

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

***HRONOPOTENCIOMETRIJSKA
STRIPING ANALIZA ŽIVE NA
STAKLASTOM UGLJENIKU***

-DOKTORSKA DISERTACIJA-

Mr Jaroslava V. Švarc-Gajić, dipl. ing.

Novi Sad, 2006. godine

TEHNOLOŠKI FAKULTET
UNIVERZITET U NOVOM SADU

Ključna dokumentacijska informacija

Redni broj

RBR

Identifikacioni broj

iBR

Tip dokumentacije

TD

Monografska publikacija

Tip zapisa

TZ

Tekstualni štampani materijal

Vrsta rada

VR

Doktorska disertacija

Autor

AU

Jaroslava V. Švarc Gajić

Mentor/Ko-mentor

MN

Dr Zvonimir J. Suturović, red. prof.

Naslov rada

NS

"Hronopotenciometrijska striping analiza žive na staklastom ugljeniku"

Jezik publikacije

JZ

sh/en

Zemlja publikovanja

ZP

Srbija i Crna Gora

Uže geografsko područje

UGP

Vojvodina

Godina

GO

2006.

izdavač
iZ
Autorski reprint

Mesto i adresa
MS
2100 Novi Sad, YU, Bulevar Cara Lazara 1

Fizički opis rada
(broj poglavlja/strana/lit.citata/tabela/slika/grafika)
FO
(5/160/187/14/32/19)

Naučna oblast
OB
Hemija

Naučna disciplina
Di
Primenjena hemija

Predmetna odrednica/ključne reci
PO
Hronopotenciometrijska striping analiza, staklasti ugljenik, živa, procesna posuda od staklastog ugljenika, protočni sistemi, vode

UDK
546.23:(543.55+541.135.5-034):641:661.12

Čuva se
ČU
U biblioteci Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, 21000 Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1, Srbija i Crna Gora

Važna napomena
VN
Nema

Izvod
IZ
U radu su definisani najznačajniji eksperimentalni faktori hronopotenciometrijske striping analize žive na staklastom ugljeniku. Poredjeni su različiti elektrohemijски sistemi. Ispitani sistemi su obuhvatili klasičnu elektrohemijску ćeliju sa stacionarnom disk elektrodom, sistem sa rotirajućom disk elektrodom, procesnu posudu od staklastog ugljenika kao radnu elektrodu i protočne sisteme uz tankoslojnu i tubularnu ćeliju.

Tačnost definisanih metoda je potvrđjena analizom standardnog referentnog materijala – lista paradajza. Najveća osetljivost određivanja žive je postignuta primenom procesne čaše od staklastog ugljenika kao radne elektrode. Granica detekcije je iznosila 0,10 ng/dm³ žive(II). Razvijene metode su primenjene za određivanje žive u vodama. Uzorci voda su obuhvatili vode za piće, morske, rečne, bunarske, jezerske i otpadne vode.

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća

DP

Datum odbrane

DO

Članovi komisije

(Naučni stepen/ime i prezime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik:

Član:

Član:

FACULTY OF TECHNOLOGY
UNIVERSITY OF NOVI SAD

Key words documentation

Accession number

ANO

Identification number

INO

Document type

DT

Monographic publication

Type of record

TR

Textual material, printed

Contents code

CC

Ph. D. thesis

Author

AU

Jaroslava V. Švarc-Gajić

Menthor, co-Menthor

MN

Ph.D. Zvonimir J. Suturović, professor

Title

TI

"Chronopotentiometric Stripping Analysis of Mercury Using Glassy Carbon"

Language of text

LT

Serbian (Roman) (S)

Language of abstract

LS

Serbian (Roman) (S)/English

Country of publication

CP

Serbia and Montenegro

Locality of publication

LP	Vojvodina
<i>Publication year</i> PY	2006.
<i>Publisher</i> PB	Authors reprint
<i>Publ. place</i> PL	2100 Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1, Serbia and Montenegro
<i>Physical description</i> <i>(number of chapters, pages, citations, tables, pictures, graphs)</i> PD	(5/160/187/14/32/19)
<i>Scientific field</i> SF	Chemistry
<i>Scientific discipline</i> SD	Applied Chemistry
<i>Subject/Key words</i> CX	Chronopotentiometric stripping analysis, glassy carbon, mercury, process vessel working electrode, flow systems, waters
UC	546.23:(543.55+541.135.5-034):641:661.12
<i>Holding data</i> HD	Library of Faculty of Technology of Novi Sad 2100 Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1, Serbia and Montenegro
<i>Abstract</i> AB	In this work optimal experimental conditions of chronopotentiometric stripping analysis of mercury using glassy carbon were investigated. Critical review of different electrochemical systems is given. Conventional electrochemical cell with stationary disc electrode, cell with rotating disc electrode, system with process vessel as a working electrode and flow systems

with thin-layer and tubular cell were encompassed by the investigation.

Accuracy of the particular techniques was confirmed by analysing standard reference material – tomato leaves. Best sensitivity was achieved using process vessel of glassy carbon as a working electrode – 0,10 ng/dm³. The developed methods were used for water analysis. Mercury was determined in samples of tap, well, seawater, river, lake, rain waters and in one sample of waste water.

Accepted by the Scientific Board on
ASB

Defended on
DE

Thesis defend board
(Degree/name/surname/title/faculty)
DB

President: _____

Member: _____

Member: _____

*Najiskrenije se
zahvaljujem svojim
profesorima, prof. Dr
Zvonimiru Suturoviću,
mentoru ovog rada, i
prof. Dr Nikoli
Marjanoviću na
korisnim savetima,
sugestijama i velikoj
stručnoj pomoći*

Sadržaj

Uvod	1
Teorijski deo	2
1. Elektrohemijska striping analiza (ESA)	2
1.1. Osnovni principi	2
1.1.1. Koncentrovanje analita	3
1.1.2. Umirenje rastvora	6
1.1.3. Rastvaranje depozita	6
1.2. Tehnike ESA	7
1.2.1. Voltametrijske striping tehnike	7
1.2.2. Tehnike potenciometrijske striping analize (PSA)	12
1.2.3. Hronopotenciometrijska striping analiza (HSA)	15
1.3. Elektrohemijska ćelija u ESA	26
1.4. Radne elektrode	27
1.4.1. Živine radne elektrode	27
1.4.2. Čvrste radne elektrode	28
1.5. Smetnje u ESA	28
1.5.1. Formiranje intermetalnih jedinjenja	28
1.5.2. Preklapanje analitičkih signala	29
1.5.3. Smetnje izazvane prisustvom organskih materija	30
2. Osobine i primena staklastog ugljenika	30
2.1. Staklasti ugljenik kao elektrodni materijal	35
3. Osobine žive	37
3.1. Fizičke i hemijske osobine žive	38
3.2. Elektrohemijske osobine žive	39
3.3. Primena žive	41
3.4. Fiziološko dejstvo žive	42
3.4.1. Toksikokinetički faktori žive	42
3.5. Metode određivanja žive	46
3.5.1. Atomske apsorpcione metode	47
3.5.2. Elektrohemijske metode	54
3.5.3. Visokopritisna tečna hromatografija (HPLC)	58
3.5.4. Induktivno spregnuta plazma - masena spektrometrija (ICP - MS)	59
3.5.5. Neutron - aktivaciona analiza	60
3.5.6. Ostale metode	61

Eksperimentalni deo	63
4.0.1. Instrumentacija	63
4.0.2. Pribor i posudje	64
4.0.3. Hemikalije	65
4.0.4. Rastvori	65
4.0.5. Uzorci	66
4. Rezultati i diskusija	67
4.1. Odredjivanje optimalnih uslova HSA žive	67
4.1.1. Klasična elektrohemijska ćelija	69
4.1.1.1. Interferencije	81
4.1.2. Rotirajuća disk elektroda	88
4.1.3. Procesna čaša od staklastog ugljenika	98
4.1.1.2. Poredjenje elektrohemijskih sistema	115
4.1.4. Protočni sistemi	118
4.1.4.1. Tankoslojna ćelija	119
4.1.4.2. Tubularna ćelija	129
4.2. Analiza standardnog referentnog materijala	136
4.3. Odredjivanje žive u vodama	137
Zaključci	143
Literatura	146

Uvod

Živa, kao jedini tečni metal, spada u prvu kategoriju elemenata po toksičnosti. I pored njene izuzetne toksičnosti, živa i danas ima veoma široku primenu u električnoj, hemijskoj i elektronskoj industriji, proizvodnji termometara i stomatologiji. Pored toga, neorganska i organska jedinjenja žive se koriste kao baktericidni i fungicidni agensi. Prisustvo i uticaj žive u pojedinim delovima ekosistema je veoma teško predvideti zbog njenih biohemijskih i geohemijskih transformacija. Usled njenog stalnog kruženja kroz sve delove ekosistema i prenošenja putem vode i vazduha, živu je moguće detektovati i na veoma udaljenim mestima od izvora kontaminacije. Stoga se danas kao neminovnost nameće potreba za određivanjem i praćenjem sadržaja žive (u svim fizičko-hemijskim oblicima), kao i njenih različitih jedinjenja. Osnovni cilj određivanja, praćenja i specifikacije oblika žive je zaštita životne sredine, biljnog i životinjskog sveta i samog čoveka. S obzirom na izrazitu toksičnost ovog elementa, čak i veoma male količine ($< 0,1$ mg/kg) mogu biti značajne i opasne. Toksičnost žive se objašnjava njenom ireverzibilnom reakcijom sa enzimima i inhibiranjem katalitičkih metaboličkih procesa.

Male količine analita se mogu odrediti pomoću samo nekoliko instrumentalnih tehnika, a to su: atomska apsorpciona spektrofotometrija, induktivno spregnuta plazma atomska emisiona spektrometrija, neutron-aktivaciona analiza, atomska fluorescentna spektrofotometrija i elektrohemijaska striping analiza. U poredjenju sa ostalim mikroanalitičkim tehnikama, elektrohemijaska striping analizu karakteriše visoka osetljivost, selektivnost, mogućnost istovremenog određivanja većeg broja elemenata, mogućnost ponavljanja analize istog uzorka, kao i mogućnost određivanja različitih oksidacionih stanja analita. Postupak određivanja je brz i jednostavan, a cena analize, kao i cena instrumentacije su znatno niže u odnosu na konkurentne tehnike. U okviru tehnika elektrohemijske striping analize za određivanje žive mogu da se primene voltametrijske, potenciometrijske i hronopotenciometrijske tehnike (1, 2). Najveću primenu imaju voltametrijske striping tehnike (3, 4). Potenciometrijske striping tehnike se zbog lošije reproduktivnosti redje primenjuju. Hronopotenciometrijske striping tehnike su doživele svoju ekspanziju sredinom 80-ih godina prošlog veka. Ove tehnike su manje osetljive od voltametrijskih, približno su iste tačnosti i mnogo selektivnije. Poredeći voltametrijske striping tehnike i hronopotenciometrijsku striping analizu (HSA), bitno je istaći da su tačnost i selektivnost druge znatno bolji.

Cilj ove disertacije je bio da se ispita mogućnost primene HSA na staklastom ugljeniku kao radnoj elektrodi za određivanje žive u nanogramskim količinama, kako u "model" sistemima, tako i u realnim uzorcima. U tom cilju biće ispitani najznačajniji eksperimentalni faktori HSA i to uz primenu više različitih elektrohemijskih ćelija: standardne ćelije sa

stacionarnom disk elektrodom, ćelije sa rotirajućom disk elektrodom, sistema sa procesnom posudom kao radnom elektrodom, tankoslojne protočne ćelije i tubularnog protočnog sistema. Nakon optimizacije uslova određivanja žive i definisanja osnovnih analitičkih pokazatelja (osetljivost, reproduktivnost, tačnost), biće ispitane i interferencije elemenata koji "prate" živu u realnim uzorcima, u cilju utvrđivanja selektivnosti razvijene metode. Definisana metoda će biti primenjena za određivanje žive u biljnom materijalu (standardni referentni materijal) i u većem broju različitih uzoraka voda. Analiza standardnog referentnog materijala će zahtevati i razvoj odgovarajućeg postupka pripreme uzoraka u čvrstom stanju, u cilju određivanja ukupne količine žive, a pri analizi voda težiće se direktnoj analizi, kojom bi se odredila "slobodna", odnosno rastvorljiva živa. Razvoj metode za direktno određivanje žive u vodama uz primenu tankoslojne i tubularne ćelije omogućio bi njenu primenu za kontinualni i polukontinualni monitoring voda.

TEORIJSKI DEO

1. Elektrohemijaska stripping analiza (ESA)

1.1. Osnovni principi

Početak elektrohemijske stripping analize može se smatrati radom Zbindena koji je deponovao bakar na elektrodi od platine, a zatim ga kvantitativno odredio mereći struju tokom elektrohemijskog rastvaranja (5). Narednih dvadeset godina nije učinjen nikakav pomak u razvoju ove tehnike, sve do 1950. godine kada je razvijena stacionarna elektroda živine kapi, a zatim i tankoslojna živina elektroda. U tom periodu razvijaju se i tehnike čija je osnova anodna stripping voltometrija, a koje umesto linearne promene potencijala tokom analitičkog koraka, koriste promenu pravougaonog, sinusoidnog ili trouglastog karaktera. U okviru anodne stripping voltetrije, 70-ih godina razvijaju se diferencijalno-pulsne tehnike, čija se granica detekcije pomera za 2-3 reda veličine. Sredinom sedamdesetih godina započinje i razvoj potenciometrijskih stripping tehnika i njeno dalje usavršavanje.

Elektrohemijaska stripping analiza (ESA) je specifična tehnika koja se izvodi u više koraka. Prvi podrazumeva koncentrovanje ispitivane supstance na ili u radnoj elektrodi, koja se nakon umirenja rastvora (drugi korak) rastvara u trećem, analitičkom koraku. Osetljivost elektrohemijske stripping analize je reda veličine 10^{-11} mol/dm³, a tačnost i reproduktivnost zavise od tačnosti i reproduktivnosti metode primenjene u analitičkom koraku. Sadržaj

određivane supstance se određuje nekom od relativnih metoda, metodom dodatka standarda ili metodom kalibracione krive. S obzirom na primenu relativnih metoda, veoma je važno da eksperimentalni uslovi u sva tri koraka budu potpuno identični.

Elektrohemijska stripping analiza se može primeniti za određivanje svih analita koji posredno ili neposredno učestvuju u elektrodnim reakcijama. Najznačajnije prednosti tehnike su:

- ✦ velika osetljivost
- ✦ visoka selektivnost i mogućnost određivanja različitih oksidacionih stanja analita
- ✦ brz i jednostavan postupak određivanja
- ✦ mogućnost istovremenog određivanja više elemenata
- ✦ mogućnost ponovne analize već analiziranog uzorka
- ✦ veoma niska cena održavanja i eksploatacije
- ✦ relativno niska cena instrumentacije
- ✦ mobilnost instrumentacije i mogućnost *in situ* analiza

1.1.1. Koncentrovanje analita

Koncentrovanje analita se može izvesti elektrohemijским ili neelektrohemijskim procesima. Elektrohemijско koncentrovanje najčešće se izvodi u potenciostatskim uslovima, mada može da se izvede i u galvanostatskim uslovima. U praksi se najčešće primenjuju tri načina elektrohemijskog koncentrovanja:

- ✦ koncentrovanje amalgama
- ✦ formiranje filma metala
- ✦ formiranje teško rastvornog jedinjenja

Za prvi način koncentrovanja uglavnom se koriste radne elektrode u vidu kapi ili filma žive. Primenjuje se za metale koji grade amalgame i koji imaju redoks potencijal negativniji od živinog. Kao radne elektrode za drugi način koncentrovanja koriste se elektrode od plemenitih metala, staklastog ugljenika i grafita. Na ovaj način se koncentruju elementi koji ne grade amalgame (As), odnosno elementi koji imaju pozitivniji potencijal od žive (Au, Ag, Pt...). Stvaranje teško rastvornog jedinjenja se uglavnom primenjuje za određivanje anjona (halogenidi, S^{2-} , oksianjoni), koji grade teško rastvorno jedinjenje sa katjonima koji nastaju rastvaranjem elektrodnog materijala (Hg^{2+} , Ag^+). Neki katjoni (Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}) se takodje mogu određivati preko formiranja teško rastvornog jedinjenja. Oni

se anodno koncentrišu na radnoj elektrodi kao oksidi ili hidroksidi, zahvaljujući reakciji radne elektrode i pomoćnog elektrolita.

Neelektrohemijsko koncentrovanje podrazumeva adsorpciju analita na radnoj elektrodi ili specifičnu hemijsku reakciju na hemijski modifikovanim elektrodama (6). Adsorpciona stripping analiza je naročito pogodna za određivanje elemenata sa ekstremnim redoks potencijalima, koji stvaraju intermetalna jedinjenja ili su teško rastvorni u živi. Najčešće se prati adsorpcija njihovih površinski aktivnih kompleksa. Smetnje u adsorpcionoj stripping tehnici mogu nastati usled prisustva drugih površinski aktivnih vrsta. Elektrohemijska stripping analiza sa neelektričnim koncentrovanjem može se izvoditi i obrazovanjem kovalentnih ili jonskih veza između analita i hemijski modifikovane elektrode. Radne elektrode (pasta ugljenika, staklasti ugljenik ili živa) se modifikuju različitim jedinjenjima sa kompleksirajućim ili jonoizmenjivačkim karakteristikama, koja se za površinu elektrode vezuju adsorpcijom, kovalentnim vezama ili prostim utrljavanjem.

Osetljivost ESA u najvećoj meri zavisi od prvog koraka. Što je količina određivane supstance manja, trajanje elektrolize treba da je veće. Stvaranje depozita na radnoj elektrodi se odvija u uslovima konvektivnog prenosa mase, te se u cilju smanjenja difuzionog sloja uz radnu elektrodu faza deponovanja izvodi uz intenzivno mešanje rastvora. Struja koja protiče kroz sistem tokom elektrolize pri konstantnom potencijalu se menja po funkciji (7):

$$i_t = i_0 \cdot e^{-kt}$$

gde je

t – vreme

i_t – vrednost struje elektrolize u vremenu t

i_0 – početna vrednost struje elektrolize i

k – konstanta brzine elektrolize

Iz jednačine se vidi da u cilju izdvajanja što veće količine depozita konstanta brzine elektrolize treba da je što veća, što se jasnije uočava ako se jednačina napiše u obliku:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$$

gde je

C_t – koncentracija jona analita u vremenu t

C_0 – početna koncentracija jona analita

Konstanta brzine elektrolize jednaka je:

$$k = AD/V\delta$$

gde je

- A – površina radne elektrode
- V – zapremina ispitivanog rastvora
- D – koeficijent difuzije analita i
- δ - debljina difuzionog sloja

Najbitniji faktor elektrohemijskog koncentrovanja je potencijal elektrolize. On direktno utiče na količinu izdvojenog depozita, a time i na osetljivost i reproduktivnost određivanja. Pored toga, saopštavanjem selektivnog potencijala može se efikasno sprečiti izdvajanje interferirajućih elemenata. Potencijal elektrolize treba da je za 300-500 mV negativniji od polarografskog polutalasnog potencijala najnegativnijeg određivanog elementa. Ovaj potencijal je potreban radi postizanja mnogo veće koncentracije metala u elektrodi u odnosu na koncentraciju u rastvoru i radi omskog pada napona u elektrohemijskoj ćeliji. Nakon utvrđivanja potrebnog potencijala za dati analit, potrebno je proveriti da li je ta vrednost u opsegu primenjivih potencijala za datu radnu elektrodu. Oblast primenjivih potencijala za datu radnu elektrodu zavisi i od vrednosti pH ispitivanog rastvora kao i od sastava elektrolita. Saopštavanje neodgovarajućeg potencijala elektrolize može imati za posledicu rastvaranje ili nerastvaranje elektrodnog materijala, trajno razaranje njene strukture, blokiranje površine usled izdvajanja oksida, hidroksida ili teško rastvornih soli i izdvajanje gasova (vodonik, hlor...), što ometaju elektrolizu i/ili razaraju tankoslojne elektrode.

Vreme koncentrovanja je takodje bitan faktor prvog koraka ESA. Za manje koncentracije analita moraju se primeniti duža vremena elektrolize u cilju izdvajanja veće količine depozita. Kod voltometrijskih striping tehnika uobičajeno je da se zavisnost analitičkog signala od vremena elektrolize pokorava linearnoj funkciji, koja može imati mali odsečak na ordinati usled dodatnog izdvajanja analita tokom faze umirenja rastvora. Mnogo duža vremena elektrolize od onih potrebnih za dobijanje definisanih i reproduktivnih analitičkih signala se ne preporučuju zbog mogućnosti formiranja intermetalnih jedinjenja i saturacije radne elektrode, pogotovo tankoslojne.

Značajan uticaj na iskorišćenje tokom elektrolize ima i vredost pH, pored njenog uticaja na interval primenljivih potencijala. Vrednost pH ispitivanog rastvora ima uticaja na fizičko i hemijsko stanje analita, odnosno na količinu elektroaktivnog oblika jona i uopšte na prisustvo jona analita u rastvoru. Odredjivanje većine metala u baznoj sredini je neizvodljivo zbog taloženja njegovih jona u vidu hidroksida. Isto tako, suviše kisela sredina onemogućava odredjivanje nekih analita (elementi sa negativnijim redoks potencijalima, organska jedinjenja) ili dovodi do hemijskih smetnji. Pravilnim izborom pH može se povećati selektivnost ESA, sprečiti nastanak intermetalnih i kompleksnih jedinjenja, odnosno izdvajanja organskog materijala na površini radne elektrode. Bolja selektivnost elemenata sa bliskim potencijalima rastvaranje se može postići u alkalnoj sredini, u kojoj dolazi do pomeranja potencijala rastvaranja ka negativijim vrednostima. Dekompleksiranje nekih metala iz njihovih organometalnih kompleksa se može efikasno izvesti snižavanjem pH. Neodgovarajuća vrednost pH se može iskoristiti za stvaranje uslova hidrolize i taloženja nekih elemenata ili ireverzibilnih elektrohemijskih procesa.

Uticaj temperature na konstantu brzine elektrolize je dvojak. Povišenjem temperature smanjuje se viskozitet rastvora, što dovodi do smanjenja debljine difuzionog sloja i povećanja konstante brzine elektrolize. Porast temperature ujedno dovodi i do povećanja difuzionog koeficijenta ($2\%/^{\circ}\text{C}$), što takodje ubrzava proces elektrolize.

1.1.2. Umirenje rastvora

Drugi korak u ESA jeste umirenje rastvora koje traje 15 – 30 s, da bi se obezbedili uslovi za difuzioni prenos mase u sledećem koraku. Faza umirenja rastvora je naročito značajna u slučaju primene živinih radnih elektroda, s obzirom na to da je potrebno vreme za homogenizaciju stvarnog depozita. Elektroliza se i u ovoj fazi nastavlja u uslovima difuzionog prenosa mase, ali u mnogo manjoj meri, što je razlog da funkcija zavisnosti analitičkog signala od vremena elektrolize ne polazi iz koordinatnog početka.

1.1.3. Rastvaranje depozita

U trećem koraku koji predstavlja analitički korak, prati se rastvaranje analita, koje može da bude elektrohemijsko ili hemijsko. Tokom rastvaranja dobijaju se kvalitativni i kvantitativni podaci o analiziranoj supstanci. Stripping tehnike se i razlikuju po trećem, analitičkom koraku, koji je najčešće voltametrijski, potenciometrijski ili hronopotenciometrijski. Kod

voltametrijskih striping tehnika rastvaranje depozita se izvodi promenom potencijala radne elektrode. Tehnika koja podrazumeva rastvaranje depozita pri konstantnom potencijalu koji se uspostavlja nakon skokovite promene u odnosu na potencijal elektrolize, označava se kao hronoamperometrijska striping tehnika. Ova tehnika se retko koristi pošto daje nelinearnu zavisnost struje i koncentracije analita i zbog nemogućnosti određivanja većeg broja analita. Ako se rastvaranje depozita izvodi hemijskim agensima kao što su kiseonik, živa(II) joni, permanganat, bihromat, natrijum, hidrohion itd. reč je o potenciometrijskim striping tehnikama. Kod hronopotenciometrijskih striping tehnika rastvaranje depozita analita se izvodi saopštavanjem konstantne struje.

U slučaju ponavljanja analize istog rastvora i okviru ESA mora se primeniti i četvrti korak, koji podrazumeva mešanje rastvora (5 – 10 s) pre početka nove analize, kako bi se izbeglo formiranje regiona visoke koncentracije u okolini radne elektrode. U suprotnom bi se u svakoj narednoj analizi dobijali uvećani rezultati.

1.2. Tehnike ESA

1.2.1. Voltametrijske striping tehnike

Voltametrijske striping tehnike se izvode tako da se u analitičkom koraku radna elektroda polarizuje anodno ili katodno, a tokom rastvaranja depozita se prati struja u zavisnosti od potencijala (voltamogram). Elektroaktivne supstance kao što je kiseonik mogu izazvati smetnje u oblasti odgovarajućih potencijala radne elektrode, pa je zbog toga neophodna deaeracija ispitivanog rastvora pre izvodjenja analize. Nakon deponovanja analita i umirenja rastvora, potencijal radne elektrode se menja linearno ili sa kratkotrajnim naponskim impulsima obično superponiranim na linearnu promenu potencijala (pulsne tehnike).

Potencijal radne elektrode se tokom rastvaranja depozita menja po funkciji (7, 8):

$$E(t) = E_{el} \pm w \cdot t$$

gde je

E_{el} – potencijal elektrolize (početni potencijal u fazi rastvaranja)

w – brzina promene potencijala

t – vreme rastvaranja

Brzina promene potencijala se kreće od 10 mV/s do 100 mV/s. Veće brzine promene potencijala se izbegavaju zbog velikih kapacitetnih struja.

Striping voltimetrija sa linearnom promenom potencijala (dc)

Kod striping voltetrije sa linearnom promenom potencijala radne elektrode, promena struje radne elektrode sa potencijalom ima oblik Gauss-ove krive normalne raspodele. Kvalitativna karakteristika određivane supstance je potencijal koji odgovara apscisi maksimuma strujnog pika ili polutalasnog potencijal, dok je kvantitativna karakteristika veličina struje pika ili površina ograničena strujom pika i baznom linijom. Zavisnost struje pika od koncentracije je linearna i u slučaju elektrode živine kapi jednaka je (6):

$$i_p = K_1 \cdot t_{el} \cdot n^{3/2} \cdot r_0 \cdot D^{1/2} \cdot C_0 - K_2 \cdot t_{el} \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot C_0$$

gde je

t_{el} – vreme elektrolize

n – broj razmenjenih elektrona

r_0 – poluprečnik kapi žive

D – koeficijent difuzije metala u živi

C_0 – početna koncentracija metala u živi

K_1 i K_2 – konstante elektrodnih reakcija i

W – brzina promene potencijala

U slučaju tankoslojnih živinih elektroda debljine manje od 10 μm za oblast malih brzina promene potencijala ($W < 16,7$ mV/s) i za uslove mešanja rastvora tokom analitičkog koraka, izvedena je zavisnost uz uslov nepostojanja koncentracionog gradijenta, odnosno difuzije u sloju žive (6):

$$i_p = n_2 \cdot F^2 \cdot A \cdot l \cdot C_r \cdot W / e$$

pri čemu je

l – debljina tankoslojne živine elektrode

C_r – koncentracija redukovano metala u živi

e – osnova prirodnog logaritma

Ukupno registrovanu struju na voltamogramu (i_u) sačinjavaju struja rastvaranja (i_r) i struja šuma (i_n):

$$i_u = i_r + i_n$$

Struja šuma negativno utiče na struju rastvaranja, smanjujući visinu, oštrinu i razdvojenost pikova, a obuhvata kapacitetnu (i_c) i faradejsku (i_f) komponentu struje šuma:

$$i_n = i_c + i_f$$

Kapacitetna struja je struja koja puni električni dvosloj koji se formira na granici faza elektroda/rastvor pri promeni potencijala radne elektrode i predstavlja značajnu komponentu struje šuma, a u funkciji je sledećih veličina:

$$i_c = A \cdot C_d \cdot W$$

gde je

A – površina radne elektrode

C_d – diferencijalni kapacitet električnog dvosloja za odredjeni potencijal

Faradejska komponenta struje šuma se javlja usled redoks reakcija nečistoća iz rastvora, razgradnje elektrolita ili reakcija vezanih za sam elektrodni materijal.

Diferencijalna pulsna striping voltometrija (dp)

Diferencijalna pulsna striping voltometrija je najosetljivija od svih striping tehnika. Za razliku od striping voltometrije sa linearnom promenom potencijala u dp striping voltometriji se primenjuju male brzine promene potencijala (2 - 10 mV/s). Kod ovih tehnika faza rastvaranja depozita započinje linearnom promenom potencijala, a zatim se na nju superponiraju pravougaoni impulsi (oko 50 ms) sa amplitudom od 25 mV do 100 mV svakih 0,5 – 5 s (7). Struja izmerena neposredno pre saopštavanja impulsa se oduzima od one izmerene neposredno pre završavanja tog impulsa i na taj način se značajno smanjuje kapacitetna struja u ukupnoj vrednosti struje. Nedostaci dp striping voltometrije su relativno dug analitički korak (2 – 3

minuta), kao i znatan uticaj faradejske struje šuma, uzrokovane izdvajanjem nečistoća na radnoj elektrodi.

Integralna pulsna striping voltametrija

Integralna pulsna striping voltametrija je manje osjetljiva od diferencijalno-pulsne striping voltametrije i redje se primenjuje. U analitičkom koraku elektrodnom sistemu se saopštava linearna promena potencijala samo tokom kratkih perioda od oko 50 ms, nakon čega se radnoj elektrodi ponovo saopštava inicijalna vrednost potencijala u trajanju od 0,5 – 5 s. Primenom ove tehnike moguće je eliminisati faradejsku komponentu struje šuma, tako što se bira ona vrednost inicijalnog potencijala radne elektrode koja onemogućava izdvajanje nečistoća na njenoj površini.

Striping voltametrija sa stepeničastom promenom potencijala (staircase)

Kod striping voltametrije sa stepeničastom promenom potencijala registruje se struja nakon saopštenog skoka potencijala, a pre njegovog ustaljenja na "stepenici". Kod ove tehnike kapacitetna struja se brže smanjuje od faradejske. Visina stepenice koja se preporučuje u cilju postizanja maksimalne osjetljivosti je 5 mV, a minimalna širina 6 ms. Osjetljivost ove striping tehnike je bliska osjetljivosti diferencijalne pulsne striping voltametrije, analitički korak je mnogo kraći (2 – 3 s), ali je efekat redeponovanja mnogo manji.

Striping voltametrija sa pravougaonim impulsima (square-wave)

Striping voltametrija sa pravougaonim impulsima u suštini predstavlja kombinaciju diferencijalno-pulsne striping voltametrije i striping voltametrije sa stepeničastom promenom potencijala. Nju karakteriše izuzetno velika osjetljivost i kratak analitički korak. Brzine promene potencijala se kreću iznad 1 V/s. Naponski impuls se dobija supreponiranjem simetričnih pravougaonih impulsa na linearnu promenu potencijala.

Stripping voltometrija sa sinusoidnom promenom potencijala (ac)

Stripping voltometrija sa sinusoidnom promenom potencijala se najčešće primenjuje sa amplitudom pika od 5 mV do 20 mV i frekvencijom od 10 Hz do 1000 Hz, uz primenu uglavnom čvrstih radnih elektroda (7). Kod ove tehnike, zahvaljujući sinusoidnom karakteru promene potencijala u analitičkom koraku i primenom detektora osetljivih na određenu strujnu fazu, omogućeno je merenje struje koja potiče isključivo od rastvaranja analita.

Stripping voltometrija sa oduzimanjem struje šuma (subtractive)

Kod stripping voltometrije zasnovane na oduzimanju struje šuma od ukupne vrednosti struje rastvaranja oduzima se struja šuma, zahvaljujući primeni dve radne elektrode. Dvema radnim elektrodama se u fazi deponovanja saopštava ista vrednost potencijala ali u različitom trajanju. Razlika vremena deponovanja na dvema elektrodama treba da je što veća, kako bi razlika registrovanih struja tokom analitičkog koraka najvećim delom poticala od struje šuma. Ovom tehnikom je omogućeno određivanje sadržaja i ispod $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ uz vreme deponovanja od svega nekoliko minuta. Brzine promene potencijala se kreću oko 200 mV/s (9).

Stripping voltometrija sa prikupljajućim efektom (with collection)

Stripping voltometrija sa prikupljajućim efektom spada u najosetljivije stripping tehnike sa osetljivošću reda veličine $10 \text{ ng}/\text{dm}^3$ (10). Ova tehnika se dosta retko primenjuje zbog složenosti izrade dvostruke radne elektrode i dvostrukog potencioštata koji se koriste. Dvostruka radna elektroda (ring-disc electrode) se sastoji od diska i koncentrično posravljenog prstena koji su utisnuti u teflonski nosač i povezani sa nezavisnim kolima za saopštavanje potencijala i merenje struje. Analit se koncentriše na disk elektrodi, a zatim se u analitičkom koraku redeponuje i registruje na prstenastoj elektrodi. Kvalitativna karakteristika se određuje na osnovu signala dobijenog na disk elektrodi.

1.2.2. Tehnike potenciometrijske stripping analize (PSA)

U okviru tehnika potenciometrijske stripping analize nakon faze deponovanja i umirenja rastvora, potenciostatska kontrola se prekida, a zatim se prati promena potencijala radne elektrode do koje dolazi zbog hemijske oksidacije ili redukcije depozita. Kvantitativna karakteristika ispitivane supstance je vreme oksidacije ili redukcije (τ), a kvalitativna srednja vrednost potencijala rastvaranja (E_r) ili potencijal prevojne tačke (E_{pt}). Derivativna kriva olakšava kvantitativnu analizu, odnosno merenje vremena osidacije ili redukcije. Analitički korak u PSA može da se izvede i u uslovima konvektivnog prenosa mase, čime je postignut isti transportni mehanizam u prvom i trećem koraku analize. Na ovaj način mogu da se kompenzuju negativni uticaji površinski aktivnih materija i/ili mehurića gasa za deaeraciju zaostalih na elektrodi (ako se ne koristi kiseonik kao oksidans). U slučaju da se analitički korak izvodi u uslovima isključivo difuzionog prenosa mase (uz prethodno umirenje rastvora) dolazi do povećanja debljine difuzionog sloja, što uslovljava povećanje osetljivosti. pošto je sporiji dotok oksidansa do radne elektrode.

Za određivanje metala sa negativnijim redoks potencijalima od žive kao oksidans se koristi rastvoreni vazdušni kiseonik ili živa(II) joni (7). Koncentracija rastvorenog vazdušnog kiseonika u vodenim rastvorima iznosi 8-9 mg/dm³, što je i do hiljadu puta više od koncentracije određivanog metala. Iz tog razloga vreme rastvaranja metala ne zavisi od sadržaja kiseonika, nego isključivo od sadržaja metala, odnosno oksidacija depozita je reakcija prvog reda. Pri određivanju žive i metala plemenitijih od žive kao oksidaciono sredstvo se koristi permanganat ili bihromat. Vreme rastvaranja (τ) kao kvantitativna karakteristika PSA je funkcija sledećih veličina:

$$\tau = \frac{C_0 t_{dep} \delta_2}{D_{ox} C_{ox} \delta_1}$$

gde su

D_{ox} i C_{ox} – koeficijent difuzije i koncentracija oksidansa

δ_1 i δ_2 – debljine difuzionog sloja tokom elektrolitičkog i analitičkog koraka

C_0 – početna koncentracija analita u rastvoru i

t_{dep} – vreme deponovanja (elektrolize)

Identifikacija analita se u PSA, kao i u svim drugim tehnikama ESA, zasniva na potencijalu rastvaranja:

$$E_{pt} = E_{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0^*}{C_R^*}$$

gde su

- E_{pt} – potencijal prevojne tačke
- E_{θ} – standardni redukcijski potencijal
- R – univerzalna gasna konstanta, $R = 8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$
- T – temperatura sistema u (K)
- n – broj razmenjenih elektrona
- F – Faradejeva konstanta, $F = 96485 \text{ C/mol}$
- C_0^* – koncentracija analita u rastvoru preostala nakon elektrolize i
- C_R^* – koncentracija redukovane oblika analita u elektrodi nakon elektrolize

PSA sa konstantnom inverznom strujom u analitičkom koraku (PSA – i_r)

PSA sa konstantnom inverznom strujom u analitičkom koraku predstavlja specifičnu modifikaciju PSA sa kiseonikom kao oksidansom. Konstantna inverzna struja u analitičkom koraku ima dvostruki efekat. Ona dovodi do re-redukcije tek oksidovanog depozita, a ujedno i smanjuje koncentraciju kiseonika u okolini radne elektrode usled njegove redukcije. Povećanje osetljivosti PSA – i_r u odnosu na klasičnu PSA se zasniva na smanjenju brzine oksidacije stvorenog depozita (7). Produženje vremena oksidacije zavisi od saopštene struje re-redukcije. Što su koncentracije određivanih analita manje potrebno je saopštiti veće struje re-redukcije kao i negativnije završne potencijale analize. Eksperimentalni uslovi moraju biti veoma pažljivo odabrani kako bi se sprečilo pomeranje potencijala u negativnom smeru usled saopštavanja suviše velikih redukcionih struja.

PSA sa višestrukim rastvaranjem

PSA sa višestrukim rastvaranjem predstavlja visoko osetljivu i selektivnu tehniku. Zasniva se na kombinaciji učestalog praćenja potencijala rastvaranja depozita i višestrukog ponavljanja samog koraka rastvaranja. Princip metode višestrukog monitoringa potenciograma zasniva se na merenju vremena zadržavanja potencijala u svakoj seriji malih intervala potencijala. Vreme zadržavanja potencijala u njegovom određenom

segmentu proverava se veoma često (svakih $\sim 30 \mu\text{s}$) i registruje kao broj zadržavanja u odnosu na potencijal radne elektrode. Nakon završenog procesa rastvaranja analita, proces rastvaranja analita bez prethodne elektrolize se ponavlja od 8 do 256 puta uz primenu višekanalnog monitoringa.

Diferencijalna PSA

Diferencijalna PSA kao modifikacija PSA (11), takodje kao i prethodna koristi efekat redeponovanja i tehniku višekanalnog monitoringa. Suština tehnike je da se kontroliše i usporava promena potencijala radne elektrode u analitičkom koraku. Posle prekida potenciostatske kontrole potencijal radne elektrode se menja za svega 50 – 80 mV, a zatim se ponovo uspostavljaju potenciostatski uslovi. Ukoliko je promena potencijala radne elektrode dovoljno brža od difuzije oksidovanog oblika metala sa elektrode u rastvor, oko elektrode se formira region sa visokom koncentracijom određivanog metala, koji se ponovnim uspostavljanjem potenciostatskih uslova redeponuje.

Redukciona PSA

Potenciometrijska striping analiza se uglavnom koristi za određivanje metala, ali se može primeniti i za indirektno određivanje elemenata koji su teško rastvorni u živi (selen, sumpor, halogenidi) ili koji imaju suviše negativne potencijale rastvaranja (Mn), koji podrazumevaju katodni smer promene potencijale. Rastvaranje depozita analita, koji se koncentruje kao teško rastvorno jedinjenje, oksid ili hidroksid, se u ovoj tehnici izvodi hemijskim redukcionim sredstvom. Formiranje i rastvaranje depozita koji se u vidu filma nalazi na radnoj elektrodi u velikoj meri zavisi od potencijala elektrolize, vrednosti pH i vrste elektrodnog materijala (12).

PSA elektropozitivnih elemenata

Ova tehnika se primenjuje za analizu alkalnih i zemnoalkalnih metala, zahvaljujući mogućnosti praćenje potencijala radne elektrode u analitičkom koraku, čak i u rastvorima veoma male jonske jačine (13). Alkalni i zemnoalkalni metali imaju znatno negativnije potencijale izdvajanja na živinim elektrodama od njene katodne granice primene (izdvajanje

vodonika!). Medjutim, upotrebom organskih rastvarača kao elektrolita sa svega nekoliko molskih procenata vode moguće je definisati uslove njihovog određivanja. Zajednička karakteristika rastvarača koji se primenjuju u ovoj tehnici je izražena težnja ka gradjenju vodoničnih veza, čime se sprečava intenzivna reakcija vode i stvorenog amalgama (metanol, etanol, etilenglikol, aceton...).

1.2.3. Hronopotenciometrijska striping analiza

Kada je reč o hronopotenciometrijskoj striping analizi prva dva koraka, faza koncentrovanja i faza umirenja rastvora, su isti kao kod voltametrijskih i potenciometrijskih striping tehnika. Treći korak, rastvaranje depozita, predstavlja hronopotenciometrijski proces, a podrazumeva saopštavanje konstantne struje izmedju radne i pomoćne elektrode.

Teorijske osnove hronopotenciometrije su početkom ovog veka postavili Sand (14) i Karaoglanoff (15), a nazvali su je "voltametrijom pri konstantnoj struji". Prvi put je koriste za potvrdu Fikovog zakona difuzije i za određivanje koeficijenata difuzije. Gierst i Juliard (16) su 1953. godine prvi put primenili merenje potencijala radne elektrode pri elektrolizi pri konstantnoj struji. Naziv pod kojim je danas poznata ova tehnika uveli su Reilley i sar. 1955. godine (17). Radom Delahay-a i Mamatov-a (18) započinje i praktična primena ove tehnike.

Osnovni princip same hronopotenciometrije je katodna redukcija metalnih jona uz elektrolizu konstantnom strujom. Ispitivani rastvor se ne meša, tako da se joni ka površini elektrode kreću isključivo difuzijom. Migraciono kretanje jona umanjuje se pomoćnim elektrolitom visoke koncentracije, dok se konvektivni prenos mase umanjuje relativno kratkotrajnom elektrolizom (19).

Elektrodna reakcija $Ox + ne \rightarrow Red$ brža je od difuzije jona do radne elektrode, tako da koncentracija jona oko radne elektrode stalno opada i dolazi do sve veće razlike u koncentraciji elektroaktivne vrste u okolini radne elektrode i u rastvoru. Manjak metalnih jona u okolini radne elektrode izaziva pomeranje potencijala radne elektrode ka negativnijim vrednostima da bi i dalje tekla konstantna struja. Sve dok je koncentracija metalnih jona na površini radne elektrode različita od nule, promena potencijala ove elektrode se može definisati izrazom:

$$E = E_{\theta} + \frac{RT \ln 10}{zF} \log Ox$$

gde su:

E – potencijal elektrode u stanju ravnoteže
 E_{θ} – standardni redoks potencijal
 z – naelektrisanje jona i
 Ox – koncentracija oksidovanog oblika supstance (metalnog jona)

Kada se na površini radne elektrode redukuje i poslednja količina metalnih jona, odnosno u momentu maksimalne koncentracione polarizacije, dolazi do skoka potencijala radne elektrode. Vreme koje je potrebno da u uslovima elektrolize pri konstantnoj struji koncentracija elektroaktivne vrste na površini radne elektrode padne na nulu, se zove tranziciono vreme. U suštini je tranziciono vreme vreme do nagle promene potencijala (20). Kod hronopotenciometrijskih određivanja funkcija odziva ima koordinate "potencijal radne elektrode - vreme" i koristi se za kvalitativna i kvantitativna određivanja. Vrednost tranzicionog vremena (τ), tj. vremena prelaza, je kvantitativna, a potencijal koji odgovara standardnom potencijalu ($E_{\tau/4}$) kvalitativna karakteristika.

