

## ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

## ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Јасмине Анојчић

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ
<p>1. Датум и орган који је именовео комисију: 19.04.2018. године на 42. седници Наставно-научног већа Природно-математичког факултета, Универзитета у Новом Саду, именована је Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Јасмине Анојчић под насловом "Волтаметријске методе засноване на примени једноставних и савремених електрода/сензора на бази угљеничних материјала за одређивање водоник-пероксида у одабраним узорцима":</p> <p>2. Састав комисије са назнаком имена и презимена сваког члана, звања, назива уже научне области за коју је изабран у звање, датума избора у звање и назив факултета, установе у којој је члан комисије запослен:</p> <p><b>1. др Биљана Абрамовић</b>, редовни професор, ужа научна област: Аналитичка хемија, изабрана у звање редовног професора 06.03.1995. године, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду - <b>председник</b></p> <p><b>2. др Валерија Гужвањ (Valéria Guzsány)</b>, редовни професор, ужа научна област: Аналитичка хемија, изабрана у звање редовног професора 05.03.2017. године, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду - <b>ментор</b></p> <p><b>3. др Јасмина Агбаба</b>, редовни професор, ужа научна област: Заштита животне средине, изабран у звање редовног професора 01.07.2015. године, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду - <b>члан</b></p> <p><b>4. др Zoltán Kónya</b>, редовни професор, ужа научна област: Физичка хемија, изабран у звање 01.09.2012. године, Департаман за примењену хемију и хемију околине, Универзитет у Сегедину, Сегедин, Мађарска - <b>члан</b></p> <p><b>5. др Kurt Kalcher</b>, ванредни професор, ужа научна област: Аналитичка хемија, изабран у звање ванредног професора 01.10.1988. године, Карл Франценс универзитет у Грацу, Грац, Аустрија, - <b>члан</b></p>
II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ
<p>1. Име, име једног родитеља, презиме: Јасмина, Србољуб, Анојчић (рођ. Збиљић)</p> <p>2. Датум рођења, општина, држава: 26.10.1987. године, Вршац Р. Србија</p> <p>3. Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив: Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Мастер академске студије хемије, Мастер хемичар</p> <p>4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија: 2011/2012. школске године, Докторске академске студије хемије</p> <p>5. Назив факултета, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране: –</p> <p>6. Научна област из које је стечено академско звање магистра наука: –</p>
III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ (The title of Ph.D. thesis):
<p>"Волтаметријске методе засноване на примени једноставних и савремених електрода/сензора на бази угљеничних материјала за одређивање водоник-пероксида у одабраним узорцима"</p> <p>"Voltammetric methods based on the application of simple and contemporary carbonaceous materials-based electrodes/sensors for the determination of hydrogen-peroxide in the selected samples"</p>

#### IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ (Summary of Ph.D. Thesis):

Докторска дисертација "Волтаметријске методе засноване на примени једноставних и савремених електрода/сензора на бази угљеничних материјала за одређивање водоник-пероксида у одабраним узорцима" је написана на српском језику, латиничним писмом, са кључном документацијском информацијом на српском и енглеском језику. Написана је на 207 страна и садржи 9 поглавља: Увод (2 стране), Теоријски део (52 стране), Експериментални део (21 страна), Резултати и дискусија (86 страна), Закључак (6 страна), Conclusion (6 страна), Литература (20 страна), Биографија (2 стране) и Списак научних радова (2 стране). Докторска дисертација садржи 86 слика, 17 таблица и 233 литературних цитата. На почетку докторске дисертације налази се захвалница, садржај и листа скраћеница.

Ph.D. thesis "Voltammetric methods based on the application of simple and contemporary carbonaceous materials-based electrodes/sensors for the determination of hydrogen-peroxide in the selected samples" is written on Serbian language, Latin alphabet with keywords documentation on Serbian and English language. It is written in 207 pages and contains the 9 chapters: Introduction (2 pages), Theoretical part (52 pages), Experimental part (21 pages), Results and Discussion (86 pages), Conclusion (in Serbian, 6 pages), Conclusion (in English, 6 pages), References (20 pages), Biography (2 pages), and List of scientific papers (2 pages). Thesis contains 86 pictures, 17 tables, and 233 references. At the beginning of the Ph.D. thesis is Acknowledgement, Content, and List of abbreviations.

#### V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ (Evaluation of certain parts of thesis):

У поглављу **Увод** указано је на примену и значај  $H_2O_2$  у многим областима, пре свега у технологији заштите животне средине, биолошким процесима и индустрији, као и на потребу за његовим одређивањем у различитим узорцима. Међу бројним аналитичким методама развијеним за одређивање овог циљног анализата, посебно су истакнуте волтаметријске и амперометријске методе заједно са њиховим предностима. Такође, указано је на основне карактеристике електрода на бази угљеника, пре свега електрода од угљеничне пасте и штампаних угљеничних електрода, као и на могућност њихове модификације различитим модификаторима/медијаторима/катализаторима ради добијања осетљивијих и селективнијих аналитичких метода.

У **Теоријском делу** докторске дисертације описан је циљни анализат  $H_2O_2$ , дат је преглед његових основних физичких и хемијских особина, описана је његова улога у биолошким системима, примена, са посебним освртом на Фентонов процес, као и методе одређивања  $H_2O_2$ . Затим је разматрана волтаметрија као главна мерна техника са посебним освртом на цикличну волтаметрију, диференцијално пулсну волтаметрију и амперометрију. У наредним подпоглављима су дате примарне карактеристике основних и сложенијих конфигурација радних електрода – електрода од угљеничне пасте и штампаних угљеничних електрода, и описане су њихове модификације микро и наночестицама медијатора који проузрокују побољшање осетљивости, а у неким случајевима и селективности пре свега волтаметријских метода. Затим су описани биосензори при чему је посебна пажња посвећена глукозним биосензорима, с обзиром да се глукоза може одредити индиректно праћењем концентрације  $H_2O_2$  насталог у ензиматској реакцији. Дат је литературни преглед о угљеничним наночевима и њиховим композитима, наведени су неки од примера електроаналитичких метода одређивања  $H_2O_2$  и глукозе, као и основни принципи на којима се заснивају паралелне и упоредне мерне технике примењене у оквиру ове докторске дисертације (скенирајућа електронска микроскопија, течна хроматографија и спектрофотометрија). На крају овог дела дефинисан је предмет и циљ истраживања. Кандидат, у оквиру Теоријског дела, даје актуелан и детаљан преглед литературе на основу чега се јасно сагледава проблематика докторске дисертације.

**Експериментални део** садржи преглед примењених хемикалија, дизајнираних електрода и коришћених уређаја, експерименталних услова рада, као и поступке рада укључујући припрему електрода и оптимизоване аналитичке методе заједно са процедурама припреме узорака.

**Резултати и дискусија** обухватају преглед и дискусију добијених резултата у току истраживања. Поглавље је подељено на пет подпоглавља:

- Развој амперометријске методе за одређивање  $H_2O_2$  применом електрода од угљеничне пасте са медијатором од микрочестица  $MnO_2$  у узорцима подземне воде третираних помоћу Фентоновог и Фентону-сличних реагенса за уклањање природних органских материја;
- Одређивање  $H_2O_2$  применом штампане угљеничне електроде модификоване микрочестицама  $MnO_2$  у узорцима воде при уклањању ацетамиприда применом Фентоновог и фото-Фентоновог процеса;
- Брзо амперометријско одређивање  $H_2O_2$  помоћу електроде од угљеничне пасте површински модификоване композитним материјалом на бази Pt наночестица/Вулкан XC72 у дезинфекционом

раствору и раствору за третирање контактних сочива;

- Амперометријско одређивање  $H_2O_2$  којим је обogaћен узорак млека применом електроде од угљеничне пасте површински модификоване композитима на бази вишезидних угљеничних наноцеви и наночестица  $MnO_2$  или  $Pt$  и
- Припрема глукозног биосензора на штампаним угљеничним електродама модификованим композитима вишезидних угљеничних наноцеви и наночестица на бази платине или паладијума за одређивање глукозе у меду, белом грождју и глукозним таблетама на основу молекулског препознавања глукозе и детекције/одређивања насталог ензиматског продукта  $H_2O_2$ .

