



**УНИВЕРЗИТЕТ У ПРИШТИНИ**  
**ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ**

Мр Драгана М. Сејмановић

**МОДИФИКОВАНИ ПОЛИ(ВИНИЛ ХЛОРИД)**  
**(PVC) КАО ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКИ СЕНЗОР**  
**ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ СРЕБРА**

Докторска дисертација

Косовска Митровица, 2013

**ИНДЕНТИФИКАЦИОНА СТРАНИЦА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ****I Аутор**

Име и презиме	Драгана М. Сејмановић
Датум и место рођења	14.01.1960. Прокупље
Садашње запослење	Асистент, Природно-математички факултет, Универзитет у Приштини, Косовска Митровица

**II Докторска дисертација**

Наслов	Модификовани поли(винил хлорид) (PVC) као потенциометријски сензор за одређивање сребра
Број страница	128
Број слика	31
Број библиографских података	3
Установа и место где је рад урађен	Природно-математички факултет у Косовској Митровици, Универзитет у Приштини, Центар за електрохемију, ИХТМ Универзитета у Београду и Хемијски факултет Универзитета у Београду, Катедра за општу и неорганску хемију
Научна област (УДК)	Хемијске науке, Аналитичка хемија
Ментор	Проф. др Милана Будимир

**III Оцена и одбрана**

Датум пријаве теме	24.05.2011.
Број одлуке и датум прихватања докторске дисертације	12-2/7 03.04.2012.
Комисија за оцену подобности теме и кандидата	др Милана В. Будимир, редовни професор др Владислава М. Јовановић, научни саветник др Софија П. Совиљ, редовни професор
Комисија за оцену докторске дисертације	др Милана В. Будимир, редовни професор др Владислава М. Јовановић, научни саветник др Софија П. Совиљ, редовни професор
Комисија за одбрану докторске дисертације	др Милана В. Будимир, редовни професор др Владислава М. Јовановић, научни саветник др Софија П. Совиљ, редовни професор
Датум одбране докторске дисертације	24.01.2013.

*Истраживање представљено у овој докторској дисертацији урађено је у лабораторији Одсека за хемију Природно-математичког факултета у Косовској Митровици, Универзитета у Приштини, Центру за електрохемију Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду и лабораторији Катедре за општу и неорганску хемију Хемијског факултета Универзитета у Београду.*

*Ментору, др Милани В. Будимир, редовном професору Природно-математичког факултета у Косовској Митровици, најтоплије се захваљујем на несебичном ангажовању, на саветима, као и на дивној сарадњи и разумевању током израде ове дисертације.*

*Захваљујем се др Владислави М. Јовановић, научном саветнику Центра за електрохемију Института за хемију, технологију и металургију у Београду, на стручној и техничкој помоћи коју ми је пружила током израде овог рада.*

*Велику захвалност дугујем и др Софији П. Совиљ, редовном професору Хемијског факултета у Београду на саветима и сугестијама које ми је дала током израде и писања ове дисертације.*

*Искрену захвалност изражавам и др Катици В. Косановић, редовном професору Природно-математичког факултета у Косовској Митровици, која је у току израде ове дисертације имала функцију декана, на свестраној помоћи.*

*Захваљујем се и свима онима који нису овом приликом споменути, а који су на било који начин допринели изради овог рада.*

## Извод

Потенциометријски сензор за одређивање  $\text{Ag}^+$  јона је припремљен једноставним урањањем штапића стакластог угљеника превученог мембраном од PVCAc полимера, пластификатора и адитива али без јонофоре, у раствор сребро нитрата.

Циклична волтаметрија је показала да су за одзив према  $\text{Ag}^+$  јонима кључни процеси између  $\text{Ag}^+$  јона и проводног полимера, при чему се полимер спонтано модификује сребром које се таложи у елементарном облику, једноставним урањањем у раствор сребро нитрата.

Одговор електроде је линеаран, са *Nernst*-овим нагибом од 60,25 mV/декади у концентрационом опсегу од  $1,0 \times 10^{-1}$  до  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> и границом детекције од  $4,25 \times 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>. Електрода има радни рН опсег од изузетно киселог до неутралног (рН < 1 до 7,0), што јој даје одређену предност у односу на познате електроде за одређивање јона сребра.

Потенциометријски сензор се показао као веома селективан на  $\text{Ag}^+$  јоне у односу на остале јоне, са изузетком  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Електрода је употребљива дуже од два месеца и има брзо време одзива.

Предложена електрода је успешно употребљена као индикаторска електрода код одређивања јона сребра потенциометријском титрацијом са натријум хлоридом и за одређивање сребра и хлорида у различитим амбијенталним узорцима вода.

## Abstract

Potentiometric sensor for the determination of  $\text{Ag}^+$  ions was prepared by simple immersion a glassy carbon rod coated with membrane of PVCAc polymer, plasticizer and additive but without ionophore, in silver nitrate solution.

Cyclic voltammetry showed that for  $\text{Ag}^+$  ions response, key processes were between  $\text{Ag}^+$  ion and conductive polymer, where polymer is spontaneously modified by silver which is deposited in its elemental state simply by immersion in silver nitrate solution.

The response of the electrode was linear with a *Nernstian* slope of 60.25 mV/decade with in the concentration range from  $1.0 \times 10^{-1}$  to  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> and with a detection limit of  $4.25 \times 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>. The electrode has working pH range from remarkable acidic media to neutral (pH < 1 to 7.0), which gives it certain advantage in comparison with known electrodes for determination of silver ions.

Potentiometric sensor proved to be very selective for  $\text{Ag}^+$  ions, in comparison with other ions, with exception of  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ . The lifetime of this electrode is longer than two months and it has fast response time.

The proposed electrode was successfully applied as indicator electrode in the determination of silver ions by potentiometric titration with sodium chloride and for the determination of silver and chloride ions in different ambient water samples.

# Садржај

Листа скраћеница.....	1
<b>1. Увод .....</b>	<b>2</b>
<b>2. Теоријски део .....</b>	<b>4</b>
2.1. Историја, физичка својства и употреба сребра .....	4
2.2. Методе одређивања сребра.....	7
2.3. Одређивање сребра применом потенциометријских сензора.....	15
2.3.1. Јон-селективне електроде.....	15
2.3.1.1. Полимери.....	20
2.3.1.2. Проводни полимери .....	25
2.3.1.3. Поли(винил хлорид).....	27
2.3.1.4. Јон-селективне електроде са полимерном мембраном .....	29
2.3.1.5. Механизам одзива јон-селективне електроде .....	34
2.3.2. Јон-селективне електроде за одређивање сребра.....	42
Циљ рада .....	52
<b>3. Експериментални део.....</b>	<b>54</b>
3.1. Апаратура и прибор.....	54
3.2. Реагенси и раствори.....	57
3.3. Припрема електроде .....	61



3.4. Припрема узорака.....	63
3.5. Поступак одређивања .....	64
3.5.1. Потенциометријска мерења .....	64
3.5.1.1. Примена у реалним системима .....	65
<b>4. Резултати и дискусија.....</b>	<b>67</b>
4.1. Операциони механизам дејства електроде .....	67
4.1.1. Циклична волтаметрија.....	71
4.2. Оптимизација састава мембране.....	80
4.2.1. Испитивање утицаја структуре PVC на карактеристике електроде.....	81
4.2.2. Испитивање утицаја количине PVC у мембрани на карактеристике електроде.....	83
4.2.3. Испитивање утицаја врсте пластификатора на карактеристике електроде .....	85
4.2.4. Испитивање утицаја липофилног додатка на карактеристике електроде .....	87
4.3. Карактеризација електроде.....	89
4.3.1. Калибрација електроде, граница детекције и линеарно подручје.....	89
4.3.2. Време одзива јон-селективних електрода.....	94

4.3.3. Стабилност одзива јон-селективних електрода.....	95
4.3.4. Утицај рН на електроде.....	97
4.3.5. Селективност електроде.....	99
4.4. Аналитичка примена Ag(I) јон-селективне електроде у потенциометријској титрацији са натријум хлоридом.....	105
4.5. Примена у реалним системима .....	107
4.5.1. Одређивање Ag <sup>+</sup> јона .....	107
4.5.2. Одређивање Cl <sup>-</sup> јона .....	109
<b>5. Закључак.....</b>	<b>114</b>
<b>6. Литература.....</b>	<b>118</b>
<b>7. Списак слика и табела.....</b>	<b>129</b>
7.1. Списак слика	
7.2. Списак табела	
<b>8. Биографија са библиографијом</b>	

## Листа скраћеница

AAS	Атомска апсорпциона спектрометрија
GC	Штапић стакластог угљеника
DFA	Дисконтинуална проточна анализа
ET-AAS	Електротермална атомска апсорпциона спектрометрија
ЗКЕ	Засићена каломелова електрода
ICP-AES	Индуковано спрегнута плазма-атомска емисиона спектрометрија
ICP-MS	Индуковано спрегнута плазма-масена спектрометрија
ICP-OES	Индуковано спрегнута плазма-оптичка емисиона спектрометрија
IUPAC	Интернационална унија за чисту и примењену хемију
JCE	Јон-селективна електрода
MPM	Метода подударних потенцијала
RSD	Релативна стандардна девијација
FIM	Метода сталне интерференције
CWE	Превучене жичане електроде
CPs	Проводни полимери
XPS	Рентген фотоелектронска спектроскопија

## 1. Увод

Због широке употребе сребра у електротехници, електроници, индустрији, фотографији, органској синтетичкој хемији, медицини и многим другим подручјима, постоји потреба за брзим и тачним одређивањем јона сребра.

Сребро је метал практично нетоксичан, али његово присуство у кожи, деснима, рожњачи, јетри и бубрезима је штетно. Због тога је стално присутна потреба за брзом, осетљивом и једноставном методом одређивања малих количина јона сребра у различитим узорцима.

За одређивање малих количина јона сребра развијене су различите методе као што су: спектрофотометрија, атомска апсорпциона спектрометрија, индуковано спрегнута плазма-масена спектрометрија, флуориметрија и друге. Све ове методе су релативно скупе и поред тога захтевају претходну припрему узорака, што знатно продужава цео процес анализе.

Са друге стране, потенциометријски сензори, односно јон-селективне електроде су нашле своју примену као алтернативне аналитичке методе. Карактерише их прецизност, осетљивост, селективност, једноставна израда и ниска цена.

Од свих врста јон-селективних електрода, у последње време најбржи развој показују оне које су направљене од органске полимерне мембране у коју је инкорпориран сензорски материјал на бази различитих јонофора.

Највећи број јон-селективних електрода овог типа користи поли(винил хлорид) (PVC) и одговарајући пластификатор као органску матрицу, и јонофору као активни део сензора.

Испитивањем утицаја различитих катјона на PVC матрицу уочено је да је она осетљива на промене концентрације неких јона а међу њима и јона сребра. Сматрали смо да тај феномен треба да буде разјашњен. Из овог разлога, испитана је могућност примене једноставне сребро(I) селективне електроде са мембраном састављеном само од полимерне матрице са пластификатором и липофилним додатком, без јонофоре као активне компоненте.

Основни циљ овог рада је конструкција и карактеризација новог, јефтиног, једноставног сензора селективног на јоне сребра, као и испитивање могућности примене овако припремљене сребро јон-селективне електроде прво у модел растворима а затим и у реалним системима.

## 2. Теоријски део

### 2.1. Историја, физичка својства и употреба сребра

Латински назив за сребро је *argentum* а хемијски симбол је Ag. На енглеском сребро је *silver*, немачком *silber*, а руском *сребро*. Сребро је добро познати метал и човек се са њим упознао рано јер се оно налази слободно и у природи. Лепи сјај сребра и његова ковност брзо су привукли човека и већ стари народи су га употребљавали за украсе, новац, као и за посуђе у крајевима где га је било лако добити. Највише су њиме трговали Феничани који су сребро довозили из Шпаније која је у то време била по сребру најбогатија земља. До Пунских ратова сребро је било ретко у старом Риму. Касније, захваљујући шпанским рудницима, а по сведочењу Плинија Старијег монете од сребра, денарији, почели су да се кују 267. године п.н.е. Од средине првог века п.н.е., на римским денаријима утискивани су ликови императора. Прво је урађен сребрењак са ликом Јулија Цезара, а потом је то постало правило. Чак је и император Квинтил, који је владао свега 17 дана током 270. године н.е., успео да уради сребрењак са својим ликом.

У Русији су се први сребрењаци појавили у IX веку, а у XIII су се појавиле сребрне гривне тешке око 200 грама, које су служиле као монета. Како је вредност гривни била велика почели су да их секу (на руском рубит), па је од тога настао назив рубља. У Средњем веку, алхемичари су покушавали да од простих

метала праве осим злата и сребро; за сребро су тражили мањи камен мудраца “*mali magisterium*”.

Открићем Америке откривени су и рудници са огромним количинама сребра. Колико је било богатство неких држава Америке у време шпанских освајача говори и следећа прича. Приликом посете вицекраља Шпаније, у престоници још постојеће државе Инка у XVI веку, домаћини су излили сребрне плоче тежине по 46 килограма и њима поплочали део пута којим се кретао високи гост. После посете калдрма је повађена и поклоњена вицекраљу.

Крајем XV и почетком XVI века, почиње са Америчког континента, посебно са простора садашњег Мексика, Сједињених Америчких Држава, Перуа и Боливије, допремање великих количина сребра и у Европске земље.

Елементарно сребро, у природи налази се у облику тесералних кристала или у облику жица, плочица и неправилних груменова тежине и до неколико стотина килограма. Оно није хемијски чисто и садржи најчешће злато, негде и до 28%, затим бакар, живу, гвожђе, платину, арсен и антимон. Сребро се налази у једињењима са сумпором, арсеном, антимоном итд. Најпознатији су му минерали аргентит, прусит и пираргирит.

Руда сребра има у Америци док је Европа у њима већ сиромашна, затим у Русији на Уралу и у Азији. Сребра има и у морским биљкама, јер га има доста и у мору. Испитивањем је утврђено да на 100 литара морске воде долази у неким морима и до 1 милиграм сребра.

Чисто сребро је бео, врло сјајан метал, тврђи од злата. Добро се кује. Од 1 грама сребра може се извући жица дуга преко пола километра, или исковати

листић који је толико танак да пропушта светлост плаве боје. Најбољи је проводник топлоте и електрицитета. У танком слоју веома добро пропушта ултраљубичасте зраке. Не мења се на сувом или влажном ваздуху, али временом тамни под утицајем сумпорводоника, јер са сумпором гради црни сулфид сребра,  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Тај црни површински слој не дозвољава даљу корозију. Сребро се раствара у азотној и врућој сумпорној киселини.

Примена сребра се временом доста променила. Мање се него раније користи за прибор за јело, за монете, као и за посребривање. Истиснуле су га легуре разних јефтинијих метала које су лакше и практичније. Употребљава се у електротехници, у индустрији за бојење стакла и порцелана, у фотографији, а као колоидно сребро служи у медицини и органској синтетичкој хемији. Исто тако се користи за израду накита и украса. Међутим, ако се код нас од сребра не израђује више прибор за јело и накит онолико као некад, има земаља где се оно још увек много цени, па негде, као у неким крајевима Азије чак и више од злата.

Највећа количина сребра у високоразвијеним земљама троши се на фотоматеријале. Према неким проценама чак 57% сребра се троши у овој сфери и нема изгледа да овде сребро буде замењено другим материјалима.

Од 1974. године јавила се у САД нова област потрошње сребра у електротехници. Наиме, тада је почела производња и стално расте, сребро-цинкових батерија које се користе у сатовима, фото и видео камерама и калкулаторима. Резерве сребра у рудама у свету процењују се на око 500 000 тона метала. Ако се има у виду годишњи ниво производње то значи да у овом тренутку има сребра за око тридесетак година. То је приближно на нивоу и многих других



метала. Као и код других руда, стална геолошка истраживања доводе до откривања нових резерви, али су то најчешће све сиромашније руде. Напредак технологије омогућава да се користе рентабилно све сиромашније руде, па се тако померају границе расположивих резерви.

Будућност употребе сребра налази се у електроници и електротехници, у производњи различитих врста материјала за контакте, паладијумских кондензатора и лемова различитих намена. Повећана је и употреба сребра у хемијској индустрији, посебно у производњи полистирола и формалдехида.

Захваљујући строгим прописима о заштити животне средине и потреби очувања природних ресурса потребно је стално развијати нове технолошки економичне процесе који би обезбеђивали третман рециклаже индустријских отпадних вода. Присуство растворљивог сребра у отпадним водама је проблем који је заједнички за многе индустријске процесе. Због тога постоји стална потреба за развијањем нових метода за одређивање сребра.

## **2.2. Методе одређивања сребра**

Методе одређивања сребра у различитим матриксама могу се поделити на оне када се сребро налази у већим количинама и на оне методе када се сребро налази у траговима.

Сребро је елемент који се налази у веома широкој употреби и може се рећи да је користан елемент у сваком погледу. Његова улога у физиолошким процесима још није сасвим сагледана, али његово присуство у људском телу, као

што је људска коса је добро познато [1]. Сребро такође има значајну улогу у електричној и електронској примени, изради фотографских филмова и производњи фунгицида [2]. Важан је јон у неким лековима као што је крема сребро сулфадиазин која се користи као стандард у лечењу опекотина последњих петнаестак година, а наталожено сребро је пронађено у кожи, деснима, рожњачи, јетри и бубрезима код неких пацијената [3, 4]. Због свега тога потреба за одређивањем јона сребра у веома малим количинама у различитим супстанцама се показала неопходном.

Много различитих метода је предложено за одређивање сребра у траговима. Ту је пре свега спектрофотометрија [5, 6], атомска апсорпциона спектрометрија [7-11], индуковано спрегнута плазма-масена спектрометрија [12, 13], флуориметрија [14], стрипинг волтаметрија [15], проточна анализа [16] и електроанализа [17, 18].

Предложено је више различитих реактанта за спектрофотометријско одређивање сребра у различитим матриксама.

*El-Zawawy* и сарадници [6] су синтетизовали и тестирали 5-(2,4-dihydroxybenzylidene)rhodanine (2,4-DHBR) као могући реагенс за одређивање сребра(I) и злата(III). Одређена је протолитичка константа реагенса. Испитани су и ефекти неких површински активних компоненти и заштитних колоида на спектралне карактеристике сребро-2,4-DHBR хелата. Максимално повећање апсорпције је добијено у присуству катјонских површински активних супстанци *cetyltrimethylammonium bromide* (CTAB), за  $\text{Ag}^+$ . Јон сребра гради два тернарна

комплекса у зависности од концентрације 2,4-DHBR. Стехиометријски односи комплекса су били: 1 : 1 : 1 и 1 : 2 : 3 (Ag-2,4-DHBR- СТАВ).

Комплекс са већим односом реагенс/метал је коришћен за спектрофотометријско одређивање сребра. У рН опсегу од 9,2 до 10,6 моларна апсорптивност је била  $7,11 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  при таласној дужини од 547 nm. Метода се слаже са *Beer*-овим законом за 0,13-1,83  $\mu\text{g/cm}^3$  и кореспондира са осетљивошћу од 0,0015  $\mu\text{g cm}^{-2}$  (*Sandell*-ова осетљивост) [19]. Предложена метода је упоређена са неким до тада познатим методама за спектрофотометријско одређивање сребра употребом следећих реагенаса: *dithizone* [20], *4-(2-quinolyazo)phenol* [21], *2-[4-amino-3-(1,2,4-triazolylazo)]naphthol-4-sulfonate* [22], *4,4'-bis(dimethylamino)thiobenzophenone* [23] и других.

Ако се упореде осетљивост, растворљивост и друге релевантне карактеристике предложене методе са осталим методама може се закључити да спектрофотометријска метода са реагенсом 2,4-DHBR-ом је у предности у односу на друге реагенсе у једноставности, репродуктивности, селективности и много већој осетљивости од других метода (реагенаса).

Са друге стране неки од предложених реагенаса за спектрофотометријско одређивање сребра [21, 22] су показали већу осетљивост од 2,4-DHBR-а, мада им је селективност била знатно мања.

Спектрофотометријска метода са реагенсом 2,4-DHBR-ом је нашла аналитичку примену за одређивање сребра у сулфидним рудама. Сам узорак је био подвргнут одговарајућој процедури за декомпозицију узорка, затим одвајању сребра јаким јонским измењивачима. Добијени резултати су упоређивани са

онима добијеним атомско-апсорпционом спектрометријом и показали су добро слагање. На основу изложеног видљиво је да се јони сребра спектрофотометријски могу успешно одређивати, али тек након њихове екстракције из матрикса у којем су присутни што није увек једноставно. Тај проблем сепарације, концентровања, тј. довођења на концентрацију која је довољна за одређивање је познат.

Постоје многе методе које су се етаблирале као комерцијалне методе за издвајање сребра из отпадних вода, а то су: преципитација [24], електролиза [25-27], јонска измена [28] и реверсна осмоза [29]. Користи од тих метода су значајно лимитиране економским моментом.

Преконцентрација је и иначе често примењивана при одређивању малих количина неких анализа у комплексним узорцима, применом инструменталних техника. Адсорпција, хроматографија, копреципитација, електролитичка депозиција, упаравање, екстракција и флотација су добро познате методе преконцентрације у аналитичкој хемији [30, 31]. Многе од њих су компликоване и захтевају доста времена.

Од свих предложених метода, адсорпциона метода се показала једноставном и погодном и нашла је највећу примену. Описано је више различитих адсорбената, као што су активни угљеник, порозни полимери, полиуретанска пена, силикагел, стаклене перле, волфрамова жица и други.

*Hoshino* и сарадници [32] су описали одређивање Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn у воденим растворима применом атомско апсорпционе спектрометрије са графитном киветом уз претходно концентрисање испитиваних елемената на волфрамовој жици. Међутим, употреба волфрамове жице као адсорпционог средства за одређивање сребра применом графитне кивете за атомску апсорпциону спектрометрију, није могла да се примени за одређивање у амбијенталним узорцима.

*Sramkova* и сарадници [8] су испитивали примену графитне кивете у атомско апсорпционој спектрометрији као погодној методи за одређивање ниских садржаја Ag у милиграмским узорцима слојевитих монокристала и по потреби су испитивали дистрибуцију сребра у кристалу.

Једноставна, брза и ефикасна метода прекоцентрације је описана за одређивање трагова злата (Au), сребра (Ag) и паладијума (Pd) у геолошким узорцима, пламеном атомско апсорпционом спектрометријом [9]. Метода је базирана на адсорпцији анализата (Au, Ag, Pd) на активном угљенику (прах) при рН око 1 у хлороводоничној киселини (HCl). Добијена је скоро квантитативна адсорпција (више од 92%) анализата на активном угљенику. Новина код ових испитивања је била у томе што је испитивани аналит квантитативно поново враћен из активног угљеника оксидацијом и потпуним растварањем активног угљеника са адсорбованим анализатом, коришћењем азотне киселине (HNO<sub>3</sub>) и перхлорне киселине (HClO<sub>4</sub>) у тзв. мокром поступку. Ова метода мокрог поступка

има одређених предности у односу на тзв. суви поступак (где се активни угљеник спаљује, а затим се третирањем киселином извлачи аналит), а то је пре свега у неупоредиво краћем трајању поступка. Метода је примењена на бројним геолошким узорцима за одређивање Au, Ag и Pd у концентрацијама нижим од 0,1 ppb са релативном стандардном девијацијом од  $\pm 10\%$  (број понављања = 5).

*2-mercaptobenzothiazole*-модификовани силикагел је употребљен као адсорбент за континуалну истовремену преконцентрацију-сепарацију и одређивање сребра пламеном атомско-апсорпционом спектрометријом [10]. Коришћене су двоструке колоне при чему је  $\text{Ag}^+$  селективно адсорбован из раствора азотне киселине ( $\text{HNO}_3$ ) и одмах десорбован раствором тиоурее. Други присутни јони не утичу на одређивање  $\text{Ag}^+$  осим  $\text{Cl}^-$  јона. Концентрација  $\text{Ag}^+$  јона нижа од 1 ppb може бити поуздано одређена под условом да је употребљено време за преконцентрацију било довољно дуго. Време од 40 минута, иако веома дуго за практичне анализе, ипак доказује да предложени адсорбент адсорбује веома ниске концентрације  $\text{Ag}^+$  јона. Недостаци примене пламене атомско апсорпционе спектрометрије према литературним подацима [33], ипак леже у чињеници да се ради о недовољној осетљивости при одређивању трагова сребра а затим и осталих одређиваних елемената.

У односу на пламену атомско апсорпциону спектрометрију, електротермална атомска апсорпциона спектрометрија (ЕТ-ААС) је у много већој употреби широм света. Ово се односи највише на ЕТ-ААС са металном киветом

као атомизером која има велику осетљивост и није много скупа [34]. Преконцентрација сребра из амбијенталних отпадних вода је испитивана адсорпцијом на волфрамовој жици и одређивана применом ET-AAS уз коришћење металне (волфрамове) кивете као атомизера [11]. Оптимално време урањања адсорбента у воду је било 90 s. Најбољи рН за адсорпцију сребра је 3,0.

Под тим условима, који се сматрају оптималним, граница детекције за одређивање сребра са преконцентрацијом на волфрамовој жици је  $5,0 \text{ ng/dm}^3$ , са релативном стандардном девијацијом од 8,2%. Поред тога присуство других елемената који се налазе у испитиваној води није битно утицало на одређивање сребра.

Описана је и метода одређивања сребра у узорцима морске воде применом ET-AAS уз употребу различитих модификатора [7]. Ефекат салинитета је такође испитан при чему су коришћени модел раствори морске воде са високим салинитетом (72,8%) и ниским салинитетом (34,2%), а добијени резултати упоређивани са резултатима стандардних раствора. Од свих испитаних модификатора утврђено је да се као најбољи показала смеша паладијума и аскорбинске киселине (при чему се паладијум редукује аскорбинском киселином).

Индуковано спрегнута плазма-оптичка емисиона спектрометрија (ICP-OES), индуковано спрегнута плазма-масена спектрометрија (ICP-MS) су методе високе осетљивости и неки радови показују да нема израженог ометајућег

проблема за одређивање у природним водама и модел растворима што наравно није случај са реалним узорцима (чврстим). Узимајући у обзир да се ради о методама које подразумевају веома скупу технику, треба узети у обзир и проблеме који се јављају када је у питању осетљивост и селективност, и захтеве ове методе да се претходно одвоји аналит од матрикса у којем се налази пре него што се приступи одређивању. То значи да је неопходно изабрати високо селективне екстракционе раствараче. Из тога се може закључити да се цео аналитички задатак може свести на методу одвајања (екстракције).

Тако је применом ICP-AES одређено сребро после хемијске сепарације из уранове руде [13]. Претходно је свеобухватно истражен комплексан начин екстракције сребра из узорка урана, док је само одређивање предложеном методом рутинско.

Постоје и друге методе одређивања сребра, мање или више успешне, као што је нпр. одређивање сребра у фотографским емулзијама применом дисконтинуалне проточне анализе (DFA) [16]. Поступак укључује комплексирање соли сребра (халогениди) тиосулфатом, а затим следи титрација раствором тиацетамида. Сама метода има веома слабу репродуктивност, а као алтернативна метода уз коришћење DFA је понуђено комплексирање сребро бромида ( $\text{AgBr}$ ) цијанидним јоном ( $\text{CN}^-$ ) и титрација раствором натријум сулфида ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). Резултати добијени овом методом су упоређивани са онима добијеним AAS-ом и показали су слагање са грешком од 2%.



*8-mercaptoquinoline* је погодан за катодну електрополимеризацију на електроди од стакластог угљеника [15]. На тај начин модификована електрода је послужила за селективну преконцентрацију Ag(I), а анодном стрипинг анализом је одређено сребро. Испитан је и утицај ометајућих јона и од изабраних 44 само је Au(III) стварно ометало одређивање сребра.

На основу приказаног прегледа метода за одређивање сребра, када се ради пре свега о ниским концентрацијама, у различитим матриксама и применом различитих инструменталних техника, уочљиво је да све методе захтевају претходно издвајање сребра (у многим случајевима и преконцентрацију) из матрикса у којем се налази. То аутоматски значи да је потребно доста времена за извођење анализа, а и употребљени реагенси нису јефтине. Сама инструментална техника упркос доброј осетљивости је скупа.

У односу на изложено, примена потенциометријских сензора има очигледну предност при одређивању ниских концентрација сребра, пре свега у доброј селективности, лакоћи извођења анализа и јефтиноћи. Ту своје место налазе и истичу се јон-селективне електроде различитог типа.

## **2.3. Одређивање сребра применом потенциометријских сензора**

### **2.3.1. Јон-селективне електроде**

Потенциометријски сензори, односно јон-селективне електроде (ЈСЕ) спадају у једну од најважнијих група хемијских сензора и предмет су

континуалних истраживања. Карактерише их једноставна израда, ниска цена и добра прецизност, осетљивост и селективност у аналитичкој пракси. Управо ова својства су допринела атрактивности потенциометријских сензора у поређењу са много компликованијим и скупљим системима.

Јон-селективна електрода као индикаторска електрода способна је да селективно мери активитет одређених јонских врста. Такве електроде показују брз одзив у широком концентрационом опсегу, не подлежу утицају бојења раствора или замућења, нису деструктивне и могуће их је минијатуризирати. Свакако, јон-селективне електроде имају и неколико недостатака, а односе се на селективност и ограничено време трајања. Интерференције других јона могу бити веће или мање и то се мора нагласити за сваку электроду.