Potencijal elektrode u bilo kom vremenu elektrolize (t) pri konstantnoj struji, predstavljen je jednačinom Karaoglanoff-a:

$$E = E_{\tau/4} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2} - t^{1/2}}$$

Izraz važi za reverzibilne procese i kada je proizvod reakcije rastvorljiv. Potencijal $E_{\tau/4}$ odgovara polarografskom polutalasnem potencijalu. U razblaženim rastvorima vrednost potencijala $E_{\tau/4}$ je bliska standardnom potencijalu posmatane elektrohemijske reakcije i uspostavlja se u onom trenutku kada se nakon početka elektrolize potencijal naglo promeni. Ako je proces reverzibilan hronopotenciometrijska kriva nije deformisana kapacitetnim efektima i efektima promene stanja površine radne elektrode za vreme procesa. U hronopotenciometrijskim određivanjima tranziciona vremena moraju biti relativno kratka, s obzirom da su teorijske osnove bazirane na činjenici da nema konvektivnog prenosa mase. Prilikom određivanja mora se voditi računa da ne dodje do pomeranja rastvora, jer se time i tranziciono vreme produžava. Pomeranje rastvora može imati uticaja čak i na vrednost $E_{\tau/4}$, a uticaj je izraženiji što je tranziciono vreme duže.

U pojedinim hronopotenciometrijskim određivanjima moguće je povećati relativnu osetljivost dodatkom supstance čija će se reakcija odvijati

pre reakcije analita. Ovu analitičku pogodnost prvi put su primenili Morris i Lingane pri određivanju hidrosilamina u prisustvu hidrazina (21).

Definisanje hronopotenciometrijskog procesa je najsofženije u slučaju prisustva dva ili više depolarizatora. Berzins i Delahay (22) su izveli jednačinu tranzicionog vremena za slučaj dva depolarizatora:

$$(\tau_1 + \tau_2)^{1/2} - \tau_1^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n_2 F D_{ox2}^{1/2} C_{ox2}^0}{2i_0}$$

gde su τ_1 i τ_2 tranziciona vremena depolarizatora koji se lakše i teže redukuju na elektrodi.

Relley, Everet i Johns (23) su dokazali da u slučaju kada je u rastvoru prisutno N elektroaktivnih vrsta, važi:

$$(\tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_N)^{1/2} - (\tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_{N-1})^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n_N F D_{oxN}^{1/2} C_{oxN}^0}{2i_0}$$

Ako se posmatra proces na samoj površini elektrode na nultom rastojanju od elektrode ($x = 0$), zavisnost koncentracije supstance na površini elektrode od vremena je:

$$C_{ox}(0,t) = C_{ox}^0 - 2\lambda \left(\frac{D_{ox}^t}{\pi} \right)^{1/2}$$

gde su

$C_{ox}(0,t)$ – koncentracija određivane supstance na elektrodi u vremenu t

C_{ox}^0 – početna koncentracije određivane supstance

$$\lambda = \frac{i_0}{nFAD_{ox}}$$

n – broj elektrona koji reaguju po jedinici elektroaktivne vrste

A – površina elektrode
 i_0 – struja elektrolize i
 D_{ox}^t – koeficijent difuzije određivane supstance

Slično kao u polarografiji, gde se u cilju kvantitativnog određivanja meri difuziona struja, a u voltometriji struja pika, u hronopotencimetriji se meri tranziciono vreme, odnosno vreme elektrolize nakon kojeg koncentracija depolarizatora na površini elektrode padne na nulu. Matematički se to može opisati uslovom da je $C_{ox}(0,t) = 0$. Odnosno za:

$$C_{ox}^0 - 2\lambda \left(\frac{D_{ox}^t}{\pi} \right)^{1/2} = 0$$

Tranziciono vreme jednako je:

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F D_{ox}^{1/2} C_{ox}^0 A}{2i_0}$$

Ova jednačina se često povezuje sa imenom Sand-a pošto je on prvi put izveo (14). Kada su n , F , A i i_0 konstantne veličine, tranziciono vreme je jednako:

$$\tau^{1/2} = K \cdot C_{ox}^0$$

odnosno

$$\tau = K \cdot C_{ox}^0{}^2$$

gde su K i K' koeficijenti proporcionalnosti.

Na osnovu poslednjeg izraza vidi se da vrednost analitičkog signala raste sa kvadratom koncentracije. Nelinearnost ove veze u velikoj meri otežava praktičnu primenu hronopotencijometrije, naročito pri kvantitativnom određivanju. Medjutim, ako se hronopotencijometrija primeni uz prethodno koncentrovanje analita (hronopotencijometrijska striping analiza), zavisnost analitičkog signala od koncentracije se može linearizovati (17, 24). Kada je reč o hronopotencijometrijskim striping odredjivanjima postignuta je gotovo identična osetljivost kao kod voltometrije sa linearnom promenom potencijala i bolja selektivnost, s obzirom na manji uticaj kapacitetne struje. Osim toga, u odredjivanjima primenom hronopotencijometrijske striping analize, dobijeno vreme rastvaranja je direktno proporcionalno koncentraciji analita, za razliku od hronopotencijometrije u rastvoru.

Za povratnu elektrodnu reakciju i hronopotencijometrijsku striping analizu kod koje se faza koncentrovanja izvodi na tankoslojnoj živinoj elektrodi pri konstantnoj struji, zavisnost potencijala elektrode (E) od vremena (t) je:

$$E = E_{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}} \frac{\pi^{1/2} n F A D_{ox}^{1/2} C_{ox}^0}{2 I_L} - \frac{RT}{nF} \ln \left[(\tau + t)^{1/2} \frac{I_L}{I_L - I_S} - t^{1/2} \right]$$

Odnos tranzicionog vremena (τ) i vremena elektrolize (t) je:

$$\frac{\tau}{t} = \frac{1}{\left(1 - \frac{I_S}{I_L}\right)^2 - 1}$$

gde su

C_{red} – koncentracija redukovano oblika supstance

I_S – primenjena struja tokom stripinga

I_L – struja elektrolize

Reimuth (25) je pokazao da se za sferne elektrode izraz za vreme rastvaranja može dobiti prostom modifikacijom jednačine koja opisuje striping voltometriju:

$$\bar{i}_0 = nF \left(\bar{f} - \frac{C_{red}^0}{S} \right) \sqrt{SD} \cot \left(r_0 \sqrt{\frac{S}{D}} \right) - nFD \left(\bar{f} - \frac{C_{red}^0}{S} \right) r_0$$

gde su

S – transformaciona promenljiva

C_{red}^0 – početna koncentracija supstance na elektrodi

\bar{f} – transformisana funkcija $C_{red} = f(t)$ primenom Laplace-ovih transformacija

\bar{i}_0 – primenjena konstantna gustina struje i

r_0 – poluprečnik elektrode

Uz supstituciju $\bar{i}_0 = I/S$ iz jednačine se može izraziti tranziciono vreme.

Analitička primena HSA datira od 1962, godine kada je Neeb, određujući talijum na tankoslojnoj živinoj elektrodi, potvrdio linearnu zavisnost tranzicionog vremena od koncentracije analita, teorijski izvedenu od strane Perone-a. Sredinom 80-ih dolazi do ekspanzije praktične primene ove tehnike.

Nisbet i Bard (26) su se bavili striping analizom srebra, olova i bakra na platinskoj elektrodi, pri čemu su i korak deponovanja i analitički korak izvodili u hronopotenciometrijskim uslovima. Ako se smer struje promeni pre dostizanja elektrodepozicionog tranzicionog vremena τ_t' (tranziciono vreme klasične hronopotencimetrije u rastvoru, striping tranziciono vreme, τ_t je, teorijski gledano, jednako vremenu elektrolize. Ako se elektroliza prekine nakon vremena dužeg od elektrodepozicionog tranzicionog vremena, efikasnost elektrolize tokom vremena t koje je veće od τ_t' će biti manja od 100%, a striping tranziciono vreme će biti manje od vremena elektrolize. Vremenski interval od t_0 do t_1 predstavlja formiranje električnog dvojnog sloja u kome se potencijal elektrode menja od ravnotežnog (E_e) do potencijala E_i na kome se nastavlja elektrodna reakcija koja odgovara primenjenoj struji. U vremenu od t_1 do t_2 odvija se elektrodna reakcija, nakon koje se potencijal elektrode menja do vrednosti pri kojoj reaguje pomoćni elektrolit ili drugi analit (od t_2 do t_3). Za reverzibilne procese i platinsku radnu elektrodu važi:

$$\tau_t = \frac{t}{2} + \frac{2}{\pi} \left(\frac{t}{\tau_t} \right)^{1/2} + \frac{t}{\pi} \arcsin \frac{\tau_t - t}{t}$$

Pri čemu je $t' = t - \tau_t'$. Oksidacija platinske površine usporava procese elektoredukcije, odnosno elektrooksidacije metala (27, 28).

Perone i sar. (29, 30) su razradili teorijske osnove hronopotenciometrijske striping analize za reverzibilne sisteme i tankoslojnu živinu elektrodu (0,5 μm – 5 μm) i potvrdili je na tankoslojnoj živinoj elektrodi formiranoj na grafitu imregniranom voskom. Pretpostavljajući linearnu difuziju unutar filma žive, autori su rešili difuzioni problem uz inicijalne i granične uslove, analogne onima koje su usvojili de Vries i van Dalen (31, 32):

$$t = 0; \quad 0 < x < l; C_{red} = C_{red}^0$$

pri čemu je:

x – rastojanje od površine elektrode

l – debljina filma žive

C_{red}^0 – početna koncentracija supstance na elektrodi

C_{red} – koncentracija supstance na elektrodi nakon vremena t

$$t > 0; \quad |I/(nFA)| = \lambda = \text{const.}$$

$$t > 0; \quad x = l; D_{red}(dC_{red}/dx) = -\lambda$$

$$t > 0; \quad x = 0; D_{red}(dC_{red}/dx) = 0$$

Potencijal elektrode se u vremenu t menja po funkciji:

$$E = E_\theta + \frac{0,059}{n} \log \left[2l / (\pi D_{ox})^{1/2} \right] + \frac{0,059}{n} \log \left[\frac{t^{1/2}}{\tau_t - t} \right]$$

Iz ove jednačine za određeno vreme elektrolize, konstantnu brzinu mešanja i uslov da je $C_{red}^0 \sim 1/l$, sledi:

$$I \cdot \tau_t \sim C_{red}^0$$

$$\tau_t \sim C_{red}^0/l$$

Tranziciono vreme je proporcionalno koncentraciji analita u rastvoru i konstantno je za konstantne uslove elektrolize, odnosno obrnuto je proporcionalno debljini sloja žive. Linearna zavisnost τ_t od koncentracije je potvrđena i na primeru određivanja talijuma na tankoslojnoj živinoj elektrodi (33), kao i na rotirajućoj platinskoj disk elektrodi sa filmom žive (34). Kemula i sar. (35, 36) su izvodili hronopotenciometrijska striping određivanja na stacionarnoj elektrodi živine kapi u uslovima konstantne struje i konstantne otpornosti. Autori su dokazali da je i pod ovakvim uslovima τ_t proporcionalno koncentraciji ispitivane supstance. Baranski (37) je teorijski razmatrao hronopotenciometrijska određivanja na sfernim elektrodama i za reverzibilne sisteme i male gustine struje došao do sledeće jednačine:

$$\frac{t}{\tau_t} = K_0 e^{-K_0} \int_{K(t)}^{K_0} \frac{e^{K(t)}}{K(t)} dK + \left[\frac{r_0^2}{15D_{red}\tau_t} + \frac{C_d AR_{el}}{\tau_t} \right] \ln \frac{K_0}{K(t)}$$

gde su

$$K(t) = \frac{nF}{RT} E(t), \quad K_0 = \frac{nFE_i}{RT} \quad \text{i} \quad E_i = E(t=0)$$

$$\tau_t = \frac{nFAC_{red}^0 r_0 R_{el}}{3E_i} - \frac{r_0^2}{15D_{red}}$$

pri čemu su R_{el} električna otpornost, a C_d diferencijalni kapacitet električnog dvosloja.

Relacija za tranziciono vreme ponovo ukazuje na direktnu zavisnost τ_t od koncentracije i analogna je ranije izvedenim zavisnostima od strane Galus-a i sar. (38). Brainina i Vdovina (39) su izvele jednačine za hronopotenciometrijske krive rastvaranja metalnih filmova sa čvrstih elektroda bez mešanja. Za reverzibilne elektrodne reakcije i tanke filmove one su dobile da se potencijal elektrode u vremenu t menja po funkciji:

$$E = E_{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\gamma} \left(C^0 + \frac{2I}{nFA} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \right) - \frac{RT}{nF} \ln(Q_0 - It)$$

gde je

γ - konstanta proporcionalnosti

Q_0 – početno naelektrisanje depozita na elektrodi koje je jednako $nFADC_{ox}^0 \tau / \delta$ (τ - vreme elektrolize, δ - debljina difuzionog sloja)

$$I_t = -nFAD \left(\frac{\partial C_{ox}}{dx} \right)_{x=0}$$

C^0 – sadržaj metalnog filma po jedinici površine elektrode

Tranziciono vreme je jednako:

$$\tau_t = Q_0 / I$$

Za deblje filmove jednačina za potencijal elektrode je:

$$E = E_{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln \left(C^0 + \frac{2I}{nFA} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \right)$$

$$\tau_t = Q_0 / I$$

Za ireverzibilne elektrodne reakcije i "tanak" sloj:

$$E = E_{\theta} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{I}{nFAk'\gamma} - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln(Q_0 - I \cdot t)$$

$$\tau_t = Q_0 / I$$

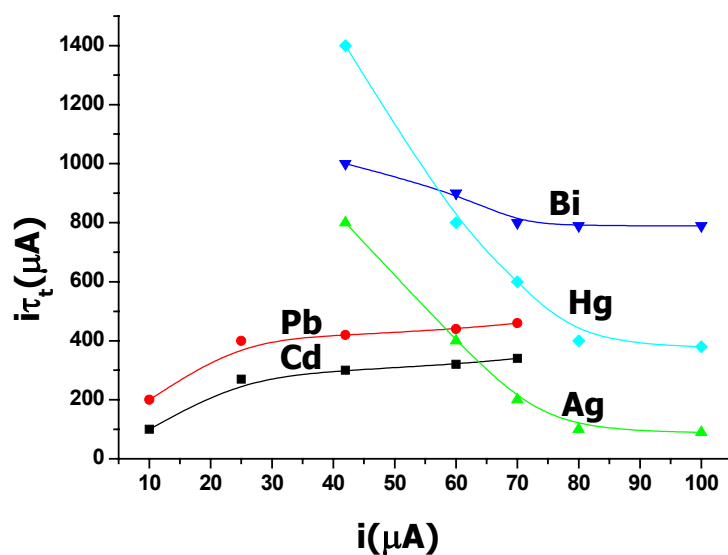
Odnosno za "deblji" sloj:

$$E = E_{\theta} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{I}{nFAk'\gamma}$$

$$\tau_t = Q_0/I$$

pri čemu je k' konstanta brzine prenosa naelektrisanja pri standardnom potencijalu. U svim slučajevima tranziciono vreme je proporcionalno koncentraciji ispitivane supstance, što je bilo potvrđeno i hronopotenciometrijskom stripping analizom srebra (reverzibilni sistem) i kobalta (ireverzibilni sistem) na grafitnoj elektrodi.

U skladu sa osnovnim konceptom hronopotenciometrijske stripping analize da je $Q_0 = I \cdot \tau_t$, odnosno da je τ_t obrnuto proporcionalno struji rastvaranja, očekivalo bi se da je količina naelektrisanja neophodna za rastvaranje depozita metala konstantna. Međutim, u praksi je veza između τ_t i I znatno složenija kako na stacionarnim, tako i na rotirajućim elektrodama. Kod elektronegativnih metala proizvod $I \cdot \tau_t$ raste sa povećanjem struje, dok kod elektropozitivnih metala raste sa smanjenjem struje za konstantnu količinu deponovanog metala (40) (Slika 1).



Slika 1. Zavisnost proizvoda $I \cdot \tau_t$ od struje rastvaranja.

Kada se hronopotenciometrijska striping analiza primenjuje uz rotiranje disk elektrode postiže se veća selektivnost u odnosu na stacionarne uslove (40). Tranziciono vreme koje se dobija za rotirajuće elektrode uz konvektivni prenos mase i u analitičkom koraku je obično kraće nego za stacionarne, odnosno postiže se manja osetljivost. Ovo je naročito izraženo u slučaju primene manjih struja rastvaranja, a zavisi i od vrste metala. Razlika je zanemarljiva za srebro i zlato koji zahtevaju primenu većih struja rastvaranja, ali je izražena pri odredjivanju olova, kadmijuma, kalaja, indijuma i bizmuta, kod kojih pomenuta razlika iznosi čak 2-5 puta. Razlike u tranzicionim vremenima se pripisuju različitim brzinama transporta metala na stacionarnim i na rotirajućim elektrodama. Zavisnost tranzicionog vremena od ugaone brzine (ω) rotiranja elektrode empirijski se može izraziti:

$$\tau = k/\log\omega$$

pri čemu je k konstanta koja zavisi od vrste metala i medijuma.

Osetljivost odredjivanja metala se može povećati čak pet puta ako se rastvaranje elementa deponovanog na rotirajućoj elektrodi izvede u stacionarnim uslovima. Osetljivost hronopotenciometrijskih striping odredjivanja se može povećati i smanjenjem struje rastvaranja. Smanjenje struje rastvaranja je ograničeno pošto dolazi do razvlačenja hronopotenciograma. Na razvučenom dijagramu hronopotenciometrijski talas se ne uočava.

Tokom faze mirovanja dolazi do delimičnog rastvaranja depozita, što dovodi do smanjenja tranzicionog vremena. Značajniji gubici depozita tokom faze mirovanja su primećeni kod Cd, Pb, Sn, In, Co, Ni i Bi. Ovaj efekat je manje izražen kod stacionarnih elektroda nego kod rotirajućih. Sastav pomoćnog elektrolita takodje igra značajnu ulogu. Kada se odredjivani elementi na radnoj elektrodi deponuju u vidu filma metala do izražaja dolazi jedna od osnovnih prednosti hronopotenciometrijske striping analize u odnosu na voltometrijske stripining tehnike. Naime, u prisustvu više elektroaktivnih vrsta, tranziciono vreme svakog narednog elementa se ne povećava na račun tranzicionog vremena prethodnog elementa, s obzirom da se celokupna količina nekog elementa u potpunosti rastvori pre nego što započne elektrodna reakcija narednog elementa.

HSA se danas uglavnom primenjuje za odredjivanje elemenata koji se ne mogu odrediti primenom PSA, ili bar ne uz zadovoljavajuće rezultate (Hg, Ag, Se, S, halogenidi, Ni, Co, As, Th, Sc). S obzirom na to da se u HSA uglavnom koriste čvrste radne elektrode (staklasti ugljenik, zlato, platina, srebro) njena reproduktivnost najviše zavisi od reproduktivnosti pripreme aktivnih površina elektroda. Hronopotenciometrijska striping analiza žive na staklastom ugljeniku se spominje u literaturi pri samim zaćecima razvoja i ekspanzije ove elektroanalitičke tehnike. I tada, sredinom 80-ih godina, ona je dosta retko primenjivana, pri čemu nije postignuta zadovoljavajuća

osetljivost (1, 2) za njenu primenu pri određivanju žive u realnim uzorcima. HSA je manje selektivna od PSA, ali zato znatno selektivnija od voltametrijskih striping tehnika. U pogledu osetljivosti, savremene HSA i PSA su se približile voltametrijskim striping tehnikama. Naime, zahvaljujući razvoju tačnih visokofrekventnih oscilatora i primeni digitalnih tehnika, danas je moguće ostvariti izuzetno osetljiva i tačna merenja vremena rastvaranja, a ono je u HSA i PSA kvantitativna karakteristika. HSA i PSA se najčešće izvode u standardnim elektrohemijским ćelijama, koje obuhvataju procesnu posudu u obliku čaše i mehaničku ili magnetnu mešalicu. Medjutim, danas se sve više koriste protočni sistemi u vidu tankoslojne ili tubularne ćelije, koji zbog boljeg prenosa mase omogućuju veću efikasnost koncentrovanja analita, kao i kontinualni monitoring vodotokova.

1.3. Elektrohemijske ćelije u ESA

Osnovni delovi elektrohemijske ćelije za striping analizu su tri elektrode, reakcioni prostor i mešalica. Troelektrodni sistem čine radna, referenta i pomoćna elektroda. Potencijal radne elektrode se menja ili meri u odnosu na referentnu, dok struja protiče između radne i pomoćne elektrode. Zahvaljujući tome što struja ne protiče kroz referentnu elektrodu, ona i pri brzim promenama potencijala, dužim vremenima elektrolize i velikim strujama zadržava svoj ravnotežni potencijal. Kao radne elektrode najčešće se koriste živine elektrode u vidu kapi ili filma, elektrode od plemenitih metala (Pt, Au) i različite modifikacije ugljenika. Kao referentne elektrode najčešće se koriste kalomelove ili srebro/srebro-hloridne, a kao pomoćne platinske ili elektrode od staklastog ugljenika.

Reakcioni prostor podrazumeva procesnu posudu od polietilena, stakla, kvarca ili teflona, zapremine od 10 cm³ do 100 cm³. Elektrohemijska striping analiza se može izvoditi i u protočnim sistemima, gde je reakcioni prostor u vidu tankoslojne ćelije ili tubularnog sistema (5).

Intenzitet mešanja utiče na osetljivost ESA, a reproduktivnost mešanja na reproduktivnost kvalitativnih i kvantitativnih pokazatelja. U klasičnim procesnim posudama mešanje se uglavnom izvodi štapnim mehaničkim mešalicama ili manje reproduktivnim magnetnim mešalicama. Vrsta i efikasnost prenosa mase u protočnim sistemima zavise od geometrije elektrohemijških ćelija (elektroda) i protoka.

Priprema uzoraka, odnosno rastvora za ESA podrazumeva i dodavanje nekog indiferentnog pomoćnog elektrolita, najčešće u vidu neke soli (hloridi, nitrati), mineralnih kiselina, baza ili pufernih sistema (acetati, citrati i dr.). Uloga pomoćnog elektrolita je višestruka. Pre svega, on obezbeđuje provodljivost, minimizira migracionu struju i podešava vrednost pH. Ako je pH kritični faktor neke analize kao pomoćni elektrolit se mora koristiti neki

pufer (41). Pomoćni elektrolit svojim sastavom značajno može da utiče na osetljivost i selektivnost određivanja. U analizama u kojima je potrebno ostvariti visoku selektivnost ili kada se žele eliminisati različite smetnje primenjuje se tehnika izmene elektrolita neposredno pre analitičkog koraka (*medium exchange* tehnika).

1.4. Radne elektrode u ESA

1.4.1. Živine radne elektrode

Živine radne elektrode imaju pogodne elektrohemije osobine i zato se gotovo isključivo koriste za određivanje elemenata manje plemenitih od žive. Nadnapon izdvajanja vodonika na živi je visok, tako da živine elektrode pružaju široke mogućnosti izbora negativnih potencijala elektrolize. Granični anodni potencijal ovih elektroda je ograničen anodnim rastvaranjem žive i iznosi 0,4 V (ZKE).

Stacionarne elektrode živine kapi se sastoje od kapilare ($d = 0,14 - 5$ mm), rezervoara žive i klipa koji se pomera mikrometarskim zavrtnjem i preko koga se ostvaruje električni kontakt. Mikrometar omogućava tačno i reproduktivno istiskivanje željene zapremine žive. Staklena kapilara može biti prava (viseća modifikacija) ili oblika slova "J" (sedeća modifikacija). Sedeća modifikacija ima prednosti u pogledu mehaničke stabilnosti kapi pri većim brzinama mešanja rastvora. Osnovni nedostaci ovog tipa elektroda su njihova mehanička nestabilnost, prisustvo fenomena pozadinske difuzije i relativno mali odnos površine i zapremine. Zbog mehaničke nestabilnosti kapi žive, ove elektrode se ne mogu izradjivati kao rotirajuće, što predstavlja još jedan njihov nedostatak, s obzirom da rotirajuće elektrode omogućavaju veću efikasnost elektrolize. Pored toga, promena temperature okoline izaziva ekspanziju ili kontrakciju žive u rezervoaru, što se odražava na reproduktivnost istisnute zapremine žive. U cilju smanjenja ovog uticaja zapremina elektrode treba da je što manja.

Tankoslojne živine elektrode se formiraju elektrolitičkim nanošenjem sloja žive debljine od 10 do 1000 nm na neki inertni nosač. Kao nosač filma žive danas se najčešće koriste različite modifikacije ugljenika, naročito staklasti ugljenik. Ugljenik, kao nosač filma žive, ima veoma dobre karakteristike, pogotovo u pogledu inertnosti prema živi. Tankoslojne živine elektrode, zahvaljujući svojoj maloj zapremini, odnosno velikom odnosu površine i zapremine, omogućavaju određivanja koja su za 2-3 reda veličine osetljivija od onih izvedenih pomoću elektroda živine kapi (42). Mala zapremina ovih elektroda omogućuje brzu homogenizaciju amalgama i brzu difuziju analita do površine elektrode. Još jedna prednost ovih elektroda je mogućnost izrade u vidu rotirajuće modifikacije nanošenjem filma žive na

neku od rotirajućih čvrstih elektroda, uglavnom od staklastog ugljenika. Osnovni nedostatak tankoslojnih živinih elektroda je neujednačenost i nestabilnost aktivne površine. Reproductivnost i stabilnost elektroda u vidu filma u velikoj meri zavisi od inertnog nosača, njegove odgovarajuće pripreme i elektrohemijskih uslova nanošenja filma. Tankoslojne živine elektrode su izuzetno osetljive na izdvajanje gasovitog vodonika, tako da njihova primena zahteva veliku pažnju pri izboru potencijala elektrolize i pH. Zbog brzog formiranja kalomela mora se izbegavati duži kontakt elektrode sa rastvorima koji sadrže živine i hloridne jone, ako im nije saopšten određen negativan potencijal. Formiranje kalomela koji blokira površinu elektrode je izrazitije u kiselj sredini ($\text{pH} < 2$) jer je rastvaranje žive ubrzano. S obzirom na malu zapreminu i visok stepen koncentrovanja, ove elektrode su veoma osetljive na formiranje intermetalnih jedinjenja.

1.4.2. Čvrste radne elektrode

Čvrste radne elektrode u ESA primenjuju se za određivanje elemenata sa relativno pozitivnim redoks potencijalima (Hg, Ag, Au...) i elemenata koji su teško rastvorni u živi (As), ali se primenjuju i kao nosači tankoslojnih elektroda. Ove elektrode se izradjuju od plemenitih metala (Pt, Au) i različitih modifikacija ugljenika. Radne elektrode izradjene od modifikacija ugljenika (prirodnih i sintetskih) sve više zamenjuju elektrode od plemenitih metala u funkciji nosača tankoslojnih elektroda i samostalnih elektrodnih materijala. Problemi vezani za elektrode od plemenitih metala, kao što su adsorpcija organskih materija, formiranje različitih oksida, adsorpcija vodonika i ograničena katodna oblast potencijala, u mnogo manjoj meri su izražene na elektrodama od ugljenika. Modifikacije ugljenika koje se primenjuju za izradu radnih elektroda u elektrohemijskoj striping analizi obuhvataju pirolitički grafit, grafit impregniran parafinskim voskom, polietilenom ili smolama, paste ugljenika, staklasti ugljenik, staklasti ugljenik sa "penastom" trodimenzionalnom strukturom pora i vlaknasti ugljenik.

1.5. Smetnje u ESA

1.5.1. Formiranje intermetalnih jedinjenja

Intermetalna jedinjenja nastaju izmedju metala koncentrovanih u živinim elektrodama ili izmedju elektrodnog materijala i deponovanog metala. Najveći broj intermetalnih jedinjenja gradi bakar i to sa cinkom, kadmijumom, galijumom, indijumom, talijumom, manganom, kalajem,

antionom, srebrom i niklom (7). Stabilnost intermetalnih jedinjenja je time veća što su razlike osobina između elemenata koji ga grade veće. Da bi se eliminisale ili kompenzovale ove smetnje važno je poznavati stehiometriju gradjenja intermetalnih jedinjenja. Kada uzorak sadrži malu količinu elementa koji sa određenim metalom može da nagradi intermetalno jedinjenje, smetnje se mogu kompenzovati primenom metode dodatka standarda. Najefikasniji način eliminisanja smetnji usled formiranja intermetalnih jedinjenja jeste primena selektivnog potencijala elektrolize. Ovaj postupak omogućava određivanje samo plemenitijeg elementa. Najčešće se ipak primenjuje postupak dodavanja "trećeg" elementa (oslobadjajućeg agensa). Oslobadjajući agens gradi stabilnije jedinjenje sa "smetajućim" elementom. Nepoželjno dejstvo nekog elementa se u nekim slučajevima može ukloniti i izborom odgovarajućeg pomoćnog elektrolita, koji će kompleksirati taj element i omogućiti nesmetano određivanje drugog.

1.5.2. Preklapanje analitičkih signala

Smetnje u vidu preklapanja analitičkih signala naročito su izražene kod voltametrijskih striping tehnika, a podrazumevaju preklapanje analitičkih signala elemenata sa bliskim potencijalima rastvaranja. Smetnje izazvane preklapanjem analitičkih signala se mogu eliminisati ili umanjiti primenom hemijskih, instrumentalnih ili matematičkih metoda. Dodatkom pomoćnog elektrolite sa odgovarajućim kompleksirajućim agensom ovaj tip smetnji se dosta efikasno može eliminisati. Povećanje selektivnosti se zasniva na pomaku potencijala rastvaranja određenog elementa. Selektivnost se može povećati i "maskiranjem" analitičkog signala smetajućeg elementa formiranjem intermetalnog jedinjenja ili organometalnog kompleksa.

Matematička rešenja ovog problema se redje koriste. Najjednostavniji način podrazumeva merenje visine strujnog pika u odnosu na baznu liniju pika prethodnog elementa. Ovakav način može biti uzrok novih grešaka ako su pikovi asimetrični.

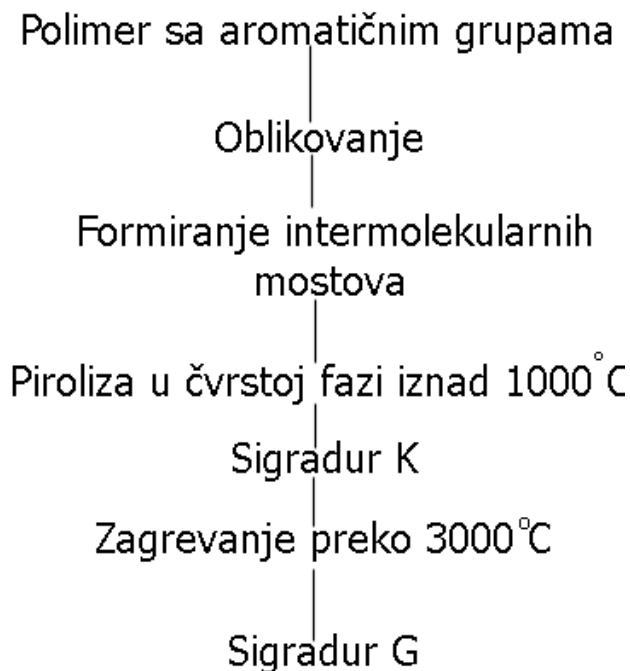
Hronopotenciometrijske, a naročito potenciometrijske striping tehnike omogućuju veoma selektivna određivanja čak i kada su u ispitivanom uzorku prisutni elementi sa bliskim potencijalima rastvaranja u dosta različitim količinama. U PSA ovaj tip smetnji može značajnije doći do izražaja samo u slučaju određivanja elemenata sa skoro identičnim potencijalima rastvaranja (Sn i Pb, Cd i Tl, Bi i Sb).

1.5.3. Smetnje izazvane prisustvom organskih materija

Striping analiza uzoraka bez njihove prethodne pripreme može biti značajno ometena prisustvom organskih materija, pogotovo ako su one površinski aktivne. Smetnje nastaju kao posledica adsorpcije ovih materija na površini radne elektrode, čime se smanjuje osetljivost određivanja i povećava vrednost potencijala rastvaranja analita. Ovaj tip smetnji može da se otkloniti jedino odgovarajućim postupkom razaranja organskog materijala. Primenom PSA, gde su hidrodinamički uslovi u prvom i trećem koraku isti, ove smetnje se delimično mogu kompenzovati (5).

2. Osobine i primena staklastog ugljenika

Staklasti ugljenik je modifikacija ugljenika visoko neuredjene strukture, slično staklu. U prirodi se ugljenik javlja u dve modifikacije, kao grafit i kao dijamant. Pod normalnim uslovima termodinamički stabilan oblik je grafit. On može da nastane zagrevanjem metastabilnog dijamanta na temperaturu iznad 1600°C ili pirolizom organskog materijala. Step en čvrstoće produkata nastalih pirolizom zavisi od faze u kojoj se proces odvija. Tako je primećeno da kada se piroliza plastičnih materijala odvija u čvrstoj fazi nastaju specifični proizvodi ugljenika. Reč je o nastanku staklastog ugljenika. Staklasti ugljenik ("glassy" ili "vitreous" carbon) se dobija specifičnim postupkom karbonizacije različitih organskih polimera kao što su fenolne smole, celuloza, PVC i dr. Dobijanje staklastog ugljenika firme Sigri, koji nosi komercijalni naziv Sigradur[®] je šematski prikazano na slici 2 (43).

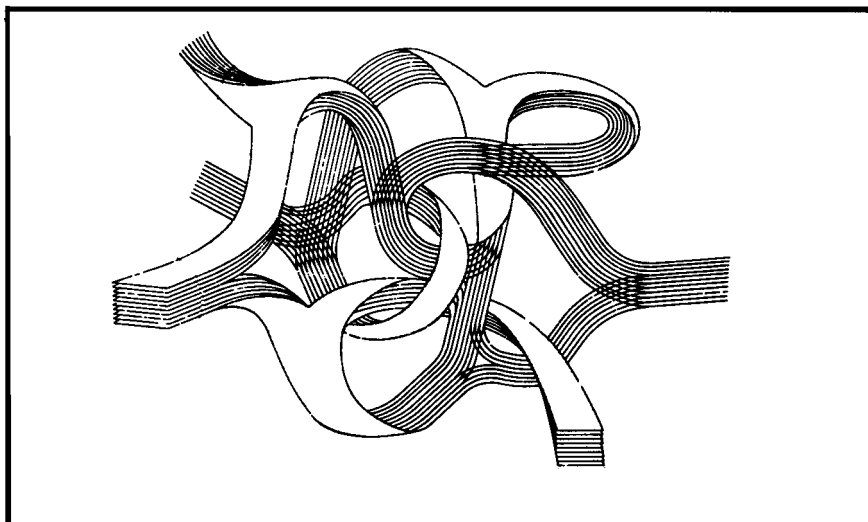


Slika 2. Dobijanje staklastog ugljenika.

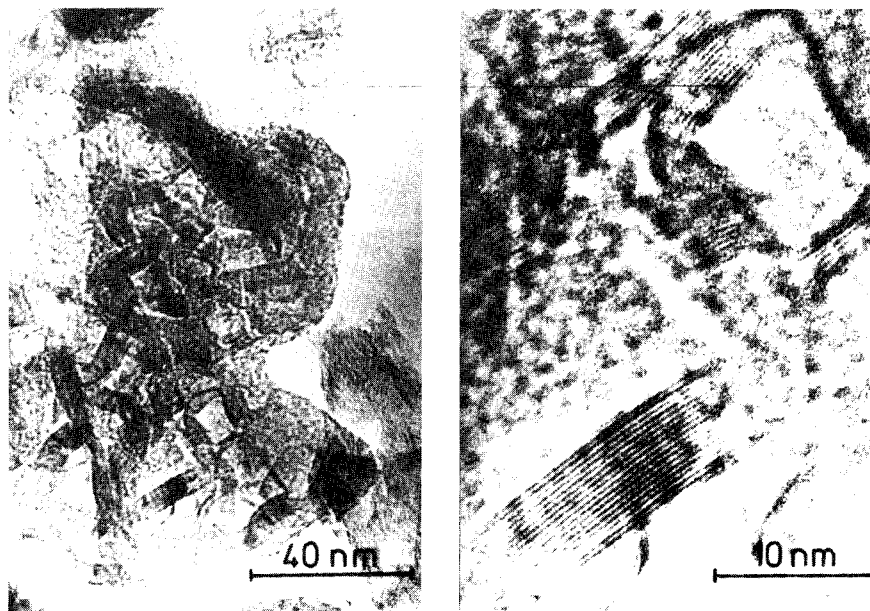
Kvalitet staklastog ugljenika umnogome zavisi od tehnološkog procesa i od polaznih sirovina. Polazni polimer mora da ima trodimenzionalnu strukturu, a proces pirolize mora da se odvija u čvrstoj fazi. Bitno je polazni polimer odabrati tako da je sadržaj heteroatoma u njemu što je moguće manji. Odgovarajući polazni polimeri su polifenileni, poliamidi, epoksi, fenolne i furanske smole, koje moraju biti proizvedene na takav način da imaju što je moguće manji suvi ostatak. Sirovi material se oblikuje u zavisnosti od željenog oblika finalnog proizvoda. Dalje sledi postupak pirolize zagrevanjem polazne smole. Brzina zagrevanja zavisi od vrste polaznog polimera. Do najznačajnijeg skupljanja materijala i gubitka mase dolazi između 200 °C i 600 °C. Tokom pirolize linearno skupljanje materijala iznosi oko 25%. Ako se proizvodi Sigradur® G u toku daljeg zagrevanja dolazi do širenja materijala za 5%. Brzina zagrevanja tokom pirolize zavisi od brzine

difuzije gasovitih proizvoda iz unutrašnjosti ka površini mase polimera. Za debljinu proizvoda oko 10 μm proces difuzije traje nekoliko minuta, dok za proizvode čija se debljina kreće nekoliko milimetara process difuzije može trajati i nekoliko nedelja. Iz tog razloga je debljina većine proizvoda od staklastog ugljenika do 4 mm.

Piroliza umreženog polimera dovodi do nastanka sp^2 hibridizovanih atoma ugljenika i formiranja planarnih heksagonalnih slojeva. Takav način hibridizacije ugljenikovih atoma je karakterističan za grafit. Za razliku od grafita kod kojeg su ovi slojevi heksagonalnog ugljenika paralelni, kod staklastog ugljenika je reč o neuredjenoj, izuvijanoj i nepravilnoj strukturi (Slika 3). Delovi u kojima su slojevi paralelni javljaju se samo mestimično, a cela struktura podseća na oblik molekula polaznog polimera.



Slika 3. Struktura staklastog ugljenika (43).



Slika 4. Struktura staklastog ugljenika snimljena elektronskim mikroskopom (43).

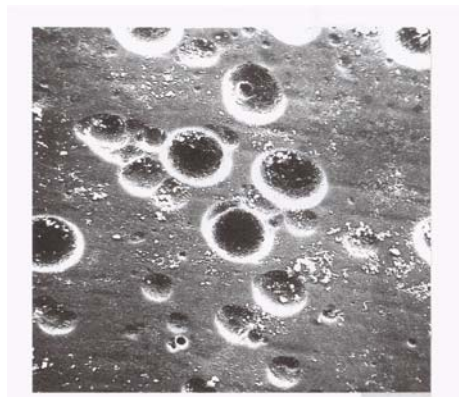
Posledice ovakve neuredjene strukture su mala gustina ($1,5 \text{ g/cm}^3$) i relativno slaba električna i toplotna provodljivost. Globalno posmatrano staklasti ugljenik je slabo porozan, mada je sasvim izvesno da izmedju slojeva "grafita" postoje mnogobrojne šupljine. Slično kao kod stakla ove šupljine su reda veličine nekoliko nanomatara. Upravo su te šupljine i razlog zašto staklasti ugljenik apsorbuje manje molekule, iako je njegova propustljivost za helijum svega $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. Po tome je staklasti ugljenik sličan keramičkim materijalima. Staklasti ugljenik je izuzetno otporan prema kiselinama, bazama i rastopima. Jedino kiseonik na temperaturi iznad $550 \text{ }^\circ\text{C}$ može da oksiduje staklasti ugljenik. Osobine staklastog ugljenika odredjuju i njegovu primenu. Izuzetno je otporan prema koroziji, slabo prupustan za gasove i tečnosti i termički stabilan u vazduhu do temperatura od $550 \text{ }^\circ\text{C}$. U vakumu ili inertnom gasu on je stabilan čak do $3000 \text{ }^\circ\text{C}$. Reč je o veoma čvrstom materijalu (5. mesto na Mohsovoj skali), električno provodnom i otpornom na temperaturne šokove. Staklasti ugljenik danas nalazi svoju primenu u proizvodnji stakla i keramike, tehnologiji medicinske opreme, metalurgiji, hemijskoj tehnologiji i u tehnologiji rasta kristala. Posude od staklastog ugljenika za razaranje organskog materijala su široko rasprostranjene. Iako tokom razaranja dolazi do gubitka mase posude od

staklastog ugljenika (~0,02%), s obzirom da pri tom nastaju isparljivi oksidi ugljenika, ne dolazi do kontaminacije uzorka. U toku delovanja 65%-ne azotne kiseline tokom 500 sati dolazi do gubitka u masi od 1,5%, što odgovara brzini korozije od $5,3 \times 10^{-6}$ g/cm²h. Kada se određuju tragovi elemenata mora se voditi računa da posude koje se koriste za pripremu uzoraka poseduju visoku mehaničku, toplotnu i hemijsku otpornost. Mora se obratiti pažnja i na mogućnost adsorpcije analita na površini posude, kao i na otpuštanje nečistoća u rastvor uzorka.

Osnovna razlika između Sigradur[®]-a K i Sigradur[®]-a G se ogleda u njihovoj reaktivnosti sa oksidacionim sredstvima kao što su azotna i perhlorna kiselina i kiseonik. Brzina oksidacije Sigradur[®]-a K u 65% azotnoj kiselini je 24 puta veća u odnosu na Sigradur[®]-a G. Mehanizam korozije je takodje znatno drugačiji, što je potvrđeno i elektronskim mikroskopom (Slike 5 i 6).



Slika 5. Korozija Sigradur[®]-a K. 144 sati u 65%-oj azotnoj kiselini na 120°C.



Slika 6. Korozija Sigradur[®]-a G. 576 sati u 65%-oj azotnoj kiselini na 120°C.

U Tabeli 1 su prikazane uporedne karakteristike staklastog ugljenika Sigradur[®]-a K i Sigradur[®]-a G.

Tabela 1. Poredjenje staklastog ugljenika Sigradur[®] K i Sigradur[®] G.