У првом подпоглављу приказани су резултати волтаметријске карактеризације и одређивања водоник-пероксида применом нативне електроде од угљеничне пасте (СРЕ) сачињене од графитног праха и парафинског уља и оних медијатором обogaћених електрода код којих су као трећа компонента уведене микрочестице  $MnO_2$  са различитим масеним уделом овог запреминског модификатора: 5, 7,5 и 10%. За амперометријску карактеризацију одзива  $H_2O_2$  у основном електролиту фосфатног пуфера рН 7,50 разматране су све припремљене електроде уз истоветне одабране константне вредности потенцијала и мешани раствор, и уочено је да електрода која садржи 5% медијатора, тј. 5%- $MnO_2$ -СРЕ је погодна за развој аналитичке методе. Развијена метода је тестирана на узорцима подземне воде из централног Баната (Аутономна Покрајина Војводина, Србија) третиране Фентоновим ( $Fe^{2+}$  и  $H_2O_2$ ) и Фентону-сличним ( $Fe^{3+}$  и  $H_2O_2$ ) реагенсима у циљу уклањања природних органских материја (ПОМ) при чему су проучавани и односи моларних концентрација активних специја гвожђа ( $Fe^{2+}$  или  $Fe^{3+}$ ) и  $H_2O_2$ . Спроведена су и диференцијално пулсна волтаметријска (DPV) проучавања вештачки припремљених модел система, које садрже оне основне специје хемикалија која код већине типова узорака диригују генерисање аналитичког сигнала и евентуално присутних интерферирајућих одзива. Одабир погодног радног потенцијала на 0,40 V у односу на засићену каломелску электроду (ЗКЕ) и микрофилтрација узорака након заустављања/максималног успоравања поменутих процеса третмана вода су међу оним кључним елементима рада који сигнификантно утичу на поузданост мерења  $H_2O_2$ . На основу спроведених мерења изведени су и закључци који однос хемикалија  $Fe^{2+}$  и  $H_2O_2$  даје најбољу ефикасност уклањања испитиваног типа ПОМ-а.

У другом подпоглављу представљени су амперометријски одзиви  $H_2O_2$  добијени применом штампане угљеничне електроде запремински модификоване микрочестицама медијатора  $MnO_2$  при анализи узорака раствора ацетамиприда третираног Фентоновим и фото-Фентоновим ( $Fe^{2+}$ ,  $H_2O_2$  и  $h\nu$ ) процесима ради уклањања полутанта тј. хлорпиридинског инсектицида неоникотиноида из водене средине. DPV истраживањима су разматрани и модел-системи са присутним хемикалијама који могу проузроковати интерференције на аналитички сигнал  $H_2O_2$ . Пгодна рН-вредност и микрофилтрација су потребни да би се амперометријска метода могла реализовати на одабраном потенцијалу од 0,4 V. У случају фото-Фентоновог процеса у проучаваном систему током 10 минута третмана  $H_2O_2$  се може сматрати утрошеним, а паралелна мерења ацетамиприда применом течне хроматографије потврђују да се основни циљни аналит разлаже током првих пет минута рада. У случају Фентоновог типа третмана у испитиваном временском интервалу заостало је 10%  $H_2O_2$ , а ацетамиприд се разложио на једноставније јединке. Утрошак  $H_2O_2$  је важан параметар код испитиваних процеса јер концентрација ове хемикалије у систему може чак да диригује брзину и ефикасност разлагања органских молекула, а кадкад утиче и на количине интермедијера у системима.

Треће подпоглавље обухвата припрему електрода од угљеничне пасте површински модификоване композитом од наночестица платине и графитизованог угљеника типа Вулкан, као и развој аналитичких метода за одређивање концентрације  $H_2O_2$  у комерцијално доступним средствима за личну негу: средству за дезинфекцију и средству за чишћење контактних сочива. Метода је тестирана и за одређивање концентрације циљног аналита током разградње  $H_2O_2$  у случају средства за чишћење контактних сочива уз третирање помоћу комерцијално доступног  $Pt$  катализатора. Уочено је да матрикс утиче на одабир аналитичких услова за рад. Због конзерванса натријум-бензоата у дезинфекционом средству,  $H_2O_2$  се одређује у слабо алкалној средини при радном потенцијалу 0,20 V, а због присуства хлоридних јона у раствору за чишћење контактних сочива рН-вредност основног електролита у том случају је 4,50, а оптимални радни потенцијал је 0,50 V. Спектрофотометријска мерења потврђују амперометријом добијене резултате у случају оба типа узорака, и све је то у сагласности и са декларисаним садржајем  $H_2O_2$  у оба случаја. Међутим, при проучавању уклањања/декомпозиције  $H_2O_2$  применом  $Pt$  катализатора у случају средства за чишћење контактних сочива амперометрија је применљива на узорцима код свих разматраних контактних времена током прописаних 6 h третмана, док спектрофотометрија омогућава одређивања само до 4 h контактног времена због промене спектра. Волтаметрија потврђује да после 6 h третмана заостаје сигнификантно мања количина  $H_2O_2$  од дозвољене.

У четвртном подпоглављу описана је припрема електрода од угљеничне пасте површински модификоване вишезидним угљеничним наноцевима, као и  $MnO_2$  или  $Pt$  наночестицама

модификованих вишезидних угљеничних наноцеви (MWCNT). Њихова упоредна волтаметријска карактеризација спроведена је цикличном волтаметријом у киселој, слабо алкалној и алкалној радној средини у одабраним основним електролитима као слепим пробама и у присуству  $H_2O_2$ . Медијаторска улога MWCNT се уочава у случају MWCNT/CPE због пораста редукционих и осидационих сигнала циљног анализата, а у присуству композитних медијатора долази до настајања још интензивнијих сигнала циљног анализата, али и до сигнификантнијег смањења наднапона електрохемијске редокс реакције како при оксидацији, тако и при редукцији  $H_2O_2$ . Ипак, због своје природе Pt-MWCNT/CPE се показала погоднијом за рад у ацетатном пуферу рН 4,50 и у том основном електролиту се одређује и  $H_2O_2$  у вештачки обогаћеном узорку млека где  $H_2O_2$  може да игра и улогу конзерванса. Због киселе средине долази до коагулације казеина и узорак се третира филтрирањем, при чему из сурутке се може одредити садржај  $H_2O_2$ .

Пето подпоглавље обухвата припрему нативних, површински или запремински модификованих штампаних угљеничних електрода (SPCE) при чему за модификације су примењени MWCNT, Pt-MWCNT и Pd-MWCNT. Имајући у виду чињеницу да медијаторима, пре свега композитним медијаторским наноматеријалима, модификоване штампане угљеничне електроде показују високу осетљивост према  $H_2O_2$  у сигнификантно широј области потенцијалског прозора у односу на немодификовану электроду, даље се ове електроде модификују ензимом глукоза-оксидазом која представља рецепторску јединицу за молекулско препознавање глукозе, и истовремено и биокаталитичку јединицу која са циљним анализатом генерише  $H_2O_2$  тј. ензиматски производ чија је концентрација пропорционална концентрацији глукозе у испитиваном систему. Припремљени биосензори се успешно примењују за одређивање глукозе на основу мерења садржаја  $H_2O_2$  у животним намирницама као што су мед, бело грожђе и таблете глукозе. Резултати добијени амперометријским биосензорима показују слагање са резултатима мерења добијеним комерцијално доступним уређајем за мерење глукозе - глюкометрима.

Резултати истраживања описани у оквиру докторске дисертације су нови и оригинални. Кандидат је прегледно и јасно приказао резултате који су адекватно и критички продискутовани у складу са досадашњим научним сазнањима.

У поглављу **Закључак** сумирани су добијени резултати и изведени су закључци на основу приказаних резултата и дискусије. Закључци и сумирани резултати су приказани и на енглеском језику у поглављу **Conclusion**.

У поглављу **Литература** наведена је литература цитирана у докторској дисертацији (233 референци).

Изабране референце су примерене тематици којом се докторска дисертација бави и библиографија је навођена на одговарајући начин.

На основу наведеног Комисија закључује да су остварени планирани циљеви истраживања у оквиру докторске дисертације.

In the chapter **Introduction** the application and importance of  $H_2O_2$  in many areas, primarily in environmental technology, biological processes and industry is pointed out, as well as the need for its determination in different samples. Among the numerous analytical methods developed for the determination of this target analyte, voltammetric and amperometric methods are especially emphasized along with their basic advantages. Also, the basic characteristics of carbon-based electrodes, particularly of carbon paste and screen printed carbon electrodes were elaborated, as well as the possibility of their modification with different modifiers/mediators/catalysts in order to obtain more sensitive and selective analytical methods.