Од шездесетих година прошлог века када је почео нагли развој јон-селективних електрода, па до данас је развијен велики број јон-селективних електрода које се могу поделити у више група: стаклене електроде, електроде са чврстом мембраном, електроде са течном мембраном, превучене жичане електроде, ензимске електроде (биосензори) и електроде за гасове.

Електроде са чврстом мембраном могу бити хомогене и хетерогене. Код електрода са чврстом хомогеном мембраном, мембрана је направљена од монокристала, поликристалних пелета или мешаних кристала у облику диска или танког филма. Већ су 1937. године *Kolthoff* и *Sanders* први уочили да се чврста плочица добијена из растопљеног сребро хлорида може употребити као мембранска електрода селективна на  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  јоне. Касније је испитан велики број материјала од којих се могу направити хомогене мембране за одређене

хемијске врсте [35]. Пример веома успешног чврстог сензора је флуорид јон-селективна електрода. Овај сензор се састоји од монокристала  $\text{LaF}_3$  и раствора неутралног електролита (који се састоји од  $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaF}$ ;  $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$ , и контакта са  $\text{Ag/AgCl}$  жицом). Једини ометајући јон је  $\text{OH}^-$  (због сличности у величини и наелектрисању) за који је коефицијент селективности ( $K_{\text{F}^-/\text{OH}^-}$ ) 0,1. Због тога употреба електроде је лимитирана у рН опсегу од 0 до 8,5.

Друге електроде са чврстом хомогеном мембраном су на бази једињења сребра (нарочито сребро сулфида). Сребро сулфид је јонски проводник у којем су јони сребра мобилни јони. Мешане пелете које се састоје од  $\text{Ag}_2\text{S-AgX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ) успешно се употребљавају за одређивање честица анјона X. Понашање ових електрода је одређено првенствено производом растворљивости састојака. Релативни производ растворљивости различитих  $\text{Ag}^+$  јона према томе диктирају селективност. Последица тога је да јодидна електрода (мембрана је  $\text{Ag}_2\text{S/AgI}$ ) показује високу селективност према  $\text{Br}^-$  и  $\text{Cl}^-$ . Са друге стране хлоридна електрода трпи озбиљна ометања од  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  јона. Слично томе, смеша сребро сулфида са  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuS}$  или  $\text{PbS}$  даје мембране које су осетљиве према  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Pb}^{2+}$ . Ограничење ових електрода од мешаних соли је то што растворљивост друге соли мора бити много већа од растворљивости  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Сребро сулфидна мембрана сама по себи је осетљива или према  $\text{S}^{2-}$  или према  $\text{Ag}^+$  јонима, ниже чак и од нивоа од  $10^{-8} \text{ mol/dm}^3$ .

Код електрода са чврстом хетерогеном мембраном, електроактивни материјал је диспергован у инертну матрицу која може бити од силиконске гуме или полимерног материјала на бази полиетилена и диметилполисилоксана. На

пример, хлорид-селективна електрода је базирана на хетерогеној мембрани (таложно-импрегнирана) која је припремљена полимеризацијом мономерне силиконске гуме у присуству исте тежине честица сребро хлорида [36]. Диск дебљине 0,5 mm од хетерогене мембране је причвршћен за дно стаклене цеви, калијум хлорид и сребрна жица су смештене у цев. Осетљивост електроде је лимитирана растворљивошћу сребро хлорида. Јон-селективне електроде за тиоцијанат-(SCN<sup>-</sup>) и цијанид-(CN<sup>-</sup>) јон се припремају на сличан начин. Механизми интерференција код чврстих електрода базираних на сребру разликују се од јон-селективних електрода описаних раније. У зависности од производа растворљивости вишак интерферирајућег јона може имати за резултат депозицију соли сребра на површини мембране. Уклањање интерферирајућег јона (одвајањем), враћа електроди активитет.

Електрични контакт електроде са чврстом хомогеном као и електроде са чврстом хетерогеном мембраном се остварује преко унутрашњег референтног раствора и унутрашње референтне електроде (стаклена, лантан-флуоридна електрода) или преко чврстог контакта (електроде на бази сребрових соли) [37,38]. Чврст контакт може бити метал (Pt, Ag, Cu) или неки инертни материјал као што је графит. Метал мора бити племенитији од катјона сензорске фазе да не би дошло до његове корозије “чврстим електролитом” сензора.

Стаклена електрода представља највише примењивану и скоро универзалну электроду за рН мерења и неутрализационе титрације. Ова електрода је осетљива и на друге једновалентне катјоне осим водоника, а то се пре свега односи на натријум, амонијум и калијум [39]. Селективност за те катјоне се

постиже променом састава танке јон-сензитивне стаклене мембране. То обично подразумева додаток  $B_2O_3$  или  $Al_2O_3$  натријум силикатном стаклу.

Превучене жичане електроде спадају у групу електрода са чврстом мембраном и чврстим унутрашњим контактом. Ове електроде (coated-wire electrodes-CWE), представљене од стране *Freiser*-а средином 1970.-тих [40, 41], се праве превлачењем одговарајућег полимерног филма директно на проводник. Јон-селективне мембране су на бази полимера (нпр. поливинил хлорид), док проводник може бити метални (Pt, Ag, Cu) или на бази графита, било ког уобичајеног облика као што је жица или диск. Проводник је обично уроњен у раствор полимера и активне супстанце, а филм који се добија се изложи ваздуху да се осуши. Други полимери и модификовани полимери, укључујући поли(акрил киселину) и модификовани поли(винилбензил хлорид) могу такође бити успешно примењени за мембране електрода. У групу електрода са чврстом мембраном и чврстим унутрашњим контактом, типа превучена жица, спадају и наталожене електроде (deposited-on-wire electrodes) [42] код којих се чврст контакт директно превлачи електроактивним материјалом без присуства полимерног филма.

У последњих 25 година двадесетог века, развијен је нови тип JCE који укључује полимер у састав мембране. Примену полимера у хомогеним мембранским матрицама први пут је предложио *Shatkay* 1967. године [43]. Већина јон-селективних електрода овог типа данас садржи органске полимерне мембране [44].

Полимерна јон-селективна мембрана се углавном састоји од следећих компонената: јонофора (сензорски део), полимерна матрица, пластификатор и

липофилни додаци. Јонофора или носач јона је главна компонента у мембрани која јој омогућава селективно и реверзибилно везивање одређеног јона чиме се одређује селективност мембране. Основне карактеристике јонофоре су висока липофилност (чиме се спречава излуживање јонофоре из мембране у раствор) и јак афинитет према циљаном јону, а слаб афинитет према другим јонским врстама. У мембранама које садржавају јонофору, циљани јон се појављује највише у облику комплекса са јонофором док је његова концентрација као слободног јона у мембрани врло мала. Осим сензорске јонофоре, мембрана електроде садржи и липофилне додатке који имају за циљ да олакшају пренос јона и електрона, као и полимерну матрицу са пластификатором који даје оптималну вискозност мембрани, неопходну за кретање хемијских врста у њој. Било који полимер, као једна од компоненти мембране, део је јон-селективне електроде коју карактеришу одређена својства а која ће бити детаљније изложена.

### **2.3.1.1. Полимери**

Полимери су супстанце чији су основни елементи структуре макромолекули [45]. Макромолекули су молекули огромне моларне масе који се састоје од великог броја атома који су најчешће повезани ковалентним везама и састављени су од више једнаких делова који се понављају (понављајућих јединица) тзв. мера. Молекули који су изграђени од само једног таквог мера називају се мономерима. По структури мер може бити врло близак молекулу полазног мономера, али није истоветан. Полимери настају хемијским

повезивањем мономера поступком полимеризације. Представљају се помоћу хемијске формуле остатка мономера или основног мотива означеног заградом и бројем,  $n$ , који је степен полимеризације. Основни мотив представља део молекула полимера који се понавља дуж макромолекулског ланца и не треба га мешати са појмом мера. Баш због овакве структуре полимери су и добили назив. Наиме: “*poly*” - много, “*meros*”- део. Полимери су претежно органског порекла и састоје се од угљеника, водоника, кисеоника, азота и сл. Неоргански полимери не садрже угљеникове атоме већ су грађени од макромолекула који садрже неорганске основне ланце и бочне групе нпр. пластични (полимерни) сумпор, поли (сумпор нитрид). Неорганско-органски полимери имају неорганске елементе у основном ланцу или бочним групама (полисилоксани-силикони). Према свом пореклу, полимери се деле на природне и синтетичке. Многобројни представници полимера налазе се у природи, на пример, природни каучук, целулоза, скроб, протеини.

Синтетички полимери општи је назив за полипласте који укључују пластомере (термопласте), дуромере, еластомере (гума) и еластопластомере. Заједнички назив пластомера и дуромера је пластика.

Полимери формиран од само једног типа мера називају се хомополимерима, а полимери формиран од два или више типова мера-кополимери. По правилу се у називима полимера подразумевају хомополимери (PVC-поли(винил хлорид)), док се кополимери наглашавају (PVC-поли(винил хлорид)- кополимер). Постоје четири важна типа кополимера и то су: статистички (случајан), алтернирајући (измењујући), блок и калемљени кополимери. Код

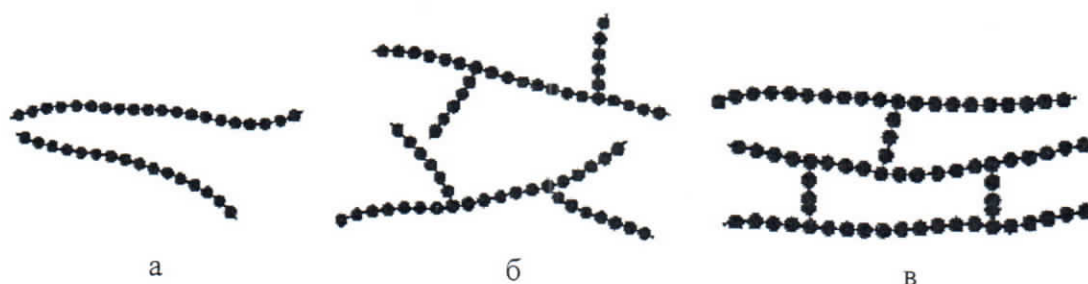
статистичког кополимера два различита мера се у ланчастом низу појављују случајним редом. Код блок кополимера у ланцу постоје блокови састављени од истог мономера. Алтернирајући кополимери имају грађу у којој се наизменично смењују два мера. Калемљени кополимери настају хемијском модификацијом полимерног ланца, тако што се на основни ланац везују (калеме) молекули мономера или читави ланци одједном.

Физичка својства полимера зависе од његовог хемијског састава, структуре (облик макромолекула) и грађе (распоред макромолекула и додаци). Утицајем на вредност молекулске масе, гранатост макромолекула и уређеност грађе могу се у великој мери мењати својства полимера.

Полимери могу да се налазе у зависности од температуре у три физичка стања: стакластом, кристалном; високоеластичном или гумастом и високофлуидном или течном. Стакласто, кристално и високоеластично физичко стање одговарају чврстом фазном стању док високофлуидно одговара течном фазном стању. Сваком од три поменута стања одговара одређена покретљивост делова полимерног ланца различитих величина. У стакластом и кристалном стању не постоји покретљивост ни сегмената ( представљају основну структурну или кинетичку јединицу), нити читавих макромолекула. У високоеластичном стању постоји покретљивост сегмената, али не постоји покретљивост читавих макромолекула, док у високофлуидном стању присутна је велика покретљивост и сегмената и читавих макромолекула.



Структура полимера је у општем случају аморфна, што значи да у овим супстанцама не постоји неки правилан распоред макромолекула. Макромолекули по облику могу да буду линеарни, разгранати и мрежести (умрежени) (слика 1).



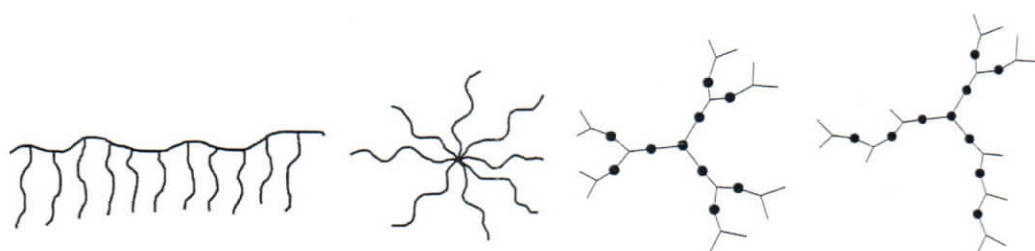
Слика 1. Схематски приказ линеарних (а), разгранатих (б) и мрежестих (в) макромолекула [46]

Сви ови облици макромолекула имају у полимерима потпуно хаотичне распореде, при чему између суседних макромолекула делују међумолекулске силе.

Постоје, међутим, и полимери код којих један део макромолекула има извешан уређен поредак, дакле упоредо са аморфном, појављује се и кристална структура. Овакви полимери су кристални полимери или кристалити. Већина полимера су кристаласти, састављени од кристалних (тродимензионално уређених) и аморфних (неуређених) подручја тј. подручја са уређеним и савијеним ланцима и подручја са насумично заплетеним ланцима. Да би полимер кристализовао потребно је присуство више фактора, као што су: правилност

структуре, савитљивост ланаца, енергија међумолекулског привлачења, присуство малих бочних група итд.

Полимери који се састоје од линеарних макромолекула, као и од разгранатих макромолекула који нису повезани са суседним макромолекулима, називају се општим именом линеарни полимери. Ову врсту полимера карактеришу слабе силе међудејства између макромолекула, што се одражава и на низ њихових својстава. Код разгранатих полимера од главног ланца се одвајају бочни ланци који имају исти хемијски састав као и основни ланац, а могу бити различите дужине. Ако су бочни ланци релативно кратки у поређењу са главним ланцем, макромолекул (односно полимер) задржава већину својстава линеарног макромолекула. Та сличност се губи са великом дужином бочних ланаца и појавом испреплитања бочних ланаца. Полимери са краћим бочним ланцима имају већу уређеност структуре, лако се “пакују”, што доводи да веће густине и већег степена кристалности. Модели гранања могу бити различити - модел чешља, модел звезде, дендриди (слика 2).



Модел чешља

Модел звезде

Дендример

Хиперразгранати

Слика 2. Модели грањања макромолекула [47]

Полимери који су на почетку XXI века највише занимали научнике су они јако разгранате молекулске архитектуре, названи дендритни полимери, а деле се на дендримере и хиперразгранате полимере [48]. Назив дендримери потиче од грчке речи *dendron*-дрво и односи се на тродимензионалне глобуларне полимере. Са друге стране, хиперразгранати полимери су статистички разгранати полимери мање савршеног глобуларног облика, али су им физичка и хемијска својства слична дендримерима. У последњих неколико година у великом броју радова описана је примена разгранатих полимера у биомедицини, али и конкретна примена у индустрији [49].

Умрежени полимери састоје се од линеарних или разгранатих ланаца, који су међусобно повезани у дводимензионалне или тродимензионалне мреже. Код ових полимера постоје јединствени просторни скелети, услед чега се они теже деформишу и у већој мери него линеарни полимери задовољавају дефиницију чврстог тела. Мреже могу бити дводимензионалне (слојевите, тј. листасте) и тродимензионалне, регуларне или нерегуларне, хомогене и нехомогене итд. Регуларно разгранате мреже саграђене су од структурно еквивалентних јединица.

#### **2.3.1.2. Проводни полимери**

Проводни полимери (conducting polymers-CPs) су по својој структури допирани полимери са коњугованим двоструким везама. За откриће и развој проводних полимера додељена је 2000. године Нобелова награда *A. J. Heegeru, A.*

*G. MacDiarmidu* и *H. Shirakawi* [50]. Пошто проводе електричну струју и то реда величине проводљивости метала, проводни полимери се називају и синтетичким металима.

Међутим, коњуговани органски полимери у чистом стању су изолатори или полупроводници јер немају слободне носиоце наелектрисања. Да би се коњуговани полимери превели у проводно стање у полимер се морају увести слободни носиоци наелектрисања. Слободни носиоци наелектрисања слободно се крећу дуж сегмената коњугованог полимерног ланца и тако се остварује електрична проводљивост. Слободни носиоци наелектрисања настају оксидацијом или редукцијом полимера тј. њиховим превођењем у полимерни катјон или полимерни анјон.

Реакција оксидације/редукције ових полимера се назива допирањем. При допирању долази до прелаза електрона са неког редукционог средства на полимер (п-допирање), или са полимера на оксидационо средство (р-допирање) [51]. Настали радикал-јон делокализован је преко одређеног дела полимерног ланца стварајући структурни дефект. Такав дефект који има спин и позитивно наелектрисање (у оксидационом процесу) назван је поларон. Даљом оксидацијом поларон се може оксидовати у дикатјон назван биполарон. Тако створена позитивна наелектрисања носиоци су наелектрисања којима се остварује електрична проводљивост. Истовремено са оксидацијом, односно редукцијом, догађа се дифузија одговарајућег катјона или анјона у масу полимера ради постизања укупне електричне неутралности полимера.

Допирање се изводи излагањем полимера гасној фази оксиданса (електрон акцептора), или редуктора (електрон донора), хемијским преносом наелектрисања у раствор, електрохемијском оксидацијом или редукцијом, озрачивањем зрацима велике енергије или кополимеризацијом мономерима који имају јоногене групе (самодопирање) [52-54]. Најчешћи хемијски допанци за оксидацију су *Lewisove* киселине и халогени као  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$ , а за редукцију алкални метали  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  итд.

Електрична проводљивост проводних полимера зависи од хемијске грађе мономера, структуре макромолекула, врсте допанта и степена допирања. Први комерцијални производи на бази проводних полимера су биле батерије (1987. године). Користе се за израду електрода за изворе електричне енергије, микрокондензатора, електро-проводних филмова, соларних ћелија, различитих сензора и микроелектрода [55], светлећих диода, транзистора, чипова, за заштиту метала од корозије итд.

### 2.3.1.3. Поли(винил хлорид)

Поли(винил хлорид) (PVC) је полимерна матрица која се најчешће користи за добијање полимерне сензорске мембране [56].

Поли(винил хлорид) (PVC) добија се хемијском синтезом мономера винил хлорида  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$ . Грађа PVC-а је аморфна - прозиран је. Тврди PVC је крут и чврст, а испод температуре од  $-5$  до  $-25^\circ \text{C}$  постаје лако ломљив. Меки PVC се добија додавањем омекшивача. Свим PVC-има се морају додавати стабилизатори,

који их чине отпорнима на UV зраке и топлоту. PVC-у се додају пунила и ојачивачи како би се постигла жељена својства.

Тако широка употреба PVC-а за добијање сензорских мембрана је пре свега због отпорности молекула PVC-а на истезање, хемијске инертности и веома значајне компатибилности са многобројним пластификаторима [57]. Пластификатори се употребљавају код синтезе јон-селективне мембране због многобројних разлога. Прво, пластификатори смањују температуру остакљивања ( $T_g$ ) на собну температуру, а то је критеријум који је неопходан за оптимални електродни одзив [58]. Како са порастом молекулске масе  $T_g$  расте, то високо молекуларни PVC захтева употребу пластификатора, док полимери са нижом  $T_g$  могу бити употребљени без пластификатора. Друго, пластификатори повећавају еластичност полимерне мембране и помажу обезбеђивању механичке стабилности [59]. Даље, пластификатори обезбеђују окружење липофилним растварачима у мембрани, што је важно за побољшање растворљивости активне компоненте [59]. Мада се PVC користи као полимерна матрица дуги низ година [56], ипак постоје многе мане везане за његову употребу, а једна од њих је цурење пластификатора [60]. Цурење пластификатора узрокује смањење времена употребе сензора, нестабилан одзив и поремећај састава узорка [60, 61]. Смањење садржаја пластификатора може такође да смањи растворљивост јонофоре и јонску размену кроз мембрану, а последица тога је значајно смањење осетљивости и селективности [61]. За мерења *in vivo*, где је биокompatibilност веома важна, цурење пластификатора је узрок веома нестабилном одзиву сензора [62]. Управо захваљујући овим недостацима, обновљен је интерес за развој хемијских сензора

на бази полимера али без пластификатора. Неки од тих полимера су приказани у литератури, укључујући полиуретан [63], полисилоксан [64], силиконску гуму [65, 66], политиофен [67], полиакрилат [60], епоксиакрилат [68] и метакрилик-акрилик кополимер [68].

#### **2.3.1.4. Јон-селективне електроде са полимерном мембраном**

Полимерне јон-селективне електроде, на бази јонофора, спадају међу најраширеније хемијске сензоре. Типична јон-селективна мембрана има састав 33 % (w/w) поли(винил хлорида) (PVC), 66 % (w/w) пластификатора, 1 % јонофоре и липофилне додатке.

Јон-селективне електроде са течном полимерном мембраном су много коришћене за директна потенциометријска мерења [69, 70]. Такве ЈСЕ-е су од великог значаја зато што омогућавају директна мерења поливалентних катјона као и одређених ањона. Полимерна мембрана (обично се прави од пластифицираног поли(винил хлорида) (PVC)) раздваја испитивани раствор од унутрашњег раствора који садржи стандардни раствор испитиваног јона (у који је уроњена сребро/сребро хлорид жица). Унутрашњи раствор садржи хлоридну со одређиваног јона у циљу стабиловања потенцијала унутрашње референтне сребро/сребро хлорид жичане електроде.

Једна од најуспешнијих електрода са течном мембраном је електрода селективна према калцијуму. Таква електрода се ослања на способност фосфатних јона да стварају стабилне комплексе са калцијумовим јонима. Она

користи течни катјонски јонски измењивач, који садржи алифатични диестар фосфорне киселине  $[(RO)_2PO_2^-]$  са R групама у C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> низу] који поседује високи афинитет према калцијумовим јонима. Јонски измењивач се налази у порозној, пластичној филтер мембрани која раздваја испитивани раствор од унутрашњег раствора, који се састоји од стандардног раствора калцијум хлорида.

Течни ањонски јонски измењивачи, као што су кватерне амонијумове соли или фосфорове соли су искоришћени за припрему ањон-селективних сензора. Недостатак код јон-селективних електрода припремљених са овим сензорима је у томе што се добијена селективност може приписати ањонима који партиципирају у саставу хидрофобне мембране. Упркос томе развијене су употребљиве електроде за одређивање нитратних [71], тиоцијанатних [72] и хлоридних [73] јона. Сензорски одговор ањонских макромолекула је такође развијен, упркос великим тешкоћама које су долазиле од хемијских својстава мембране [74, 75]. Веома добар пример успешне употребе кватерне амонијумове соли је тридодецилметиламонијум хлорид за одређивање клинички важног лека хепарина [74]. Описана су и потенциометријска мерења за друге макромолекулске полианјонске врсте [75]. И многе друге електроде сензитивне на велике органске катјоне су такође описане. На пример, PVC мембрана која је садржавала динонилнафталенсулфонску киселину је коришћена за детекцију недозвољених дрога (опијата) [76]. Такве електроде осетљиве на органска једињења, лимитиране су недовољном селективношћу и могу се користити само за једноставне узорке.



Постоје и електроде које се често ослањају на употребу мембране која садржи неутрални носач растворен у одговарајућем растварачу као активну компоненту мембране. Овакве мембране су осетљиве и на катјоне и на анјоне. Учињени су многи напори да би се изоловала и синтетизовала једињења која садрже шупљине молекуларних димензија. Добијени неутрални носачи могу бити природни или синтетизовани макромолекули способни да одређиване јоне уграде у своју структуру. Класичан пример примене мембране са неутралним носачем је електрода за одређивање калијума [77] чија мембрана је антибиотик валиномицин у дифенил етру који гради комплекс са јоном калијума. Молекул валиномицина у облику крофне има у центру “цеп” богат електронима у који се калијумови јони селективно смештају. Такве атрактивне карактеристике су учиниле валиномицин ЈСЕ веома популарном за клиничка одређивања калијума у крви. Много других цикличних и нецикличних органских носача са значајном селективношћу су успешно примењени као активни домаћини за различите електроде са течном мембраном.

Даљи развој јон-селективних електрода је текао у правцу остваривања једноставне конструкције електроде, као и њихове минијатуризације. Један од начина умањења конвенционалних ЈСЕ био је елиминисање унутрашњег референтног раствора, што је довело до развоја сензора са чврсто фазним контактом, сензора који су направљени од чврстог материјала (all-solid state sensors). Превучене жичане електроде (CWE), које представљају први тип у развоју (све) чврстих електрода су електроде где је електроактивна хемијска врста уграђена у танку полимерну матрицу којом је обложен метал или графитни

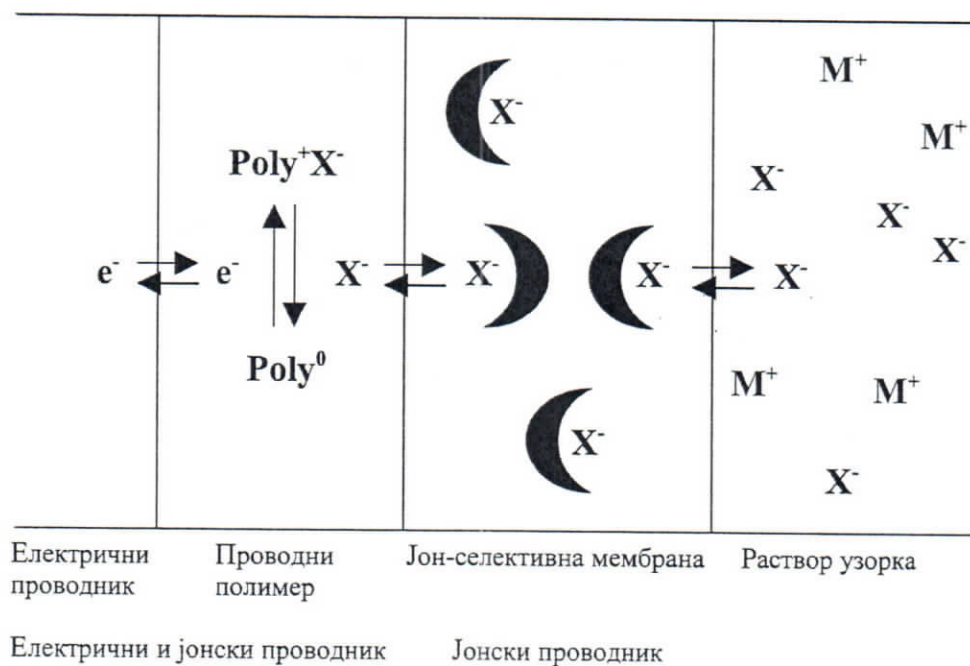
штапић. Носач сензора је у исто време и контакт ове електроактивне хемијске врсте са каблом за инструмент.

Превучене жичане електроде имају и значајне мане што доводи до одступања и нестабилности потенцијала [78], као последице слабе размене наелектрисања и сметњи између јон-селективне мембране и проводног преносника. Без обзира на то, те електроде су се показале кориснима за различите важне примене под условом да су повремено калибрисане. Одређивање основних лекова као што је кокаин и метадон [79], аминокиселине [80], калијум и натријум [81], представљају успешну примену превучених жичаних електрода.

Данас најчешћи начин побољшања ових електрода је уградња медијаторског слоја између мембране и чврстог контакта (метал/графит). То су прво били липофилни комплекси сребра [82], редокс полимери [83], хидрогелови [84] и данас, најчешће коришћени проводни полимери. Проводни полимери (CPs) су одмах привукли пажњу у смислу њихове употребе у електрохемијским анализама [85]. Јединствена електрична и оптичка својства ових супстанци их чине погодним конструкционим материјалима за електрохемијске сензоре [86], биосензоре, амперометријске јон-сензоре и потенциометријске сензоре. Сви проводни полимери постижу проводљивост допирањем тј. оксидацијом (р-допирање) и могу директно да се електро таложе на електронски проводник. ЈСЕ са проводним полимерима су врло привлачне захваљујући њиховој једноставности, ниској цени и добрим аналитичким параметрима, нарочито када се узме у обзир граница детекције, селективност и стабилност одзива.

Најчешће се користе: поли(пирол) (PPy) [87], поли(анилин) (PANI) [88], поли(октилтиофен) (POT) [89], поли(3,4-етилендиокситиофен) (PEDOT) [90] и други. (PEDOT) припада групи релативно нових и високо стабилних проводних полимера који се електро таложе из водених раствора. Успешно је примењен код JCE за  $K^+$  [91],  $Ag^+$  [92-94] и ароматичне катјоне [95].

На слици 3 приказан је пренос наелектрисања и анјона ( $X^-$ ) на примеру анјон селективне електроде са р-допираним проводним полимером.  $Poly^+$  и  $Poly^0$  представљају оксидовани и редуковани облик проводног полимера.