Osobina	Jedinice	Sigradur[®] K	Sigradur[®] G
Gustina	g/cm ³	1,54	1,42
Suvi ostatak	mg/kg	<100	<100
Temperatura primene	°C	1000	3000
Poroznost	%	0	0
Permeabilnost	cm ² /s	10 ⁻¹¹	10 ⁻⁹
Tvrdoća po Vickersu	HV	340	230
Sila savijanja	N/mm ²	210	260
Sila kompresije	N/mm ²	580	480
Young-ov modul	kN/mm ²	35	35
Koeficijent toplotne ekspanzije (20 – 200 °C)	1/K	3,5×10 ⁻⁶	2,6×10 ⁻⁶
Toplotna provodljivost (30 °C)	W/(K·m)	4,6	6,3

2.1. Staklasti ugljenik kao elektrodni materijal

Čvrste elektrode se u elektroanalitici primenjuju kada se određivanje izvodi u oblasti anodnih potencijala, pri kojima bi u slučaju primene živinih radnih elektroda došlo do rastvaranja žive. Koriste se za određivanje metala koji ne obrazuju amalgame, odnosno koji su teško rastvorni u živi (As), za određivanje same žive i kao nosači tankoslojnih elektroda (Hg, Au, Ag). Za izradu čvrstih radnih elektroda primenjuju se zlato, platina i različite modifikacije ugljenika. Zajedničko za sve čvrste elektrode je činjenica da je njihova aktivna površina znatno veća u odnosu na makroskopsku. Za platinsku elektrodu taj odnos površina se kreće oko tri, dok je za porozni grafit odnos znatno veći (41). Na tako neujednačenoj površini adsorpcija je jako izražena, a adsorbovane molekule je teško ukloniti. Adsorbovani sloj vodonika se formira pri dovoljno negativnim potencijalima, dok se sloj kiseonika javlja pri pozitivnim potencijalima. Kiseonik se adsorbuje jače u odnosu na vodonik i druge supstance i u značajnoj meri inhibira elektrodne procese. Gotovo svi materijali od kojih se izraduju čvrste elektrode, čak i oni najplemenitiji, oksiduju se na anodnim potencijalima i na površini formiraju

sloj oksida. Potencijali na kojima se formiraju oksidi elektrodnog materijala zavise od vrednosti pH, kao i reakcija izdvajanja vodonika i kiseonika. Izvesno je da elektrode od ugljenika u znatno manjoj meri podležu procesima oksidacije. Modifikacije ugljenika koje se koriste za izradu radnih elektroda obuhvataju pirolitički grafit, grafit impregniran parafinskim voskom, polietilenom ili smolama, zatim paste ugljenika, staklasti ugljenik, staklasti ugljenik sa "penastom strukturom" ("reticulated") i vlaknasti ugljenik ("carbonfiber") (44). U okviru elektroda od ugljenika staklasti ugljenik danas ima najširu primenu. Radne elektrode od staklastog ugljenika proizvode se u različitim oblicima i u različitim dimenzijama. Koriste se za određivanje velikog broja elemenata koji se teško određuju primenom drugih čvrstih elektroda. Danas se u velikoj meri staklasti ugljenik i modifikuje i na taj način čini specifičnim senzorom za određivanje različitih jedinjenja, kao na primer proteina, molekula DNK, antibiotika itd (42). Bilo da se koristi u svom nativnom obliku ili modifikovan, jedan od osnovnih problema u radu sa takvim elektrodama je činjenica da je zbog složenosti tehnologije njegove proizvodnje veoma teško dobiti uniformnu strukturu i sastav u celoj njegovoj zapremini. Iz tog razloga obnavljanje i dobijanje reproduktivne površine staklastog ugljenika je njegov najveći nedostatak. Svaki mehanički tretman elektrode otkriva novi sloj ugljenika drugačijih mehaničkih i elektrohemijskih osobina. Zahvaljujući velikoj hemijskoj inertnosti elektrode od staklastog ugljenika mogu da se koriste u širokom rasponu potencijala i u hemijski različitim sredinama. Elektrode od staklastog ugljenika su korišćene u izuzetno širokom rasponu temperatura ÷ od -30°C (tečni amonijak) do 1010°C (kriolitni rastop aluminijumtriosida) (45). Iako su elektrode od staklastog ugljenika po mnogim svojim osobinama pogodne za primenu u elektrohemiji jer su prilično inertne, a njihova površina se približava idealnoj, mnogi autori smatraju da su na površini staklastog ugljenika prisutne funkcionalne grupe koje ometaju elektrohemijske procese (45).

Reproduktivni i tačni rezultati u elektrohemijskim ispitivanjima u kojima se primenjuju elektrode od staklastog ugljenika mogu se postići samo ako su kvalitet njegove površine i održavanje zadovoljavajući. Fizički tretman površine podrazumeva poliranje njegove površine brusnom folijom opadajuće granulacije. Proces poliranja dalje može da se izvodi vodenim suspenzijama aluminijum-oksida ili hrom(III)-oksida, kao i dijamantskom pastom. Veličina čvrstih čestica suspenzija treba u toku poliranja da opada od $\sim 5 \mu\text{m}$ do $\sim 0,25 \mu\text{m}$. Veoma je bitno da se između pojedinih koraka poliranja površina staklastog ugljenika ispira vodom ili nekim drugim rastvaračem. Da bi se uklonile nečistoće iz pora staklastog ugljenika u toku ispiranja se mogu primeniti i ultrazvučne vibracije. Uobičajeno se primenjuju rastvarači kao što su heksan, aceton, etanol i voda u trajanju od nekoliko minuta (46). Desorpcija pod vakuumom na sobnoj ili povišenoj temperaturi (500°C) takodje u velikoj meri može da poboljša reproduktivnost i

reverzibilnost elektrohemijskih procesa na površini staklastog ugljenika. U zavisnosti od namene elektrode, nakon fizičkog tretmana mogu se primeniti i različiti hemijski postupci povećanja njegove aktivnosti. Da bi se sa površine uklonile funkcionalne grupe koje sadrže kiseonik potrebno je primeniti tretman sa kiselinama koje nemaju oksidaciona svojstva (HCl, npr.) u sredini koja ne sadrži oksidaciona sredstva ili primeniti katodnu polarizaciju elektrode. Za uklanjanje adsorbovanih molekula potrebno je površinu staklastog ugljenika prebrisati etanolom ili hloroformom, a zatim filter hartijom nakvašenom vodom (46). Povećanje brzine transfera elektrona na površini staklastog ugljenika i povećanje reproduktivnosti odredjivanja se može poboljšati i elektrohemijskim aktiviranjem. Elektrohemijsko aktiviranje podrazumeva polarizaciju elektrode u toku više ciklusa. Granični potencijali ciklusa moraju biti različiti od nultog (ZKE) da bi došlo do aktivacije. Uobičajeno je da se primenjuju ciklusi od umereno negativnog potencijala (-0,5 V, ZKE) do anodnog potencijala (> 1 V, ZKE). Ovakav postupak aktiviranja poboljšava reproduktivnost elektrohemijskih procesa, ali i utiče na pojavu većih rezidualnih struja. Pri postupku elektrohemijskog aktiviranja mora se voditi računa da se staklasti ugljenik ireverzibilno uništava pri saopštavanju potencijala >2 V (ZKE) i suviše anodnih struja (>100 mA) (46).

Oblik elektrode zavisi od njene namene. Najčešće se elektrode od staklastog ugljenika izradjuju kao disk elektrode. One se dobijaju utiskivanjem cilindra ($l \sim 10$ mm) od staklastog ugljenika u nosače od teflona, pleksiglasa ili pireksa. Za učvršćivanje cilindra se mogu koristiti i epoksi smole. Takav način proizvodnje elektroda treba izbegavati da bi se izbegle kontaminacije elektrolita od strane smole. Najbolje je primeniti postupak po kome se cilindar od staklastog ugljenika utiskuje u teflonsko telo, koje ima otvor za oko 15% uži od prečnika samog cilindra.

3. Osobine žive

Toksičnost žive je poznata vekovima. Prvi zapisi gde se spominje njena toksičnost najverovatnije potiču još od Plinijusa Mladjeg (23.-79. g. n. e.) (47). Opis prvog industrijskog trovanja živom datira iz 1557. godine. Radnici koji su bili izloženi solima žive su patili od malaksalosti, depresije, gubitka koncentracije i karakterističnog tremora ruku (48). Vekovima kasnije u "Alisi u zemlji čuda" spominje se ludost šeširdžije koji je koristio živa-nitrat za čišćenje dabrovog krzna koje je bilo u modi u to vreme. Ovo "ludilo" je bilo praćeno tremorom ruku, tahikardijom, depresijom i gubitkom koncentracije. Masovno trovanje živom se spominje u mnogim zemljama kao na primer u Japanu 1950., 1964. i 1973. godine, u Iraku 1972. godine i u Kanadi 1978. godine. Slučajevi masovnog trovanja su i usmerili naučnu javnost ka izučavanju toksičnih efekata koje izaziva ovaj metal. Iako je živa

praktično najotrovniji metal, istraživanja vezana za njene fiziološke efekte su započeta znatno kasnije u odnosu na druge elemente. Ovo "kašnjenje" naučne javnosti verovatno je bilo uzrokovano različitim faktorima. Jedan od razloga je sigurno i činjenica da se u uobičajenim uslovima živa javlja u različitim fizičkim i hemijskim oblicima, koji podležu mnogim transformacijama i čine predviđanje hemijskog oblika u kome se ona nalazi i njene koncentracije veoma složenim. Studija praćenja žive u nekoj sredini stoga mora da uzme u obzir čitav niz fizičkih promena, geohemijskih reakcija i biohemijskih interakcija. Industrijski radnici, ljudi koji žive u okoline rudnika, konzumenti velike količine ribe, stomatolozi i osoblje zaposleno u laboratorijama spadaju u rizičnu grupu po pitanju izloženosti živi i treba da obrate pažnju na moguću kontaminaciju.

3.1. Fizičke i hemijske osobine žive

U prirodi se živa javlja samo u obliku njenih jedinjenja. Najrasprostranjenije jedinjenje žive je cinabarit, HgS, koji žarenjem formira okside. Na ~500 °C oksidi se raspadaju do elementarne žive i kiseonika.

Elementarna živa je inertna prema kiselinama koje nemaju oksidaciona svojstva. Na temperaturama od 300 °C do 350 °C ona se oksiduje vazдушnim kiseonikom i formira oksid HgO, koji se raspada do elemenata na temperaturama iznad 400 °C. Živa veoma lako reaguje sa halogenima, sumporom, fosforom, selenom i sličnim metaloidima. Elementarna živa sa mnogim elementima formira amalgame. Sa nekima od njih stvara i intermetalna jedinjenja definisanog sastava, pogotovo u čvrstom stanju (NaHg₄, NaHg₂ itd.). Neki od prelaznih elemenata kao na primer gvoždje i platina, ne mogu direktno da formiraju amalgame. Ovi elementi se, međjutim, veoma lako rastvaraju u nekim drugim amalgamima (npr. tečni amalgam natrijuma). Amalgami natrijuma i cinka su dobro poznata redukciona sredstva koja se koriste u analitici i u hemijskoj sintezi. Živa gradi jedinjenja u kojima je njen jon u vidu dimera (Hg₂²⁺, oksidaciono stanje +1) ili kao Hg²⁺. Dimer živinog jona ⁺Hg-Hg⁺ nastaje redukcijom soli žive i veoma lako podleže oksidaciji do Hg²⁺. Čak i u veoma niskim koncentracijama dimer ostaje u nedisosovanom obliku. Da bi se odvijao proces disocijacije Hg₂²⁺(aq) → 2Hg⁺(aq), potrebno bi bilo da konstanta disocijacije bude ispod 10⁻⁷, tako da je postojanje Hg⁺ jona termodinamički malo verovatno. Postojanje jona kao što su Hg₃²⁺, ili Hg₄²⁺ je takodje moguće, ali u nevodenim sredinama kao što su SO₂ + AsF₃ ili u rastopu AlCl₃ i NaCl (49).

Mnoga jedinjenja žive se mogu veoma lako istaložiti iz vodenih rastvora. Rastvorna jedinjenja žive spadaju u slabe elektrolite. Divalentni jon žive ima izraženu težnju ka formiranju kompleksnih jedinjenja. Sa

većinom liganada gradi stabilnije jedinjenje nego kada stvara koordinativno-kovalentnu vezu. U prisustvu kompleksirajućih agenasa jednovalentna živa prelazi u dvovalentnu ili čak u metalni oblik. Iz tog razloga je gotovo nemoguće izdvojiti hidroksid, sulfid ili cijanid žive dodatkom odgovarajućeg anjona u rastvor Hg_2^{2+} .

Neke od fizičkih karakteristika žive su date u Tabeli 2.

Tabela 2. Fizičke karakteristike žive.

Atomska masa	200,59 g/mol
Temperatura ključanja	357 °C
Električna provodljivost	$0,0104 \times 10^6 \text{ cm}\Omega$
Toplotna provodljivost	0,0834 W/cmK
Gustina	13 546 g/dm ³ (na 25°C)
Tačka topljenja	- 38,72°C
Molarna zapremina	14,81 cm ³ /mol
Napon pare	0,0002 Pa (na tački topljenja)
Latentna toplota isparavanja	59,229 kJ/mol

3.2. Elektrohemijske osobine žive

U tabeli 3 su dati standardni potencijali pojedinih reakcija kao i njihovi temperaturni koeficijenti. Vrednosti potencijala su izražene u odnosu na standardnu vodonikovu elektrodu na temperaturi od 25°C.

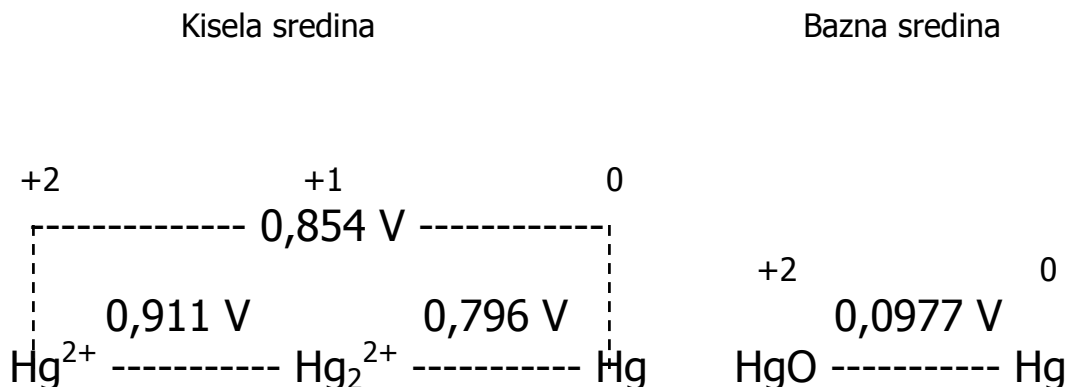
Tabela 3. Standardni potencijali i njihovi temperaturni koeficijenti za reakcije žive i njenih jedinjenja.

Reakcija	E^{θ} (V)	dE^{θ}/dT (mV/K)
$Hg_2^{2+} (aq) + 2e \rightarrow 2Hg (l)$	0,797	-0,230
$Hg_2F_2 (c) + 2e \rightarrow 2Hg (l) + 2F^- (aq)$	0,656	0,865*
$Hg_2Cl_2 (c) + 2e \rightarrow 2Hg (l) + 2Cl^- (aq)$	0,268	-0,299
$Hg_2Br_2 (c) + 2e \rightarrow 2Hg (l) + 2Br^- (aq)$	0,139	-0,162
$Hg_2I_2 (c) + 2e \rightarrow 2Hg (l) + 2I^- (aq)$	-0,04	0,055
$Hg_2CO_3 (c) + 2e \rightarrow 2Hg (l) + CO_3^{2-} (aq)$	0,309	0,933*
$Hg_2SO_4 (c) + 2e \rightarrow 2Hg (l) + SO_4^{2-} (aq)$	0,613	-0,825
$Hg_2(IO_3^{2-}) (c) + 2e \rightarrow 2Hg (l) + 2IO_3^- (aq)$	0,395	**
$Hg_2HPO_4 (c) + 2e \rightarrow 2Hg (l) + HPO_4^{2-} (aq)$	0,635	**
$Hg_2(HCOO)_2 (c) + 2e \rightarrow 2Hg (l) + 2HCOO^- (aq)$	0,566	0,167
$Hg_2(CH_3COO)_2 (c) + 2e \rightarrow 2Hg (l) + 2CH_3COO^- (aq)$	0,511	0,607
$Hg_2(C_2H_5COO)_2 (c) + 2e \rightarrow 2Hg (l) + 2(C_2H_5COO)^- (aq)$	0,499	0,607
$Hg_2(COO)_2 (c) + 2e \rightarrow 2Hg (l) + (COO)_2^{2-} (aq)$	0,516	-0,490
$Hg_2(C_6H_5COO)_2 (c) + 2e \rightarrow 2Hg (l) + 2C_6H_5COO^- (aq)$	0,426	-0,774
$2Hg^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Hg_2^{2+} (aq)$	0,911	**
$Hg^{2+} (aq) + 2e \rightarrow 2Hg (l)$	0,854	**
$HgO (c, crven) + 2H^+ + 2e \rightarrow Hg (l) + H_2O (l)$	0,926	0,364*
$HgO (c, crven) + H_2O (l) + 2e \rightarrow Hg (l) + 2OH^- (aq)$	0,098	0,369*
$HgS (c, crven) + 2H^+ + 2e \rightarrow Hg (l) + H_2S (l)$	-0,096	0,427*
$HgS (c, crn) + 2H^+ + 2e \rightarrow Hg (l) + H_2S (l)$	-0,085	0,459
$Hg(IO_3)_2 (c) + 2e \rightarrow Hg (l) + 2IO_3^- (aq)$	0,460	**

* Podaci računati na osnovu promene entropije

** Podaci o promeni entropije nisu poznati

Potencijali redoks reakcija dvovalentne žive u kiselj i baznoj sredini su šematski prikazani na slici 7.



Slika 7. Potencijali redoks reakcija.

3.3. Primena žive

Živa nalazi široku primenu u proizvodnji termometara, manometara, barometara, alkalnih baterija i kontaktnih prekidača. I danas se primenjuje tehnologija proizvodnje ogledala po kojoj se zadnja strana prevlači tankim filmom žive. Živine lampe su značajni izvori svetlosti koji se dosta koriste u analitici. Živine elektrode, kao radne i kao referentne imaju veoma značajno mesto u različitim elektroanalitičkim tehnikama. Jedinjenja žive se javljaju u sastavu različitih dezinfekcionih sredstava, fungicida i pesticida. Industrijska proizvodnja pojedinih polimera se odvija uz živine katalizatore. Ekstrakcija zlata i srebra u postupku njihovog dobijanja i prečišćavanja se zasniva na amalgamaciji. Iako je došlo do ekspanzije različitih materijala za potrebe stomatologije, amalgami se još uvek široko koriste, a mnogi stomatolozi im daju prednost u odnosu na druge materijale. Živina jedinjenja ulaze u sastav različitih boja, a u malim količinama se koriste i pri izradi nakita.

3.4. Fiziološko dejstvo žive

Živa je jedini tečni metal. Njen napon pare je značajan, tako da je ona isparljiva već na sobnoj temperaturi. Do trovanja živom može doći inhalacijom zagadjenog vazduha, konzumiranjem kontaminirane hrane ili vode, kao i kontaktom jedinjenja žive i kože. Unošenje elementarne žive je relativno bezopasno, s obzirom na neznatnu intestinalnu apsorpciju. Znatno opasnija je inhalacija para žive, koje se javljaju već na sobnoj temperaturi. Inhalacija značajnijih količina para žive izaziva pneumonitis i edeme koji mogu biti fatalni. Hronična izloženost nižim koncentracijama žive izaziva upalu desni, gubitak zuba i pojačanu salivaciju, glavobolje i poremećaje centralnog nervnog sistema praćene tremorom. Unošenje neorganskih soli žive izaziva bol u stomaku, dijareju, povraćanje i oštećenje mukoznih membrana. Neorganska živa se prevashodno akumulira u bubrezima izazivajući njihovu nekrozu. Toksikokinetički procesi kao što su apsorpcija, raspodela, metabolizam i ekskrecija žive su u velikoj meri zavisni od hemijske forme u kojoj se ona nalazi.

3.4.1. Toksikokinetički faktori žive

Toksičnost žive u suštini potiče od njene interakcije sa mnogim enzimima organizma. Mnogi katalitički procesi u organizmu na ovaj način bivaju inhibirani. Toksikokinetički procesi (apsorpcija, raspodela, metabolizam i ekskrecija) su usko vezani za oblik žive kojem je receptor bio izložen. Toksikokinetika različitih jedinjenja žive mora da se posmatra u zavisnosti od apsorpcije (tabela 4), ekskrecije (tabela 5), raspodele u organizmu (tabela 6), delovanja (tabela 7), organa u kojima se oni deponuju (tabela 8) i mogućih načina detoksikacija (tabela 9).

Tabela 4. Apsorpcija različitih jedinjenja žive u čovekovom organizmu.

Oblik žive	Putevi apsorpcije	Lit.
Elementarna živa	75-85% žive se apsorbuje inhalacijom. Preko pluća živa dospeva u krvotok. Gastrointestinalna apsorpcija je zanemarljiva (0,01%).	50, 51
Neorganska jedinjenja žive	Gastrointestinalna apsorpcija zavisi od vrste soli žive. Apsorpcija raste sa porastom rastvorljivosti soli. Generalno, dvovalentna živa se zbog veće rastvorljivosti njenih soli bolje apsorbuje, a samim tim je i toksičnija.	50, 52
Alkil jedinjenja žive	Metil-živa se veoma brzo i u velikoj meri (95%) apsorbuje iz gastrointestinalnog trakta.	50, 53
Ostala organska jedinjenja žive	Stepen apsorpcije inhalacijom i putem kože je nizak. U gastrointestinalnom traktu se gotovo u potpunosti apsorbuju (npr. fenil-živa). Metoksi-etil-živa se u nešto manjoj meri apsorbuje.	54

Tabela 5. Ekskrecija različitih jedinjenja žive iz ljudskog organizma.

Oblik žive	Načini izlučivanja iz organizma	Lit.
Elementarna živa	Izlučuje se putem urina, stolice, kroz pluća, znoj i pljuvačku. Oblik u kome se ona izlučuje zavisi od stepena oksidacije. Izloženost nižim koncentracijama žive je praćena izlučivanjem uglavnom putem stolice, dok u slučaju većih koncentracija živa se izbacuje putem urina.	54, 55
Neorganska jedinjenja žive	U slučaju izloženosti nižim koncentracijama izlučivanje se izvodi uglavnom preko stolice (85%), a pri većim koncentracijama i putem urina (35%).	56
Alkil jedinjenja žive	Izlučuju se putem stolice, urina i majčinog mleka	57
Ostala organska jedinjenja žive	Podaci su slični kao za neorgansku žive	58

Tabela 6. Raspodela žive u ljudskom organizmu.

Oblik žive	Kretanje u organizmu	Lit.
Elementarna živa	Prenosi se crvenim krvnim zrcima (>98% ukupne količine) i akumulira u sivim ćelijama (izraženo kod fetusa).	58
Neorganska jedinjenja žive	Krvotokom se transportuju u sve delove organizma i akumuliraju u jetri i bubrezima.	57, 59
Alkil jedinjenja žive	Krvotokom cirkulišu u nepromenjenom stanju dug period. Oko 10% se akumulira u mozgu, slezini, srcu, kosi i placenti trudna.	57, 59, 60
Ostala organska jedinjenja žive	U jetri podležu disocijaciji do dvovalentne žive, tako da je ponašanje analogno neorganskim jedinjenjima žive.	61

Tabela 7. Transformacija žive u ljudskom organizmu.

Oblik žive	Biotransformacija	Lit.
Neorganska živa	Lako dospeva u tkiva i crvena krvna zrnca gde uz pomoć katalaze podleže oksidaciji do dvovalentne.	61
Neorganska jedinjenja žive	Reaguju sa tiolnim grupama proteina i na taj način inhibiraju delovanje enzima. Utiču na metabolizam aminokiselina u mozgu i blokiraju funkciju ćelijskih membrana usled interakcije sa PO_4^- grupama. Postoje podaci o redukciji do elementarnog stanja.	53, 61
Alkil jedinjenja žive	Crvenim krvnim zrcima se unose u mozak gde inhibiraju enzimsku reakciju glikolize i sinteze proteina.	60, 61
Ostala organska jedinjenja žive	Procesima disocijacije koji se odvijaju u jetri nastaje benzen i dvovalentna živa. Procesu su dalje analogni procesima koji se odvijaju sa živom koja potiče iz neorganskih jedinjenja.	54, 61

Tabela 8. Kritični organi pri izloženosti različitim jedinjenjima žive.

Oblik žive	Kritični organ	Lit.
Elementarna živa	Kod visokih koncentracija pluća su pogodjena u najvećoj meri. Kod dugotrajne izloženosti strada centralni nervni sistem, pogotovo mozak.	62
Neorganska jedinjenja žive	Uglavnom bubrezi.	63
Alkil-jedinjenja žive	Mozak i centralni nervni sistem.	64
Ostala organska jedinjenja žive	Kod hroničnog trovanja pogodjeni su bubrezi i jetra.	61

Tabela 9. Mogući načini detoksikacije pri trovanju različitim oblicima žive.

Oblik žive	Način detoksikacije	Lit.
Elementarna živa	Vitamin E se navodi kao zaštitni agens. Etanol umanjuje apsorpciju elementarne žive usled smanjivanja aktivnosti katalaze koja je odgovorna za oksidaciju elementarne žive do dvovalentne. Telur se takodje navodi kao zaštitni agens.	63
Neorganska jedinjenja žive	Metaloteionin ispoljava zaštitnu ulogu kao i helirajući agensi, na primer bimekrpto-propanol. Oni ubrzavaju izlučivanje žive iz organizma. Selen sa neorganskom živom gradi HgSe i ograničava delovanje žive na gastrointestinalni trakt i bubrege. Telur takodje ispoljava zaštitnu ulogu.	65
Alkil jedinjenja žive	Selen i vitamin E ispoljavaju zaštitnu ulogu i kada su alkil jedinjenja žive u pitanju. N-acetilovani proizvod D, L-penicilinamina ubrzava process izlučivanja ovih jedinjenja žive iz organizma.	66
Ostala organska jedinjenja žive	Glutation katalizuje brzu disocijaciju Hg-C veze.	67

Unošenje žive u elementarnom stanju je relativno bezopasno zbog neznatne intestinalne apsorpcije. Najveći rizik od trovanja živom je kada je inhalacija njenih para u pitanju. Pri inhalaciji para žive u najvećoj meri bivaju pogodjena pluća, ali zbog prenošenja metabolita kroz organizam brzo se ispoljavaju i poremećaji centralnog nervnog sistema. Bubrezi su najugroženiji organ pri unošenju neorganske žive. Pri značajnijim unetim koncentracijama može doći do njihove nekroze.

Živa nalazi široku primenu u stomatologiji u kombinaciji sa legurom srebra i kalaja. Iako je primećeno pojačano izlučivanje žive putem urina nakon primene amalgamskih plombi, smatra se da pacijenti nisu izloženi dugotrajnijem riziku, čak i ako dodje do oštećenja plombe. Smatra se da je medicinsko osoblje tokom pripreme takvih amalgama izloženo opasnosti u većoj meri, a takvi slučajevi trovanja su i zabeleženi.

Jedno od najotrovnijih jedinjenja žive jeste metil-živa. Ona nalazi široku primenu kao fungicid. Izražena toksičnost ovog jedinjenja potiče od njenog lipofilnog karaktera, koji utiče da proces transporta kroz ćelijske membrane bude veoma brz. Usled lakog prolaska kroz ćelijske membrane ovo jedinjenje veoma brzo dospeva u mozak i nervni sistem. Metil-živa se procesima u organizmu veoma sporo prevodi u neorganski oblik, sa poluvremenom izlučivanja od čak nekoliko dana. Metil-živa može da nastane i od neorganskih jedinjenja žive različitim mikrobiološkim procesima. Tako je u Japanu opisan slučaj kada su se značajne količine neorganske žive izbacile u reku, gde se odvio process biometilovanja. Do trovanja je došlo kada je stanovništvo konzumiralo ribu u kojoj se metil-živa bila akumulirala. Prijavljeni su teratogeni slučajevi kao i slučajeve fetalne smrti. Mnogi od simptoma (slabost mišića, tremor...) su bili ireverzibilni.

3.5. Metode određivanja žive

Metode koje se u praksi koriste za određivanje žive moraju imati dovoljnu osetljivost, a reč je, uglavnom, o kombinovanim tehnikama kao što su induktivno spregnuta plazma - masena spektrometrija (ICP-MS) (68), induktivno - spregnuta plazma atomska emisiona spektrofotometrija (ICP-AES) (69, 70), gasna hromatografija spregnuta sa atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom (GC-AAS) (71-73), atomska apsorpciona spektrofotometrija uz prekoncentraciju živinih para (CV-AAS) (74-77), atomska fluorescentna spektrofotometrija (AFS) (78), neutron aktivaciona analiza (NAA) (79) i tehnike ESA. Ove tehnike podrazumevaju primenu veoma složene i skupe instrumentacije koja nije dostupna svakoj laboratoriji. Već dugi niz godina se u praksi u najvećoj meri primenjuje atomska apsorpciona spektrofotometrija uz prethodno koncentrovanje živinih para (CV-AAS). Tehnika se uglavnom primenjuje za određivanje ukupnog

sadržaja žive. Stano-hlorid ili natrijum-tetraborhidrid se koriste za redukciju žive. Pare žive se zatim iz rastvora istiskuju gasom kao što je vazduh, argon ili azot i uvode u kivetu atomskog apsorpcionog spektrofotometra. U cilju povećanja osetljivosti, tačnosti i smanjenja interferencija, moguće je primeniti i modifikovane metode. Neke od njih podrazumevaju koncentrovanje žive na zlatu ili srebru, kao i na čvrstim adsorbensima. Stvaranje amalgama sa zlatom je nedavno primenjeno i u kombinaciji sa direktnom pirolizom čvrstog uzorka u cilju redukcije žive iz uzorka, a u atmosferi kiseonika (80). Uticaj interferencija je znatno manje izražen u atomskoj fluorescentnoj spektrofotometriji, ne zahteva se korak amalgamovanja niti primena skupih plemenitih gasova.

3.5.1. Atomske spektrofotometrijske metode

Atomska apsorpciona spektrofotometrija je najčešće primenjivana metoda u praksi za određivanje žive u različitim uzorcima. Iako njena primena podrazumeva skupu i složenu instrumentaciju, pripremu uzorka i definisanje kalibracionih krivih, ona nalazi značajno mesto u praksi. Osetljivost ove tehnike je zadovoljavajuća, a rezultati pouzdani.

Plamena atomska apsorpciona spektrofotometrija (FAAS) je najčešće primenjivana modifikacija tehnike u slučaju viših sadržaja metala. Priprema uzorka podrazumeva prevodjenje analita u rastvorni oblik, odnosno razaranje organskog materijala i razblaživanje. Osetljivost ove tehnike je nezadovoljavajuća za određivanje tragova elemenata. Čak i u slučaju kada instrument ima mogućnost kompenzacije apsorpcije pozadine, njena osetljivost je reda veličine svega mg/dm^3 . Proces pripreme uzorka predstavlja najdugotrajniji korak.

Atomska apsorpciona spektrofotometrija u grafitnim kivetama (GF AAS) je samo varijacija klasične AAS. Deo za uvođenje uzorka, kao i sama kiveta se razlikuju u odnosu na plamenu spektrofotometar, dok su ostali delovi isti. Nakon smeštanja veoma male količine uzorka u kivetu u nju se uvodi inertni gas, na primer argon, i izvodi zagrevanja po određenom temperaturnom programu. Rastvarač isparava, uzorak se suši, ugljeniše, a određivani metal prevodi u atomsko stanje. Ova modifikacija tehnike omogućava za dva do tri reda veličine osetljivija određivanja u odnosu na plamenu modifikaciju, odnosno osetljivost je reda veličine nekoliko $\mu\text{g/dm}^3$. Proces atomizacije se odvija dosta brzo u ovakvim kivetama, tako da je broj uzoraka koji se mogu analizirati u toku jednog časa veći nego kod plamene modifikacije. Primenom GF AAS postignuto je određivanje metil-žive, kao najtoksičnijeg jedinjenja žive u uzorcima ribe (81). U grafitnu kivetu je dovodjen derivat – etil-živa, dobijen postupkom etilovanja u vodenoj fazi i kriogenim razdvajanjem na gasnoj koloni. Za

metil-živu je na ovaj način postignuta granica detekcije od 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ suvog uzorka.

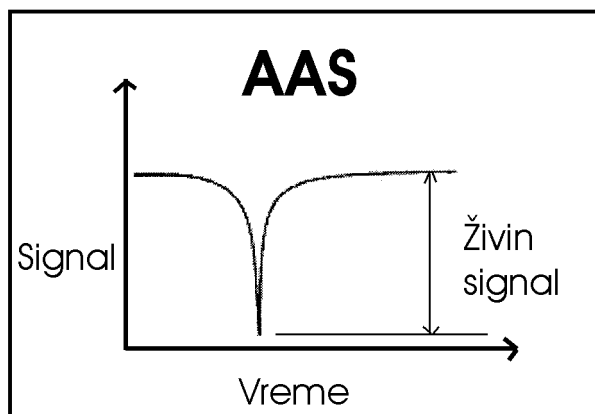
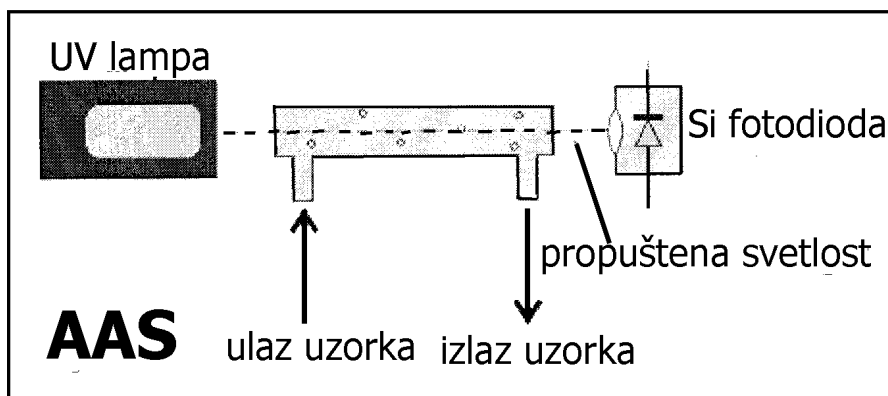
U uzorcima složenog matriksa, kao što su zemljište, sedimenti, hrana, biološki materijal itd., usled prisustva organskog materijala direktna određivanja bez prethodne pripreme uzoraka mogu biti praćena mnogim problemima. Prilikom atomizacije takvih uzoraka proizvodi se mnogo dima, tako da je samo merenje apsorpcije ometeno. U takvim slučajevima je moguće primeniti postupak atomizacije pirolizom uz korekciju pozadine zasnovane na Zeeman-ovom efektu (82). Primenom atomskog apsorpcionog spektrofotometra uz polarizovanu svetlost i Zeeman-ovog efekta mogu se postići granice detekcije žive u vodama i do 0,2 ng/dm^3 (83). Ista tehnika, primenjujući svetlost polarizovanu visokim frekvencijama, bila je primenjena za određivanje žive u izdahnutom vazduhu (84). Određeni sadržaji su bili u korelaciji sa sadržajem žive u krvi. Ispitanici su izdisali vazduh direktno u analizator tokom određenog vremena. U slučaju primene tehnike hladnih para (CV AAS) morala bi se meriti tačna zapremina izdahnutog vazduha.

Hidridna tehnika i tehnika "hladnih" para su takodje samo modifikacije klasične atomske apsorpcione spektrofotometrije. Koncentrisanje žive se izvodi generisanjem hidrida ili redukcijom žive do elementarnog stanja. Živa je jedinstven metal po pitanju napona pare pri normalnim uslovima, tako da se pare žive nastale postupkom redukcije mogu jednostavno uneti nekim gasom u kivetu gde se meri apsorpcija. Reč je o modifikaciji tehnike koja se označava kao tehnika hladnih para. U poslednje vreme se izradjuju analizatori za živu koji omogućuju direktnu analizu uzorka i na taj način u značajnoj meri skraćuju vreme analize i pojavu sistematskih grešaka, kao i rizik od mogućih kontaminacija i gubitaka analita. Pod strogo kontrolisanim uslovima zagrevanja uzorak se prvo suši, a zatim termički razara u kvarcnim kivetama. Kontinualno strujanje kiseonika iznosi produkte sagorevanja u komoru, gde se nastala jedinjenja halogena i azota, kao i sumpor-oksid zadržavaju. Sva jedinjenja žive se redukuju do elementarne žive i dovode se do kertridža ispunjenog zlatom, gde se selektivno gradi amalgam. Nakon istiskivanja svih ostalih gasovitih jedinjenja i produkata raspada organskog materijala strujom gasa, kertridž se zagreva, živa desorbuje i nakon uvođenja para žive u kivetu meri apsorpcija na 253,6 nm. Ovakvi uređaji su već izradjeni kao komercijalni za određivanje žive u uglju. Začeci ovakvih instrumenata datiraju još od 1982. godine kada je Doolan živu iz uzoraka uglja izdvajao neoksidativnom pirolizom zagrevanjem na 1250 °C (85). Oslobođena živa je prikupljana u rastvoru permanganata i sumporne kiseline i redukovana stano-hloridom, nakon čega je merena apsorpcija. Ebdon i sar. (86) su primenjivali neoksidativnu pirolizu prašenog uzorka uglja na 800°C. Američko udruženje za materijale predlaže da se uzorci uglja razaraju u bombicama u kojima se nalazi azotna kiselina koja će apsorbovati oslobođenu živu (87). Rastvor žive u azotnoj kiselini se podvrgava reakciji sa rastvorom permanganata i hidroksilamin-

hidrohlorida. Na kraju se dodaje stano-hlorid da oslobodi elementarnu živu koja se određuje pomoću AAS. Naki autori smatraju da se ovaj postupak ne može primeniti na svim vrstama uglja i savetuju ipak postupak vlažnog razaranja (88, 89). Snchnitzer i sar. (90) su poredili postupak vlažnog razaranja uzoraka i mikrotalasne digestije pre CV AAS i utvrdili da se lipidi ne razore u potpunosti kada se primenjuje otvoren sistem. I pored toga oni su ustanovili veoma dobro slaganje rezultata primenom oba postupka pri određivanju ukupne žive u ribi. Za tečne uzorke, kao na primer vode, može se primeniti i *flow injection* CV AAS (FI CV AAS) (91) gde se uzorak direktno uvodi u injekcioni blok i *on line* podvrgava hemijskim reakcijama.

Još jedan od načina povećanja selektivnosti jeste da jon žive nagradi hidrid koji se raspada i oslobadja metal u osnovnom stanju u kivetu gde se meri apsorpcija. Reč je o hidridnoj tehnici (HG AAS). Obe tehnike omogućavaju izuzetno osetljiva određivanja žive, reda veličine nekoliko ng/dm^3 , ali zahtevaju dodatnu opremu, reaktante i oprez od mogućih kontaminacija od strane reagenasa i posudja.

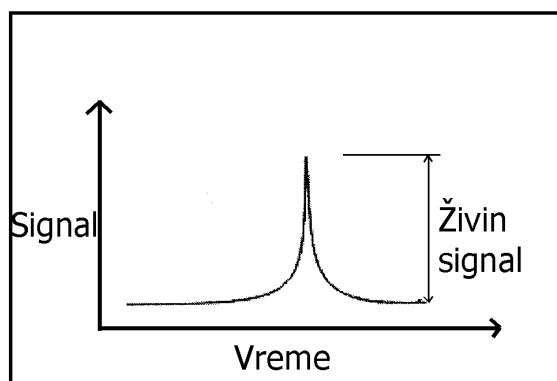
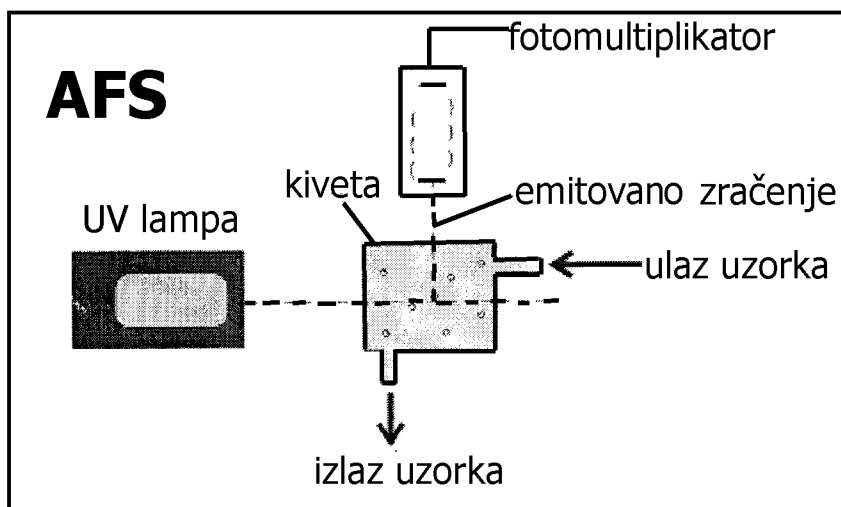
Na slici 8 šematski je prikazan atomski apsorpcioni spektrofotometar.



Slika 8. Atomski apsorpcioni spektrofotometar.

Rezonantna talasna dužina žive iznosi 253,7 nm. Kao izvori upadnog zračenja pri određivanju žive koriste se živine lampe pod niskim pritiskom, koje imaju dosta dugačak vek trajanja (oko 20 000 sati). Unutar lampe pare žive se ekscituju delovanjem električnog polja visoke frekvencije. Ekscitovani atomi žive pri povratku u osnovno stanje emituju elektromagnetne talase rezonantne talasne dužine. Postoji više načina da se signal ovih lampi stabilizuje. Kontrolni deo lampe ima ulogu da stalno kontroliše intenzitet zračenja lampe pomoću "splitter-a", odnosno dela koji po potrebi umanjuje intenzitet upadnog zraka. Kiveta se tokom određivanja zagreva na 70°C.

Uredjaji čiji je princip rada veoma sličan onom kod klasičnih atomskih apsorpcionih spektrofotometara, a koji su namenjeni isključivo određivanju žive su zasnovani na **atomske fluorescentne spektrofotometriji (CV AFS)**. Princip rada instrumenta je da kroz kvarcnu kivetu u kojoj se nalaze pare žive prolazi elektromagnetno zračenje iz živine lampe. Zračenje živine lampe izaziva ekscitaciju para žive koje se nalaze u kivetu, pri čemu se prati emisija pobudjenih atoma žive. Merenje emitovanog zračenja se izvodi na rezonantnoj talasnoj dužini od 254,7 nm. Kod ove tehnike za ekscitaciju se koristi ista lampa kao kod prethodne, a kiveta je takodje temperaturno stabilizovana. Osetljivost ove tehnike je nešto veća u odnosu na prethodnu i interferencije su znatno manje izražene. Pored toga, kod ove tehnike nije neophodan korak amalgamovanja sa zlatom, koji se primenjuje kod AAS u cilju povećanja osetljivosti. Na slici 9 je šematski prikazan uredjaj za atomsku fluorescentnu spektrofotometriju. Atomska fluorescentna spektrofotometrija može da se izvodi i uz ekscitaciju atoma žive laserskim zracima. Tako je najniža apsolutna osetljivost od 0,09 pg dobijena nakon elektrotermalne atomizacije, a određivanje je trajalo ispod jednog minuta (92). Zbog veoma male moguće zapremine analiziranog uzorka (10 µl), u vodama je granica detekcije iznosila svega 9 ng/dm³.



Slika 9. Atomski fluorescentni spektrofotometar.

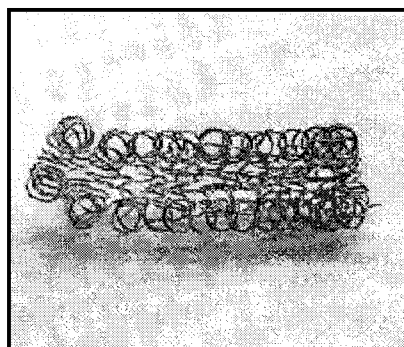
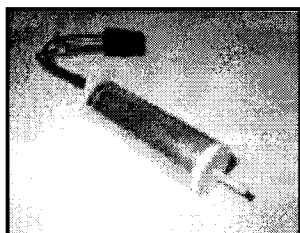
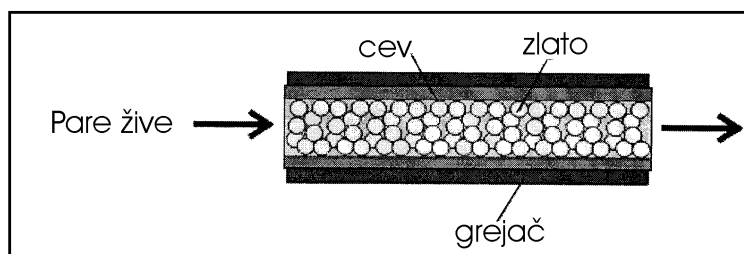
Poredjenje tehnika atomske apsorpcione i atomske fluorescentne spektrofotometrije je prikazano u tabeli 10.

Tabela 10. Poredjenje AAS i AFS.

	AAS	AFS
Mereno zračenje	Propušteno	Emitovano
Detektor	Si fotodioda (niska cena)	Fotomultiplikator (visoka cena)
UV lampa	EDL ¹	EDL
Kiveta	Stopljeni SiO ₂	Kvarcna
LOD ²	30 pg Hg	3 pg Hg
Opseg primene ²	10 ng/dm ³ - 50 µg/dm ³	0,5 ng/dm ³ - 10 µg/dm ³

¹ *Electrodeless discharge lamp*²Za uređaje sa zlatnim kertridžom

Ako se primenjuje kertridž sa zlatom osetljivost obe modifikacije se znatno povećava, tako da se dostižu granice detekcije ispod 1 ng/dm³. "Zlatni kertridž" je cevčica ispunjena zlatom (slika 10) koje sa živom selektivno gradi amalgam. Interferencije od drugih supstanci (na primer SO₂) su na ovaj način umanjene u velikoj meri, pošto se samo živa desorbuje sa zlata i unosi u kivetu.



