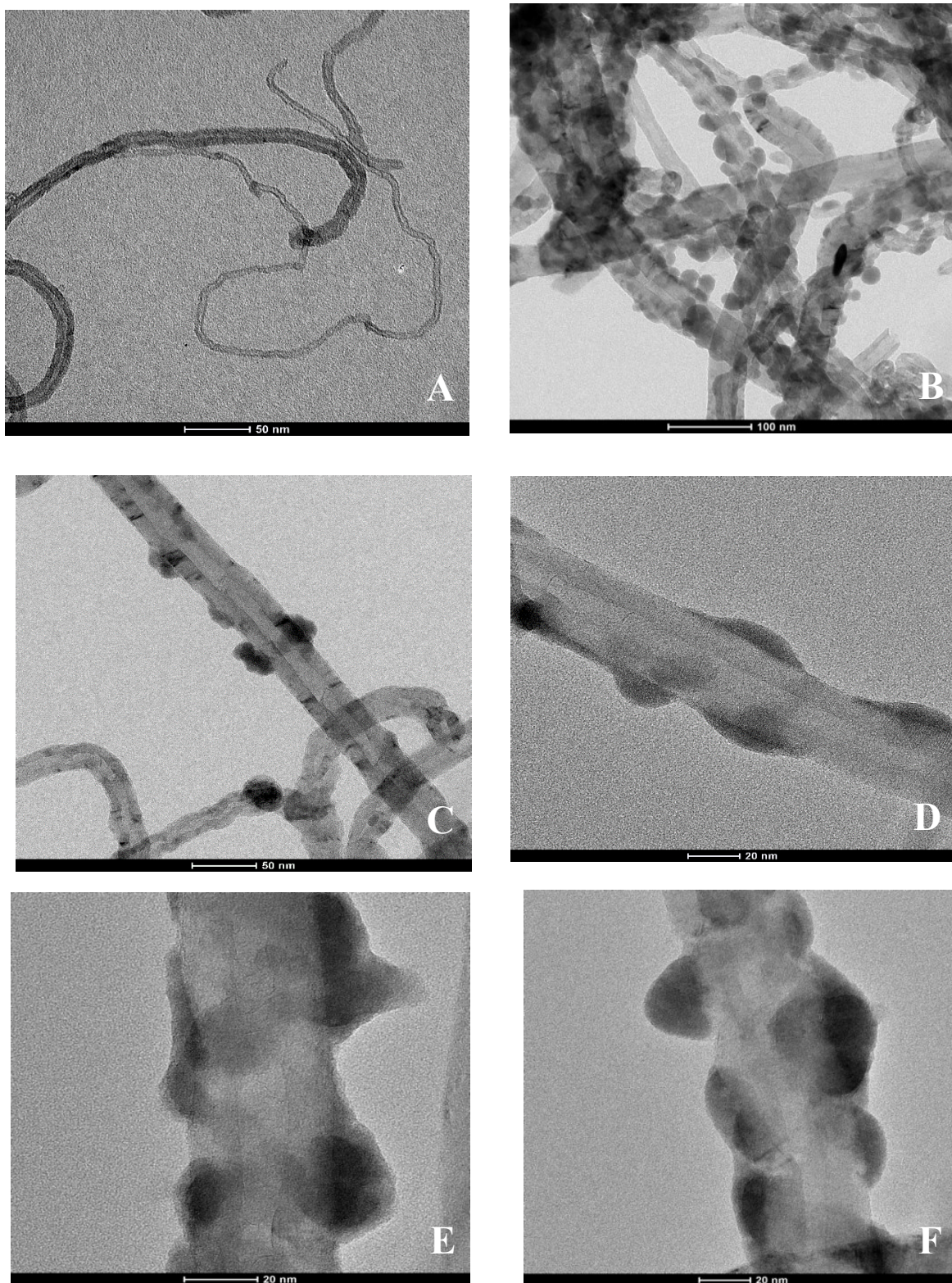


Slika 46. Šematski prikaz postupka pripreme Sb_2O_3 -MWCNT kompozita i određivanja Cd(II) i imidakloprida (deo šematskog prikaza preuzet iz [198]).

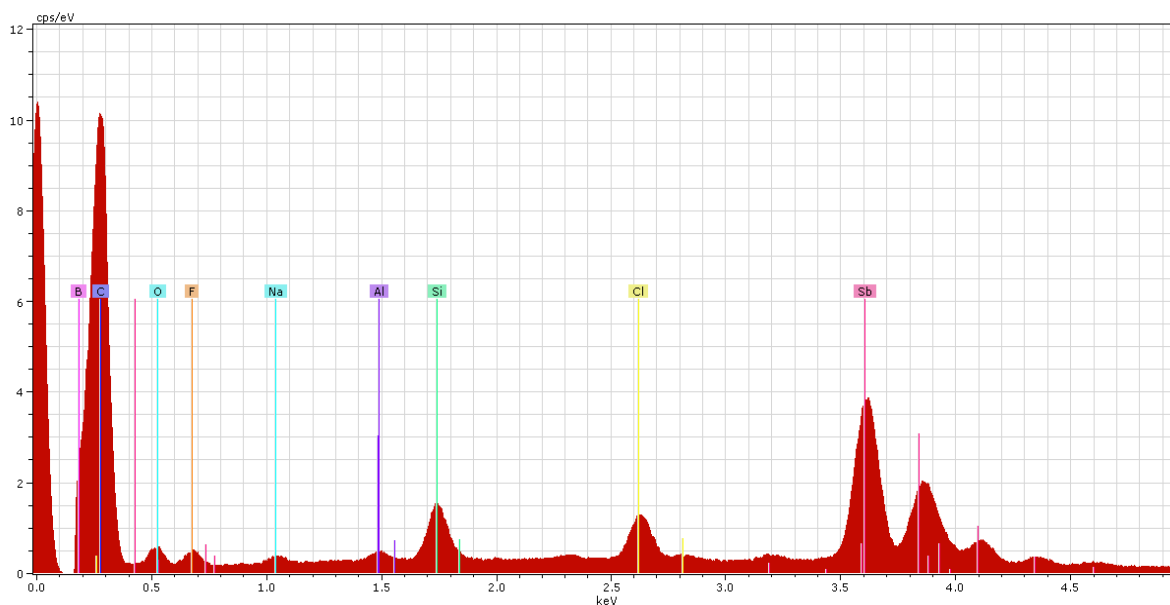
4.3.1. Fizička karakterizacija Sb₂O₃-MWCNT kompozita

Morfologija i građa sintetisanog kompozita okarakterisane su primenom TEM i XRD mernih tehnika. Slika 47A prikazuje nemodifikovane MWCNT, dok slike 47B-47F prikazuju kompozitni materijal. U svim slučajevima se MWCNT prepoznaju kao vlakna koja čine osnovu kompozita i čiji dijametar iznosi između 10 i 30 nm a dužina nekoliko milimetara. Čestice koje sadrže antimon u svom sastavu su jasno vidljive na površini MWCNT kao tamne jedinice koje se nalaze na površini ugljeničnih vlakana. Ove čestice karakteriše poluprečnik od 15 do 30 nm. Čestice modifikatora su gusto raspoređene i kružno orijentisane na ugljeničnim vlaknima.

Reprezentativni deo površine Sb₂O₃-MWCNT kompozitnog materijala snimljen je primenom EDS merne tehnike (slika 48) a potom je izvršeno mapiranje elemenata koji ulaze u sastav ovog dela ispitivanog materijala. Rezultati EDS merenja su prikazani u tabeli 6.



Slika 47. TEM mikrografi za: A) MWCNT; B)-F) Sb_2O_3 -MWCNT (predstavljene mikrografi snimljeni su pri različitim pozicijama i različitim uvećanjima).



Slika 48. EDS mikrograf novosintetisanog nanokompozita.

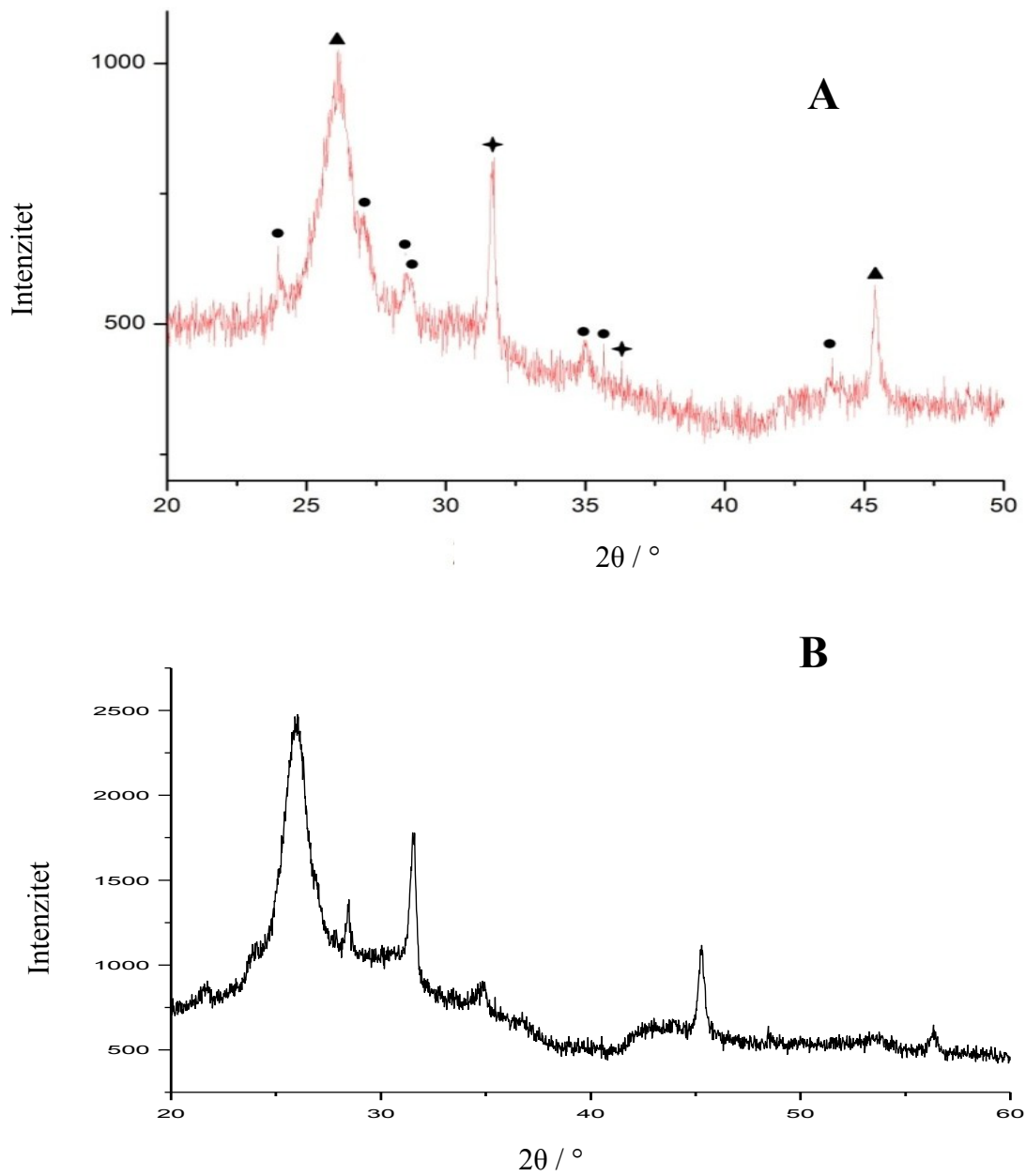
Tabela 6. Rezultati EDS mapiranja

Element	Seriya	Masa %	At. %	Greška [%]
Ugljenik	K serija	59,48	77,20	19,42
Kiseonik	K serija	20,81	20,28	8,32
Antimon	L serija	19,71	2,52	1,53

XRD difraktogrami (slika 49) pokazuju karakteristično difrakciono ponašanje sintetisanog materijala $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MWCNT}$. Cilj XRD merenja je karakterizacija formiranih antimonom bogatih faza i određivanje mogućeg uticaja ovih faza na kompozit. Ova karakterizacija je izvršena na osnovu identifikovanja tipa nanočestica antimona.

XRD obrasci uzoraka antimona sintetisanih iz Sb(III) redukcionim agensom NaBH_4 pokazuju lako prepoznatljive oštre pikove na $27,1; 37,9; 39,6; 46; 48,7; 56,1; 62,2$ i $64,6^\circ$. Ove refleksije se mogu identifikovati kao faze Sb_2O_3 . Takođe, izvršeno je poređenje XRD difraktograma materijala koji je podvrgnut starenju. Slika 49A prikazuje XRD difraktogram kompozita koji je snimljen 2013. godine, a slika 49B prikazuje XRD difraktogram istog kompozita nakon 6 godina. Njihovim poređenjem može se zaključiti da nije došlo do promene

u građi kompozitnog materijala i da je isti stabilan u višegodišnjem vremenskom periodu pri ambijetalnim uslovima.

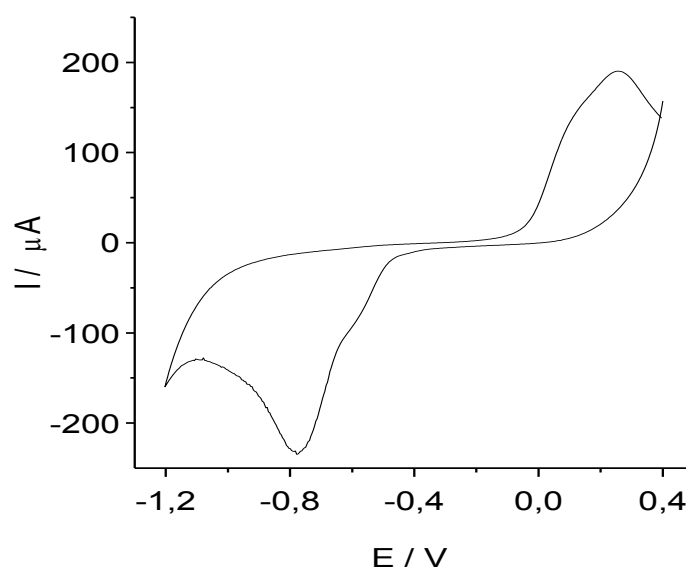


Slika 49. XRD mikrografi Sb_2O_3 -MWCNT: A) Sveže pripremljen uzorak kompozita, B) Kompozit koji je podvrgnut starenju.

4.3.2. Elektrohemijska karakterizacija $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MWCNT/CPE}$

Ciklični voltamogram koji je prikazan na slici 50 snimljen je primenom $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MWCNT/CPE}$ u pomoćnom elektrolitu hlorovodonične kiseline čija je pH-vrednost iznosila 2,0. CV je upotrebljena za definisanje kvaliteta novodizajnirane radne elektrode, proveru vrednosti potencijalskog opsega u kom se ova elektroda može uspešno koristiti, kao i za određivanje potencijala čišćenja elektrode prilikom njenog obnavljanja.

Sa CV krive se vidi da do pojave oksidacionog pika dolazi na 0,05 V sa maksimalnom vrednošću na 0,25 V, dok se redukcionni pik pojavljuje na -0,40 V sa maksimumom pika na -0,77 V. Važno je naglasiti da u slučaju oba pika prepoznatljiv rub se pojavljuje sa maksimumom na -0,50 V u slučaju redukcije i na 0,10 V u slučaju oksidacije. Površine oksidacionog i redukcionog pika su prilično slične što govori u prilog tome da se tokom dva elektrohemijska procesa razmeni podjednak broj elektrona. Evidentno je da se potencijal pika razlikuje na 1,0 V što odgovara ireverzibilnoj elektrodnoj transformaciji mikro ili nano jedinica modifikatora zasnovanog na antimonu koji je prisutan u kompozitu.



Slika 50. Ciklični voltamogram dobijen primenom $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MWCNT/CPE}$ u $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ pH 2,0. Brzina polarizacije 50 mV s^{-1} .

Na osnovu CV voltamograma proces obnavljanja površinskih slojeva elektrode počinje na vrednostima potencijala višim od 0,45 V kada kraća mikroelektroliza dovodi do obnavljanja elektrodne površine, dok tretmani koji traju nekoliko sati mogu dovesti do značajnog gubitka Sb(III) komponente $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MWCNT}$ nanokompozita.