The **Theoretical part** of the doctoral dissertation describes the target analyte  $H_2O_2$ , gives an overview of its basic physical and chemical properties, describes its role in biological systems, as well as application with particular reference to the Fenton process and the methods of its determination. After that, voltammetry is described as the main measuring technique with a special emphasis on cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry, and amperometry. The following subsections give the basic characteristics of selected simpler and complex working electrodes - carbon paste electrodes and screen printed carbon electrodes, and describe their modifications with micro and nanoparticles of the mediators in order to improve the sensitivity, and in some cases the selectivity of primary voltammetric methods. Then, biosensors are described, with special attention to glucose biosensors, since glucose can be determined indirectly by monitoring of  $H_2O_2$  concentration formed in the enzymatic reaction. A literature review of carbon nanotubes and their composites is given, followed with some of the examples of electroanalytic methods for determination of  $H_2O_2$  and glucose, as well as the basic principles of parallel and comparative measurement techniques which were used in the framework of this doctoral dissertation (scanning electron microscopy, liquid chromatography and spectrophotometry). At the end of this part, the object and aim of the research are defined. The candidate in the Theoretical part provides an actual and detailed review of the literature which successfully fits into one basic

unite and based on that the problems of thesis are clearly defined.

**Experimental part** contains an overview of all chemicals, electrodes and devices, which are designed and used in experimental work together with the optimized experimental work conditions and procedures.

In the chapter **Results and discussion** candidate gave overview and discussion of the results obtained during the research within the framework of the Ph.D. thesis. The chapter is divided into five subchapters:

- Development of amperometric method for the determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$  using  $\text{MnO}_2$  microparticles-based carbon paste electrodes in groundwater treated by Fenton and Fenton-like reagents for natural organic matter removal;
- Determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$  by  $\text{MnO}_2$  microparticles modified screen printed carbon electrode during Fenton and visible light-assisted photo-Fenton based removal of acetamiprid from water;
- Rapid amperometric determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$  by a Pt nanoparticle/Vulcan XC72 composite-coated carbon paste electrode in disinfection and contact lens solutions;
- Amperometric determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$  using carbon paste electrodes coated by multiwalled carbon nanotubes decorated with  $\text{MnO}_2$  or Pt particles in spiked milk sample and
- Preparation of screen-printed enzymatic glucose biosensors based on a composite made from multiwalled carbon nanotubes and palladium or platinum containing nanoparticles for determination of glucose in honey, white grape, and glucose tablets via enzymatic molecular recognition of the glucose and detection/determination of enzymatic byproduct  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

The first subchapter presents the results of the voltammetric characterization and determination of hydrogen peroxide using a native carbon paste electrode made from graphite powder and paraffin oil and its modified forms enriched with  $\text{MnO}_2$  mediator microparticles with different mass fraction in their bulks as the third component in carbon pastes as: 5, 7.5, and 10%. All prepared electrodes were tested recording the amperometric  $\text{H}_2\text{O}_2$  responses in the supporting electrolyte made from phosphate buffer pH 7.50, under selected identical constant values of the working potentials and under constant mixing of solution. It was observed that the electrode containing 5% of mediator, i.e. 5%- $\text{MnO}_2$ -CPE, is the appropriate one for the development of the analytical method. The developed method was tested for the determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in samples of groundwater from central Banat (Autonomous Province of Vojvodina, Serbia) treated with Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and Fenton-like ( $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) reagents in order to remove natural organic matter (NOM), whereby the molar concentration of active iron species ( $\text{Fe}^{2+}$  or  $\text{Fe}^{3+}$ ) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  were optimized. Differential pulse voltammetric (DPV) experiments were performed by artificially composed model system, which contained those basic chemical specimens that resulted the generation of analytical signals and possibly interfering responses. Choosing the suitable working potential of 0.40 V vs. saturated calomel electrode (SCE) and the microfiltration of samples after stopping/maximal slowing of the mentioned water treatment processes are among the key elements of work that significantly influence the reliability of the determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$  target analyte. Based on the conducted measurements, conclusions were drawn about the optimal ratio of the  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  which gives the best efficiency of removal of the tested type of NOM.

In the second subsection, the amperometric responses of  $\text{H}_2\text{O}_2$  are recorded using a screen printed carbon electrode, modified by the microparticles of the  $\text{MnO}_2$  mediator for the analysis of samples from a water solution of acetamiprid treated with Fenton and photo-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and  $h\nu$ ) processes to eliminate this pollutant, a neonicotinoid chlorpyridine insecticide, from the aqueous medium. DPV studies have also been carried out in model systems with chemicals that can cause interference to the analytical signal of the target  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The adjustment of suitable pH value and microfiltration are required for the amperometric method to be realized at a selected potential of 0.4 V. In the case of the photo-Fenton process in the examined system, a 10-minute treatment resulted the  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration which can be considered as consumed, and parallel measurements of acetamiprid using liquid chromatography are confirmed that the basic target analyte is removed during the first five minutes of treatment. In the case of Fenton type of treatment, in the investigated time interval, 10% of  $\text{H}_2\text{O}_2$  left in the system, and the acetamiprid was removed. The consumption of  $\text{H}_2\text{O}_2$  is an important parameter in the tested processes because the concentration of this chemical in the system can even drive the speed and efficiency of the decomposition of organic molecules, and whenever it affects the quantities of intermediates in the systems.

The third subchapter encompasses the preparation of carbon paste electrodes surface modified with composite made from platinum nanoparticles and Vulcan type graphitized carbon, as well as the development of analytical methods for the determination of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration in commercially available personal care products: a disinfectant and an agent for cleaning contact lenses. The method was also tested for the determination of the concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  target analyte during its decomposition by commercially available Pt catalyst in the case of a contact lens cleaning solution. It has been observed that matrices influenced/predetermined the selection of the optimal conditions of work. Due to the presence of sodium benzoate as preservative in the disinfectant  $\text{H}_2\text{O}_2$

is determined in a slightly alkaline media at a working potential of 0.20 V, and due to the presence of chloride ions in the contact lens cleaning solution, the pH of the supporting electrolyte was 4.50, and the optimum working potential 0.50 V. Spectrophotometric measurements confirmed the results obtained by amperometry in the case of both types of samples, which was in accordance with the declared H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> content in both cases. However, in the study of the removal/decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using the Pt catalyst in the case of a contact lens cleaning solution, the amperometry is applicable at all of the considered contact time intervals during the prescribed 6 h of treatment, while the spectrophotometry allows determining only up to 4 h of contact time due to the change of the spectrum in later contact times. The voltammetry confirms that after 6 h of treatment a significantly smaller amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was found than the allowed one.

The fourth subchapter describes the preparation of electrodes from the carbon paste and their surface-modification with multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), as well as with the composites made from the MnO<sub>2</sub> or Pt nanoparticles and MWCNTs. Their comparative voltammetric characterization was carried out by cyclic voltammetry in acid, slightly alkaline and alkaline supporting electrolytes in the absence and presence of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> target analyte. The mediator role of the MWCNTs is observed in the case of MWCNT/CPE due to the increase of electrochemical oxidation and reduction signals of the target analyte, and in the presence of composite mediators, more intense signals of the target analyte are generated, and significant reduction in the overvoltage of the electrochemical redox reaction was obtained for the oxidation and reduction processes as well. However, because of its nature, Pt-MWCNT/CPE has proven to be more convenient as working electrode in the acetate buffer pH 4.50 and on this way served for the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determination in an artificially enriched (spiked) milk sample where H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> can play the role of the preservative. Due to acidic pH, the coagulation of the casein occurred and the sample is treated with filtration, whereby the content of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was determined from the obtained whey.

The fifth subchapter includes the description of the preparation of native and surface or bulk modified screen printed carbon electrodes (SPCE), with applied modifiers as MWCNT, Pt-MWCNT and Pd-MWCNT. Bearing in mind the fact that mediators, particularly the composite nanomaterial mediator containing modified screen printed carbon electrodes exhibit high sensitivity to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a significantly larger region of the potential window relative to unmodified electrodes, they are further modified by the glucose oxidase enzyme that represents the receptor unit for molecular recognition of glucose, and at the same time a biocatalytic unit that generates H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from the target analyte, i.e. an enzyme product whose concentration is proportional to the concentration of glucose in the test system. The biosensors are successfully applied for the determination of glucose, based on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> measurement, in foodstuffs such as honey, white grapes, and glucose tablets. The results obtained by amperometric biosensors show the agreement with the results measured by a commercially available glucometer.

The results of research in the Ph.D. thesis are new and original. The candidate presented the results transparent and understandable with an adequate, vocational reasoned, discussion.