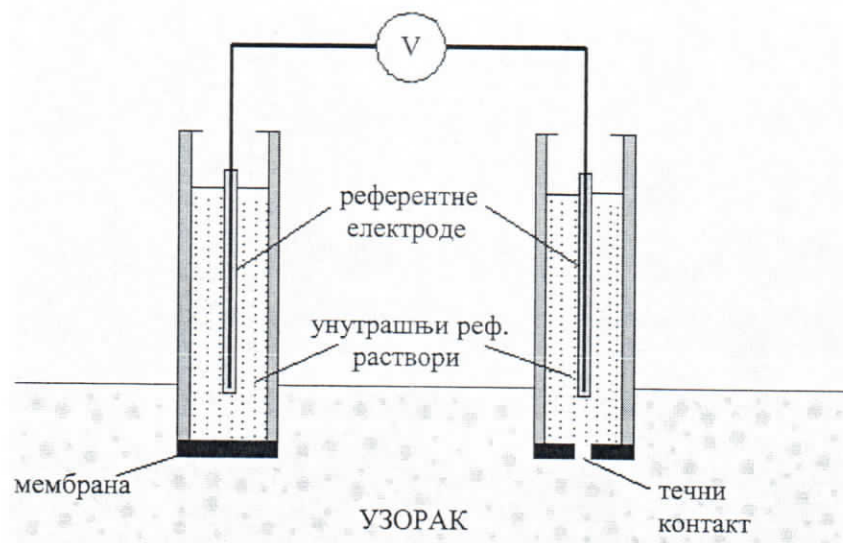
Слика 3. Схематски приказ преноса наелектрисања и анјона ( $X^-$ ) у JCE-и са проводним полимером [96]

### 2.3.1.5. Механизам одзива јон-селективне електроде

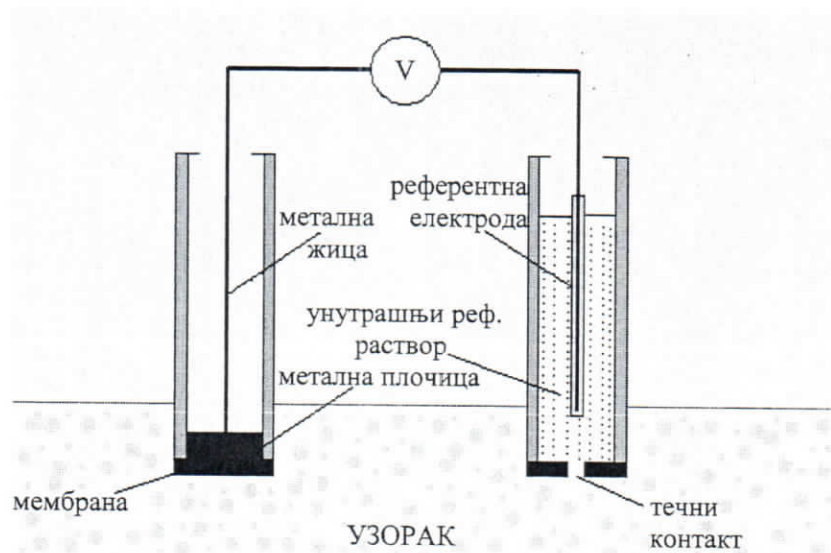
Електрохемијска ћелија која се користи при раду са ЈСЕ састоји се из два полуелемента: јон-селективне електроде и референтне електроде (која има константан потенцијал у односу на који се мери променљиви потенцијал јон-селективне електроде) уроњених у испитивани раствор и уређаја за мерење потенцијала (pH/миливолтметар који може да региструје најмање 0,2 mV).

Јон-селективна електрода као индикаторска електрода способна је да селективно мери активитет одређених јонских врста помоћу сензорске компоненте у својој мембрани.

Селективна мембрана може бити постављена између две водене фазе (слика 4) од којих је у једној активитет испитиваног јона константан (унутрашњи раствор), па је контакт са каблом за инструмент остварен преко унутрашње референтне електроде, или селективна мембрана може бити постављена између водене фазе узорка и чврстог преносника електрона (слика 5) у случају превучених жичаних електрода и осталих типова електрода које су у целини од чврстог материјала.



Слика 4. Схема електрохемијске ћелије за потенциометријска мерења (ЈСЕ са унутрашњим раствором) [97]



Слика 5. Схема електрохемијске ћелије за потенциометријска мерења (ЈСЕ са чврсто фазним контактом) [97]

Позната су три начина помоћу којих се објашњава механизам одзива селективне мембране на испитивани јон [98, 99]:

1. кинетички модел, којим се настанак потенцијала објашњава као последица транспорта јона кроз мембрану и где је селективност директно повезана са покретљивошћу јона.
2. површинско-мембрански модел, где су процеси на површини мембране одговорни за настанак потенцијала, где је гранични потенцијал који настаје између фаза само последица раздвајања наелектрисања на тој граничној површини.
3. модел потенцијала фазне границе, објашњава настанак разлике потенцијала на граници фаза (мембрана/раствор) користећи се термодинамичком равнотежом и условима електронеутралности у свакој фази, а полази од претпоставке да су кинетички процеси на граници фаза довољно брзи.

У односу на прва два модела, модел потенцијала фазне границе је најједноставнији, не захтева познавање великог броја параметара и даје задовољавајућа слагања са експерименталним подацима, и као такав највише је прихваћен.

Две главне претпоставке овог модела су:

1. потенцијал на граници фаза (мембрана/раствор) је одговоран за мембрански одзив, дифузиони потенцијал унутар мембране је занемарљив.
2. мембранска фаза која је у додиру са раствором је у термодинамичкој равнотежи.

Укупна разлика потенцијала ( $EMS$ ) између ЈСЕ и референтне електроде која се мери у електрохемијској ћелији представља збир различитих међуфазних потенцијала [100]

$$EMS = E_m + E_{m'} + E_r + E_{r'} + E_j \quad (1)$$

где су:

$EMS$  - електромоторна сила (посматрани потенцијал на нултој јачини струје),

$E_m$  - потенцијал који се јавља на додиру фаза мембрана селективне електроде/испитивани раствор,

$E_{m'}$  - потенцијал који се јавља на додиру фаза мембрана селективне електроде/унутрашњи контакт и овај потенцијал је увек константан,

$E_r$  - потенцијал унутрашње референтне електроде у јон-селективној електроди; присутан је само код електрода које је имају,

$E_{r'}$  - потенцијал спољне референтне електроде који је такође константан и не зависи од концентрације испитиваног раствора,

$E_j$  - дифузиони потенцијал на додиру фаза раствор референтне електроде/испитивани раствор.

Дифузиони потенцијал ( $E_j$ ) је последица неједнаке дистрибуције анјона и катјона кроз гранични слој између испитиваног раствора и раствора референтне електроде. Један од начина уклањања овог проблема, елиминисање дифузионог потенцијала, је примена двоструког електролитичког моста са раствором јона који мигрирају приближно истом брзином (нпр. концентровани раствор  $KCl$ ,

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Вредност граничног потенцијала у овом случају смањује се на износ испод 1 mV, али овај проблем није и даље потпуно елиминисан. У литератури су познати и други приступи овом проблему [101].

Како би осим мембранског потенцијала  $E_m$  јон-селективне електроде сви остали требало да буду константни то и EMS електрохемијске ћелије зависи првенствено од овог потенцијала. Мембрански потенцијал представља суперпонирање *Donnan*-ове равнотеже одговорне за величину миграције на међуфазном додиру и дифузије која је одговорна за дистрибуцију јона унутар фазе у коју је продро. Потенцијал мембране може бити описан као збир потенцијала на граници фаза који се успостављају на додиру фаза мембрана селективне електроде/испитивани раствор, мембрана селективне електроде/унутрашњи контакт и дифузионог потенцијала мембране (окарактерисан дифузијом јона кроз мембрану). Овај потенцијал може се сматрати константним при контролисаним условима. Потенцијал који се успоставља на додиру фаза мембрана/унутрашњи контакт без обзира да ли се ради о примени чврстог контакта или унутрашњег референтног раствора је такође константна величина. Према томе једини значајан фактор који може довести до промене потенцијала је мембрански потенцијал на додиру фаза мембрана селективне електроде/испитивани раствор.

За описивање потенциометријског одзива мембране користи се *Nernst*-ова једначина:

$$E_m = konst + (2,303RT / z_i F) \log a_i \quad (2)$$



где је константни потенцијал у ствари стандардни потенцијал јон-селективне електроде,  $R$  - универзална гасна константа ( $8,134 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  - апсолутна температура,  $F$  - *Faraday*-ева константа,  $z_i$  и  $a_i$  - наелектрисање и активитет примарног јона  $i$  у раствору.

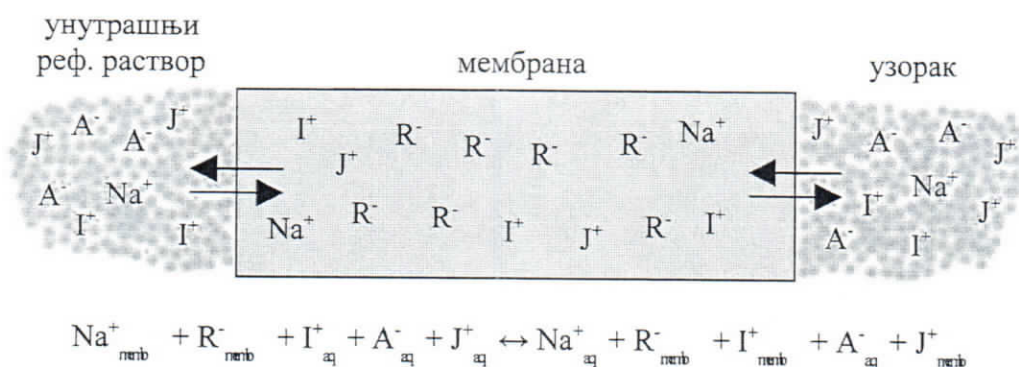
Види се да је потенцијал мембране исказан релацијом истог облика као што је *Nernst*-ова једначина за редокс системе. Због тога за мембране, код којих се потенцијал мења у складу са претходном једначином, каже се да имају *Nernst*-ов одзив.

На основу изложеног произилази да је јон-селективна мембрана кључна компонента свих потенциометријских сензора. Састав мембране је такав да успоставља онај потенцијал који је резултат активитета јона који се одређује.

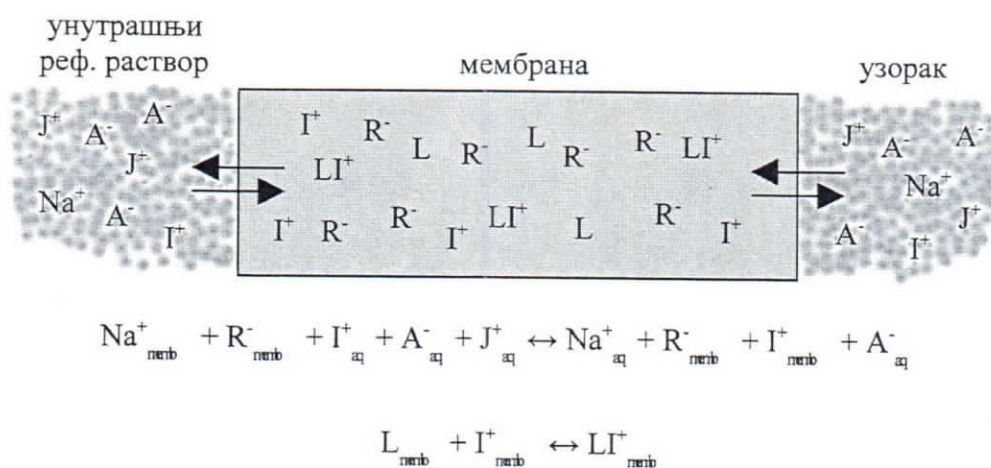
Уколико јони могу прећи из једне фазе у другу, тада долази до успостављања електрохемијске равнотеже али са различитим потенцијалима у фазама. Ако само једна јонска врста може прећи преко границе фаза онда је потенцијалска разлика између фаза последица активитета тог јона у фазама.

Код јон-селективних електрода са полимерном мембраном, на бази јонофора, циљ је наћи мембрану која ће селективно везати јон који се одређује, остављајући све друге ван ње. Промена потенцијала мембране настала променом концентрације анализита последица је присутности јонофоре и липофилног додатка у мембрани.

За мембрану која не садржи јонофору ( $L$ ) него само липофилни додаток ( $R^-$  или  $R^+$ ) екстракција јона у мембрани је једини процес који одређује разлику потенцијала (слика 6).

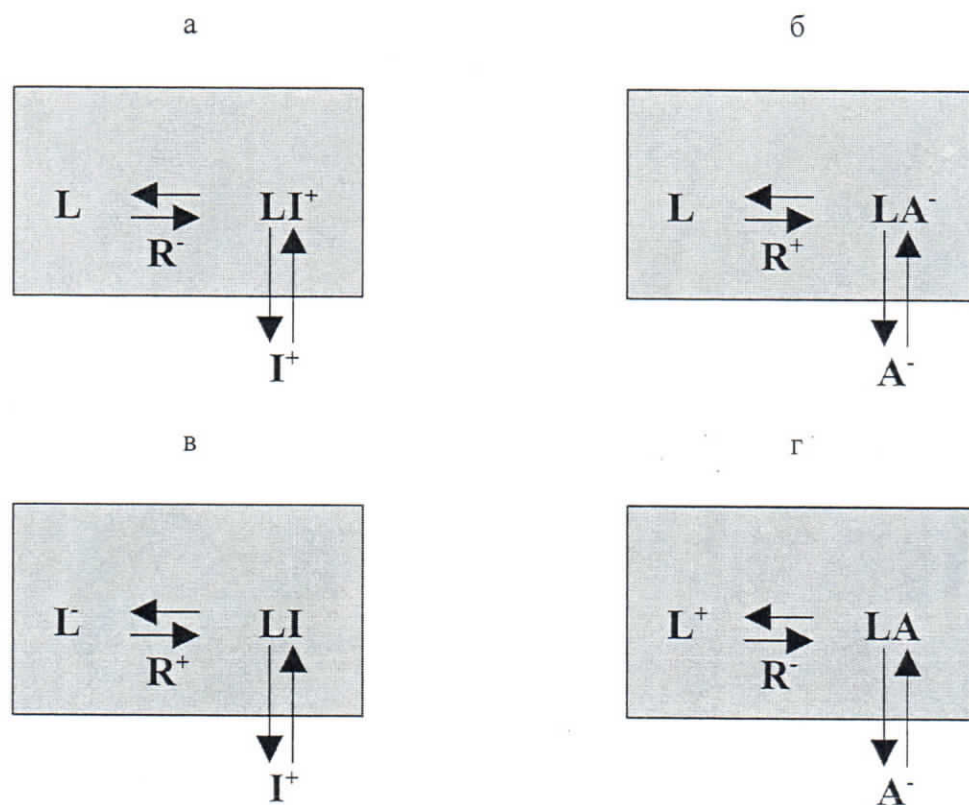


Слика 6. Схема деловања јон-селективних мембрана ( $\text{I}^+$  - испитивани катјон;  $\text{A}^-$  - анјон;  $\text{Na}^+$  - хидрофилни катјон из липофилног додатка;  $\text{R}^-$  - липофилни анјон из липофилног додатка;  $\text{J}^+$  - интерферирајући катјон) [102]



Слика 7. Схема деловања јон-селективних мембрана са инкорпорираном јонофором ( $\text{L}$  - јонофора;  $\text{LI}^+$  - комплекс јонофора-катјон;  $\text{I}^+$  - испитивани катјон;  $\text{A}^-$  - анјон;  $\text{Na}^+$  - хидрофилни катјон из липофилног додатка;  $\text{R}^-$  - липофилни анјон из липофилног додатка;  $\text{J}^+$  - интерферирајући катјон) [102]

Када се у мембрани налази довољно јонофоре измењен ће бити само примарни јон који са јонофором гради комплекс. Обзиром да се електронеутралност мембране не сме нарушити, додају се липофилни додаци који служе за стабилизацију насталог комплекса и уједно спречавају коекстракцију супротно наелектрисаног јона из раствора заједно са примарним јоном. Уколико је у мембрану инкорпорирана неутрална јонофора (слика 8, под а и б), липофилни додатак у мембрани је супротног наелектрисиња од примарног јона.



Слика 8. Схема JCE са инкорпорираним јонофорама (L) и липофилним додацима (R), селективним на катјон ( $I^+$ ) или анјон ( $A^-$ ). Јонофора може бити неутрална (L) или наелектрисана ( $L^+$  или  $L^-$ ). Стрелице показују реакцију комплексирања у мембрани и равнотежу при преласку фаза [102]

Уколико је јонофора наелектрисана (слика 8, под в и г), липофилни додаци се инкорпорирају у мембрану због побољшања селективности. Ово се објашњава утицајем липофилног додатка на стабилност комплекса у мембрани, контролом концентрације примарног јона у мембрани и зависношћу концентрације јона у мембрани од густине наелектрисуња у мембрани. У пракси се припремају и тестирају мембране са различитом количином липофилног додатка.

### 2.3.2. Јон-селективне електроде за одређивање сребра

Комерцијална чврста поликристална среброва електрода на бази  $\text{Ag}_2\text{S}$  је једна од најстаријих електрода познатих у литератури [103-107]. Ова електрода показује одличну селективност према алкалним, земноалкалним и према већини јона тешких метала. Међутим, присуство живиних(II) јона јако омета рад ових електрода и то је главна њихова слабост. Захваљујући одговарајућој јонској измени на површини сребро сулфида, примећена је одговарајућа осетљивост према  $\text{Hg}^{2+}$  јонима.

*Morf* и сарадници [108] на основу своје теорије дефекта за сребро селективну мембрану, износе да одзив сензора сребро халогенида или сребро сулфида према  $\text{Hg}^{2+}$  јонима није ни *Nernst*-овски ни линеаран. Последица тога је да је процена стварне селективности  $\text{Ag}^+/\text{Hg}^{2+}$  озбиљан проблем. То је управо био разлог због чега је потрага за новим сребро селективним сензором настављена.

Значајно побољшање, када је у питању ометајуће присуство живиних(II) јона, је направљено применом *аралдита* као сензора за сребро селективну електроду, док је ометање других јона тешких метала (нпр. бакра и кадмијума) смањено [109]. Управо чињеница да је  $\text{Hg}^{2+}$  јон био једини јон који је ометао рад поликристалне  $\text{Ag}_2\text{S}$  електроде, је разлог што је интерес за развој јон-селективне електроде за  $\text{Ag}^+$  са течном мембраном био релативно мали. Упркос томе појавио се изванредан број радова где су ЈСЕ-е конструисане применом потенциометријских сензора на бази погодних течних мембрана.

Неколико познатих хемијских принципа су коришћени у избору и синтези одговарајућих носача (мембрана) при конструкцији ЈСЕ, као што су избор носача одговарајуће величине и специфичног метал-лиганд узајамног дејства [110]. Више течних мембрана на основу којих су конструисане ЈСЕ, које имају добру селективност према јонима сребра, имају једно или оба хемијска својства.

Да би се стабилизовали процеси на мембранама, повећала ефикасност мембране и пре свега њен век трајања, јер највећи недостатак течних мембрана био је мањак дугорочне стабилности, развијен је нови тип мембране који укључује полимер у састав мембране [111, 112]. Код примене течних мембрана селективност и капацитет се решавају одабиром правог носиоца (сензора) и његове концентрације. Повећањем концентрације носиоца повећава се капацитет екстракције јона, међутим прекомерну употребу носиоца треба избегавати. Примена полимера у саставу мембране превазилази и ту врсту проблема. То потврђује и велики број радова који описују продирање јона сребра кроз различите мембране које укључују у свој састав полимере.

Код многих електрода тог типа примећено је да се селективност према сребру повећава када се један или више кисеоникових донорских атома у сензору замењује сумпором. У ту групу електрода спадају оне где се као сензори користе крунски етри [113-115], неке друге врсте макроцикличних једињења [116, 117], као и нециклична једињења [118-122].

*Lai* и *Shih* [113] користе *1,4-dithia-15-crown-5(PVC/dibutyl phthalate)* као део електроде за детекцију сребра. Овај тио-крунски етар показује најбољу осетљивост (40 mV/декади) од свих испитаних етара. Коefицијент селективности према алкалним, земноалкалним и јонима прелазних метала је био већи од -3,5 (за натријум, калијум и магнезијум). Највише су ометали жива(II) јони са коefицијентом селективности од +0,8. Даљим испитивањима селективности мембрана на бази моно- и дитио-крунских етара у *PVC/DOP (dioctyl phthalate)* матрици према јонима сребра, утврђено је да обе електроде показују добру селективност за  $\text{Ag}^+$  јоне [114]. Исто тако је утврђено да се, без обзира на различит просторни распоред и број S донор атома у крунским етрима, коefицијенти селективности међу собом много не разликују.

За одређивање  $\text{Ag(I)}$  јона развијена је високо осетљива ЈСЕ са *thiaazacrown* етром као јонофором [123]. Електрода показује *Nernst*-ов нагиб од 60,0 mV/декади у линеарном опсегу од  $1 \times 10^{-9}$  до  $1 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Доња граница детекције је  $2,9 \times 10^{-10}$  mol/dm<sup>3</sup>  $\text{Ag}^+$ . Флуks јона кроз мембрану је елиминисан контролом концентрације примарног јона коришћењем раствора NaCl/AgNO<sub>3</sub> као

унутрашњег раствора. Присуство  $\text{Cl}^-$  јона доводи до таложења  $\text{AgCl}$  чиме се смањује концентрација слободног  $\text{Ag}^+$  јона, а последица тога је нижа вредност доње границе детекције. Електрода је употребљена за потенциометријску титрацију раствора  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  јона.

*Shijie Wu* са сарадницима је синтетизовао две нове јонофоре *21-membered N3S4-azathiocrown* етре ( $\text{L}_1$ - $\text{L}_2$ ) за израду сребро селективне електроде [124]. Електрода са јонофором  $\text{L}_2$  је имала бољу селективност и ова електрода показује *Nernst*-ов нагиб у широком концентрационом опсегу од  $3 \times 10^{-7}$  до  $3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$   $\text{Ag}^+$ . Граница детекције је  $6,7 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$ . Електрода је погодна за употребу у рН опсегу од 3,0 до 8,9. Предности су брзо време одзива, дуготрајна стабилност и посебно добра селективност. Предложени сензор је коришћен као индикаторска електрода за потенциометријску титрацију  $\text{Cl}^-$  јона у узорцима вода.

Сензор за одређивање  $\text{Ag(I)}$  јона на бази *monoazathiocrown* етра као јонофоре [125] показује скоро *Nernst*-ов нагиб од  $55,1 \pm 0,2 \text{ mV/декади}$  у концентрационом опсегу од  $10^{-8}$  до  $10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Овај сензор има границу детекције од  $1,7 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$ . Сензор је селективан према многим једновалентним и двовалентним катјонима.

*Sulekh Chandra* са сарадницима је успео да синтетизује неутралну јонофору *o-hydroxyacetophenone carbohydrazone (OHAC)* за сребро јон-селективну електроду. Мембрана електроде, која осим сензорске јонофоре садржи и  $\text{PVC}$ ,

липофилни додатак (*NaTPB*) и пластификатор (*o-NPOE*) [126], показује *Nernst*-ов нагиб у широком концентрационом опсегу од  $1 \times 10^{-7}$  до  $1 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> концентрације Ag<sup>+</sup> јона. Електрода има брзо време одзива (10 s) и добру селективност према сребро(I) јонима у рН опсегу од 3,0 до 8,0. Предложена електрода је примењена као индикаторска електрода за потенциометријску титрацију Ag<sup>+</sup> јона раствором KI и NaCl. Такође је примењена за одређивање концентрације Ag<sup>+</sup> јона у различитим узорцима вода.

Својства *calix[2]furano[2]pyrrole* и сродних једињења су испитивана као неутралних носача за сребро селективну полимерну електродну мембрану [127]. Електрода даје добар *Nernst*-ов одзив од 57,1 mV/декади промене концентрације за сребров јон у опсегу концентрација од  $1 \times 10^{-6}$  до  $1 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>. Таква сребро јон-селективна електрода показује веома добру селективност за Ag<sup>+</sup> јоне у односу на алкалне и земноалкалне металне јоне, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и H<sup>+</sup>. Посебно, таква Ag<sup>+</sup> селективна електрода показује веома ниску осетљивост према Hg<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> јонима. Потенциометријски коефицијент селективности сребро селективне електроде показује јаку зависност од рН раствора, нарочито је осетљивост електроде према Hg<sup>2+</sup> јонима значајно смањена при рН 2,5 у односу на рН 5,0. Може се закључити да својства описане сребро селективне електроде базиране на јонофори, *calix[2]furano[2]pyrrole*, су веома упоредива са другим електродама које имају комерцијалне неутралне носаче када је у питању нагиб, линеарност и граница детекције.



Због значајних предности у односу на конвенционалне електроде, попут једноставне израде, ниске цене, могућности минијатуризације, превучене жичане електроде су врло брзо прихваћене при одређивању различитих јонских врста. Нови приступ припреме превучених жичаних електрода је побољшао њихове аналитичке карактеристике, нарочито када се узме у обзир стабилност и репродуктивност у односу на дефинисане термодинамичке утицаје [128-131].

Многобројне превучене жичане јон-селективне електроде за одређивање  $\text{Ag}^+$  јона су приказане у многим радовима.

Испитане су карактеристике потенциометријског одзива и селективност сребро селективних електрода са поли(винил хлорид) (PVC) мембраном у коју је инкорпорирана јонофора на бази *Schiff*-ових база (деривата који садрже N и O доноре атома). Електроде са јонофорама: (*p-tert-butylcalix[4]arene* [132], 2-*-(E)-[(2-amino-5-nitrophenyl)imino]methyl*)-4-methoxy phenol [133], (*N2E,N2'E*)-*N2,N2'-bis(thiophen-2-ylmethylene)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diamine* [134]) раде добро у широком концентрационом опсегу од  $1 \times 10^{-5}$  до  $1 \times 10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup> [132],  $1 \times 10^{-6}$  до  $1 \times 10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup> [133] и  $1 \times 10^{-7}$  до  $1 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> [134] са *Nernst*-овим нагибом. Време одзива ових електрода је било брзо (20 s; <5 s; 9 s), и радиле су у широком рН опсегу. Селективност према алкалним, земноалкалним, прелазним и тешким металима је била добра. Према изразито ометајућем  $\text{Hg}^{2+}$  јону, вредност коефицијента селективности је била -3,0 [132] и -3,7 [134]. Сребро јон-селективна електрода [132] је употребљена као индикаторска електрода за потенциометријску титрацију  $\text{Ag}^+$  јона стандардним раствором натријум хлорида.

Добијени резултати су упоређивани са онима добијеним атомско апсорпционом спектрометријом и показали су добро слагање.

*Amini* и сарадници [135] су направили сребро јон-селективне електроде на бази следећих јонофора *methyl-2-pyridyl ketone oxime (MPKO)*, *phenyl-2-pyridyl ketone oxime (PPKO)* и *bis[2-(o-carboxythiophenoxy)methyl]-4-bromo-1-methoxybenzene (СМВМВ)*. Површина графитне електроде је директно превучена мембраном која је садржавала PVC, пластификатор, липофилни анијонски адитив и јонофору.

Електроде су показивале линеарни *Nernst*-ов одзив од 59,8 до 60,5 mV/декади у концентрационом опсегу од  $1 \times 10^{-6}$  до  $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> Ag<sup>+</sup> јона. Време одзива електроде је било мање од 10 s у концентрационом опсегу сребрових јона од  $1 \times 10^{-2}$  до  $1 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> и потенцијал се није мењао у периоду од 3 минута. Електрода је показала добру селективност за јоне сребра у односу на алкалне, земноалкалне и неке прелазне и тешке јоне метала. Електрода са јонофором *MPKO* је показала бољу селективност према јонима сребра у поређењу са друге две јонофоре. Електроде са јонофорама *MPKO* и *PPKO* могу се користити у pH опсегу од 2,5 до 8,5, а са јонофором *СМВМВ* у pH опсегу од 3,0 до 6,5. Описана електрода за одређивање Ag<sup>+</sup> јона је примењена као индикаторска електрода за одређивање сребра у отпадним фотографским водама потенциометријском титрацијом.

За одређивање Ag(I) јона развијена је високо селективна и осетљива електрода са мембраном од угљеника (прах) и јонофоре 2-[(2-{2-[(2-carboxyphenyl)sulfonyl]ethoxy}ethyl)sulfonyl] benzoic киселина, којом је обложена платинска жица [136]. Ова електрода показује добар *Nernst*-ов нагиб од  $59,0 \pm 1$  mV/декади у широком линеарном опсегу од  $2 \times 10^{-8}$  до  $1 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub>. Граница детекције ове електроде је  $1,2 \times 10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub>. Сензор има брзо време одзива од око 10 s и може бити коришћен у рН опсегу од 2,5 до 8,7. Висока селективност је добијена за преко 17 различитих металних јона. Електрода је репродуктивна и стабилна у периоду од 2 месеца. Предложена електрода је успешно примењена за одређивање сребра у сулфадиазин кремама и воћним соковима (где је примењена метода стандардног додатка).

Нова сребро јон-селективна електрода [137] је припремљена директним превлачењем површине електроде од стакластог угљеника PVC мембраном која садржи нове *calixarene* деривате као јонофору. Одзив електроде је био линеаран са *Nernst*-овим нагибом од 61,4 mV/декади при опсегу концентрација Ag<sup>+</sup> јона од  $5 \times 10^{-8}$  до  $10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup> и границом детекције од  $1,0 \times 10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup>. Време одзива електроде за опсег концентрација од  $1 \times 10^{-1}$  до  $1 \times 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> је било између 5 и 10 s, а електрода је погодна за употребу у рН опсегу од 3,0 до 7,0. Селективност према неким алкалним, земноалкалним, прелазним и јонима тешких метала је била добра.