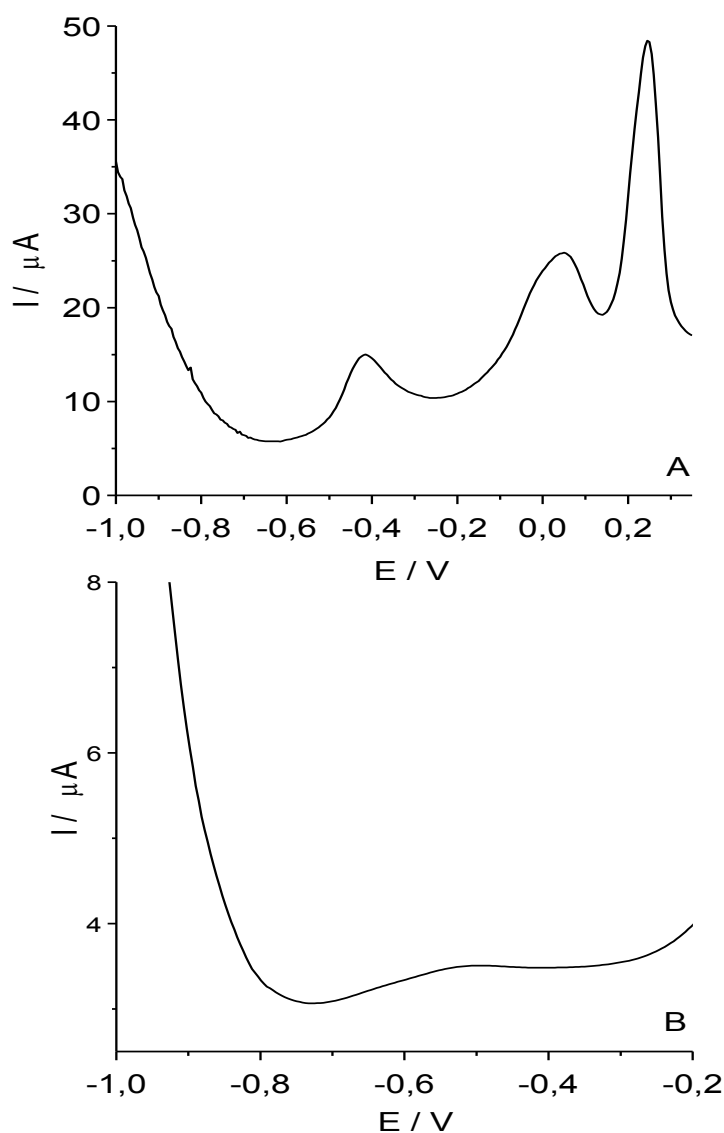
4.3.3. Optimizacija debljine sloja Sb_2O_3 -MWCNT kompozitnog materijala na površini CPE

Hemijski modifikovane elektrode kod kojih je površinska modifikacija izvedena metodom nanošenja kapi a kod kojih je izvršena promena koncentracije Sb_2O_3 -MWCNT kompozita su ispitivane pri istim eksperimentalnim uslovima. Kao što se može uočiti sa voltamograma prikazanih na slici 51 u slučaju koncentrovanije alkoholne suspenzije kompozitnog materijala (slika 51A) dobijene su znatno više vrednosti bazne linije u odnosu na baznu liniju dobijenu upotrebom 6 puta manje koncentrovane alkoholne suspenzije Sb_2O_3 -MWCNT kompozita.

Pri višim koncentracijama Sb_2O_3 -MWCNT kompozita na površini elektrode uočava se uži potencijalski opseg, koji bi otežao određivanje ciljnih analita primenom ove elektrode.

Na osnovu slike 51B se vidi da sa smanjenjem koncentracije Sb_2O_3 -MWCNT na površini elektrode dolazi do smanjenja inteziteta struje bazne linije što omogućava smanjenje GO za ciljne jona. Takođe, promenjen je i sam izgled bazne linije koji je u slučaju manje koncentrovane suspenzije oblika koji omogućava dobro definisane analitičke signale za oba ciljna jona.

Za optimalne rezultate 0,5 mg kompozita je suspendovano je u 500 mm³ 0,5% Nafion[®]-a a 5 mm³ suspenzije se postavilja na površinu CPE nanošenjem kapi suspenzije.



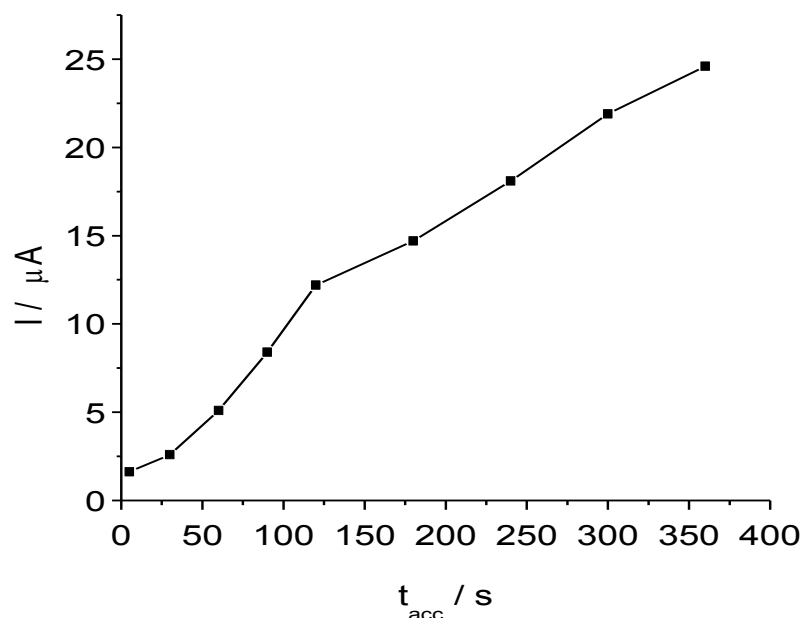
Slika 51. Uticaj koncentracije $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MWCNT}$ kompozita na površini CPE na izgled bazne linije: A) elektroda modifikovana 6 puta koncentrovanijom suspenzijom i B) elektroda modifikovana optimalnom koncentracijom suspenzije (0,5 mg kompozita suspendovano u 500 mm^3 0,5% *Nafion*[®]).

4.3.4. Optimizacija stripping parametara za $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MWCNT/CPE}$

Dva izuzetno bitna parametra za SW-ASV određivanja svakako su potencijal elektrodepozicije i vreme akumulacije ciljnih jona na površinu elektrode. Prilikom optimizovanja E_{acc} posmatrani su analitički signali za oba ciljna jona pri vrednostima potencijala od -0,70 do -1,40 V. Optimalana vrednost E_{acc} , iznosila je -1,20 V. Pri ovoj vrednosti potencijala reoksidacioni signali za jone Pb(II) i Cd(II) bili su dobrog inteziteta, sa

dobrim oblikom i razdvojenošću pikova, dok je pri pozitivnijim vrednostima potencijala oblik analitičkog signala za Cd(II)-jon lošeg oblika i nije prihvatljiv za analitičke svrhe.

Prilikom optimizovanja t_{acc} , snimljeni su voltamogrami za oba ciljna jona čija je koncentracija iznosila $50 \mu\text{g dm}^{-3}$ pri vremenima elektrodepozicije od 60 s do 600 s.



Slika 52. Simultana optimizacija t_{acc} primenom $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MWCNT/CPE}$. Efekat: vreme elektrodepozicije za stripping voltametrijski odgovor $50 \mu\text{g dm}^{-3}$ jona Pb(II) i Cd(II) pri potencijalu elektrodepozicije od $-1,20 \text{ V}$. Pomoćni elektrolit HCl pH 2,0, ravnotežni period 15 s, frekvencija 25 Hz i amplituda 25 mV.

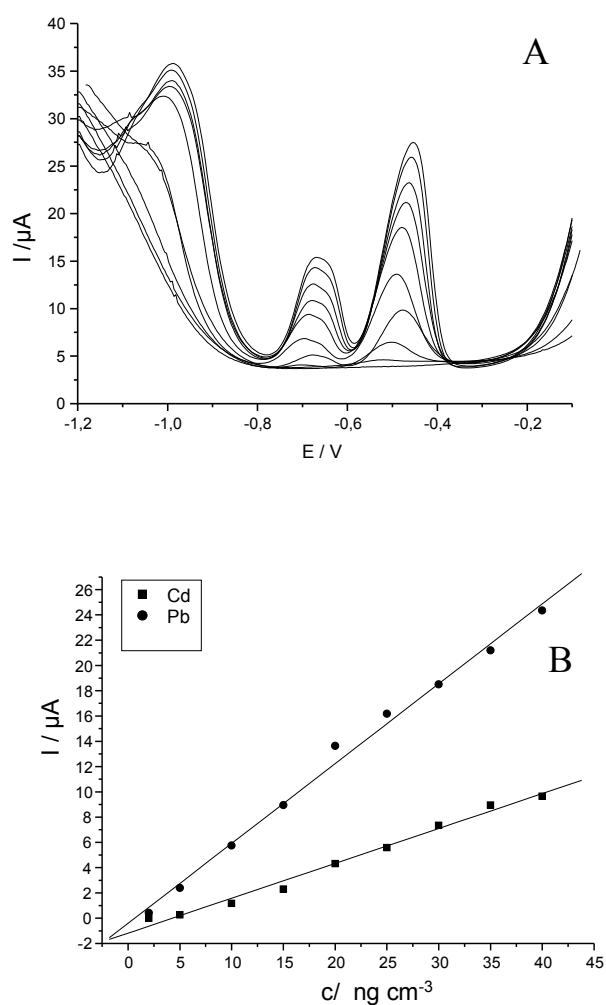
Veoma verovatno, *in situ* inkorporacija ciljnih analita u pripremljenu masu antimona na površini elektrode (pri čemu je sama površina elektrode značajno povećana zahvaljujući MWCNT) ima izuzetan značaj za generisanje i poboljšanje analitičkog signala za oba ciljna jona.

4.3.5. Ispitivanje analitičkih performansi razvijene elektrode

Koncentraciona zavisnost elektrohemijskih signala ispitivanih jona proučavana je optimizovanom SW-ASV metodom (slika 53) primenom $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MWCNT/CPE}$, u odgovarajućem rastvoru pufera. Primenjeni pufer bio je $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl (pH 2,0). Odgovarajući voltamogrami su prikazani na slici 53 u koncentracionom opsegu od $2,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ do $40,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ za oba ispitivana jona, dok su odgovarajući analitički parametri

metode prikazani u tabeli 7. Limiti detekcije (kao 3σ) i određivanja (kao 10σ) su procenjeni za oba analita u slučaju primene svih ispitivanih elektroda.

U tabeli 7. predstavljen je uporedni prikaz odgovarajućih analitičkih parametara za ASV određivanje jona Pb(II) i Cd(II) merenih primenom $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MWCNT/CPE}$. Na osnovu podataka navedenih u tabeli, vidi se da vrednost granice detekcije za Pb(II)-jon iznosi $1,6\text{ ng cm}^{-3}$, a za Cd(II)-jon iznosi $1,1\text{ ng cm}^{-3}$.



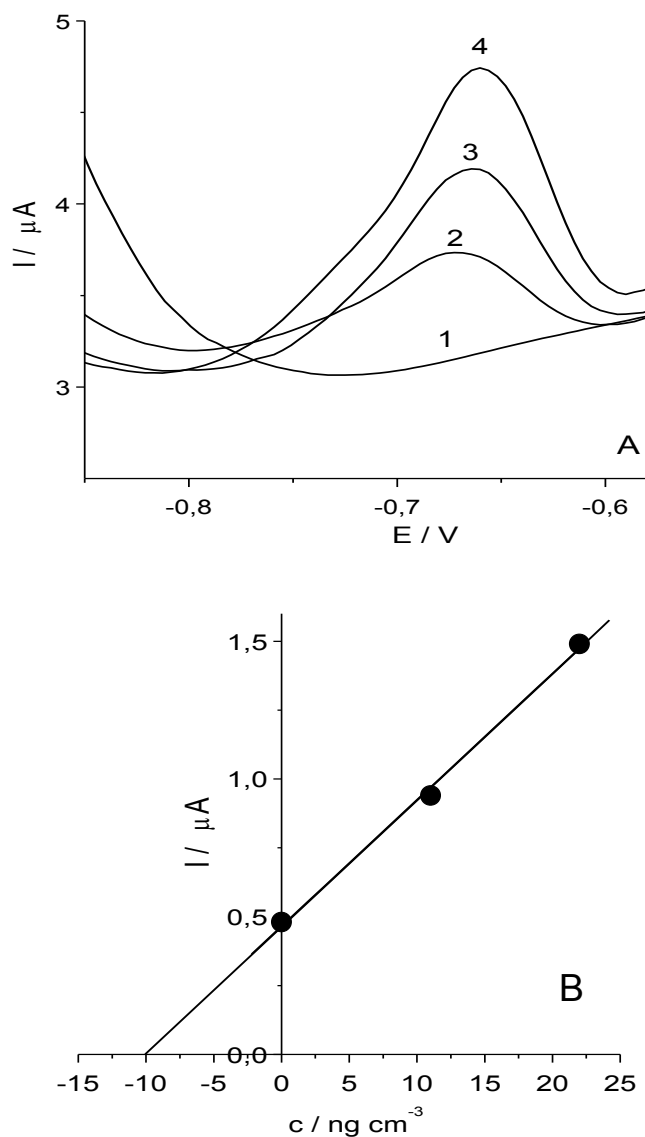
Slika 53. A) SW-ASV za rastuće koncentracije jona Pb(II) i Cd(II) pri optimizovanim analitičkim uslovima i sukcesivnim dodavanjem Pb(II) i Cd(II) u koncentracionom opsegu od $2,0\text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$ do $40\text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$ u pomoćnom elektrolitu HCl pH 2,0; B) odgovarajuća analitička prava za sliku A. $E_{\text{acc}} = -1,20\text{ V}$ i $t_{\text{acc}} = 120\text{ s}$. Ravnotežni period 15 s , frekvencija 25 Hz i amplituda 25 mV .

Tabela 7. Poređenje analitičkih parametara za jone Pb(II) i Cd(II) dobijene upotrebom Sb₂O₃-MWCNT/CPE

Parametar	Određivani jon	
	Pb(II)	Cd(II)
Posmatrani koncentracioni opseg [$\mu\text{g dm}^{-3}$]	2,0 -40,0	2,0- 40,0
Odsečak [$\mu\text{A dm}^3 \mu\text{g}^{-1}$]	-1,18	-0,41
Nagib [$\mu\text{A dm}^3 \mu\text{g}^{-1}$]	0,63	0,28
Koeficijent korelacije	0,997	0,994
GD [$\mu\text{g dm}^{-3}$]	1,6	1,1
GO [$\mu\text{g dm}^{-3}$]	2,0	2,0

4.3.6. Primena Sb₂O₃-MWCNT/CPE za određivanje jona Pb(II) i Cd(II) u česmenjskoj vodi

Sb₂O₃-MWCNT/CPE je testirana za određivanje Cd(II)-jona u uzorku česmenjske vode obogaćenom dodatkom Cd(II)-jona (slika 54). Za analizu uzorka česmenjske vode, određivanja su vršena u pomoćnom elektrolitu HCl pH 2,0. U 10 cm³ rastvora pomoćnog elektrolita dodato je 500 mm³ uzorka česmenjske vode koji je prethodno obogaćen dodatkom Cd(II)-jona. Dodatkom uzorka došlo je do blagog povećanja inteziteta struje za signal Cd(II)-jona, (slika 54A, kriva 2). Krive 3 i 4 predstavljaju intezitet signala koji potiče od standardnih dodataka. Dobijena analitička prava je prikazana na slici 54B. Na osnovu dobijenog rezultata pronađena koncentracija Cd(II)-jona u voltometrijskoj ćeliji iznosi 10,15 $\mu\text{g dm}^{-3}$ što odgovara koncentraciji Cd(II) od 213,15 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Prinos metode iznosi 71% .



Slika 54. A) SW-ASV voltamogrami za određivanje Cd(II)-jona u uzorku česmenske vode koji je obogaćen Cd(II)-jonom primenom $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MWCNT/CPE}$ i dva uzastopna standardna dodatka Cd(II) ($11,40$, i $22,78 \mu\text{g dm}^{-3}$, krive 3 i 4). B) Odgovarajuća analitička prava za određivanje Cd(II)-jona.

Ostali parametri određivanja: $t_{\text{acc}} 120 \text{ s}$, $E_{\text{acc}} -1,20 \text{ V}$.

4.4. Voltametrijsko određivanje neonikotinoidnog insekticida imidakloprida u odabranim uzorcima primenom CPE modifikovane kompozitom na bazi antimon(III)-oksid-višezične ugljenične nanocevi (Sb_2O_3 -MWCNT)

Cilj ovog dela eksperimentalnog rada bio je razvijanje pouzdane radne elektrode i analitičke voltametrijske metode za određivanje neonikotinoidnog insekticida kao ciljnog analita. Performanse Sb_2O_3 -MWCNT/CPE elektrodne konfiguracije su proučavane u široj oblasti pH ispitujući na taj način mogućnost njene primene.