In the chapter **Zaključak** (Conclusion on English) the obtained results are summarized with appropriate conclusions derived from the presented Results and discussions. The conclusions and summarizes of the results are presented on English in chapter **Conclusion**.

The chapter **References** contain list of cited references in the thesis (233 references). Selected references are adequate for the theme of thesis and the bibliography is guided appropriately.

Based on the above the Committee concludes that the planned objectives of the research within a Ph.D. thesis are realized.

**VI СПИСАК НАУЧНИХ И СТРУЧНИХ РАДОВА КОЈИ СУ ОБЈАВЉЕНИ ИЛИ ПРИХВАЋЕНИ ЗА ОБЈАВЉИВАЊЕ НА ОСНОВУ РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА У ОКВИРУ РАДА НА ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ (List of scientific papers that have been published or accepted for publication on the basis of research results in the framework of a Ph.D.)**

**Списак научних радова објављених у међународним часописима са SCI листе, категорија M21-M23 (List of scientific papers published in international SCI journals, category M21-M23)**

1. **J. Zbiljić**, O. Vajdle, V. Guzsány, J. Molnar, J. Agbaba, B. Dalmacija, K. Kalcher, Hydrodynamic chronoamperometric method for the determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using MnO<sub>2</sub>-based carbon paste electrodes in groundwater treated by Fenton and Fenton-like reagents for natural organic matter removal, *Journal of Hazardous Materials*, 283 (2015) 292-301. **M21a, IF 4,836 (2015)**
2. **J. Zbiljić**, V. Guzsány, O. Vajdle, B. Prlina, J. Agbaba, B. Dalmacija, Z. Kónya, K. Kalcher, Determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by MnO<sub>2</sub> modified screen printed carbon electrode during Fenton and visible light-assisted photo-Fenton based removal of acetamiprid from water, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 755 (2015) 77–86. **M21, IF 2,822 (2015)**
3. **J. Anojić**, V. Guzsány, O. Vajdle, Z. Kónya, K. Kalcher, Rapid amperometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by a Pt nanoparticle/Vulcan XC72 composite-coated carbon paste electrode in disinfection and contact lens solutions,

**Списак научних радова објављених у међународним часописима са SCI листе, категорија M21a који делимично порипадају докторској дисертацији (List of scientific papers published in international SCI journals which belongs partially to the PhD thesis, category M21a)**

1. **J. Anojčić**, V. Guzsány, O. Vajdle, D. Madarász, A. Rónavári, Z. Kónya, K. Kalcher, Hydrodynamic chronoamperometric determination of hydrogen peroxide using carbon paste electrodes coated by multiwalled carbon nanotubes decorated with MnO<sub>2</sub> or Pt particles, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 233 (2016) 83–92. **M21a, IF 5,401 (2016)**
2. V. Guzsány, **J. Anojčić**, E. Radulović, O. Vajdle, I. Stanković, D. Madarász, Z. Kónya, K. Kalcher, Screen-printed enzymatic glucose biosensor based on a composite made from multiwalled carbon nanotubes and palladium containing particles, *Microchimica Acta*, 184 (2017) 1987–1996. **M21a, IF 5,705 (2017)**

**Саопштења на међународним научним скуповима, категорија M34 (Presentation at international scientific conferences, category M34)**

1. **J. Zbiljić**, O. Vajdle, V. Guzsány, J. Molnar, J. Agbaba, B. Dalmacija, K. Kalcher, Monitoring of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual by MnO<sub>2</sub> modified carbon paste electrode during natural organic compound removal from groundwater by Fenton process, *19th Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry*, Nova Gorica, Slovenia, 27-30.06.2012., Book of Abstracts: p. 31.
2. **J. Zbiljić**, O. Vajdle, V. Guzsány, J. Molnar, J. Agbaba, B. Dalmacija, K. Kalcher, Optimization and application of an amperometric method for monitoring of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual by MnO<sub>2</sub> modified carbon paste electrode during natural organic compound removal from groundwater by Fenton process, *Thematic workshop "Instrumental analytical methods for environmental monitoring"*, Nova Gorica, Slovenia, 22-23.06.2012., Book of Abstracts: p. 30.
3. **J. Zbiljić**, O. Vajdle, V. Guzsány, Á. Kukovecz, Z. Kónya, B. Dalmacija, K. Kalcher, Chronoamperometric determination of hydrogen-peroxide by multiwall carbon nanotubes modified carbon based electrodes, *The Eleventh Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering*, Belgrade, Serbia, 03-05.12.2012., Book of Abstracts: p. 50.
4. **J. Zbiljić**, V. Guzsány, A. Rónavári, Á. Kukovecz, Z. Kónya, K. Kalcher, Hydrodynamic chronoamperometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by carbon paste electrodes modified with different nanomaterials, *20th Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry*, Maribor, Slovenia, 26-29.06.2013., Book of Abstracts: p. 37.
5. **J. Zbiljić**, O. Vajdle, V. Guzsány, A. Rónavári, Z. Kónya, Á. Kukovecz, K. Kalcher, Hydrodynamic chronoamperometric determination of hydrogen-peroxide by carbon paste electrodes modified with multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites, *International Conference on Electrochemical Sensors- Mátrafüred 2014*, Visegrád, Hungary, 15-20.06.2014., Book of Abstracts: p.107.
6. **J. Zbiljić**, O. Vajdle, B. Prlina, V. Guzsány, K. Kalcher, Monitoring of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> content by MnO<sub>2</sub> modified screen printed carbon electrode during photo-Fenton and Fenton based removal of acetamidrid, *21st Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry*, Pardubice, Czech Republic, 25-28.06.2014., Book of Abstracts: p. 12, 13.
7. **J. Anojčić**, E. Radulović, V. Guzsány, O. Vajdle, D. Madarász, A. Rónavári, Z. Kónya, K. Kalcher, Glucose-oxidase modified screen printed carbon electrode based on nanocomposite of palladium and multiwalled carbon nanotubes for determination of glucose, *22nd Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry*, Lodz, Poland, 30.06 - 04.07.2015, Book of Abstracts: p. 28

**Саопштења на домаћим научним скуповима, категорија M64 (Presentation at national scientific conferences, category M64)**

1. **J. Zbiljić**, V. Guzsány, O. Vajdle, D. Madarász, A. Rónavári, Z. Kónya, K. Kalcher, Screen printed carbon electrodes modified with nanocomposite based on palladium and multiwalled carbon nanotubes for determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *52. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, Serbia*, 29-30.05.2015, Book of Abstracts: p. 20.

**VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА (Conclusions i.e. the results of research)**

У овој докторској дисертацији приказан је развој једноставних, поузданих и савремених сензора/радних електрода заснованих на угљеничним електродама и медијаторима/(електро)катализаторима тј. микрочестицама MnO<sub>2</sub> и наноматеријалима Pt-ВулканXC72, MWCNT, MnO<sub>2</sub>-MWCNT, Pt-MWCNT и Pd-MWCNT. Поред тога оптимизоване су погодне волтаметријске методе за одређивање H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> у одабраним сложеним модел и реалним узорцима из области заштите животне средине/околине, одабраних дезинфекционих раствора, као и неких животних намирница у својству основног циљног анализата или циљног анализата у виду ензиматског реакционог продукта.

1. Кандидат је испитао применљивост једноставне амперометријске методе засноване на одзиву нативне

електроде од угљеничне пасте (CPE) и запремински модификоване CPE са различитим масеним уделом медијаторских микро-честица  $\text{MnO}_2$  укључујући 5, 7,5 и 10% за одређивање  $\text{H}_2\text{O}_2$  и изводи закључак да се као најпогоднија електрода показала CPE са 5%  $\text{MnO}_2$ , тј. 5%- $\text{MnO}_2$ -CPE. При радном потенцијалу од 0,40 V у односу на zasiћену каломелову электроду (ЗКЕ) у фосфатном пуферу pH 7,50 као помоћном електролиту, метода је омогућила одређивање  $\text{H}_2\text{O}_2$  у интервалу концентрација од 1,4 до  $65 \mu\text{g mL}^{-1}$  са релативном стандардном девијацијом (РСД) мањом од 10%. Кандидат је успешно применио оптимизовану методу засновану на 5%- $\text{MnO}_2$ -CPE за одређивање садржаја  $\text{H}_2\text{O}_2$  у узорцима подземне воде из централног Баната (Аутономна Покрајина Војводина, Србија) третиране Фентоновим ( $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и Фентону-сличним ( $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) реагенсима у циљу уклањања природних органских материја (ПОМ) при чему су испитане различите почетне концентрације гвожђа и различити односи моларних концентрација гвожђа и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . У развијеном поступку, једини корак припреме узорка је била микрофилтрација у циљу уклањања хидроксида гвожђа насталог током/након заустављања реакције оксидације. Концентрација  $\text{H}_2\text{O}_2$  у свим испитиваним узорцима је одређена методом стандардног додатка. Кроз свој рад кандидат је утврдио да оксидационо стање гвожђе ( $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ ) и моларни однос  $\text{H}_2\text{O}_2$  и јона Fe утичу на степен потрошње/разградње  $\text{H}_2\text{O}_2$  у подземној води са високим садржајем ПОМ. Такође, у случају Фентону-сличног процеса, за све почетне концентрације  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , сигнификантна количина  $\text{H}_2\text{O}_2$  остаје неискоришћена, што указује на нижу ефикасност оваквог система у поређењу са Фентоновим процесом.