Slika 10. Zlatni kertridž.

Rad sa zlatnim kertridžom (slika 10) podrazumeva adsorpciju živinih para, desorpciju zagrevanjem i hlađenje kertridža u cilju pripreme za narednu analizu. Trajanje faze amalgamovanja zavisi od određivanih koncentracija. Za uobičajena određivanja u kojima se sadržaj žive u uzorku kreće od $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ korak amalgamovanja traje 2-3 minuta. Za niže sadržaje vreme se može produžiti.

Umesto različitih zlatnih kertridža koji se koriste kada se određuje ukupna živa, za određivanje organski-vezane žive koriste se ugljenični adsorbenti. Organski-vezana živa može da se derivatizira sa natrijum-tetraetilboratom, koncentruje na grafitiranom ugljeniku, kriofokusira na gasnoj koloni i odredi na atomskom fluorescentnom spektrofotometru nakon eluiranja po određenom temperaturnom programu (93). Na taj način se može postići granica detekcije za metil-živu od $0,05 \text{ ng}/\text{dm}^3$ za vodene uzorke, odnosno $1,4 \text{ ng}/\text{dm}^3$ za uzorke biološkog materijala. Ukupan sadržaj žive može da se odredi nakon redukcije i amalgamovanja sa zlatom.

U tabeli 11 je dato poredjenje različitih tehnika za određivanje ukupnog sadržaja i organski vezane žive.

Tabela 11. Poredjenje tehnika za određivanje ukupnog sadržaja i organski vezane žive.

Tehnika*	Trajanje analize (min)	Zapremina uzorka (cm^3)	Oblici Hg	Aps. osetljivost (pg)	LOD, vode (ng/dm^3)	LOD, biol. mat. (ng/g)	Lit.
AFS/KrioGC	80	200	$\text{MeHg}^+, \text{Hg(II)}$	0,6; 42	0,003; 0,21	0,1	94, 95
AFS/2×amalgamacija	20	100	Hg_u	9	0,09	0,5	94, 96
AFS/2×amalgamacija	18	250	Hg_u	12	0,04		97
AFS/izoGC	40	50	MeHg^+	0,3	0,006		98
AFS/izoGC	10	20	$\text{MeHg}^+, \text{Hg(II)}$	1; 83	0,05; 0,41	1,4	93
AFS/1×amalgamacija	5	20	Hg_u	1,37	0,07	1	
AFS/HPLC	22	0,025	Ukupna organski-vezana	20	800	0,1	99
AFS/HS GC	5	2	MeHg^+	40	20	1	100
AAS/KrioGC	17	20	$\text{MeHg}^+, \text{Hg(II)}$	4; 75		4; 75	81
LEAFS ETA	<1	0,01	Hg_u	0,09	9		101
AFS/1×amalgamacija	4	20	Hg_u	10	0,5		102
ECD/program. GC	20		MeHg^+			50	103
HM ICP AES	6,5	20	Hg_u - Hg(II) Hg(II)	10 11		55	104
AAS/Pt-Au amalgam.			Hg_u	35	3,5		105
AAS/isoGC	20	0,01	MeHg^+	167		123	106

*AFS - atomska fluorescentna spektrofotometrija
KrioGC – Kriogena gasna hromatografija
izoGC – izotermska gasna hromatografija
HPLC - Visokopritisna tečna hromatografija
HS GC – *Head space* gasna hromatografija
AAS – Atomska apsorpciona spektrofotometrija
LEAFS ETA – Atomska fluorescentna spektrofotometrija uz lasersku ekscitaciju i elektrotermalnu atomizaciju
ECD – Elektron apsorbujući detektor
HM ICP AES - induktivno spregnuta plazma - atomska emisiona spektrofotometrija uz helijum i mikrotalase

Selektivno određivanje neorganske i organski vezane žive je postignuto u urinu primenom CV AAS specifičnom pripremom uzoraka (107). Ukupan sadržaj žive je određen nakon razaranja organskog materijala, dok je neorganska živa određena nakon kompleksiranja sa L-cisteinom.

Kod **induktivno spregnute plazme - atomske emisije spektrofotometrije (ICP AES)** plazma predstavlja izvor toplotne energije koja se koristi za ekscitaciju određenog elementa. Stanje plazme podrazumeva smešu jona velike energije i atoma. Argon se najčešće koristi za formiranje plazme. Stanje plazme se postiže delovanjem radiotalasa kroz kalem. Kalem izaziva pobudjivanje atoma argona, pri čemu se usled energetskih procesa razvija temperatura čak i do 10000 °C. Velike energije zagrejane plazme prevode metal u atomski oblik, ekscituju ga, odnosno formiraju određeni hemijski oblik analita čije se zračenje meri. Osetljivost ove tehnike je reda veličine kao kod modifikacije sa grafitnim kivetama, ali je opseg primene izuzetno širok. Gotovo svi elementi periodnog sistema se mogu određivati, uz mogućnost multielementarne analize. Najčešće smetnje koje se javljaju kod ove tehnike podrazumevaju spektralne i jonizacione smetnje.

3.5.2. Elektrohemijske metode

U okviru elektrohemijskih metoda za određivanje žive najčešće primenjena je svakako **anodna striping voltometrija** i različite modifikacije ove tehnike kao što su diferencijalna pulsna anodna striping voltometrija (DPASV) (108-117), anodna striping voltometrija sa oduzimanjem struje šuma (subtractive ASV) (4, 118) i anodna striping voltometrija sa pravougaonim impulsima (SWASV) (119-121). Najčešće korišćene radne elektrode su od zlata (108, 3, 118, 122-129) i različitih modifikacija ugljenika (120, 130-138). Pored zlatnih disk elektroda (122, 118, 122, 139), tankoslojnih zlatnih elektroda (126, 140), elektroda od

zlatnih niti (113, 124) takodje su primenjene i zagrejane zlatna elektroda (3, 140), odnosno rotirajuća zlatna elektroda (128, 129). Primena zagrejane elektrode od zlata omogućava znatno osetljivija odredjivanja kao i veći odnos signala i šuma u poredjenju sa rotirajućom elektrodom. Ove analitičke prednosti dolaze do izražaja ne samo kada je reč o odredjivanju žive nego i drugih elemenata, kao na primer bakra i arsena. Nešto redje se u literaturi spominje upotreba platinskih radnih elektroda (141, 142). Na platini se živa može deponovati nespecifičnom adsorpcijom bez saopštavanja potencijala radnoj elektrodi. Na taj način je odredjivana živa u vodama (141). Poredjenje mikrodiskelektroda od grafita, zlata i platine pri odredjivanju žive i drugih metala (bakar, srebro, kalaj, cink itd.) su dali Nyholm i Wilmark (117). Primena čvrstih radnih elektroda od staklastog ugljenika, zlata i platine često uzrokuje probleme u striping voltametriji s obzirom da se javljaju višestruki ili razvučeni pikovi. Upotrebom elektrode od iridijuma ovakvi problemi se izbegavaju (121). U kombinaciji ovakve radne elektrode sa voltametrijom sa pravougaonim impulsima omogućeno je odredjivanje i do $0,1 \text{ ng/dm}^3$ žive. Ovakve elektrode se dobijaju specifičnim mikrolitografskim postupcima. Na silikonskoj ploči elektronskim isparavanjem se nanosi sloj titana debljine 10 nm, a zatim sloj iridijuma (200 nm). Na kraju se nanosi sloj zlata debljine 500 nm. Nakon nanošenja konačnog sloja titana fotolitografski se formira ultramikroelektroda. Specifičan način deponovanja žive je izveden i na nanokristalima TiO_2 nanešenim na staklo (143). Živa se fotohemijским procesima koncentruje na elektrodi, nakon čega se klasičnim postupkom anodne striping voltametrije rastvara. Još jedna novina po pitanju elektrodnog materijala je svakako i upotreba elektroda od staklastog ugljenika prevučenog ugljeničnim nanocevima (144). Nanocevi ubrzavaju prenos naelektrisanja. Problem izrade ovih elektroda je nerastvorljivost nanocevi u uobičajenim rastvaračima. Na staklasti ugljenik nanocevi se mogu naneti uz dodatak hidrofobnih površinski aktivnih materija. Poslednjih godina dijamantske paste sa inkorporiranim borom se dosta koriste u analitici tragova metala. S analitičkog aspekta njihova prednost se ogleda u hemijskoj inertnosti, otpornosti, postojanosti, dobroj električnoj provodljivosti i širokom rasponu potencijala između izdvajanja vodonika i kiseonika. Granica detekcije žive koja se može postići primenom ovakve elektrode i diferencijalne pulsne striping voltametrije je reda veličine nekoliko ng/dm^3 (145).

Striping tehnikama je postignuto i selektivno odredjivanje žive u različitom hemijskom obliku (oksidoredukcionom stanju). Specifično odredjivanje metil-žive je izvedeno u protočnoj ćeliji na mikroelektrodi od žive formiranoj na platinskoj žici (146). Elektrohemijским putem se iz metil-žive generiše njen radikal koji podleže veoma brzom procesu dimerizacije. Dimer se raspada na dimetil-živu i elementarnu živu pri promeni potencijala radne elektrode u anodnom smeru. Metoda je primenjena za odredjivanje metil-žive u rečnoj ribi nakon odgovarajućeg postupka ekstrakcije.

Postignuto je i specifično određivanje Hg_2^{2+} jona u urinu primenom elektrode od staklastog ugljenika modifikovanog sa 2,2':6':2"-tercpiridinom (116).

Za kontinualno određivanje i monitoring žive ograničavajući faktor je svakako vek radne elektrode. Problem može biti izbegnut jedino upotrebom stabilnih, inertnih elektroda, kao na primer elektroda od staklastog ugljenika. Osnovne prednosti protočnih sistema jesu jednostavnost, brzina i niska cena. Na ovakav način se u kratkom vremenskom periodu može analizirati veliki broj uzoraka (146, 147). Primena protočnih tubularnih (wall-jet) ćelija je najčešće u kombinaciji sa zlatnim ili tankoslojnim zlatnim elektrodama. Tako je diferencijalna pulsna striping voltometrija primenjena za određivanje žive u uzorcima zemljišta nakon termičkog oslobađanja para žive, njihove kondenzacije i rastvaranja u mineralnim kiselinama (147). Primenom striping voltometrije sa linearnom promenom potencijala, protočne ćelije i zlatne radne elektrode pri određivanju žive u vodama postignuta je granica detekcije od $0,05 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (133). U morskim vodama je primenom zlatne elektrode i anodne striping voltometrije sa oduzimanje struje šuma dostignuta granica detekcije od čak $1 \text{ ng}/\text{dm}^3$ (118). Anodna striping voltometrija je primenjivanja za određivanje žive u morskim vodama i uz upotrebu grafitnih radnih elektroda (132). Nakon 60 minuta elektrolize rastvaranje živinog depozita je izvedeno u $0,005 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ HClO}_4$ ("medium-exchange") čime je postignuta granica detekcije od $5 \text{ ng}/\text{dm}^3$. U cilju izbegavanja "medium-exchange" tehnike kao elektrolit može da se koristi tiocijanat (111, 131, 133). Tako je u tiocijanatu kao medijumu uspešno određen sadržaj žive u vazduhu. Nakon uzorkovanja u trajanju od 2 sata pri protoku od $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ tehnika je primenjena uz radnu elektrodu od staklastog ugljenika (134). Pri određivanju žive u model rastvoru pljuvačke, poredeći mikroelektrode od grafita, zlata i platine, najbolji rezultati su postignuti primenom grafitne elektrode (124). Određivanje žive u bubrezima, jetri i mozgu je izvedeno primenom anodne striping voltometrije sa pravougaonim impulsima i takodje radne elektrode od staklastog ugljenika (120). Uzorci su pripremljeni postupkom "vlažnog" razaranja u otvorenom sistemu smešom azotne i sumporne kiseline, a ostvarena je granica detekcije od $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Poslednjih godina došlo je do prave revolucije u pogledu razvoja i primene hemijski modifikovanih elektroda. Hemijski-modifikovane elektrode karakteriše veoma visoka osetljivost, odlična selektivnosti, brz odziv i niska cene. Živa se na ovakvim elektrodama koncentruje po različitim mehanizmima, bilo da je reč o selektivnom gradjenju kompleksa, izmeni jona, adheziji ili adsorpciji. Do danas je razvijen veliki broj različitih hemijski modifikovanih elektroda. Tako na primer, izradjene su elektrode na bazi ugljenične paste i huminske kiseline (148, 149), anjonskog izmenjivača jona (150) kao i poli-(4-vinilpiridin)-a i Kryptofix-222-a (113). Grafitne elektrode modifikovane Au(III) /pirolidinditiokarbamat kompleksom omogućavaju

odredjivanje i do 5 ng/dm^3 žive (111). Sličnu granicu detekcije pružaju i elektrode modifikovane makrocikličnim poliaminom (4 ng/dm^3) (151). Objavljen je i rad vezan za primenu elektrode od ugljenične paste modifikovane Na-montmorilonitom (152). Elektrode na bazi štampanih kola modifikovane sa Sumihelat Q 10R smolom koja sadrži ditiokarbamat grupe i u suštini sa živom gradi kompleks, omogućava osetljivije odredjivanje od nemodifikovanih elektroda na bazi štampanih kola (153). Selektivno odredjivanje Hg(I) i Hg(II) jona je moguće uz primenu elektrode od ugljenične paste modifikovane huminskom kiselinom sa amidnim funkcionalnim grupama (148). Staklasti ugljenik je takodje modifikovan u cilju selektivnijeg i osetljivijeg odredjivanja žive. Cikličnom voltametrijom se na njegovoj površini može formirati sloj polimera politiofena i hinolina (112) ili se staklasti ugljenik modifikuje ditizonom (154). Staklasti ugljenik se nakon prevlačenja nafionom može umesto ditiokarbamatom modifikovati sa 1,4,7,10,13,16-heksaciklooktadekan(18-krunski-6)-om (114).

Potenciometrijska striping analiza (PSA) žive se izvodi uz primenu radnih elektroda od staklastog ugljenika (155-157) ili zlatnih radnih elektroda (158, 159). Nakon izdvajanja žive na radnoj elektrodi pod odredjenim uslovima, do njene oksidacije dolazi pod dejstvom nekog hemijskog oksidacionog sredstva, s obzirom da rastvoren vazdušni kiseonik nema dovoljnu oksidacionu moć da oksiduje živu. Najčešće se u te svrhe u analizirani rastvor dodaje kalijum-permaganat ili bihromat (155, 156). Nakon koncentrovanja analita, rastvaranje njegovog depozita može da se izvodi i u drugom medijumu u kome se nalazi oksidaciono sredstvo ("*medium-exchange*" tehnika). Često se kao medijum u kome se izvodi analitički korak koristi natrijum-bromid zakišljen hlorovodoničnom kiselinom uz dodatak Cr(VI) jona kao oksidacionog sredstva (158). Deaeracija rastvora nije potrebna mada može da se primeni u cilju povećanja osetljivosti. "*Medium-exchange*" tehnika se najčešće izvodi u protočnim ćelijama.

Interesantan je rad gde se živa posredno odredjuje praćenjem oksidacije kadmijuma (160). Kadmijum se prvo elektrolitički izdvaja na staklastom ugljeniku, a do njegovog rastvaranja dolazi usled oksidativnog delovanja prisutne žive. Signal kadmijuma je u korelaciji sa količinom prisutnog Hg^{2+} jona. Ovakav način odredjivanja žive je primenjen pri odredjivanju žive u realnim sistemima kao što su vode i krv (160).

Hronopotenciometrijska striping analiza (CSA) se redje primenjuje za odredjivanje žive u poredenju sa voltametrijskim striping tehnikama. Uz zlatnu radnu elektrodu i protočnu ćeliju tehnika je definisana za odredjivanje žive u vodama i biljnom materijalu (161). Pod uslovima potpunog iskorišćenja u fazi predelektrolize kao i pri rastvaranju depozita, u cilju izbegavanja dugotrajnog i mukotrpnog postupka kalibracije, može se primeniti Faradejev zakon za odredjivanje sadržaja žive (162). Za hronopotenciometrijsku striping analizu žive najčešće je korišćena zlatna radna elektroda (128, 162, 163). U poredjenju sa stacionarnom elektrodom

od zlata primenom rotirajuće elektrode postiže se i do osam puta veća osetljivost određivanja (128). Sličan efekat povećanja osetljivosti se može postići i u mirnom rastvoru ako se radna elektroda zagreje do 60 °C (164). Pored uobičajenih nosača filma zlata, kao što su grafit i staklasti ugljenik, korišćen je i veoma specifičan nosač - grafit impregniran epoksidnim smolama i polietilenaminom (165). Tako formirana radna elektroda je iskorišćena za određivanje žive u različitim uzorcima hrane i vodama. Primena radnih elektroda od drugih materijala osim zlata za hronopotenciometrijsku striping analizu žive se poslednjih godina u literaturi ne spominje. Hronopotenciometrijska striping analiza u protočnim sistemima je primenjena za monitoring tragova žive (161, 162), ali ne u kombinaciji sa radnim elektrodama od staklastog ugljenika. Živa prisutna u rastvoru u niskim koncentracijama se veoma slabo izdvaja na čistom staklastom ugljeniku. Bakar se nešto bolje izdvaja na površini takve elektrode. Već prve količine izdvojenog bakra formiraju film na kome je izdvajanje žive intenzivnije. Stoga se živa u malim koncentracijama na čistom staklastom ugljeniku može izdvojiti isključivo kodepozicijom sa nekim drugim metalom, kao na primer bakrom ili zlatom (8).

3.5.3. Visokopritisna tečna hromatografija (HPLC)

Visokopritisna tečna hromatografija sa uobičajenim detektorima (diode array, fluorescentni, UV, konduktometrijski...) može da se primeni za razdvajanje pojedinih jedinjenja žive i njihovo određivanje. Osetljivost upotrebom spomenutih detektora je reda veličine mg/dm^3 , tako da se tragovi žive ne mogu određivati. Živa(II) jon je određivan u vodama primenom HPLC na obrnutim fazama (166). Nakon gradjenja kompleksa sa tetrabutilamonijum-bromidom i njegove ekstrakcije organskim rastvaračem, uzorak je injektovan na C_{18} kolonu.

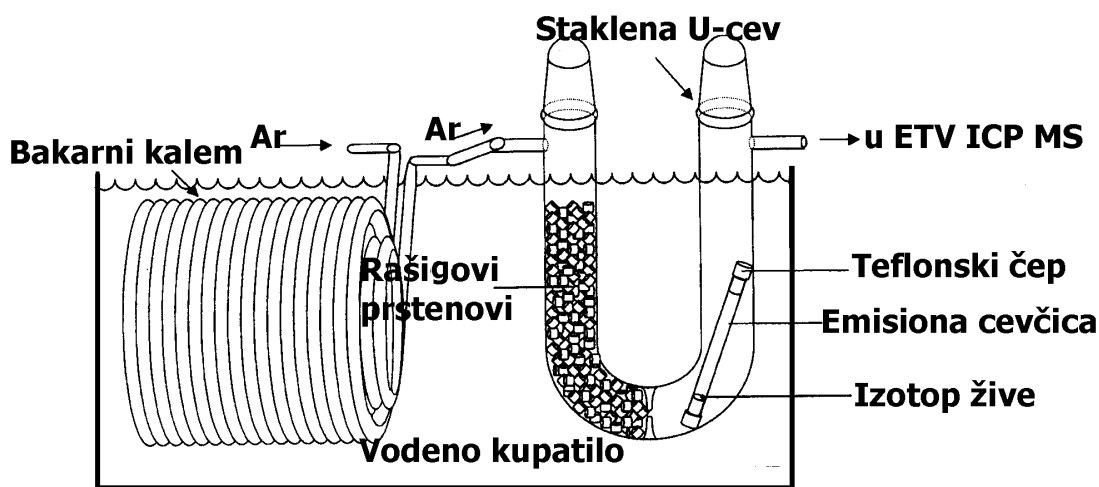
Za osetljivija određivanja žive ovom tehnikom neophodno je primeniti više sofisticirane detektore kao na primer maseni spektrometar (HPLC MS) (167, 168) ili čak HPLC ICP MS (169), odnosno HPLC ICP AFS (170, 171). Kod ovih kombinovanih tehnika, hromatografska tehnika je način na koji se analit razdvaja od ostalih jedinjenja iz uzorka, a detektori su ti koji obezbeđuju veoma visoku osetljivost određivanja. Na visoku selektivnost utiču kombinacija tehnike razdvajanja i visoka selektivnost samog detektora (superponiranje selektivnosti pojedinih faza tehnike).

3.5.4. Induktivno spregnuta plazma - masena spektrometrija (ICP - MS)

Induktivno spregnuta plazma - masena spektrometrija je u suštini varijacija ICP AES gde se plazma koristi kao izvor koji obezbeđuje jone koji se uvode u maseni detektor (maseni spektrometar). Maseni spektrometar omogućuje simultano određivanje većeg broja analita. Osetljivost određivanja je reda veličine ng/dm^3 (ng/kg). Instrumentacija i njeno održavanje su prilično složeni i skupi, kao i eksploatacija same tehnike.

Induktivno spregnuta plazma masena spektrometrija može da se primeni i nakon izdvajanja para elementarne žive (CV ICP - MS). Redukcija jona žive iz njenih jednostavnijih jedinjenja se izvodi stano-hloridom, a elementarna živa se dalje uvodi u ICP - MS. Tehnika je primenjena za određivanje žive u snegu glečera (172). Ovom tehnikom je uspešno određivana i živa u kosi (173). Uzorci su pripremani mikrotalasnom digestijom u koncentrovanoj azotnoj kiselini. Nakon razblaživanja vodom direktno su uvedeni u ICP - MS.

Uobičajene tehnike koje se koriste za specifikaciju jedinjenja žive, kao na primer gasna hromatografija spregnuta sa AAS, AES ili AFS, induktivno spregnuta plazma masena spektrometrija, odnosno HPLC AFS i HPLC ICP - MS zahtevaju ekstrakciju ili derivatizaciju (ili oba postupka) analita pre njegovog razdvajanja i detekcije. Ako govorimo o određivanju određenog jedinjenja, u toku tih koraka može doći do hemijskih transformacija i, samim tim do grešaka. Pažljivo odabranim temperaturnim programom, elektrotermalna atomizacija omogućuje izbegavanje takvih grešaka, jer se jedinjenja razdvajaju na osnovu različite isparljivosti. Elektrotermalna atomizacija spregnuta sa ICP MS (ETV ICP - MS) je tehnika koja kombinuje prednost ICP - MS u smislu detektora (visoka osetljivost, selektivnost prema izotopima), sa prednostima direktne analize čvrstih uzoraka (velik broj uzoraka po jedinici vremena, smanjen rizik od gubitaka i kontaminacija, mala potrebna masa uzorka). Pogotovo je pogodna za određivanje različitih hemijskih oblika analita, gde je bitno da se originalan hemijski oblik analita iz uzorka sačuva. Tehnika je primenjena za direktno i simultano određivanje metil-žive i neorganske žive u biološkom materijalu (70). Osnovna prednost tehnike je da ne zahteva pripremu uzorka. Čvrst uzorak se smešta u grafitnu kivetu i izlaže određenom temperaturnom programu, pri čemu dolazi do isparavanja metil-žive i neorganske žive. Analiti se zatim uvodi u ICP strujom argona. Metoda koja je korišćena za kvantifikaciju je podrazumevala kalibraciju pomoću izotopa žive ^{200}Hg (slika 11).



Slika 11. Uredjaj za dobijanje žive obogaćene izotopom ^{200}Hg .

Emisiona cevčica je izradjena od polietilena i na oba kraja zatvorena teflonom. U njoj se nalazi živa obogaćena izotopom žive ^{200}Hg . Emisiona cevčica se nalazi u staklenoj U-cevi, a sve se nalazi u vodenom kupatilu. Argon prolazi kroz bakarni kalem, takodje smešten u vodeno kupatilo i prelazi preko emisiona cevčice, pri čemu odnosi izvesnu količinu žive. Argon sa parama žive se uvodi u grafitnu kivetu ICP MS-a. Prolazak argona kroz kalem od bakra je neophodan radi temperiranja, pošto oslobadjanje žive iz emisiona cevčice u velikoj meri zavisi od temperature. Količina žive otpuštena iz emisiona cevčice po jedinici vremena određuje se tako što se živa sakuplja na apsorberu od zlata, čijim se zagrevanjem ona oslobadja i određuje pomoću CV AAS ili CV AFS.

3.5.5. Neutron - aktivaciona analiza

Neutron-aktivaciona analiza je veoma osetljiva, tačna, selektivna, ali i skupa tehnika. Zahteva veliku stručnost analitičara. Jedna od njenih osnovnih prednosti je mogućnost multielementarne analize. Tako je u vodama istovremeno određivan veliki broj elemenata kao što su bakar, kobalt, cink, kadmijum i živa (174). Njihovo koncentrovanje pre primene tehnike je izvedeno na poliakrilamidoksin smoli.

3.5.6. Ostale metode

Još složenije i skuplje analitičke tehnike podrazumevaju tehniku površinske analize, kao na primer fotoelektron spektroskopija X zraka (XPS) (175) i maseno - masenu spektrometriju (MS - MS) (176). Primenom ovih tehnika mogu se dobiti podaci o analitu koje ni jedna druga tehnika ne može da omogućiti. Na primer, može se utvrditi dubina prodiranja analita u uzorku.

"Spot" test

Postoji čitav niz jednostavnih i efikasnih testova za određivanje mnogih metala uključujući i živu (177). Metode se zasnivaju na bojenoj reakciji analita i reagensa, pri čemu je intenzitet obojenja zavisao od koncentracije analita. Spot testovi ne omogućuju osetljiva određivanja, a njihova pouzdanost se često dovodi u pitanje. Iako se danas gotovo i ne primenjuju, oni se mogu koristiti za veoma gruba određivanja prisustva metala zbog njihove niske cene, lake dostupnosti reagenasa, jednostavnosti primene i mogućnosti njihove primene i od strane nestručnog lica. Nedostaci su ti što je reč o polukvantitativnim metodama koje imaju veliku grešku određivanja usled mnogih interferencija i uticaja matriksa.

Kompleksometrijska titracija

Jedinjenja žive se često nalaze u sastavu insekticida, fungicida i baktericida za potrebe poljoprivrede i industrije. Široku primenu nalaze i amalgami sa mnogim metalima. Tako se legura srebra i žive koristi u stomatologiji, cinka i žive kao često redukciono sredstvo, a kadmijuma i žive u Weston-ovoj ćeliji. Legura žive i talijuma sa 8,7% talijuma ima tačku mržnjenja na -59°C , a njena primena je moguća za izradu termometara za niske temperature i za proizvodnju prekidača. Kada je reč o visokom sadržaju žive, moguće je primeniti kompleksometrijsku titraciju za njeno određivanje, i to u količinama od 4 do 80 mg. Divalentni jon žive ima izraženu težnju da gradi komplekse, što je i iskorišćeno u okviru ovih analitičkih metoda. Princip svih kompleksometrijskih titracija je da Hg(II) prvo nagradi kompleks sa EDTA, pri čemu se višak EDTA titriše cink-sulfatom uz ksilenol-oranž kao indikator. Zatim se dodaje neki oslobadajući agens koji oslobadja živu iz njenog kompleksa. Živa se određuje posredno, određivanjem oslobodjenog kompleksirajućeg agensa za koji je živa bila

vezana. Kao oslobadjajući agensi mogu da se koriste različita jedinjenja, kao na primer 4-amino-5-merkaptio-3-propil-1,2,4-triazol, tiocijanat, 2-imidazolidentionin, 2-merkaptioetanol, 3-merkaptio-1,2-propandiol, acetilaceton, tioglikolna kiselina itd. Problem koji se često javlja vezan je za selektivnost u prisustvu drugih metala. Dobra selektivnost je postignuta uz glutation kao oslobadjajući agens (178).

Spektrofotometrijske metode

Klasične spektrofotometrijske metode su zasnovane na gradjenju najčešće obojenog jedinjenja analita i nekog reagensa, a zatim merenju apsorpcije upadnog zračenja. Odredjivanje je zasnovano na primeni Lambert-Beer-ovog zakona uz poznavanje koeficijenta apsorpcije nagradjenog jedinjenja. Samo spektrofotometrijsko merenje se izvodi tek nakon selektivnog izdvajanja kompleksa, najčešće ekstrakcijom. Dosta osetljiva i selektivna odredjivanja žive su postignuta nakon izdvajanja i prekoncentracije žive flotacionom metodom. Suština metode je da živin jon sa jodidnim jonom nagradi HgI_4^{2-} koji se flotacijom izdvoji u sistemu vodena faza/n-heptan. U cilju koncentrovanja jon se rastvara u acetonitrilu i spektrofotometrijski odredjuje. Radi povećanja stabilnosti ne meri se apsorpcija HgI_4^{2-} , nego jonskog asocijata sa kompleksom fero-jona (179). Tehnika je primenjena za odredjivanje žive u vodama, a osetljivost joj je oko $1,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Živa(II) jon je u vodama takodje odredjivan spektrofotometrijski na osnovu merenja apsorpcije crveno obojenog kompleksa sa N,N'-bis(2-merkaptofenil)etandiamidom, rastvornom u dihlormetanu (180).

Difrakcija X - zraka (XES)

Reč je o još jednoj spektroskopskoj tehnici, koja predstavlja varijaciju skenirajućeg elektronskog mikroskopa, a kao upadne zrake koristi X-zrake. Ova tehnika se u praksi koristi retko, pre svega u slučaju analize uzoraka u čvstom stanju i za specifične analize (181). Može se koristiti, na primer, za odredjivanje prisustva žive ili arsena na muzejskim eksponatima. Iako spada u polukvantitativne tehnike, dosta je osetljiva i selektivna, ne zahteva veliku količinu uzorka, a instrumentacija može da bude i prenosna. Pored toga, reč je o nedestruktivnoj tehnici.

EKSPERIMENTALNI DEO

4.0.1. Instrumentacija

Sva ispitivanja su izvedena uz primenu sistema za elektrohemijsku striping analizu domaće konstrukcije i proizvodnje (Tehnološki fakultet, Novi sad i "Elektrouniverzal", Leskovac). Striping analizator M1, osnovni deo navedenog sistema predstavlja visokoautomatizovan instrument za potenciometrijsku i hronopotenciometrijsku striping analizu sa mikroprocesorskim vođenjem celog toka analize. Instrument ima program za automatsko određivanje kvalitativnih i kvantitativnih karakteristika analita, uz automatsko računanje sadržaja ispitivanih elemenata. Vrednosti potencijala elektrolize (deponovanja) koji se mogu saopštiti su u opsegu -2 V do 2 V, a konstantne struje deponovanja od -50 μA do 50 μA . Tačnost zadavanja potencijala i struja definisana je greškom od $\Delta E < 2 \text{ mV}$, odnosno $\Delta i < 0,2 \mu\text{A}$.

Kvalitativne karakteristike analiziranog analita su karakteristični potencijali rastvaranja elemenata, odnosno potencijali platoa potenciograma ili hronopotenciograma. Rezolucija pri merenju potencijala rastvaranja iznosi $\Delta E = 2 \text{ mV}$. Kvantitativna karakteristika analita određuje se merenjem vremena između dve uzastopne prevojne tačke signala odziva, uz tačnost, definisanu greškom $\Delta t = 50 \text{ ms}$. Pored navedenih mogućnosti, analizator upozorava analitičara u slučaju pogrešnog saopštavanja parametara analize, kao i o eventualnim neregularnostima tokom elektrohemijskog procesa. Posle svake uradjene analize, analizator daje informacije o njenoj ispravnosti, odnosno o vrsti i stepenu smetnje.

Klasičnu elektrohemijsku ćeliju striping analizatora čini mehanička mešalica sa teflonskim mešačem, elektrode, procesna posuda i elektromagnetni ventil. Rad mehaničke mešalice kao i elektromagnetnog ventila koji se nalazi u njenom kućištu u potpunosti je kontrolisan osnovnim delom sistema. Korišćen je elektrodni sistem koji obuhvata radnu, referentnu i pomoćnu elektrodu. Stacionarna radna elektroda je napravljena utiskivanjem cilindra od staklastog ugljenika ("Sigradur" G) pri povišenim temperaturama u teflonsku cev spoljašnjeg prečnika $d = 8 \text{ mm}$. Površina diska (aktivna površina elektrode) je iznosila $7,07 \text{ mm}^2$. Za klasičnu elektrohemijsku ćeliju kao pomoćna elektroda se koristila platinska žica ($d = 0,07 \text{ mm}$, $l = 5 \text{ mm}$).

Kao rotirajuća radna elektroda korišćena je elektroda "Beckman", pri čemu je rotirajući segment u vidu disk elektrode od staklastog ugljenika "Sigradur" G ($P = 7,07 \text{ mm}^3$) napravljen u laboratoriji za Instrumentalne metode analize Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu (182).

Tubularna ćelija je dobijena isecanjem određene dužine cilindra od staklastog ugljenika ($d = 7 \text{ mm}$, $l = 10 \text{ mm}$). Pomoćna elektroda za protočni

sistem uz tubularnu ćeliju je izradjena od cilindra od staklastog ugljenika ($d = 5 \text{ mm}$, $l = 10 \text{ mm}$).

Tankoslojna protočna ćelija je takodje bila izradjena u Laboratoriji za instrumentalne metode analize Tehnološkog fakulteta. Cilindar od staklastog ugljenika ($d = 3 \text{ mm}$) je utisnut u nosač od pleksiglasa. Izmedju dva prozora izradjena takodje od pleksiglasa se nalazi folija od teflona koja odredjuje zapreminu analiziranog rastvora. Pomoćna elektroda koja se koristila za ovaj protočni sistem je bila napravljena od cilindra od nerdjajućeg čelika ($d = 3 \text{ mm}$, $l = 53 \text{ mm}$).

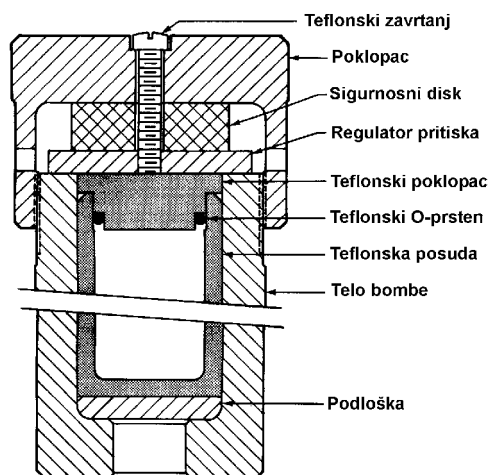
Procesna čaša (183) koja se koristila i kao radna elektroda je bila od staklastog ugljenika, ukupne visine 3,5 cm i prečnika = 1,9 mm. Platinska žica ($l = 13 \text{ cm}$, $d = 0,07 \text{ cm}$) obmotana oko referentne elektrode je služila kao pomoćna elektroda uz procesnu čašu kao radnu elektrodu. Za sve sisteme je primenjena Ag/AgCl (3,5 mol/l, KCl) referentna elektroda.

4.0.2. Pribor i posudje

U radu je korišćeno uobičajeno laboratorijsko posudje i pribor, koje je prano deterdžentom, a zatim ispirano česmnom vodom, razblaženom azotnom kiselinom (1:1), destilovanom i bidestilovanom vodom.

Standardni rastvori su pipetirani mikropipetama promenljive zapremine i to $5\text{-}50 \text{ mm}^3$ i $20\text{-}200 \text{ mm}^3$ (Socorex).

Za razaranje organskog materijala korišćene su posude za mikrotalasnu digestiju u zatvorenom sistemu (Parr, USA) (slika 12).



Slika 12. Posuda za mikrotalasnu digestiju.

Pored navedenog, u radu je korišćena analitička vaga, mikrotalasna pećnica, bušilica, ultrazvučno vodeno kupatilo, rešo i bidestilator.

4.0.3. Hemikalije

- Živa, p.a., Merck
- Hlorovodonična kiselina, suprapure, Merck
- Azotna kiselina, p.a., Kemika
- Perhlorna kiselina, p.a., Merck
- NaCl, p.a., Merck
- KSCN, p.a., Merck
- Elektrolitički bakar, p.a., Merck
- Standardni referentni materijal - list paradajza (SRM 1573a, National Institute of Standards&Technology).
- Etanol, p.a., Zorka
- Aceton, p.a., Merck
- Standardni rastvori Ag, Bi, Mn (1 g/dm³), "Titrisol", Merck
- Azot ekstra čistoće

- Bidestilovana voda

4.0.4. Rastvori

Osnovni standardni rastvor živa(II) jona, sadržaja 5 g/dm³ pripremljen je rastvaranjem elementarne žive u 3 cm³ azotne kiseline uz zagrevanje i razblaživanjem bidestilovanom vodom. Rastvor je čuvan u polietilenskoj boci u mraku. Radni rastvori živa(II) jona masenog sadržaja

0,1-50000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ pripremani su razblaživanjem osnovnog standardnog rastvora bidestilovanom vodom. Radni standardni rastvori sadržaja 0,1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ pripremani su zbog nestabilnosti pred svaku analizu. Rastvori sadržaja 1000 i 5000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ pripremani su svakih sat vremena, dok su rastvori sadržaja 50000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ pripremani svaka tri dana.

Osnovni standardni rastvor bakra sadržaja 8 g/dm^3 pripreman je rastvaranjem elementarnog bakra u azotnoj kiselini (1:1) i razblaživanjem bidestilovanom vodom. Radni standardni rastvori bakra sadržaja 20 mg/dm^3 pripremani su nedeljno razblaživanjem osnovnog rastvora bakra bidestilovanom vodom.

Radni standardni rastvori srebra, bizmuta i mangana pripremani su razblaživanjem odgovarajućih "Titrisol"-a bidestilovanom vodom.

4.0.5. Uzorci

Živa je određena u većem broju slatkovodnih, morskih i bunarskih voda, voda za piće kao i u jednom uzorku otpadne vode:

- Atlantski okean
- Jadransko more
- Voda za piće 1
- Voda za piće 2
- Dunavska voda 1
- Dunavska voda 2
- Dunavska voda 3
- Tisa 1
- Tisa 2
- Sava 1
- Sava 2
- Drina

- Paličko jezero
- Bunarska voda (100 m)
- Bunarska voda (300 m, "žuta" voda)
- Kišnica
- Otpadna voda (Bor)

4. Rezultati i diskusija

4.1. Odredjivanje optimalnih uslova HSA žive

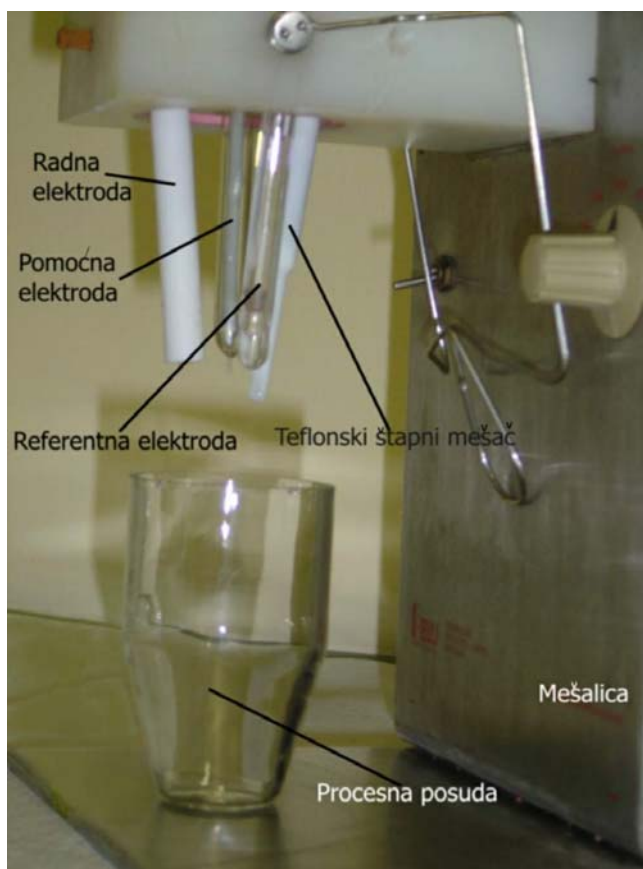
U cilju optimizacije uslova HSA, na model rastvorima žive(II) ispitan je uticaj najznačajnijih eksperimentalnih faktora uz primenu klasične elektrohemijske ćelije uz stacionarnu i rotirajuću disk elektrodu, procesnu posudu koja je ujedno bila i radna elektroda, kao i za protočne sisteme (tankoslojna u tubularna ćelija). Kontrola kvaliteta površine staklastog ugljenika se izvodila svaki dan pre početka rada "brzim" i konačnim testom u $0,005 \text{ mol/dm}^3$ sumpornoj kiselini ekstra čistoće. "Brzi" test je podrazumevao saopštavanje konstantne struje u 10 ciklusa od $-0,7 \text{ V}$ do $0,7 \text{ V}$. U slučaju dobrog kvaliteta aktivne površine staklastog ugljenika, test je morao biti završen za najviše 5 s. Konačan test je izvodjen elektrolizom rastvora $0,005 \text{ mol/dm}^3$ sumporne kiseline pri konstantnom potencijalu od $-0,7 \text{ V}$ tokom 60 s uz umirenje rastvora tokom 15 s, a zatim saopštavanjem konstantne struje u analitičkom koraku, do dostizanja završnog potencijala od $0,7 \text{ V}$. Dobijeni hronopotenciogram nije smeo imati prevojne tačke, a analitički korak se morao završiti u vremenu od najviše 2 s. Staklasti ugljenik je pripreman poliranjem suspenzijom aluminijum-oksida, mehaničkim i elektrohemijskim čišćenjem. Poliranje se izvodilo po potrebi kada je uočen pad reproduktivnosti odredjivanja i oštine analitičkog signala, kao i onda kada rezultati testa elektrode nisu bili zadovoljavajući. Mehaničko čišćenje se izvodilo više puta u toku dana, filter hartijom nakvašenom acetonom, a zatim bidestilovanom vodom. Elektrohemijsko čišćenje je izvodjeno nakon svake analize uzastopnim ciklusima promene potencijala od $-0,7 \text{ V}$ do $0,7 \text{ V}$ odgovarajućom strujom u zavisnosti od tipa elektrohemijske ćelije. Za disk elektrode (stacionarna i rotirajuća) primenjivana je struja od $7 \mu\text{A}$, dok se za tankoslojnu protočnu ćeliju primenjivala struja od $10 \mu\text{A}$. Za procesnu posudu kao radnu elektrodu i tubularnu protočnu ćeliju primenjivana je struja od $50 \mu\text{A}$.

Za sve sisteme određeni su vrsta i odgovarajuća koncentracija pomoćnog elektrolita, potencijal elektrolize, a definisan je i uticaj koncentracije, vremena elektrolize i struje rastvaranja na analitički signal žive. Za klasičnu i rotirajuću disk elektrodu, kao i za elektrodu u vidu procesne čaše posmatran je uticaj brzine mešanja rastvora, odnosno brzine rotiranja elektrode, dok je za protočne sisteme posmatran uticaj protoka, s obzirom da je faza koncentrovanja izvodjena u uslovim konvektivnog prenosa mase kod svih ispitanih elektrohemijskih sistema. Analitički korak je izvodjen u uslovima difuzionog prenosa mase, odnosno u mirnom rastvoru. Nezavisno od primenjene elektrohemijske ćelije, u svim analizama je bilo neophodno dodavanje "pomoćnog" elementa. Naime, izdvajanje žive na staklastom ugljeniku je otežano i veoma nereproduktivno. Uloga "pomoćnog" elementa je da se on prvi izdvaja na staklastom ugljeniku i na taj način formira centre na kojima će se poboljšati izdvajanje određivanog elementa. Kao "pomoćni" element pri određivanju žive najčešće se koriste bakar i bizmut (6, 8). Nakon izvedenih predispitivanja u radu je u tom smislu korišćen bakar. Jedan od razloga je bio i taj što je on u realnim uzorcima češće prisutan od bizmuta i to u značajnim količinama. Pri određivanju žive u većini realnih uzoraka bakar nije trebalo dodavati, što je bilo značajno sa aspekta eventualne kontaminacije uzoraka. Pored toga, bizmut je toksičniji od bakra, što naročito ima značaja pri kontinualnom monitoringu žive u vodotokovima.