Иста јонофора, [*bis 5-(4-nitrophenyl azo)salicylaldehyde*] 1,8-diamino, 3,6-dioxo octan, је примењена у конструкцији две различите сребро селективне електроде [138]. Прва електрода од угљеникове пасте је припремљена тако што је од графитног праха и силиконског уља са јонофором направљена паста кроз коју је провучена танка бакарна жица која је обезбеђивала електрични контакт. Друга електрода је направљена превлачењем платинске жице мембраном од исте јонофоре, PVC и пластификатора. Електродни одзив је имао *Nernst*-ов нагиб од  $58,4 \pm 0,3$  (за прву) и  $56,2 \pm 0,7$  (за другу) mV/декади  $\text{Ag}^+$  јона у широком концентрационом опсегу од  $3,1 \times 10^{-2}$  до  $9,0 \times 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup> (за прву) и  $2,7 \times 10^{-2}$  до  $1,9 \times 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> (за другу). Прва електрода је имала границу детекције од  $4,2 \times 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>  $\text{Ag}^+$ , а друга од  $7,8 \times 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>  $\text{Ag}^+$  јона. Обе електроде су имале време успостављања електродног потенцијала око 5 s, и задовољавајућу репродуктивност и релативно су дуго биле употребљиве. Предложени сензори су показали доста добру селективност према  $\text{Ag}^+$  јонима у поређењу са другим уобичајеним катјонима. Потенциометријски одзив је био независан од рН раствора за подручје од 3,5 до 7,0 (за прву электроду) и од 2,5 до 7,0 (за другу электроду). Предложене електроде су употребљене као индикаторске електроде за потенциометријске титрације сребра стандардним раствором калијум јодида.

*Gupta* и сарадници [139] су синтетизовали и испитали неутралне јонофоре за припрему поли(винил хлорид) сензорске мембране селективне на  $\text{Ag}^+$  јоне. Додатком *kalijum tetrakis(4-chlorophenyl) borata* и различитих пластификатора као што су *o-NPOE (o-nitrophenyl octyl ether)*, *DBP (dibutylphthalate)*, *DBBP*

(*dibutyl(butyl)phosphonate*), и *CN (chloronaphtalene)* побољшана су својства сензора. Најбоље карактеристике су добијене применом сензора који је био следећег састава: (*w/w helata* (2,8%) : *PVC* (45,7%) : *o-NPOE* (48,6%) : *КТр СІРВ* (2,8%). Сензор је имао *Nernst*-ов одзив са нагибом од 59,3 mV/декади у концентрационом опсегу од  $5,6 \times 10^{-8}$  до  $1,0 \times 10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup> Ag(I) јона, и у опсегу рН од 3,0 до 8,0 са брзим временом одзива од 12 s. Предложени сензор је могао да се користи у периоду од 4 месеца без значајног померања потенцијала. Такође је примењен у реалним узорцима за одређивање концентрације Ag<sup>+</sup> јона у крви код особа које су биле професионално изложене деловању сребра.

## Циљ рада

На основу приказаног прегледа литературе ЈСЕ за одређивање сребра уочљиво је да постоји значајан број ових електрода различитог типа и да већина јон-селективних електрода данас садржи органске полимерне мембране.

Без обзира на то, и даље постоји велико интересовање да се на што једноставнији, јефтинији и бржи начин дође до још бољих електрода тј. сензора задовољавајућих потенциометријских и електрохемијских својстава, као и за развој нових материјала у конструкцији потенциометријских сензора. Наша претходна истраживања упућивала су на могућност добијања електроде превлачењем штапића стакластог угљеника мембраном од PVCAs полимера, пластификатора и липофилног додатка али без јонофоре.

Стога је циљ ове дисертације конструкција једноставног сензора направљеног превлачењем штапића стакластог угљеника мембраном од поли(винил хлорид-ко-винил ацетат) полимера, пластификатора и липофилног додатка, без јонофоре као активне компоненте.

Даље, утврђивање методологије операционог механизма дејства сензора снимањем цикличног волтамограма, као и оптимизација састава мембране мењањем односа компоненти мембране у циљу добијања оптималних потенциометријских карактеристика сензора.

Тако добијен сензор ће бити детаљно испитан (*Nernst*-ов нагиб, граница детекције, време одзива, стабилност одзива, радни рН опсег, селективност) и на крају ће се утврдити могућност његове аналитичке примене као сребро јон-

селективне електроде у директној потенциометрији и потенциометријској титрацији у модел растворима и реалним узорцима.

Експерименталним истраживањима у овој дисертацији, једном речју очекујемо да се на једноставан начин, могућ у свакој лабораторији, без употребе било какве апаратуре, добије потенциометријски сензор за одређивање сребра са прихватљивим карактеристикама за аналитичка испитивања.

НАШ РАД



### 3. Експериментални део

#### 3.1. Апаратура и прибор

У експерименталном раду коришћене су потенциометријска метода и електрохемијска метода-метода цикличне волтаметрије.

Мерења су извршена на следећим инструментима:

- Пехаметар рН – 211 производње "Hanna Instruments"

Сва потенциометријска и рН мерења изведена су помоћу пехаметра рН – 211 производње "Hanna Instruments". Инструмент покрива подручје од рН = - 2,00 до рН = 16,00 (осетљивост  $\pm 0,01$  рН јединица). При мерењима јон-селективним електродама мерно подручје инструмента налази се у распону од + 2 000 до - 2 000 mV (осетљивост 0,1 mV).

- Потенциостат PAR модел 273
- X – Y писач, модел 8033 производње "Philips"
- Магнетна мешалица производње "VELP Scientifica"

Електроде:

- PVCAc/Ag електрода сопствене израде.

PVCAc/Ag електрода, без унутрашњег раствора и јонофоре, је направљена једноставним урањањем штапића стакластог угљеника (GC) превученог мембраном од поли(винил хлорид-ко-винил ацетат) полимера, пластификатора и

липофилног додатка у раствор сребро нитрата. PVCAc/Ag електрода је коришћена као радна електрода, Ag(I) јон-селективна електрода.

- На сребро наталожена Ag/AgCl електрода [42]

На сребро наталожена Ag/AgCl електрода је коришћена као компаративна електрода при одређивањима хлорида у узорцима еколошких вода. Добијена је поступком превлачења сребрне траке растопом сензорског једињења које је синтетизовано претходним таложењем из водених раствора хомогене смесе. Трака металног сребра чистоће 99,993%, дужине 120 mm, ширине 5 mm и дебљине 1 mm је служила и као носач електроактивног материјала и као контакт са каблом инструмента.

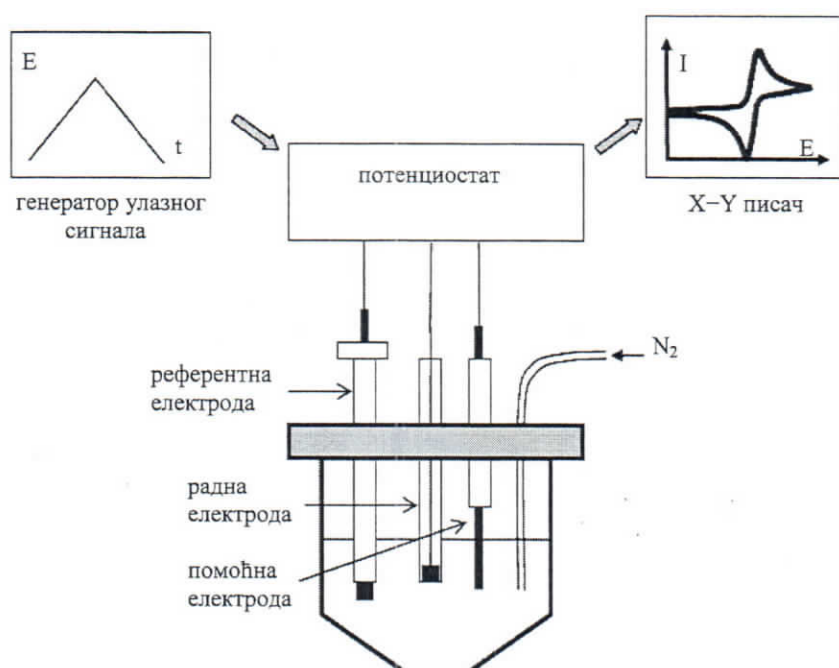
- Засићена каломелова електрода (ЗКЕ) са двоструким мостом, производње "Hanna Instruments"

Засићена каломелова електрода (ЗКЕ) са двоструким мостом, који је испуњен раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  концентрације  $\{c(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1 \text{ mol/dm}^3\}$ , је коришћена као референтна електрода у електрохемијском спрегу:

ЗКЕ || стандардни раствори / узорци | PVC мембрана | GC

Апаратура за цикличну волтаметрију се састојала од електрохемијске ћелије, потенциостата PAR модел 273, генератора улазног сигнала и X-Y писача, модел 8033 производње "Philips", уређаја за регистрацију добијеног цикличног волтамограма (слика 9). Потенциостат служи да би одржао жељени потенцијал између радне и референтне електроде. Генератор улазног сигнала генерише жељени програмирани потенцијал и преноси га као улазни сигнал у потенциостат.

Коришћена је троелектродна електрохемијска ћелија са PVCAc/Ag електродом као радном електродом, ЗКЕ као референтном електродом и Pt жица као помоћном електродом. Електрохемијска ћелија треба да је тако конструисана да омогућава деаретизацију електролита продувавањем гаса, али и мерење у мирном електролиту.



Слика 9. Апаратура за цикличну волтаметрију [140]

Снимање цикличног волтамограма је извршено у области потенцијала од  $-0,5 \text{ V}$  до  $+0,8 \text{ V}$  према референтној ЗКЕ електроди у раствору NaOH концентрације  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  и брзини промене потенцијала ( $v$ ) од  $50 \text{ mV/s}$ . Експеримент је изведен на собној температури.

### 3.2. Реагенси и раствори

За припремање експерименталних раствора коришћени су следећи реагенси:

1. Сребро(I) нитрат  $\text{AgNO}_3$  р.а. "Merck", Darmstadt, Немачка
2. Поли(винил хлорид-ко-винил ацетат) PVCAc р.а. "Pevicon", Fostatbolaget, Шведска
3. Поли(винил хлорид) велике молекулске масе PVC р.а. "Sigma Aldrich", St. Louis, САД
4. Тридодецилметиламонијум хлорид TDMAC р.а. "Sigma Aldrich", St. Louis, САД
5. Бис(2-етилхексил себацат) DOS р.а. "Sigma Aldrich", St. Louis, САД
6. Дибутил фталат DBP р.а. "Fluka", Buchs, Швајцарска
7. Натријум тетрафенил борат  $\text{NaTPB}$  р.а. "Merck", Darmstadt, Немачка
8. Тетрахидрофуран  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , THF р.а. "Merck", Darmstadt, Немачка
9. о-Нитрофенил октил етар о-NPOE р.а. "Alfa Aesar GmbH & Co KG", Karlsruhe, Немачка
10. Нитратне и сулфатне соли катјона:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ , р.а. Merck", Darmstadt, Немачка, "Sigma Aldrich", St. Louis, САД, "Fluka", Buchs, Швајцарска

11. Амонијум хлорид  $\text{NH}_4\text{Cl}$  р.а. “Laphoma”, Скопље, Македонија
12. Амонијум нитрат  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  р.а. “Laphoma”, Скопље, Македонија
13. Амонијум сулфат  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  р.а. “Laphoma”, Скопље, Македонија
14. Натријум хлорид  $\text{NaCl}$  р.а. “Laphoma”, Скопље, Македонија

За припремање раствора коришћена је ултра чиста вода (Millipore, 18 М  $\Omega$  cm). Јонска јачина раствора је подешавана раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , концентрације  $\{c(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,05 \text{ mol/dm}^3\}$ , осим раствора металних сулфата где је јонска јачина раствора подешавана раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  концентрације  $\{c(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 0,05 \text{ mol/dm}^3\}$ .

Ефективне (активне) концентрације јона у раствору, са изузетком врло разблажених раствора, су обично мање од њихових стварних (аналитичких) концентрација. Разлика између концентрације и активитета настаје због јонских интеракција (са супротно наелектрисаним јонима), што смањује ефективну концентрацију јона.

Активитет јона  $i$  у раствору је у односу према концентрацији,  $c_i$ , дат изразом:

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad (3)$$

где је  $f_i$  коефицијент активитета. Коефицијент активитета зависи од врсте присутних јона и укупне јонске јачине раствора. Коефицијент активитета дат је *Debye–Hückel* једначином:

$$\log f_i = \frac{-0,51z_i^2\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (4)$$

где је  $\mu$  јонска јачина.

На 25°C разлика потенцијала електроде од 59,16 mV одговара промени активитета било ког једновалентног јона 10 пута ( $z = 1$ ), тј. промена потенцијала од 1 mV одговара промени од 4% и 8% активитета за једновалентне, односно двовалентне јоне, што је у складу са *Nernst*-овим одзивом, што указује на важност рачунања са активитетима, а не концентрацијом.

#### 1. Раствор сребро нитрата

Стандардни раствор сребро нитрата припремљен је мерењем потребне количине сребро нитрата за раствор концентрације 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Ова количина (1,69 g) растворена је у дејонизованој води и раствор разблажен до 100 cm<sup>3</sup>. Раствор је стандардизован 0,1 mol/dm<sup>3</sup> раствором натријум хлорида. Следећи стандардни раствор сребро нитрата концентрације {c(AgNO<sub>3</sub>) = 10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>} је припремљен тако што је отпипетирано 10 cm<sup>3</sup> раствора AgNO<sub>3</sub> концентрације 0,1 mol/dm<sup>3</sup> и разблажено раствором NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> концентрације {c(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) = 0,05 mol/dm<sup>3</sup>} у одмерни суд од 100 cm<sup>3</sup>. Раствори ниже концентрације од 10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> до 10<sup>-7</sup> mol/dm<sup>3</sup> су припремљени десетоструким сукцесивним разблаживањем стандардног 0,01 mol/dm<sup>3</sup> раствора AgNO<sub>3</sub> раствором NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> концентрације {c(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) = 0,05 mol/dm<sup>3</sup>}.

## 2. Раствори металних соли

Раствори металних соли на које су тестиране мембране и са којима су вршена испитивања на интерференције, припремљени су растварањем металних нитрата и сулфата у дејонизованој води.

Концентрација припремљених раствора била је  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Ниже концентрације металних соли су припремљене десетоструким сукцесивним разблаживањем стандардног  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  раствора раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  тј. раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  концентрације  $0,05 \text{ mol/dm}^3$ .

## 3. Раствор амонијум хлорида

За припрему стандардног раствора амонијум хлорида, концентрације  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , растворено је  $0,53 \text{ g}$  амонијум хлорида ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) у дејонизованој води у одмерни суд од  $100 \text{ cm}^3$ . Раствори ниже концентрације од  $10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  до  $10^{-6} \text{ mol/dm}^3$  су припремљени десетоструким сукцесивним разблаживањем стандардног  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  раствора раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  концентрације  $0,05 \text{ mol/dm}^3$ .

## 4. Раствор амонијум нитрата

$2,0 \text{ g}$  амонијум нитрата ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) растворено је у дејонизованој води на коначну запремину од  $500 \text{ cm}^3$ . Концентрација овог раствора је била  $0,05 \text{ mol/dm}^3$ . Раствор амонијум нитрата је коришћен да би се осигурала стална јонска јачина раствора током извођења експеримента.

#### 5. Раствор амонијум сулфата

3,30 g амонијум сулфата ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) растворено је у дејонизованој води на коначну запремину од 500 cm<sup>3</sup>. Концентрација овог раствора је била 0,05 mol/dm<sup>3</sup>. Овај раствор је коришћен да би се осигурала стална јонска јачина раствора током извођења експеримента.

#### 6. Раствор натријум хлорида

Раствор натријум хлорида концентрације 0,1 mol/dm<sup>3</sup> {c(NaCl) = 0,1 mol/dm<sup>3</sup>} припремљен је растварањем 0,584 g осушеног натријум хлорида у дејонизованој води, у одмерни суд од 100 cm<sup>3</sup>.

#### 7. Стандардни титрациони раствори сребра

Ови раствори су направљени мерењем потребне количине AgNO<sub>3</sub> за концентрацију 1,0x10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>, односно 2,5x10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> и на крају 5,0x10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>, које су растворене у дејонизованој води.

### 3.3. Припрема електроде

Полимерна мембрана садржи 39 – 48 % PVCAc, 52 – 61 % DBP и 0,2 – 1 % NaTPB. Укупна маса од 0,270 g ових реагенаса је помешана са 2,5 cm<sup>3</sup> THF-а. Штапић стакластог угљеника (GC) (Ф 3mm) (Sigardur - Sigrі Electrographite, GmbH, Germany) је директно урањан неколико пута у смешу супстанци које чине мембрану, све до формирања превлаке на GC-у.



На овај начин припремљена електрода је стајала око 12 сати. Затим је овај превучени део стакластог угљеника пре употребе кондициониран око 30 минута у раствору сребро нитрата концентрације  $\{c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/dm}^3\}$  (слика 10).

Превучени GC је коришћен као Ag(I) јон-селективна електрода и у даљем тексту ће бити означаван као PVCAc/Ag електрода. Електрични контакт са инструментом остварен је преко кабла који је причвршћен за крај непревученог дела стакластог угљеника.



Слика 10. Схема GC штапића превученог мембраном [141]

Површина GC штапића је пре урањања у смешу супстанци које чине мембрану испрана THF-ом ради уклањања трагова масноћа, пажљиво исполирана брусним папиром финоће 400, затим 1 200, и на крају брусним папиром финоће 2 500, и после свега је испрана ултра чистом водом. Након што се осушила, површина GC штапића је превучена мембраном како је описано у претходном делу текста.

### 3.4. Припрема узорака

За аналитичку потврду PVCAs/Ag јон-селективне електроде одређивањем  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  јона коришћени су следећи узорци: чесменска вода, речна вода, морска вода, природна флаширана вода "Роса" и колоидна сребрна вода.

Узорци воде из чесме и реке за одређивање сребра су прикупљени из Штрпца, на Косову и Метохији. За одређивање сребра коришћен је и узорак колоидне сребрне воде, произвођача "Balooni Tornado", Келебија. Узорак од  $100 \text{ cm}^3$  колоидног сребра прво је третиран са  $1,5 \text{ cm}^3$   $\text{HNO}_3$  концентрације  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  ради превођења сребра у јонски облик. Узорци испитиваних вода (чесменска, речна, природна флаширана "Роса"), третирани су са  $1 \text{ cm}^3$   $\text{HNO}_3$  концентрације  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  јер је радни опсег електроде у киселој средини. Након тога су у узорке додате познате количине сребра:  $2,5 \text{ cm}^3$   $\text{Ag}^+$  јона концентрације  $\{c(\text{AgNO}_3) = 10^{-1} \text{ mol/dm}^3\}$  и  $3,5 \text{ cm}^3$   $\text{Ag}^+$  јона концентрације  $\{c(\text{AgNO}_3) = 10^{-2} \text{ mol/dm}^3\}$  у одмерни суд од  $100 \text{ cm}^3$ .

За одређивање хлорида коришћена је вода са већим садржајем хлорида од  $1 \text{ mg/dm}^3$ . Коришћени су узорци чесменске воде из Косовске Митровице и Ниша, речна вода из Нишаве и морска вода Јадранског мора. Могуће присуство карбоната у испитиваним водама је елиминисано додатком  $1 \text{ cm}^3$  раствора  $\text{HNO}_3$  концентрације  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  запремини од  $100 \text{ cm}^3$  испитиваних вода, чиме је уједно подешен и рН, јер електрода функционише у киселој средини. Јонска јачина у узорцима је подешена раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  концентрације  $\{c(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,05 \text{ mol/dm}^3\}$ .

### 3.5. Поступак одређивања

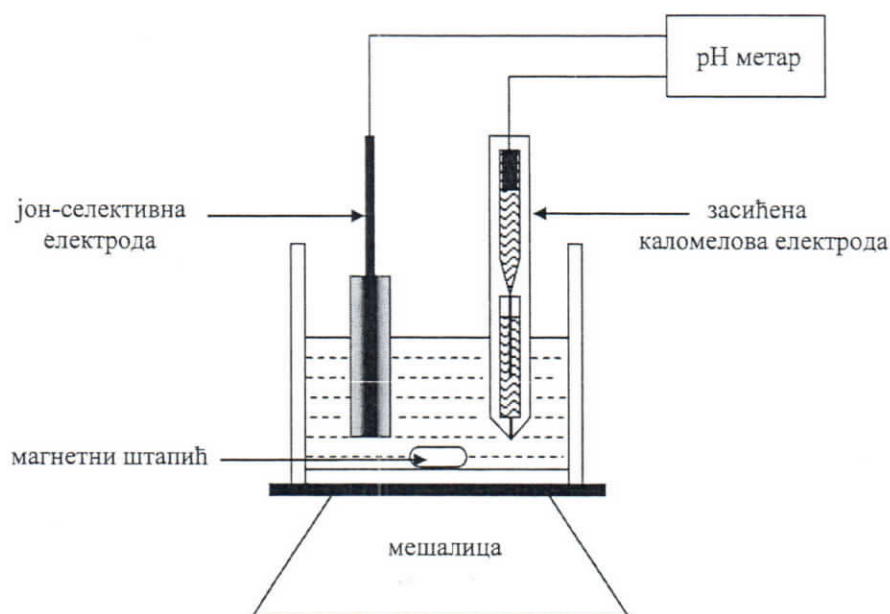
#### 3.5.1. Потенциометријска мерења

Испитивање понашања Ag(I) јон-селективне електроде у модел растворима као и могућности њене примене у реалним системима вршено је применом методе директне потенциометрије и потенциометријске титрације.

Потенцијали су мерени у стандардним растворима AgNO<sub>3</sub> запремине 50 cm<sup>3</sup> у опсегу концентрација од 1,0x10<sup>-7</sup> до 1,0x10<sup>-1</sup> mol/dm<sup>3</sup>. Електроде, припремљене на начин описан у поглављу 3.3., су пре употребе кондициониране 30 минута у раствору сребро(I) јона концентрације {c(AgNO<sub>3</sub>) = 0,01 mol/dm<sup>3</sup>}.

Сва потенциометријска мерења су изведена на 25<sup>o</sup> C и при константној брзини мешања. Радни раствор у посуди је мешан електромагнетном мешалицом са магнетним штапићем изолираним тефлоном.

Потенциометријска мерења изведена су применом апаратуре приказаном на слици 11.



Слика 11. Схема апаратуре за потенциометријска мерења

Понашање  $\text{Ag(I)}$  јон-селективне електроде проверено је и при потенциометријској титрацији чистог раствора сребро нитрата. Тако је  $50 \text{ cm}^3$  раствора сребро нитрата концентрације  $\{c(\text{AgNO}_3) = 1,12 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3\}$  титровано раствором  $\text{NaCl}$  концентрације  $\{c(\text{NaCl}) = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3\}$ .

### 3.5.1.1. Примена у реалним системима

Пошто је испитано понашање  $\text{Ag(I)}$  јон-селективне електроде у модел растворима покушало се применом ове електроде у реалним системима. Тако је одређиван садржај  $\text{Ag}^+$  јона у узорцима еколошких вода и колоидној сребрној води, и садржај  $\text{Cl}^-$  јона у узорцима еколошких вода.

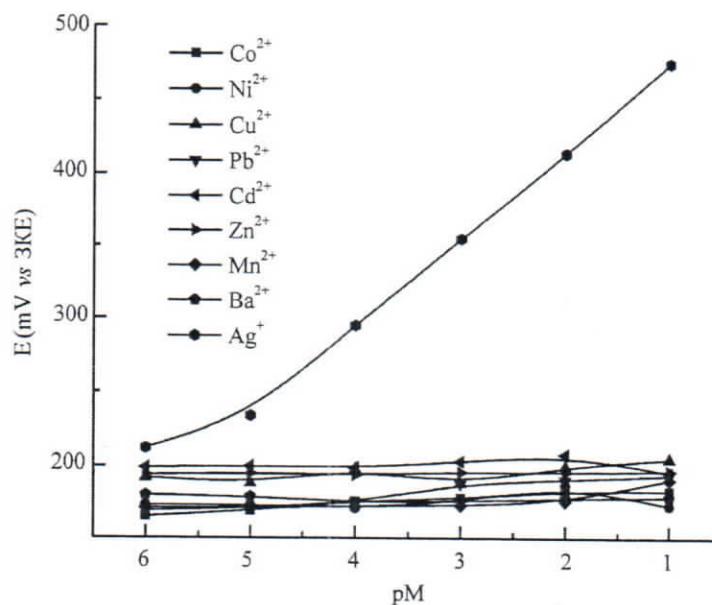
Поступак одређивања  $\text{Ag}^+$  јона директном потенциометријом је следећи: у  $50 \text{ cm}^3$  припремљеног узорка (еколошких вода или колоидног сребра) уроне се индикаторска и референтна електрода, укључи мешалица и након успостављања равнотеже очита потенцијал. Као крајња, прихваћена је средња вредност пет узастопних мерења потенцијала. Из калибрационог дијаграма серије стандардних раствора сребро нитрата очитана је  $p\text{Ag}$  вредност испитиваног узорка, ова преко фактора активитета прерачуната на стехиометријску концентрацију и најзад резултат изражен као  $\text{g/dm}^3$  концентрација  $\text{Ag}^+$  јона. Резултати добијени за  $\text{Ag}^+$  јоне у колоидној сребрној води су поређени са резултатима добијеним атомском апсорпционом методом (AAS).

Хлориди су одређивани методом потенциометријске титрације. Узорак испитиване воде запремине од  $50 \text{ cm}^3$  титрован је раствором  $\text{AgNO}_3$  концентрације  $\{c(\text{AgNO}_3) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3; 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3; 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3\}$ . Раствор  $\text{AgNO}_3$  се додаје лагано у истим инкрементима све до скока потенцијала, а потом још неколико таквих инкремената у вишку. Као крајња, прихваћена је средња вредност три узастопна мерења потенцијала. Концентрације  $\text{Cl}^-$  јона у узорцима су упоредно одређиване директном потенциометријском методом, уз коришћење стандардних раствора хлорида,  $\text{Cl}^-$ -селективном на сребро наталоженом  $\text{Ag/AgCl}$  електродом.

## 4. Резултати и дискусија

### 4.1. Операциони механизам дејства електроде

У нашим претходним експериментима [142] где је полимер PVCAc коришћен за сензорску матрицу, примећено је да је сам материјал веома селективан на  $\text{Ag}^+$  јоне у односу на многе алкалне, земноалкалне, прелазне и тешке метале, са изузетком  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  јона. Сензорско понашање PVC матрице без јонофоре наводи на најједноставнију конструкцију полимерне мембране и свакако захтева већу пажњу. Сличних покушаја било је и раније [143], али пријављена електрода није била задовољавајућих аналитичких перформанси. За прелиминарна истраживања коришћена је мембрана следећег састава: 43% поли(винил хлорид-ко-винил ацетата) (PVCAc) и 57% дибутил фталата (DBP) као пластификатора. Штапић стакластог угљеника је директно урађан неколико пута у смешу супстанци које чине мембрану, све до формирања превлаке на GC-у. Затим је овај превучени део стакластог угљеника стајао око 12 сати да се осуши. Тако припремљена електрода је испитивана у стандардним растворима нитратних или сулфатних соли различитих катјона (9 катјона) да би се утврдило за које катјоне даје потенциометријски одзив. Потенциометријски одзив за све испитиване катјоне у концентрационом опсегу од  $1,0 \times 10^{-7}$  до  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$  приказан је на слици 12. Претходно је мембрана кондиционирана 30 минута у  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  раствору сваког испитиваног катјона.



Слика 12. Потенциометријски одзив електроде са мембраном састава 43% PVCAs и 57% DBP на различите јоне метала

Као што се може видети на слици 12 одзив према  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  је био слаб. Нагиб за наведене јоне се кретао од 1 mV до 13 mV по декади, углавном при вишим концентрацијама металних јона. У односу на наведене јоне, потенциометријски одзив на промену концентрације  $\text{Ag}^+$  јона у опсегу од  $1,0 \times 10^{-7}$  до  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$  је знатно побољшан са нагибом од  $62 \pm 1 \text{ mV/декади}$  и временом одзива од 10 до 40 s што се иде ка мањим концентрацијама сребра у стандардним растворима. Линеарно мерно подручје ове електроде је од  $1,0 \times 10^{-1}$  до  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ .

У претходним радовима је доказано да се стакласти угљеник као и полипирол могу модификовати сребром, једноставним урањањем електроде у раствор сребро нитрата [144, 145]. Резултати су показали да се полипирол и стакласти угљеник уроњени у раствор сребро нитрата спонтано модификују

сребром које се таложи у елементарном облику на површини електроде. Када се GC дуже време држи у раствору  $\text{AgNO}_3$  долази до модификације GC сребром, које се таложи у облику дендрида (таложење је тродимензионално). Функционалне групе на површини стакластог угљеника као активни центри учествују у редукцији  $\text{Ag}^+$  јона. Брзина и интензитет модификације GC сребром пропорционалан је броју функционалних група на површини стакластог угљеника.