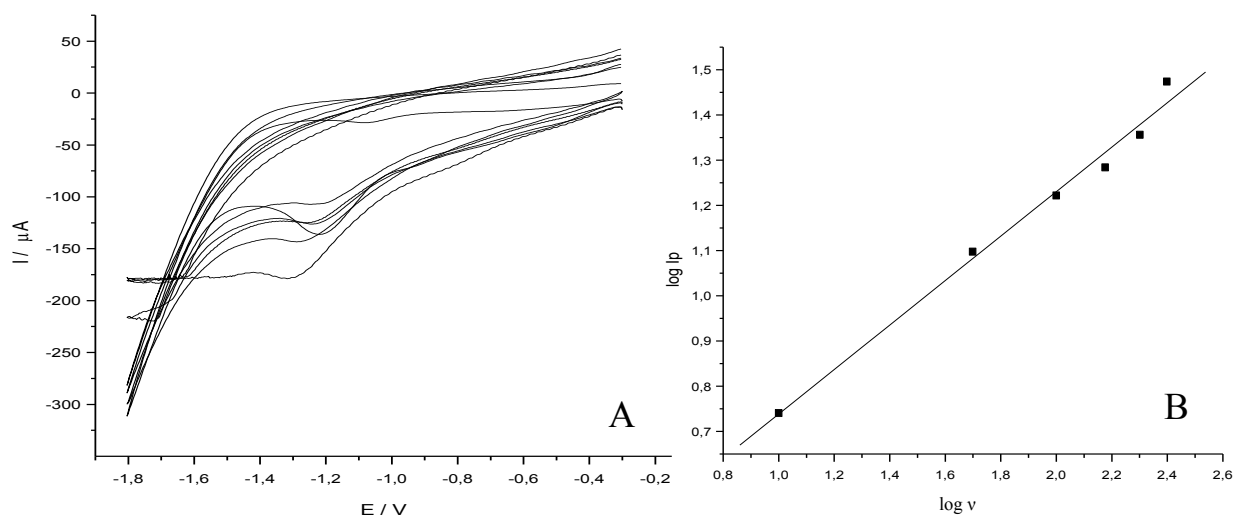
4.4.1. Elektrohemijska aktivacija Sb_2O_3 -MWCNT/CPE

Kao što je u eksperimentalnom delu ove doktorske disertacije naglašeno, aktivaciju površine elektrode od ugljenične paste moguće je vršiti jednostavnim mehaničkim poliranjem elektrodne površine primenom filter papira koji je nakvašen dejonizovanom vodom. U slučaju ovog tipa elektrode bilo je nemoguće izvršiti ovakav tip aktivacije nakon što je na površinu elektrode postavljen Sb_2O_3 -MWCNT nanokompozit. Iz tog razloga površina ove elektrode je aktivirana primenom ciklične voltametrije. Ciklična voltametrija je primenjena u rastvoru Britton-Robinson pufera čija je pH-vrednost iznosila 7,0. Primenjena brzina polarizacije iznosila je 100 mV s^{-1} , u oblasti potencijala od -0,4 do -0,8 V. Primenjeno je 10 ciklusa cikliranja elektrodne površine i uočeno da nakon četvrtog ciklusa cikliranja se ne javljaju značajne razlike između dobijenih voltamograma. Takođe je uočeno da ni nakon desetog ciklusa cikliranja ne dolazi do značajnijeg sniženja količine rezidualne struje i bitnije promene izgleda bazne linije.

4.4.2. Ispitivanje efekta brzine polarizacije na elektrohemijsko ponašanje Sb_2O_3 -MWCNT/CPE

Nakon elektrohemijske aktivacije elektrode, primenom ciklične voltametrije praćen je uticaj brzine polarizacije radne elektrode na intezitet i oblik voltametrijskog signala. Snimanja su izvršena u rastvoru Britton-Robinson pufera pH 7,0 i prisustvu $23,67 \mu\text{g cm}^{-3}$ imidakloprida pri čemu su brzine polarizacije radne elektrode iznosile 10, 50, 70, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1} .

Na osnovu cikličnih voltamograma prikazanih na slici 55A može se uočiti da se maksimum pika potencijala imidakloprida nalazi na oko -1,2 V i da sa porastom brzine polarizacije dolazi do rasta inteziteta struje signala ciljanog analita. Takođe, može se uočiti i odsustvo reverzibilnog signala imidakloprida. Na osnovu izmerenih vrednosti inteziteta struje konstruisana je kalibraciona prava koja predstavlja zavisnost $\log I_p$ od $\log v$ (brzine polarizacije) i predstavljena je na slici 55B.

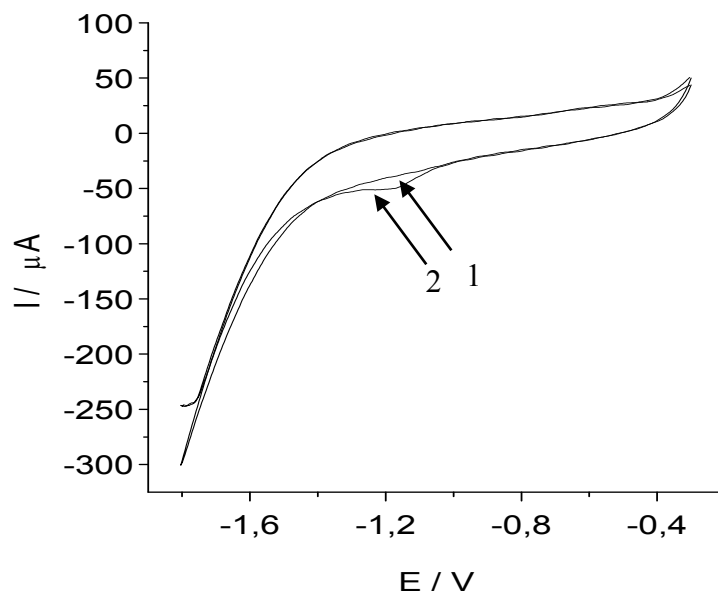


Slika 55. A) Izgled cikličnog voltamograma dobijenog primenom Sb_2O_3 -MWCNT/CPE u Britton-Robinsonovom puferu pH 7,0 u prisustvu $23,67 \mu g cm^{-3}$ imidakloprida. Primenjene brzine polarizacije 10, 50, 70, 100, 150, 200, 250 $mV s^{-1}$; B) Zavisnost $\log I_p$ od $\log v$ za primenjene brzine polarizacije.

Tabela 8. Analitički parametri dobijeni ispitivanjem uticaja brzine polarizacije na elektrohemijsko ponašanje Sb_2O_3 -MWCNT/CPE

Parametar	Elektroda
	Sb_2O_3 -MWCNT/CPE
Odsečak [$\mu A dm^3 \mu g^{-1}$]	0,24676
Nagib [$\mu A dm^3 \mu g^{-1}$]	0,49187
Faktor korelacije	0,99365
Standardna devijacija	0,03223
Broj merenja	6

Na osnovu dobijenih vrednosti nagiba iz zavisnosti $\log I_p$ - $\log v$ može se zaključiti da je sistem pod difuzionom kontrolom, a odsustvo reversnog ciklovoltametrijskog pika ukazuje na to da je sistem ireverzibilan.

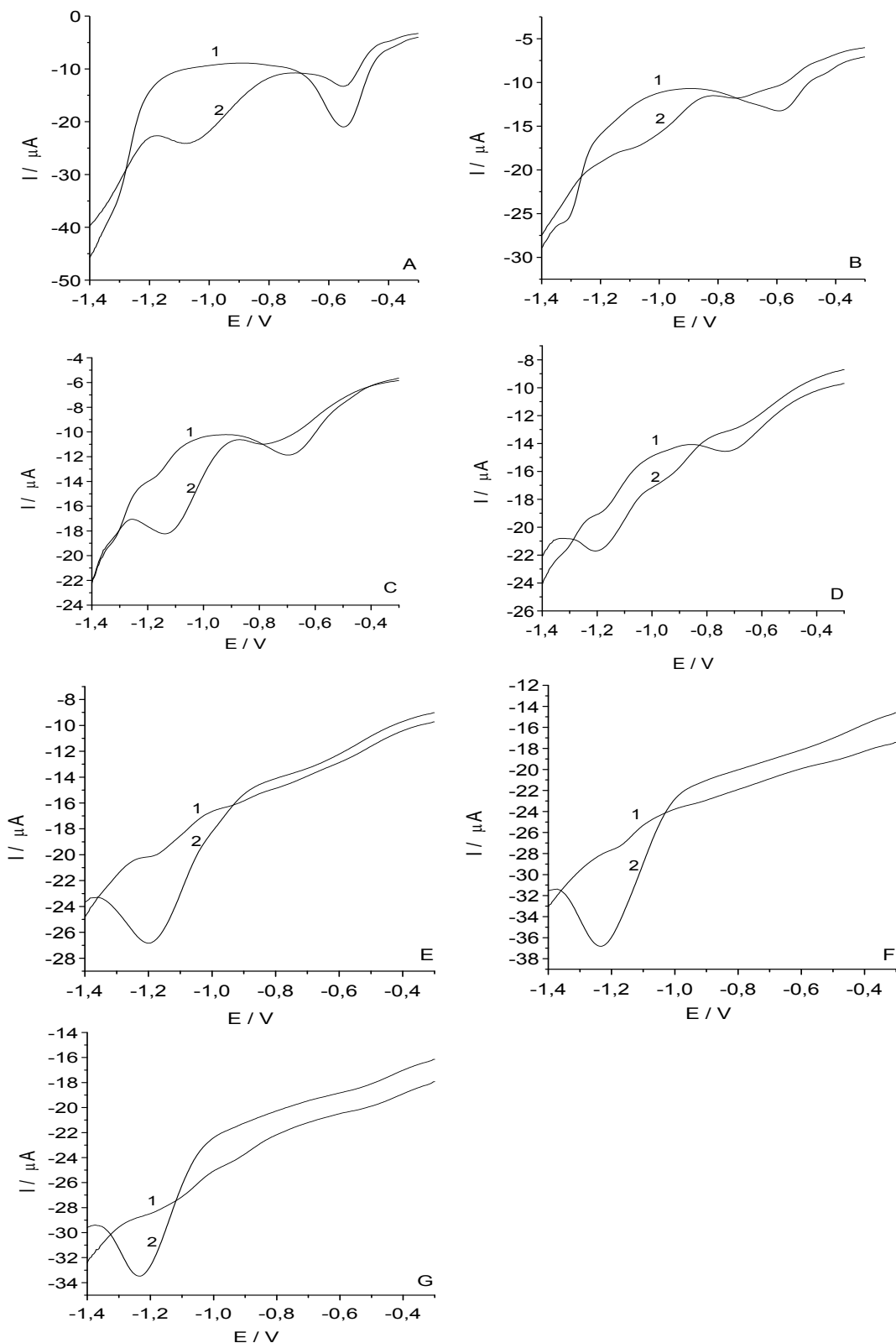


Slika 56. Ciklični voltamogrami dobijeni primenom $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MWCNT/CPE}$ snimljeni u 1) pomoćnom elektrolitu Britton-Robinsonovog pufera pH 7,0; 2) navedenom pomoćnom elektrolitu u koji je dodat imidakloprid (koncentracija imidakloprida $23,67 \mu\text{g cm}^{-3}$), $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

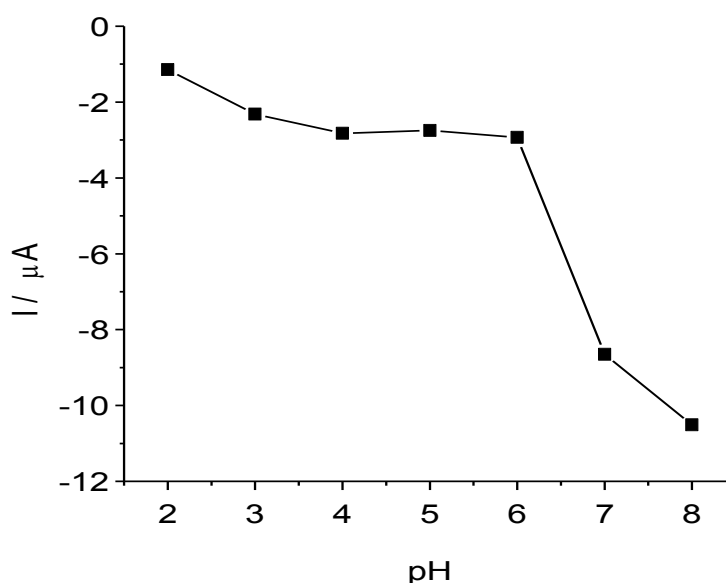
Na osnovu cikličnih voltamograma snimljenih primenom $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MWCNT/CPE}$ u pomoćnom elektrolitu i rastvoru u koji je dodat $23,67 \mu\text{g cm}^{-3}$ imidakloprida, jasno se uočava prisustvo katodnog pika imidakloprida na $-1,2 \text{ V}$ koji je optimalnog oblika i izraženog inteziteta, a u saglasnosti sa voltamogramima prikazanih na slici 56.

4.4.3. Ispitivanje uticaja pH-vrednosti pomoćnog elektrolita na elektrohemijsko određivanje imidakloprida primenom $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MWCNT/CPE}$

Ispitivan je uticaj pH-vrednosti pomoćnog elektrolita (Britton-Robinsonovog pufera) na voltametrijsko ponašanje imidakloprida. Interval pH-vrednosti pomoćnog elektrolita bio je od 2,0 do 8,0 a koncentracija imidakloprida iznosila je $21,67 \mu\text{g cm}^{-3}$. Na osnovu voltamograma koji su priloženi na slici 53A-53G može se zaključiti da se sa porastom vrednosti pH pomoćnog elektrolita potencijal pika pomera ka negativnijim vrednostima. Analitički signal imidakloprida je najintezivniji i najizraženiji pri pH-vrednostima 7,0 i 8,0, dok pri nižim pH-vrednostima njegov oblik i intezitet nisu odgovarajući za dalja analitička proučavanja. Da bi se dodatno poboljšala osetljivost, korišćena je SWV koja pokazuje pogodniji voltametrijski odgovor u poređenju sa DPV.



Slika 57. Ispitivanje uticaja pH-vrednosti Britton-Robinsonovog pufera na analitički signal imidakloprida. Na svakoj slici prikazan je bazni SW voltamogram (kriva 1) i SW votamogram u prisustvu $21,66 \mu\text{g cm}^{-3}$ imidakloprida (kriva 2). A) pH 2,0, B) pH 3,0, C) pH 4,0, D) pH 5,0, E) pH 6,0, F) pH 7,0 i G) pH 8,0.



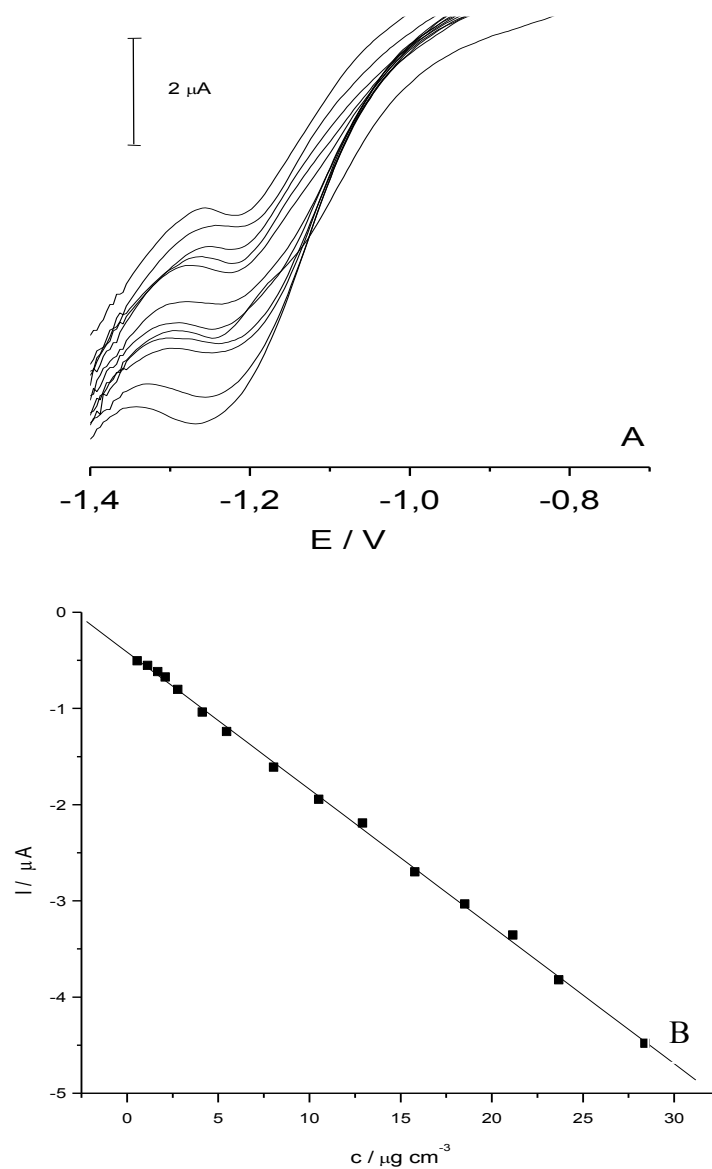
Slika 58. Zavisnost inteziteta struje analitičkog signala imidakloprida dobijenih primenom Sb_2O_3 -MWCNT/CPE od pH-vrednosti Britton-Robinsonovog pufera.

Na slici 58. prikazana je zavisnost inteziteta struje analitičkog signala imidakloprida u zavisnosti od pH-vrednosti pomoćnog elektrolita, Britton-Robinsonovog pufera. Uzimajući u obzir uticaj pH na analitički signal, kao optimalna pH-vrednost za dalju karakterizaciju imidakloprida odabrana je pH 7,0.

4.4.4. Razvoj analitičke metode voltametrijskog određivanja neonikotinoidnog insekticida imidakloprida u model rastvorima

Koristeći optimalne uslove, elektroanalitičke performanse Sb_2O_3 -MWCNT/CPE su praćene u odnosu na linearno povećanje koncentracije imidakloprida. Merenja su vršena u Britton-Robinsonovom puferu pH 7,0 u primenjenom opsegu potencijala od -0,3 do -1,4V (slika 59A). Kvantitativno određivanje imidakloprida se zasniva na linearnoj zavisnosti visine redukcionog pika od koncentracije. Koncentracioni opseg ispitivanog analita iznosio je od $1,41 \mu\text{g cm}^{-3}$ do $32,77 \mu\text{g cm}^{-3}$ pri čemu je dobijen odličan linearni odgovor (slika 59B).

U tabeli 9. predstavljeni su odgovarajući analitički parametri za SW određivanje imidakloprida primenom Sb_2O_3 -MWCNT/CPE. Na osnovu podataka navedenih u tabeli, vidi se da vrednost GD iznosi $0,12 \mu\text{g cm}^{-3}$, a GO $0,35 \mu\text{g cm}^{-3}$.



Slika 59. A) SW signali imidakloprida pri različitim koncentracijama dobijeni pomoću Sb_2O_3 -MWCNT/CPE, B) odgovarajuće kalibraciona prava. Uslovi merenja: $\nu = 25$ Hz, amplituda pulsa 25 mV, pH = 7,0, $n = 13$.