Preliminarna ispitivanja su obuhvatila i uticaj rastvorenog vazdušnog kiseonika na deponovanje i rastvaranje žive, odnosno potrebu za deaeracijom ispitivanog rastvora. Poredjeni su analitički signali žive u deaerisanim i nedeaerisanim rastvorima. Analize su izvodjene u klasičnoj elektrohemijskoj ćeliji, a ispitan je uticaj deaeracije azotom u trajanju 300 s, 480 s i 600 s. Sadržaj žive(II) u posmatranim rastvorima je iznosio $30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a bakar(II) jona $300 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Vreme elektrolize pri potencijalu od $-0,9 \text{ V}$ je iznosilo 240 s, a struja rastvaranja $9,3 \mu\text{A}$. Ispitivanje je izvedeno u $0,3 \text{ mol}/\text{dm}^3$ azotnoj kiselini kao pomoćnom elektrolitu. Deareacija analiziranih rastvora u trajanju od 300 s i 480 s nije doprinela značajnijem povećanju osetljivosti određivanja. Deaeracija analiziranog rastvora u trajanju od 600 s je doprinela povećanju osetljivosti određivanja žive, međutim reproduktivnost analitičkog signala žive je bila veoma loša. Koeficijent varijacije pet uzastopnih analiza je iznosio 13,7%. Loša reproduktivnost se može objasniti nagomilavanjem mehurića azota na radnoj elektrodi. Pored toga, nakon dereracije je uočena pojava cepanja platoa oksidacije žive. Iz ovih razloga i iz razloga izbegavanja kontaminacije analiziranog rastvora gasom za deaeraciju, kao i radi skraćivanja trajanja analize, u svim kasnijim ispitivanjima analize su izvodjene u nedeaerisanim rastvorima

4.1.1. Klasična elektrohemijska ćelija

Klasična elektrohemijska ćelija se sastoji od radne disk elektrode od stalastog ugljenika ($d = 3 \text{ mm}$), pomoćne elektrode od platinske žice ($l = 5 \text{ mm}$, $d = 0,7 \text{ mm}$) i $3,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Ag/AgCl}$ referentne elektrode (slika 13). Radna elektroda je pripremana čišćenjem acetonom i bidestilovanom vodom.



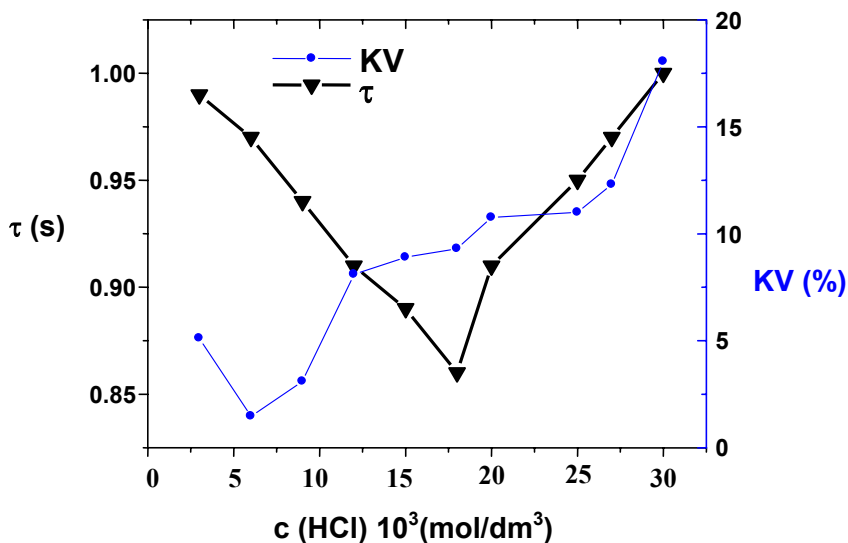
Slika 13. Klasična elektrohemijska ćelija.

Uticao koncentracije pomoćnog elektrolita na analitički signal žive

Uloga pomoćnog elektrolita je višestruka. Pomoćni elektrolit obezbeđuje električnu provodljivost rastvora, podešava pH rastvora, minimizira migracionu struju, a može i da dekompleksira analit. Posmatran je

analitički signal žive u $0,3 \text{ mol/dm}^3$ azotnoj, hlorovodoničnoj i perhlornoj kiselini, $3 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ i $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ SCN}^-$.

U slučaju primene tiocijanata kao elektrolita nije bilo potrebno dodavati "pomoćni" element. Analitički signal žive (τ), odnosno vreme njene oksidacije, bio je značajan ali razvučen, dok su se na znatno pozitivnijem potencijalu od potencijala oksidacije žive javljala dva prevoja koja su, najverovatnije, odgovarala oksidaciji samog tiocijanata u dva koraka. Smeša različitih elektrolita kao na primer tiocijanata i hlorovodonične kiseline nije doprinela većoj oštrini signala. Smešu azotne kiseline i tiocijanata nije bilo moguće primeniti u određivanjima žive, s obzirom da je sama azotna kiselina izazivala oksidaciju tiocijanata. Poredeći hlorovodoničnu, perhlornu i azotnu kiselinu, živin analitički signal je bio najoštiji u hlorovodoničnoj kiselini, dok nije bilo značajnijih razlika po pitanju veličine signala. Hlorovodonična kiselina je u svim daljim ispitivanjima usvojena kao odgovarajući pomoćni elektrolit. Uticaj koncentracije hlorovodonične kiseline na analitički signal žive posmatran je u intervalu koncentracija od $0,003 \text{ mol/dm}^3$ do $0,03 \text{ mol/dm}^3$. Ispitivanja su izvedena u rastvorima žive sadržaja $10 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ u koje je dodato $100 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ bakra. Elektroliza je izvodjena u trajanju od 360 s na potencijalu od $-0,9 \text{ V}$. Rastvaranje depozita žive je izvodjeno uz primenu struje od $9,3 \text{ } \mu\text{A}$. U toku faze koncentrovanja analizirani rastvor je mešan brzinom od 6000 o/min. Rezultati ispitivanja su prikazani na slici 14. Svaka tačka na dijagramu predstavlja srednju vrednost pet uzastopnih analiza. Nakon svake analize radna elektroda je čišćena elektrohemijским putem u 10 uzastopnih ciklusa promene potencijala od $-0,7 \text{ V}$ do $+0,7 \text{ V}$ strujom od $9,3 \text{ } \mu\text{A}$. Za svaku ispitanu vrednost koncentracije hlorovodonične kiseline prikazana je i reproduktivnost analitičkog signala žive, izražena kao koeficijent varijacije (KV).

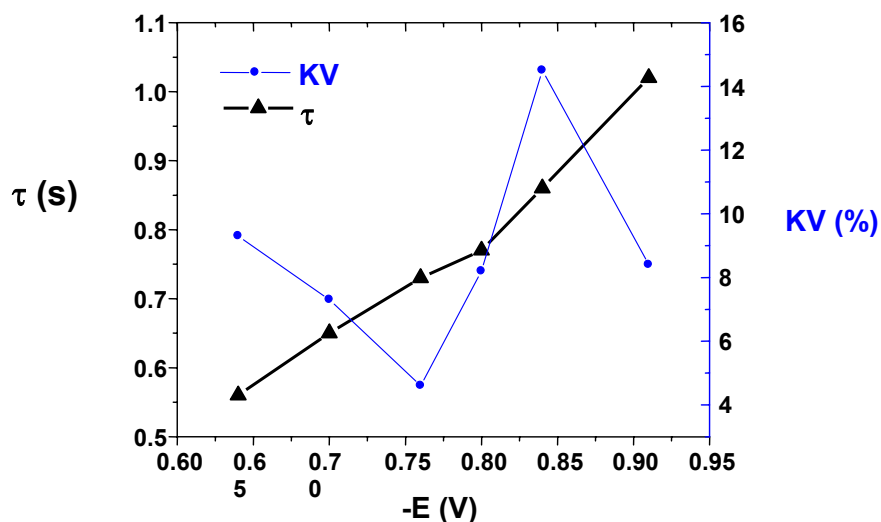


Slika 14. Uticaj koncentracije hlorovodonične kiseline na analitički signal žive. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $t = 360 \text{ s}$; $i = 9,3 \mu\text{A}$.

Sa porastom koncentracije hlorovodonične kiseline potencijal rastvaranja žive se kretao ka negativnijim vrednostima, dok je vreme rastvaranja žive dostizalo maksimum za najnižu i najvišu koncentraciju u ispitanom intervalu. Reproductivnost analitičkog signala žive je, u principu, opadala sa porastom koncentracije elektrolita. Za najviše koncentracije u ispitanom intervalu koeficijent varijacije vremena rastvaranja žive je dostizao vrednosti čak $>10\%$. Stoga više koncentracije elektrolita su za dalja ispitivanja bile neprihvatljive. Loša reproductivnost analitičkog signala žive u rastvorima veće koncentracije elektrolita može se objasniti intenzivnijim izdvajanjem vodonika. Mehurići vodonika su se nagomilavali na površini radne elektrode i remetili proces deponovanja. U svim daljim ispitivanjima usvojena je koncentracija hlorovodonične kiseline od $0,006 \text{ mol}/\text{dm}^3$ s obzirom da je analitički signal žive bio najreproductivniji ($\text{KV} = 1,47\%$) i prilično visok. Pored toga, ova koncentracija hlorovodonične kiseline će pri analizi realnih uzoraka uzrokovati minimalnu kontaminaciju.

Uticaj potencijala elektrolize na analitički signal žive

U cilju dobijanja dobro definisanog platoa rastvaranja žive na hronopotenciogramu neophodno je bilo dobro definisati uslove deponovanja, od kojih je jedan od najznačajnijih, svakako, potencijal elektrolize (E). Posmatrani su potencijali elektrolize u intervalu od -0,64 V do -0,91 V u rastvorima živa(II) jona sadržaja $30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, u koje je bilo dodato $300 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ bakra. Vreme elektrolize je iznosilo 120 s, a struja rastvaranja $9,3 \mu\text{A}$. Nakon svake analize radna elektroda je čišćena elektrohemijjskim putem u 10 uzastopnih ciklusa promene potencijala od -0,7 V do +0,7 V strujom $9,3 \mu\text{A}$. Rezultati ispitivanja su prikazani na slici 15. Svaka tačka na dijagramu predstavlja srednju vrednost pet uzastopnih analiza. Na dijagramu je prikazana i reproduktivnost izražena kao koeficijent varijacije.

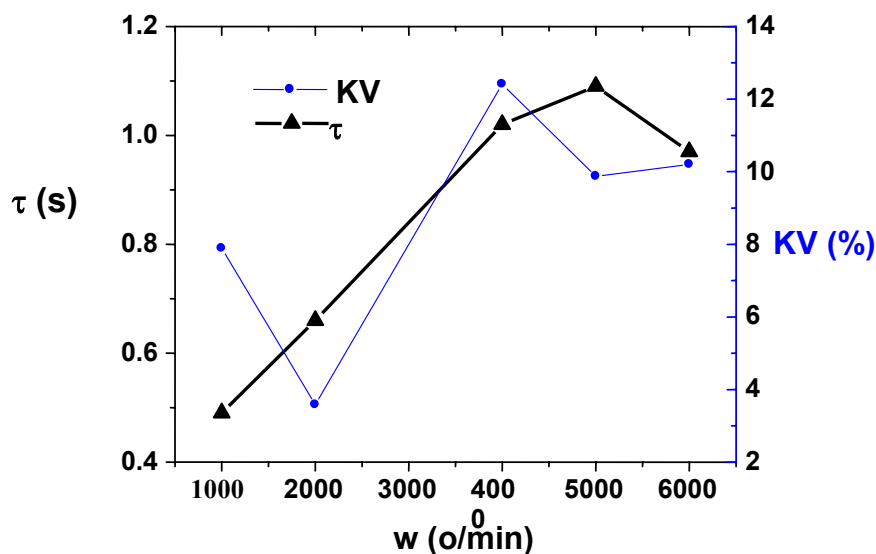


Slika15. Uticaj potencijala elektrolize na analitički signal žive. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 300 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $t = 120 \text{ s}$; $i = 9,3 \mu\text{A}$.

Promena analitičkog signala žive sa promenom potencijala se veoma dobro mogla opisati linearnom funkcijom. Naime, negativniji potencijali su izazivali veću količinu izdvojene žive na radnoj elektrodi. Najbolja reproduktivnost je postignuta pri saopštavanju potencijala od oko -0,76 V radnoj elektrodi, međutim znatno veća osetljivost je postignuta pri potencijalu od oko -0,91 V. Reproductivnost je za ovu vrednost potencijala bila zadovoljavajuća (8,4 %), zbog čega je u svim daljim ispitivanjima na klasičnoj disk elektrodi primenjen upravo potencijal elektrolize od -0,91 V. Potencijal rastvaranja žive je u ispitivanom intervalu linearno opadao sa negativnijim vrednostima potencijala elektrolize i kretao se od ~315 mV do ~285 mV.

Uticaj brzine mešanja na analitički signal žive

Brzina mešanja rastvora (w) tokom elektrolize direktno utiče na količinu stvorenog depozita. Brzina mešanja rastvora ispitana je u opsegu 1000-6000 o/min u rastvorima sadržaja $30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ živa(II) jona u koje je dodato $300 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ bakra. Vreme elektrolize je iznosilo 120 s, a struja rastvaranja $9,3 \mu\text{A}$. Rezultati ispitivanja su prikazani na Slici 16.

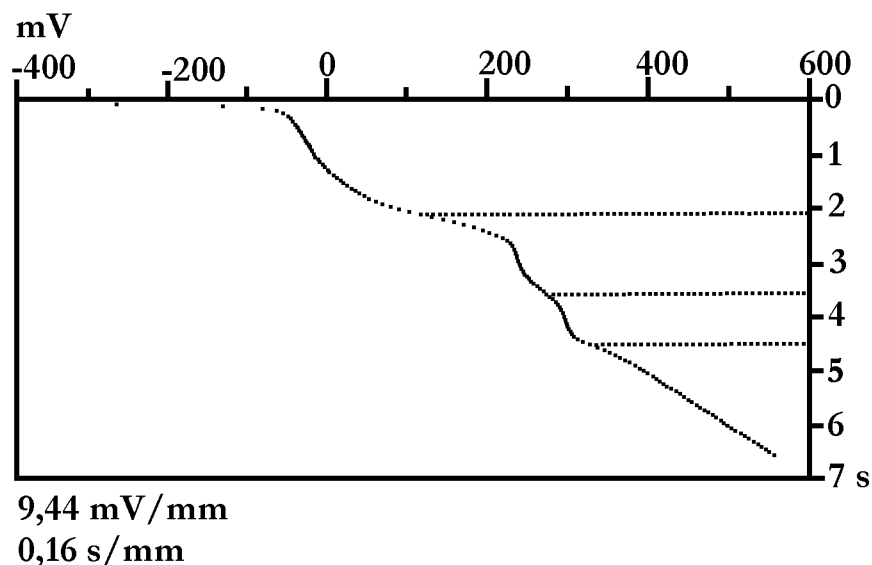


Slika 16. Uticaj brzine mešanja na analitički signal žive. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 300 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $E = -0,9 \text{ V}$; $t = 120 \text{ s}$; $i = 9,3 \mu\text{A}$.

Analitički signal žive je rastao sa porastom brzine mešanja do 5000 o/min. Pri većoj brzini mešanja (6000 o/min) uočen je pad osetljivosti određivanja. Najverovatnije su mehurići vazduha delimično blokirali radnu elektrodu i smanjivali njenu aktivnu površinu, što se uočavalo i golim okom. Brzina mešanja rastvora tokom elektrolize od 5000 o/min je prihvaćena u svim daljim ispitivanjima, s obzirom da je doprinosila najvećoj osetljivosti određivanja.

Uticaj vremena elektrolize na analitički signal žive

Uticaj vremena elektrolize je ispitan za dva sadržaja žive. U rastvore koji su sadržali $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ žive dodato je $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ bakra, a posmatrana su vremena elektrolize u intervalu od 180 s do 600 s. Struja rastvaranja je iznosila $4,4 \mu\text{A}$. Za rastvore višeg sadržaja žive ($30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) ispitan interval vremena elektrolize je iznosio od 60 s do 420 s. Struja rastvaranja je iznosila $10 \mu\text{A}$, a dodata količina bakra $300 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Duža vremena elektrolize su doprinosila raslojavanju platoa oksidacije žive (slika 17). Prvi talas koji se uočava na hronopotenciogramu oko 0 mV je analitički signal bakra, dok drugi, u ovom slučaju raslojen, odgovara analitičkom signalu žive. Na prikazanoj slici u prvoj koloni su dati potencijali rastvaranja kao kvalitativne karakteristike analita, dok su u drugoj i trećoj koloni prikazana vremena oksidacije u sekundama i internim jedinicama analizatora ($1 \text{ s} = 81,37 \text{ I. J.}$). Daljim povećanjem vremena elektrolize oba platoa na veoma bliskim potencijalim elektrolize su rasla, što potvrđuje da oba odgovaraju rastvaranju žive. Najverovatnije je reč o rastvaranju depozita žive na manje i više aktivnim centrima staklastog ugljenika. Pri deponovanju žive na staklastom ugljeniku prvo se popunjavaju aktivniji centri staklastog ugljenika. Za popunjavanje manje aktivnih centara staklastog ugljenika potrebno je dovesti veću energiju, odnosno zahtevaju se duža vremena elektrolize. Deponovanje žive na aktivnijim centrima staklastog ugljenika se odvija tako da se prvo formiraju veće kapljice, prilično udaljene međusobno. Deponovanje žive na živi je verovatnije i brže nego na staklastom ugljeniku, tako da dalje produženje elektrolize izaziva povećanje formiranih kapljica žive i njihovo spajanje (130). Još duža vremena elektrolize izazivaju pojavu manjih kapljica žive na manje aktivnim centrima staklastog ugljenika u drugom sloju. Pri rastvaranju depozita, živa se prvo rastvara sa aktivnijih centara staklastog ugljenika (negativniji plato), pa tek onda sa manje aktivnih (pozitivniji plato).

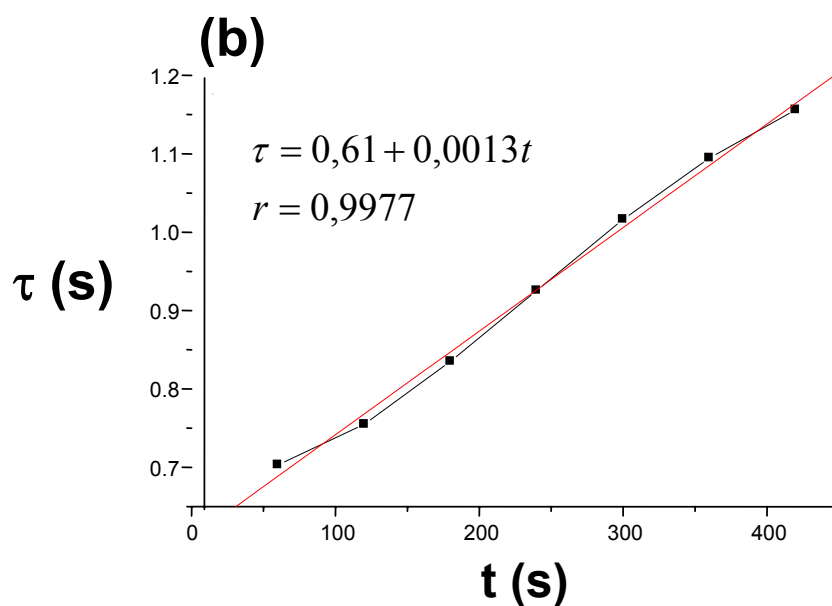
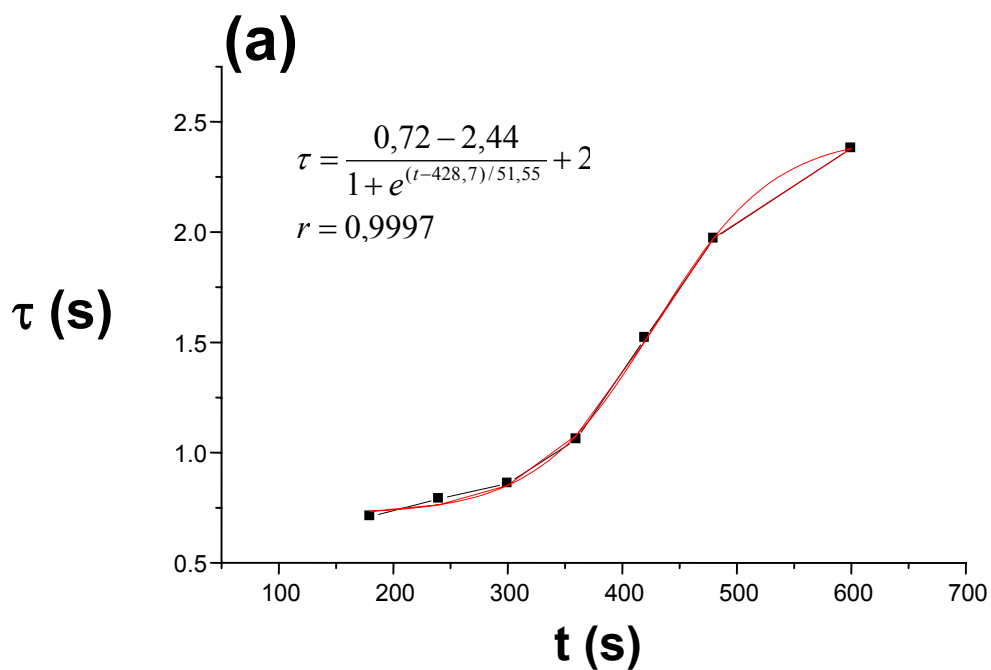


1.
bez grešaka

- 14 mV	*	2,1 s	170
238 mV	*	1,4 s	118
296 mV	*	0,9 s	76

Slika 17. Raslojavanje platoa žive. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $E = -0,9 \text{ V}$; $t = 600 \text{ s}$; $i = 4,4 \mu\text{A}$.

Za niži sadržaj žive raslojavanje je uočeno pri vremenu elektrolize od 480 s, dok je za viši sadržaj žive do raslojavanja platoa oksidacije dolazilo pri vremenima elektrolize od 300 s i dužim. Ako se posmatra zbirno vreme oksidacije oba platoa žive, zavisnost njenog analitičkog signala od vremena elektrolize se pokoravala Bolcmanovoj funkciji za niži sadržaj, odnosno linearnoj funkciji za viši sadržaj (slika 18).



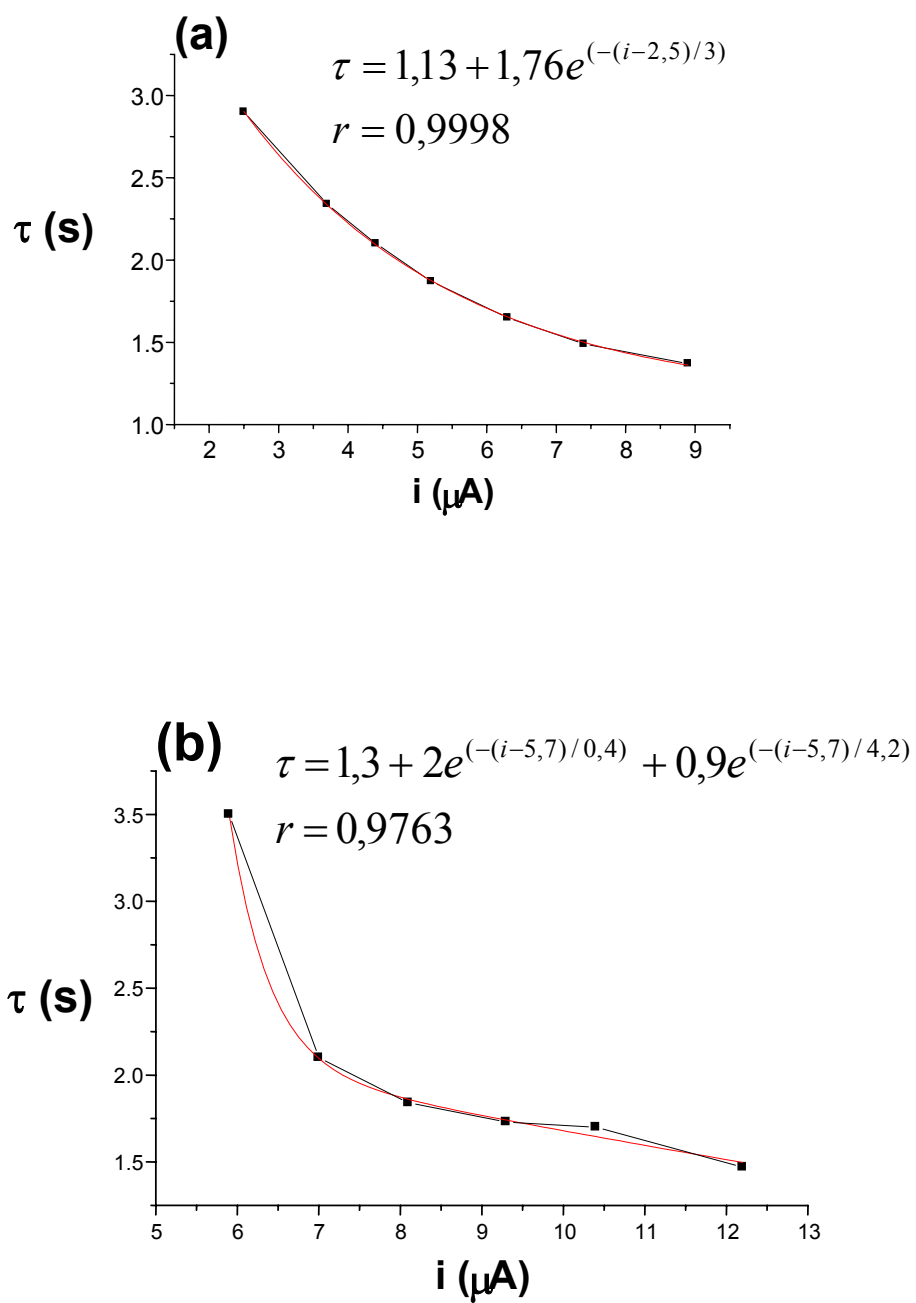
Slika 18. Zavisnost analitičkog signala žive od vremena elektrolize. (a) $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; (b) $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 300 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

U oba slučaja duža vremena elektrolize su doprinosila većoj osetljivosti određivanja. Bolcmanova funkcija zavisnosti analitičkog signala žive od vremena elektrolize za niži sadržaj žive može se objasniti nedovoljnim trajanjem elektrolize (do 360 s) za tako nizak sadržaj žive. Za prva tri ispitana vremena elektrolize i niži sadržaj žive (slika 18 (a)) analizator je merio nerealna (duža) vremena rastvaranja žive, pošto je njen signal bio nešto razvučen. Pri ručno izmerenim vremenima rastvaranja žive, zavisnost njenog analitičkog signala od vremena elektrolize je bila slična kao za slučaj većeg sadržaja (slika 18 (b)).

Uticaj struje rastvaranja na analitički signal žive

U hronopotenciometrijskoj stripping analizi struja rastvaranja je jedan od najznačajnijih faktora. Njen pravilan izbor omogućava dobijanje oštrog i reproduktivnog analitičkog signala. Uticaj struje rastvaranja ispitan je za dva sadržaja žive, i to $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Vremena elektrolize su iznosila, redom, 360 s i 240 s, a posmatrani intervali struja rastvaranja od $2,5 \mu\text{A}$ do $8,9 \mu\text{A}$ i od $5,9 \mu\text{A}$ do $12,2 \mu\text{A}$. Dobijene zavisnosti su prikazane na slici 19.

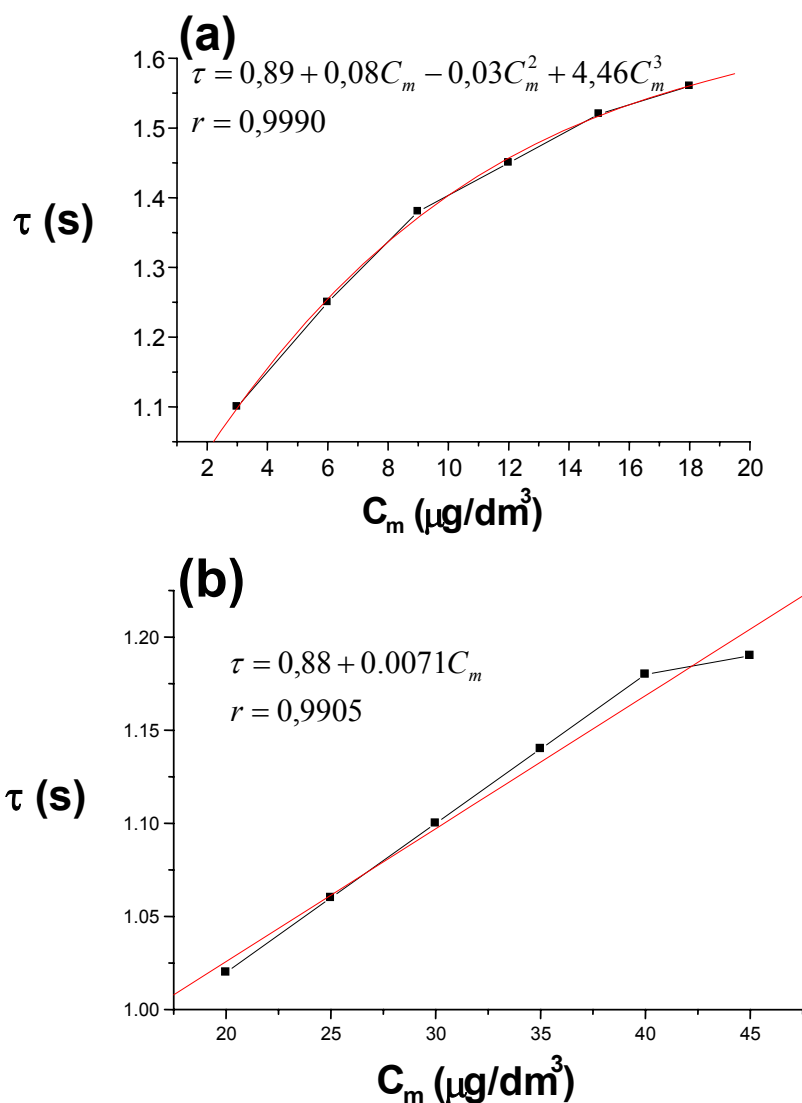
U oba slučaja vreme rastvaranja žive je opadalo saopštavanjem većih struja rastvaranja po eksponencijalnoj funkciji. Za viši sadržaj žive pad analitičkog signala žive je bio oštriji i menjao se po eksponencionalnoj funkciji drugog reda, dok je za niži sadržaj žive eksponencijalna funkcija bila prvog reda. Reproductivnost analitičkog signala žive je bila bolja primenom većih struja, s obzirom da je signal bio oštriji. Ipak, za niže sadržaje žive potrebno je bilo primeniti manje struje rastvaranja. Potencijal rastvaranja žive nije se menjao bitnije u ispitanim intervalima struja rastvaranja.



Slika 19. Zavisnost analitičkog signala žive od struje rastvaranja. (a) $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 85 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $t = 360 \text{ s}$ (b) $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 300 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $t = 240 \text{ s}$.

Uticaj koncentracije na analitički signal žive

Karakter zavisnosti analitičkog signala od koncentracije je ispitan za dva opsega sadržaja žive (C_m) – od $3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $18 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i od $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $45 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Dodate količine bakra su iznosile, redom, $85 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $250 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Elektroliza za niži opseg sadržaja je trajala 600 s, a za viši 240 s. Primenjene struje rastvaranja su iznosile, redom za niži i viši opseg sadržaja, $5,9 \mu\text{A}$ i $8,5 \mu\text{A}$. Dobijene zavisnosti su prikazane na slici 20.



Slika 20. Zavisnost analitičkog signala žive od sadržaja. (a) $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 85 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $t = 600 \text{ s}$; $i = 5,9 \mu\text{A}$; (b) $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 250 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $t = 240 \text{ s}$; $i = 8,5 \mu\text{A}$.

Za niži opseg masenog sadržaja žive dobijena je polinomska zavisnost analitičkog signala žive od masene koncentracije, dok se pri višim sadržajima žive ova zavisnost relativno dobro mogla opisati linearnom funkcijom. Polinomski karakter zavisnosti je isključio mogućnost primene metode dodatka standarda za izračunavanje koncentracije pri nižim sadržajima žive. Za određivanje viših koncentracija žive takodje je potrebno primeniti metodu kalibracione krive. Iako je za viši opseg sadržaja žive dobijena linearna zavisnost, odsečak na osi vremena oksidacije nije bio zanemarljiv, te je stoga pogodnija primena metode kalibracione krive za izračunavanje sadržaja. Metoda dodatka standarda bi se mogla primeniti uz potrebnu korekciju (značajan odsečak) dobijenog rezultata.

Ponovljivost i reproduktivnost

Ponovljivost (analitička reproduktivnost) je određena na osnovu sedam uzastopnih analiza rastvora žive sadržaja $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Između analiza elektroda je elektrohemijski čišćena u toku 10 ciklusa promene potencijala. Dodata količina bakra je iznosila za niži sadržaj žive $60 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a za viši $200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Uslovi pri kojima je određena analitička reproduktivnost su bili: za niži sadržaj žive vreme elektrolize 600 s i struja rastvaranja $9,3 \mu\text{A}$, a za viši sadržaj vreme elektrolize je iznosilo 240 s, dok je struja rastvaranja bila $10,6 \mu\text{A}$. Koeficijenti varijacije su iznosili, redom, za niži i viši sadržaj žive 0,88% i 1,16%. Ponovljivost potencijala rastvaranja žive je bila nešto bolja za viši sadržaj žive. Izražena kao koeficijent varijacije ponovljivost potencijala rastvaranja je iznosila svega 0,77%, dok je za niži sadržaj žive koeficijent varijacije bio 2,58%.

Reproduktivnost je određena pri istim eksperimentalnim uslovima kao i ponovljivost i to kao rezultat analiza pet rastvora žive određene koncentracije. Za niži sadržaj žive koeficijent varijacije vremena rastvaranja žive je iznosio 1,5%, dok je za viši sadržaj žive iznosio 2,2%. Koeficijenti varijacije potencijala rastvaranja žive su za niži i viši sadržaj žive iznosili, redom, 2,4% i 1,7%.

Granica detekcije (LOD)

Granica detekcije (LOD) je određena na osnovu $\bar{X} \pm 3SD$ kriterijuma, pri čemu je \bar{X} srednja vrednost signala pet uzastopnih analiza slepe probe, a SD njihova standardna devijacija. Sadržaj u slepoj probi je određen metodom kalibracione krive. Osetljivost je određena pri vremenu elektrolize

od 600 s i struji rastvaranja $9,3 \mu\text{A}$ i iznosila je $1,10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Koeficijent varijacije je iznosio 7%. Ispitana je i mogućnost povećanja osetljivosti određivanja dodatkom bizmuta. U analizirane rastvore dodavano je $3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ bizmuta. Uslovi analize su ostali isti. Dodatak bizmuta je omogućio povećanje apsolutne osetljivosti određivanja žive na $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Takođe je postignuto i povećanje relativne osetljivosti, tako da se $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ žive mogao detektovati za 480 s. Reproductivnost signala žive uz dodatak bizmuta, izražena kao koeficijent varijacije ($n = 5$) je iznosila 8,2%.

Granica kvantitativnog određivanja (LOQ) je određena kao $\bar{X} \pm 10\text{SD}$ pri istim eksperimentalnim uslovima i iznosila je $1,55 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

4.1.1.1. Interferencije

Uticaj bakra na analitički signal žive

Prilikom deponovanja žive na staklastom ugljeniku bakar ima značajnu ulogu s obzirom da se živa teško izdvaja na čistom staklastom ugljeniku, dok se bakar dobro izdvaja na elektrodama od ovog materijala. Plato koji je odgovarao oksidaciji bakra javljao se na potencijalima u intervalu od -15 mV do 15 mV. Uticaj bakra na analitički signal žive je ispitan za tri sadržaja žive $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Uslovi ispitivanja su bili:

$1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$: $t = 600 \text{ s}$; $i = 9,3 \mu\text{A}$

$5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$: $t = 600 \text{ s}$; $i = 8,7 \mu\text{A}$

$10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$: $t = 360 \text{ s}$; $i = 7 \mu\text{A}$

Iako je uobičajeno da se prilikom ispitivanja uticaja pojedinih faktora analize uslovi održavaju konstantnim, u ovom slučaju se zbog relativno širokog intervala sadržaja žive, kao i specifičnosti primenjene tehnike, ovaj princip nije mogao primeniti.

Eksperiment je vođen tako da se u rastvorima navedenih sadržaja žive odnos dodate količine bakra i žive postepeno povećavao, pri čemu se pratio analitički signal žive. U rastvorima koji su sadržavali $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ analita analitički signal se nije bitnije menjao sve do odnosa Cu:Hg = 38:1. Daljim povećavanjem odnosa Cu:Hg, odnosno količine dodatog bakra, analitički signal žive je blago opadao i to po linearnoj funkciji sve do odnosa 120:1. Dalje povećanje količine bakra uslovalo je gubitak analitičkog signala žive. Usled znatno veće količine bakra njegovo izdvajanje na staklastom ugljeniku je bilo dominantno i favorizovano. S obzirom na reproductivnost analitičkog signala žive sadržajima $\sim 1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ odgovaraju količine bakra od $\sim 40 \mu\text{g}/\text{dm}^3$

do $120 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Za tako niske sadržaje žive mora se voditi računa da se ne doda suviše velika količina bakra, pošto može doći do gubitka živinog signala. Takođe se mora uzeti u obzir da je u većini realnih uzoraka bakar već prisutan. Tek nakon odredjivanja bakra potrebno je utvrditi da li ga je potrebno dodavati ili ne, s obzirom da su u većini realnih uzoraka sadržaji žive reda veličine $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i niži.

Za sadržaj žive $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ njen analitički signal se nije bitnije menjao sve do odnosa Cu:Hg = 20:1. Najveća osetljivost je postignuta u intervalima odnosa Cu:Hg od 20:1 do 40:1, što je odgovaralo sadržajim bakra od $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. U tom intervalu je i oštrina prevoja analitičkog signala žive bila najveća. Najbolja reproduktivnost je uočena pri sadržajima bakra od $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $150 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, odnosno pri odnosima Cu:Hg od 20:1 do 30:1. U tom intervalu koeficijent varijacije vremena rastvaranja žive se kretao ispod 1%. Signal žive se gubio pri sadržajima bakra od $300 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i većim. Za sadržaje žive $\sim 5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ preporučuje se količina bakra od oko $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Za veće sadržaje žive ($10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) uočen je nešto drugačiji karakter zavisnosti. Analitički signal žive rastao je sa odnosom Cu:Hg po približno linearnoj funkciji. Za odnose Cu:Hg manje od 35:1 signal žive je bio razvučen. Najbolja reproduktivnost i oštrina analitičkog signala žive je primećena u intervalu odnosa od 50:1 do 70:1. Pri odnosima Cu:Hg 80:1, i većim uočeno je raslojavanje analitičkog signala žive. Može se pretpostaviti da za dovoljno visoku koncentraciju bakra delimično formirana "bakarna" elektroda. Rastvaranje izdvojene žive sa takve površine i sa ostalog dela aktivne površine elektrode se odvija na različitim potencijalima što se manifestovalo raslojavanjem platoa oksidacije žive.

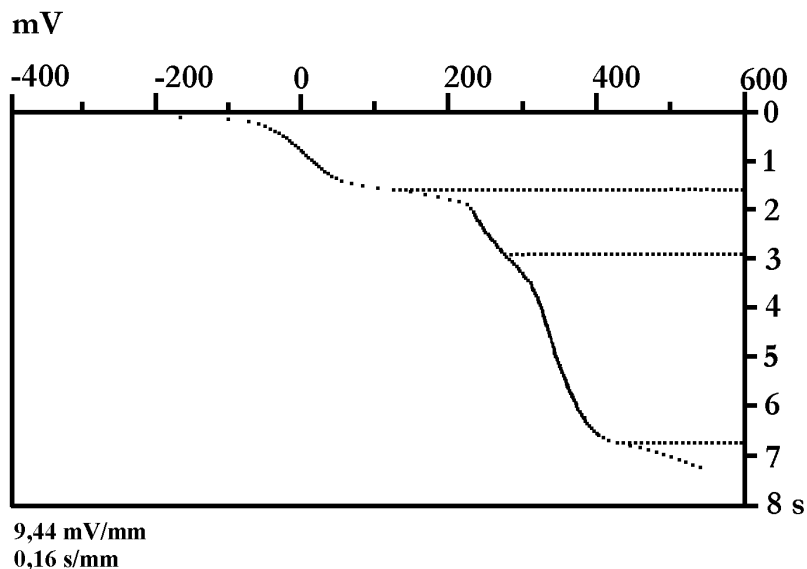
Može se zaključiti da je za veće sadržaje žive potrebno dodati i veće količine bakra. Optimalan sadržaj bakra je teško utvrditi za širi raspon koncentracije žive. Medjutim za sadržaje žive od $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ koji se mogu očekivati u realnim uzorcima odgovarajuća količina bakra je $\sim 85 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ s obzirom na visinu, oštrinu i reproduktivnost analitičkog signala žive.

Uticaj srebra na analitički signal žive

Uticaj srebra na analitički signal žive je ispitan u rastvorima živa(II) jona sadržaja $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ u koje je dodato $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ bakra. Vreme elektrolize je za niži sadržaj žive iznosilo 600 s, a struja rastvaranja $9,3 \mu\text{A}$, dok je za viši sadržaj vreme elektrolize bilo 360 s, uz istu struju rastvaranja. Količina žive je održavana konstantnom, dok je količina srebra postepeno povećavana. Za oba sadržaja žive najniža količina srebra čiji je uticaj posmatran je odgovarala odnosu Ag:Hg = 1:1. Do odnosa Ag:Hg =

20:1 na hronopotenciogramu se uočavao jedan talas, čiji se potencijal oksidacije pomerao ka negativnijim vrednostim sa povećanjem količine dodatog srebra. Ovaj signal koji se javljao na ~300 mV odgovarao je zajedničkom signalu rastvaranja žive i srebra. Nihov zajednički prevoj je rastao sa daljim dodatkom srebra sve do odnosa Ag:Hg 20:1. Daljim dodavanjem srebra dolazilo je do raslojavanja zajedničkog signala žive i srebra i pojave dva platoa (slika 21). Negativniji plato koji se javljao na ~240 mV je najverovatnije poticao od anodnog rastvaranja žive i nije se praktično menjao daljim dodavanjem srebra. Pozitivniji plato koji se javljao na ~350 mV je odgovarao rastvaranju elektropozitivnijeg srebra i rastao je sa odnosom Ag:Hg (R) po funkciji polinoma ($\tau = 5,03 + 0,35R - 0,006R^2 + 4,9 \cdot 10^{-5}R^3 + 1,1 \cdot 10^{-4}R^4$; $r = 0,9990$).

Za sadržaje žive od $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ rastvaranje žive i dodatnog srebra se takodje manifestovalo zajedničkim analitičkim signalom. Raslojavanje zajedničkog signala žive i srebra je uočeno pri odnosima Ag:Hg 3:1 i većim. Nakon raslojavanja prevoj koji se javljao na pozitivnijem potencijalu, a koji je odgovarao rastvaranju srebra rastao je sa dodatkom količinom srebra takodje po funkciji polinoma. Daljim povećanjem količine dodatog srebra dolazilo je do ponovog spajanja dva prevoja (živin signal i signal srebra) u jedan. Na hronopotenciogramu se ponovo uočavao samo jedan prevoj koji je najvećim delom poticao od rastvaranja srebra. Usled prisustva znatno veće količine srebra u rastvoru u odnosu na količinu žive, njen analitički signal je bio prekriven signalom srebra. Spajanje dva prevoja u jedan je uočeno pri sadržajima srebra od $75 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, odnosno $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ za, redom, niži i viši sadržaj žive. Pri određivanju žive srebro ne sme biti prisutno u uzorku, s obzirom da sa živom daje zajednički signal, što utiče da izmereno vreme oksidacije ne bude realno. Pored toga, za mnogo veće sadržaje srebra u odnosu na sadržaj žive analitički signal srebra u potpunosti prekriva analitički signal žive.