Да би се видело да ли се PVC мембрана модификује сребром или можда не покрива добро површину GC па се GC модификује, више полимерних мембрана PVCAc-DBP је испитивано у стандардним растворима  $\text{AgNO}_3$  у опсегу концентрација од  $1,0 \times 10^{-1}$  до  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ . Једна од тих мембрана састава 43% PVCAc и 57% DBP нанесена је на Pt жицу уместо на штапић стакластог угљеника. Овај одзив је приказан у табели 1, заједно са одзивом мембране нанешене на стакласти угљеник. Уочава се сличан, скоро *Nernst*-ов потенциометријски одзив на  $\text{Ag}^+$  јоне.

Табела 1. Потенциометријске карактеристике мембране састава 43% PVCAc и 57% DBP нанешене на Pt жицу и GC

Чврст контакт електроде	Линеарно подручје ( $\text{mol/dm}^3$ )	Нагиб (mV/декади)	Време одзива (s)
Pt жица	$1,0 \times 10^{-1} - 5,0 \times 10^{-4}$	$52 \pm 2$	30 – 60
GC	$1,0 \times 10^{-1} - 5,0 \times 10^{-5}$	$62 \pm 1$	10 – 40



Такође, мерен је потенциометријски одзив и самог GC (без полимерне мембране) након 30-минутног кондиционирања у раствору  $\text{AgNO}_3$  концентрације  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ . Потенциометријски одзив модификованог стакластог угљеника на промену концентрације  $\text{Ag}^+$  јона је нестабилан и евидентно не по *Nernst*-овој једначини. Резултати добијени овим експериментом указују да електрода од стакластог угљеника модификованог сребром није применљива за селективно одређивање јона сребра у растворима различитих јона.

Закључено је да је полимерна мембрана задржала свој одговор на  $\text{Ag}^+$  јоне. Узимајући у обзир наведене тврдње, као и раније резултате [144, 145] може се претпоставити да се PVCAc мембрана, била она нанесена на GC или Pt жицу, модификује сребром. Наша је претпоставка да се механизам дејства саме PVCAc мембране заснива на њеној модификацији сребром.

Када се међусобно упореде потенциометријске карактеристике електроде са превученим стакластим угљеником и електроде на Pt жици може се закључити да електрода са превученим стакластим угљеником има боље потенциометријске карактеристике (табела 1). Дужи је линеарни опсег потенциометријског одзива, па је електрода самим тим осетљивија. Такође се стабилан потенцијал брже успоставља на електроди од стакластог угљеника.

Познато је, да се проблеми настали као последица слабе размене наелектрисања и сметњи између јон-селективне мембране и проводне жице, код превучених жичаних електрода, превазилазе уградњом медијаторског слоја. У нашем случају претпостављамо да смо то постигли и без овог слоја. Приликом потапања електроде у раствор са THF-ом када се наноси полимерна мембрана на

штапићу стакластог угљеника, долази до активирања површине стакластог угљеника, односно оксидације. То има за последицу повећање функционалних група (карбоксилних, карбонилних) на самој површини стакластог угљеника [144], чиме је побољшан пренос електрона из мембране у чврст контакт [146]. Највероватније, ова хемијска обрада GC је произвела више активних центара на површини, што је довело до побољшања потенциометријског одзива електроде као и бољег контакта између мембране и проводног преносника у односу на электроду на Pt жици. Исти ефекат је примећен и за угљеник у праху као и за угљеникову пасту [147, 148].

#### **4.1.1. Циклична волтаметрија**

За потврду горе споменуте претпоставке, да се механизам дејства PVCAs мембране заснива на њеној модификацији сребром, електрода је подвргнута електрохемијским мерењима, снимањем цикличних волтамограма.

Циклична волтаметрија је врло моћна електрохемијска метода којом се може расветлити механизам неке електрохемијске реакције као и кинетика прелаза наелектрисања и свих пратећих степена у укупној реакцији. Снимљени волтамограми представљају својеврсне “електрохемијске спектре” који показују:

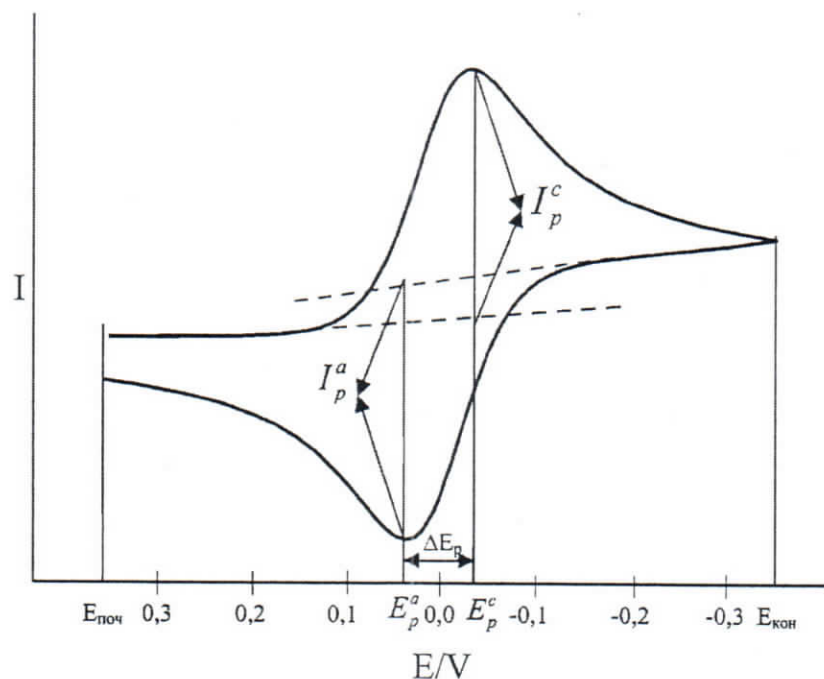
- потенцијале на којима се дешавају оксидациони или редукциони процеси,
- учешће хомогених реакција у укупном електрохемијском процесу,
- адсорпцију електроактивних врста и сличне информације о понашању испитиваног система.

Циклична волтаметрија је електрохемијска метода у којој је сигнал побуде линеарна промена потенцијала радне електроде константном брзином и то у одређеном распону од почетног потенцијала,  $E_{\text{поч}}$ , код којег се не одвија реакција измене наелектрисања па све до унапред одређеног коначног потенцијала,  $E_{\text{кон}}$ , и натраг истом брзином до  $E_{\text{поч}}$ . Ово је према томе троугаона промена потенцијала, при чему је могућ само један циклус или се примењује вишеструко понављање циклуса потенцијала. Као одзив добија се зависност струје од потенцијала и таква крива (циклични волтамограм) даје облик затвореног циклуса.

Циклична волтаметрија се обично ради у раствору који се не меша па се долазак реактаната до површине електроде одвија нестационарном дифузијом. Као радна електрода употребљава се електрода сталне површине као нпр. висећа Hg кап и мирујућа Hg за катодне процесе, Pt, Au, угљеникове и графитне електроде за анодне процесе. Примењују се сигнали побуде широког распона брзине промене потенцијала (од 10 mV/s до 1 000 mV/s) зависно о типу процеса који се испитује.

Изглед цикличног волтамограма зависи од међусобног односа брзина измене наелектрисања и дифузије, од постојања пратећих хемијских реакција. Најједноставнији циклични волтамограм је онај за једноставну реверзibilну реакцију (5) неког редокс пара без пратећих хемијских реакција (слика 13).





Слика 13. Реверзибилни циклични волтамограм редокс пара Ох/Red ( $E^{\circ} = 0 \text{ V}$ )  
[149]

Будући да је за реверзибилну реакцију брзина прелаза наелектрисања толико брза да се концентрације [Ох] и [Red] поковавају *Nernst*-овој једначини, струја зависи од брзине дифузије реактанта [Ох] према површини електроде и брзине дифузије производа [Red] од електроде према маси раствора. Такав циклични волтамограм у самом почетку промене потенцијала показује раван ток криве, што значи да се електрода поларизује, али још не долази до електродне реакције. Када је електрода довољно поларизована да може доћи до електродне реакције врсте присутне у раствору, струја почиње да расте, формира се катодни струјни пик и затим се смањује. У повратном делу цикличног волтамограма када

се потенцијал враћа од  $E_{\text{кон}}$  до  $E_{\text{поч}}$  захвата се анодни струјни пик након чега струја опада према нултој вредности.

Анализом облика и значајних тачака цикличног волтамограма (слика 13) могу да се донесу конкретни закључци о испитиваној електродној реакцији, пошто овакав волтамограм даје квантитативне податке о вредности струје катодног пика ( $I_p^c$ ), вредности струје анодног пика ( $I_p^a$ ), вредности потенцијала катодног пика ( $E_p^c$ ), вредности потенцијала анодног пика ( $E_p^a$ ) и разлици потенцијала катодног и анодног пика ( $\Delta E_p$ ).

Зависност струје пика од потенцијала описује се *Randles-Ševčik*-овом једначином:

$$I_p = k \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot c \quad (6)$$

где је:  $I_p$  струја катодног или анодног пика,  $k$  коефицијент чија нумеричка вредност износи  $2,69 \times 10^5$ ,  $n$  број размењених електрона по једном молу,  $A$  површина електроде у  $\text{cm}^2$ ,  $D$  дифузиони коефицијент у  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $v$  брзина промене потенцијала (скеновање) у  $\text{V/s}$  и  $c$  концентрација испитиване врсте у  $\text{mol/dm}^3$ .

Из ове једначине се види да је струја пика пропорционална концентрацији врсте у аналиту.

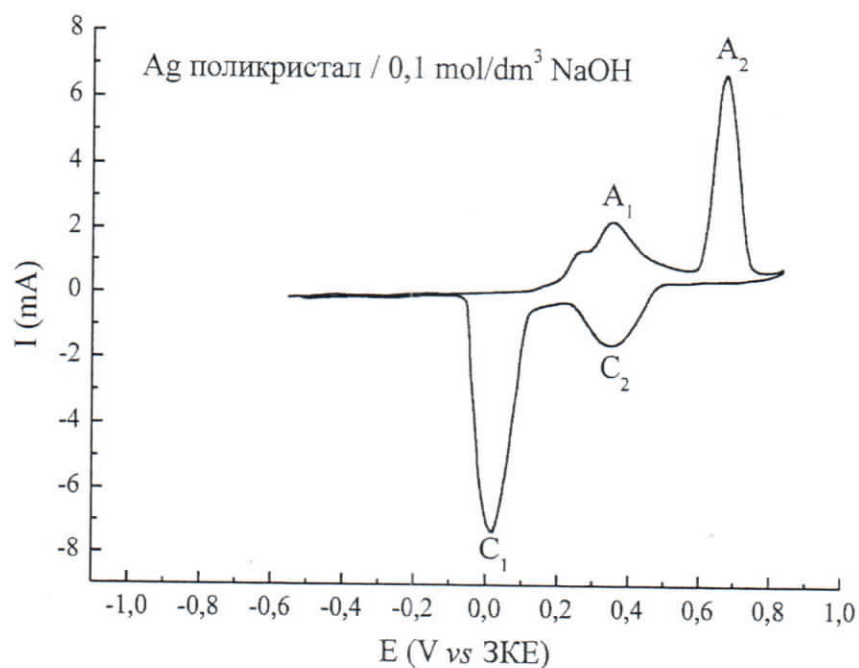
Код реверзибилних електродних процеса важи однос:

$$\frac{I_p^c}{I_p^a} = 1 \quad (7)$$

- Потенцијал пика,  $E_p$ , зависи од концентрације реактанта и не зависи од брзине промене потенцијала.
- Разлика потенцијала катодног и анодног пика ( $\Delta E$ ) износи  $59/n$  mV и не зависи од брзине промене потенцијала. Одступање од ове вредности даје меру иреверзибилности електродног процеса.

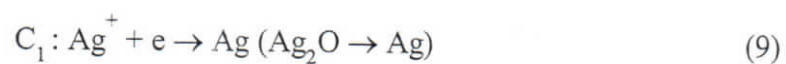
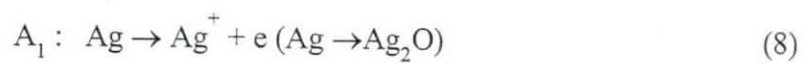
Штапић стакластог угљеника је директно превучен полимерном мембраном од PVCAs полимера и DBP и након 30-минутног кондиционирања у раствору сребро нитрата концентрације  $\{c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/dm}^3\}$  испитиван цикличном волтаметријом. GC/PVCAs електрода након контакта са раствором сребро нитрата темељно је испрана и уроњена у раствор NaOH концентрације  $\{c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3\}$  при потенцијалу од 0,05 V према референтној ЗКЕ (вредност између редукције и оксидације сребра).

Циклични волтамограм GC/PVCAs електроде модификоване сребром је сличан волтамограму који је добио *Dirkse* [150] за чисту сребрну электроду у раствору КОН (слика 14).

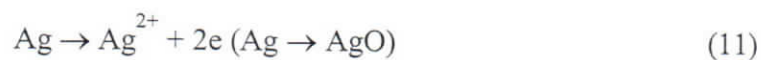
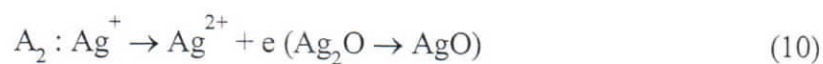


Слика 14. Циклични волтамограм за Ag поликристал у  $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$  (брзина промене потенцијала  $50 \text{ mV/s}$ )

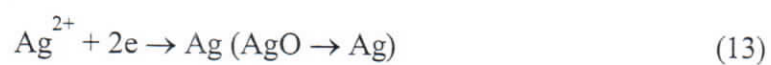
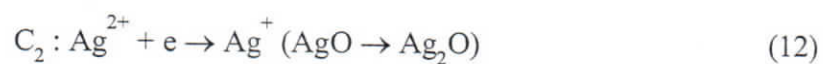
Први анодни пик ( $A_1$ ) и први катодни пик ( $C_1$ ) на цикличном волтамограму одговарају редокс реакцији метала сребра у  $\text{Ag}^+$  јон:



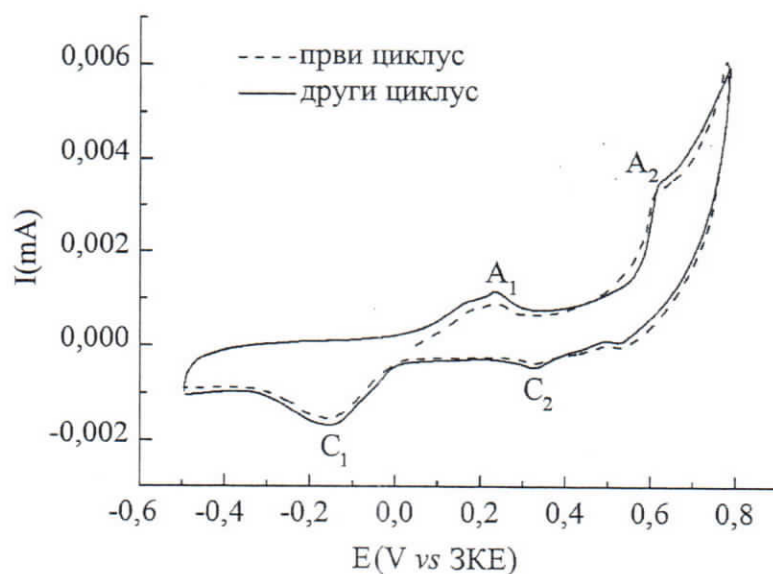
Други анодни пик ( $A_2$ ) према *Dirkse*-у може се приписати оксидацији  $\text{Ag}^+$  јона у  $\text{Ag}^{2+}$  и могућој оксидацији метала сребра у  $\text{Ag}^{2+}$  јон:



Други катодни пик ( $C_2$ ) може се приписати редукцији  $Ag^{2+}$  јона у  $Ag^+$  и  $Ag$ :



Циклични волтамограм за GC/PVCAc/Ag електроду у раствору NaOH концентрације  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  приказан је на слици 15.



Слика 15. Циклични волтамограм за GC/PVCAc/Ag електроду састава 41,7% PVCAc и 58,3% DBP у  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  NaOH (брзина промене потенцијала  $50 \text{ mV/s}$ )

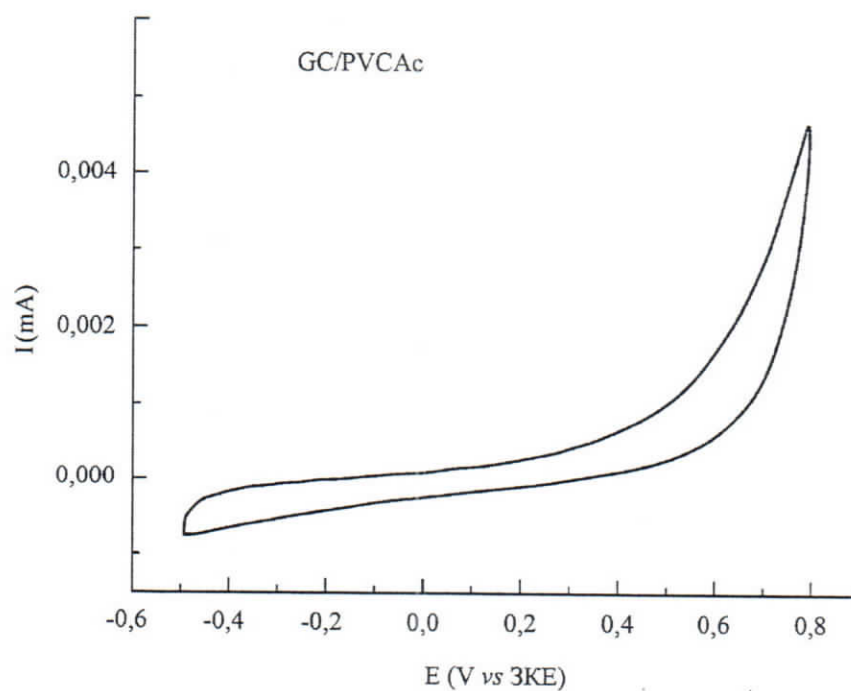


Циклични волтамограм показује да је анодни пик забележен већ у првом циклусу (испрекидана линија) који одговара прелазу  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , што показује да се сребро таложи у елементарном облику на површини мембране, слично као код модификованог полипирила [145] и стакластог угљеника [144], где је присуство сребра у елементарном облику доказано и XPS анализом (рентген фотоелектронска спектроскопија).

У првом циклусу, у поређењу са циклусима који следе, су забележене нешто ниже количине сребра. То је последица редукције катјона сребра из  $\text{AgNO}_3$  који су заостали у филму после испирања електроде.

У случају електрохемијског испитивања могућности модификације полимерне матрице без активне супстанце јонима бакра(II) и гвожђа(III) на исти начин као са јонима сребра, примећено је да нема никакве разлике између цикличног волтамограма који се добија за матрицу без модификације и матрице после урањања у растворе одговарајућих јона (слика 16).  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  јони за време експеримента не модификују полимер и он изгледа непромењено, за разлику од сребра. Закључак је да је само сребро способно за стабилну модификацију полимерне матрице, што омогућује селективно одређивање јона сребра у растворима различитих јона. Почетни пик који се јавља код модификације  $\text{Fe}^{3+}$  јоном и који већ у следећем циклусу потпуно нестаје, указује на могућу модификацију полимерне матрице  $\text{Fe}^{3+}$  јонима, али која је изразито нестабилног карактера. Одатле потиче и сметња у одређивању јона сребра у присуству  $\text{Fe}^{3+}$  јона. Због нестабилности процеса модификације матрице  $\text{Fe}^{3+}$  јонима није било сврхе правити Fe(III)-селективну электроду на бази само компонената које чине

матрицу (као што је то урађено у случају сребра које дуготрајно модификује матрицу и обезбеђује стабилан потенциометријски одзив ове сребро селективне електроде).



Слика 16. Циклични волтамограм GC/PVCAs електроде у  $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$  (брзина промене потенцијала  $50 \text{ mV/s}$ )

Међутим, иако је циклични волтамограм PVCAs/Ag електроде сличан волтамограму PPy/Ag електроде као и GC/Ag електроде, потенцијали пика су померени ка нижим вредностима. Ове промене потенцијала највероватније настају због различите природе и морфологије супстрата и на тај начин различите дистрибуције и величине честица сребра.

Наша претпоставка, да се полимерна PVCAs мембрана уроњена у раствор сребро нитрата спонтано модификује сребром које се таложи у елементарном

облику на површини мембране, слично таложењу сребра у елементарном облику на стакластом угљенику и полипиролу, потврђена је овим испитивањима. Функционалне групе полимера као активни центри могу да редукују  $\text{Ag}^+$  јоне при чему долази до модификације и саме мембране. Структурна модификација полимера може да побољша њену способност примања, уградње јонских врста, у нашем случају јона сребра, ширењем слободне запремине тј. “празног простора” између молекула полимера присуством великих бочних ацетатних група –  $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ .

На тај начин операциони механизам и сензорско понашање мембране која садржи само PVCAc и DBP, највероватније се може објаснити редокс реакцијама  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  пара на површини мембране. Ово свакако захтева даље истраживање али предложена електрода је без сумње задовољавајућих аналитичких перформанси.

## 4.2. Оптимизација састава мембране

Полимерна јон-селективна мембрана је најважнији део свих потенциометријских сензора. Она одређује карактеристике сензора и понашање према одређеним јонима присутним у раствору. Природа и количина PVC-а, пластификатора, липофилног додатка, као и њихови међусобни односи имају битан утицај на осетљивост и селективност јон-селективне електроде [151, 152]. За добијање јон-селективне електроде оптималних карактеристика испитани су различити аспекти припреме мембране.

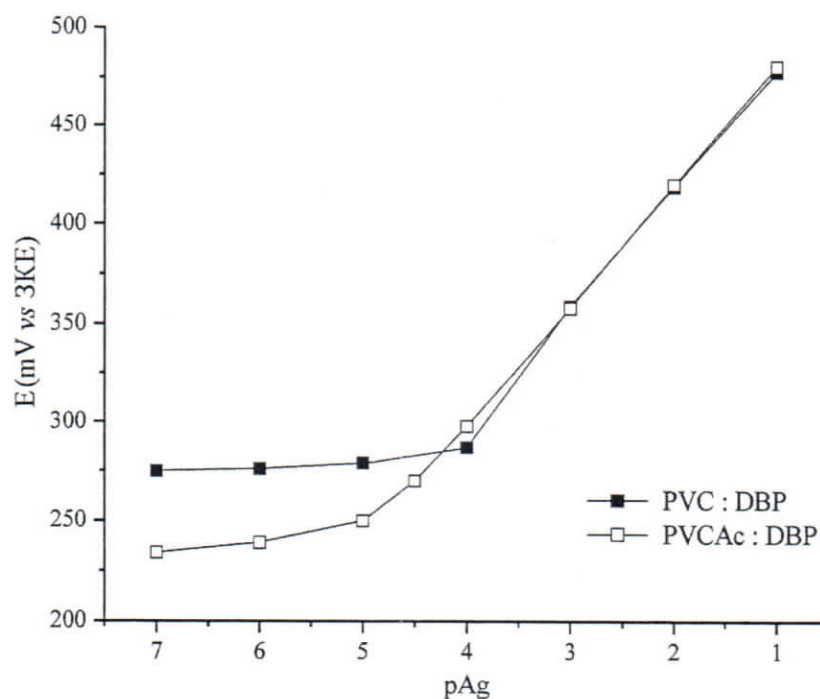
#### 4.2.1. Испитивање утицаја структуре PVC на карактеристике електроде

Чињеница да је неколико хемијски модификованих облика PVC који су садржавали хидрокси, амино или карбоксилне групе употребљено ради побољшавања адхезијских својстава мембране на површини електроде [153] наводи на испитивање утицаја поли(винил хлорид-ко-винил ацетата) (PVCAc) и неизмењеног високомолекуларног поли(винил хлорида) (PVC). Припремљене су мембране са PVCAc, односно PVC и DBP као пластификатором и мерени су њихови потенциометријски одзиви. Састав мембрана као и потенциометријске карактеристике су приказани у табели 2. Мембране су кондиционирани 30 минута пре мерења у  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  раствору  $\text{Ag}^+$  јона.

Табела 2. Састав мембрана са PVC и PVCAc уз DBP као пластификатор и потенциометријске карактеристике електрода са таквим мембранама

Број	PVCAc (%)	PVC (%)	DBP (%)	Линеарно подручје ( $\text{mol/dm}^3$ )	Нагиб (mV/декади)	Време одзива (s)
1	41,7	–	58,3	$1,0 \times 10^{-1} - 5,0 \times 10^{-5}$	$61 \pm 1$	10 – 40
2	–	41,7	58,3	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$63 \pm 3$	20 – 50

Потенциометријски одзив на промену концентрације  $\text{Ag}^+$  јона у опсегу од  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$  до  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$  приказан је на слици 17.



Слика 17. Потенциометријски одзив електрода на  $\text{Ag}^+$  јоне, мембране са различитим PVC-ом, састава као у табели 2

Добијени резултати показују да електроде са мембраном која садржи PVCAc имају веома стабилан, брзи потенциометријски одзив на јоне сребра и шире линеарно мерно подручје у односу на електроде са мембраном која садржи високомолекуларни PVC.

#### 4.2.2. Испитивање утицаја количине PVC у мембрани на карактеристике електроде

Испитиван је утицај количине инертне матрице на потенциометријске карактеристике и уочено је да мембране које имају 41,7%–45,8% PVCAc и 54,2%–58,3% пластификатора, показују најбоље потенциометријске карактеристике, најбољу осетљивост и најшире линеарно мерно подручје.

За разлику од типичне јон-селективне мембране која садржи 33% (w/w) поли(винил хлорида) (PVC) и 66% (w/w) пластификатора, низом испитивања дошло се до закључка да мембране које имају 41,7%–45,8% PVCAc и 54,2%–58,3% пластификатора показују линеарну зависност са скоро *Nernst*-овим одзивом ( $\pm 2$  до 3 mV) у опсегу концентрација од  $1,0 \times 10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup> до  $5,0 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Ове електроде карактерише брз и стабилан одзив без обзира у којем се опсегу концентрација налазили.

Табела 3. Састав мембрана са различитом количином PVCAc уз DBP као пластификатор и потенциометријске карактеристике електрода са таквим мембранама

Број	PVCAc (%)	DBP (%)	Линеарно подручје (mol/dm <sup>3</sup> )	Нагиб (mV/декади)	Време одзива (s)
1	39	61	$1,0 \times 10^{-1} - 5,0 \times 10^{-4}$	$58 \pm 2$	10 – 40
2	40,8	59,2	$1,0 \times 10^{-1} - 7,5 \times 10^{-5}$	$60 \pm 2$	10 – 40
3	41,7	58,3	$1,0 \times 10^{-1} - 5,0 \times 10^{-5}$	$61 \pm 1$	10 – 40
4	43	57	$1,0 \times 10^{-1} - 5,0 \times 10^{-5}$	$62 \pm 1$	10 – 40
5	44,5	55,5	$1,0 \times 10^{-1} - 5,0 \times 10^{-5}$	$62 \pm 1$	10 – 40
6	45,8	54,2	$1,0 \times 10^{-1} - 5,0 \times 10^{-5}$	$61 \pm 1$	10 – 40
7	47	53	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$59 \pm 2$	10 – 40
8	48	52	$1,0 \times 10^{-1} - 5,0 \times 10^{-4}$	$56 \pm 2$	20 – 50

### 4.2.3. Испитивање утицаја врсте пластификатора на карактеристике електроде

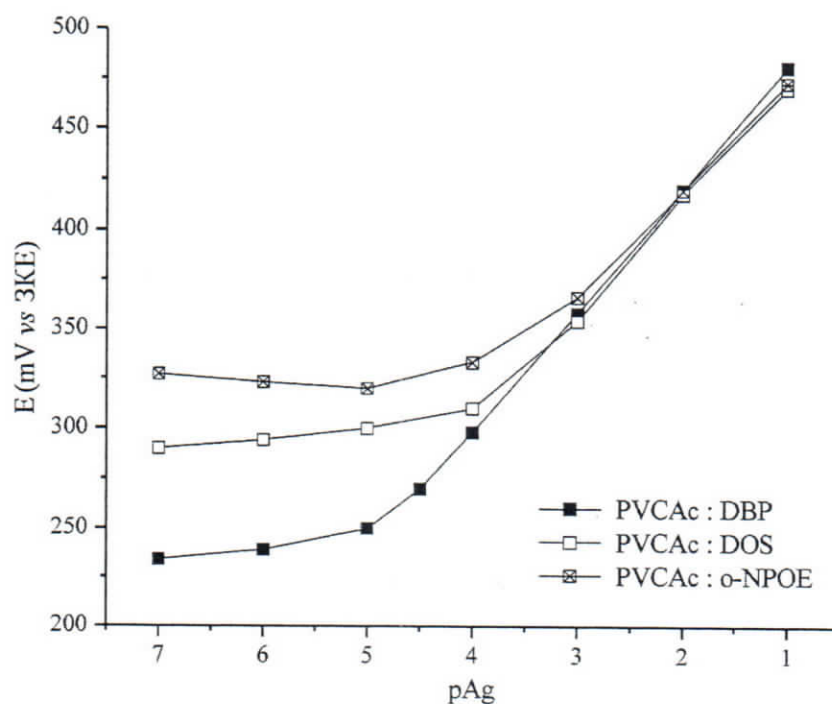
Уградњом пластификатора у полимерну матрицу добија се мембрана оптималних физичких својстава, која дозвољава релативно добру мобилност хемијских врста у мембрани. Пластификатор мора бити липофилан, не сме растварати мембрану и мора омогућити константну вискозност мембране, неопходну за кретање хемијских врста у њој. Диелектрична константа пластификатора утиче на селективност мембране [154]. Иако постоје одређена одступања [155, 156], у начелу пластификатори са великом диелектричном константом користе се у изради сензора за двовалентне јоне, док они са нижом за моновалентне јоне. Горња и доња граница детекције такође зависе од избора пластификатора.