2. Кандидат је успешно применио штампану угљеничну электроду (SPCE) запремински модификовану микро-честицама медијатора  $\text{MnO}_2$  са 5% масеним уделом овог медијатора у угљеничном мастилу за штампање за амперометријско одређивање садржаја  $\text{H}_2\text{O}_2$  у току Фентоновог ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), као и видљивом светлошћу потпомогнутог фото-Фентоновог ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , hv) процеса ради уклањања органског једињења инсектицида ацетамиприда (АСТ) из водене средине. На основу спроведених цикличних волтаметријских (CV), као и диференцијално-пулсних волтаметријских (DPV) мерења кандидат закључује да се модификацијом SPCE применом  $\text{MnO}_2$  постиже висока осетљивост оформљене електроде за одређивања  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Кандидат такође закључује да је при оптимизованим условима (радни потенцијал 0,40 V у односу на ЗКЕ, фосфатни пуфер pH 7,50 као помоћни електролит) електрокаталитичког амперометријског одређивања  $\text{H}_2\text{O}_2$ , постигнута линеарност калибрационе криве оптимизоване аналитичке методе у опсегу концентрација  $0,01\text{--}1,24 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $0,34\text{--}42,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) са вредношћу РСД испод 4,2%. У испитиваним узорцима (након одговарајућег подешавања pH-вредности од 2,8 до 7,5 непосредно након узорковања ради заустављања/максималног успоравања процеса оксидације, филтрирања, замрзавања и одмрзавања непосредно пре мерења) садржај  $\text{H}_2\text{O}_2$  је одређен методом стандардног додатка анализирањем одговарајућих амперометријских криви. Паралелна HPLC-DAD мерења су вршена у циљу праћења концентрације/уклањања АСТ. У случају фото-Фентоновог процеса (почетне концентрације  $0,31$ ;  $2,0$  и  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $70,0$ ;  $111,7$  и  $102,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) за АСТ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , редом) након 10 мин  $\text{H}_2\text{O}_2$  је потпуно изреаговао, а може се сматрати да је АСТ уклоњен након 5 мин. Применом Фентоновог процеса АСТ је уклоњен након 20 мин третмана и око 10% почетне концентрације  $\text{H}_2\text{O}_2$  је остало у систему неискоришћено. Кандидат закључује да су у оба случаја почетне концентрације  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  биле одговарајуће за уклањање АСТ у воденој средини Фентоновим и фото-Фентоновим процесом на  $\text{mmol L}^{-1}$  концентрационом нивоу (али неки деградациони интермедијери веће поларности могу остати у систему).

3. Кандидат је припремио и применио једноставан, осетљив и поуздан сензор за  $\text{H}_2\text{O}_2$  од CPE површински модификоване композитом од наночестица Pt ( $< 5 \text{ nm}$ ) и графитизованог угљеника (Pt-C, 10% Pt на Вулкану XC72) методом nanoшења капи. Обе електроде, немодификована CPE и модификована (Pt-C/CPE) су окарактерисане применом SEM/EDS и CV мерења. Кандидат закључује да Pt-C/CPE показује изузетне електрокаталитичке особине у погледу електрохемијске редокс реакције  $\text{H}_2\text{O}_2$  у поређењу са немодификованом CPE у фосфатном пуферу ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; pH 7,50), а такође и у ацетатном пуферу ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; pH 4,50), нарочито на потенцијалима близу 0,0 V. Приликом амперометријског одређивања  $\text{H}_2\text{O}_2$  применом Pt-C/CPE у модел системима, кандидат уочава да је задовољавајућа линеарност аналитичке методе постигнута у тестираном концентрационом опсегу  $\text{H}_2\text{O}_2$  од  $0,15$  до  $1,45 \mu\text{g mL}^{-1}$ , док су вредности границе одређивања (ГО) износиле  $0,06 \mu\text{g mL}^{-1}$  (pH 7,50, радни потенцијал 0,20 V) и  $0,10 \mu\text{g mL}^{-1}$  (pH 4,50, радни потенцијал 0,50 V). Кандидат закључује да се оптимизоване аналитичке методе могу применити за одређивање садржаја  $\text{H}_2\text{O}_2$  у комерцијално доступним производима за личну негу: у раствору за дезинфекцију (pH 7,50) и у раствору за чишћење контактних сочива (pH 4,50). Pt-C/CPE је такође применљива за праћење концентрације  $\text{H}_2\text{O}_2$  у раствору за контактна сочива у току процеса његове неутрализације/разградње. Амперометријски добијени резултати су у сагласности са резултатима добијеним применом традиционалне спектрофотометријске методе базиране на титанијум-сулфату као реагенсу са одређеним концентрацијама  $\text{H}_2\text{O}_2$  од 2,91% и 2,94% за дезинфекциони раствор и 3,04% и 3,17% за раствор за контактна сочива. РСД је била мања од 2%. Постигнути резултати се добро слажу са декларисаним садржајем  $\text{H}_2\text{O}_2$  од стране произвођача (3%) у оба испитивана узорка. Кандидат закључује да концентрација  $\text{H}_2\text{O}_2$  током његове разградње у раствору за контактна сочива је успешно одређена применом обе методе све до контактеног временског интервала раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и чврстог катализатора између 4 h и 6 h, када се уочава сигнификантна промена у облику апсорпционог спектра што је

онемогућило примену спектрофотометријске методе. Амперометријска метода је била применљива и у овом временском интервалу са нешто већим вредностима РСД. Након 6 h процеса неутрализације, одређена концентрација  $\text{H}_2\text{O}_2$  је износила  $24,68 \mu\text{g mL}^{-1}$ , што је скоро половина дозвољене концентрације  $\text{H}_2\text{O}_2$  у раствору за контактна сочива (између  $50$  и  $60 \mu\text{g mL}^{-1}$ ).

4. Кандидат је успешно спровео површинску модификацију СРЕ вишезидним угљеничним наночевима (MWCNTs), као и композитима  $\text{MnO}_2$ -MWCNT или Pt-MWCNT методом nanoшења капи ради припреме једноставних, осетљивих и поузданих волтаметријских сензора за одређивање  $\text{H}_2\text{O}_2$  у одабраном узорку. Резултати SEM/EDS анализе композитних материјала су потврдили да су медијатори, честице  $\text{MnO}_2$  и Pt, насумично распоређени на површини MWCNT и заступљени са око 5% (м:м) у композиту изражено преко Mn, односно Pt. Кандидат на основу CV мерења са припремљеним радним електродама у ацетатном (pH 4,50), фосфатном (pH 7,50) и боратном (pH 9,18) пуферу је извео закључке у вези електрохемијског понашања  $\text{H}_2\text{O}_2$  и одабрао погодни радни потенцијал за амперометријско одређивање овог циљног анализата. На основу CV одзива кандидат закључује да у благо алкалној средини све испитиване радне електроде (немодификована СРЕ, MWCNT/СРЕ,  $\text{MnO}_2$ -MWCNT/СРЕ и Pt-MWCNT/СРЕ) су применљиве за одређивање  $\text{H}_2\text{O}_2$  али са различитом ефикасношћу при различитим примењеним радним потенцијалима. MWCNT/СРЕ даје побољшане редукционе сигнале  $\text{H}_2\text{O}_2$  у поређењу са СРЕ, нарочито на потенцијалима нижим од  $-0,60 \text{ V}$  у односу на ЗКЕ. У случају Pt-MWCNT/СРЕ овај ефекат је изражен на  $-0,05 \text{ V}$  и нижим радним потенцијалима, али ова електрода даје значајне оксидационе сигнале  $\text{H}_2\text{O}_2$  и на потенцијалима изнад  $0,10 \text{ V}$ . Pt-MWCNT је применљива за рад и у ацетатном пуферу pH 4,50 како при негативним тако и при позитивним радним потенцијалима. У случају  $\text{MnO}_2$ -MWCNT/СРЕ, на потенцијалу  $0,30 \text{ V}$  и вишим вредностима, оксидациони сигнали  $\text{H}_2\text{O}_2$  су сигнификантни. При pH 4,50  $\text{MnO}_2$ -MWCNT/СРЕ показује незадовољавајуће понашање због веома ниских интензитета  $\text{H}_2\text{O}_2$  сигнала у опсегу потенцијала од  $-0,50$  до  $0,60 \text{ V}$ , али при pH 9,18 ова електрода има прихватљиве перформансе. Разматрајући репродуктивност сигнала  $\text{H}_2\text{O}_2$ , применом Pt-MWCNT/СРЕ су углавном добијене вредности РСД испод 2,5%, док се у случају  $\text{MnO}_2$ -MWCNT/СРЕ незадовољавајућа репродуктивност може побољшати додатним електрохемијским предтретманом (кондиционирањем) пре амперометријских мерења. Кандидат закључује да су ГО аналитичких метода у  $\mu\text{g mL}^{-1}$  области.  $\text{H}_2\text{O}_2$  је одређен у обогаћеном узорку млека методом стандардног додатка након одговарајуће припреме узорка (подешавање pH и центрифугирање) и применом оптимизоване амперометријске процедуре (ацетатни пуфер pH 4,50, радни потенцијал  $-0,75 \text{ V}$ ) користећи Pt-MWCNT/СРЕ као радну электроду. РСД за три поновљена мерења је износила 2,5%, док је принос методе био нешто већи од 71%.