Tabela 9. Analitički parametri za SW određivanje imidakloprida primenom Sb₂O₃-MWCNT/CPE

Parametri	Elektroda
	Sb ₂ O ₃ -MWCNT/CPE
Koncentracioni interval [$\mu\text{g cm}^{-3}$]	1,41 -32,77
Odsečak [μA]	-0,41245
Nagib [$\mu\text{A cm}^3 \mu\text{g}^{-1}$]	-0,14268
Faktor korelacije	-0,99952
Standardna devijacija	0,04185
Broj merenja	15
GD [$\mu\text{g cm}^{-3}$]	0,12
GO [$\mu\text{g cm}^{-3}$]	0,35

Na osnovu dosadašnjih rezultata zasnovanih na ispitivanjima u model sistemima može se zaključiti da ovakav tip elektroda ima potencijal za aplikaciju prilikom određivanja imidakloprida u složenim matriksima.

5. Zaključak

Veliki broj teških metala predstavlja veoma važne sirovine za brojne industrijske grane, ali neki od njih su bitni za normalan rast i razvoj živih bića. Poslednjih 20 godina se sve više govori o štetnim dejstvima pojedinih predstavnika ovog tipa metala na životnu sredinu i zdravlje ljudi. Kao najistaknutije zagađujuće materije su se izdvojili olovo i kadmijum, zbog kojih je neophodno vršiti kontinuirani monitoring životne sredine. Za razliku od njih cink predstavlja bioesencijalni element, koji zbog izuzetne važnosti za metaboličke procese treba biti redovno kontrolisan kako u namirnicama tako i u farmaceutskim formulacijama ili aditivima ishrani.

Pesticidi predstavljaju sredstva koja omogućavaju zaštitu ekonomski važnih biljnih vrsta. Kao posebna grupa istakli su se neonikotinoidni insekticidi koji su pokazali izuzetnu efikasnost kada je u pitanju suzbijanje štetnih insekata ali ih karakteriše i izuzetno negativan uticaj na medonosne pčele. Zbog toga je njihova primena u velikom broju zemalja Evropske Unije zabranjena ili ograničena, a kao istaknut insekticid iz ove grupe naveden je imidaklopid. Iz tog razloga jako je bitno kontrolisati njegovu prisutnost u životnoj sredini.

Zbog navedenih značaja određivanja ovih ciljnih analita, ova doktorska disertacija se bavila razvijanjem novih, osetljivih, selektivnih i ekonomski isplativih voltametrijskih radnih elektroda za kontinuirano praćenje ovih analita. Ispitivana je mogućnost primene ovih radnih elektroda u optimizovanim voltametrijskim metodama kako u model rastvorima tako i u pojedinim realnim uzorcima.

Voltametrijsko određivanje tragova jona Pb(II) i Cd(II) u pornoj vodi sedimenta pomoću elektrode od staklastog ugljenika modifikovane kompozitom na bazi bizmut-oksihloridnih čestica i višezidnih ugljeničnih nanocevi (BiOCl-MWCNT)

Pripremljena su i okarakterisana dva površinska modifikatora supstrat elektrode na bazi staklastog ugljenika Bi-MWCNT i BiOCl-MWCNT i testirana je njihova primena za određivanje jona Pb(II) i Cd(II). Pri optimizovanim uslovima i radnom potencijalu od -1,2 V koji je izmeren u odnosu na ZKE izvršena su voltametrijska određivanja jona Pb(II) i Cd(II). Sva merenja su izvršena u rastvoru acetatnog pufera čija je pH-vrednost iznosila 4,0 pri čemu je metoda omogućila određivanje ova dva jona u opsegu koncentracija od 5 do 50 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Upoređivanjem elektroanalitičkih performansi BiOCl-MWCNT/GCE, Bi-MWCNT/GCE i klasične BiF elektrode, utvrđeno je da BiOCl-MWCNT/GCE pokazuje najintezivnije reoksidovane analitičke signale. Najverovatniji uzrok ovakvog poboljšanja analitičkog signala

je povećanje elektrodne površine kao i *in situ* formiranje čestica Bi iz BiOCl. Primenom ovog tipa elektrode dobijene su vrednosti granice detekcije za ova dva navedena jona $0,57 \mu\text{g dm}^{-3}$ i $1,2 \mu\text{g dm}^{-3}$, redom. Novodizajnirana radna elektroda se pokazala pouzdanom za detekciju i određivanje ova dva ciljna jona u realnom uzorku porne vode sedimenta, a rezultati dobijeni odgovarajućom voltametrijskom tehnikom su u dobroj saglasnosti sa rezultatima koji su dobijeni primenom komparativne GFAAS metode.

Voltametrijsko određivanje tragova Zn(II)-jona u odabranim uzorcima dodataka ishrani pomoću elektrode od staklastog ugljenika modifikovane kompozitom na bazi bizmut-oksihloridnih čestica i višezidnih ugljeničnih nanocevi

Bizmut oksihlorid-višezidne ugljenične nanocevi kompozitni materijal je primenjen za površinsko modifikovanje elektrode od staklastog ugljenika za brzo i jednostavno voltametrijsko određivanje tragova Zn(II)-jona primenom SW-ASV metode. BiOCl-MWCNT/GCE je pokazala linearan analitički odgovor u osegu koncentracija Zn(II)-jona od $2,50$ do $80,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ sa dobijenom vrednošću GD od $0,75 \mu\text{g dm}^{-3}$ pri akumulacionom vremenu od 120 s i potencijalu elektrodepozicije $-1,40$ V u odnosu na ZKE. Merenja su vršena u acetatnom puferu pH 4,5. Dobijena vrednost RSD iznosila je 4,8%. Upoređene su performanse novodizajnirane BiOCl-MWCNT/GCE elektrode kao i tradicionalne elektrode na bazi bizmut-filma (BiF/GCE), MWCNT/GCE, BiF-MWCNT/GCE i nemodifikovane GC elektrode. Primenjena elektroda pokazuje veoma dobre elektroanalitičke osobine prilikom određivanja ovog ciljnog jona, ali isto tako pokazuje veoma dobre elektroanalitičke performanse kada se vrši multielementalna analiza jona Pb(II), Cd(II), Zn(II).

Na osnovu dobijenih rezultata pokazalo se da je BiOCl-MWCNT/GCE konfiguracija pouzdana za detekciju i kvantifikaciju ciljnog analita u realnim uzorcima kao što su dijetetski suplement i pekarski kvasac. Dobijeni rezultati su uporedivi sa deklarisanom vrednošću u slučaju dijetetskog suplementa a u slučaju pekarskog kvasca sa rezultatima dobijenih komparativnom FAAS .

Voltametrijsko određivanje tragova jona Pb(II) i Cd(II) u česmenkoj vodi primenom elektroda od ugljenične paste modifikovane kompozitom na bazi antimon(III)-oksid-višezidne ugljenične nanocevi (Sb₂O₃-MWCNT)

Nanokompozit izgrađen od višezidnih ugljeničnih nanocevi i čestica antimon(III)-oksida je sintetisan hidrotermalnom procedurom i upotrebljen za površinsku modifikaciju elektrode od ugljenične paste. Kompozit je okarakterisan primenom TEM, EDS, XRD mernih tehnika. Sb₂O₃-MWCNT/CPE je okarakterisana primenom CV a merenja su vršena u rastvoru

0,01 mol dm⁻³ hlorovodonične kiseline (pH 2,0). Primenom SW-ASV metode ova radna elektroda je upotrebljena za određivanje jona Pb(II), Cd(II) u koncentracionom opsegu 2,0-40 µg dm⁻³ za Pb(II)-jon i 2,0-40,0 µg dm⁻³ za Cd(II)-jon prilikom čega su dobijene dobre linearne zavisnosti za oba ciljna jona. Optimalna procedura uključuje primenu Sb₂O₃-MWCNT/CPE u 0,01 mol dm⁻³ hlorovodoničnoj kiselini uz vreme elektrodepozicije jona iz rastvora od 120 s pri potencijalu od -1,2 V, pri čemu su dobijene vrednosti za GD 1,1 µg dm⁻³ za Cd(II)-jon i 1,6 µg dm⁻³ za Pb(II)-jon. Optimizovana metoda zasnovana na ovom tipu voltametrijskog senzora je uspešno primenjena za određivanje Cd(II)-jona u spajkovanom uzorku česmenske vode.

Voltametrijsko određivanje neonikotinoide insekticida imidakloprida u odabranim uzorcima primenom CPE modifikovane kompozitom na bazi antimon(III)-oksid-višezične ugljenične nanocevi (Sb₂O₃-MWCNT)

Elektroda od ugljenične paste površinski je modifikovana primenom Sb₂O₃-MWCNT nanokompozitnog materijala i primenjena za direktno voltametrijsko određivanje imidakloprida u model rastvorima. U cilju postizanja što boljih analitičkih performansi optimizovani su eksperimentalni uslovi merenja kao što su pH-vrednost rastvora pomoćnog elektrolita, kondicioniranje površine voltametrijskog senzora. Kao optimalna pH-vrednost pomoćnog elektrolita (Britton-Robinsonovog pufera) odabrana je pH 7,0, a ponavljanje ciklusa cikliranja najmanje 4 puta je pokazalo povoljan uticaj na stabilnost voltametrijskih signala. Optimizovana metoda primenjena je za SW direktno katodno određivanje imidakloprida u koncentracionom intervalu od 1,41 do 32,77 µg cm⁻³ uz dobijeni korelacioni faktor od 0,9995.

Radne voltametrijske elektrode dizajnirane u okviru ove doktorske disertacije odlikuju dobra osetljivost, selektivnost, reproduktivnost i jednostavnost njihove upotrebe. Merenjima u model i realnim rastvorima dokazana je mogućnost njihove primene u komplikovanim matriksima, pri različitim pH vrednostima pri čemu su dobijeni rezultati koji su u saglasnosti sa rezultatima primenjenih komparativnih metoda.

Dalja istraživanja biće usmerena na poboljšanje performansi ovog tipa voltametrijskih radnih elektroda, proširenju područja njihove primene naročito u pogledu kvantifikacije organskih polutanata kao što je npr. imidaklopid u realnim matriksima.

6. Summary

Various heavy metals represent very important raw materials for many industrial branches, but some of them are also important for the normal growth and development of living beings. In the last 20 years, the detrimental effects of certain representatives of this type of metal on the environment and humans have been increasingly discussed. The most prominent pollutants which have been highlighted are lead and cadmium, and because of that they require continuous monitoring in the environment. In contrast, zinc represents a bio-essential element, which, due to the extreme importance for metabolic processes, should be regularly controlled in food and in pharmaceutical formulations.

Pesticides represent means that enable the protection of economically important plant species. Neonikotinoid insecticides have been highlighted as a special group, which has shown remarkable efficiency in controlling harmful insects, but they also have extremely negative effects on honey bees. Therefore, their use in many countries of the European Union is prohibited or limited, and as a prominent insecticide from this group, imidacloprid was indicated. For this reason it is very important to control its presence in the environment.

Due to the stated importance of determining these target analytes, the aim of this doctoral dissertation was the development of new, sensitive, selective and economically viable voltametric sensors for continuous monitoring of these analytes in laboratory and field conditions. The use of these sensors was investigated using optimized voltametric methods, both in model solutions, and in certain real systems.

Voltammetric determination trace level of Pb(II) and Cd(II) ions in sediment pore water by glassy carbon electrode modified with a bismuth-oxychloride particle-multiwalled carbon nanotube composite

Two type of surface modifiers glassy carbon supstrate electrode Bi-MWCNT and BiOCl-MWCNT were prepared, characterized and also their application for determination of Pb(II) and Cd(II) ions was tested. Voltametric determination of Pb(II) and Cd(II) ions was performed under optimized conditions and a working potential of -1.2 V measured against the saturated calomel electrode. All measurements were carried out in acetate buffer solution pH 4.0. Concentration range of target analites were of 5 to 50 $\mu\text{g dm}^{-3}$. By comparing the electroanalytic performance of BiOCl-MWCNT/GCE, Bi-MWCNT/GCE and the classical BiF electrode, it was found that BiOCl-MWCNT/GCE shows the most intense signals. The cause of this enhacment of the analytical signal is probably the increase in the electrode

surface as well as the *in situ* formation of Bi particles from BiOCl. Using this type of electrode, the detection limits for these two ions were obtained $0.57 \mu\text{g dm}^{-3}$ and $1.2 \mu\text{g dm}^{-3}$, respectively. The newly designed sensor proved reliable for detection and determination of these two target ions in the real sediment pore water sample and the results obtained by the appropriate voltametric technique are in good agreement with the results obtained by applying the comparative GFAAS method.

Voltammetric determination of trace level Zn(II) ions in selected nutrition related samples by glassy carbon electrode modified with bismuth-oxychloride particles-multiwalled carbon composite

Bismuth oxychloride-multiwalled carbon nanotubes composite material was applied for surface modification of the glass-carbon electrode for quick and simple voltametric determination of Zn(II) ions using the SW-ASV method. BiOCl-MWCNT/GCE showed a linear analytical response in a concentration from 2.50 to $80.0 \mu\text{g dm}^{-3}$ with a value of detection limit of $0.75 \mu\text{g dm}^{-3}$ at a time of 120 s and an electrodeposition potential of -1.40 V vs. saturated calomel electrode (SCE). Measurements were carried out in acetate buffer pH 4.5. The obtained value of the RSD was 4.8%. The performance of the newly designed BiOCl-MWCNT/GCE electrode and traditional bismuth-based electrode (BiF/GCE), MWCNT/GCE, BiF-MWCNT/GCE and unmodified GC electrodes were compared. The applied electrode shows very good electroanalytic properties when determining this target ion, but it also shows very good electroanalytic performance when multielemental analytical method of Pb(II), Cd(II), Zn(II) ions was carried out.

Based on the results obtained, it has been shown that BiOCl-MWCNT/GCE configuration is reliable for quantification and the detection of target analytes in realistic samples such as dietary supplement and brewer's yeast. The results obtained are comparable with the declared value in the case of dietary supplement and in the case of bakery yeast with the results obtained by the comparative FAAS.

Voltammetric determination of traces of Pb(II) and Cd(II) ions in tap water by carbon paste electrode modified with antimony(III)-oxyde-multiwalled carbon nanotubes composite (Sb₂O₃-MWCNT)

A nanocomposite material prepared from multiwalled carbon nanotubes and antimony(III)-oxyde particles was synthesized by a hydrothermal procedure and used for surface modification of the carbon paste electrode. The composite is characterized by TEM, EDS, XRD measurement. Sb₂O₃-MCWNT/CPE was characterized by cyclic voltammetry and measurements were carried out in a solution of 0.01 mol dm^{-3} hydrochloric acid (pH 2.0).

Using the SW-ASV method, this working electrode was used to determine Pb(II), Cd(II) ions in the concentration range of 2.0 to 40 $\mu\text{g dm}^{-3}$ for Pb(II) and 2.0-40.0 $\mu\text{g dm}^{-3}$ for Cd(II) ions in which good linear dependences for both target ions were obtained. The most optimal procedure involving application of Sb_2O_3 -MWNT/CPE in 0.01 mol dm^{-3} hydrochloric acid, with time of electrodeposition target ions from a solution during 120 s at a electrodeposition potential of -1.2 V. Obtained values for LOD 1.1 $\mu\text{g dm}^{-3}$ for Cd(II) and 1.6 $\mu\text{g dm}^{-3}$ Pb(II) ions. An optimized method based on this type of voltametric sensor has been successfully applied to determine the Cd(II) ion in a spiked tap water sample.

Voltammetric determination of neonicotinoid insecticide in selected samples using CPE modified with antimony(III)-oxyde-multiwalled carbon nanotubes (Sb_2O_3 -MWCNT) composite

The carbon paste electrode was surface modified using Sb_2O_3 -MWCNT nanocomposite material and tested for direct voltametric determination of imidacloprid in model solutions. In order to achieve the best analytical performance, experimental conditions of measurement such as the pH value of the supporting electrolyte, conditioning of the voltametric working electrode surface have been optimized. As an optimum pH value of the supporting electrolyte (Britton-Robinson buffer), the pH 7.0 was selected, and the repeating cycles of the cycling process at least 4 times favorably influenced the stability of the voltametric signals. The optimized method was applied for the SW direct cathodic determination of imidacloprid in the concentration range from 1.41 to 32.77 $\mu\text{g cm}^{-3}$ with obtained correlation factor of 0.9995.

Voltametric working electrode designed during the development of this PhD thesis possess good sensitivity, selectivity, reproducibility and ease of use. Measurements in the model and real solutions have demonstrated the possibility of their application in complicated matrices, at different pH values, whereby obtained results are in accordance with the results of the applied comparative methods.

Further research will be focused on enhancement of the performances of this type of voltametric working electrodes, expanding the area of their application, especially in terms of the quantification of organic pollutants such as imidacloprid in real matrices.