Табела 4. Састав и потенциометријске карактеристике електрода; мембране са различитим пластификаторима

Број	PVCAc (%)	DBP (%)	DOS (%)	о-NPOE (%)	Линеарно подручје (mol/dm <sup>3</sup> )	Нагиб (mV/дек.)	Време одзива (s)
1	41,7	58,3	–	–	$1,0 \times 10^{-1} - 5,0 \times 10^{-5}$	$61 \pm 1$	10 – 40
2	41,7	–	58,3	–	$1,0 \times 10^{-1} - 5,0 \times 10^{-4}$	$58 \pm 3$	10 – 40
3	41,7	–	–	58,3	$1,0 \times 10^{-1} - 7,5 \times 10^{-4}$	$55 \pm 2$	20 – 50



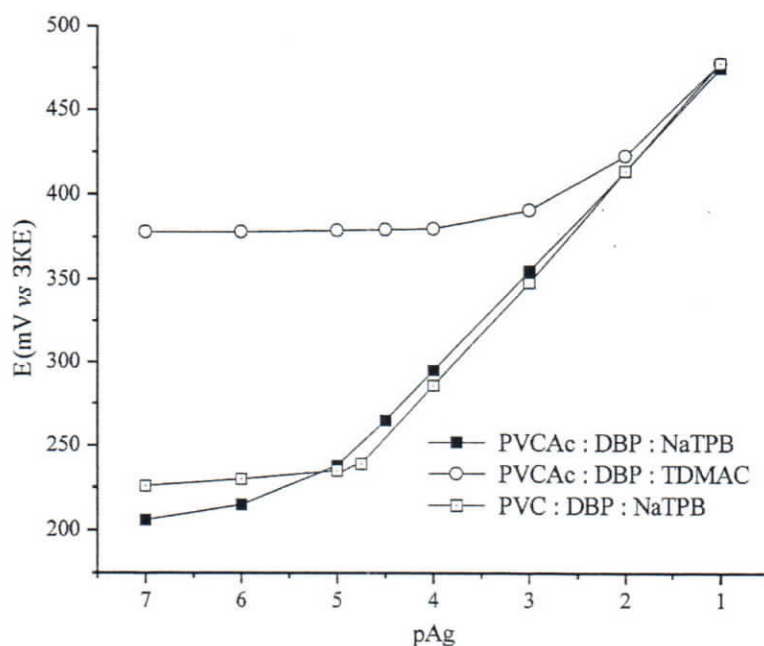
Утицај различитих пластификатора на потенциометријски одзив електрода са мембранама састава приказаног у табели 4, је приказан на слици 18. Електроде са мембранама у којима је као пластификатор коришћен DBP имају скоро *Nernst*-ову зависност потенцијала од концентрације  $\text{Ag}^+$  јона, који се веома брзо успоставља (за мање од 10 секунди). У случају када су као пластификатори коришћени DOS и *o*-NPOE уочено је одступање од *Nernst*-ове једначине, као и померање линеарног мерног подручја ка вишем концентрационом подручју. Такође, време одзива је дуже.



Слика 18. Потенциометријски одзив електрода на  $\text{Ag}^+$  јоне; мембране са различитим пластификаторима састава као у табели 4

#### 4.2.4. Испитивање утицаја липофилног додатка на карактеристике електроде

Присуство липофилног додатка (измењивача јона) у мембрани побољшава потенциометријске карактеристике појединих јон-селективних електрода смањењем омског отпора, побољшањем одзива и селективности [157] и, у неким случајевима катализовањем кинетике прелаза наелектрисања између узорка и мембране [158]. Из тог разлога, испитиван је утицај NaTPB (анјонски адитив) и TDMAC (катјонски адитив) на потенциометријски одзив среброве електроде.



Слика 19. Потенциометријски одзиви електроде на  $Ag^+$  јоне, са мембранама састава као у табели 5; утицај NaTPB и TDMAC на потенциометријски одзив електроде

Табела 5. Састав мембрана са различитим липофилним додацима; различитом количином NaTPB и потенциометријске карактеристике електроде са таквим мембранама

Број	PVC-ko-VAc (%)	PVC (%)	DBP (%)	NaTPB	TDMAC	Линеарно подручје (mol/dm <sup>3</sup> )	Нагиб (mV/декади)	Време одзива (s)
1	43,8	–	55,2	1	–	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$	$70 \pm 3$	5 – 30
2	44,2	–	55,2	0,6	–	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$	$61 \pm 1$	5 – 30
3	44,3	–	55,2	0,5	–	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$	$60 \pm 1$	5 – 30
4	44,5	–	55,2	0,3	–	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$	$62 \pm 1$	5 – 30
5	43,8	–	55,2	–	1	$1,0 \times 10^{-1} - 5,0 \times 10^{-3}$	$55 \pm 3$	20 – 50
6	–	44,3	55,2	0,5	–	$1,0 \times 10^{-1} - 7,5 \times 10^{-5}$	$62 \pm 2$	10 – 40
7	–	44,5	55,2	0,3	–	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$63 \pm 3$	20 – 50

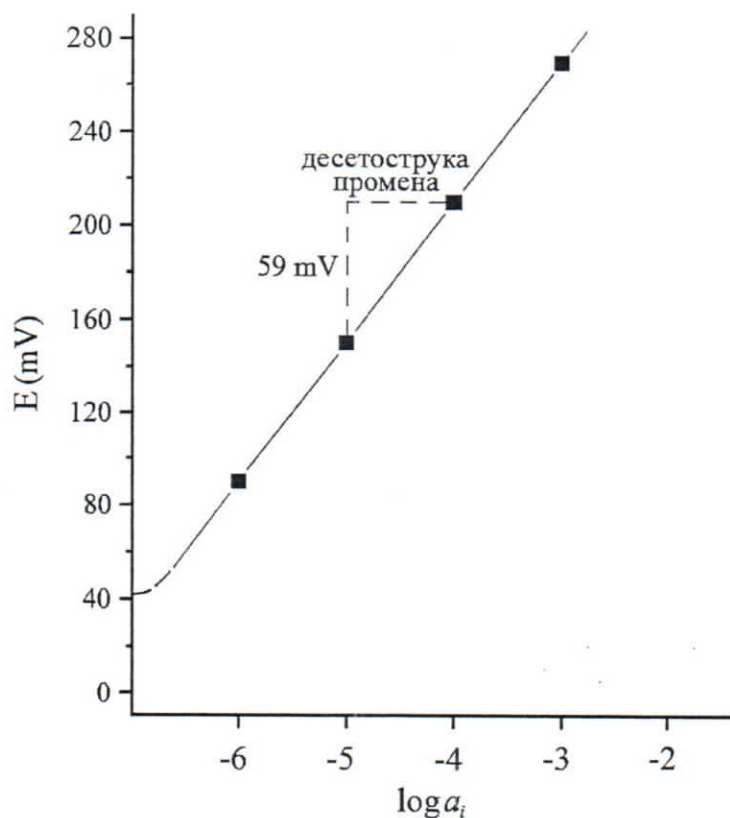
Електрода са мембраном која садржи катјонски додатак (TDMAC) има смањено подручје линеарности са нагибом од  $55 \pm 3$  mV по декади и временом одзива од 20 до 50 s (табела 5). Катјонски додатак (TDMAC) блокира активна места на полимеру и значајно смањује његову реактивност што доводи до погоршања потенциометријских карактеристика. Као последица уношења липофилног додатка (NaTPB) у полимерну мембрану са високомолекуларним PVC јавља се благо побољшање одзива, поготово у опсегу концентрација од  $1,0 \times 10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup> до  $7,5 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> са нагибом од  $62 \pm 2$  mV по декади. Уколико мембрана садржи 0,5% NaTPB и PVCAc, њен нагиб, линеарно подручје и граница детекције се значајно побољшавају. Тако нагиб постаје *Nernst*-ов ( $60 \pm 1$  mV/декади), а доња граница детекције је спуштена на вредност од  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>. Електрода показује брз и стабилан одзив (5 до 30 s), без обзира у којем се опсегу концентрација налазили. Даљим повећавањем концентрације у мембрани (1%) нису се значајније побољшале потенциометријске карактеристике, већ напротив долази до одступања од *Nernst*-овог одзива.

### **4.3. Карактеризација електроде**

#### **4.3.1. Калибрација електроде, граница детекције и линеарно подручје**

Потенциометријски одзив јон-селективне електроде је у линеарној функцији са логаритмом активитета слободног, невезаног јона у узорку (слика

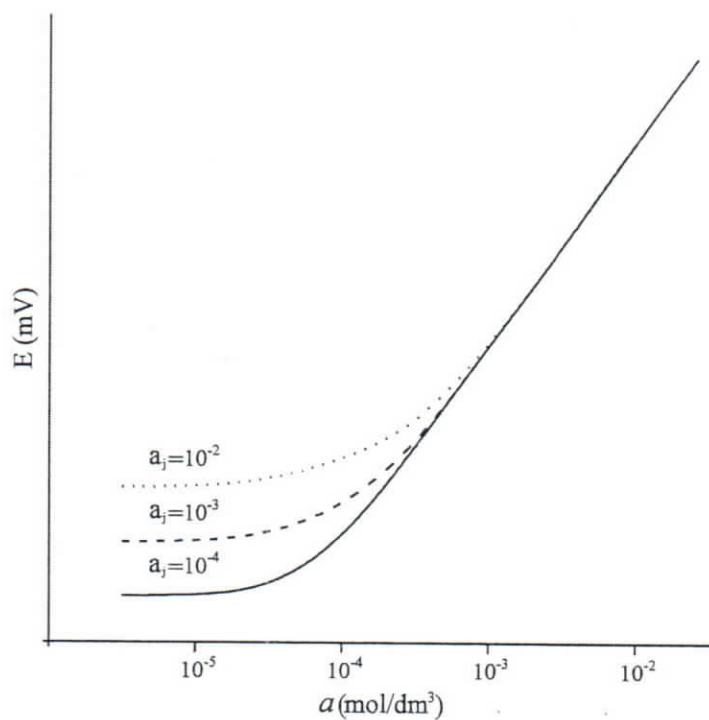
20). Нагиб ове зависности произилази из *Nernst*-ове једначине (једначина 2) и износи  $59,16/z_i$  mV за промену реда величине примарног јона, где је  $z_i$  наелектрисање примарног јона (*Nernst*-ов нагиб).



Слика 20. Типичан калибрациони дијаграм за једновалентни јон

При врло великим и малим активитетима примарног јона долази до одступања од *Nernst*-овог нагиба. То су подручја у којима електрода почиње да губи осетљивост за примарни јон. При ниским концентрацијама примарног јона (око  $10^{-5}$  до  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>) долази до одступања од *Nernst*-овог нагиба пре свега

захваљујући присуству осталих присутних јона. Обим одступања зависи од коефицијента селективности као и од нивоа концентрације интерферирајућих јона (слика 21).

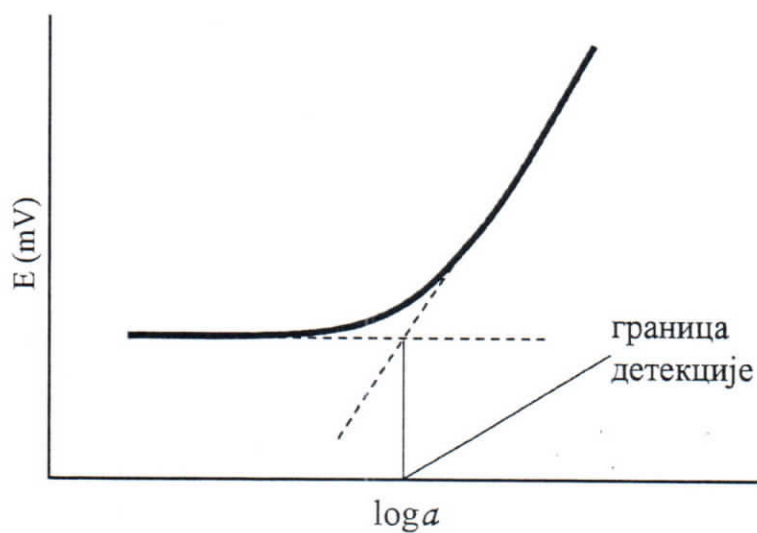


Слика 21. Зависност потенциометријског одзива јон-селективне електроде од активитета јона  $i$  у присуству различитих активитета интерферирајућег јона  $j$

Доња граница детекције је тада одређена коефицијентом селективности и активитетом интерферирајућег јона према једначини:

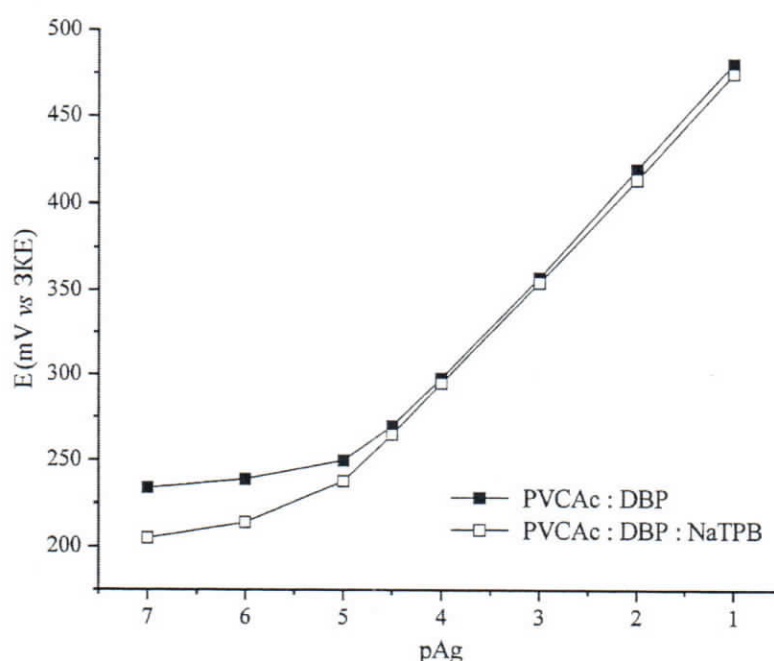
$$a_{i,min} = k_{ij} a_j^{z_i/z_j} \quad (14)$$

где је:  $a_{i,min}$  доња граница детекције за примарни јон  $i$ ,  $k_{ij}$  коефицијент селективности за интерферирајући јон  $j$ ,  $a_j$  активитет интерферирајућег јона,  $z_i$  и  $z_j$  наелектрисање јона  $i$  и  $j$ . Граница детекције одређује се са калибрационог дијаграма који даје зависност потенцијала  $E$  од логаритма активитета  $a_i$  што је приказано на слици 22 [159].



Слика 22. Граница детекције јон-селективне електроде

Калибрациони дијаграм PVCAc/Ag електроде у стандардним растворима сребра приказан је на слици 23.



Слика 23. Калибрациони дијаграм PVCAc/Ag електроде састава 44,3% : 55,2% : 0,5% ( PVCAc : DBP : NaTPB) (□) и електроде састава 41,7% : 58,3% (PVCAc : DBP) (■)

Као што се може видети на слици 23 оптимизована PVCAc/Ag електрода састава 44,3% : 55,2% : 0,5% (PVCAc : DBP : NaTPB) показује линеарну зависност у опсегу концентрација од  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$  до  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  са скоро *Nernst*-овим нагибом од 60,25 mV по декади, што је незнатно више од теоријске вредности (59,16 mV). Ово указује на високу репродуктивност измерених вредности између појединих серија. Граница детекције, односно најнижа концентрација после које престаје линеарност  $E/\log a$  кривих, је  $4,25 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ . Овако направљена електрода је употребљива дуже од два месеца. Наведене карактеристике чине ову электроду упоредивом са електродама описаним у литератури, а које у свом саставу садрже јонофору [143, 160, 161].



### 4.3.2. Време одзива јон-селективних електрода

Време одзива је веома важна карактеристика јон-селективних електрода. Према препоруци IUPAC-а [162], време одзива је дефинисано као време које протекне од тренутка првог контакта референтне и индикаторске електроде са раствором (или од промене концентрације примарног јона) и тренутка у којем се потенцијал не мења више од 1 mV, или у којем је достигао 90% коначне вредности.

Време одзива зависи од експерименталних услова, промене активитета, брзине мешања, времена кондиционарања, температуре и др. Најкраће време одзива имају неке електроде са чврстим мембранама и оно може бити од неколико десетина секунди.

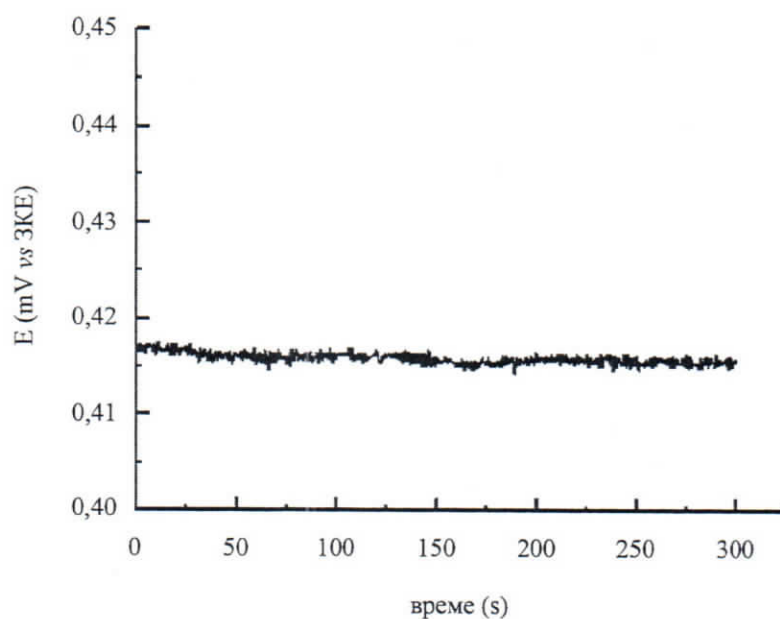
Време одзива PVCAc/Ag електроде је праћено у зависности од времена кондиционарања електроде у раствору  $\text{AgNO}_3$   $\{c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/dm}^3\}$ . Кондиционарање електрода (држање електрода у раствору одређене јонске врсте) представља припремање електродне површине квашењем, да би електрода у испитиваном раствору показала довољно брзо стабилан потенцијал. Да ли ће се и колико електрода кондиционирати зависи од природе мембране и морфологије сензорске фазе. Јон-селективне електроде са чврстим хомогеним мембранама као што су електроде са моно- или поли- кристалним сензорима у испитиваном раствору дају веома брзо стабилан потенцијал без кондиционарања.

Електроде са прашкастим сензором који се утрљава у матрицу или са сензором који је инкорпориран у инертан материјал, захтевају дуже или краће држање у раствору одређене јонске врсте пре употребе.

Резултати испитивања су показали да најкраће време одзива 5 до 30 s, за стандардне растворе  $\text{AgNO}_3$  концентрације од  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$  до  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ , PVCAc/Ag електрода постиже након 30 минута кондиционирања у раствору  $\text{AgNO}_3$  концентрације  $\{c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/dm}^3\}$ .

#### 4.3.3. Стабилност одзива јон-селективних електрода

Јон-селективне електроде са чврстом мембраном сматрају се електродама са најстабилнијим и најрепродуктивнијим одзивом. Стабилност одзива JCE веома зависи од износа помака потенцијала. Помак (*drift*) JCE јавља се услед промена у структури површине мембране електроде због контакта ове површине са електролитом. После дуже употребе на површини електроде јављају се ситна удубљења услед растварања делова ове површине у које улази раствор и преноси се из једног узорка у други утичући на стабилност и репродуктивност електроде. Овај недостатак се избегава тако што се електрода периодично поново калибрише. У циљу одређивања стабилности потенцијала електроде коришћена је хронопотенциометрија [163]. Ова метода прати промену потенцијала у функцији времена при константној вредности струје ( $i = 1 \text{ nA}$ ).



Слика 24. Хронопотенциограм PVCAc/Ag електроде у  $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ AgNO}_3$

На слици 24 је приказана хронопотенциометријска крива зависности промене потенцијала од времена за PVCAc/Ag электроду. Као што се види на слици PVCAc/Ag електрода показује стабилан потенцијал за дужи временски период. Помак потенцијала (*drift*) је занемарљив. Како је PVCAc/Ag електрода, електрода без унутрашњег раствора и без јонофоре нема излуживања јонофоре из мембране у раствор а такође и јона сребра чиме се повећава трајност и стабилност. У поређењу, код електрода са унутрашњим раствором може доћи до редокс реакција као последица транспорта јона до/од унутрашњег раствора референтне електроде што доводи до помака потенцијала.

Хронопотенциометрија је zgodна и брза експериментална метода за процену стабилности одзива различитих врста JCE. Помак потенцијала код електрода које су целе од чврстог материјала ( JCE са проводним полимерима и

CWE) је директно у вези са ниско-фреквентном капацитивношћу ( $C_L$ ) чврстог контакта који се налази између мембране и подлоге и дат је изразом [163]:

$$\text{Помак потенцијала} = \Delta E / \Delta t = i / C_L \quad (15)$$

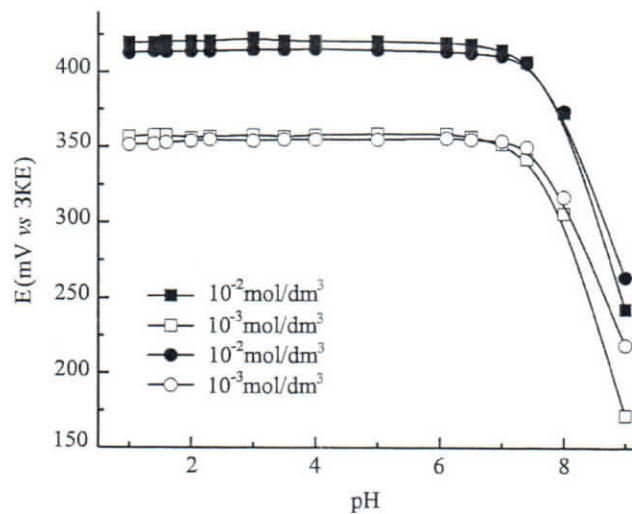
Ниско фреквентна капацитивност је веома користан показатељ стабилности потенцијала JCE које користе проводне полимере или друге електроактивне материјале као претвараче јонског у електронски сигнал.

#### 4.3.4. Утицај рН на електроде

Радни рН опсег електроде испитан је провлачењем електроде кроз серију раствора са константном концентрацијом јона сребра  $\{c(\text{Ag}^+) = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  и  $c(\text{Ag}^+) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3\}$  у распону рН од 0,7 до 9,0.

рН вредност раствора подешена је додатком раствора  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaOH}$  различитих концентрација. Потенцијал је читаван онда када је био стабилан ( $\pm 1 \text{ mV}$ ) унутар 60 секунди. Такође праћена је и промена рН вредности преко пехаметра/миливолтметра.

Овако добијени подаци коришћени су за утврђивање радног опсега сензора у зависности од рН вредности. Зависност потенцијала електроде од концентрације водоникових јона у раствору приказана је на слици 25.



Слика 25. Утицај рН на потенциометријски одзив  $\text{Ag(I)}$  јон-селективне електроде састава 44,3% : 55,2% : 0,5% (PVCAc : DBP : NaTPB) – (●) и електроде без NaTPB састава 41,7% : 58,3% (PVCAc : DBP) – (■)

Као што се види потенциометријски одзив електроде је стабилан у широком интервалу од јако киселе до неутралне средине (рН од 0,7 до 7,0) и исти опсег се узима као радни рН опсег сензора. Одсуство јонофоре у мембрани и хемијска неутралност PVCAc доводе до широког радног рН опсега.

Са порастом рН вредности потенцијал опада. Пад потенцијала у овом подручју приписан је хидролизи јона сребра. Потенциометријски одзив  $\text{Ag(I)}$  јон-селективне електроде при рН вредностима нижим од 0,7 није испитан због воденикове грешке.

Функционисање у јако киселој средини је главна предност ове сребро селективне електроде у односу на постојеће које садрже јонофору као саставни део полимерне матрице [139, 143, 160, 161].

#### 4.3.5. Селективност електроде

Једна од најважнијих карактеристика јон-селективних електрода је њихова селективност, која се односи на могућности одређивања концентрације примарног јона у присуству интерферирајућих хемијских врста. Сва разматрања везана за селективност су темељена на *Nikolskii-Eisenman*-овој једначини. Уколико раствор садржи само примарне јоне, одзив се ствара према *Nernst*-овој једначини (једначина 2). У случају да раствор поред примарног јона садржи и друге јоне тада и они утичу на потенцијалски одзив електроде и то према *Nikolskii-Eisenman*-овој једначини:

$$E = K + (2,303RT / z_i F) \log \left( a_i + k_{ij} a_j^{z_i/z_j} \right) \quad (16)$$

где су:  $a_i$  и  $a_j$  активитети примарног јона  $i$  и интерферирајућег јона  $j$ ,  $z_i$  и  $z_j$  наелектрисања примарног и интерферирајућег јона и  $k_{ij}$  коефицијент селективности, а то је квантитативна мера способности електроде да различито реагује према интерферирајућем јону.

На пример, ако је електрода 50 пута осетљивија према  $i$  него  $j$ ,  $k_{ij}$  има вредност 0,02. Ако је коефицијент селективности  $k_{ij}$  много већи од јединице, тада је ЈСЕ селективнија према интерферирајућем јону  $j$ , него према јону који се одређује  $i$ . Обично је  $k_{ij}$  мањи од јединице, што значи да је ЈСЕ селективнија према испитиваном јону. Што је вредност  $k_{ij}$  мања то је електрода селективнија.

Уколико  $k_{ij}$  има вредност 1 то значи да је електрода подједнако селективна и на једну и на другу јонску врсту.

Израз  $z_i / z_j$  исправља могуће разлике у наелектрисању између испитиваног и интерферирајућих јона. Уобичајено је да јони који највише ометају имају исто наелектрисање као и одређивани јон, тако да је обично  $z_i / z_j = 1$ . У пракси, допринос свих ометајућих јона присутних у узорку ( $\sum k_{ij} a_j^{z_i / z_j}$ ) треба да буде укључен у *Nikolskii-Eisenman*-ову једначину.

На пример, за натријумову электроду уроњену у смешу натријума, калијума и литијума, електродни одговор је дат следећом једначином:

$$E = K + \frac{2,303RT}{F} \log(a_{Na} + k_{Na,K} a_K + k_{Na,Li} a_{Li}) \quad (17)$$

JCE показује селективни одговор када је активитет примарног јона већи од збира функције ометајућих јона (када је активитет  $a_i$  много већи од  $\sum k_{ij} a_j^{z_i / z_j}$ ). Под тим условима, ефекат интерферирајућих јона је занемарљив, и промене измереног потенцијала могу бити у сагласности са променама активитета испитиваног јона. Коефицијенти селективности тако служе као водичи колико дата JCE може бити применљива за одређени аналитички проблем. Неселективне електроде се ретко користе за примену у реалном систему. Како је селективност комплексна функција састава мембране и експерименталног одређивања, коефицијент

селективности треба сматрати као оперативно одређену вредност, која важи за одређени сет услова који се користе за његово одређивање.

За одређивање коефицијента селективности предложено је више метода [164-166] као што су:

- метода одвојених раствора,
- метода сталне концентрације интерферирајућег јона,
- метода сталне концентрације примарног јона,
- метода подударних потенцијала

Методе сталних концентрација интерферирајућег односно примарног јона и метода подударних потенцијала су методе мешаних раствора.

Најпопуларнија је метода сталне концентрације интерферирајућег јона која укључује мешани раствор са константном концентрацијом интерферирајућег јона и променљивом концентрацијом примарног јона. Са друге стране, метода подударних потенцијала је 1995. године препоручена од IUPAC-а као она која даје релевантни коефицијент селективности.

Метода одвојених раствора подразумева припрему калибрационог дијаграма зависности потенцијала од концентрације за сваки јон и може се применити само у случају када галвански елемент са ЈСЕ показује исти нагиб (*Nernst*-ов) за обе врсте (примарни и интерферирајући јон).