5. Кандидат успешно примењује композитне материјале који се састоје од MWCNT и наночестица на бази Pd (Pd-MWCNT) или Pt (Pt-MWCNT) за припрему запремински модификованих SPCE (Pd-MWCNT-SPCE и Pt-MWCNT-SPCE) и површински модификоване SPCE (Pd-MWCNT/SPCE). Ове електроде, као и немодификована SPCE и MWCNT-SPCE, су окарактерисане применом CV и амперометрије у фосфатном пуферу pH 7,50 ради одређивања  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Кандидат потврђује да композит Pd-MWCNT како у виду запреминског тако и површинског модификатора, представља погодан медијатор штампане угљеничне електроде за одређивање  $\text{H}_2\text{O}_2$  на радним потенцијалима између  $-0,50$  и  $0,50 \text{ V}$ . Pt-MWCNT-СРЕ се такође показала погодном за одређивање  $\text{H}_2\text{O}_2$  у испитиваном опсегу радних потенцијала од  $-0,80$  до  $0,70 \text{ V}$ . Pd-MWCNT-SPCE, Pd-MWCNT/SPCE и Pt-MWCNT-SPCE су затим модификоване ензимом глюкоза оксидазом (GOx) методом nanoшења капи раствора GOx и Nafion<sup>®</sup>-а на њихову површину. Кандидат констатује да се глюкоза може одредити применом добијених биосензора преко настало  $\text{H}_2\text{O}_2$  у ензиматској реакцији. GOx/Pd-MWCNT-SPCE је показала бољу репродуктивност и прихватљивије аналитичке перформансе за одређивање глюкозе при радним потенцијалима између  $-0,20$  и  $-0,50 \text{ V}$  у поређењу са GOx/Pd-MWCNT/SPCE. Као оптималан радни потенцијал GOx/Pd-MWCNT-SPCE је одабрана вредност потенцијала  $-0,40 \text{ V}$  у односу на ЗКЕ, са задовољавајућом линеарношћу у испитиваном опсегу концентрација глюкозе од  $0,16$  до  $0,97 \text{ mmol L}^{-1}$  (од  $29,1$  до  $174 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), док је ГО износила  $0,14 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $25 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). Оптимизована метода заснована на GOx/Pd-MWCNT-SPCE је успешно примењена за одређивање глюкозе у узорку ливадског меда. Добијени резултати су у доброј сагласности са онима добијеним применом комерцијално доступног апарата за мерење глюкозе. Погодан радни потенцијал за GOx/Pt-MWCNT-SPCE је био  $-0,50 \text{ V}$  у односу на ЗКЕ, при чему је задовољавајућа линеарност постигнута у испитиваном опсегу концентрација глюкозе од  $65,8$  до  $260,6 \mu\text{g mL}^{-1}$ , са ГО  $35 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Оптимизована метода заснована на GOx/Pt-MWCNT-SPCE је успешно примењена за одређивање глюкозе у узорку белог грожђа и узорку таблета (Traubenzucker-bonbons), при чему су добијени резултати у доброј сагласности са резултатима добијеним применом комерцијално доступног глюкометра тј. Accu-Chek апарата.

Закључци наведени у докторској дисертацији су логично изведени из добијених резултата и јасно одражавају значај и научни допринос спроведеног истраживања.

In this doctoral dissertation, the development of simple, reliable and modern sensors working electrodes based on carbon based electrodes and mediators/(electro) catalysts, i.e. micro-particles  $\text{MnO}_2$  and nanomaterials Pt-VulkanXC72, MWCNT,  $\text{MnO}_2$ -MWCNT, Pt-MWCNT, and Pd-MWCNT was performed for the determination

of  $\text{H}_2\text{O}_2$  as a main target analyte or as the enzymatic byproduct of glucose oxidase. Optimization of voltammetric methods were performed for the determination of the mentioned target analytes in a selected complex model and real samples, as samples from the environment, selected disinfectant products, as well as some foodstuffs.

1. The candidate was examined the applicability of a simple amperometric method based on the response of the native carbon paste electrode (CPE) and the bulk-modified CPE with a different mass fraction of the  $\text{MnO}_2$  mediator micro-particles including 5, 7.5, and 10% for the determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and concluded that the most suitable electrode was CPE with 5%  $\text{MnO}_2$ , i.e. 5%- $\text{MnO}_2$ -CPE. At a potential of 0.40 V vs. saturated calomel electrode (SCE) in phosphate buffer pH 7.50 as supporting electrolyte, the method allowed the determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$  at a concentration range from 1.4 to 65  $\mu\text{g mL}^{-1}$  with relative standard deviation (RSD) less than 10%. The candidate successfully applied the optimized method based on 5%- $\text{MnO}_2$ -CPE for determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$  content in groundwater samples from central Banat (Autonomous Province of Vojvodina, Serbia) treated with Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and Fenton-like ( $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) reagents in order to remove natural organic matter (NOM), with different initial iron concentrations and different molar iron and  $\text{H}_2\text{O}_2$  ratios. In the developed process, the only step in the preparation of the sample was microfiltration in order to remove the iron hydroxide formed during/after the oxidation reaction was stopped. The concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in all samples was determined by the standard addition method. Through its work, the candidate has determined that the oxidation state of iron ( $\text{Fe}^{2+}$  or  $\text{Fe}^{3+}$ ) and the molar ratio of Fe and  $\text{H}_2\text{O}_2$  influence the level of  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumption/degradation in groundwater with high containing NOM. Also, in the case of the Fenton-like process, for all the initial  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations, a significant amount of  $\text{H}_2\text{O}_2$  remains unused, indicating a lower efficiency of such system compared to the Fenton process.

2. The candidate successfully applied the screen printed carbon electrode (SPCE) bulk-modified with micro-particles of the  $\text{MnO}_2$  mediator, with a 5% mass fraction of this mediator in a carbon ink for printing, for the amperometric determination of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  content in Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), and the visible light assisted photo-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , hv) processes for removing the organic compound, the acetamiprid (ACT) insecticide, from an aqueous medium. On the basis of cyclic voltammetric (CV), as well as differential pulse voltammetric (DPV) measurements, the candidate concluded that by modifying SPCE using  $\text{MnO}_2$ , a high sensitive electrode was prepared for determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The candidate also concluded that under optimized conditions (working potential 0.40 V vs. SCE, phosphate buffer pH 7.50 as supporting electrolyte) of electrocatalytic amperometric determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , the optimized analytical method showed the linearity of the calibration curve in the concentration range of  $\text{H}_2\text{O}_2$  as 0.01-1.24  $\text{mmol L}^{-1}$  (0.34-42.2  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) with a value of RSD below 4.2%. In the tested samples (after the appropriate adjustment of the pH value from 2.8 to 7.5 immediately after sampling to stop/maximum decelerate the oxidation, filtration, freezing and defrosting process immediately before measurement), the  $\text{H}_2\text{O}_2$  content was determined by the standard addition method by analyzing the appropriate amperometric curves. Parallel HPLC-DAD measurements were performed to monitor the concentration/removal of ACT. In the case of a photo-Fenton process (initial concentrations of 0.31, 2.0, and 3.0  $\text{mmol L}^{-1}$  (70.0, 111.7, and 102.1  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) for ACT,  $\text{Fe}^{2+}$ , and  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectively) after 10 min  $\text{H}_2\text{O}_2$  was completely reacted, and ACT could be considered as removed after 5 min. During the Fenton process ACT was removed after 20 min of treatment and about 10% of the initial  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration remained unused in the system. The candidate concluded that in both cases, the initial  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations were appropriate for the removal of ACT in the aqueous medium by the Fenton and photo-Fenton process at the  $\text{mmol L}^{-1}$  concentration level (but some degradation intermediates of higher polarity can remain in the system).