7. Literatura

1. S. K. Agarwal, *Heavy Metal Pollution*, A. P. H. Publishing Corporation, New Delhi, 2009, str.1
2. J. H. Duffus, "Heavy metals"-a meaningless term?, *Pure and Applied Chemistry*, 74 (2002) 794
3. S. Khan, Q. Cao, Y. M. Zheng, Y. Z. Huang, and Y. G. Zhu, Health risks of heavy metals in contaminated soils and foodcrops irrigated with wastewater in Beijing, China, *Environmental Pollution*, 152 (2008) 686
4. M. K. Zhang, Z. Y. Liu, and H. Wang, Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41 (2010) 820
5. C. R. Evanko, D. A. Dzombak, *Remediation of metals-contaminated soils and groundwater*, Technology Evaluation Report , TE-97-01, GWRTAC-E Series, Pittsburgh, Pa, 1997, str. 2
6. P. Maslin, R. M. Maier, Rhannolipid-enhanced mineralization of phenanthrene in organic-metal co-contaminated soils, *Bioremediation Journal*, 4 (2000) 295
7. M. J. McLaughlin, B. A. Zarcinas, D. P. Stevens, N. Cook, Soil testing for heavy metals, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31 (2000) 1661
8. M. J. McLaughlin, R. E. Hamon, R. G. McLaren, T. W. Speir, S. L. Rogers, Review: A bioavailability-based rationale for controlling metal and metalloid contamination of agricultural land in Australia and New Zealand, *Australian Journal of Soil Research*, 38 (2000) 1037
9. W. Ling, Q. Shen, Y. Gao, X. Gu, Z. Yang, Use of bentonite to control the release of copper from contaminated soils, *Australian Journal of Soil Research*, 45 (2007) 618
10. A. Kushwaha, N. Hans, S. Kumar, R. Rani, A critical review on speciation, mobilization and toxicity of lead in soil-microbe-plant system and bioremediation strategies, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147 (2018) 1035
11. <https://www.epa.gov/lead/learn-about-lead> (28.12.2018.)
12. J. Shiowatana, R. G. McLaren, N. Chanmekha, A. Sampha, Fractionation of arsenic in soil by a continuous-flow sequential extraction method, *Journal of Environmental Quality*, 30 (2001) 1940

13. R. A. Wuana, F. E. Okieimen, Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation, *ISRN Ecology*, 2011 (2011) 1
14. M. Cecchi, C. Dumat, A. Alric, B. Felix-Faure, P. Pradere, M. Guiresse, Multimetal contamination of a calcic cambisol by fallout from a lead-recycling plant, *Geoderma* 144 (2008) 1
15. A. Kushwaha, N. Hans, S. Kumar, R. Rani, A critical review on speciation, mobilization and toxicity of lead in soil-microbe-plant system and bioremediation strategies, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147 (2018) 1035
16. WHO, *Childhood Lead Poisoning*, World Health Organization, Geneva, 2010, str. 18
17. IARC, International Agency for Research on Cancer. Classified by the IARC Monographs IARC, 2016
18. T. Sanders, Y. Liu, V. Buchner, P. B. Tchounwou, Neurotoxic effects and biomarkers of lead exposure: a Review, *Reviews on environmental health* , 24 (2009) 15
19. EFSA, Scientific Opinion on lead in food. European Food Safety Authority. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). *EFSA Journal*, 8 (4), (2010) 1570
20. JECFA, Safety Evaluation of Certain Contaminants in Food. Seventy-third meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). WHO Technical Report Series, No. 960, 2011
21. ATSDR, Toxicological profile for arsenic. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, 2007
22. L. S. Lindahl, L. Bird, M. E. Legare, G. Mikeska, G. R. Bratton, E. Tiffany-Castiglioni. Differential ability of astroglia and neuronal cells to accumulate lead: dependence on cell type and on degree of differentiation, *Toxicological Sciences*, 50 (1999) 236
23. L. Schnaas, S. Rothenberg, M. Flores, S. Martinez, C. Hernandez, E. Osório, S. R. Velasco, E. Perroni, Reduced intellectual development in children with prenatal lead exposure, *Environmental Health Perspectives*, 114 (2006) 91
24. K. Nemsadze, T. Sanikidze, L. Ratiani, L. Gabunia, T. Sharashenidze. Mechanisms of lead-induced poisoning, *Georgian Medical News*, 172 (2009) 92

25. A. Khan, S. Khan, M. A. Khan, Z. Qamar, M. Waqas, The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review, *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (2015) 13772
26. M. P. Benavides, S. M. Gallego, M. L. Tomaro, Cadmium toxicity in plants, *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17 (2005) 21
27. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, second ed. Butterworth Heinemann, Oxford, UK, 1997, str. 1201
28. S. Khan, S. Rehman, A. Z. Khan, M. A. Khan, M. T. Shah, Soil and vegetables enrichment with heavy metals from geological sources in Gilgit, northern Pakistan. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73 (2010) 1820
29. X. Y. Bi, X. B. Feng, Y. G. Yang, G. L. Qiu, G. H. Li, F. L. Li, T. Z. Liu, Z. Y. Fu, Z. S. Jin, Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, *Environmental International*, 32 (2006) 883
30. F. Tamaddon, W. Hogland, Review of cadmium in plastic waste in Sweden. *Waste Management & Research*, 11 (1993) 287
31. T. J. Brown, N. E. Idoine, E. R. Raycraft, R. A. Shaw, E. A. Deady, S. F. Hobbs, T. Bide, *World Mineral Production 2012-16*, British Geological Survey, Nottingham, 2017, str.15.
32. S. Clemens, Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie*, 88 (2006) 1707
33. U. Roth, E.von Roepenack-Lahaye, S. Clemens, 2006. Proteome changes in Arabidopsisthaliana roots upon exposure to Cd²⁺, *Journal of Experimental Botany*, 57 (2006) 4003
34. N. Verbruggen, C. Hermans, H. Schat, Mechanisms to cope with arsenic or cadmium excess in plants., *Current Opinion in Plant Biology*, 12 (2009) 364
35. P. J. White, P. H. Brown, Plant nutrition for sustainable development and global health, *Annals of Botany*, 105 (2010) 1073
36. A. Aitio, A. Tritscher, Effects on health of cadmium-WHO approaches and conclusions. *Biometals*, 17 (2004) 491
37. WHO, Geneva, World Health Organization. Cd. *Environmental Health Criteria*, 134 (1992) 1

38. G. F. Nordberg, M. Nordberg, Biological monitoring of cadmium. In: Clarkson, T.W., Friberg, L., Nordberg, G.F., Sager, P. R. (Eds.), *Biological Monitoring of Toxic Metals*. Plenum Press, New York, 2001, str. 151
39. S. Satarug, J. R. Baker, P. E. Reilly, M. R. Moore, D. J. Williams, Cadmium levels in the lung, liver, kidney cortex, and urine samples from Australians without occupational exposure to metals, *Archives of Environment Health*, 57 (2002) 69
40. C. D. Klaassen, J. Liu, S. Choudhuri, Metallothionein: an intracellular protein to protect against cadmium toxicity. *Annu. Rev., Toxicology and Applied Pharmacology*, 39 (1999) 267
41. L. Järup, L. Hellström, T. Alfvén, M. D. Carlsson, A. Grubb, B. Persson, C. Pettersson, G. Spång, A. Schütz, C. G. Elinder, Low level exposure to cadmium and early kidney damage: the OSCAR study, *Occupational and Environmental Medicine*, 57 (2000) 668
42. M. Nishijo, H. Nakagawa, Y. Morikawa, M. Tabata, M. Senma, K. Miura, H. Takahara, S. Kawano, M. Nishi, K. Mizukoshi, Mortality of inhabitants in an area polluted by cadmium: 15 year follow up, *Occupational and Environmental Medicine*, 52 (1995) 181
43. S. Ramakrishnan, K. N. Sulochana, T. Selvaraj, A. A. Rahim, M. Lakshmi, K. Arunagiri. Smoking of beedies and cataract: cadmium and vitamin C in the lens and blood, *British Journal of Ophthalmology*, 79 (1995) 202
44. L. Järup, A. Åkesson, Current status of cadmium as an environmental health problem, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 238 (2009) 201
45. A. Lebourg, T. Sterckmen, H. Ciesielski, N. Proix, Trace metal speciation in three unbuffered salt solutions used to assess their bioavailability in soil, *The Journal of Environmental Quality*, 27 (1998) 584
46. B. J. Alloway, *Zinc in Soils and Crop Nutrition*, second ed., IZA and IFA, Brussels Belgium, Paris France, 2008, str. 24
47. I. Cakmak, Enrichment of cereal grains with zinc: agronomic or genetic biofortification?, *Plant Soil*, 302 (2008) 1
48. I. Cakmak, M. Kalayci, H. Ekiz, H.J. Braun, Y. Kiliç, A. Yilmaz, Zinc deficiency as a practical problem in plant and human nutrition in Turkey: a NATO-science for stability project, *Field Crop Research*, 60 (1999) 175

49. B. J. Alloway, Soil factors associated with zinc deficiency in crops and humans, *Environmental Geochemistry and Health*, 31 (2009) 537
50. K. G. Malle, Zink in der Umwelt, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica.*, 20 (1992) 196
51. S. A. Barber, *Soil Nutrient Bioavailability: A Mechanistic Approach*, second ed., John Wiley & Sons, Inc, New York, 1995, str. 353
52. L. Kiekens, Zinc, in: B.J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, second ed., Blackie Academic and Professional, London, 1995, str. 284
53. U. S. Environmental Protection Agency (EPA), Ambient Water Quality Criteria for Silver, EPA-440/5-80-071, Office of Water Regulations and Standards. Criteria and Standard Division, Washington DC, 1980
54. U. S. Environmental Protection Agency (EPA), Exposure and Risk Assessment for Zinc, EPA 440/4-81-016, Office of Water Regulations and Standards. (WH-553), Washington, DC, 1980
55. FAO/WHO, Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants, Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Cambridge University Press, Cambridge, 1982 (WHO Food Additives Series, No. 17)
56. P. F. Pratt, *Quality Criteria for Trace Elements in Irrigation Waters*, University of California, Division of Agricultural Sciences, California Agricultural Experiment Station, 1972, str. 46
57. H. Marschner, *Mineral Nutrition of Higher Plants*, second ed., Academic Press, London, 1995, str. 347
58. M. C. Begum, M. Islam, M. R. Sarkar, M. A. S. Azad, A. N. Huda, A. H. Kabir, Auxin signaling is closely associated with Zn efficiency in rice (*Oryza sativa* L.), *Journal of Plant Interactions*, 11 (2016) 124
59. H. B. Chang, C. W. Lin, H. J. Huang, Zinc-induced cell death in rice (*Oryza sativa* L.) roots, *Plant Growth Regulation*, 46 (2005) 261
60. R. F. Brennan, J. D. Armour, D. J. Reuter, Diagnosis of zinc deficiency, in: A.D. Robson (Ed.), *Zinc in Soils and Plants*, vol. 206, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Netherlands, 1993, str. 167
61. R. F. Brennan, M. D. A. Bolland, Relative effectiveness of soil-applied zinc for four crop species, *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 42 (2002) 985

62. C. G. Elinder, Zinc, in: L. Friberg, G. F. Nordberg, V. B. Vouk (Eds.), *Handbook on the Toxicology of Metals*, second ed., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1986, str. 664
63. K. R. Wessells, K. H. Brown, Estimating the global prevalence of zinc deficiency: results based on zinc availability in national food supplies and the prevalence of stunting, *PloS One*, 7 (2012) e50568
64. N. F. Krebs, L. V. Miller, K. Michael Hambidge, Zinc deficiency in infants and children: A review of its complex and synergistic interactions, *Paediatrics and International Child Health*, 34 (2014) 279
65. E. Frossard, M. Bucher, F. Machler, A. Mozafar, R. Hurrell, Potential for increasing the content and bioavailability of Fe, Zn and Ca in plants for human nutrition, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80 (2000) 861
66. S. Cunningham-Rundles, D. F. McNeeley, A. Moon, Mechanisms of nutrient modulation of the immune response, *The Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 115 (2005) 1119
67. H. Suzuki, A. Asakawa, J. B. Li, M. Tsai, H. Amitani, K. Ohinata, M. Komai, A. Inui, Zinc as an appetite stimulator- the possible role of the zinc in the progression of diseases such as cachexia and sarcopenia, *Recent Patents on Food Nutrition & Agriculture*, 3 (2011) 226
68. R. S. Gibson, Zinc: the missing link in combating micronutrient malnutrition in developing countries, *Proceedings of the Nutrition Society*, 65 (2006) 51
69. ATDSR (United States Agency for Toxic Substances and Disease Registry), Toxicological Profile for Zinc, U.S. Department of Health and Human Services, 2007, str. 352
70. J. H. Freeland-Graves, N. Sanjeevi, J. J. Lee, Global perspectives on trace element requirements, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 31 (2015) 135
71. Q. Zaman, Z. Aslam, M. Yaseen, M. Z. Ihsan, A. Khaliq, S. Fahad, S. Bashir, P. M. A. Ramzani, M. Naeem, Zinc biofortification in rice: leveraging agriculture to moderate hidden hunger in developing countries, *Archives of Agronomy and Soil Science*, 64 (2018) 147
72. C. Wang, W. Li, M. Guo, J. Ji, Ecological risk assessment on heavy metals in soils: use of soil diffuse reflectance mid-infrared Fourier transform spectroscopy, *Scientific Reports*, 7 (2017) 40709
73. M. Li, H. Gou, I. Al-Ogaidi, N. Wu, Nanostructured sensors for detection of heavy metals: a review, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1 (2013) 713

74. M. R. Guascito, C. Malitesta, E. Mazzotta, A. Turco, Inhibitive determination of metal ions by an amperometric glucose oxidase biosensor: study of the effect of hydrogen peroxide decomposition, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131 (2008) 394
75. Q. Wang, Z. Xie, F. Li, Using ensemble models to identify and apportion heavy metal pollution sources in agricultural soils on a local scale, *Environmental Pollution*, 206 (2015) 227
76. G. O. Duodu, A. Goonetilleke, G. A. Ayoko, Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment, *Environmental Pollution*, 219 (2016) 1077
77. T. Daşbaşı, Ş. Saçmacı, N. Çankaya, C. Soykan, A new synthesis, characterization and application chelating resin for determination of some trace metals in honey samples by FAAS, *Food Chemistry*, 203 (2016) 283
78. K. Siraj, S. A. Kitte, Analysis of copper, zinc and lead using atomic absorption spectrophotometer in ground water of Jimma town of Southwestern Ethiopia, *The Journal of Analytical Chemistry*, 4 (2013) 201
79. D. Renock, J. Voorhis, Electrochemical investigation of arsenic redox processes on pyrite, *Environmental Science & Technology*, 51 (2017) 3733
80. S. Wang, E. S. Forzani, N. Tao, Detection of heavy metal ions in water by high-resolution surface plasmon resonance spectroscopy combined with anodic stripping voltammetry, *Analytical Chemistry*, 79 (2007) 4427
81. H. Lin, M. Li, D. Mihailović, Simultaneous determination of copper, lead and cadmium at a Mo₆S₉-xI_x nanowires modified glassy carbon electrode using differential pulse anodic stripping voltammetry, *Electrochimica Acta*, 154 (2015) 184
82. C. Kokkinos, A. Economeu, Disposable Nafion-modified micro-fabricated bismuth-film sensors for voltammetric stripping analysis of trace metals in the presence of surfactants, *Talanta*, 84 (2011) 696
83. A. Crew, C. Cowell, J. P. Hart, Development of anodic stripping voltammetry assay using a disposable mercury-free screen-printed carbon electrode, for determination of zinc in human sweat, *Talanta*, 75 (2008) 1221
84. A. Simpson, R. R. Pandey, C. C. Chusuei, K. Ghosh, R. Patel, A. K. Wanekaya, Fabrication, characterization and potential application of heavy metal ions in aqueous media, *Carbon*, 127 (2018) 122

85. A. Mardegan, S. Dal Borgo, P. Scopece, L. M. Moretto, S. B. Hočevan, P. Ugo, Bismuth modified gold nanoelectrode ensemble for stripping voltammetric determination of lead, *Electrochemistry Communications*, 24 (2012) 28
86. L. De Almeida Furtado, I. Oliveira de Lucena, J. De Oliveira Fernandes, F. Grandis Lepri, D. De Luna Martinis, F. Silva Semaan, New strategies for the simultaneous voltammetric quantification of Pb and Zn in hair cosmetics samples employing chemically modified composite electrodes, *Measurement*, 125 (2018) 651
87. M. Finšgar, B. Petovar, K. Vodopivec, Bismuth-tin-film electrodes for Zn(II), Cd(II), and Pb(II) trace analysis, *Microchemical Journal*, 145 (2019) 676
88. J. Hua Luo, X. Xia Jiao, N. Bing Li, H. Qun Luo, Sensitive determination of Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry with in situ bismuth-modified multiwalled carbon nanotubes doped carbon paste electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 689 (2013) 130
89. X. Li, H. Zhou, C. Fu, F. Wang, Y. Ding, A novel design of engineered multi-walled carbon nanotubes material and its improved performance in simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) by square wave anodic stripping voltammetry, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 236 (2016) 144
90. L. Yuanyuan, L. Xinquiang, X. Jianming, Z. Ziyi, T. Guangming, Synthesis of CuZrO₃ nanocomposites/ graphene and their application in modified electrodes for the co-detection of trace Pb(II) and Cd(II), *Sensors and Actuators B: Chemical*, 273 (2018) 1146
91. Y. Teng, C. K. Singh, O. Sadak, N. Ahmad, S. Gunasekaran, Electrochemical detection of mobile zinc ions for early diagnosis of prostate cancer, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 833 (2019) 269
92. P. Jesche, R. Nauen, E. Beck, Nicotinic Acetylcholine Receptor Agonists: A Milestone for Modern Crop Protection, *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (2013) 9464
93. D. G. Varsamis, E. Touloupakis, P. Morlacchi, D. F. Ghanotakis, M. T. Giardi, D. C. Cullen, Development of a photosystem II-based optical microfluidic sensor for herbicide detection, *Talanta*, 77 (2008) 42
94. D. Sharma, A. Nagpal, Y. B. Pakade, J. K. Katnoria, Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: a review, *Talanta*, 82 (2010) 1077
95. P. Jeschke, R. Nauen, Beck ME: Nicotinic acetylcholine receptor agonists: a milestone for modern crop protection. *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (2013) 9464