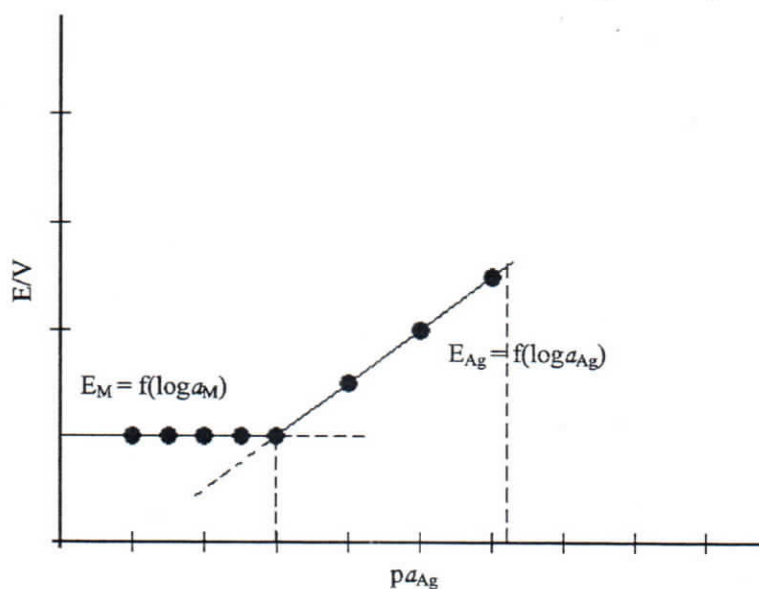
У овом раду за испитивање селективности коришћена је метода сталне интерференције (FIM - fixed interference method) и метода подударних потенцијала (MPM - match potential method) [167].



Примена методе сталне интерференције за одређивање коефицијента селективности састоји се у мерењу потенцијала електроде у растворима са константном концентрацијом интерферирајућег јона  $\{c(M) = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3\}$  и променљивом концентрацијом примарног Ag(I) јона. Тачка пресека линеарних делова добијене зависности (слика 26) даје величину  $a_{Ag}$ , на основу које су израчунати коефицијенти селективности

$$K_{Ag,M}^{FIM} = \frac{a_{Ag}}{(a_M)^{z_{Ag}/z_M}} \quad (18)$$

где су  $a_{Ag}$  и  $a_M$  активитети а  $z_{Ag}$  и  $z_M$  наелектрисање примарног јона сребра и интерферирајућег јона M.



Слика 26. Одређивање коефицијента селективности при  $a_M = \text{konst.}$

Коефицијент селективности одређен је и методом подударних потенцијала (МРМ). У испитивани раствор Ag(I) јона  $\{c(\text{AgNO}_3) = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3\}$  додата је одређена запремина Ag(I) јона концентрације  $\{c(\text{AgNO}_3) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3\}$ , и очитан потенцијал.

Након тога су у идентични примарни раствор додавани интерферирајући јони концентрације  $\{c(\text{M}) = 5 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3\}$ , све док вредност потенцијала не би попримила исту вредност као и у претходном случају. Промена потенцијала за примарни Ag(I) јон и интерферирајући јон M је 20 mV.

Из добијених вредности концентрација израчунати су коефицијенти селективности према изразу:

$$K_{Ag,M}^{MPM} = \frac{a'_{Ag} - a_{Ag}}{a_M} \quad (19)$$

где је  $a'_{Ag}$  активитет примарног јона Ag, након додавања у раствор са одређеним активитетом тог истог јона  $a_{Ag}$  и  $a_M$  је активитет интерферирајућег јона у раствору који даје исту потенцијалну разлику као и активитет  $a'_{Ag}$ .

Преглед коефицијената селективности добијен методом сталне интерференције и методом подударних потенцијала дат је у табели 6.

Табела 6. Коэффициенти селективности за Ag(I) јон-селективну электроду

Интерферирајући катјон (M)	$K_{Ag,M}^{FIM}$	$K_{Ag,M}^{MPM}$
$Cu^{2+}$	$1,52 \times 10^{-3}$	$1,08 \times 10^{-3}$
$Cr^{3+}$	$2,08 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$
$Al^{3+}$	$4,06 \times 10^{-3}$	$2,34 \times 10^{-4}$
$Fe^{2+}$	$9,77 \times 10^{-3}$	$9,15 \times 10^{-3}$
$Hg^{2+}$	јакo интерферирају	јакo интерферирају
$Fe^{3+}$	јакo интерферирају	јакo интерферирају

Уколико вредност коефицијента селективности не прелази вредност  $10^{-3}$ , може се рећи да такви јони не утичу битно на одређивање  $Ag^+$  јона. Што је мањи коефицијент селективности то је селективност већа, па се може толерисати већа концентрација интерферирајућег јона у раствору.

Као што се види из табеле 6, PVCAc/Ag електрода се показала као веома селективна на јоне сребра у односу на остале интерферирајуће јоне, са изузетком  $Hg^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Присуство  $Hg^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  јона чак и у концентрацијама реда величине  $10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  омета одређивање  $Ag^+$  јона, смањујући осетљивост на  $Ag^+$  јоне. Због

јаког ометања потребно је уклонити ове јоне пре одређивања сребра у узорцима који их садрже.

За већину испитиваних катјона, као што су  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  може се рећи да њихова присутност у потенцијалном узорку не омета одређивање јона сребра, чак и при концентрацијама од  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>.

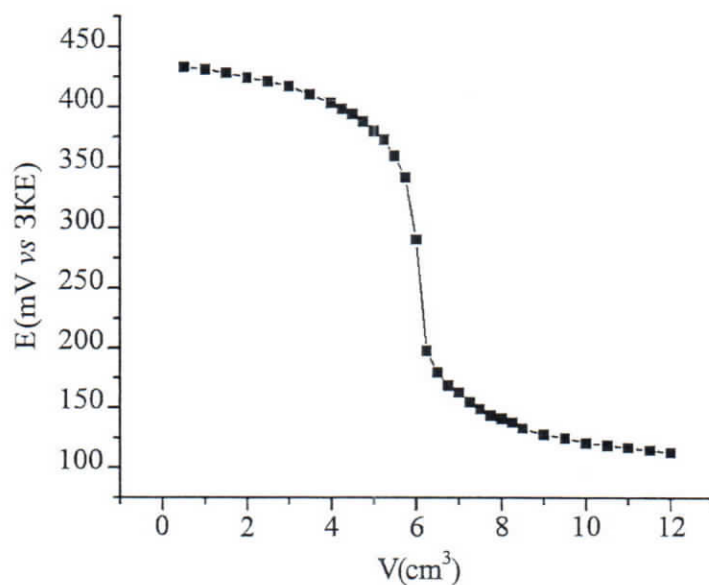
Благе интерференције су примећене од стране  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  јона за концентрације од  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>.  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  јони показују нестабилан и не-*Nernst*-ов одзив, што би могло да значи да порекло ових интерференција највероватније лежи у некаквој интеракцији ових јона са полимерном мембраном.

#### **4.4. Аналитичка примена $\text{Ag(I)}$ јон-селективне електроде у потенциометријској титрацији са натријум хлоридом**

Предложена оптимизована PVCAc/Ag електрода састава 44,3% : 55,2% : 0,5% (PVCAc : DBP : NaTPB) је примењена као индикаторска електрода у потенциометријској титрацији сребро(I) јона у раствору са натријум хлоридом (pH је око 5).

Потенциометријском титрацијом 6 cm<sup>3</sup> раствора  $\text{Ag(I)}$  јона концентрације  $1,0 \times 10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup> разблаженог дејонизованом водом на запремину од 50 cm<sup>3</sup> раствором NaCl концентрације  $1,0 \times 10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup> добијена је сигмоидна (S - крива) крива (слика 27). Завршна тачка титрације одговара стехиометријском односу 1:1 у талогу AgCl. Завршна тачка титрације и количина  $\text{Ag}^+$  јона у раствору могу се

прецизно одредити на основу потенциометријске титрационе криве када се као индикаторска електрода користи PVCAc/Ag електрода.



Слика 27. Потенциометријска титрација  $50 \text{ cm}^3$   $1,12 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  раствора  $\text{Ag}^+$  јона  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$  раствором  $\text{NaCl}$  уз индикаторску PVCAc/Ag электроду

## 4.5. Примена у реалним системима

Могућност примене предложеног PVCAc/Ag потенциометријског сензора тестирана је одређивањем  $\text{Ag}^+$  јона у узорцима еколошких вода и колоидној сребрној води и одређивањем  $\text{Cl}^-$  јона у узорцима еколошких вода. Примењене су обе потенциометријске технике: директна потенциометрија и потенциометријска титрација.

### 4.5.1. Одређивање $\text{Ag}^+$ јона

Јони сребра су одређивани у различитим узорцима вода и то:

1. природна минерална вода “Роса”
2. чесменска вода (Штрпце)
3. речна вода (Штрпце)
4. колоидна сребрна вода

Резултати добијени при директним потенциометријским одређивањима (како је описано у поглављу 3.5.1.1.) уз PVCAc/Ag електроду приказани су у табели 7.

Табела 7. Одређивање  $\text{Ag}^+$  јона предложеном PVCAc/Ag електродом у различитим узорцима вода методом директне потенциометрије

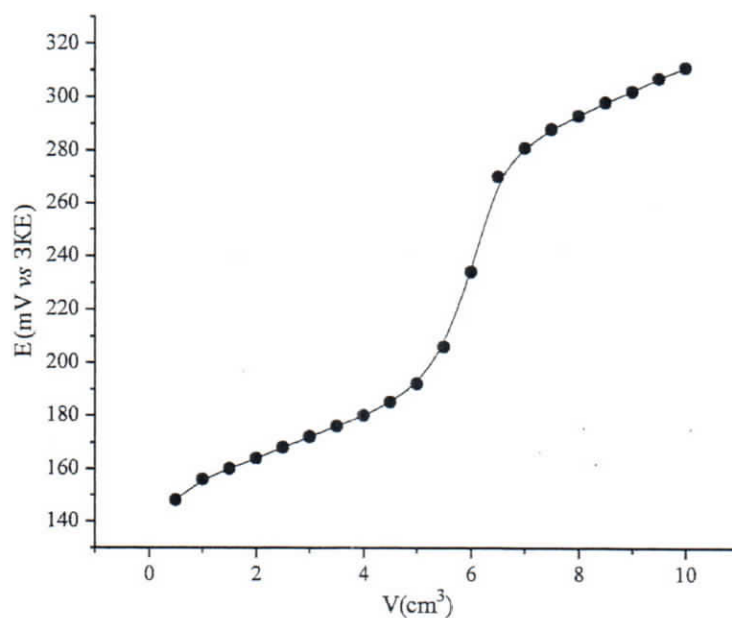
Узорак	$\text{Ag}^+$ ( $\text{g}/\text{dm}^3$ )			Повратни принос (%)	RSD
	Додато	Нађено предложеном PVCAc/Ag електродом, ( $n = 5$ )	Нађено AAS методом		
Природна минерална вода "Роса"	$2,69 \times 10^{-1}$ $3,77 \times 10^{-2}$	$2,83 \pm 0,1 \times 10^{-1}$ $3,73 \pm 0,1 \times 10^{-2}$	-	105,2 98,9	-
Чесменска вода (Штрпце)	$2,69 \times 10^{-1}$ $3,77 \times 10^{-2}$	$2,52 \pm 0,1 \times 10^{-1}$ $3,74 \pm 0,1 \times 10^{-2}$	-	93,7 99,2	-
Речна вода (Штрпце)	$2,69 \times 10^{-1}$ $3,77 \times 10^{-2}$	$2,66 \pm 0,2 \times 10^{-1}$ $3,83 \pm 0,2 \times 10^{-2}$	-	98,9 101,6	-
Колоидна сребрна вода	-	$4,91 \pm 0,1 \times 10^{-3}$	$5,00 \pm 0,1 \times 10^{-3}$	-	3,5

Као што се може видети повратни принос сребра у различитим узорцима вода одређиван методом директне потенциометрије је скоро квантитативан и креће се у границама од 93,7% до 105,2%. Резултати добијени за  $\text{Ag}^+$  јоне у колоидној сребрној води, предложеним сензором се добро слажу са резултатима добијеним компаративном атомско апсорпционом методом (AAS).

#### 4.5.2. Одређивање Cl<sup>-</sup> јона

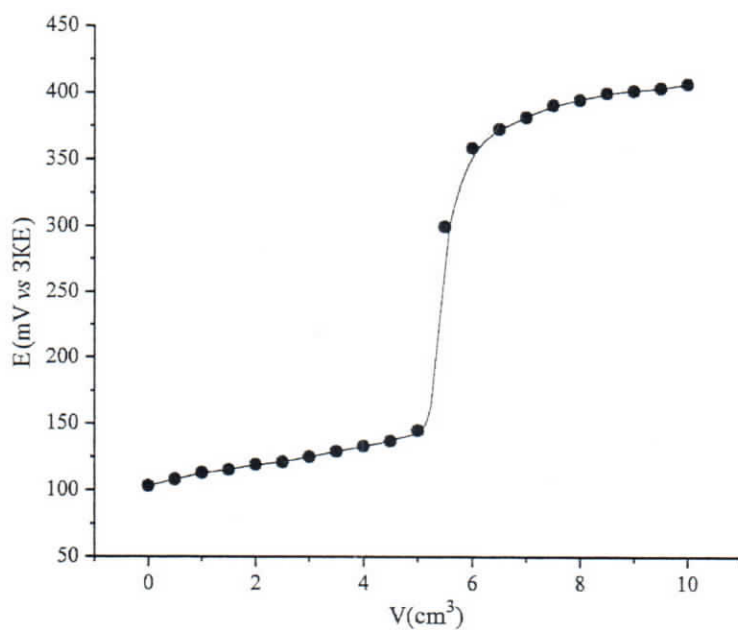
Cl<sup>-</sup> јони су одређивани у узорцима еколошких вода и то:

1. чесменска вода (Косовска Митровица)
2. чесменска вода (Ниш)
3. вода из Нишаве
4. вода из Јадранског мора

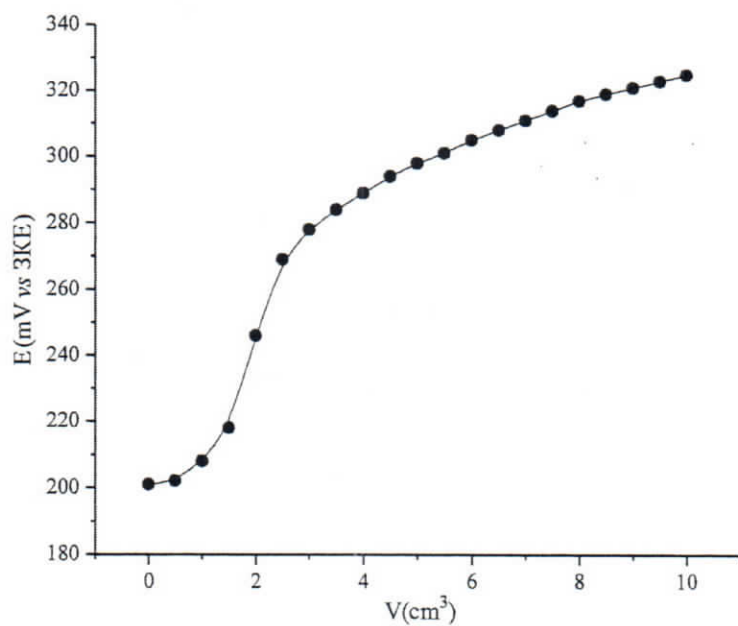


Слика 28. Потенциометријска титрација Cl<sup>-</sup> у узорку 50 cm<sup>3</sup> чесменске воде из Косовске Митровице 1,0x10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> раствором AgNO<sub>3</sub> уз PVCAc/Ag индикаторску электроду

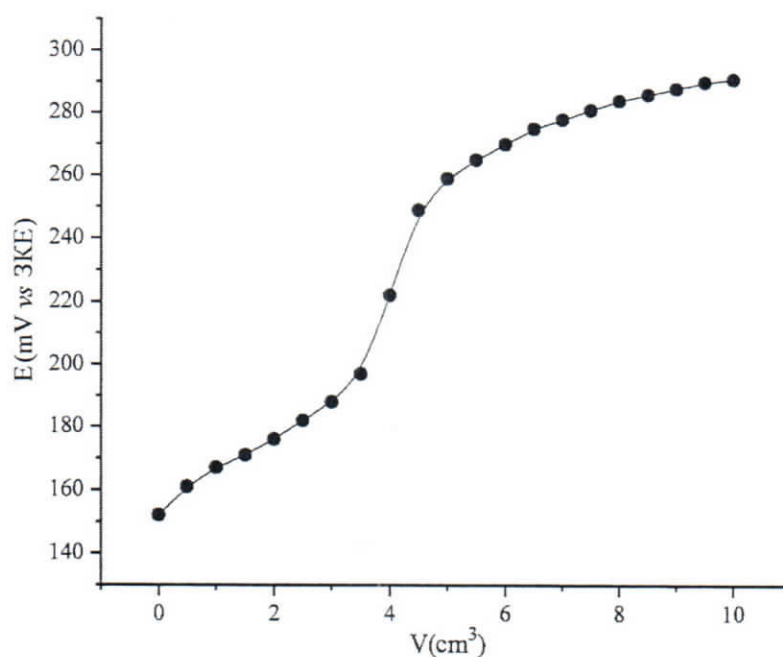




Слика 29. Потенциометријска титрација  $\text{Cl}^-$  у узорку  $50 \text{ cm}^3$  морске воде  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  раствором  $\text{AgNO}_3$  уз PVCAc/Ag индикаторску електроду



Слика 30. Потенциометријска титрација  $\text{Cl}^-$  у узорку  $50 \text{ cm}^3$  чесменске воде из Ниша  $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  раствором  $\text{AgNO}_3$  уз PVCAc/Ag индикаторску електроду



Слика 31. Потенциометријска титрација  $\text{Cl}^-$  у узорку  $50 \text{ cm}^3$  речне воде из Нишаве  $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  раствором  $\text{AgNO}_3$  уз PVCAc/Ag индикаторску электроду

Начин извођења мерења је објашњен у поглављу 3.5.1.1. Сlike 28 – 31 приказују потенциометријску титрацију  $\text{Cl}^-$  јона у узорцима вода, када је као индикаторска електрода употребљена PVCAc/Ag електрода. Потенциометријска титрациона крива у свим случајевима је сигмоидног облика, а завршна тачка титрације је довољно оштра.

Резултати добијени при одређивању садржаја хлорида у испитиваним узорцима еколошких вода методом потенциометријске титрације приказани су у табели 8.

Табела 8. Одређивање  $\text{Cl}^-$  јона предложеном PVCAc/Ag електродом у узорцима еколошких вода методом потенциометријске титрације

Узорак	$\text{Cl}^-$ ( $\text{g}/\text{dm}^3$ )		RSD
	Нађено предложеном PVCAc/Ag електродом, (n = 3)	Нађено компаративном наталоженом Ag/AgCl електродом	
Чесменска вода (К. Митровица)	$4,37 \times 10^{-3}$	$4,26 \times 10^{-3}$	5,0
Чесменска вода (Ниш)	$2,66 \times 10^{-3}$	$2,59 \times 10^{-3}$	5,3
Вода из Нишаве	$7,59 \times 10^{-3}$	$7,10 \times 10^{-3}$	1,7
Вода из Јадранског мора	$*19,88 \times 10^{-3}$	$*20,23 \times 10^{-3}$	3,0

\* разблажење 100 пута

Концентрације хлоридних јона у узорцима еколошких вода су упоредно одређиване методом директне потенциометрије, уз коришћење стандардних раствора хлорида,  $\text{Cl}^-$  - селективном на сребро наталоженом Ag/AgCl електродом. На основу добијених резултата може се сматрати да се вредности добијене предложеним сензором добро слажу са резултатима добијеним компаративном методом. RSD вредности приликом одређивања хлорида у различитим узорцима еколошких вода крећу се од 1,7 до 5,3.

Из свега изложеног види се да је концентрација хлорида успешно одређивана у узорцима еколошких вода потенциометријском титрацијом стандардним растворима  $\text{AgNO}_3$  одговарајућих концентрација када се као индикаторска електрода користи  $\text{PVCAs/Ag}$  електрода.

## 5. Закључак

Описана експериментална испитивања су показала следеће:

Добијен је потенциометријски сензор за одређивање  $\text{Ag}^+$  јона, једноставним урањањем штапића стакластог угљеника превученог мембраном од PVCAc полимера, пластификатора и липофилног додатка, али *без јонофоре* у раствор сребро нитрата.

Полазећи од резултата саопштених у ранијим радовима, где је доказано да се стакласти угљеник и полипирол могу модификовати сребром једноставним урањањем у раствор сребро нитрата, доказано је да се и полимерна PVCAc мембрана уроњена у раствор сребро нитрата понаша на исти начин тј. да се спонтано модификује сребром које се таложи у елементарном облику на површини мембране. Електрохемијским мерењима тј. снимањем цикличних волтамограма доказано је да се механизам дејства полимерне PVCAc мембране заснива на њеној модификацији сребром.

Мењањем састава мембране добијена је мембрана оптималног састава. Испитивањем утицаја структуре и количине PVC-а (високомолекуларни PVC и модификовани PVCAc), врсте пластификатора (DOS, DBP и o-NPOE), врсте и количине липофилног додатка (TDMAC и NaTPB) на потенциометријске карактеристике сензора утврђен је оптимални састав мембране:

44,3% PVCAc, 55,2% DBP и 0,5% NaTPB. Јон-селективна електрода са овако добијеним потенциометријским сензором (мембраном) показује линеарну зависност у опсегу концентрација од  $1,0 \times 10^{-1}$  до  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> са *Nernst*-овим нагибом од 60,25 mV по декади. Граница детекције је  $4,25 \times 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>. Време одзива електроде за опсег концентрација од  $1,0 \times 10^{-1}$  до  $1,0 \times 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup> је било између 5 и 30 секунди. Предложени сензор је могао да се користи у периоду дужем од 2 месеца без значајног померања потенцијала. Наведене карактеристике чине ову электроду упоредивом са познатим сребро селективним електродама које у свом саставу садрже јонофору као што су нпр. *calixarenes* и *Schiff*-ове базе.

Предложена електрода има стабилан потенцијал, независтан од промене рН у интервалу од 0,7 до 7,0. Широки рН опсег је последица хемијске неутралности полимерне мембране као и одсуства јонофоре у мембрани. Функционисање у јако киселој средини је и главна предност ове електроде у односу на сребро селективне електроде које у полимерној мембрани садрже различите јонофоре.

PVCAc/Ag електрода се показала као веома селективна на јоне сребра у односу на остале јоне алкалних, земноалкалних, прелазних и тешких метала, са изузетком Hg<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> јона. Због јаког ометања потребно је уклонити ове јоне пре одређивања сребра у узорцима који их садрже. Коефицијент селективности PVCAc/Ag електроде за Ag<sup>+</sup> јоне у односу на јоне алкалних, земноалкалних, прелазних и тешких метала је одређен методом сталне интерференције (FIM) и

методом подударних потенцијала (МРМ) и има вредност реда величине  $10^{-4}$  и  $10^{-3}$  изузев за  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  јоне.

PVCAs/Ag електрода је употребљена и као индикаторска електрода у потенциометријској титрацији модел раствора  $\text{Ag}^+$  јона стандардним раствором натријум хлорида, као и  $\text{Cl}^-$  јона стандардним раствором сребро нитрата. Потенциометријска титрациона крива у свим случајевима је типичног S-облика, а завршна тачка титрације је била довољно оштра.

Електрода је примењена за одређивање садржаја сребра и хлорида у реалним узорцима. Електрода је успешно употребљена за одређивање садржаја сребра у речној води, чесменској води, природној минералној води “Роса” и колоидној сребрној води. Садржај сребра се одређује методом директне потенциометрије. Описана испитивања показала су да је повратни принос сребра скоро квантитативан (93,7 - 105,2%). Резултати добијени за  $\text{Ag}^+$  јоне у колоидној сребрној води су упоређивани са онима добијеним атомско апсорпционом спектрометријом и показали су добро слагање (релативна стандардна девијација 3,5).

PVCAs/Ag електрода је примењена и за одређивање садржаја хлорида у реалним узорцима: речна, чесменска и морска вода. Хлориди се одређују методом потенциометријске титрације стандардним растворима сребро нитрата одговарајућих концентрација. Добијене вредности добро се слажу са вредностима

добијеним компаративном методом директне потенциометрије, уз коришћење стандардних раствора хлорида,  $\text{Cl}^-$ -селективном на сребро наталоженом  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  електродом. Прецизност је задовољавајућа, а то показују вредности за релативне стандардне девијације од 1,7 - 5,3.

Најзад, сва описана испитивања недвосмислено показују, да је  $\text{PVCAc}/\text{Ag}$  електрода по својим карактеристикама као и могућности примене, потпуно конкурентна комерцијалним поликристалним електродама као и електродама које у полимерној мембрани садрже различите јонофоре. Једноставан начин израде, могућ у свакој лабораторији, даје јој одређену предност над комерцијалним електродама.



## 6. Литература

1. P.M. Barrera, A.M. Pieiro, J.M. Pieiro, A.B. Barrera, *Microchim. Acta* 129 (1998) 71
2. I.C. Smith, B.L. Carson, *Trace metals in the environment, Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor Michigan* (1977)
3. A.T. Wan, R.A. Conyers, C.J. Coombs, J.P. Masterton, *Clin. Chem.* 37 (1991) 1683
4. M. Kazuyuki, H. Nobuo, K. Takatoshi, K. Yuriko, H. Osamu, I. Yashihisa, S. Kiyoko, *Clin. Chem.* 47 (2001) 763
5. H. Ohshita, H. Wada, G. Nakagawa, *Anal. Chim. Acta* 182 (1982) 157
6. F.M. El-Zawawy, M.F. Elshahat, A.A. Mohamed, M.T.M. Zaki, *Analyst* 120 (1995) 549
7. P. Bermejo-Barrera, J. Moreda-Pineiro, A. Moreda-Pineiro, A. Bermejo-Barrera, *Talanta* 43 (1996) 35
8. J. Sramkova, S. Kotrly, M. Peknicova, *Analysis* 27 (1999) 839
9. G. Chakrapani, P.L. Mahanta, D.S.R. Murty, B. Gomathy, *Talanta* 53 (2001) 1139
10. Q. Pu, Q. Sun, Z. Hu, Z. Su, *Analyst* 123 (1998) 239
11. M.A. Rahman, S. Kaneco, M.N. Amin, T. Suzuki, K. Ohta, *Talanta* 62 (2004) 1047
12. K. Chiba, I. Inamoto, M. Saeki, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 115

13. A.A. Argekar, M.J. Kulkarni, J.N. Mathur, A.G. Page, R.H. Iyer, *Talanta* 42 (1995) 1937
14. V. Kabasakalis, *Anal. Lett.* 27 (1994) 2789
15. A.I. Kamenev, K.A. Lushov, *Anchem.* 4 (2000) 380
16. A.J. Dole, T.J. Cardwell, R.W. Cattrall, R. Digiacomio, C.G. Rodrigues, G.R. Scollary, *Electroanalysis* 10 (1998) 21
17. J. Wang, T. Martinez, *Anal. Chim. Acta* 207 (1988) 95
18. S.X. Guo, S.B. Khoo, *Electroanalysis* 11 (1999) 891
19. E.B. Sandell, J.J. Neumayer, *Anal. Chem.* 23 (1951) 1863
20. G.K. Schweitzer, F.F. Dyer, *Anal. Chim. Acta* 22 (1960) 172
21. S. Barua, B.S. Garg, R.P. Singh, I. Singh, *Analyst* 105 (1980) 996
22. S. Mukherjee, B.S. Garg, R.P. Singh, *Chem. Anal.* 29 (1984) 245
23. K.L. Cheng, *Mikrochim. Acta* (1967) 820
24. I. Rivera, A. Roca, M. Cruells, F. Patino, E. Salinas, *Hydrometallurgy* 89 (1-2) (2007) 89
25. K. Hickman, W. Weyerts, O.E. Goehler, *Ind. Eng. Chem.* 25 (2) (1933) 202
26. K.C. Pillai, S.J. Chung, I.S. Moon, *Chemosphere* 73 (9) (2008) 1505
27. S. Pavlini, I. Piljac, *Water Res.* 32 (10) (1998) 2913
28. T. Goshima, K. Hori, A. Yamamoto, *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol.* 77 (6) (1994) 684
29. H. Koseoglu, M. Kitis, *Miner. Eng.* 22 (5) (2009) 440
30. V. Camel, *Spectrochim. Acta* 58B (2003) 1177
31. K. Terada, *Anal. Sci.* 7 (1991) 187

32. Y. Hoshino, T. Utsumomiya, K. Fukui, *Chem. Lett.* (1976) 947
33. L.H.J. Lajunen, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1992)
34. K. Ohta, S. Kaneco, S. Itoh, T. Mizuno, *Anal. Chim. Acta* 267 (1992) 131
35. I.M. Kolthoff, H.L. Sanders. *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937) 416
36. E. Pungor, K. Toth, *Pure Appl. Chem.* 31 (1972) 521
37. J. Ruzicka, C.G. Lamm, *Anal. Chim. Acta* 1 (1971) 54
38. E.H. Hansen, J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta* 72 (1974) 365
39. G. Eisenman, (Ed.), *Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations*, Marcel Dekker, New York (1967)
40. H. Freiser, (Ed.), *Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry*, Plenum Press, New York, Vol. 1 (1978), Vol. 2 (1980)
41. H. Freiser. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 82 (1986) 1217
42. V.M. Jovanović, M. Radovanović, M.S. Jovanović, *Ion-Selective electrodes 4*, Akademiai Kiado, Budapest (1985) 489
43. A. Shatkay, *Anal. Chem.* 39 (1967) 1056
44. R.D. Johnson, L.G. Bachas, *Anal. Bioanal. Chem.* 376 (2003) 328
45. S.M. Jovanović, J. Đonalgić, *Hemija makromolekula*, Beograd (2004)
46. F.W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, New York (1985)
47. D.A. Tomalia, Y. Hsu, *McGraw-Hill Companies* (1998)
48. D.A. Tomalia, A.M. Naylor, W.A. Goddard, *Angew. Chem.* 102 (1990) 119
49. 3rd International Dendrimer Symposium, *Book of Abstracts*, Berlin 17–20.09. (2003)

50. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977) 578
51. M.D.M. Sukumar, R. Safikur, K. Santanu, *Bull. Electrochem.* 8 (1992) 556
52. Y. Cao, A.J. Heeger, *Synth. Met.* 52 (1993) 193
53. J.R. Reynolds, J.C.W. Chien, F.E. Karasz, C.P. Lillya, D.J. Curran, *J. Phys. C3* (1983) 171
54. P. Nagels, H. Krikor, *Synth. Met.* 18 (1987) 591
55. M. Imisides, R. John, G. Wallase, *Chemtech* (1996) 19
56. G.J. Moody, R. Oke, R.B. Thomas, *Analyst* 95 (1970) 910
57. R. Eugster, T. Rosatzin, B. Rusterholz, B. Aebersold, U. Pedrazza, D. Ruegg, A. Schmid, U.E. Spichiger, W. Simon, *Anal. Chim. Acta* 289 (1994) 1
58. U. Fiedler, J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta* 442 (2001) 25
59. E. Bakker, P. Buhlmann, E. Pretsch, *Chem. Rev.* 97 (1997) 3083
60. S. Peper, I. Tsagkatakis, E. Bakker, *Anal. Chim. Acta* 442 (2001) 25
61. D.N. Reinhoudt, J.F.J. Engbersen, Z. Brzozka, *Anal. Chem.* 66 (1994) 3618
62. E. Lindner, V.V. Cosofret, S. Ufer, T.A. Johnson, R.B. Ash, H.T. Nagle, M.R. Neuman, R.P. Buck, *Fres. J. Anal. Chem.* 346 (1993) 584
63. S.Y. Yun, Y.K. Hong, B.K. Oh, G.S. Cha, H. Nam, S.B. Lee, J.I. Jin, *Anal. Chem.* 69 (1997) 868
64. G. Hogg, O. Lutze, K. Cammann, *Anal. Chim. Acta* 335 (1996) 103
65. I.J. Yoon, D.K. Lee, H. Nam, G.S. Cha, T.D. Strong, R.B. Brown, *J. Electroanal. Chem.* 464 (1999) 135

66. M.E. Poplawski, R.B. Brown, K.L. Rho, S.Y. Yun, H.J. Lee, G.S. Cha, K.J. Paeng, *Anal. Chim. Acta* 355 (1997) 249
67. J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Anal. Chim. Acta* 385 (1999) 195
68. T. Dimitrakopoulos, J.R. Farrell, P.J. Iles, *Electroanalysis* 8 (1996) 391
69. P. Anker, D. Ammann, W. Simon, *Mikrochim. Acta* I (1983) 237
70. U. Oesch, D. Amman, W. Simon, *Clin. Chem.* 32 (1986) 1448
71. A. Hulanicki, M. Maj-Zurawska, R. Lewandowski, *Anal. Chim. Acta* 98 (1978) 151
72. C.J. Coetzee, H. Freiser, *Anal. Chem.* 40 (1968) 207
73. J.L. Walker, *Anal. Chem.* 43 (1971) 89A
74. S. Ma, V.C. Yang, M.E. Meyerhoff, *Anal. Chem.* 64 (1992) 694
75. B. Fu, E. Bakker, J.H. Yun, E. Wang, V.C. Yang, M.E. Meyerhoff, *Electroanalysis* 7 (1995) 823
76. C.R. Martin, H. Freiser, *Anal. Chem.* 52 (1980) 562
77. W.E. Morf, D. Ammann, W. Simon, *Chimia.* 28 (1974) 65
78. H. van den Vlekkert, C. Francis, A. Grisel, N.F. de Rooy, *Analyst* 113 (1988) 1029
79. L. Cunningham, H. Freiser, *Anal. Chim. Acta* 139 (1982) 97
80. H. James, G. Carmack, H. Freiser, *Anal. Chem.* 44 (1972) 856
81. H. Tamura, K. Kimura, T. Shono, *Anal. Chem.* 54 (1982) 1224
82. D. Liu, R.K. Meruva, R.B. Brown, M.E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta* 321 (1996) 173
83. P.C. Hauser, D.W.L. Chiang, G.A. Wright, *Anal. Chim. Acta* 302 (1995) 241

84. H.H. van den Vlekkert, B. Kloeck, D. Prongue, J. Berthoud, B. Hu, N.F. de Rooj, E. Gilli, P. de Crousaz, *Sens Actuators* 14 (1988) 165
85. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977) 578
86. M. Trojanowicz, *Microchim. Acta* 143 (2003) 75
87. A. Cadogan, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Talanta* 39 (1992) 617
88. W.S. Han, M.Y. Park, K.C. Chung, D.H. Cho, T.K. Hong, *Anal Sci* 16 (2000) 1145
89. J. Bobacka, M. McCarrick, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Analyst* 119 (1994) 1985
90. L.B. Groenendaal, G. Zotti, P.H. Aubert, S.M. Waybright, J.R. Reynolds, *Adv. Mater.* 15 (2003) 855
91. J. Bobacka, *Anal. Chem.* 71 (1999) 4932
92. J. Bobacka, T. Lahtinen, J. Nordman, S. Haggstrom, K. Rissanen, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Electroanalysis* 13 (2001) 723
93. J. Bobacka, T. Lahtinen, H. Koskinen, K. Rissanen, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Electroanalysis* 14 (2002) 1353
94. J. Bobacka, V. Vaananen, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Talanta* 63 (2004) 135
95. J. Bobacka, T. Alaviuhkola, V. Hietapelto, H. Koskinen, A. Lewenstam, M. Lamsa, J. Pursiainen, A. Ivaska, *Talanta* 58 (2002) 341
96. A. Michalska, *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 391
97. W. Wroblewski, *Chemical Sensors Research Group*, Warsaw (2005)
98. E. Bakker, P. Buhlmann, E. Pretsch, *Electroanalysis* 11 (1999) 915

99. W.E. Morf, The principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport, *Elsevier*, New York (1981)
100. G.J. Moody, J.D.R. Thomas, Selective Ion Sensitive Electrodes, *Merrow*, Watford, England (1971) 70
101. A. Lewenstain, M. Maj-Zurawska, A. Hulanicki, *Electroanalysis* 3 (1991) 727
102. C.G. Zoski, Handbook of Electrochemistry, Amsterdam (2007)
103. T.S. Light, J.L. Swartz, *Anal. Lett.* 1 (1968) 825
104. M. Mascini, A. Liberti. *Anal. Chim. Acta* 51 (1970) 231
105. E. Schmidt, E. Pungor, *Analyt. Letters* 4 (1971) 641
106. J. Vesely, O.J. Jensen, B. Nicolaisen, *Anal. Chim. Acta* 62 (1972) 1
107. C. Litenan, I.C. Popescu, V. Clovirmache, *Talanta* 19 (1972) 985
108. W.E. Morf, G. Kahr, W. Simon, *Anal. Chem.* 46 (1974) 1538
109. A.K. Jain, S.K. Srivastava, R.P. Singh, S. Agarwal, *Anal. Chem.* 51 (1979) 1093
110. R.S. Hutchins, L.G. Bachas. *Anal. Chem.* 67 (1995) 1654
111. M.K. Amini, A. Rafi, I. Mohammadpoor-Baltork, *Anal. Lett.* 35 (2002) 1795
112. W. Walkowiak, R.A. Bartsch, C. Kozłowski, J. Gega, W.A. Charewicz, B. Amiri-Eliasi, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246 (2000) 643
113. M.T. Lai, J.S. Shih, *Analyst* 111 (1986) 891
114. M. Oue, K. Akarna, K. Kimura, M. Tanaka, T. Shono, *Anal. Sci.* 5 (1989) 165
115. D. Siswanta, K. Nagatsuka, H. Yamada, K. Kumakura, H. Hisamoto, Y. Shichi, K. Toshima, K. Suzuki, *Anal. Chem.* 68 (1996) 4166
116. M.H. Mashhadizadeh, M. Shamsipur, *Anal. Chim. Acta* 381 (1999) 111

117. J. Casabo, L. Mestres, L. Escriche, F. Teixidor, C. Perez-Jimenez. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1991) 1969
118. F. Teixidor, M.A. Flores, L. Escriche, C. Vinas, J. Casabo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 963
119. W. Wroblewski, Z. Brzozka, *Sens. Actuators B* 24/25 (1995) 183
120. J. Casabo, T. Flor, M.I. Romero, F. Teixidor, C. Perez-Jimenez, *Anal. Chim. Acta* 294 (1994) 207
121. D. Liu, J.H. Liu, D. Tian, W.L. Honga, X.M. Zhou, J.C. Yu, *Anal. Chim. Acta* 416 (2000) 139
122. D. Xu, T. Katsu, *Anal. Chim. Acta* 443 (2001) 235
123. S. Sang, C. Yu, N. Li, Y. Ji, J. Zhang, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 3306
124. S. Wu, J. Zhang, W. Lu, H. Zhang, D. Shen, K. Qi, D. Pan, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 3567
125. S.Y. Yu, L. Ju, F.H. Li, Y.M. Liu, J.F. Fang, *Chin. Chem. Lett* 23 (2012) 488
126. S. Chandra, Deepshikha, A. Sarkar, *Anal. Bioanal. Electrochem.* 4 (2012) 45
127. S.M. Lim, H.J. Chung, K.J. Paeng, C.H. Lee, H.N. Choi, W.Y. Lee, *Anal. Chim. Acta* 453 (2002) 81
128. A.K. Feldman, M.L. Steigerwald, X. Guo, C. Nuckolls, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 1731
129. D.W. Hatchett, M. Josowicz, *Chem. Rev.* 108 (2008) 746
130. G.A. Crespo, S. Macho, F.X. Rius, *Anal. Chem.* 80 (2008) 1316
131. T. Sokalaski, A. Ceresa, T. Zwickl, E. Pretsch, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 347



132. R.K. Mahajan, I. Kaur, M. Kumar, *Sens. Actuators B.* 91 (2003) 26
133. M. Ghaedi, A. Shokrollahi, A.H. Kianfar, A. Najibi, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 92 (2012) 43
134. E. Jeong, M.S. Ahmed, H. Jeong, E. Lee, S. Jeon, *Bull. Korean Chem. Soc.* 32 (2011) 3
135. M.K. Amini, M. Ghaedi, A. Rafi, I. Mohammadpoor-Baltork, K. Niknam, *Sens. Actuators B.* 96 (2003) 669
136. A. Abbaspour, A. Izadyar, H. Sharghi, *Anal. Chim. Acta* 525 (2004) 91
137. J.Q. Lu, D.W. Pang, X.S. Zeng, X.W. He, *J. Electroanal. Chem.* 568 (2004) 37
138. M.H. Mashhadizadeh, A. Mostafavi, H. Allah-Abedi, I. Sheikhshoai, *Sens. Actuators B* 113 (2006) 930
139. V.K. Gupta, A.K. Singh, M.K. Pal, *Anal. Chim. Acta* 631 (2009) 161
140. Z. Mandić, M. Kraljić Roković, Lj. Duić, *Vježbe iz elektrokemijskih organskih procesa*, Zagreb (2007)
141. S.K. Ashok Kumar, Shipra, Manjusha, *J. Membr. Sci.* 350 (2010) 161
142. B.B. Petković, S.P. Sovilj, M.V. Budimir, R.M. Simonović, V.M. Jovanović, *Electroanalysis* 22 (2010) 1894
143. E. Malinowska, Z. Brzozka, K. Kasiura, R.J.M. Egberink, D.N. Reinhoudt, *Anal. Chim. Acta* 298 (1994) 245
144. A. Dekanski, J. Stevanović, R. Stevanović, V.M. Jovanović, *Carbon* 39 (2001) 1207
145. V.M. Jovanović, S. Terzić, A. Dekanski, *J. Serb. Chem. Soc* 70 (2005) 41

146. M.D. Obradović, G.D. Vuković, S.I. Stevanović, V.V. Panić, P.S. Uskoković, A. Kowal, S.Lj. Gojkovic, *J. Electroanal. Chem.* 634 (2009) 22
147. A. Abbaspour, A. Izadyar, H. Sharghi, *Anal. Chim. Acta* 525 (2004) 91
148. M.H. Mashhadizadeh, A. Mostafavi, H. Allah-Abedi, I. Sheikhshoai, *Sens. Actuators B* 113 (2006) 930
149. M.S. Jovanović, V.M. Jovanović, *Elektroanalitička hemija*, Beograd (1994)
150. T.P. Dirkse, *Electrochim. Acta* 34 (1989) 647
151. W. Kim, D.D. Sung, G.S. Cha, S.B. Park, *Analyst* 123 (1998) 379
152. D. Amman, E. Pretsch, W. Simon, E. Lindner, A. Bezegh, E. Pungor, *Anal. Chim. Acta* 171 (1985) 119
153. I.U.P.A.C. Analytical Chemistry Division, Commission on Analytical Nomenclature, Recommendations for Nomenclature of Ion Selective Electrodes, *Pure Appl. Chem.* 46 (1976) 127
154. E. Bakker, P. Buhlmann, E. Pretsch, *Chem. Rev.* 97 (1997) 3083
155. H. Freiser, *Plenum Press*, New York (1978)
156. S.S.M. Hassan, E.M. Elenemma, A.H.K. Mohamed, *Talanta* 66 (2005) 1034
157. R. Eugster, P.M. Gehring, W.E. Morf, U.E. Spichiger, W. Simon, *Anal. Chem.* 63 (1991) 2285
158. P.M. Gehring, W.E. Morf, M. Welti, E. Pretsch, W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 73 (1990) 203
159. R.P. Buck, E. Lindner, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 2527
160. M. Shamsipur, M. Javanbakht, M.R. Ganjali, M.F. Mousavi, V. Lippolis, A. Garau, *Electroanalysis* 14 (2002) 1691

161. A. Demirel, A. Dogan, G. Akkus, M. Yilmaz, E. Kilic, *Electroanalysis* 18 (2006) 1019
162. C. Macca, *Anal. Chim. Acta* 512 (2004) 183
163. J. Bobacka, *Anal. Chem.* 71 (1999) 4932
164. Y. Umezawa, (Ed.), Handbook of Ion-Selective Electrodes: Selectivity Coefficients, *CRC Press*, Boca Raton, FL (1990)
165. E. Bakker, *Electroanalysis* 9 (1997) 7
166. Y. Umezawa, K. Umezawa, H. Sato, *Pure Appl. Chem.* 67 (1995) 507
167. Y. Umezawa, P. Buhlmann, K. Umezawa, K. Tohda, S. Amemiya, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1851

## 7. Списак слика и табела

### 7.1. Списак слика

Слика бр.	Назив слике
1	Схематски приказ линеарних (а), разгранатих (б) и мрежастих (в) макромолекула
2	Модел грађања макромолекула
3	Схематски приказ преноса наелектрисања и анјона ( $X^-$ ) у ЈСЕ-и са проводним полимером
4	Схема електрохемијске ћелије за потенциометријска мерења (ЈСЕ са унутрашњим раствором)
5	Схема електрохемијске ћелије за потенциометријска мерења (ЈСЕ са чврсто фазним контактом)
6	Схема деловања јон-селективних мембрана ( $I^+$ - испитивани катјон; $A^-$ - анјон; $Na^+$ - хидрофилни катјон из липофилног додатка; $R^-$ - липофилни анјон из липофилног додатка; $J^+$ - интерферирајући катјон)

7	Схема деловања јон-селективних мембрана са инкорпорираном јонофором (L - јонофора; $LI^+$ - комплекс јонофора-катјон; $I^+$ - испитивани катјон; $A^-$ - анјон; $Na^+$ - хидрофилни катјон из липофилног додатка; $R^-$ - липофилни анјон из липофилног додатка; $J^+$ - интерферирајући катјон)
8	Схема JCE са инкорпорираним јонофорама (L) и липофилним додацима (R), селективним на катјон ( $I^+$ ) или анјон ( $A^-$ ). Јонофора може бити неутрална (L) или наелектрисана ( $L^+$ или $L^-$ ). Стрелице показују реакцију комплексирања у мембрани и равнотежу при преласку фаза.
9	Апаратура за цикличну волтаметрију
10	Схема GC штапића превученог мембраном
11	Схема апаратуре за потенциометријска мерења
12	Потенциометријски одзив електроде са мембраном састава 43% PVCAc и 57% DBP на различите јоне метала
13	Реверзибилни циклични волтамограм редокс пара Ок/Red ( $E^0 = 0 V$ )
14	Циклични волтамограм за Ag поликристал у $0,1 mol/dm^3 NaOH$ (брзина промене потенцијала $50mV/s$ )

15	Циклични волтамограм за GC/PVCAc/Ag електроду састава 41,7% PVCAc и 58,3% DBP у $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH (брзина промене потенцијала $50 \text{ mV/s}$ )
16	Циклични волтамограм GC/PVCAc електроде у $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH (брзина промене потенцијала $50 \text{ mV/s}$ )
17	Потенциометријски одзив електрода на $\text{Ag}^+$ јоне, мембране са различитим PVC-ом, састава као у табели 2
18	Потенциометријски одзив електрода на $\text{Ag}^+$ јоне; мембране са различитим пластификаторима састава као у табели 4
19	Потенциометријски одзиви електроде на $\text{Ag}^+$ јоне, са мембранама састава као у табели 5; утицај NaTPB и TDMAC на потенциометријски одзив електроде
20	Типичан калибрациони дијаграм за једновалентни јон
21	Зависност потенциометријског одзива јон-селективне електроде од активитета јона $i$ у присуству различитих активитета интерферирајућег јона $j$
22	Граница детекције јон-селективне електроде

23	Калибрациони дијаграм PVCAc/Ag електроде састава 44,3% : 55,2% : 0,5% ( PVCAc : DBP : NaTPB) (□) и електроде састава 41,7% : 58,3% (PVCAc : DBP) (■)
24	Хронопотенциограм PVCAc/Ag електроде у 0,01 mol/dm <sup>3</sup> AgNO <sub>3</sub>
25	Утицај pH на потенциометријски одзив Ag(I) јон-селективне електроде састава 44,3% : 55,2% : 0,5% (PVCAc : DBP : NaTPB) – (●) и електроде без NaTPB састава 41,7% : 58,3% (PVCAc : DBP) – (■)
26	Одређивање коефицијента селективности при $a_M = \text{konst.}$
27	Потенциометријска титрација 50 cm <sup>3</sup> 1,12x10 <sup>-2</sup> mol/dm <sup>3</sup> раствора Ag <sup>+</sup> јона 1,0x10 <sup>-1</sup> mol/dm <sup>3</sup> раствором NaCl уз индикаторску PVCAc/Ag электроду
28	Потенциометријска титрација Cl <sup>-</sup> у узорку 50 cm <sup>3</sup> чесменске воде из Косовске Митровице 1,0x10 <sup>-3</sup> mol/dm <sup>3</sup> раствором AgNO <sub>3</sub> уз PVCAc/Ag индикаторску электроду
29	Потенциометријска титрација Cl <sup>-</sup> у узорку 50 cm <sup>3</sup> морске воде 5,0x10 <sup>-3</sup> mol/dm <sup>3</sup> раствором AgNO <sub>3</sub> уз PVCAc/Ag индикаторску электроду
30	Потенциометријска титрација Cl <sup>-</sup> у узорку 50 cm <sup>3</sup> чесменске воде из Ниша 2,5x10 <sup>-3</sup> mol/dm <sup>3</sup> раствором AgNO <sub>3</sub> уз PVCAc/Ag индикаторску электроду

31	Потенциометријска титрација $\text{Cl}^-$ у узорку $50 \text{ cm}^3$ речне воде из Нишаве $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ раствором $\text{AgNO}_3$ уз $\text{PVCAc/Ag}$ индикаторску электроду
----	---

## 7.2. Списак табела

Табела бр.	Назив табеле
1	Потенциометријске карактеристике мембране састава 43% $\text{PVCAc}$ и 57% $\text{DBP}$ нанешене на $\text{Pt}$ жицу и $\text{GC}$
2	Састав мембрана са $\text{PVC}$ и $\text{PVCAc}$ уз $\text{DBP}$ као пластификатор и потенциометријске карактеристике електрода са таквим мембранама
3	Састав мембрана са различитом количном $\text{PVCAc}$ уз $\text{DBP}$ као пластификатор и потенциометријске карактеристике електрода са таквим мембранама
4	Састав и потенциометријске карактеристике електрода; мембране са различитим пластификаторима
5	Састав мембрана са различитим липофилним додацима; различитом количном $\text{NaTPB}$ и потенциометријске карактеристике електроде са таквим мембранама
6	Коефицијенти селективности за $\text{Ag(I)}$ јон-селективну электроду



7	Одређивање $\text{Ag}^+$ јона предложеном PVCAc/Ag електродом у различитим узорцима вода методом директне потенциметрије
8	Одређивање $\text{Cl}^-$ јона предложеном PVCAc/Ag електродом у узорцима еколошких вода методом потенциметријске титрације

## Биографија

Мр Драгана Сејмановић (Норо) рођена је 14. јануара 1960. године у Прокупљу, где је завршила Основну школу и Гимназију. Школске 1978/79. године уписала се на Природно-математички факултет, Одсек за хемију, Универзитета у Приштини и на истом дипломирала 31.03.1983. године са просечном оценом 8,39.

Последипломске студије, из области Неорганско-аналитичке хемије, на Филозофском факултету у Нишу, уписала је 1988. године. Магистарски рад под називом “Кинетичко одређивање трагова Fe(III), Co(II) и Mn(II) каталитичком оксидацијом кумарина и неких деривата кумарина калијум-перманганатом у киселој средини” одбранила је 13.9.1994. године и тиме стекла академско звање магистра хемијских наука.

На Природно-математичком факултету, Одсек за хемију, Универзитета у Приштини у радном односу је од 1.10.1983. године у својству асистента за ужу научну област Аналитичка хемија. Од 2006. до 2010. године била је сарадник на пројекту “Развој нових аналитичких метода и њихова примена за одређивање садржаја тешких метала у различитим узорцима животне средине” Министарства науке и заштите животне средине бр. 142079Б. Аутор је и коаутор више радова саопштених у часописима и на научним скуповима, у земљи и иностранству. Члан је српског хемијског друштва.

## Списак научних и стручних радова Мр Драгане Сејмановић

Магистарска теза:

“Кинетичко одређивање трагова Fe(III), Co(II) и Mn(II) каталитичком оксидацијом кумарина и неких деривата кумарина калијум-перманганатом у киселој средини”  
Филозофски факултет, Ниш, 1994.

1. Рад објављен у часопису – M20 (SCI листа)

1. D. M. Sejmanović, B. B. Petković, M. V. Budimir, S. P. Sovilj, V. M. Jovanović, Characterization of Silver Modified PVCAc Electrode and Its Application as Ag(I)-Selective Potentiometric Sensor, *Electroanalysis* 23 (8) (2011) 1849 (M21)
2. Lj. M. Babincev, Lj. V. Rajaković, M. V. Budimir, A. A. Perić-Grujić, D. M. Sejmanović, Drvenasta biljka vrba u funkciji zaštite rečnih voda, *Hemijska industrija* 65(4) (2011) 397 (M23)
3. T. G. Pecev, S. V. Dekić, B. B. Petković, R. M. Simonović, D. M. Noro, A new kinetic method for photometric determination of trace Zr(IV) in industrial Al-Li alloys, *Chemia Analityczna* 52 (3) (2007) 511 (M23)

2. Рад саопштен на скупу међународног значаја, штампан у изводу – М34

1. D. M. Sejmanović, B. B. Petković, M. V. Budimir, S. P. Sovilj, V. M. Jovanović, Poly(vinyl chloride) and poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate) as membranes for potentiometric sensors, *Euroanalysis, 16 European Conference on Analytical Chemistry*, Belgrade, Serbia (2011)
2. Lj. Babincev, Lj. Rajaković, M. Budimir, D. Sejmanović, Voltamperometric determination of lead, cadmium and zinc the air, *Ecologica*, 18 (63) (2011) 510
3. R. M. Simonović, D. M. Noro, V. R. Igov, A. R. Igov, Kinetic determination of ultramicro amounts of Al(III) in solution, *II Regional Symposium, Chemistry and the environment*, Kruševac (2003) 131

3. Рад саопштен на скупу националног значаја, штампан у целини – М63

1. D. M. Sejmanović, B. B. Petković, M. V. Budimir, S. P. Sovilj, V. M. Jovanović, Određivanje  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Cl}^-$  jona u uzorcima ekoloških voda primenom jednostavnog poli(vinil hlorid-ko-vinil acetat)/srebro potenciometrijskog senzora, *IL Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Kragujevac (2011)

4. Рад саопштен на скупу националног значаја, штампан у изводу – М64

1. R. P. Igov, R. M. Simonović, D. M. Noro, Određivanje submikro količina Fe(III) novom homogeno-katalitičkom reakcijom oksidacije 4-hidroksikumarina permanganatnim jonom, *XXXIII Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Novi Sad (1991)
2. R. P. Igov, D. M. Noro, R. M. Simonović, Određivanje ultramikro količina Zn(II) novom homogeno-katalitičkom reakcijom oksidacije 4-hidroksikumarina permanganatnim jonom, *XXXIII Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Novi Sad (1991)
3. R. P. Igov, R. M. Simonović, D. M. Noro, Određivanje submikro količina Fe(III) novom homogeno-katalitičkom reakcijom oksidacije kumarina permanganatnim jonom, *XXXVI Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Beograd (1994)
4. R. P. Igov, R. M. Simonović, D. M. Noro, Određivanje ultramikro količina Co(II) novom homogeno-katalitičkom reakcijom oksidacije 4-hidroksikumarinil-3-sulfonaminosirćetne kiseline permanganatnim jonom, *XXXVI Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Beograd (1994)

5. R. M. Simonović, A. R. Igov, D. M. Noro, Kinetičko određivanje ultramikro količina Y(III) katalitičkom oksidacijom 4-hidroksikumarina permanganatom u kiseloj sredini, *XXXVIII Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Beograd (1996)
6. D. M. Noro, R. M. Simonović, A. R. Igov, Određivanje ultramikro količina Mn(II) novom homogeno-katalitičkom reakcijom oksidacije kumarina permanganatnim jonom, *XXXVIII Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Beograd (1996)

**Радови Мр Драгане Сејмановић објављени из докторске дисертације**

1. D. M. Sejmanović, B. B. Petković, M. V. Budimir, S. P. Sovilj, V. M. Jovanović, Characterization of Silver Modified PVCAc Electrode and Its Application as Ag(I)-Selective Potentiometric Sensor, *Electroanalysis*, 23 (8) (2011) 1849 (M21)
2. D. M. Sejmanović, B. B. Petković, M. V. Budimir, S. P. Sovilj, V. M. Jovanović, Poly(vinyl chloride) and poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate) as membranes for potentiometric sensors, *Euroanalysis, 16 European Conference on Analytical Chemistry*, Belgrade, Serbia (2011) (M34)

3. D. M. Sejmanović, B. B. Petković, M. V. Budimir, S. P. Sovilj, V. M. Jovanović, Određivanje  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Cl}^-$  jona u uzorcima ekoloških voda primenom jednostavnog poli(vinil hlorid-ko-vinil acetat)/srebro potenciometrijskog senzora, *IL Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Kragujevac (2011) (M63)

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а ДРАГАНА М. СЕЈМАНОВИЋ

број индекса \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

МОДИФИКОВАНИ ПОЛИ(ВИНИЛ ХЛОРИД) (PVC) КАО ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКИ  
СЕНЗОР ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ СРЕБРА

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

Потпис докторанда

Д. Сејмановић

У Косовској Митровици, 21.06.2023. год.



Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора ДРАГАНА М. СЕЈМАНОВИЋ

Број индекса \_\_\_\_\_

Студијски програм ХЕМИЈА

Наслов рада МОДИФИКОВАНИ ПОЛИ(ВИНИЛ ХЛОРИД) (PVC) КАО  
ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКИ СЕНЗОР ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ СРЕБРА

Ментор ПРОФ. ДР МИЛАНА БУДИМИР

Потписани/а *Д. Сејмановић*

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

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

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

Потпис докторанда

*Д. Сејмановић*

У Косовској Митровици, 21.06.2023. год.

Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици унесе моју докторску дисертацију под насловом:

МОДИФИКОВАНИ ПОЛИ(ВИНИЛ ХЛОРИД) (PVC) КАО ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКИ СЕНЗОР ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ СРЕБРА

која је моје ауторско дело.

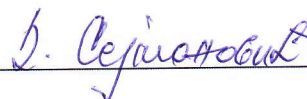
Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

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

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

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

Потпис докторанда



У Косовској Митровици, 21.06.2023. год.

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.