3. The candidate was prepared and applied a simple, sensitive and reliable  $\text{H}_2\text{O}_2$  sensor of CPE surface modified with nanoparticles Pt (<5 nm) and graphitized carbon (Pt-C, 10% Pt on Vulcan XC72) by drop coating method. Both electrodes, unmodified CPE and modified (Pt-C/CPE) were characterized by SEM/EDS and CV measurements. The candidate concluded that Pt-C/CPE exhibits exceptional electrocatalytic properties of electrochemical redox reactions of  $\text{H}_2\text{O}_2$  compared to unmodified CPE in phosphate buffer (0.1  $\text{mol L}^{-1}$ ; pH 7.50), and also in acetate buffer (0.1  $\text{mol L}^{-1}$ ; pH 4.50), especially at potentials close to 0.0 V. In the amperometric determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$  using Pt-C/CPE in model systems, the candidate notes that the satisfactory linearity of analytical method was obtained in the tested concentration range of  $\text{H}_2\text{O}_2$  from 0.15 to 1.45  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , while LOQ values were 0.06  $\mu\text{g mL}^{-1}$  (pH 7.50, working potential 0.20 V) and 0.10  $\mu\text{g mL}^{-1}$  (pH 4.50, working potential 0.50 V). The candidate concluded that the optimized analytical methods can be applied for the determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$  content in commercially available personal care products: a disinfection solution (pH 7.50) and a contact lens cleaning solution (pH 4.50). Pt-C/CPE is also applicable for monitoring the  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration in the contact lens solution during the neutralization/degradation process. The obtained amperometric results are in agreement with the results obtained by applying a conventional spectrophotometric method based on titanium sulfate as a reagent with the determined concentrations of 2.91% and 2.94% for a disinfection solution and 3.04% and 3.17% for a contact lens solution. RSD was less than 2%. The achieved results are in good agreement with the content of  $\text{H}_2\text{O}_2$  declared by the manufacturer (3%) in both tested samples. The candidate concluded that the concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  during its degradation in the contact lens solution was successfully determined using both methods up to the contact time interval of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution and the solid catalyst between 4 h and 6 h, when a significant change in the form of absorption spectrum was

observed which prevented the use of the spectrophotometric method. The amperometric method was applicable at this time interval with slightly higher values of RSD. After 6 h of the neutralization process,  $24.68 \mu\text{g mL}^{-1}$  of  $\text{H}_2\text{O}_2$  was determined, which is almost half of the allowed  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration in the contact lens solution (between 50 and  $60 \mu\text{g mL}^{-1}$ ).

4. The candidate successfully performed the surface modification of CPE with multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), as well as the  $\text{MnO}_2$ -MWCNT or Pt-MWCNT composites by drop coating method for the preparation of simple, sensitive and reliable voltammetric sensors for the determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the selected sample. The results of the SEM/EDS analysis of composite materials have confirmed that the mediators,  $\text{MnO}_2$  and Pt particles are randomly distributed on the surface of MWCNT and are represented with close to 5% (m:m) in the composites expressed as Mn and Pt. The candidate based on CV measurement with prepared working electrodes in acetate (pH 4.50), phosphate (pH 7.50) and borate (pH 9.18) buffer supporting electrolytes draw conclusions regarding the electrochemical behavior of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and selected suitable working potentials for amperometric determination of this target analyte. Based on the CV responses, the candidate concluded that in the slightly alkaline media all the tested working electrodes (unmodified CPE, MWCNT/CPE,  $\text{MnO}_2$ -MWCNT/CPE and Pt-MWCNT/CPE) are acceptable for the determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$  but with different efficiencies at various applied work potentials. MWCNT/CPE provides improved reduction signals of  $\text{H}_2\text{O}_2$  compared to CPE, especially at potentials lower than  $-0.60$  vs. SCE. In the case of Pt-MWCNT/CPE, this effect is expressed from  $-0.05$  V and lower operating potentials, but this electrode gives significant oxidation signals of  $\text{H}_2\text{O}_2$  at and above  $0.10$  V potentials. Pt-MWCNT is applicable in acetate buffer pH 4.50 for both negative and positive operating potentials. In the case of  $\text{MnO}_2$ -MWCNT/CPE, at a potential of  $0.30$  V and higher values, the oxidation signals of  $\text{H}_2\text{O}_2$  are significant. At pH 4.50  $\text{MnO}_2$ -MWCNT/CPE shows unsatisfactory behavior due to very low intensities of  $\text{H}_2\text{O}_2$  signal in the potential range of  $-0.50$  to  $0.60$  V, but at pH 9.18 this electrode has acceptable performance. Considering the reproducibility of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  signals, the use of Pt-MWCNT/CPEs generally yields a value of RSD below 2.5%, while in the case of  $\text{MnO}_2$ -MWCNT/CPE, the unsatisfactory reproducibility can be improved by additional electrochemical pre-treatment (conditioning) before amperometric measurement. The candidate concluded that LOQs of the analytical methods are in  $\mu\text{g mL}^{-1}$  concentration ranges.  $\text{H}_2\text{O}_2$  was determined in a spiked milk sample by standard addition method after appropriate sample preparation (pH adjustment and centrifugation) and using an optimized amperometric procedure (acetate buffer pH 4.50, working potential  $-0.75$  V) using Pt-MWCNT/CPE as a working electrode. RSD for three repeated measurements was 2.5%, while the recovery of the method was slightly higher than 71%.

5. Candidate successfully applied the composite materials consisting of MWCNT and Pd (Pd-MWCNT) or Pt containing particles (Pt-MWCNT) for the preparation of bulk-modified SPCEs (Pd-MWCNT-SPCE and Pt-MWCNT-SPCE) and surface modified SPCE (Pd-MWCNT/SPCE). These electrodes, as well as unmodified SPCE and MWCNT-SPCE, were characterized by CV and amperometry in phosphate buffer solution of pH 7.50 for the  $\text{H}_2\text{O}_2$  determination. The composite Pd-MWCNT in both investigated forms either as surface or bulk modifier is convenient for the determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$  at working potentials from  $-0.50$  to  $0.50$  V. Pt-MWCNT-SPCE has also been shown to be suitable for determination of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the investigated range of working potentials from  $-0.80$  to  $0.70$  V. Pd-MWCNT-SPCE, Pd-MWCNT/SPCE and Pt-MWCNT-SPCE were then modified with glucose oxidase (GOx) by drop coating a solution of GOx and Nafion<sup>®</sup> on their surface. Glucose can be determined by prepared biosensors via enzymatically formed  $\text{H}_2\text{O}_2$ . GOx/Pd-MWCNT-SPCE showed higher reproducibility and better analytical performance for glucose determination at working potentials between  $-0.20$  and  $-0.50$  V in comparison with GOx/Pd-MWCNT/SPCE. The optimal working potential for GOx/Pd-MWCNT-SPCE was  $-0.40$  V vs. SCE and satisfactory linearity was obtained in the investigated glucose concentration range from  $0.16$  to  $0.97 \text{ mmol L}^{-1}$  (from  $29.1$  to  $174 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), while the LOQ was  $0.14 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $25 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). The optimized method based on GOx/Pd-MWCNT-SPCE was successfully applied to the determination of glucose in multifloral honey sample. The obtained results are in a good agreement with those obtained by commercially available equipment for determination of glucose. Optimal working potential for GOx/Pt-MWCNT-SPCE was  $-0.50$  V vs. SCE, and the satisfactory linearity was obtained in the investigated concentration range of glucose from  $65.8$  to  $260.6 \mu\text{g mL}^{-1}$ , with LOQ of  $35 \mu\text{g mL}^{-1}$ . The optimized method based on GOx/Pt-MWCNT-SPCE was successfully applied for determination of glucose in white grape and glucose tablets (Traubenzucker-bonbons) samples, whereby the results were in a good agreement with the results obtained by commercially available glucometer, i.e. Accu-Chek device.