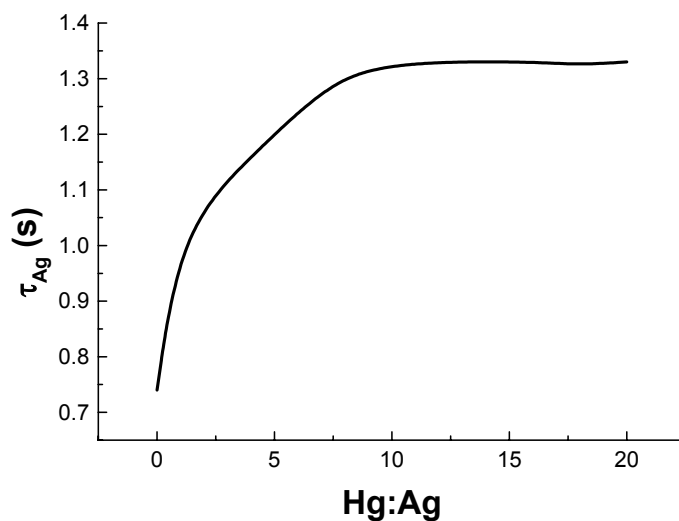
1.
bez grešaka

2 mV	*	1,6 s	128
236 mV	*	1,3 s	108
342 mV	*	3,8 s	312

Slika 21. Raslojavanje zajedničkog signala žive i srebra. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Ag}^+) = 50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $t = 600 \text{ s}$; $i = 9,3 \mu\text{A}$.

Pošto je uočeno da se srebro pri radnim uslovima dobro izdvaja na staklastom ugljeniku, posmatran je i uticaj žive na analitički signal srebra. U rastvorima sadržaja 3, 10 i 30 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ srebra postepeno je povećavana dodata količina žive. Dodata količina bakra je iznosila 100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, vreme elektrolize 600 s za 3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, odnosno 360 s za 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i 30 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ srebra. Struja rastvaranja je u svim slučajevima bila 9,3 μA . Karakter dobijene zavisnosti analitičkog signala srebra od odnosa Hg:Ag je za sva tri sadržaja srebra bio isti (slika 22). Srebro i živa su gradili zajednički signal koji je rastao sa dodatom količinom žive sve do njihovog odnosa $\sim 9:1$. Daljim dodavanjem žive zajednički analitički signal ova dva elementa nije se

bitnije menjao. Pri odnosu Hg:Ag = 1:1 signal srebra je bio veći za, redom, 54%, 40% i 27% u odnosu na signal čistog srebra. Iz ovih podataka se zaključuje da je povećanje osetljivosti određivanja srebra usled dodatka žive izraženije na nižim sadržajima. S obzirom da je interval odnosa Hg:Ag u kojima je izražen porast analitičkog signala srebra na svim sadržajima srebra približno isti, može se zaključiti da je upravo taj interval odnosa značajan za postizanje veće relativne osetljivosti određivanja srebra. Kada se govori o povećanju apsolutne osetljivosti određivanja srebra bitno je održavati odnos Hg:Ag iznad 9:1 kako bi se određivanje izvelo u uslovima pri kojima analitički signal zavisi samo od količine srebra i ne menja se bitnije sa količinom dodate žive. Potencijal oksidacije zajedničkog prevoja srebra i žive se kretao ka pozitivnijim vrednostima sa povećanjem količine dodate žive (od ~280 mV do ~360 mV).

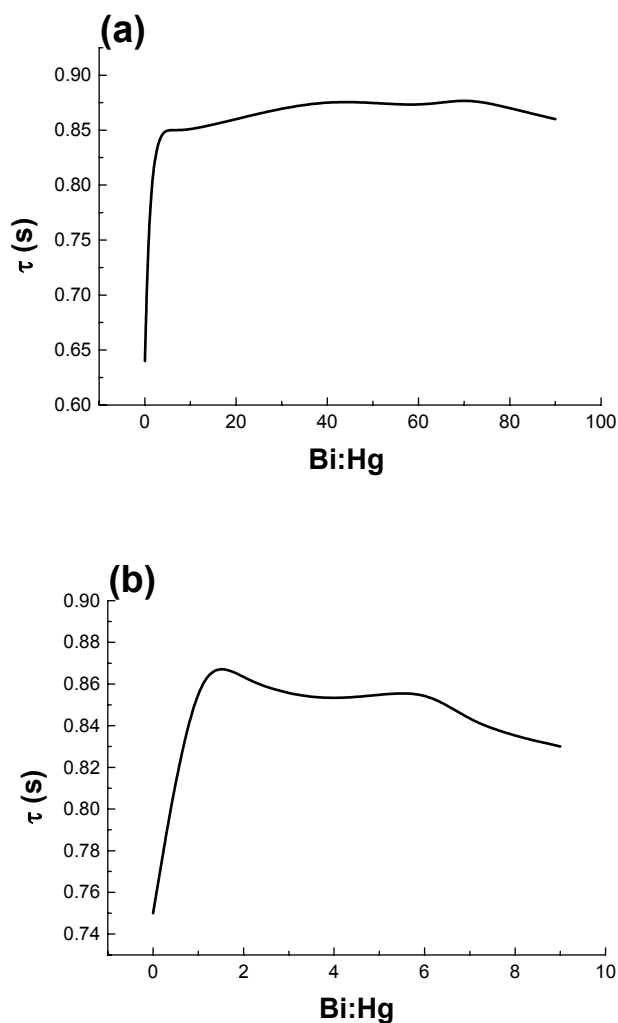


Slika 22. Zavisnost analitičkog signala srebra od odnosa Hg:Ag. $C_m(\text{Ag}^+) = 3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $t = 600 \text{ s}$; $i = 9,3 \mu\text{A}$.

Uticaj bizmuta na analitički signal žive

Bizmut je element koji je veoma često prisutan u mnogim uzorcima, pogotovo vodama. S obzirom da je određivanje žive u vodama od naročitog

značaja, neophodno je bilo ispitati uticaj bizmuta na analitički signal žive. Plan eksperimenta je bio analogan već opisanim ispitivanjima uticaja bakra i srebra. Odnosno, za rastvore konstantnog sadržaja žive ($1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) postepeno je povećavana količina dodatog bizmuta. Uslovi analize bili su isti kao u prethodnom ispitivanju. Dobijena zavisnost analitičkog signala žive od odnosa Bi:Hg prikazana je na slici 23.



Slika 23. Zavisnost analitičkog signala žive od odnosa Bi:Hg. (a) $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $t = 600 \text{ s}$; $i = 9,3 \mu\text{A}$ (b) $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $t = 360 \text{ s}$; $i = 9,3 \mu\text{A}$.

Pri manjoj količini dodatog bizmuta signal žive je rastao da bi daljim dodavanjem bizmuta bio gotovo konstantan. Za niži sadržaj žive njen signal je rastao do odnosa Bi:Hg = 3:1, dok je za viši sadržaj žive povećanje njenog signala bilo prisutno do odnosa Bi:Hg = 1:1. U intervalu većih odnosa Bi:Hg živin signal je bio približno konstantan i u proseku za 38% (za 1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ žive), odnosno za 15% (za 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) veći u odnosu na signal žive bez dodatka bizmuta. Za oba sadržaja žive primećen je gubitak njenog analitičkog signala pri količini dodatog bizmuta od 90 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, odnosno živin signal je nestajao sa hronopotenciograma pri odnosima Bi:Hg = 90:1 i Bi:Hg = 9:1 za niži i viši sadržaj žive. Moguće objašnjenje nestanka živinog analitičkog signala je da je usled prisustva relativno velike količine bizmuta tokom elektrolize formirana praktično bizmutova elektroda na kojoj se živa ne izdvaja. Na to ukazuje i činjenica da do nestanka živinog signala dolazi pri istoj količini prisutnog bizmuta pri različitim sadržajima žive, odnosno pri koncentraciji dovoljnoj da se elektrolitički postigne prekrivanje staklastog ugljenika bizmutom i formiranje "bizmutove" elektrode. Inicijalno povećanje analitičkog signala žive pri manjim količinama dodatog bizmuta može se objasniti kodepozicijom bizmuta i žive. Na to ukazuje i činjenica da živin signal raste pri dodatku bizmuta u količini od 3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ kada je u rastvoru prisutno 1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ žive, odnosno 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ kada je u rastvoru prisutno 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Odnosno, veća količina žive zahteva veću količinu bizmuta za kodeponovanje. Mogućnost primene ovog fenomena u analitičke svrhe pri određivanju žive je potrebno ispitati, naročito zato što je povećanje osetljivosti izraženije pri nižim sadržajima žive.

Uticaj mangana na analitički signal žive

Mangan je gotovo uvek prisutan u vodama. S obzirom da su ciljni uzorci u kojim se planira određivanje žive u okviru disertacije upravo vode, neophodno je bilo razmotriti uticaj mangana na analitički signal žive. Uticaj mangana takodje je ispitan za dva sadržaja žive (1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) pri istim eksperimentalnim uslovima kao i prilikom prethodnih ispitivanja. Variran je odnos Mn:Hg do 80:1, pri čemu nije primećen značajan uticaj na analitički signal žive. Vreme oksidacije žive je u celom intervalu odnosa ostajalo praktično nepromenjeno. Međutim, nakon većeg broja analiza (~10) rastvora u kojima je bio prisutan mangan, živin analitički signal je bio izuzetno razvučen i slabo učljiv. Izveden je zaključak da je prisustvo mangana pri određivanju žive na staklastom ugljeniku nepoželjno, s obzirom da on izaziva blokadu radne elektrode. Radna elektroda je zahtevala česta čišćenje. Pri ispitivanju rastvora koji su sadržali niže koncentracije mangana dovoljno je bilo čišćenje u 50% etanolu u ultrazvučnom kupatilu u trajanju od 6 minuta. Kada su se analizirali rastvori većeg sadržaja mangana čišćenje

radne elektrode u ultrazvučnom kupatilu je bilo neefikasno pa je bilo neophodno radnu elektrodu polirati suspenzijom aluminijum-oksida.

4.1.2. Rotirajuća disk elektroda

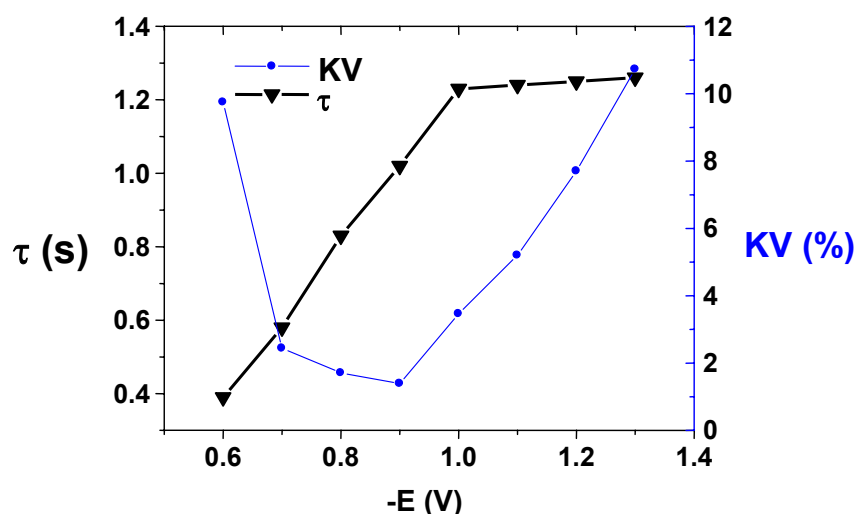
Rotirajuća disk elektroda je bila istih dimenzija kao i stacionarna disk elektroda klasične elektrohemijske ćelije i bila je izradjena tako što je na Beckman-ovu elektrodu pričvršćen rotirajući segment izradjen na predmetu za Instrumentalne metode analize Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu. Procesne čaše su bile istih dimenzija i oblika kao i u klasičnoj elektrohemijskoj ćeliji. Držać za procesnu čašicu je bio izradjen od stiropora (slika 24). Ispitivanje eksperimentalnih parametara je izvedeno u istom pomoćnom elektrolitu ($0,006 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$) kao i u prethodnom ispitivanju.



Slika 24. Sistem sa rotirajućom disk elektrodom.

Uticaj potencijala elektrolize na analitički signal žive

Uticaj potencijala elektrolize je ispitan u rastvorima sadržaja žive $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ u koje je dodato $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ bakra. Ispitan interval je obuhvatio potencijale od $-0,6 \text{ V}$ do $-1,3 \text{ V}$. Vreme elektrolize je iznosilo 120 s , dok je struja rastvaranja bila $3,3 \mu\text{A}$. Ispitivanje je izvedeno pri brzini rotiranja elektrode (w) od $3000 \text{ o}/\text{min}$. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 25.



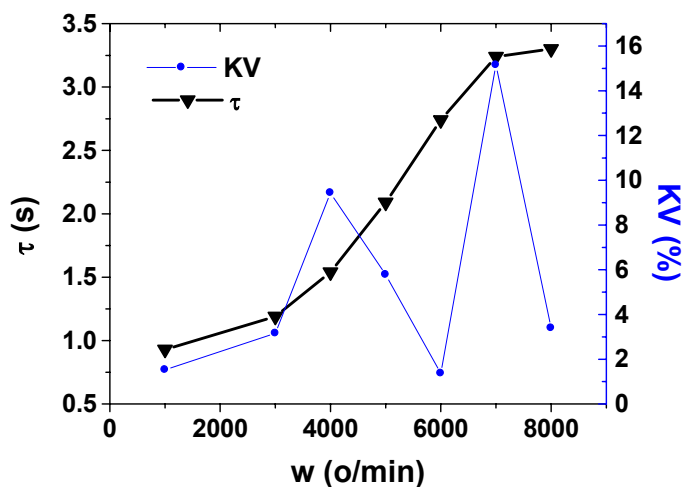
Slika 25. Uticaj potencijala elektrolize na analitički signal žive. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $t = 120 \text{ s}$; $i = 3,3 \mu\text{A}$.

Kao što se na slici 25 može videti analitički signal žive se povećavao saopštavanjem negativnijih potencijala elektrolize. Međutim, potencijali negativniji od -1 V nisu doprinosili daljem povećanju osetljivosti određivanja žive. S obzirom da je reproduktivnost bitnije opadala pri potencijalima negativnijim od $-0,9 \text{ V}$ u svim daljim ispitivanjima na rotirajućoj elektrodi, usvojen je potencijal od -1 V . Reprodutivnost vremena rastvaranja žive pri toj vrednosti potencijala elektrolize je bila zadovoljavajuća, a osetljivost najveća. Potencijal oksidacije žive se pri ovoj vrednosti potencijala elektrolize

kretao oko 240 mV uz reproduktivnost 1,24%. Reprodktivnost analitičkog signala žive je na potencijalima $\leq -1,2$ bila nezadovoljavajuća zbog intenzivnijeg izdvajanja vodonika.

Uticaj brzine obrtanja elektrode na analitički signal žive

Konvektivni prenos mase u fazi koncentrovanja žive se ostvarivao intenzivnim obrtanjem elektrode. Posmatrane su brzine obrtanja elektrode (w) od 1000 o/min do 8000 o/min. Ispitivanja su izvedena pri usvojenom potencijalu elektrolize i svim uslovima kao u okviru prethodnog ispitivanja. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 26.



Slika 26. Uticaj brzine obrtanja elektrode na analitički signal žive. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $E = -1 \text{ V}$; $t = 120 \text{ s}$; $i = 3,3 \mu\text{A}$.

Analitički signal žive je rastao sa brzinom obrtanja elektrode, pri čemu je uočeno zakrivljenje zavisnosti za brzine ≥ 7000 o/min. Brzine obrtanja veće od 7000 o/min više nisu bitnije uticale na porast živinog signala. Usvojena je brzina obrtanja elektrode od 8000 o/min, s obzirom da je ona

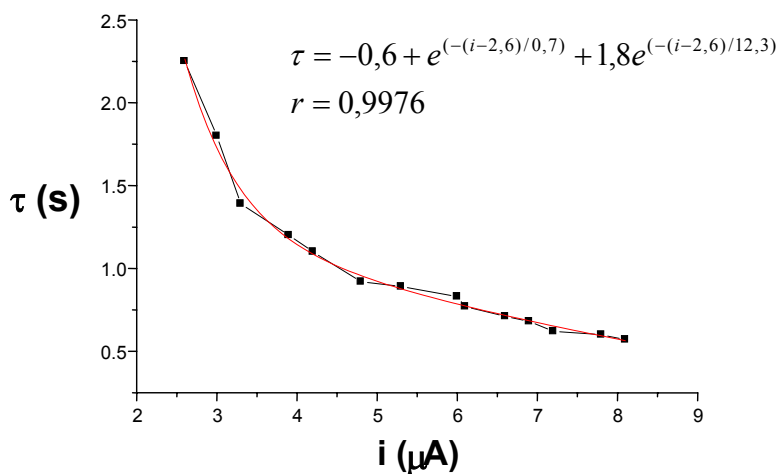
omogućila najveću osetljivost određivanja. Koeficijent varijacije analitičkog signala žive pri usvojenoj brzini obrtanja je bio dobar i iznosio je 3,4%. Reproductivnost potencijala rastvaranja žive pri usvojenoj brzini obrtanja je iznosila čak 0% (izraženo kao KV), a on se kretao oko 275 mV.

Uticao vremena elektrolize na analitički signal žive

Uticao vremena elektrolize na analitički signal žive ispitan je u rastvorima žive sadržaja $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $10 \text{ ng}/\text{dm}^3$. Dodata količina bakra je iznosila $30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, odnosno $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a primenjene struje rastvaranja $2,2 \mu\text{A}$ i $1,8 \mu\text{A}$ za viši i niži sadržaj žive. Za sadržaj žive od $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ u ispitanom intervalu vremena elektrolize od 180 s do 300 s dobijena je linearna zavisnost analitičkog signala žive od vremena elektrolize ($\tau = 0,15 + 0,005t$) uz vrlo dobar koeficijent korelacija ($r = 0,9993$). Za sadržaj žive od $10 \text{ ng}/\text{dm}^3$ ispitana su vremena elektrolize od 300 s do 600 s, pri čemu je dobijena takodje linearna zavisnost ($\tau = 0,1 + 0,035t$; $r = 0,9975$).

Uticao struje rastvaranja na analitički signal žive

Uticao struje rastvaranja na analitički signal žive je ispitan u rastvorima sadržaja $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ u koje je dodato $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ bakra. Uz usvojeni potencijal elektrolize i brzinu obrtanja, vreme elektrolize je iznosilo 120 s. U ispitivanju su obuhvaćene struje od $2,6 \mu\text{A}$ do $10 \mu\text{A}$. Primena struja rastvaranja ispod $2,6 \mu\text{A}$ je bila nemoguća, pošto analizator nije pronalazio prevoj na hronopotenciogramu, s obzirom da je rastvaranje žive usled nedovoljnih struja bilo otežano, odnosno analitički signal je bio veoma razvučen. Dobijena zavisnost živinog analitičkog signala od struje rastvaranja, kao i njegova reproductivnost prikazani su na slici 27. Svaka tačka predstavlja srednju vrednost pet ponovljenih analiza.



Slika 27. Zavisnost analitičkog signala žive od struje rastvaranja. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $t = 120 \text{ s}$; $w = 8000 \text{ o}/\text{min}$.

Analitički signal žive je opadao sa strujom rastvaranja po eksponencijalnoj funkciji drugog reda. Analogno kao kod stacionarne disk elektrode, veće struje su doprinosile većoj oštini i boljoj reproduktivnosti analitičkog signala. Signal je bivao više razvučen što je i primenjena struja bila manja, što se odražavalo na lošiju reproduktivnost analitičkog signala. Za sadržaje žive oko $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ preporučeni interval struja rastvaranja je od $2,6 \mu\text{A}$ do $3,3 \mu\text{A}$. Struja rastvaranja gotovo da nije imala uticaja na potencijal rastvaranja žive, suprotno izraženom uticaju kod stacionarne disk elektrode.

Na osnovu određenog optimalnog intervala struja rastvaranja za sadržaje žive od $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, u rastvorima žive sadržaja žive $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ispitan je interval manjih struja rastvaranja i to od $1,1 \mu\text{A}$ do $4,1 \mu\text{A}$. Dodata količina bakra je iznosila $30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Svi ostali uslovi su bili kao u prethodnom ispitivanju. Dobijena je analogna zavisnost. Odnosno, vreme rastvaranja žive je opadalo sa strujom rastvaranja po eksponencijalnoj funkciji ($\tau = 0,6 + 1,3e^{-(i-1,1)/0,5} - 0,09e^{-(i-1,1)/1}$; $r = 0,9989$). Utvrđeno je da je za

sadržaje žive od $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ odgovarajući interval struja rastvaranja od $1,1 \mu\text{A}$ do $2,2 \mu\text{A}$.

Uticaj koncentracije na analitički signal žive

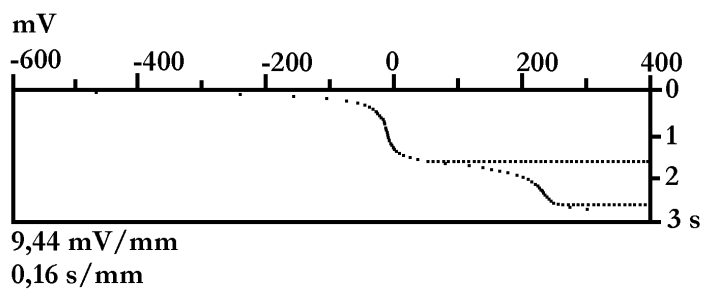
Karakter zavisnosti analitičkog signala od koncentracije je ispitan u dva opsega sadržaja žive od $10 \text{ ng}/\text{dm}^3$ do $30 \text{ ng}/\text{dm}^3$ i od $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Dodate količine bakra su iznosile, redom, $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Elektroliza je trajala 360 s za niži opseg i 180 s za viši opseg. Depozit žive se rastvarao strujama od $1,8 \mu\text{A}$ i $2,2 \mu\text{A}$ za niži i viši opseg sadržaja, redom. Za oba opsega sadržaja žive utvrđena je dobra linearna zavisnost analitičkog signala od sadržaja. Odsecci na osi vremena rastvaranja su iznosili, redom, za niži i viši opseg, 0,38 s i 0,59 s, dok su odgovarajući koeficijenti pravca iznosili $0,04 \text{ s}\cdot\text{dm}^3/\text{ng}$ i $0,23 \text{ s}\cdot\text{dm}^3/\mu\text{g}$. Slaganje eksperimentalnih rezultata sa pretpostavljenim linearnim funkcijama je bilo dobro i izraženo preko koeficijenta korelacije je iznosilo, redom, za niži i viši opseg sadržaja, 0,9970 i 0,9990. Za viši opseg masenog sadržaja uočeno je raslojavanje analitičkog signala žive pri sadržajima od $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i većim. Oba prevoja bliskih potencijala (oko 230 mV i 280 mV) su rasla daljim povećanjem sadržaja žive. Za razliku od klasične elektrohemijske ćelije i stacionarne elektrode, gde se jedino metoda kalibracione krive može primeniti za izračunavanje sadržaja žive, kod sistema sa rotirajućom disk elektrodom moguće je primeniti i metodu standardnog dodatka. Mali odsecci na osi vremena rastvaranja i linearna zavisnost pružaju mogućnost znatno bržeg i jednostavnijeg izračunavanja koncentracije metodom dodatka standarda. Prednost ove metode se naročito ispoljava kod uzoraka složenijeg matriksa, gde bi definisanje zavisnosti analitičkog signala od sadržaja u drugačijem matriksu od onog u uzorku izazvalo značajnu grešku pri određivanju sadržaja.

Ponovljivost i reproduktivnost

Ponovljivost i reproduktivnost su određeni na dva sadržaja žive $\div 1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Dodate količine bakra su iznosile, redom, $30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Ponovljivost je računata kao rezultat sedam uzastopnih analiza istog rastvora, dok je reproduktivnost određena na osnovu pet analiza različitih rastvora istog sastava. Između analiza radna elektroda je elektrohemijski čišćena uzastopnim ciklusima promene potencijala konstantnom strujom. Uslovi analize su podrazumevali vreme elektrolize od 240 s i 120 s, za niži i viši sadržaj žive, i redom, struje rastvaranja od $2,2 \mu\text{A}$

i 3,3 μ A. Originalan zapis analizatora pri određivanju ponovljivosti je prikazan na slici 28.

Ponovljivost, izražena kao koeficijent varijacije je iznosila za niži i viši sadržaj žive 9,78% i 2,3%. Ponovljivost potencijala oksidacije žive je iznosila za niži i viši sadržaj žive, redom 0,9% i 0,7%. Reproductivnost se nije mnogo razlikovala od ponovljivosti i iznosila je za niži sadržaj žive 8,9%, a za viši 2,2%. U poredjenju sa stacionarnom disk elektrodom primećena je nešto lošija reproductivnost analitičkog signala žive za rotirajuću elektrodu. Nisu uočene značajnije razlike u reproductivnosti potencijala oksidacije žive u poredjenju sa stacionarnom disk elektrodom. Potencijal oksidacije žive se kretao oko 230 mV sa reproductivnošću od 4,3% i 0,82% za niži i viši sadržaj žive.



1.
bez grešaka
-7 mV * 1,5 s 126
234 mV * 1 s 84

1.
bez grešaka
-7 mV * 1,6 s 130
236 mV * 1 s 84

1.
bez grešaka
-7 mV * 1,6 s 130
235 mV * 1 s 84

1.
bez grešaka
-7 mV * 1,6 s 134
234 mV * 1,1 s 88

1.
bez grešaka
-9 mV * 1,6 s 132
236 mV * 1,1 s 88

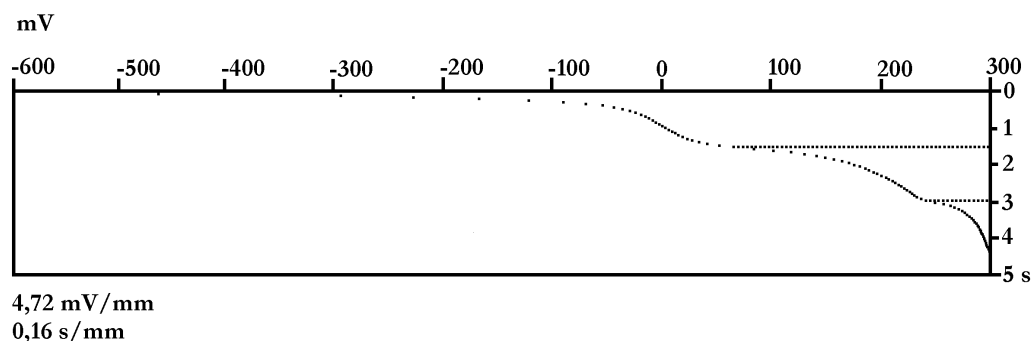
1.
bez grešaka
-6 mV * 1,6 s 130
233 mV * 1 s 84

1.
bez grešaka
-6 mV * 1,6 s 134
232 mV * 1 s 84

Slika 28. Ponovljivost određivanja primenom rotirajuće disk elektrode sa kvalitativnim i kvantitativnim pokazateljima. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $E = -1 \text{ V}$; $t = 180 \text{ s}$; $i = 3,3 \mu\text{A}$; $w = 8000 \text{ o}/\text{min}$.

Granica detekcije

Pri određivanju granice detekcije i granice kvantitativnog određivanja žive primenom rotirajuće disk elektrode primenjeni su isti kriterijumi kao za stacionarnu disk elektrodu. Dodata količina bakra je iznosila $3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Osetljivost je određena za vreme elektrolize od 600 s, pri čemu je u analitičkom koraku primenjena struja od $2,2 \mu\text{A}$. Brzina obrtanja elektrode je iznosila 8000 o/min. Utvrđena je znatno veća osetljivost u poredjenju sa stacionarnom disk elektrodom. Određena je granica detekcije od $27 \text{ ng}/\text{dm}^3$ uz koeficijent varijacije od 8,1% (slika 29), odnosno granica kvantitativnog određivanja od $40 \text{ ng}/\text{dm}^3$.



1.
bez grešaka

2 mV	*	1,5 s	122
227 mV	*	1,5 s	120

Slika 29. Signal na granici detekcije sa kvalitativnim i kvantitativnim pokazateljima. Rotirajuća disk elektroda. $E = -1 \text{ V}$; $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 27 \text{ ng}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $E = -1 \text{ V}$; $t = 600 \text{ s}$; $i = 2,2 \mu\text{A}$; $w = 8000 \text{ o}/\text{min}$.

4.1.3. Procesna čaša od staklastog ugljenika

U radovima vezanim za određivanje žive hronopotenciometrijskom striping analizom na staklastom ugljeniku, radne elektrode su gotovo isključivo bile oblika stacionarne ili rotirajuće disk elektrode.

Izdvajanje analita na čvrstim radnim elektrodama je veoma kompleksan proces. Za veće koncentracije deponovanog metala, teorijski se očekuje pomeranje potencijala njegovog rastvaranja ka pozitivijim vrednostima. Naime, Brainina i sar. (184) su rešili jednačine zavisnosti struje i potencijala od koncentracije za reverzibilne i ireverzibilne elektrodne procese u voltometrijskim striping tehnikama, pri čemu su uzeli u obzir količinu stvorenog depozita i brzinu promene potencijala. Došli su do zaključka da je za reverzibilne procese potencijal rastvaranja nezavisan od količine stvorenog depozita za slojeve debljine manje od monosloja, odnosno proporcionalan logaritmu količine stvorenog depozita za slučaj debljih filmova.

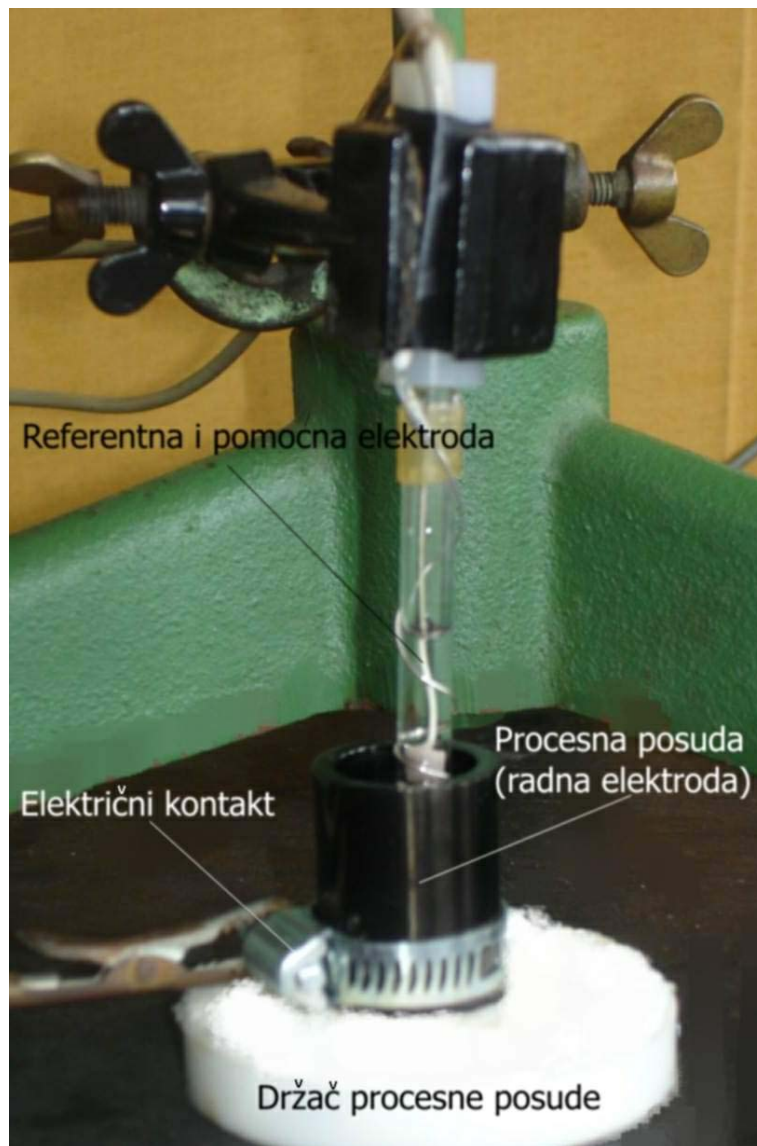
Primena radnih elektroda velikih površina se u literaturi ne spominje. Prilikom planiranja eksperimenta pošlo se od pretpostavke da će veća površina radne elektrode doprineti većoj osetljivosti određivanja, s obzirom na veću površinu dostupnu izdvajanju žive. To je svakako u skladu sa teorijom ESA na čvrstim elektrodama, kada se depozit formira u vidu filma. Stvaranje depozita u vidu filma primenjuje se u slučaju određivanja elemenata sa pozitivnim redoks potencijalima i elemenata koji ne grade amalgame, a kao radne elektrode se koriste čvrste elektrode od plemenitih metala (Au, Pt), grafita, staklastog ugljenika i tankoslojne zlatne elektrode. Ovakav način koncentrovanja zahteva veliku pažnju i iskustvo analitičara. Tačnost i reproduktivnost određivanja u najvećoj meri zavise od kvaliteta i reproduktivnosti pripreme površine radne elektrode. Kompaktni i reproduktivni depoziti analita mogu se dobiti samo na homogenoj površini radne elektrode, pripremljenoj uvek na isti način i aktiviranoj do istog stepena. Potencijal elektrolize pri ovom načinu koncentrovanja mora se eksperimentalno utvrditi. Naime, potencijal redukcije određenog metalnog jona može da bude pozitivniji ili negativniji od onog koji definiše Nernst-ov izraz, zbog fenomena nadnapona i podnapona. Nadnapon se javlja kada je depozit veće debljine, a podnapon kada je površina radne elektrode delimično prekrivena monoslojem depozita. Ovaj način deponovanja karakteriše nelinearnost analitičkog signala pri većim koncentracijama određivane supstance, kada ona potpuno prekriva površinu elektrode i pojava višestrukih analitičkih signala, uzrokovana različitom jačinom veze između atoma izdvojenog monoatomskog sloja i elektrode, kao i između monoatomskog sloja i atoma u ostalim slojevima depozita. Karakter analitičkog signala kod ovog načina koncentrovanja zavisi od vrste i

koncentracije metala, vremena deponovanja i površinskih osobina materijala radne elektrode.

Ukupna unutrašnja površina procesne čaše koja se koristila u ovom tipu elektrohemijske ćelije je iznosila 23,8 cm². Uloga čaše od staklastog ugljenika je bila dvojaka – ona se koristila i kao procesna posuda i kao radna elektroda. Aktivna površina radne elektrode je zavisila od zapremine analiziranog rastvora. Električni kontakt sa radnom elektrodom se ostvarivao preko metalnog prstena (slika 30). Zbog male unutrašnje zapremine referentna elektroda se ujedno koristila i kao nosač pomoćne elektrode. Platinska žica (l = 13 cm, d = 0,07 cm) je bila obmotana oko tela referentne elektrode i, za maksimalnu zapreminu analiziranog rastvora, njena površina je iznosila 2,86 cm². Kao i kod radne elektrode, površina pomoćne elektrode se menjala sa zapreminom analiziranog rastvora. Ispitivanja su izvedena u stacionarnoj i u rotirajućoj čaši. Rotiranje procesne posude je postignuto smeštanjem čaše u aluminijumski nosač koji je bio pričvršćen za kućište sa elektromotorom, koje je bilo namenjeno obrtanju Beckman-ove elektrode. Održavanje radne elektrode je podrazumevalo poliranje unutrašnje površine svakih deset dana suspenzijom aluminijum-oksida utrljanom u pamučni tampon koji je bio povezan sa bušilicom. Ovaj postupak se morao veoma pažljivo izvoditi, jer su suviše velike brzine obrtanja tampona mogle oštetiti površinski sloj staklastog ugljenika, što je tokom analize uzrokovalo značajno razvlačenje hronopotenciograma. Poliranje se izvodilo u trajanju od 40 minuta. Poslednjih 7 minuta poliranja suspenzija nije više nanošena, nego je tampon ispiran bidestilovanom vodom i poliranje tako nastavljano. Nakon ispiranja vodom, čašica je čišćena u ultrazvučnom kupatilu na 40°C u 40% etanolu u trajanju od 4 sata. Elektrohemijsko aktiviranje staklastog ugljenika se izvodilo tokom 60 ciklusa promene potencijala od -0,7 V do 0,7 V strujom od 50 μA. Svakih pet dana je bilo potrebno aktivirati staklasti ugljenik zagrevanjem u ultrazvučnom kupatilu na 50°C u trajanju od 60 minuta. Potreba za "aktiviranjem" je verovatno bila uzrokovana zasićenjem površine staklastog ugljenika ili promenom stanja njegovih funkcionalnih grupa pri čemu površinsko čišćenje acetonom i vodom nije imalo efekta. Najverovatnije je bilo reči o vezivanju materija hemijskim putem ili adsorpcijom na aktivnim centrima staklastog ugljenika u dubljim slojevima. Svi ovi fenomeni sigurno su se odigrali i na disk elektrodama, ali zbog njihove mnogo manje površine nisu u većoj meri dolazili do izražaja.

Sva ispitivanja u stacionarnim uslovima su izvedena pri zapremini analiziranog rastvora od 9 cm³. Pri manjim zapreminama analiziranog rastvora analitički signal žive se uočavao, ali ga analizator nije mogao sam meriti pošto je hronopotenciogram bio razvučen. Primećeno je veće razvlačenje za manje zapremine rastvora, što je bilo suprotno očekivanjima. Naime, sva ispitivanja su izvedena na striping analizatoru konstruisanom za rad sa radnim elektrodama znatno manje površine (~10 mm²). Takvi analizatori imaju mogućnost saopštavanja struja u intervalu od -50 μA do 50

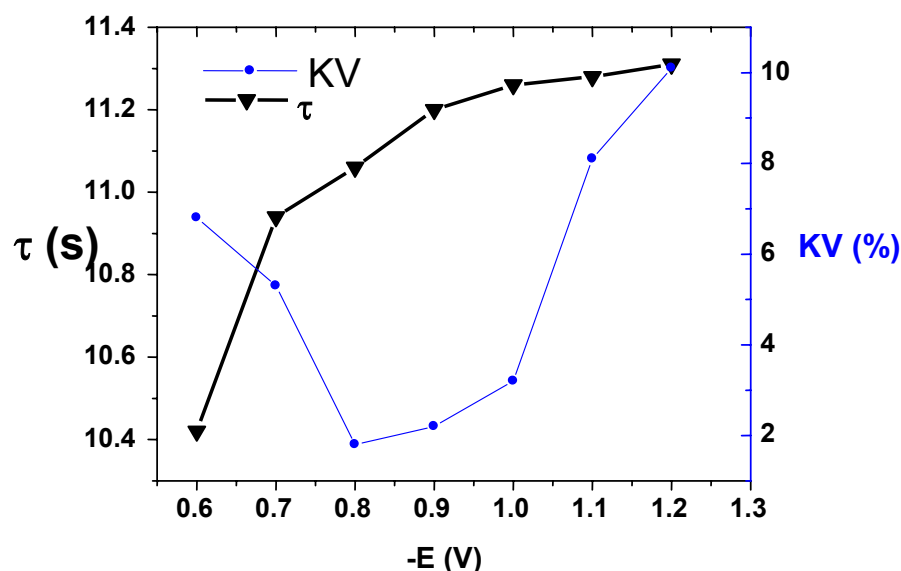
μA . Primenjivane struje su na čašici od staklastog ugljenika znatno veće površine imale nedovoljnu gustinu, što je uzrokovalo razvlačenje hronopotenciograma. Očekivalo se da, s obzirom da je na manjoj površini (manja zapremina analiziranog rastvora) veća gustina struje, i razvlačenje signala manje. Međutim, ispitivanja su pokazala suprotno. Najverovatnije da je efekat povećanja aktivne površine radne elektrode (povećanjem zapremine analiziranog rastvora) imalo značajniji uticaj od efekta nedovoljne gustine struje.



Slika 30. Sistem sa stacionarom procesnom posudom od staklastog ugljenika.

Uticaj potencijala elektrolize na analitički signal žive

Uticaj potencijala elektrolize na analitički signal žive je ispitan u intervalu od -0,6 V do -1,2 V u stacionarnim uslovima. U rastvorima zapremine 9 cm³ sadržaj žive je iznosio 10 μg/dm³, a sadržaj bakra 100 μg/dm³. Elektroliza je trajala 120 s uz maksimalnu struju koja se mogla saopštiti analizatorom (48 μA) u analitičkom koraku. Dobijena je krivolinijska zavisnost analitičkog signala žive od potencijala elektrolize (slika 31).



Slika 31. Uticaj potencijala elektrolize na analitički signal žive. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $t = 120 \text{ s}$; $i = 48 \mu\text{A}$.

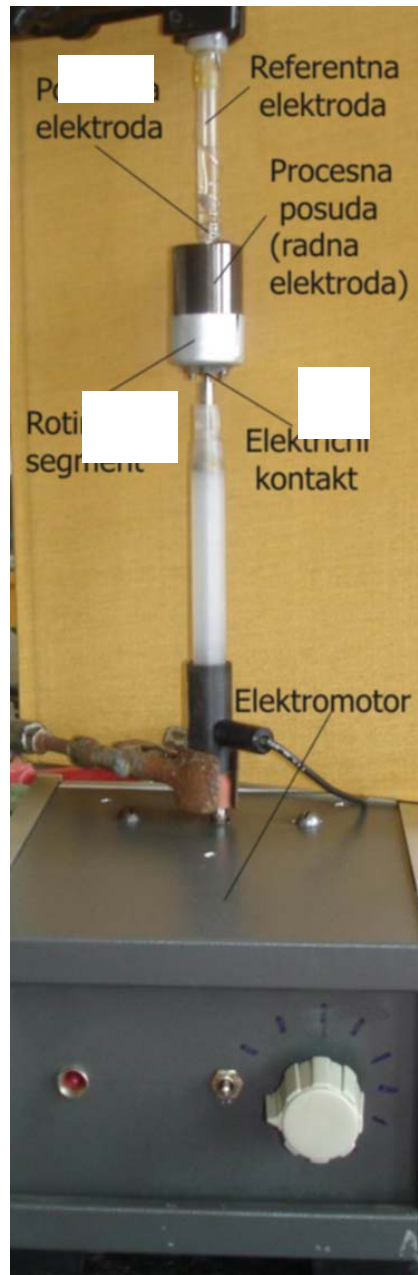
Uticaj potencijala elektrolize na analitički signal žive je imao sličan karakter kao kod rotirajuće disk elektrode. Odnosno, analitički signal žive je rastao sa negativnijim potencijalima elektrolize po funkciji polinoma. Najveće povećanje relativne osetljivosti je primećeno u intervalu potencijala od -0,6 V do -0,7 V. Kod rotirajuće disk elektrode interval potencijala elektrolize u kome je najveća relativna osetljivost je dosta širi (od -0,6 V do -1 V). Reprodutivnost se menjala gotovo po istoj funkciji kao i kod rotirajuće elektrode. Koeficijent varijacije analitičkog signala žive je dostizao minimum u intervalu od -0,8 V do -0,9 V. Upravo zbog toga, u svim daljim

ispitivanjima je usvojen potencijal elektrolize od -0,9 V. Odabrana vrednost optimalnog potencijala elektrolize je bila ista kao i za slučaj klasične disk elektrode, dok je kod rotirajuće disk elektrode ona iznosila -1 V.