96. W. D. Kollmeyer, R. F. Flattum, J. P. Foster, J. E. Powell, M. E. Schroeder, S. B. Soloway, *Discovery of the nitromethylene heterocycle insecticides. In Nicotinoid Insecticides and the Nicotinic Acetylcholine Receptor*, Springer, 1999, str. 71
97. D. B. Sattelle, S. D. Buckingham, K. A. Wafford, S. M. Sherby, N. M. Bakry, A. T. Eldefrawi, M. E. Eldefrawi, T. E. May, Actions of the insecticide 2(nitromethylene)tetrahydro-1,3-thiazine on insect and vertebrate nicotinic acetylcholine receptors, *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 237 (1989) 501
98. S. Kagabu, Discovery of imidacloprid and further developments from strategic molecular designs, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59 (2011) 2887
99. M. Ihara, K. Matsuda, Neonicotinoides: molecular mechanisms of action, insights into resistance and impact on pollinators, *Current Opinion in Insect Science*, 30 (2018) 86
100. C. D. S. Tomlin (ed.), *The Pesticide Manual: A World Compendium*, 15th ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, UK, 2009
101. Scientific Opinion: Scientific Opinion on the developmental neurotoxicity potential of acetamiprid and imidacloprid, *EFSA Journal*, 11 (2013) 3471
102. <http://www.zdravlje.gov.rs/showelement.php?id=11702> (22.12.2018.)
103. V. Guzsvány, Z. Papp, J. Zbiljić, O. Vajdle, M. Rodić, Bismuth modified carbon-based electrodes for the determination of selected neonicotinoid insecticides, *Molecules*, 16 (2011) 4451
104. V. Guzsvány, J. Petrović, J. Krstić, Z. Papp, M. Putek, L. Bjelica, A. Bobrowski, B. Abramović, Renewable silver-amalgam film electrode for voltammetric monitoring of solar photodegradation of imidacloprid in the presence of Fe/TiO₂ and TiO₂ catalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 699 (2013) 33
105. A. Kumaravel, M. Chandrasekaran, Electrochemical determination of imidacloprid using nanosilver Nafion®/nanoTiO₂ Nafion® composite modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 158 (2011) 319
106. M. Zhang, H. T. Zhao, T. J. Xie, X. Yang, A. J. Dong, H. Zhang, J. Wang, Z. Y. Wang, Molecularly imprinted polymer on graphene surface for selective and sensitive electrochemical sensing imidacloprid, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 252 (2017) 991
107. V. Urbanova, A. Bakandritsos, P. Jakubec, T. Szambó, A facile graphene oxide based sensor for electrochemical detection of neonicotinoids, *Biosensors and Bioelectronics*, 89 (2017) 532

108. S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, R. K. Mishra, Chapter 2, *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, 2017, str. 27
109. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2000 str. 81
110. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jchemed.7b00361> (15.12.2018.)
111. B. Nigović, S. Behetić, Elektroanalitika u farmaciji, *Farmaceutski Glasnik*, 63 (2007)163
112. https://www.researchgate.net/figure/Anodic-Stripping-Voltammetry-ASV-principle_fig1_276155860 (21.11.2018.)
113. D. Harvey, *Analytical Chemistry 2.0*, McGraw-Hill Companies, New York, 2016, str. 742
114. K. Pokpas, N. Jahed, P. G. Baker, E. I. Iwuoha, Complexation-Based detection of Nickel (II) at a Graphene-Chelate Probe in the Presence of Cobalt and Zinc by Adsorptive Stripping Voltammetry, *Sensors*, 17 (2017) 1711
115. V. Morceski, S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, *Square-wave Voltammetry: Theory and Application*, Springer, Heidelberg, 2007, str.121
116. S. A. Borman, New Electroanalytical pulse techniques, *Analytical Chemistry*, 698A (1982) 54
117. <https://community.asdlib.org//imageandvideoexchange/forum/files/2013/07/Figure11.47.jpg> (15.12.2018.)
118. R. L. McCreery, "Carbon electrodes: Structural effects on Electron Transfer kinetics", A. J. Bard, *Electroanalytical chemistry*, Marcel Dekker, 1991, str. 221
119. G. M. Jenkins, K. Kawamura, Structure of glassy carbon, *Nature*, 231 (1971) 175
120. Y. Yi, G. Weinberg, M. Prenzel, M. Greiner, S. Heumann, Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode, *Catalysis Today*, 295 (2017) 32
121. K. Wu, S. Hu, J. Fei, W. Bai, Mercury-free simultaneous determination of cadmium and lead at a glassy carbon electrode modified with multi-wall carbon nanotubes, *Analytica Chimica Acta*, 489 (2003) 215
122. J. Smajdor, R. Piech, M. Lawrywianiec, B. Paczosa-Bator, Glassy carbon electrode modified with carbon black for sensitive estradiol determination by means of voltammetry and flow injection analysis with amperometric detection, *Analytical Biochemistry*, 544 (2018) 7
123. M. Sýs, G. Jashari, B. Švecova, T. Arbneshi, R. Metelka, Determination of vitamin K₁ using square wave adsorptive stripping voltammetry at solid glassy carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 821 (2018) 10

124. R. N. Adams, *Electrochemistry at Solide Electrodes*, Marcel Dekker, 1969, str. 26
125. K. Kalcher, J. M. Kauffmann, J. Wang, I. Švancara, K. Vytřas, C. Nauhold, Z. Yang, Sensors based on carbon paste in electrochemical analysis: A review with particular emphasis on the period 1990–1993, *Electroanalysis*, 7 (1995) 5
126. G. Li, C. Wan, Z. Ji, K. Wu, An electrochemical sensor for Cd²⁺ based on the inducing adsorption ability of I⁻, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 124 (2007) 1
127. I. Švancara, M. Hvizdalová, K. Vytřas, K. Kalcher, R. Novotný, A microscopyc study on carbon paste electrodes, *Electroanalysis*, 8 (1996) 61
128. J. Wang, J. Kirgöz, UA Mo, J. W. Lu, A. N. Kawde, A. Muck, Glassy carbon paste electrodes, *Electrochemistry Communications*, 3 (2001) 203
129. R. I. Stefan, S. G. Bairu, Monocrystalline diamond paste-based electrodes and their applications for the determination of Fe(II) in vitamins, *Analytical Chemistry*, 75 (2005) 5394
130. A. J. G. Zarbin, QUÍMICA DE (NANO)MATERIAIS, *Quimica Nova*, 30 (2007) 1469
131. A. Miranda Hernández, M.E. Rincon, I. González, Characterization of carbon-fullerene-silicone oil composite paste electrodes, *Carbon*, 43 (2005) 1961
132. J.-B. He, X-Q. Lin, J. Pan, Multi-wall carbon nanotube paste electrode for adsorptive stripping determination of quercetin: a comparison with graphite paste electrode via voltammetry and chronopotentiometry, *Electroanalysis*, 17 (2005) 1681
133. G. A. Rivas, M. D. Rubianes, M. L. Pedano, N. F. Ferreyra, G. L. Lique, M. C. Rodriguez, S. A. Miscoria, Carbon nanotubes paste electrodes. A new alternative for development of electrochemical sensors, *Electroanalysis*, 19 (2007) 823
134. M. Rice, Z. Galus, R. N. Adams, Graphite paste electrodes: Effects of paste composition and surface states on electron-transfer rates, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 143 (1983) 89
135. Kalcher, K.; Švancara, I.; Metelka, R.; Vytřas, K.; Walcarius, A. *Heterogeneous Carbon Electrochemical Sensors*, in *Encyclopedia of Sensors*, 4, C. A. Grimes, E. C. Dickey, M. V. Pishko, Eds., American Scientific Publishers, Stevenson Ranch (2006), 283
136. K. Kalcher, Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis, *Electroanalysis*, 2 (1990) 419
137. R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York, 1969, str. 280

138. T. Z. Peng, H. P. Li, S. W. Wang, Selective extraction and voltammetric determination of gold at a chemically modified carbon paste electrode, *Analyst*, 118 (1993) 1321
139. J. H. Pei, Q. Jin, J. Y. Zhong, Potentiometric determination of trace silver based on the use of a carbon paste electrode, *Talanta*, 38 (1991) 1185
140. I. Švancara, K. Vytřas, Voltammetry with carbon paste electrodes containing membrane plasticizers used for PVC-based ion-selective electrodes, *Analytica Chimica Acta*, 273 (1993) 195
141. K. Vytřas, I. Švancara, F. Renger, M. Srey, R. Vaňková, M. Hvizdalová, Voltammetric and potentiometric determination of gold in electrotechnical components, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 58 (1993) 2039
142. K. Ravichandran, R. P. Baldwin, Chemically modified carbon paste electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 126 (1981) 293
143. I. Švancara, K. Schachl, The Testing of Unmodified Carbon Paste Electrodes, *Chemické Listy*, 93 (1999) 490
144. J. Wang, *Stripping Analysis – Principles, Instrumentation, and Applications*, Weinheim: Verlag Chemie, 1985, str. 62
145. R. E. Mojica Elmer, S. P. Gomez, J. R. L. Micor, C. C. Deocarís, Lead detection using a pineapple bioelectrode, *The Philippine Agricultural Scientist*, 89 (2006) 134
146. K. Kalcher, Voltammetrisches Verhalten von Hexachloroiridat(IV)-lösungen an chemisch modifizierten Kohlepastelektroden, *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 324 (1986) 47
147. I. Švancara, B. Ogorevc, M. Novic, K. Vytřas, Simple and rapid determination of iodide in table salt by stripping potentiometry at a carbon-paste electrode, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 372 (2002) 795
148. K. Kalcher, H. Greschonig, R. Z. Pietsch, Extraktive Anreicherung von Gold an mit phosphororganischen Verbindungen modifizierten Kohlepastelektroden, *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 327 (1987) 513
149. N. Abo El-Maali, M. A. Ghandour, J. M. Kauffmann, Cephalosporin antibiotics at carbon paste and modified carbon paste electrodes in both aqueous and biological media, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 38 (1995) 91
150. I. Švancara, K. Kalcher, A. Walcarius, K. Vytřas, *Electroanalysis with carbon paste electrodes*, Taylor and Francis group, CRC press, 2012

151. J. Wang, J. M. Lu, S. B. Hocevar, P. A. M. Farias, B. Ogorevc, Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry, *Analytical Chemistry*, 72 (2000) 3218
152. G. G. Long, L. D. Freedman, G. O. Doak, Bismuth and bismuth alloys, in: Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, 1978, str. 912
153. J. Wang, J. Lu, U. A. Kirgöz, S. B. Hocevar, B. Ogorevc, Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes, *Analytica Chimica Acta*, 434 (2001) 29
154. G. Kefala, A. Economou, A. Voulgaropoulos, M. Sofoniou, A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair, *Talanta*, 61 (2003) 603
155. J. Wang, J. M. Lu, S. B. Hocevar, B. Ogorevc, Bismuth-Coated Screen-Printed Electrodes for Stripping Voltammetric Measurements of Trace Lead, *Electroanalysis*, 13 (2001) 13
156. A. Krolicka, R. Pauliukaite, I. Švancara, R. Metelka, A. Bobrowski, E. Norkus, K. Kalcher, K. Vytřas, Bismuth-film-plated carbon paste electrodes, *Electrochemistry Communications*, 4 (2002) 193
157. I. Švancara, M. Fairouz, Kh. Ismail, R. Metelka, K. Vytřas, A contribution to the characterisation of mercury-and bismuth film carbon paste electrodes in stripping voltammetry, *Scientific papers of the University of Pardubice, Series A*, 9 (2003) 31
158. S. B. Hocevar, B. Ogorevc, J. Wang, B. Pihlar, A Study on Operational Parameters for Advanced Use of Bismuth Film Electrode in Anodic Stripping Voltammetry, *Electroanalysis*, 14 (2002) 1707
159. M. A. Baldo, S. Daniele, C. Bragato, Bismuth film microelectrodes for heavy metals monitoring by anodic stripping voltammetry, *Journal de Physique IV*, 107 (2003) 103
160. A. Economou, Bismuth-film electrodes: recent developments and potentials for electroanalysis, *Trends in Analytical Chemistry*, 24 (2005) 334
161. A. Krolicka, R. Pauliukait, I. Švancara, R. Metelka, A. Bobrowski, E. Norkus, K. Kalcher, K. Vytřas, Bismuth-film-plated carbon paste electrodes, *Electrochemistry Communications*, 4 (2002) 193
162. S. A. A. El Succary, I. Švancara, R. Metelka, L. Baldrianova, M. E. M. Hassouna, K. Vytřas, A study on the applicability of bismuth film plated carbon paste electrodes in highly alkaline media, *Scientific papers of the University of Pardubice, Series A*, 9 (2003) 5

163. R. Pauliukaite, R. Metelka, I. Švancara, A. Krolicka, A. Bobrowski, K. Vytřas E. Norkus, K. Kalcher, Carbon paste electrodes modified with Bi₂O₃ as sensor for the determination of Cd and Pb, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 374 (2002) 1155
164. E. A. Hutton, B. Ogorevc, S. B. Hocevar, F. Weldon, M. R. Smyth, J. Wang, An introduction to bismuth film electrode for use in cathodic electrochemical detection, *Electrochemistry Communications*, 3 (2001) 707
165. V. Jovanovski, S. B. Hočevár, B. Ogorevc, Bismuth electrode in contemporary electroanalysis, *Current Opinion in Electrochemistry*, 3 (2017) 14
166. G. D. Pierini, A. M. Granero, M. S. Di Nezio, M. E. Centurión, M. A. Zon, H. Fernández, Development of an electroanalytical method for the determination of lead in Argentina raw propolis based on bismuth electrodes, *Microchemical Journal*, 106 (2013) 102
167. G. H. Hwang, W. K. Han, S. J. Hong, J. S. Park, S. G. Kang, Determination of trace amounts of lead and cadmium using a bismuth/glassy carbon composite electrode, *Talanta*, 77 (2009) 1432
168. G. Kefala, A. Economou, A. Voulgaropoulos, M. Sofoniou, A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair, *Talanta*, 61 (2003) 603
169. Z. Guo, F. Feng, Y. Hou, N. Jaffrezic-Renault, Quantitative determination of zinc in milkvetch by anodic stripping voltammetry with bismuth film electrodes, *Talanta*, 65 (2005) 1052
170. S. Dal Borgo, V. Jovanovski, B. Pihlar, S. B. Hočevár, Operation of bismuth in more acidic medium, *Electrochimica Acta*, 155 (2015) 196
171. I. Campestrini, O. C. De Braga, I. C. Vieira, A. Spinelli, Application of bismuth-film electrode for cathodic electroanalytical determination of sulfadiazine, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 4970
172. G. G. Gerent, A. Spinelli, Environmentally-friendly *in situ* plated bismuth-film electrode for the quantification of the endocrine disruptor parathion in skimmed milk, *Journal of Hazardous Materials*, 308 (2016) 157
173. C. A. De Lima, A. Spinelli, Electrochemical behavior of progesterone at an *ex situ* bismuth film electrode, *Electrochimica Acta*, 107 (2013) 542
174. M. A. Chamjangali, H. Kouhestani, F. Masdarolomoor, H. Daneshinejad, A voltammetric sensor based on the glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon

nanotube/poly(pyrocatechol violet)/bismuth film for determination of cadmium and lead as environmental pollutants, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 216 (2015) 384

175. R. Wang, D. Kong, J. Yao, X. Dou, Y. Huang, S. Yang, M. Yang, A BiFES-based SW-ASV metod for fast screening of multi-heavy metals in Xiaochaihu Tang, *Microchemical Journal*, 143 (2018) 319

176. A. Królicka, A. Bobrowski, Employing a magnetic field to amplify zinc signal obtained at bismuth film screen-printed electrodes generated using dual bismuth precursor, *Electrochimica Acta*, 187 (2016) 224

177. T. Romih, S. B. Hočevár, V. Kononenko, D. Drobne, The application of bismuth film electrode for measuring Zn(II) under less acidic conditions in the presence of cell culture medium and ZnO nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 238 (2017) 1277

178. S. B. Hočevár, I Švancara, B . Ogorevc, K. Vytras, Antimony film electrode for electrochemical stripping analysis, *Analytical Chemistry*, 79 (2007) 8639

179. M. Maczuga, A. Economou, A. Bobrowski, M. I. Prodromidis, Novel screen-printed antimony and tin voltammetric sensors for anodic stripping detection of Pb(II) and Cd(II), *Electrochimica Acta*, 114 (2013) 758

180. C. Kokkinos, A. Economou, Chemical disposable microfabricated 3-electrode electrochemical devices with integrated antimony working electrode for stripping voltammetric determination of selected trace metals, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 192 (2014) 572

181. N. Serano, J. M. Diaz-Cruz , C. Ariño, M. Esteban, Antimony-based electrodes for analytical determinations, *Trends in Analytical Chemistry*, 77 (2016) 203

182. V. Guzsvány, H. Nakajima, N. Soh , K. Nakano, T. Imato, Antimony-film electrode for the determination of trace metals by sequential-injection analysis/anodic stripping voltammetry, *Analytica Chimica Acta*, 658 (2010) 12

183. B. Nigović, S. B. Hočevár, Square-wave voltammetric determination of pantoprazole using ex situ plated antimony-film electrode, *Electrochimica Acta*, 109 (2013) 818