The conclusions stated in the doctoral dissertation are logically derived from the obtained results and clearly reflect the significance and scientific contribution of the conducted research.

#### **VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА (Evaluation of interpretation of research results)**

Комисија сматра да је докторска дисертација јасно структурирана и да је кандидат резултате истраживања успешно сагледао и систематизовао, и детаљно дискутовао. Резултати су илустровани адекватним табелама и сликама. На основу резултата и дискусије изведени су закључци који дају одговоре на задатке и циљеве постављене у пријави ове докторске дисертације.

На основу наведеног, Комисија позитивно оцењује начин приказа и тумачења резултата истраживања.

The Doctoral Dissertation Committee considers that the Ph.D. thesis is clearly structured, and that the candidate successfully overviewed and systematized the research results well and discussed them in details. The results are illustrated with adequate tables and figures. Based on the results and discussions, the conclusions are formed on the way that gave answers to the tasks and objectives set out in the report of the thesis.

Based on the above, the Committee gives positive evaluation of presentation and interpretation of the research results.

#### **IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ (Final assessment of thesis):**

1. Да ли је дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме (Did the thesis is written in accordance with the reasoning set out in the report of thesis theme)

Да, Комисија оцењује да је докторска дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме.

Yes, the Committee estimates that the Ph.D. thesis is written in accordance with the reasoning set out in the application form of thesis theme.

2. Да ли дисертација садржи све битне елементе (Did the thesis contains all the essential elements)

Да, дисертација садржи све битне елементе – дефинисање теме истраживања, преглед постојећих истраживања, јасан и прегледан приказ резултата и њихову дискусију, списак литературе и закључак.

Yes, the thesis contains all the essential elements – defining the research topics, review of the existing researches, a clear and transparent presentation of the results and their discussion, a list of literature and conclusion.

3. По чему је дисертација оригиналан допринос науци (What is in thesis an original contribution to science)

На основу комплетног увида у докторску дисертацију, постављених циљева истраживања, добијених резултата истраживања и њихове дискусије, Комисија сматра да ова докторска дисертација даје оригиналан научни допринос у областима припреме/дизајна и примене електрода за аналитичка волтаметријска истраживања, као и у области развоја/унапређења аналитичких метода одређивања  $H_2O_2$  или глукозе у сложеним матриксама применом оптимизованих волтаметријских метода и различитих типова радних електрода, заснованих на микро- и наночестицама модификатора/медијатора/катализатора и различитим угљеничним материјалима формирајући једноставне, савремене и поуздане радне алате као што су хемијски  $MnO_2$ -CPE,  $MnO_2$ -SPCE,  $MnO_2$ -MWCNT/CPE, MWCNT/CPE, Pt-MWCNT/CPE, CPE, Pt-VulcanXC72/CPE, Pd-MWCNT-SPCE, MWCNT-SPCE, Pt-MWCNT-SPCE и Pd-MWCNT/SPCE, и биохемијски GOx/Pt-MWCNT-SPCE и GOx/Pd-MWCNT-SPCE сензори. Развијене методе су се показале погодне за одређивање циљних анализата у одабраним узорцима. У случају директног одређивања  $H_2O_2$  такви узорци су били третирана подземна вода Фентоновим и Фентону сличним реагенсима, Фентоновим и фото-Фентоновим процесима потпомогнуто уклањање ацетамиприда из водене средине, дезинфекциони раствор, раствор за чишћење контактних сочива у основном облику и при разградњи  $H_2O_2$ , као и узорак млека конзервисан  $H_2O_2$ , а у случају индиректног одређивања глукозе применом биосензора путем одређивања  $H_2O_2$ , узорци ливадског меда, белог грождја и глукозне таблете. Део добијених резултата је публикован у три научна рада са SCI листе у целини, први рад категорије M21a, други M21 и трећи M23, као и два рада категорије M21a од којих оба делимично припадају овом докторату, што све указује на квалитет и оригиналност спроведених истраживања.

Докторска дисертација је у библиотеци Природно-математичког факултета прошла проверу плагијарности применом софтвера iThenticate, који је показао да “similarity index” износи 7% (према упутству произвођача све вредности испод 15% представљају оригиналан рад).

Комисија закључује да је ова докторска дисертација оригинално дело и да не представља плагијат.

Based on the full access to the Ph.D. thesis, the objectives of research, the obtained results and their discussion, the Committee considered that the Ph.D. thesis gave an original scientific contribution in the fields of preparation/design and application of electrodes in analytical voltammetry and in the field of development/improvement of analytical methods for  $H_2O_2$  or glucose determination in complex matrices using optimized voltammetric methods and different types of working electrodes based on the micro- and nanoparticles of modifiers/mediators/catalyst and carbonaceous materials forming simple, advanced and reliable tools as the chemical  $MnO_2$ -CPE,  $MnO_2$ -SPCE,  $MnO_2$ -MWCNT/CPE, MWCNT/CPE, Pt-MWCNT/CPE, CPE, Pt-VulcanXC72/CPE, Pd-MWCNT-SPCE, MWCNT-SPCE, Pt-MWCNT-SPCE, Pd-MWCNT/SPCE and the biochemical GOx/Pt-MWCNT-SPCE and GOx/Pd-MWCNT-SPCE sensors. In the case of direct determination of  $H_2O_2$  such samples were the Fenton and Fenton-like reagents treated groundwater, the Fenton and photo-Fenton processes assisted removal of acetamiprid from aqueous media, a disinfectant solution, a solution for cleaning contact lens in its basic form and in the case of the  $H_2O_2$  degradation and by

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conserved milk sample, and in the case of indirect glucose measurements by biosensor via H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determination the samples of multifloral honey, white grapes and glucose tablets. Part of the obtained results was published in three scientific papers from the SCI list as whole papers, first paper from M21a, second paper from M21, and the third one from M23 categories, as well as two papers from category M21a, which are partially part of this doctorate, and which all indicate the quality and originality of the research.

The Doctoral dissertation was in library of the Faculty of Sciences passed a plagiarism test using the iThenticate software, which showed that the "similarity index" was 7% (according to the manufacturer's instructions, all values below 15% represent original work).

The Commission concludes that this doctoral dissertation is an original work and that it is not a plagiarism.

4. Недостаци дисертације и њихов утицај на резултат истраживања (Disadvantages of thesis and their impact on the result of research)

Комисија је мишљења да ова докторска дисертација не садржи значајне недостатке који би могли утицати на резултате истраживања и извођење закључака.

The Committee has the opinion that this Ph.D. thesis does not contain significant disadvantages which could affect on the research results and drawing of conclusions.

**X ПРЕДЛОГ (The proposal):**

На основу укупне оцене дисертације, комисија предлаже (Based on the overall assessment of the thesis, the Committee proposes):

На основу укупне оцене докторске дисертације, Комисија предлаже Наставно-научном већу Природно-математичког факултета у Новом Саду и Сенату Универзитета у Новом Саду да се прихвати позитивна оцена докторске дисертације Јасмине Анојчић под називом "Волтаметријске методе засноване на примени једноставних и савремених електрода/сензора на бази угљеничних материјала за одређивање водоник-пероксида у одабраним узорцима " и да се кандидату одобри одбрана.

Based on the overall assessment of the Ph.D. thesis, the Committee proposes to the Teaching-Scientific Council of Faculty of Sciences in Novi Sad and the Senate of the University of Novi Sad to accept the positive evaluation of the Ph.D. thesis of Jasmina Anojčić entitled "Voltammetric methods based on the application of simple and contemporary carbonaceous materials-based electrodes/sensors for the determination of hydrogen-peroxide in the selected samples" and to candidate approve a defense.

ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ  
(Signatures of Committee members)

\_\_\_\_\_  
др Биљана Абрамовић, ред. проф., председник

\_\_\_\_\_  
др Валерија Гужвањ, ред. проф., ментор

\_\_\_\_\_  
др Јасмина Агбаба, ред. проф., члан

\_\_\_\_\_  
др Zoltán Kónya, ред. проф., члан

\_\_\_\_\_  
др Kurt Kalcher, ванр. проф., члан

НАПОМЕНА: Члан комисије који не жели да потпише извештај јер се не слаже са мишљењем већине чланова комисије, дужан је да унесе у извештај образложење односно разлоге због којих не жели да потпише извештај.