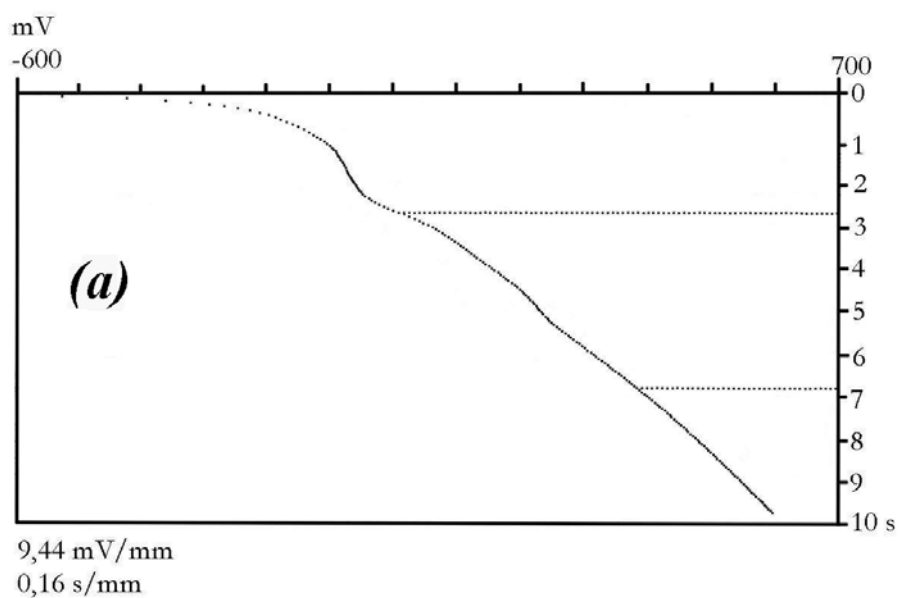
Uticaj brzine obrtanja čaše na analitički signal žive

Ispitan je uticaj konvektivnog prenosa mase u fazi koncentrovanja na analitički signal žive, a on je ostvarivan obrtanjem procesne čaše (slika 32). U okviru ispitivanja nisu se mogle primeniti velike brzine obrtanja (w) pošto su jake centrifugalne sile izazivale gubitak rastvora. Ispitivanja su izvedene pri zapremini analiziranog rastvora od 5 cm^3 . Poredjeni su signali žive kada je deponovanje izvodjeno u uslovima difuzionog prenosa mase i za slučaj konvektivnog prenosa mase pri brzini obrtanja čaše od 500 o/min i 1000 o/min. Sadržaj žive u ispitivanim rastvorima je iznosio $20 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^3$, dok je sadržaj bakra bio $100 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Ispitivanje je izvedeno pri usvojenom potencijalu elektrolize uz vreme elektrolize od 60 s i struju rastvaranja $48 \text{ } \mu\text{A}$. Utvđjena je pravolinijska zavisnost ($\tau = 9,04 + 0,0007w$; $r = 0,9995$) analitičkog signala žive od brzine mešanja. Prva tačka u definisanoj zavisnosti odgovara signalu dobijenom u mirnom rastvoru. Veće brzine mešanja su doprinosile ne samo većoj osetljivosti određivanja, nego je i živin analitički signal bio znatno oštiji (slika 33). Analitički signal žive je bio najveći i najoštiji pri brzini obrtanja čaše od 1000 o/min, iako je reproduktivnost bila nešto lošija. Koeficijent varijacije pri brzini obrtanja od 500 o/min je iznosio 0,9%, dok je za brzinu obrtanja od 1000 o/min on bio 2,1%.

Takodje je ispitano da li efikasnost elektrolize koja zavisi od intenziteta konvektivnog prenosa mase zavisi i od koncentracije. Rastvori sadržaja žive $1 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^3$, $5 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^3$, $10 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $15 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^3$ su analizirani u mirnom rastvoru i pri brzini obrtanja čaše od 1000 o/min. U svim slučajevima dodata količina bakra je iznosila $70 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Vreme elektrolize je bilo 120 s za prva dva sadržaja žive, odnosno 60 s za sadržaje žive od $10 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $15 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Primenjena struja rastvaranja je bila u svim slučajevima ista i iznosila je $48 \text{ } \mu\text{A}$. Obrtanje procesne posude je u velikoj meri doprinelo oštini i visini analitičkog signala žive. Na ovaj način su problemi vezani za pronalaženje prevojne tačke i merenje vremena oksidacije bili značajno umanjani. Odnosi signala dobijenih u mirnom rastvoru i pri konvektivnom prenosu mase su za navedene sadržaje žive iznosili, redom, 1,5; 1,9; 3,1 i 4,8. Pozitivan uticaj konvektivnog prenosa mase je bio manje izražen u rastvorima nižeg sadržaja žive. Ove činjenice ukazuju da pri primenjenim eksperimentalnim uslovima efikasnost elektrolize zavisi od koncentracije.

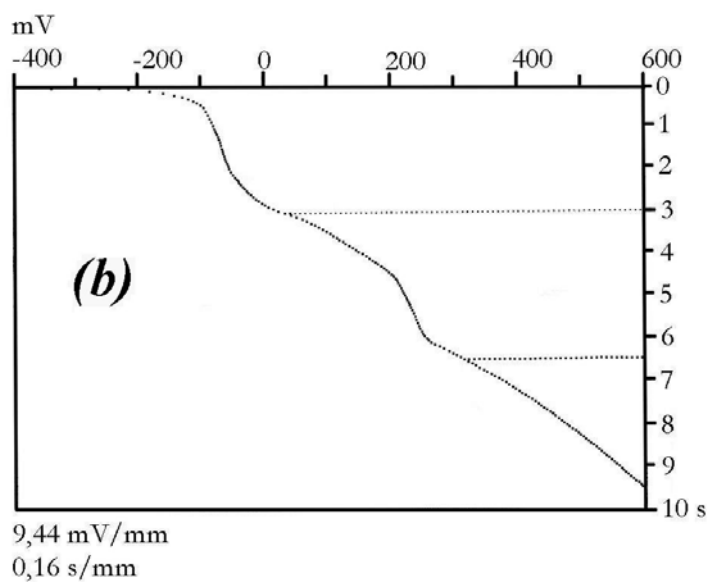


Slika 32. Sistem sa rotirajućom procesnom posudom.



1.
bez grešaka

-63mV	*	3s	244
239mV	*	3,5s	284



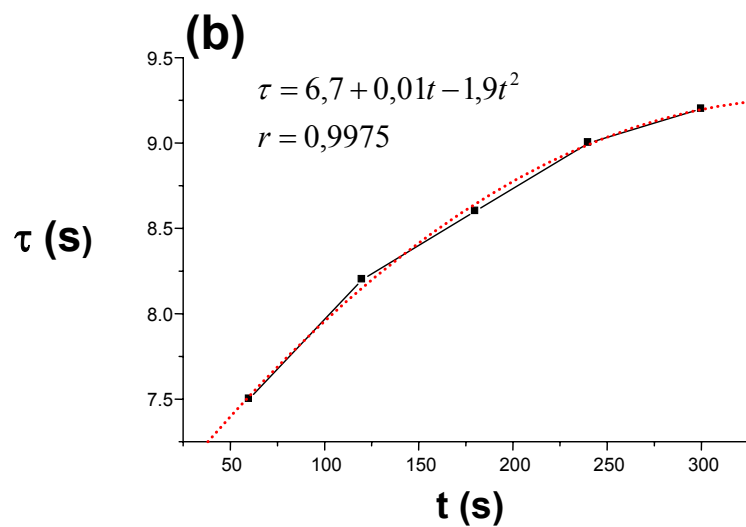
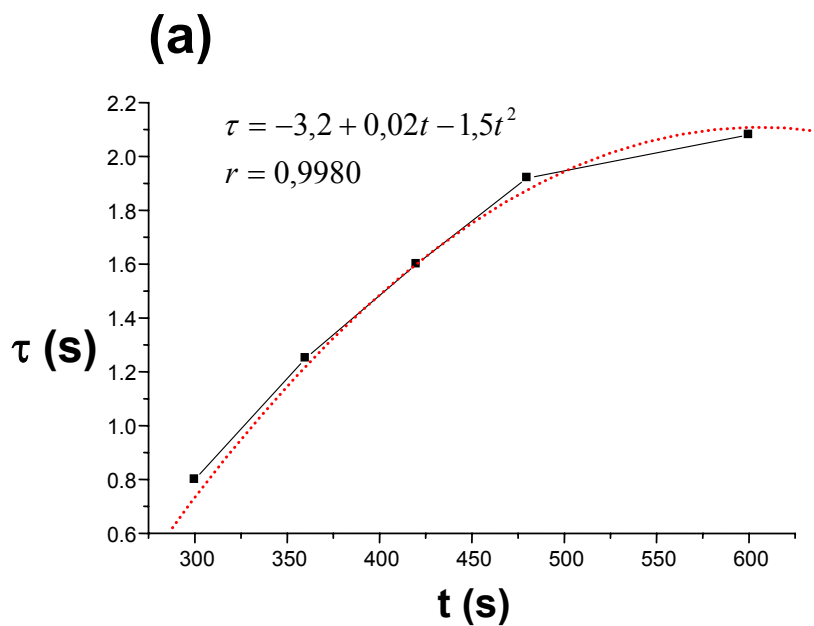
1.
bez grešaka

-70mV	*	2,7s	218
232mV	*	4,1s	336

Slika 33. Poređenje rezultata određivanja primenom stacionarne i rotirajuće procesne čaše. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 70 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $E = -0,9 \text{ V}$; $t = 60 \text{ s}$; $i = 48 \mu\text{A}$. (a) Stacionarna čaša. (b) Rotirajuća čaša; $w = 1000 \text{ o/min}$.

Uticaj vremena elektrolize na analitički signal žive

Ispitivanje uticaja vremena elektrolize (t) izvedeno je u rastvorima žive sadržaja 20 ng/dm^3 i $1 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$. Dodata količina bakra je za niži sadržaj žive iznosila $15 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$, a za viši $100 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$. Ispitivanje je izvedeno za stacionarne uslove u rastvorima zapremine 9 cm^3 . U oba slučaja je primenjivana maksimalna struja rastvaranja od $48 \text{ } \mu\text{A}$. Za niže sadržaje žive bilo je neophodno ručno meriti vremena oksidacije žive. Naime, prevoj na hronopotenciogramu koji je odgovarao rastvaranju žive bio je jasno uočljiv, ali ga analizator nije pronalazio zbog nedovoljne gustine struje. Dobijene zavisnosti su prikazane na slici 34. Analitički signal žive se sa vremenom elektrolize nije menjao po linearnoj funkciji. Slična zapažanja su uočena i u slučaju primene stacionarne disk elektrode pri nižim koncentracijama žive. Do zakrivljenja zavisnosti je dolazilo pri vremenima elektrolize od 480 s , odnosno 240 s , u rastvorima nižeg i višeg sadržaja žive, redom. Shodno tome, duža vremena elektrolize od navedenih nije potrebno primenjivati, pošto je povećanje relativne osetljivosti zanemarljivo.



Slika 34. Zavisnost analitičkog signala žive od vremena elektrolize. Stacionarni uslovi: (a) $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 20 \text{ ng/dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 15 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$; (b) $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 1 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$.

Raslojavanje analitičkog signala žive nije uočeno. Najverovatnije da usled velike površine radne elektrode, primenom ispitivanih vremena elektrolize nije postignuto zasićenje svih centara staklastog ugljenika koji imaju veću aktivnost. Odnosno, nije uočeno popunjavanje manje aktivnih centara staklastog ugljenika koje bi se manifestovalo pojavom drugog prevoja u okviru analitičkog signala žive.

Sličan karakter zavisnosti je dobijen prilikom ispitivanja u uslovima konvektivnog prenosa mase. Brzina obrtanja čaše je bila 1000 o/min. Zapremina analiziranog rastvora je iznosila 5 cm³, dok su svi drugi uslovi bili identični.

Uticaj struje rastvaranja na analitički signal žive

Uticao struje rastvaranja za rastvore sadržaja žive 20 ng/dm³ je ispitan u intervalu od 20 μA do 48 μA, dok je za rastvore sadržaja žive 1 μg/dm³ ispitan interval obuhvatio struje rastvaranja od 30 μA do 50 μA. Uslovi analize su bili isti kao i u okviru prethodnog ispitivanja, i to najpre u mirnom rastvoru. Ni u slučaju primene procesne čaše kao radne elektrode nije došlo do odstupanja od dobro poznate zavisnosti analitičkog signala od struje rastvaranja karakteristične za hronopotenciometrijska striping određivanja. Zavisnosti su bile eksponencijalno opadajućeg karaktera drugog reda za niži sadržaj žive ($\tau = 3,9 + 6,9e^{-(i-20,1)/8,7} + 3,5e^{-(i-20,1)/38,9}$; $r = 0,9986$), odnosno prvog reda za viši sadržaj žive ($\tau = 2,6 + 10,5e^{-(i-30,2)/15,7}$; $r = 0,9989$). Poredeći dobijene rezultate sa odgovarajućim rezultatima ostvarenim uz primenu stacionarne disk elektrode, uočava se inverznost po pitanju reda dobijenih eksponencionalnih zavisnosti. Naime, u slučaju stacionarne disk elektrode zavisnost je bila višeg reda za veći sadržaj žive.

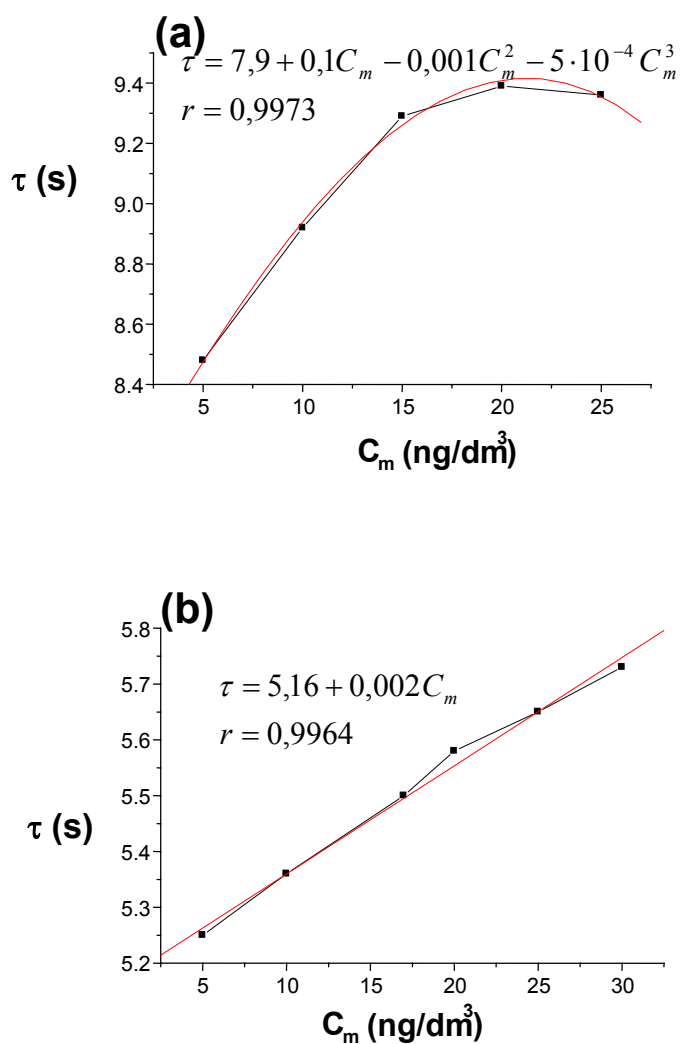
Reproduktivnost analitičkog signala žive je u oba slučaja bila najbolja pri maksimalnoj struji rastvaranja. Za niži sadržaj žive koeficijent varijacije je iznosio 3,1%, dok je za viši on iznosio svega 0,9%. Zbog velike površine radne elektrode potrebno je primeniti najveću struju rastvaranja bez obzira na određivane sadržaje.

U slučaju konvektivnog prenosa mase, za oba sadržaja žive (20 ng/dm³ i 1 μg/dm³) dobijena je eksponencijalno opadajuća funkcija prvog reda. Zapremina rastvora je iznosila 5 cm³, dok su svi drugi eksperimentalni uslovi bili isti. Reprodktivnost analitičkog signala žive je takodje, nezavisno od sadržaja, bila najbolja pri maksimalnoj struji rastvaranja (50 μA).

Uticaj koncentracije na analitički signal žive

Uticaj koncentracije na analitički signal žive ispitan je u stacionarnim uslovima i uslovima konvektivnog prenosa mase. Brzina obrtanja čaše je iznosila 1000 o/min. Zapremina rastvora za stacionarne uslove analize je iznosila 9 cm³, a za konvektivne 5 cm³. Dodata količina bakra je iznosila 15 μg/dm³. Posmatran je interval sadržaja žive od 5 ng/dm³ do 30 ng/dm³ koji bi odgovarao sadržajima žive u realnim uzorcima. Primenjena je maksimalna struja rastvaranja i vreme elektrolize od 300 s. Za stacionarne uslove dobijena je polinomska zavisnost trećeg reda (slika 35 (a)). Pri sadržajima ≥ 15 ng/dm³ dolazilo je do zakrivljenja prave. Dalje povećanje koncentracije žive nije doprinelo porastu vremena oksidacije žive. Najverovatnije je dolazilo do zasićenja površine radne elektrode pri primenjenom vremenu elektrolize. Stoga je za određivanje niskih sadržaja žive pri navedenim eksperimentalnim uslovima uz difuzioni prenos mase dovoljno primeniti i kraća vremena elektrolize od 300 s. Zasićenje površine radne elektrode, odnosno zakrivljenje pravolinijske zavisnosti je primećeno i kod stacionarne disk elektrode. Pri rotiranju čaše dobija se linearna zavisnost analitičkog signala žive od sadržaja, analogno kao kod rotirajuće disk elektrode (slika 35 (b)). Metoda dodatka standarda za izračunavanje sadržaja žive je isključena u slučaju stacionarne čaše, dok u slučaju rotiranja čaše, s obzirom na linearnu zavisnost, metodu dodatka standarda bi bilo moguće primeniti. U tom slučaju je neophodno korigovati dobijene rezultate (185) pošto je odsečak na osi vremena rastvaranja značajan. Drugačiji karakter zavisnosti u stacionarnim uslovima i prilikom rotiranja čaše može se objasniti boljim pakovanjem elementarne žive prilikom rotiranja čaše, tako da se popunjavaju čak i oni centri koji u stacionarnim uslovima ostaju nezaposednuti.

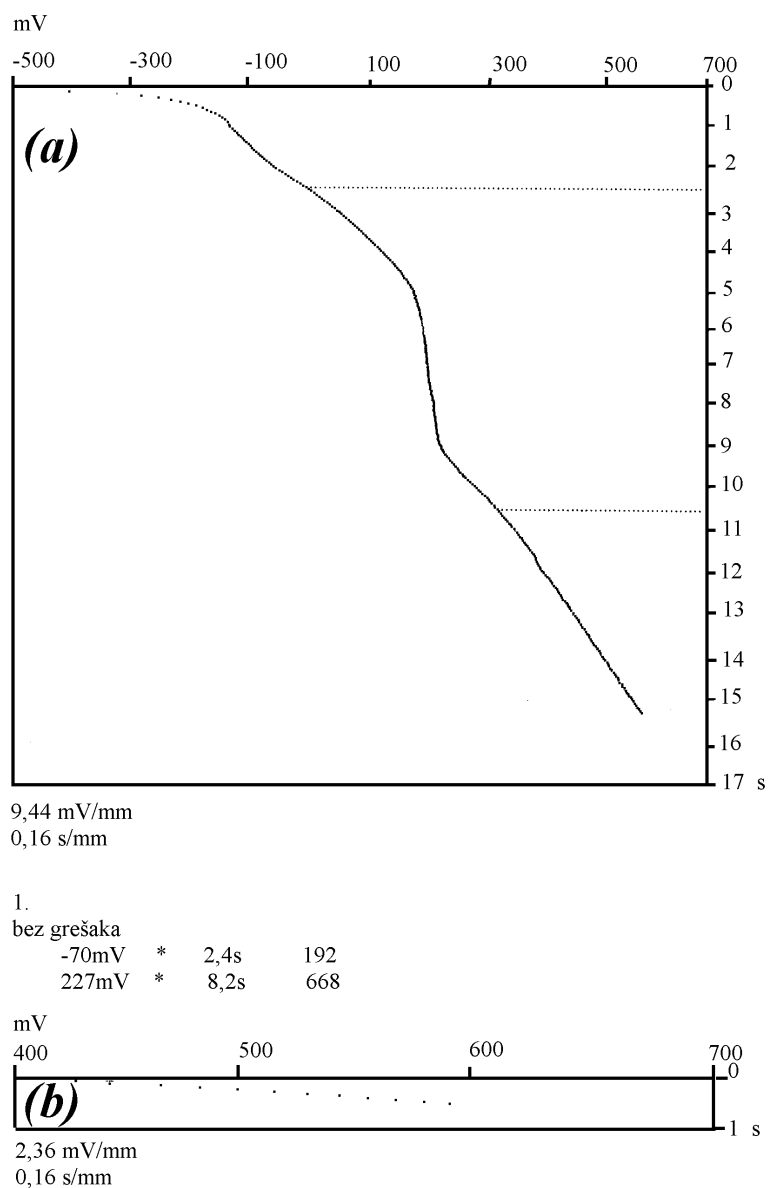
Pri sadržajima žive reda veličine nekoliko μg/dm³ takodje je primećeno zasićenje površine radne elektrode, čak i u slučaju primene rotirajuće čaše.



Slika 35. Zavisnost analitičkog signala žive od sadržaja. (a) Stacionarni uslovi: $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 15 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $t = 300 \text{ s}$; $i = 48 \mu\text{A}$; (b) Rotirajuća elektroda: $w = 1000 \text{ o}/\text{min}$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 15 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $t = 300 \text{ s}$; $i = 48 \mu\text{A}$.

Ispitivanje uticaja adsorpcije

S obzirom na veliku aktivnu površinu radne elektrode u slučaju primene procesne posude od staklastog ugljenika i, uzevši u obzir složenost i specifičnost strukture samog staklastog ugljenika, ispitano je da li je elektrohemijsko izdvajanje elementarne žive jedini mehanizam njenog koncentrovanja na radnoj elektrodi. Naime, ispitano je da li se deo žive možda izdvaja i adsorpcijom. S obzirom da adsorpcija u velikoj meri zavisi od koncentracije, ispitivanja su izvedena u rastvorima sadržaja $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ žive. Pošto je reč o nespecifičnoj adsorpciji, izdvajanje žive na površini staklastog ugljenika ovim mehanizmom je posmatrano kada radnoj elektrodi nije bio saopšten potencijal. Kontakt ispitivanog rastvora i radne elektrode je trajao koliko i elektroliza pri elektrohemijskom koncentrovanju. Nakon isteka određenog vremena saopštena je anodna struja i praćen analitički signal. Ispitivanja su izvedena u stacionarnim uslovima prenosa mase. Utvrđeno je da se živa na površini staklastog ugljenika ne izdvaja adsorpcijom. Kada radnoj elektrodi nije bio saopšten potencijal, na hronopotenciogramu nije bio uočen nikakav signal (slika 36). Ista zapažanja su uočena u rastvorima svih ispitanih sadržaja žive.



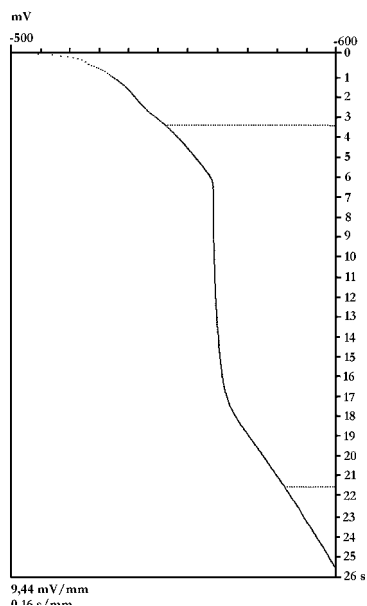
Slika 36. Ispitivanje uticaja adsorpcije. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (a) Elektrohemijsko izdvajanje; $E = -0,9 \text{ V}$; $t = 60 \text{ s}$; $i = 48 \mu\text{A}$; (b) Adsorpcija; $E = 0 \text{ V}$, $t = 60 \text{ s}$; $i = 48 \mu\text{A}$.

Ponovljivost i reproduktivnost

Ponovljivost i reproduktivnost su definisani u rastvorima sadržaja žive 20 ng/dm^3 i $1 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ uz dodatak bakra u količini od $15 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$, odnosno $100 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$. Primenjena je maksimalna struja rastvaranja i vremena elektrolize od, redom, 300 s i 120 s za niži i viši sadržaj žive. Poredjenje je izvedeno za stacionarnu i rotirajuću elektrodu (času). Originalan zapis za sadržaj žive od $1 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ i rotirajuću času je prikazan na slici 37. Reprodktivnost je računata na osnovu analiza pet pripremljenih rastvora žive, dok je ponovljivost računata na bazi sedam uzastopnih analiza istog rastvora. Potencijal oksidacije žive se kretao oko 196 mV, a njegova ponovljivost kao i reproduktivnost je za oba sadržaja žive i slučaj kako stacionarnih tako i konvektivnih uslova, bila ispod 1%, izraženo kao koeficijent varijacije. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 12.

Tabela 12. Ponovljivost i reproduktivnost.

	Sadržaj žive ($\mu\text{g/dm}^3$)	Stacionarna čaša	Rotirajuća čaša
Ponovljivost (KV)	1	1,2%	4,6%
	0,02	2,1%	6,6%
Reproduktivnost (KV)	1	3,4%	7,8%
	0,02	6,2%	5,9%



1.
 šum 1
 zadnji plato?
 -71 mV * 3,4 s 278
 194 mV * 18,2 s 1478

1.
 šum 1
 zadnji plato?
 -78 mV * 3,5 s 284
 196 mV * 18,1 s 1470

1.
 šum 1
 zadnji plato?
 -61 mV * 3,9 s 314
 197 mV * 18 s 1468

1.
 šum 1
 zadnji plato?
 -77 mV * 3,7 s 302
 197 mV * 18,5 s 1506

1.
 šum 1
 zadnji plato?
 -73 mV * 3,1 s 254
 2 mV * 0,7 s 56
 197 mV * 18,4 s 1498

1.
 šum 1
 zadnji plato?
 -67 mV * 4 s 322
 197 mV * 20,5 s 1666

1.
 šum 1
 zadnji plato?
 -54 mV * 3,9 s 314
 197 mV * 18,5 s 1502

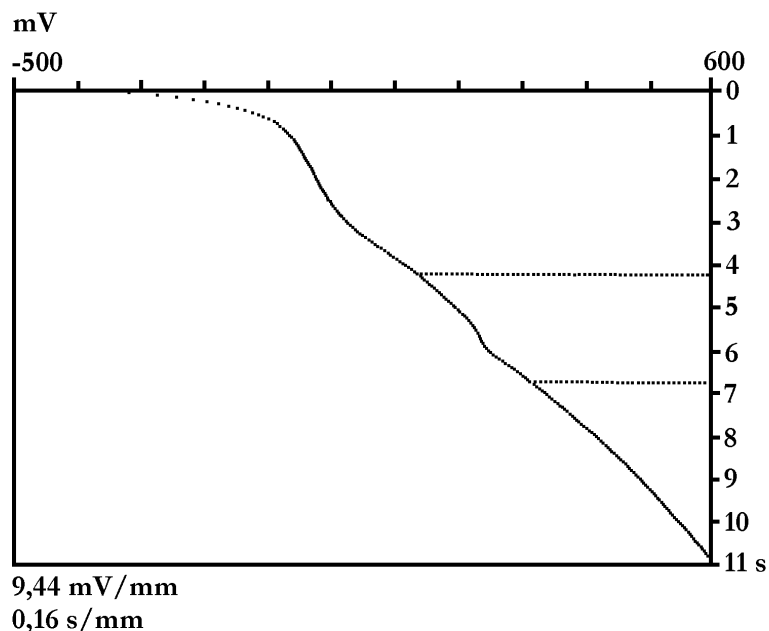
Slika 37. Ponovljivost određivanja. Rotirajuća čaša; $w = 1000$ o/min; $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $t = 60$ s; $i = 48 \mu\text{A}$;

Kao što se vidi iz tabele 12, znatno bolja reproduktivnost analitičkog signala žive je ostvarena pri stacionarnim uslovima elektrolize, iako su signali bili mnogo bolje definisani pri konvektivnom prenosu mase. Iako je signal žive bivao znatno oštrij prilikom konvektivnog prenosa mase u fazi koncentrovanja, suprotno očekivanjima, to se nije odrazilo na bolju reproduktivnost.

Granica detekcije

Granica detekcije je određena za uslove difuzionog i konvektivnog prenosa mase tokom koncentrovanja, primenjujući isti kriterijum kao pri prethodnim ispitivanjima. Vreme elektrolize je iznosilo 600 s, a dodata količina bakra $15 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. U oba slučaja je ostvarena granica detekcije od oko $0,1 \text{ ng}/\text{dm}^3$. Na slici 38 je prikazan originalan zapis za navedeni sadržaj žive dobijen pri stacionarnim uslovima rada tokom elektrolize. Iako je u okviru ispitivanja uticaja konvektivnog prenosa mase ustanovljeno da ovakav prenos mase u fazi koncentrovanja doprinosi povećanju osetljivosti, za slučaj rotirajuće elektrode nije ostvarena veća apsolutna osetljivost. Ipak, uočeno je povećanje relativne osetljivosti određivanja žive, jer se $0,1 \text{ ng}/\text{dm}^3$ žive mogao detektovati i uz elektrolizu u trajanju od 480 s. Reprodutivnost analitičkog signala žive je u slučaju stacionarne elektrode bila nešto bolja. Koeficijent varijacije ($n = 5$) je iznosio, redom, 8% i 11% za stacionarne uslove i uslove konvektivnog prenosa mase. Razvlačenje hronopotenciograma (slika 38), koje je jasno uočljivo, je posledica nedovoljne gustine struje primenjene u fazi rastvaranja depozita žive. Analizator koji se koristio u ovim ispitivanjima je konstruisan za radne elektrode znatno manje aktivne površine, tako da je maksimalna struja koja se mogla saopštiti uz njegovu primenu iznosila $50 \mu\text{A}$. Može se pretpostaviti da bi se mogla ostvariti veća osetljivost određivanja uz veće struje primenjene u analitičkom koraku, pošto bi signal bio znatno oštrij, a hronopotenciogram znatno manje razvučen. Gustina struje rastvaranja prilikom primene procesne posude od staklastog ugljenika kao radne elektrode je iznosila $\sim 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, dok je za slučaj disk elektroda ona iznosila $\sim 150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Na osnovu ovih podataka može se pretpostaviti da bi se zadovoljavajuća oštrina hronopotenciograma primenom procesne posude od staklastog ugljenika ($P = 23,8 \text{ cm}^3$) mogla ostvariti uz struje rastvaranja od nekoliko mA.

Granice kvantitativnog određivanja su za stacionarne uslove i uslove konvektivnog prenosa mase iznosile, redom, $0,14 \text{ ng}/\text{dm}^3$ i $0,16 \text{ ng}/\text{dm}^3$.



1.
bez grešaka

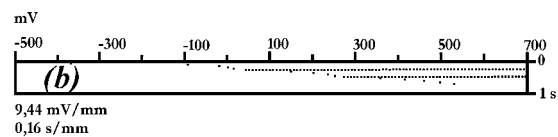
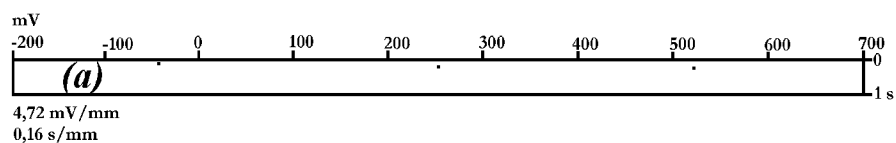
2 mV	*	4,2 s	344
234 mV	*	2,5 s	206

Slika 38. Analitički signal na granici detekcije. Stacionarni uslovi. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 0,1 \text{ ng/dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 15 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$; $t = 600 \text{ s}$; $i = 48 \text{ } \mu\text{A}$.

4.1.1.2. Poredjenje elektrohemijskih sistema

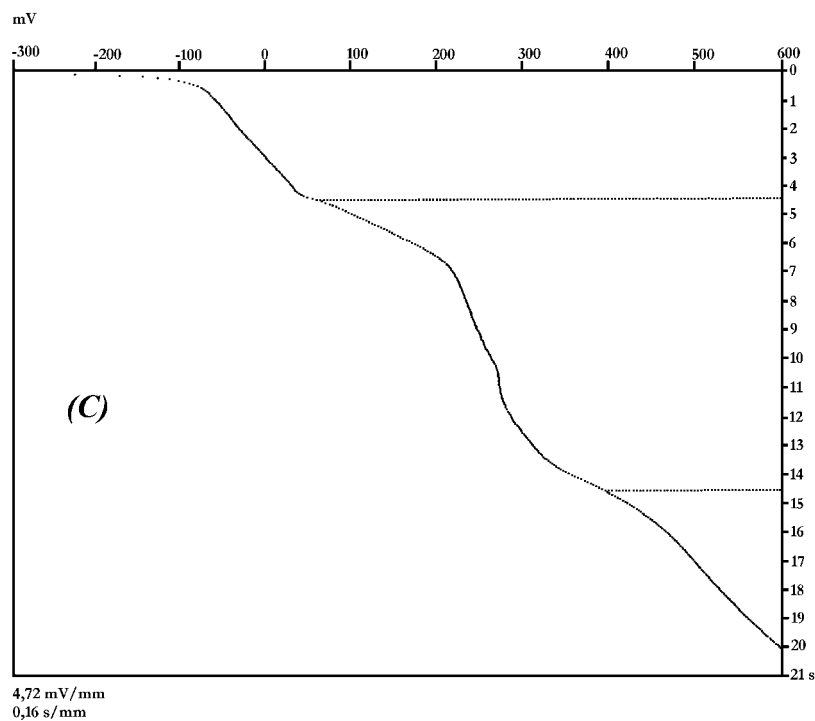
Na osnovu rezultata ispitivanja predstavljenih u prethodnim poglavljima jasno se može uočiti da je najveća osetljivost određivanja ostvarena primenom procesne čaše od staklastog ugljenika koja je ujedno bila i radna elektroda. Međutim, mora se istaći da je reprodukovanje kvaliteta tako velike aktivne površine složen postupak i da zahteva veliko iskustvo. Održavanje aktivne površine je u tom smislu znatno jednostavnije kod stacionarne i rotirajuće disk elektrode, pri čemu rotirajuća disk elektroda

omogućuje za 30 puta osjetljivija određivanja u odnosu na stacionarnu. Na slici 39 prikazani su hronopotenciogrami dobijeni pri određivanju žive sadržaja $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ primenom stacionarne i rotirajuće disk elektrode, kao i rotirajuće čaše. Svakako da eksperimentalni uslovi pri kojima su izvedena ova paralelna određivanja nisu optimalni ni za jedan primenjen sistem. Primera radi, s obzirom na vreme elektrolize od 60 s i značajnu struju rastvaranja od $20 \mu\text{A}$, analitički signal je u slučaju primene stacionarne disk elektrode jedva bio i registrovan (3 tačke), a u slučaju primene rotirajuće čaše previše razvučen. To je i razumljivo, s obzirom da je ostvarena granica detekcije uz primenu rotirajuće čaše za oko 10000 puta manja od one ostvarene uz primenu stacionarne disk elektrode.



1.
bez grešaka

4 mV	*	0,2 s	20
248 mV	*	0,3 s	22



1.
bez grešaka

2 mV	*	4,4 s	362
272 mV	*	10,1 s	822

Slika 39. Poredjenje analitičkih signala žive primenom različitih sistema. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 300 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $E = -0,9 \text{ V}$; $t = 60 \text{ s}$; $i = \mu\text{A}$; $w = 1000 \text{ o}/\text{min}$; (a) Stacionarna disk elektroda; (b) Rotirajuća disk elektroda; (c) Rotirajuća čaša.

Iako je sistem sa klasičnom elektrohemijom ćelijom i stacionarnom disk elektrodom omogućio najmanje osetljiva odredjivanja, treba istaći da je ovaj sistem po pitanju takodje veoma bitnog analitičkog zahteva – reproduktivnosti, dao najbolje rezultate. Ponovljivost i reproduktivnost izražene kao koeficijenti varijacije nisu prelazili 2,2% pri svim ispitanim sadržajima. Kada je reč o sistemu koji omogućuje najosetljivija odredjivanja (elektroda u vidu procesne posude), za postizanje bolje ponovljivosti i reproduktivnosti analiza preporučuje se primena procesne posude u stacionarnim uslovima. U takvim uslovima može se primetiti da procesna posuda ima prednost u odnosu na sistem sa rotirajućom disk elektrodom i po pitanju reproduktivnosti.

Ne treba izgubiti iz vida još jednu značajnu prednost sistema sa procesnom posudom kao radnom elektrodom u odnosu na druga dva. Naime, ovaj sistem zahteva znatno manju zapreminu uzorka, što u slučaju kada je dostupna mala zapremine uzorka predstavlja značajnu prednost.

Po pitanju linearnosti, analitičkog zahteva, rotirajuća disk elektroda zadovoljava u širokom opsegu sadržaja žive, dok stacionarna disk elektroda tek pri višim sadržajima žive. Dobra linearnost signala je postignuta i primenom rotirajuće procesne posude, ali u oblasti malih sadržaja žive. Za druga dva sistema nije ostvarena linearna zavisnost što isključuje primenu metode dodatka standarda.

Analitički signal žive se sa vremenom elektrolize menjao po linearnoj funkciji nezavisno od sadržaja jedino kod sistema sa rotirajućom disk elektrodom. Ova činjenica, koja pruža mogućnost primene metode dodatka standarda, kao i ostale analitičke prednosti, su naročito značajne u rutinskim analizama.

4.1.3. Protočni sistemi

Protočni sistemi imaju velik značaj za kontinualni monitoring tragova pojedinih elemenata. Oni se mogu primeniti samo u slučajevima kada se ne zahteva priprema uzoraka ili je ona veoma jednostavna. Upravo je to i jedna od najznačajnijih prednosti striping tehnika u odnosu na konkurentne metode za odredjivanje tragova supstanci. Po pitanju odredjivanja žive, ispitana je mogućnost primene tubularnih i tankoslojnih ćelija za kontinualni monitoring sadržaja žive. Ova ispitivanja su prevashodno bila usmerena na mogućnost *on line* praćenja sadržaja žive u vodama. Protočne ćelije su bile domaće konstrukcije i bile su izradjene na predmetu za Instrumentalne metode analize Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu (182).

ESA je jedna od retkih tehnika koja zahvaljujući visokoj osetljivosti i selektivnosti omogućuje direktno odredjivanje elemenata u vodama. To je od izuzetnog značaja, pošto i najjednostavnija priprema uzorka može da

dovede do kontaminacije, gubitka ili promene fizičko-hemijskih osobina analita.

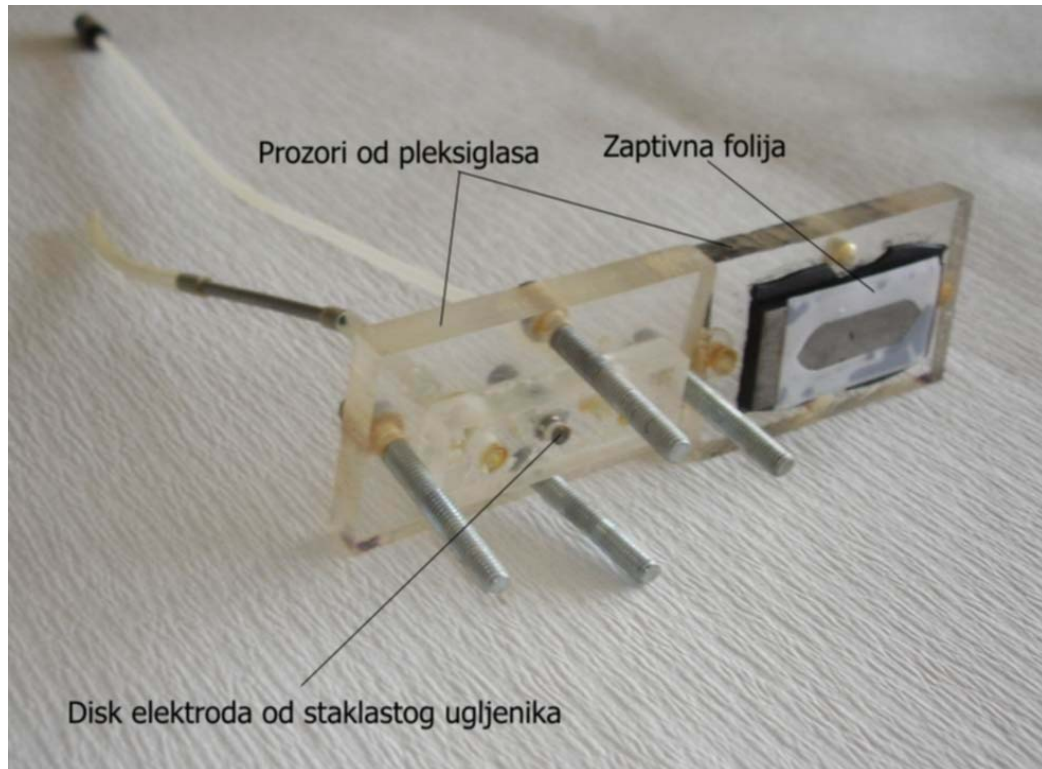
4.1.3.1 Tankoslojna ćelija

Tankoslojna ćelija je bila izradjena od dve pločice od pleksiglasa, pri čemu su se u jednoj od njih nalazili disk elektroda od staklastog ugljenika ($d = 3 \text{ mm}$) i staklene cevčice za uvođenje i izvođenje rastvora. Između pločica je postavljena teflonska folija sa odgovarajućim prorezom (slika 40), čija je debljina određivala zapreminu ćelije. Pritezanje pločica i zaptivanje sistema je ostvareno odgovarajućim zavrtnjima. Ćelija je pri radu postavljana u vertikalni položaj, pri čemu je rastvor uvođen odozgo, kako bi se sprečilo stvaranje mehurića vazduha u ćeliji. Protok rastvora je omogućen Mariotovom bocom. Primena peristaltične pumpe ili klipne kivete, koje bi znatno olakšale eksperimente izbegnuta je u cilju što jednostavnije eksploatacije ovog sistema (kao i tubularnog) u okviru kontinualnog i polukontinualnog monitoringa voda.