184. B. Nigović, S. B. Hočevár , Antimony film electrode for direct cathodic measurement of sulfasalazine, *Electrochimica Acta*, 58 (2011) 523

185. G. Krepper, G. D. Pierini, M. F. Pistonesi, M. S. Di Nezio, "In-situ" antimony film electrode for the determination of tetracyclines in Argentinean honey samples, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241 (2017) 560

186. A. M. Ashrafi, K. Vytras, New procedures for voltammetric determination of copper(II) using antimony film-coated carbon paste electrodes, *Electrochimica Acta*, 73 (2012) 112
187. S. Dal Borgo, V. Jovanovski, S.B. Hočevar, Antimony film electrode for stripping voltammetric measurement of Hg(II) in the presence of Cu(II), *Electrochimica Acta*, 88 (2013) 713
188. H. Sopha, V. Jovanovski, S. B. Hočevar, B. Ogorevc, In-situ plated antimony film electrode for adsorptive cathodic stripping voltammetric measurement of trace nickel, *Electrochemistry Communications*, 20 (2012) 23
189. A. Economou, Recent developments in on-line electrochemical stripping analysis - an overview of the last 12 years, *Analytica Chimica Acta*, 683 (2010) 38
190. V. Vyskočil, J. Barek, Mercury electrodes—possibilities and limitations in environmental electroanalysis, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 39 (2009) 173
191. G. Aragay, J. Pons, A. Merkoci, Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for heavy-metal detection, *Chemical Reviews*, 111 (2011) 3433
192. Y. Wei, R. Yang, X.Y. Yu, L. Wang, J. H. Liu, X. J. Huang, Stripping voltammetry study of ultra-trace toxic metal ions on highly selectively adsorptive porous magnesium oxide nanoflowers, *Analyst*, 137 (2012) 2183
193. R. Ahmad, N. Tripathy, S. H. Kim, A. Umar, A. Al-Hajry, Y.-B. Hahn, High performance cholesterol sensor based on ZnO nanotubes grown on Si/Ag electrodes, *Electrochemistry Communications*, 38 (2014) 4
194. Q. X. Zhang, H. Wen, D. Peng, Q. Fu, X. J. Huang, Interesting interference evidences of electrochemical detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) on three different morphologies of MnO₂ nanocrystals, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 739 (2015) 89
195. C. Hao, Y. Shen, J. Shen, K. Xu, X. Wang, Y. Zhao, C. Ge, A glassy carbon electrode modified with bismuth oxide nanoparticles and chitosan as a sensor for Pb(II) and Cd(II), *Microchimica Acta*, 183 (2016) 1823
196. R. Jain, Dhanjai, S. Sharma, Bismuth (III)oxide/glassy carbon sensor for sensing of antidepressant drug escitalopram in micellar media, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 436 (2013) 178
197. A. P. Periasamy, S. Yang, S. Chen, Preparation and characterization of bismuth oxide nanoparticles-multiwalled carbon nanotube composite for the development of horseradish peroxidase based H₂O₂ biosensor, *Talanta*, 87 (2011) 15

198. S. Manavalan, U. Rajaji, S. Chen, M. Govindasamy, S. S. P.Selvin, T. Chena, M. A. Al, F. M. A. Al-Hemaid, M.S. Elshikh, Sonochemical synthesis of bismuth(III) oxide decorated reduced graphene oxide nanocomposite for detection of hormone (epinephrine) in human and rat serum, *Ultrasonics - Sonochemistry*, 51 (2019) 103
199. M. Jiang, Y. Lin, in: G.A. Grimes (Ed.), *Encyclopedia of Sensors*, vol. 2, American Scientific Publisher, str. 25
200. J. Wang, P. V. A. Pamidi, V. B. Nascimento, L. Angnes, Dimethylglyoxime doped sol-gel carbon composite voltammetric sensor for trace nickel, *Electroanalysis*, 9 (1997) 689
201. H. Kahlert, F. Scholz, A graphite silver(I)hexacyanoferrate(III) composite electrode for the determination of iron(III) ions, *Electroanalysis*, 9 (1997) 922
202. I. Sumio, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354 (1991) 56
203. G. A. Rivas, M. D. Rubianes, M. L. Pedano, N. F. Ferreyra, G. Lique, S. A. Miscoria , *Carbon Nanotubes: A New Alternative for Electrochemical Sensors*, Nova Science Publisher, 2009, str.1
204. Y. Man, Z. Chen, Y. Zhang, P. Guo, Growth of periodic carbon nanotube structures using nanosphere lithography, *Materials Letters*, 149 (2015) 105
205. G. A. Rivas, M. D. Rubianes, M. C. Rodríguez, N. F. Ferreyra, G. Lique, M. L. Pedano S. A. Miscoria, C. Parrado, Carbon nanotubes: Carbon nanotubes for electrochemical biosensing, *Talanta*, 74 (2007) 291
206. J. Molina, F. Cases, L. M. Moretto, Graphene-based materials for the electrochemical determination of hazardous ions, *Analytica Chimica Acta*, 946 (2016) 9
207. S. Lee, J. Oh, D. Kim, Y. Piao, A sensitive electrochemical sensor using an iron oxide/graphene composite for the simultaneous detection of heavy metal ions, *Talanta*, 160 (2016) 528
208. N. Wang, M. Lin, H. Dai, H. Ma, Functionalized gold nanoparticles/reduced graphene oxide nanocomposites for ultrasensitive electrochemical sensing of mercury ions based on thymine-mercury-thymine structure, *Biosensors and Bioelectronics*, 79 (2016) 320
209. A. M. Ashrafí, S. Cerovac, S. Mudrić, V. Guzsvány, L. Husáková, I. Urbanová, K. Vytras, Antimony nanoparticle-multiwalled carbon nanotubes composite immobilized at carbon paste electrode for determination of trace heavy metals, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 191 (2014) 320

210. S. Lee , S. Park , E. Choi, Y. Piao, Voltammetric determination of trace heavy metals using an electrochemically deposited graphene/bismuth nanocomposite film-modified glassy carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 766 (2016) 120
211. Z. Guo, D. Li, X. Luo , Y. Li, Q. Zhao, M. Li, Y. Zhao, T. Sun, C. Ma, Simultaneous determination of trace Cd(II), Pb(II) and Cu(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a reduced graphene oxide-chitosan/poly-L-lysine nanocomposite modified glassy carbon electrode, *Journal of Colloid and Interface Science*, 490 (2017) 11
212. G. Zhao, Y. Yin, H. Wang, G. Liu, Z. Wang, Sensitive stripping voltammetric determination of Cd(II) and Pb(II) by a Bi/multi-walled carbon nanotube-emeraldine base polyaniline-Nafion composite modified glassy carbon electrode, *Electrochimica Acta*, 220 (2016) 267
213. Y. Wei, R. Yang, X. Y. Yu, L. Wang, J. H. Liu, X. J. Huang, Stripping voltammetry study of ultra-trace toxic metal ions on highly selectively adsorptive porous magnesium oxide nanoflowers, *Analyst*, 137 (2012) 2183
214. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ra/c5ra20291d> (27.03.2018.)
215. J. Ye, K. Doblhofer, The electrochemical behaviour of iron(II/III) on Nafion coated electrodes, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 92 (2015) 1271
216. L. Fu, X. Li, J. Yu, J. Ye, Facile and simultaneous stripping determination of zinc, cadmium and lead on disposable multiwalled carbon nanotubes modified screenprinted electrode, *Electroanalysis*, 25 (2013) 567
217. D. Sun, Z. Sun, Electrochemical determination of Pb²⁺ using a carbon nanotube/Nafion composite film-modified electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 (2008) 1223
218. S. Xing, H. Xu, J. Chen, G. Shi, L. Jin, Nafion stabilized silver nanoparticles modified electrode and its application to Cr(VI) detection, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 652 (2011) 60
219. K. Keawkim, S. Chuanuwatanakul, O. Chailapakul, S. Motomizu, Determination of lead and cadmium in rice samples by sequential injection/anodic stripping voltammetry using a bismuth film/crown ether/Nafion modified screen-printed carbon electrode, *Food Control*, 31 (2013) 14
220. F. Torma, M. Kádár, K. Tóth, E. Tatár, Nafion®/2,2-bipyridyl-modified bismuth film electrode for anodic stripping voltammetry, *Analytica Chimica Acta*, 619 (2008) 173
221. S. Chaiyo, E. Mehmeti, K. Zagar, W. Siangproh, O. Chailapakul, K. Kalcher, Electrochemical sensors for the simultaneous determination of zinc, cadmium and lead using

a Nafion/ionic liquid/graphene composite modified screen-printed carbon electrode, *Analytica Chimica Acta*, 918 (2016) 26

222. D. Li, J. Jia, J. Wang, Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry based on graphite nanofibers–Nafion composite modified bismuth film electrode, *Talanta*, 83 (2010) 332

223. R. M. El-Shishtawy, H. A. Al-Ghamdi, M. M. Alam, Z. M. Al-amshanya, A. M. Asiri, M. M. Rahman, Development of Cd²⁺ sensor based on BZNA/Nafion/Glassy carbon electrode by electrochemical approach, *Chemical Engineering Journal*, 352 (2018) 225

224. Y. Yin, H. Wang, G. Liu, Electrochemical detection of trace cadmium and lead on a MCM41/Nafion/antimony film composite-modified electrode, *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2018) 10259

225. X. Li, S. Hou, C. Xie, G. Fan, Electrochemical determination of lead(II) ions in hot spring water based on a multi-walled carbon nanotube-modified glassy carbon electrode, *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2018) 3161

226. S. Kucukkolbasi, Z. O. Erdoğan, J. Berek, M. Sahin, N. Kocak, A novel chitosan nanoparticle-schiff base modified carbon paste electrode as a sensor for the determination of Pb(II) in waste water, *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (2013) 2164

227. E. Khaled, H. N. A. Hassan, I. H. I. Habib, R. Metelka, Chitosan modified screenprinted carbon electrode for sensitive analysis of heavy metals, *International Journal of Electrochemical Science*, 2010 (2010) 158

228. F. Belal, F. A. Aly, M. I. Walash, A. O. Mesbah, Polarographic determination of EDTA in certain pharmaceutical dosage forms, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 17 (1998) 1249

229. Z. Üstündağ, A. O. Solak, EDTA modified glassy carbon electrode: preparation and characterization, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 6426

230. M. A. Rahman, M. Won, Y. Shim, Characterization of an EDTA bonded conducting polymer modified electrode: its application for the simultaneous determination of heavy metal ions, *Analytical Chemistry*, 75 (2003) 1123

231. J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael: *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Springer-Verlag New York, 2007

232. Y. Leng, *Materials Characterization-Introduction to Microscopic and Spectroscopic Method*, John Wiley & Sons, 2008

233. A. L. Da Róz, M. Ferreira, F. De Lima Leite, O. N. Oliveira, Jr., *Nanocharacterization techniques*, William Andrew, 2017, str. 1
234. G. Hübschen, I. Alpeter, R. Tschuncky, H. G. Herrmann, *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Woodhead publishing, 2016, str. 17
235. L. Yu, Q. Zhang, B. Yang, Q. Xu, Q. Xu, X. Hu, Electrochemical sensor construction based on Nafion/calcium lignosulphonate functionalized porous graphene nanocomposite and its application for simultaneous detection of trace Pb^{2+} and Cd^{2+} , *Sensors and Actuators B: Chemical*, 259 (2018) 540
263. C. I. Fort, L. C. Cotet, A. Vulpoi, G. L. Turdean, V. Danciu, L. Baia, I. C. Popescu, Bismuth doped carbon xerogel nanocomposite incorporated in chitosan matrix for ultrasensitive voltammetric detection of Pb(II) and Cd(II), *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220 (2015) 712
237. B. Silwana, C. Van der Horst, E. Iwuoha, V. Somerset, Synthesis, characterisation and electrochemical evaluation of reduced graphene oxide modified antimony nanoparticles, *Thin Solid Films*, 592 (2015) 124
238. S. Zhang, L. Li, A. Kumar, *Materials characterization techniques*, CRC Press, 2008, str. 153
239. C. Y. Tang, Z. Yang, *Membrane characterization*, Elsevier, 2017, str. 145
240. N. Promphet, P. Rattanarat, R. Rangkupan, O. Chailapakul, N. Rodthongkum, An electrochemical sensor based on graphene/polyaniline/polystyrene nanoporous fibers modified electrode for simultaneous determination of lead and cadmium, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207 (2015) 526
241. R. Kumar Mishra, A. K. Zachariah, S. Thomas, *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*, Elsevier, 2017, str. 383
242. Y. Shinohara, R. Imai, H. Kishimoto, N. Yagi, Y. Amemiya, Indirectly illuminated X-ray area detector for X-ray photon correlation spectroscopy, *Journal of Synchrotron Radiation*, 17 (2010) 737
243. P. A. Dimovasilis, M. I. Prodromidis, Bismuth-dispersed xerogel-based composite films for trace Pb(II) and Cd(II) voltammetric determination, *Analytica Chimica Acta*, 769 (2013) 49
244. K. M. Seema, B. B. Mamba, J. Njuguna, R. Z. Bakhtizin, A. K. Mishra, Removal of lead(II) from aqueous waste using (CD-PCL-TiO₂) bio-nanocomposites, *International Journal of Biological Macromolecules*, 109 (2018) 136

245. G. Daneshvar Tarigh, F. Shemirani, Magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as an adsorbent for preconcentration and determination of lead(II) and manganese(II) in various matrices, *Talanta*, 115 (2013) 744
246. M. M. Rusu, C. I. Fort, L. C. Cotet, A. Vulpoi, M. Todea, G. L. Turdean, V. Danciu, I. C. Popescu, L. Baia, Insights into the morphological and structural particularities of highly sensitive porous bismuth-carbon nanocomposites based electrochemical sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 268 (2018) 398
247. Z. Lu, W. Dai, X. Lin, B. Liu, J. Zhang, J. Ye, J. Ye, Facile one-step fabrication of a novel 3D honeycomb-like bismuth nanoparticles decorated N-doped carbon nanosheet frameworks: Ultrasensitive electrochemical sensing of heavy metal ions, *Electrochimica Acta*, 266 (2018) 94
248. K. Niesz, A. Siska, I. Vesselényi, K. Hernadi, D. Méhn, G. Galbács, Z. Kónya, I. Kiricsi, Mechanical and chemical breaking of multiwalled carbon nanotubes, *Catalysis Today*, 76 (2002) 3
249. S. Cerovac, V. Guzsvány, Z. Kónya, A. M. Ashrafi, I. Švancara, S. Rončević, Á. Kukovecz, B. Dalmacija, K. Vytřas, Trace level voltammetric determination of lead and cadmium in sediment pore water by a bismuth-oxychloride particle-multiwalled carbon nanotube composite modified glassy carbon electrode, *Talanta*, 134 (2015) 640
250. D. M. Di Toro, C. S. Zarba, D. J. Hansen, W. J. Berry, R. C. Swartz, C. E. Cowan, S. P. Pavlou, H. E. Allen, T. N. A. Thomas, P. R. Paquinand, W. J. Berry, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10 (1991), pp. 1541
251. Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovim za njihovo dostizanje, Prilog 3. Sediment, "Službeni glasnik RS", No. 50/2012
252. S. Petrović, V. Guzsvány, N. Ranković, J. Beljin, S. Rončević, B. Dalmacija, A. M. Ashrafi, Z. Kónya, I. Švancara, K. Vytřas, Trace level voltammetric determination of Zn(II) in selected nutrition related samples by bismuth-oxychloride-multiwalled carbon nanotube composite based electrode, *Microchemical Journal*, 146 (2019) 178

Biografija



Sandra Petrović (rođ. Cerovac) rođena je 3.7.1988. godine u Šapcu, Republika Srbija. Osnovne akademske studije hemije upisala je 2007. godine na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu. Diplomski rad odbranila je 2011. godine stekavši zvanje Diplomirani hemičar sa prosečnom ocenom 9,19. Tokom osnovnih studija bila je stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije kao i kompanije US Steel Serbia. 2011. godine pohađala je Letnju školu hemije na Institutu za biotehnologiju životne sredine, Tehnološkog Univerziteta u Gracu, Republika Austrija. Master studije hemije, smer analitička hemija upisuje 2011. godine na matičnom fakultetu, tokom kojih je učestvovala u CEEPUS III programu mobilnosti studenata i bila na jednomesečnoj specijalizaciji na Univerzitetu u Pardubicama, Češka Republika. Master studije hemije završila je 2012. godine sa prosečnom ocenom 9,47. Iste godine upisuje doktorske studije na svom matičnom fakultetu. Tokom školske 2012/2013. godine bila je asistent na vežbama iz predmeta Instrumentalna analiza, Senzori u hemiji i Analitička voltometrija. Tokom doktorskih studija u okviru CEEPUS III programa boravila je na dvomesečnoj specijalizaciji na Univerzitetu u Pardubicama, Češka Republika. Usavršavanje iz oblasti karakterizacije materijala imala je na Univerzitetu u Segedinu, Republika Mađarska. Dobitnik je specijalnog priznanja Srpskog hemijskog društva za postignut uspeh tokom studiranja.

Prvi je autor dva naučna rada u međunarodnim časopisima sa SCI liste (M21), a koautor je jednog naučnog rada sa SCI liste (M21) i ima 4 saopštenja na međunarodnim (3) i domaćim (1) naučnim skupovima. Oblasti interesovanja su: analitička hemija, instrumentalna analiza, hemijski senzori, nanomaterijali, tečna hromatografija, zaštita životne sredine i farmacija.

Od 2012. do 2016. bila je zaposlena u OŠ “Janko Veselinović“ i OŠ “Stojan Novaković“ u Šapcu, na mestu profesor hemije. Od 2016. do 2018. bila je zaposlena u Hemofarm a.d. pogon Šabac, u odeljenju za analitičku podršku sektora kontrole kvaliteta gde je bila angažovana na proučavanju studije stabilnosti farmaceutskih proizvoda, kao i za

uvođenje novih HPLC metoda, transfera analitičkih metoda, vođenje radnih standarda i rastvora referentnih standarda. U septembru 2018. godine se zapošljava u srednjoj Medicinskoj školi „Dr Andra Jovanović“ u Šapcu. Angažovana je na radnom mestu profesora hemije, gde je i trenutno zaposlena.

Ponosna je majka devojčice Emilije.

U Novom Sadu,

Sandra Petrović

Spisak naučnih radova

Publikacije u međunarodnim časopisima sa SCI liste proistekle na osnovu rezultata istraživanja u okviru ove doktorske disertacije (u celosti):

1. **S. Cerovac**, V. Guzsvány, Z. Kónya, A. M. Ashrafi, I. Švancara, S. Rončević, Á. Kukovecz, B. Dalmacija, K. Vytřas, Trace level voltammetric determination of lead and cadmium in sediment pore water by a bismuth-oxychloride particle-multiwalled carbon nanotube composite modified glassy carbon electrode, *Talanta*, 134 (2015) 640–649. **M21; IF: 4,035**
2. **S. Petrović**, V. Guzsvány, N. Ranković, J. Beljin, S. Rončević, B. Dalmacija, A. M. Ashrafi, Z. Kónya, I. Švancara, K. Vytřas, Trace level voltammetric determination of Zn(II) in selected nutrition related samples by bismuth-oxychloride-multiwalled carbon nanotube composite based electrode, *Microchemical Journal*, 146 (2019) 178-186. **M21; IF: 3,206**

Ostale publikacije u međunarodnim časopisima sa SCI liste:

1. A. M. Ashrafi, **S. Cerovac**, S. Mudrić, V. Guzsvány, L. Husáková, I. Urbanová, K. Vytřas, Antimony nanoparticle-multiwalled carbon nanotubes composite immobilized at carbon paste electrode for determination of trace heavy metals, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 191 (2014) 320-325. **M21; IF: 4,097**

Saopštenja na međunarodnom skupu štampana u izvodu:

1. **S. Cerovac**, V. Guzsvány, A. M. Ashrafi, S. Rončević, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Švancara, K. Vytřas, Voltammetric determination of lead and cadmium at the glassy carbon electrode modified with bismuth nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes, YISAC 2013, June 26th- June 29th, 2013, Maribor, Slovenia
2. **S. Cerovac**, V. Guzsvány, Z. Kónya, I. Švancara, A. M. Ashrafi, S. Rončević, Á. Kukovecz, K. Vytřas, Voltammetric determination of lead and cadmium in selected sediment at the glassy carbon electrode modified with bismuth nanoparticles and carbon nanotubes, Mátrafüred 2014, June 15th - June 20th, 2014, Visegrád, Hungary, Poster sessions, P24.
3. **S. Cerovac**, V. Guzsvány, Z. Kónya, A. M. Ashrafi, Á. Kukovecz, K. Vytřas, Determination of trace metals and imidacloprid at carbon paste electrode surface modified

with antimony nanoparticle-multiwalled carbon nanotubes composite, June 25th- June 28th, 2014, Pardubice, Czech Republic

Saopštenja na domaćim skupovima štampana u izvodu:

1. **S. Cerovac**, V. Guzsvány, Z. Kónya, Á. Kukovecz, A. M. Ashrafi, I. Švancara, K. Vytřas, Staklasti ugljenik modifikovan kompozitom od bizmut-oksihlorida i višezidnih ugljeničnih nanocevi za anodno inverzno voltometrijsko određivanje Zn(II), 52. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, 29. i 30. maj, 2015, Novi Sad, Republika Srbija.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO–MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija

VR

Autor: MSc Sandra Petrović

AU

Mentor: Prof. dr Đeđi Vaštag, Redovni profesor, Prirodno–matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

MN

Naslov rada: Voltametrijske metode zasnovane na ugljeničnim elektrodama modifikovane kompozitima na bazi višezidnih ugljeničnih nanocevi i čestica bizmuta ili antimona za određivanje odabranih ciljnih analita

NR

Jezik publikacije: Srpski jezik (latinica)

JP

Jezik izvoda: S/E

JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija

ZP

Uže geografsko područje: Vojvodina

UGP

Godina: 2019.

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine

Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad

MA

Fizički opis rada: broj poglavlja 7; strana 160; literaturnih citata 252; tablica 9; slika 59

FO

Naučna oblast: Hemija

NO

Naučna disciplina: Analitička hemija

ND

Ključne reči: bizmut-oksihlorid/višezične ugljenične nanocevi, bizmut/višezične ugljenične nanocevi, modifikovane elektrode, olovo, kadmijum, cink, porna voda sedimenta, dijetetski suplement, pekarski kvasac, obogaćena česmenska voda, određivanje neonikotinoida, imidaklopid, SW-ASV, direktno katodno merenje

PO

UDK:

Čuva se: U biblioteci Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, PMF, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

ČU

Važna napomena: Nema

VN

Izvod: Cilj ove doktorske disertacija bio je razvoj novih, osetljivih, selektivnih i ekonomski isplativih voltometrijskih radnih elektroda za praćenje odabranih analita kako u laboratorijskim tako i pri terenskim uslovima. Ispitivana je mogućnost primene ovih radnih elektroda primenom voltometrijskih metoda kako u model rastvorima tako i u pojedinim realnim sistemima.

SW-ASV zasnovana na elektrodama od staklastog ugljenika površinski modifikovanim Bi-MWCNT i BiOCl-MWCNT je primenjena za određivanje jona Pb(II) i Cd(II) pri optimizovanim uslovima merenja. Određivanje ciljnih jona vršeno je pri radnom potencijalu od -1,2 V (izmeren u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu) i vremenu elektrodepozicije jona od 120 s. Sva merenja su izvršena u rastvoru acetatnog pufera čija je pH-vrednost iznosila 4,0. Primenjeni koncentracioni opseg ciljnih analita iznosio je od 5 do 50 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Primenom ovog tipa elektrode dobijene su vrednosti granice detekcije za jone Pb(II) i Cd(II) 0,57 $\mu\text{g dm}^{-3}$ i 1,2 $\mu\text{g dm}^{-3}$, redom. Dobijena RSD iznosila je manje od 10% za oba jona. Ova metoda je primenjena i za određivanje ciljnih jona u realnom uzorku porne vode sedimenta a rezultati dobijeni optimizovanom voltametrijskom metodom su u dobroj saglasnosti sa rezultatima koji su dobijeni primenom komparativne GFAAS metode.

Bizmut oksihlorid-višezične ugljenične nanocevi kompozitni materijal je primenjen za površinsko modifikovanje elektrode od staklastog ugljenika za brzo i jednostavno voltametrijsko određivanje tragova Zn(II)-jona primenom SW-ASV metode. BiOCl-MWCNT/GCE je pokazala linearan analitički odgovor u osegu koncentracija od 2,50 do 80,0 $\mu\text{g dm}^{-3}$ sa dobijenom vrednošću GD 0,75 $\mu\text{g dm}^{-3}$ pri akumulacionom vremenu od 120 s i potencijalu elektrodepozicije -1,40 V u odnosu na ZKE. Merenja su vršena u acetatnom puferu pH 4,5. Dobijena RSD iznosila je 4,8 %. Upoređene su performanse novodizajnirane BiOCl-MWCNT/GCE elektrode i tradicionalne elektrode na bazi bizmut filma (BiF/GCE), MWCNT/GCE, BiF-MWCNT/GCE i nemodifikovane GC elektrode. Novodizajnirana elektroda je primenjena za detekciju i određivanje Zn(II)-jona u realnim uzorcima kao što su dijetetski suplement i pekarski kvasac. Dobijeni rezultati su uporedivi sa deklarisanom vrednošću u slučaju dijetetskog suplementa a u slučaju pekarskog kvasca sa rezultatima dobijenih komparativnom FAAS .

Elektroda od ugljenične paste je površinski modifikovana pripremljenim kompozitom koji je izgrađen od višezičnih ugljeničnih nanocevi i čestica Sb_2O_3 . Kompozitni materijal je okarakterisan primenom TEM, EDS i XRD mernih tehnika. Sb_2O_3 -MWCNT/CPE je okarakterisana primenom ciklične voltametrije a merenja su vršena u rastvoru hlorovodonične kiseline (pH 2,0). Primenom SW-ASV metode ova radna elektroda je upotrebljena za određivanje jona Pb(II) i Cd(II) u koncentracionom opsegu 2,0-40,0 $\mu\text{g dm}^{-3}$ za Pb(II)-jon i 2,0-40,0 $\mu\text{g dm}^{-3}$ za Cd(II)-jon pri čemu su dobijene dobre linearne zavisnosti za oba ciljna jona. Optimalna procedura uključuje primenu Sb_2O_3 -MWCNT/CPE u 0,01 mol dm^{-3} hlorovodoničnoj kiselini uz vreme elektrodepozicije jona iz rastvora od 120 s na potencijalu

od -1,2 V, pri čemu su dobijene vrednosti za GD $1,1 \mu\text{g dm}^{-3}$ Cd(II) i $1,6 \mu\text{g dm}^{-3}$ Pb(II). Optimizovana metoda zasnovana na ovom tipu voltametrijskog senzora je uspešno primenjena za određivanje jona Cd(II) u obogaćenom uzorku česemske vode, gde su se dobijene vrednosti u saglasnosti sa očekivanom.

Elektroda od ugljenične paste površinski je modifikovana primenom Sb_2O_3 -MWCNT nanokompozitnog materijala i primenjena za direktno voltametrijsko određivanje imidakloprida u model rastvorima. U cilju postizanja što boljih analitičkih performansi optimizovani su eksperimentalni uslovi merenja kao što su pH-vrednost rastvora pomoćnog elektrolita i kondicioniranje površine voltametrijskog senzora. Kao optimalna pH-vrednost pomoćnog elektrolita (Britton-Robinsonovog pufera) odabrana je pH 7,0, a ponavljanje ciklusa cikliranja najmanje 4 puta povoljno utiče na stabilnost voltametrijskih signala. Optimizovana metoda primenjena je za SW direktno katodno određivanje imidakloprida u koncentracionom intervalu od $1,41$ do $32,77 \mu\text{g cm}^{-3}$ uz dobijeni korelacioni faktor od 0,9995.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da su razvijene analitičke metode pre svega osetljive, selektivne, reproduktivne i jednostavne što omogućava njihovu primenu za veliki broj uzoraka. Merenjima u model i realnim rastvorima dokazana je mogućnost njihove primene u komplikovanim matriksima, pri različitim pH vredostima pri čemu su dobijeni rezultati koji su u saglasnosti sa rezultatima primenjenih komparativnih metoda. Naravno, za dobijanje reprezentativnih rezultata neohodno je izvršiti optimizaciju uslova merenja što podrazumeva sam odabir supstrat-elektrode, odabir površinskog modifikatora i optimizaciju eksperimentalnih uslova merenja.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 17.05.2019.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

KO

Predsednik: dr Biljana Abramović, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

Mentor: dr Đendi Vaštag, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

Član: dr Srđan Rončević, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

Član: dr Slobodan Gadžurić, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

Član: dr Zorica Stojanović, docent, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES

KEYWORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: Monograph type

DT

Type of record: Printed text

TR

Contents code: Ph.D. thesis

CC

Author: MSc. Sandra Petrović

AU

Mentor: dr Gyöngyi Vastag, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad

MN

Title: Voltammetric methods based on carbon electrodes modified with multi walled carbon nanotubes and bismuth and antimony particles based composites for determination of selected target analytes

TI

Language of text: Serbian (Latin alphabet)

LT

Language of abstract: S/E

LA

Country of publication: Republic of Serbia

CP

Locality of publication: Vojvodina

LP

Publication year: 2019.

PY

Publisher: Author's reprint

PU

Pub. Place: Department for Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad

PP

Physical description: chapters 7; pages 160; literature 252; tables 9; figures 59

PD

Scientific field: Chemistry

SF

Scientific discipline: Analytical Chemistry

SD

Keywords: Bismuth-oxychloride/multiwalled carbon nanotubes, Bismuth/multiwalled carbon nanotubes, modified electrodes, lead, cadmium, zinc, sediment pore water, dietary supplement, brewer's yeast, spiked tap water, neonicotinoid determination, imidacloprid, SW-ASV, direct cathodic measurement

UC

Holding data: In the library of Department for Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Sciences, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

HD

Note: None

N

Abstract: The aim of this Ph.D. thesis was the development of new, sensitive, selective and economically viable voltametric working electrode for continuous monitoring of different target analytes. The use of these advantaged working electrodes was investigated using voltametric methods both in model solutions and in certain real systems.

SW-ASV based on glassy carbon electrode surface modified with Bi-MWCNT and BiOCl-MWCNT were applied for determination of Pb(II) and Cd(II) ions. Voltametric determination of Pb(II) and Cd(II) ions was performed at working potential of -1.2 V (measured against the saturated calomel electrode) and time of electrodeposition of 120 s. All measurements were performed in acetate buffer solution pH 4.0. Concentration range of target

analites were 5-50 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Using this type of electrode, obtained detection limits for Pb(II) and Cd(II) ions were 0.57 $\mu\text{g dm}^{-3}$ and 1.2 $\mu\text{g dm}^{-3}$, respectively, with RSD lower than 10%. This method was applied for target ions determination in sediment pore water sample, and obtained results are comparable with those who are obtained using GFAAS method.

Bismuth oxychloride-multiwalled carbon nanotubes composite material was applied for surface modification of the glass-carbon electrode for quick and simple voltametric determination of Zn(II) ions using the SW-ASV method. BiOCl-MWCNT/GCE showed a linear analytical response in a concentration from 2.50 to 80.0 $\mu\text{g dm}^{-3}$ with a value of detection limit 0.75 $\mu\text{g dm}^{-3}$ at a accumulation time of 120 s and an electrodeposition potential of -1.40 V vs. saturated calomel electrode. Measurements were carried out in acetate buffer pH 4.5. The obtained value of the RSD was 4.8%. The performance of the newly designed BiOCl-MWCNT/GCE electrode, traditional bismuth-based electrode (BiF/GCE), MWCNT/GCE, BiF-MWCNT/GCE and unmodified GC electrodes were compared. The applied electrode shows very good electroanalytic properties when determining this target ion. Obtained results are in good agreement with declared value in case of dietetic supplement, and in the brewer's yeast sample results were comparable with FAAS results.

Carbon paste electrode surface modified with new composite material based on multiwalled carbon nanotubes and Sb_2O_3 particles. The composite is characterized by TEM, EDS and XRD measurement. Sb_2O_3 -MWCNT/CPE was characterized by cyclic voltammetry and measurements were carried out in a hydrochloric acid solution (pH 2.0). Using the SW-ASV method, this working electrode was used to determine Pb(II), Cd(II) ions in the concentration range from 2.0 to 40.0 $\mu\text{g dm}^{-3}$ for Pb(II) and 2.0-40.0 $\mu\text{g dm}^{-3}$ for Cd(II) ions. Newly designed sensor showed good linear dependences for both target ions. The most optimal procedure involving application of Sb_2O_3 -MWCNT/CPE in 0.01 mol dm^{-3} hydrochloric acid, with electroposition time of target ions 120 s at a electrodeposition potential of -1.2 V. Obtained values of LOD 1,1 $\mu\text{g dm}^{-3}$ for Cd(II) and for 1,6 $\mu\text{g dm}^{-3}$ Pb(II) ions. An optimized method based on this type of voltametric sensor has been successfully applied for determination of Cd(II) ion in a spiked tap water sample. Results obtained during this measurement were in tune with expected results.

CPE was surface modified using Sb_2O_3 -MWCNT nanocomposite material and tested for direct voltametric determination of imidacloprid in model solutions. In order to achieve the best analytical performance, experimental conditions of measurement such as the pH value of the supporting electrolyte and conditioning of the voltametric sensor surface have

been optimized. As an optimum pH value of the supporting electrolyte (Britton-Robinson buffer), a pH 7.0 was selected, and the repeating cycles of the cycling process at least 4 times favorably influenced the stability of the voltametric signals. The optimized method was applied for the SW direct cathodic determination of imidacloprid in the concentration range from 1.41 to 32.77 $\mu\text{g cm}^{-3}$ with obtained correlation factor of 0.9995.

Based on results it can be concluded that developed analytical methods are sensitive, selective, reproducibile and simple, which can enable their application for various number of samples. Measurements in the model and real solutions have demonstrated the possibility of their application in complicated matrices, at different pH, whereby obtained results are in accordance with the results of the applied comparative methods. For obtainig of representative results it is necessary to optimize conditions of measurment which include: selection of substrat electrode, surface modifier and optimization of experimental condition.

AB

Accepted by Scientific Board on: 17.05.2019.

AC

Defended:

DE

Thesis defend board:

DB

President: Biljana Abramovic, PhD, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad

Mentor: Gyöngyi Vastag, PhD, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad

Member: Srđan Rončević, PhD, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad

Member: Slobodan Gadžurić, PhD, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad

Member: Zorica Stojanović, PhD, Assistant professor, Faculty of Technology, University of Novi Sad