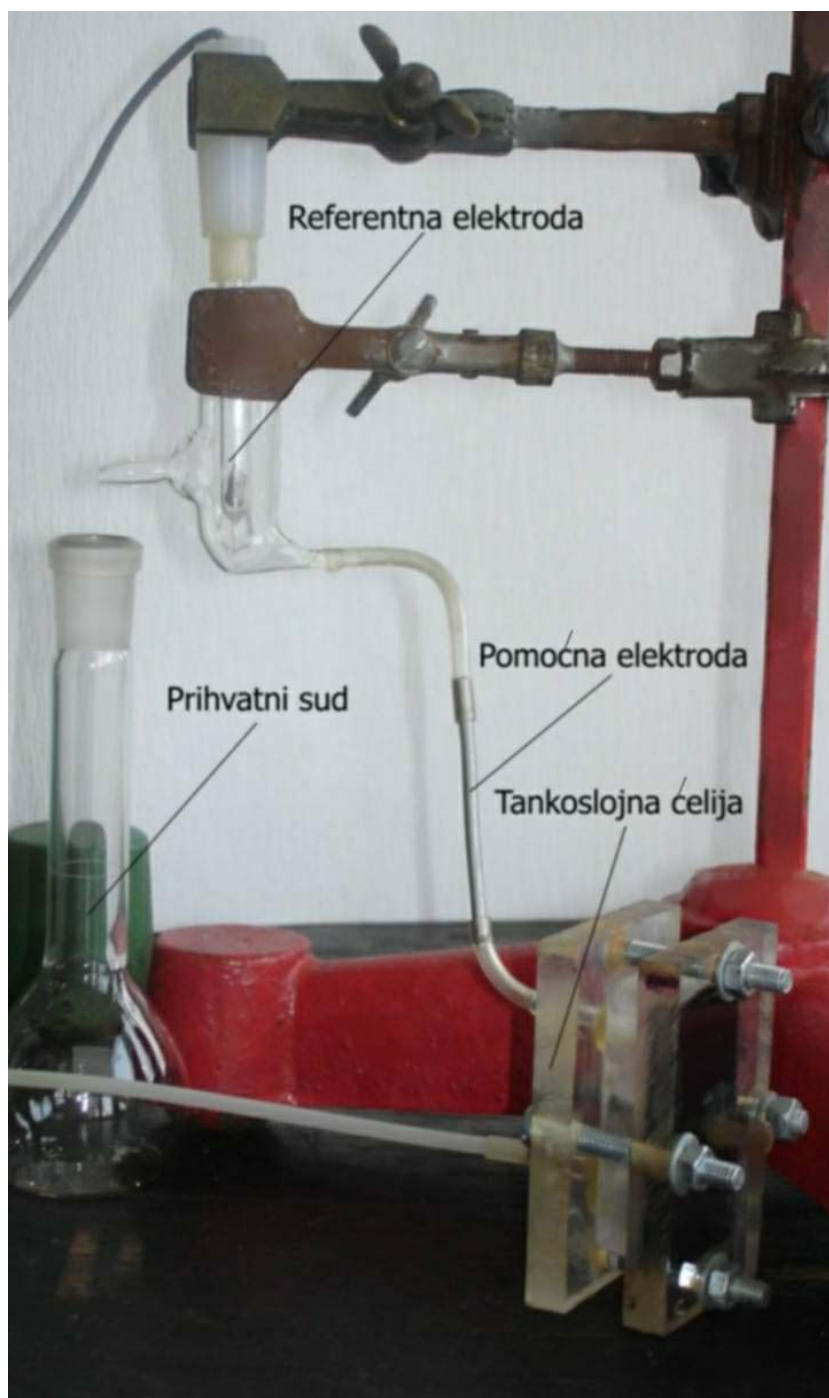
Pomoćna elektroda (cev od nerđajućeg čelika) je pomoću teflonskih creva bila povezana sa izlaznom cevčicom iz ćelije, a na isti način je ostvarena i veza između pomoćne elektrode i staklene posude u kojoj se nalazila referentna elektroda (slika 41).

Ispitivanje najznačajnijih eksperimentalnih faktora izvedeno je pri protoku rastvora od $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ i debljini teflonske folije od $0,31 \text{ mm}$. Rastvaranje depozita je izvođeno u mirnom rastvoru, tj. u rastvoru zadržanom u ćelji. Nakon svake analize radna elektroda je čišćena elektrohemijski, konstantnom strujom od $10 \text{ }\mu\text{A}$ u deset uzastopnih ciklusa od $-0,7 \text{ V}$ do $0,7 \text{ V}$. Nakon svakih 10 analiza tankoslojna ćelija je rasklapana kakao bi se radna elektroda očistila i mehanički, i to brisanjem filter hartijom koja je prvo bila nakvašena acetonom, a zatim bidestilovanom vodom.

Tokom ispitivanja povremeno je uočavano pomeranje potencijala rastvaranja na hronopotenciogramu. Uzrok tome je bila pasivacija pomoćne elektrode, tako da je ona po potrebi čišćena u 50% etanolu uz ultrazvučne vibracije tokom 15 minuta.



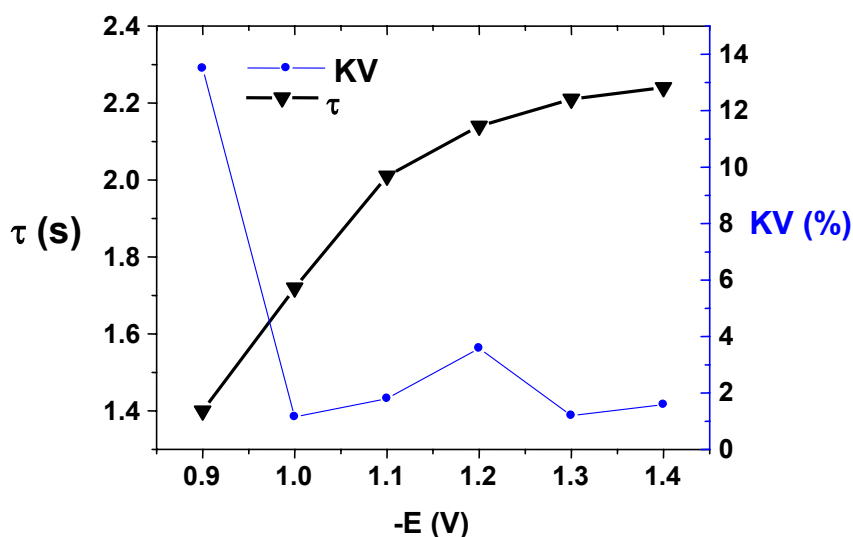
Slika 40. Tankoslojna protočna ćelija.



Slika 41. Sistem sa tankoslojnom ćelijom.

Uticaj potencijala elektrolize na analitički signal žive

Uticaj potencijala elektrolize na analitički signal žive ispitan je u rastvorima žive sadržaja $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ u koje je bilo dodato $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ bakra. Vreme elektrolize je iznosilo 120 s, a struja rastvaranja $3,7 \mu\text{A}$. Utvrđeno je da za ovaj protočni sistem potencijali elektrolize pozitivniji od $-0,9 \text{ V}$ nisu bili dovoljni za redukciju živinog jona na elektrodi, jer se analitički signal žive uopšte nije uočavao. Zbog toga je ispitan interval potencijala elektrolize od $-0,9 \text{ V}$ do $-1,4 \text{ V}$. Dobijena zavisnost je prikazana na slici 42.



Slika 42. Uticaj potencijala elektrolize na analitički signal žive. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $t = 120 \text{ s}$; $i = 3,7 \mu\text{A}$; $Q = 2 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Karakter zavisnosti vremena oksidacije žive od potencijala elektrolize je analogan zavisnosti dobijenoj za procesnu posudu kao radnu elektrodu i sličan zavisnosti dobijenoj za rotirajuću disk elektrodu. Kao i u svim sistemima, negativniji potencijali elektrolize su doprinisili većoj osjetljivosti određivanja. Najlošija reproduktivnost je bila na najpozitivnijem potencijalu ispitanog intervala. Suprotno očekivanjima, prilično negativni potencijali pri kojima je izdvajanje vodonika intenzivirano nisu imali za posledicu pogoršanje reproduktivnosti. U intervalu potencijala elektrolize od -1 V do $-1,4 \text{ V}$ koeficijent varijacije vremena oksidacije žive se nije bitnije menjao. Najverovatnije je protok rastvora u fazi koncentrovanja uticao na uklanjanje izdvojenih mehurića vodonika sa površine radne elektrode tako da se to nije

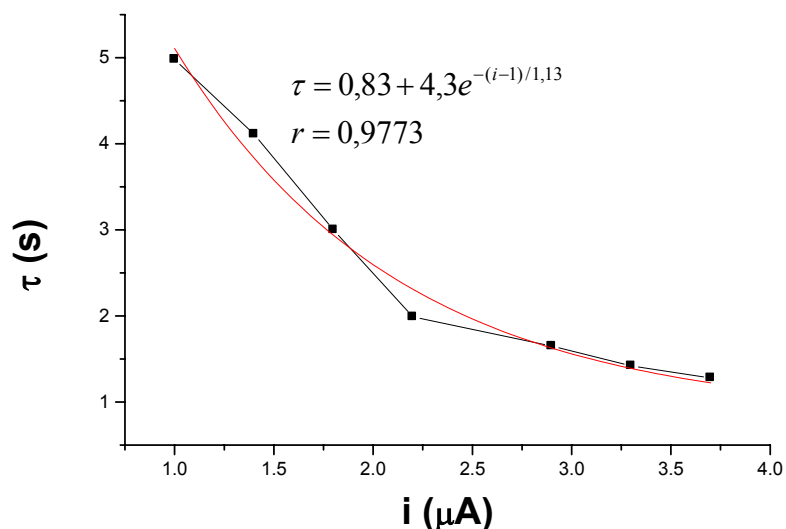
odražavalo na reproduktivnost određivanja. Potencijal elektrolize koji je usvojen i koji je korišćen u svim daljima ispitivanjima je bio potencijal od -1,3 V, imajući u vidu kako osetljivost, tako i reproduktivnost

Uticaj vremena elektrolize na analitički signal žive

Karakter promene analitičkog signala žive sa vremenom elektrolize je određen u rastvorima sadržaja žive $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, kojima je bilo dodato $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ bakra. Za veći sadržaj žive primenjena je nešto veća struja rastvaranja ($3,3 \mu\text{A}$) u odnosu na niži ($2,2 \mu\text{A}$). U širokom intervalu vremena elektrolize od 60 s do 600 s u rastvorima nižeg sadržaja žive dobijena je linearna zavisnost vremena rastvaranja žive od vremena elektrolize ($\tau = 1,8 + 0,003t$; $r = 0,9984$). Za sadržaje žive od $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ posmatran je interval vremena elektrolize od 30 s do 240 s u kome je takodje utvrđena dobra linearnost ($\tau = 1,3 + 0,005t$; $r = 0,9983$). Tako dobro slaganje eksperimentalnih rezultata sa pretpostavljenom linearnom zavisnošću utvrđeno je još jedino u slučaju primene rotirajuće disk elektrode. U tankoslojnoj ćeliji primenom dužih vremena elektrolize nije dolazilo do raslojavanja analitičkog signala žive. Verovatno je kavitacija pri protoku analiziranog rastvora uticala na način pakovanja izdvojene žive i na debljinu njenog sloja.

Uticaj struje rastvaranja na analitički signal žive

Uticaj struje rastvaranja na analitički signal žive je ispitan u rastvorima istog sastava kao u okviru prethodnog ispitivanja pri vremenima elektrolize od 120 s, za rastvore manjeg sadržaja žive ($1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i 90 s za rastvore većeg sadržaja žive ($10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Posmatrani su intervali struja rastvaranja od $1 \mu\text{A}$ do $3,7 \mu\text{A}$ i od $2,2 \mu\text{A}$ do $5,2 \mu\text{A}$. Za rastvore sadržaja žive od $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ dobijena zavisnost je prikazana na slici 43.



Slika 43. Zavisnost analitičkog signala žive od struje rastvaranja. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $E = -1,3 \text{ V}$; $t = 120 \text{ s}$; $Q = 2 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$.

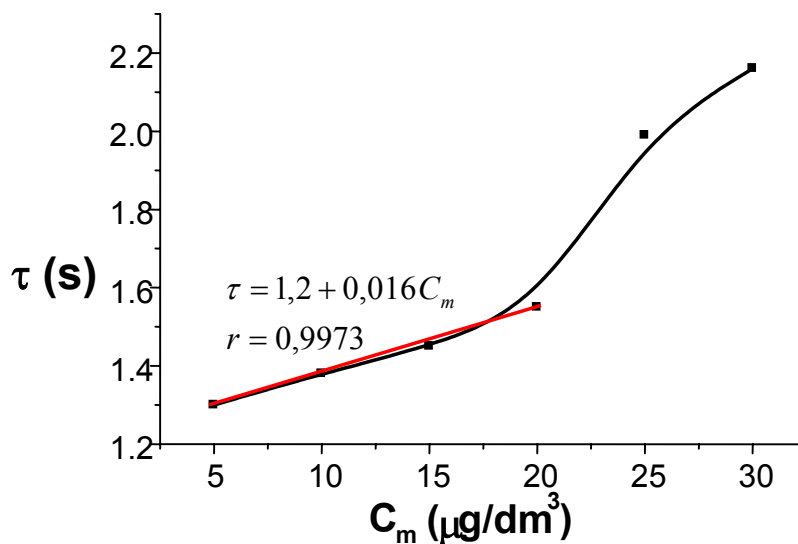
I kod ovog sistema povećanjem struje rastvaranja relativna osetljivost opada po približno eksponencionalnoj funkciji. Reproductivnost analitičkog signala žive je bila najbolja u intervalu primenjenih struja od $2,9 \mu\text{A}$ do $3,7 \mu\text{A}$. Potencijal oksidacije žive se nije bitnije menjao sa promenom struje rastvaranja i kretao se oko 400 mV .

Za rastvore većeg sadržaja žive dobijena eksponencijalno opadajuća zavisnost takodje je bila prvog reda ($\tau = -0,2 + 2,8e^{-(i-2,2)/2,85}$; $r = 0,9988$). U intervalu struja rastvaranja od $3,7 \mu\text{A}$ do $4,4 \mu\text{A}$ koeficijent varijacije analitičkog signala žive se kretao oko 0% , pa je taj interval i određen kao optimalan za rastvore sadržaja žive tog reda veličine. Struje rastvaranja od $2,2 \mu\text{A}$ do $3,7 \mu\text{A}$ nisu imale uticaj na potencijal rastvaranja žive ($\sim 400 \text{ mV}$). Daljim povećanjem struje rastvaranja potencijal rastvaranja žive se pomerao ka pozitivnijim vrednostima po približno linearnoj funkciji do vrednosti potencijala od oko 415 mV . Za sve primenjene struje rastvaranja reproductivnost potencijala oksidacije je bila veoma dobra ($< 1\%$). Primećeno je da u tankoslojnoj protočnoj ćeliji struja rastvaranja nema toliko značajan uticaj na oštrinu prevoja analitičkog signala, kao kod ostalih, u radu

ispitanih elektrohemijskih ćelija. Uticaj struje prvenstveno se odražavao na vrednost i reproduktivnost analitičkog signala, tako da ovi pokazatelji, pre svih, određuju izbor odgovarajuće struje rastvaranja.

Uticaj koncentracije na analitički signal žive

Linearnost signala pri korišćenju tankoslojne ćelije ispitana je u intervalu sadržaja žive od $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ pri vremenu elektrolize od 360 s i struji rastvaranja od $4,1 \mu\text{A}$. Dobijena je zavisnost koja se pokorava Boltzmann-ovoj funkciji (slika 44).



Slika 44. Zavisnost analitičkog signala žive od sadržaja. $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $Q = 2,6 \text{ cm}^3/\text{min}$; $t = 360 \text{ s}$; $i = 4,1 \mu\text{A}$.

S obzirom da u striping analizi postoji analogija između vremena elektrolize i koncentracije analita, u smislu uticaja na analitički signal, ovakva zavisnost (slika 44) nije očekivana. Naime, pri ispitivanju uticaja vremena elektrolize, u širokom opsegu vremena (60 – 600 s) je utvrđena veoma dobra linearna zavisnost ($r = 0,9984$). Ipak, na dijagramu se jasno može uočiti da je zavisnost signala od sadržaja žive jedino u užem intervalu

(5 – 20 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) u dobroj korelaciji sa linearnom funkcijom. Rezultati ovih ispitivanja ukazuju na potrebu da se kalibraciona kriva definiše za što uži interval sadržaja žive, odnosno za interval sadržaja gde postoji dobra linearnost analitičkog signala. Pored toga, pri određivanju manjih sadržaja žive ($< 15 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), kalibraciona kriva mora biti veoma dobro definisana (sa što više tačaka) zbog njenog relativno malog koeficijenta pravca (diferencijalna osetljivost) u toj oblasti sadržaja.

Uticaj protoka na analitički signal žive

Uticaj protoka na analitički signal žive je ispitan u rastvorima sadržaja 1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ žive i 100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ bakra pri vremenu elektrolize od 90 s i struji rastvaranja od 3,7 μA . Posmatrani su protoci od 1 cm^3/min do 17 cm^3/min pri tri različite debljine tankoslojne ćelije.

S obzirom na tačnost merenja vremena od strane analizatora i reproduktivnost same tehnike, primećeno je da je uticaj protoka neznatan, nezavisno od debljine sloja. Pri svim debljinama tankoslojne ćelije veći protoci su izazivali pad reproduktivnosti analitičkog signala žive. Iz navedenih razloga se preporučuje da u protočnim sistemima u kojima se koristi tankoslojna ćelija, protok analiziranog rastvora ne bude suviše velik. Preporučuju se protoci od 1 cm^3/min do 6 cm^3/min , gde je primećena najbolja reproduktivnost analitičkog signala žive.

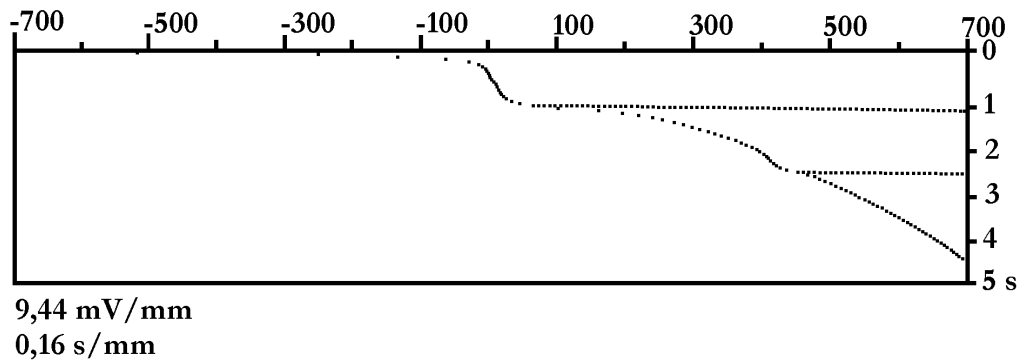
Uticaj debljine tankoslojne ćelije na analitički signal žive

Debljina tankoslojne ćelije (I) je varirana promenom debljine folije u čijoj šupljini se nalazio ispitivani rastvor. Korišćene su folije četiri debljine: 0,31 mm; 0,64 mm; 0,82 mm i 1,14 mm. Za svaku debljinu folije protok je bio isti i iznosio je $2,6 \text{ cm}^3/\text{min}$. Ispitivanja su izvedena u rastvorima sadržaja žive $10 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $100 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ bakra, pri vremenu elektrolize 90 s i struji rastvaranja $3,7 \text{ }\mu\text{A}$.

Sa povećanjem debljine folije povećavala se i zapremina rastvora iz kojeg se živa izdvajala na radnoj elektrodi. S obzirom da se analitički signal žive nije povećavao sa povećanje zapremine analiziranog rastvora, može se pretpostaviti da se efikasnost elektrolize smanjuje u tankoslojnoj ćeliji sa povećanjem zapremine rastvora. Odnosno, bolje iskorišćenje u fazi elektrolize se postiže pri manjoj zapremini rastvora. Ova činjenica može da ima praktični značaj pri analizi malih zapremina uzoraka. Pri svim daljim analizama primenom tankoslojne protočne ćelije je iz navedenih razloga korišćena folija najmanje debljine (0,31 mm).

Reproduktivnost

Reproduktivnost analitičkog signala žive je određena u rastvorima sadržaja žive od $1 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $10 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ kao rezultat sedam uzastopnih analiza pri protoku od $2,2 \text{ cm}^3/\text{min}$. Vremena elektrolize su iznosila 120 s i 90 s, a struja rastvaranja $3,7 \text{ }\mu\text{A}$. Originalan zapis pri određivanju reproduktivnosti u tankoslojnoj ćeliji je prikazana na slici 45. Koeficijenti varijacije vremena oksidacije žive su iznosili za niži i viši sadržaj žive, redom, 2,48% i 1,29%, a odgovarajućih potencijala rastvaranja žive 0,39% i 0,64%.



1.
bez grešaka
2 mV * 1,1 s 86
410 mV * 1,3 s 108

1.
bez grešaka
2 mV * 1,1 s 88
413 mV * 1,4 s 112

1.
bez grešaka
2 mV * 1,1 s 86
414 mV * 1,4 s 114

1.
bez grešaka
2 mV * 1,1 s 90
411 mV * 1,4 s 114

1.
bez grešaka
2 mV * 1,1 s 90
414 mV * 1,4 s 110

1.
bez grešaka
2 mV * 0,6 s 50
16 mV * 0,5 s 40
413 mV * 1,3 s 108

1.
bez grešaka
0 mV * 1,1 s 92
414 mV * 1,4 s 114

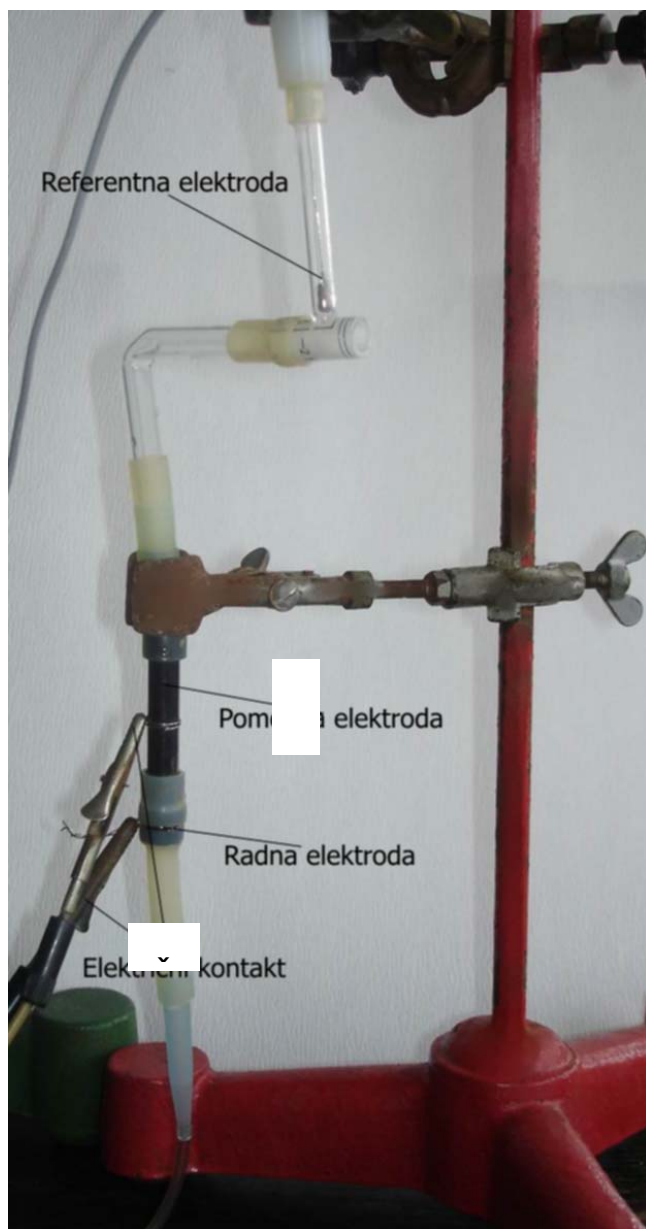
Slika 45. Reproductivnost odredjivanja. Tankoslojna protočna ćelija. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $Q = 2,2 \text{ cm}^3/\text{min}$; $E = -1,3 \text{ V}$; $t = 90 \text{ s}$; $i = 3,7 \mu\text{A}$.

Granica detekcije

S obzirom da u slepoj probi primenom tankoslojne elektrohemijske ćelije signal žive nije detektovan, kao granica detekcije je usvojen onaj sadržaj žive pri kome se dobija signal od najmanje 0,3 s, s obzirom da je tačnost merenja vremena ± 50 ms. Vreme elektrolize za koje je određena granica detekcije je iznosilo 600 s, a struja rastvaranja 2,2 μA . Dodata količina bakra je iznosila 20 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Pri određivanju granice detekcije primenjen je protok od 0,4 cm^3/min . Ostvarena je granica detekcije od 0,2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ($n = 5$) uz reproduktivnost izraženu kao koeficijent varijacije 8,3%. Za primenjeni protok zapremina rastvora koja je bila podvrgnuta elektrolizi je iznosila 4 cm^3 . Mala potrebna zapremina za određivanje tako niskih sadržaja žive predstavlja veliku praktičnu prednost pri analizi realnih uzoraka, koji su dostupni u maloj količini. Ova prednost naročito može doći do izražaja pri analizi uzoraka biološkog materijala (krv, urin...) ili kada je uzorak nakon razaranja organskog materijala prenešen u malu zapreminu radi postizanja veće koncentracije.

4.1.3.2. Tubularna ćelija

U ovom sistemu kao radna elektroda je korišćena cev od staklastog ugljenika ($l = 1$ cm, $d = 0,7$ cm). S obzirom da je aktivna površina radne elektrode iznosila 2,2 cm^2 , pomoćna elektroda je takodje morala biti dovoljno velike površine. Kao pomoćna elektroda takodje je korišćena cev od staklastog ugljenika ($l = 3$ cm, $d = 0,5$ cm) površine 4,7 cm^2 (slika 46).



Slika 46. Protočni sistem uz tubularnu ćeliju.

Cevi od staklastog ugljenika su polirani suspenzijom Al_2O_3 pomoću filca cilindričnog oblika koji je bio pričvršćen u bušilicu. Poliranje se izvodilo u

trajanju od 30 minuta pri maloj brzini obrtanja. Poslednjih 7 minuta poliranja filc je kvašen bidestilovanom vodom i poliranje nastavljano samo sa zaostalom količinom suspenzije. Nakon temeljnog ispiranja bidestilovanom vodom cilindri su čišćeni uz ultrazvučne vibracije u 40% etanolu na 40°C u trajanju od 2 sata. Nakon brisanja acetonom i bidestilovanom vodom radna elektroda je čišćena elektrohemijski, konstantnom strujom od 50 μA , tokom 30 ciklusa od -0,7 V do 0,7 V. Sva ispitivanja uticaja eksperimentalnih faktora su izvedena u zadržanom rastvoru, pri čemu se rastvor uvodio odozdo da bi se izbeglo zadržavanje mehura vazduha u prostoru radne elektrode. Elektrohemijsko čišćenje radne elektrode se primenjivalo i nakon svake analize, u 10 ciklusa, pri već navedenim uslovima.

U okviru predispitivanja, ispitan je uticaj protoka na analitički signal žive. Analize su izvedene u rastvorima sadržaja 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i 50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Poredeći analitički signal žive dobijen elektrolizom zadržanog rastvora sa signalima dobijenim pri protocima od 1 cm^3/min do 45 cm^3/min primećen je različit uticaj pri različitim sadržajima žive. U rastvorima manjeg sadržaja žive, primenjujući protok rastvora, analitički signal žive je bio manji u odnosu na onaj u mirnom, zadržanom rastvoru, nezavisno od protoka. Pri analizi rastvora većeg sadržaja žive, tek pri protocima većim od 15 cm^3/min primećeno je da su ostvarena osetljivost, kao i oštrina hronopotenciograma veći nego pri elektrolizi zadržanog rastvora. Ove činjenice ukazuju na to da su efekti kavitacije u cilindrima verovatno dosta izraženi. Uticaj kavitacije je izraženiji u poredjenju sa uticajem zapremine rastvora iz koje se elektroliza izvodi. Jedino za nerealne uslove kakvi su izuzetno veliki sadržaji žive, velika propuštena zapremina rastvora ima uticaja na povećanje osetljivosti.

Uticaj potencijala elektrolize na analitički signal žive

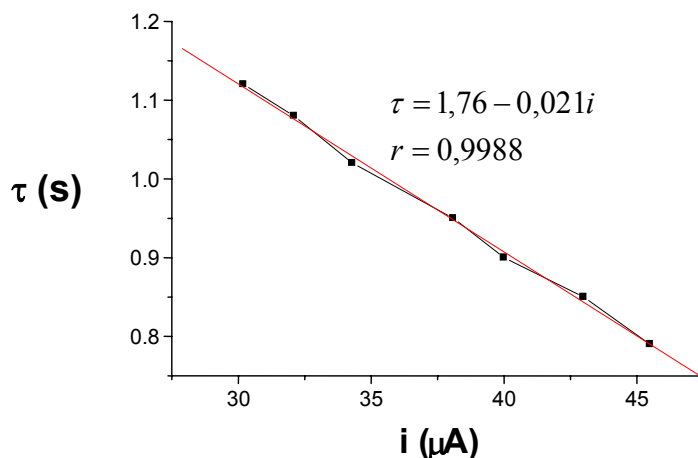
Ispitivanje uticaja potencijala elektrolize na analitički signal žive je izvedeno u rastvorima sadržaja 20 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ žive i 100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ bakra pri vremenu elektrolize od 120 s i struji rastvaranja od 30,3 μA u mirnom rastvoru. U ispitanom intervalu potencijala od -0,6 V do -1,3 V vreme oksidacije se nije bitnije menjalo. Potencijal elektrolize od -1,1 V je omogućavao najreproduktivnija određivanja. Imajući to u vidu, ovaj potencijal je usvojen u daljim ispitivanjima. Potencijal oksidacije žive se nije bitnije menjao sa potencijalom elektrolize i kretao se oko 245 mV.

Uticaj vremena elektrolize na analitički signal žive

Uticaj vremena elektrolize na analitički signal žive je ispitan u mirnim rastvorima sadržaja $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ žive i $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ bakra, pri usvojenom potencijalu elektrolize i struji rastvaranja od $30,3 \mu\text{A}$. U ispitanom intervalu vremena elektrolize od 180 s do 420 s dobijena zavisnost ($\tau = 0,83 + 0,001t$; $r = 0,9980$) je u veoma dobroj korelaciji sa linearnom funkcijom. Duža vremena elektrolize su doprinosila većoj osetljivosti odredjivanja, ali s obzirom na dosta mali nagib dobijene pravilinijske zavisnosti, uticaj nije toliko izražen. U slučaju primene protočnog sistema sa tankoslojnom ćelijom, odgovarajuće zavisnosti su imale veći koeficijent pravca, ali i veći otsečak na " τ " osi. Pri dužim vremenim elektrolize nije uočeno raslojavanje analitičkog signala žive.

Uticaj struje rastvaranja na analitički signal žive

S obzirom na veliku aktivnu površinu radne elektrode za ostvarenje dovoljne gustine struje morale su se primeniti veće struje. Medjutim, i pored toga nije postignuta zadovoljavajuća oštrina hronopotenciograma, što je moglo biti uzrokovano i nedovoljnim kvalitetom unutrašnje površine cevi od staklastog ugljenika. Ispitan je uticaj struja od $30 \mu\text{A}$ do $45 \mu\text{A}$ u mirnom rastvoru sadržaja žive $C_m(\text{Hg}^{2+})$ od $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ pri vremenu elektrolize od 240 s i svim drugim uslovima kao u okviru prethodnog ispitivanja. Suprotno očekivanjima dobijena je zavisnost koja je u veoma dobroj korelaciji sa linearnom funkcijom (slika 47). Ovakav karakter zavisnosti nije karakterističan za hronopotenciometrijska striping odredjivanja i do sada nije primećen, nezavisno od primenjene elektrohemijske ćelije.



Slika 47. Zavisnost analitičkog signala žive od struje rastvaranja. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $E = -1,1 \text{ V}$; $t = 240 \text{ s}$.

Potencijal rastvaranja žive se pomerao ka pozitivnijim vrednostima saopštavanjem većih struja rastvaranja. Pri vrednosti struje rastvaranja od $38 \mu\text{A}$ on je dostizao konstantnu vrednost od 248 mV i daljim povećanjem struje se nije menjao. Reproductivnost analitičkog signala žive je pri većim strujama bivala bolja, iako se vizuelno nije mogao primetiti uticaj na oštrinu hronopotenciograma. Analogan karakter zavisnosti je dobijen i u rastvorima manjeg sadržaja žive ($1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) u intervalu struja rastvaranja od $28 \mu\text{A}$ do $42 \mu\text{A}$ ($\tau = 3,07 - 0,0045i$, $n = 7$; $r = 0,9973$).

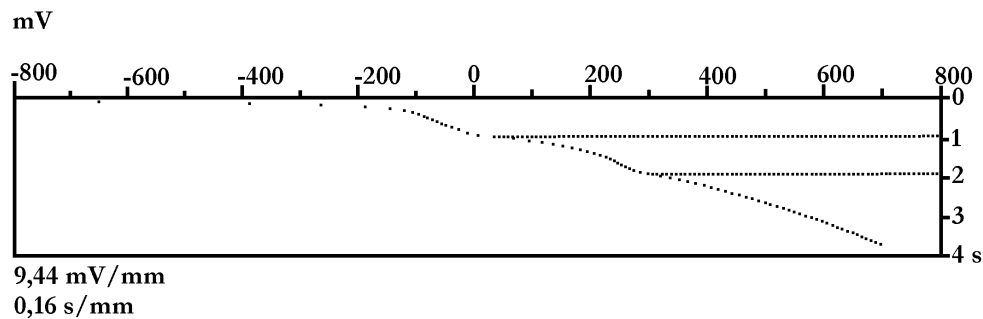
Uticaj koncentracije na analitički signal žive

Linearnost analitičkog signala je ispitana u intervalu sadržaja žive od $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, pri čemu je analiziranim rastvorima bilo dodato $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ bakra. Analogno ranije utvrđenoj zavisnosti analitičkog signala žive od vremena elektrolize koja se dobro slagala sa linearnom funkcijom, zavisnost analitičkog signala žive od sadržaja se takodje relativno dobro ($r = 0,9903$) mogla opisati linearnom funkcijom ($\tau = 0,92 + 0,012C_m$; $n = 5$). I primenom ovog sistema za izračunavanje sadržaja se preporučuje metoda

kalibracione krive, ne samo zbog značajnog odsečka na " τ " osi, već i zbog malog nagiba definisane linearne zavisnosti.

Reproduktivnost

Reproduktivnost određivanja žive je prvo određena u rastvorima žive sadržaja $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ žive i $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ bakra pri vremenu elektrolize od 300 s i struji rastvaranja od $45,5 \mu\text{A}$ u mirnom rastvoru. Koeficijent varijacije izračunat na bazi sedam uzastopnih analiza je iznosio 1,5%. Potencijal oksidacije žive se kretao oko 245 mV, a njegova reproduktivnost, takodje izražena kao koeficijent varijacije je iznosila 1,41%. Pri određivanju reproduktivnosti pri nižim sadržajima žive ($1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) vreme elektrolize je iznosilo 600 s, a struja rastvaranja $42,2 \mu\text{A}$ (slika 48). Potencijal oksidacije žive se nije bitnije menjao kao ni njegova reproduktivnost (1,75%), dok je reproduktivnost vremena oksidacije žive bila 2,41%. Poredeći ostvarene reproduktivnosti određivanja žive primenom ispitana dva protočna sistema, može se uočiti da su one gotove iste, dok je reproduktivnost potencijala oksidacije u slučaju primene tankoslojne ćelije bila bolja.



1.
bez grešaka
-66 mV * 0,9 s 72
253 mV * 1 s 82

1.
bez grešaka
-65 mV * 0,9 s 74
252 mV * 1 s 78

1.
bez grešaka
-64 mV * 0,9 s 72
246 mV * 1 s 82

1.
bez grešaka
-64 mV * 0,9 s 70
244 mV * 1 s 84

1.
bez grešaka
-66 mV * 0,9 s 74
242 mV * 1 s 80

1.
bez grešaka
-61 mV * 0,9 s 74
248 mV * 1 s 80

1.
bez grešaka
-67 mV * 0,9 s 74
242 mV * 1 s 80

Slika 48. Originalni hronopotenciogram sa kvalitativnim i kvantitativnim pokazateljima. Tubularni protočni sistem. $C_m(\text{Hg}^{2+}) = 1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $C_m(\text{Cu}^{2+}) = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; $E = -1,1 \text{ V}$; $t = 600 \text{ s}$; $i = 42,2 \mu\text{A}$;

Granica detekcije

Granica detekcije je određena pri vremenu elektrolize od 600 s i struji rasrvaranja od 35 μA . Dodata količina bakra je iznosila 20 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Primenjujući isti kriterijum kao i slučaju tankoslojne ćelije, utvrđena je granica detekcije od 0,30 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ uz reproduktivnost izraženu kao koeficijent varijacije 7,9%.

4.2. Analiza standardnog referentnog materijala

Za potvrdu tačnosti definisanih metoda korišćen je standardni referentni materijal (SRM 1573a, National Institute of Standards&Technology) – list paradajza. Sadržaj vlage u standardnom referentnom materijalu je određen sušenjem magnezijum-perhloratom u trajanju od 120 h u sloju debljine 1 cm. Određeni sadržaj vlage je iznosio 3,83%. Razaranje organskog materijala je izvedeno u zatvorenom sistemu u bombicama za mikrotalasnu digestiju. Teflonska reakciona posuda pripremana je za rad čišćenjem sa 3 cm^3 azotne kiseline (3:1) zagrevanjem mikrotalasima u trajanju od 55 s pri snazi magnetrona od 750 W. Hladjenje bombice je izvodjeno njenim uranjanjem u hladnu vodu visine stuba ispod navoja za zatvaranje bombice. Nakon hladjenja u trajanju od 10 minuta u posude je sipana bidestilovana voda (10 cm^3) i zagrevanje nastavljeno u trajanju od 10 s pri snazi od 750 W.

U potpuno suv teflonski deo posude odmeren je uzorak standardnog referentnog materijala (0,1 g). Nakon dodavanja 3 cm^3 azotne kiseline (3:1) smeša je zagrevana u trajanju od 55 s pri snazi 750 W. Nakon hladjenja bombice uranjanjem u hladnu vodu (30 minuta), uzorak je prenošen u kvarcne balone. Azotna kiselina je otparena u potpunosti zagrevanjem na 35°C u trajanju od 3 h. Suvi ostatak je zatim prenošen bidestilovanom vodom u normalni sud od 25 cm^3 . Uzorak standardnog referentnog materijala je analiziran primenom rotirajuće disk elektrode i rotirajuće procesne posude od staklastog ugljenika, pošto su ovi sistemi omogućavali najveću osetljivost određivanja. Sadržaj žive je određen metodom kalibracione krive koja je definisana u matriksu slepe probe. Slepoj probi je bio dodat onoliki sadržaj bakra koliko je bilo deklarirano u standardnom referentnom materijalu (19 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Uslovi pri kojima se analiza izvodila i određeni sadržaji su dati u tabeli 13.

Tabela 13. Sadržaj žive određen u standardnom referentnom materijalu.

	E (V)	t (s)	W (o/min)	i (μ A)	Kalibraciona kriva	Određen sadržaj (mg/kg)
Rotirajuća disk elektroda	-1	600	8000	5,9	$\tau = 5,8 + 17,9C_m$ $r = 0,9970$	0,040
Rotirajuća čša	-0,9	600	1000	48	$\tau = 13 + 28,1C_m$ $r = 0,9862$	0,033

S obzirom na to da je deklarirani sadržaj žive u standardnom referentnom materijalu iznosio $0,035 \pm 0,004$ mg/kg, na osnovu određenih sadržaja žive primenom oba elektrohemijaska sistema potvrđena je ne samo tačnost definisanih metoda, nego i ispravnost definisanog postupka pripreme analiziranog uzorka. To je veoma značajno imajući u vidu moguće gubitke lako isparljive žive, ali i brojne izvore kontaminacije. Slepa proba je sadržavala izvesnu količinu žive, zaostalu od prethodnih uzoraka, iako je teflonski deo posude za razaranje čistćen uvek na isti način. Poznavajući strukturu teflona koja se vremenom, naročito na višim temperaturama menja, jasno je da nakon svakog razaranja zaostane određena količina žive.

4.3. Određivanja žive u vodama

Nakon definisanja metoda za određivanje žive i nakon potvrde njihove tačnosti, sadržaj neorganske žive i žive vezane u slabim kompleksima je određena u različitim uzorcima voda. Morska voda je uzorkovana na obali Jadranskog mora (Crna Gora, Dobre Vode), a uzorak Atlantskog okeana sa ostrva Madera. Uzorci voda za piće, bunarskih i jezerskih voda i kišnice su bili sa područja Vojvodine. Uzorci rečnih voda su obuhvatili vodu Dunava, Tise i Drine, uzorkovanu na različitim lokalitetima. Konzerviranje uzoraka se izvodilo dodavanjem $0,01$ mol/dm³ hlorovodonične kiseline. Ova koncentracija je bila nešto viša u odnosu na optimalnu u cilju dekompleksiranja žive iz njenih slabih kompleksa. Svaki uzorak je analiziran u pet ponavljanja, primenom sistema sa rotirajućom disk elektrodom i sistema sa rotirajućom procesnom posudom od staklastog ugljenika kao radnom elektrodom. Određivanje sadržaja žive je izvedeno metodom dodatka standarda i metodom kalibracione krive u slučaju rotirajuće disk elektrode, odnosno metodom kalibracione krive u slučaju procesne posude od staklastog ugljenika. Pošto je bakar u dovoljnoj količini bio prirodno

prisutan u svim uzorcima voda, osim u morskim, on nije dodavan da bi se izbegla kontaminacija uzorka. Kalibraciona kriva je definisana u uzorcima približnog matriksa u kojima živa nije detektovana. Za definisanje kalibracionih krivih odabran je matriks uzorka reke Drine u kome živa definisanim metodama nije bila detektovana. Kalibraciona kriva za uzorak otpadne vode je definisana u slepoj probi kojoj je bila dodata prethodno utvrđena količina bakra. Da bi se smanjio uticaj matriksa na analitički signal žive, faza rastvaranja depozita je takodje izvodjena u uslovima konvektivnog prenosa mase pri istoj brzini obrtanja kao i u fazi koncentrovanja. Na ovaj način se smanjivala osetljivost određivanja, ali je zato analitički signal bio mnogo oštiji, sa jasno izraženim prevojima. Za sve uzorke voda osim za uzorak otpadne vode, vreme elektrolize je iznosilo 600 s. Za uzorak otpadne vode iz Bora vreme elektrolize je iznosilo 3 s, a struje rastvaranja 35,5 μA , odnosno 48 μA , za sistem sa rotirajućom disk elektrodom, odnosno rotirajućom čašom, redom. Za sve ostale uzorke primenjene struje rastvaranja su iznosile 6,6 μA u slučaju rotirajuće disk elektrode, odnosno 48 μA u slučaju rotirajuće čaše. Brzine obrtanja su iznosile 8000 o/min, odnosno 1000 o/min za rotirajuću disk elektrodu i čašu, redom. Odredjeni sadržaji živa (II) jona su prikazani u tabeli 14.

Tabela 14. Sadržaji živa(II) jona u vodama.

Uzorak	Rotirajuća disk elektroda ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)		Rotirajuća čaša ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)
	MKK ¹	Mds ²	MKK
Voda za piće 1	Nd ³	Nd	Nd
Voda za piće 2	Nd	Nd	Nd
Dunav 1	0,25±0,04 ⁴	0,40±0,04	0,40±0,05
Dunav 2	0,17±0,03	0,30±0,02	0,40±0,02
Dunav 3	Nd	Nd	Nd
Tisa 1	Nd	Nd	Nd
Tisa 2	0,60±0,03	0,90±0,03	0,90±0,04
Drina	Nd	Nd	Nd
Sava 1	0,30±0,06	0,45±0,05	0,50±0,02
Sava 2	Nd	Nd	Nd
Atlantik	Nd	Nd	Nd
Jadran	Nd	Nd	Nd
Otpadna voda	600±50	735±70	886±37

¹Metoda kalibracione krive

²Metoda dodatka standarda

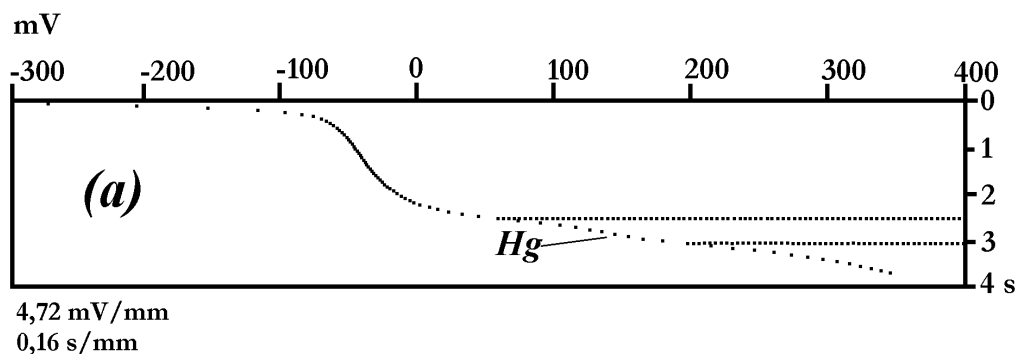
³Nije detektovano

⁴2SD

U većini uzoraka živa nije detektovana. U uzorcima Dunava i Save određeni su niski sadržaji žive koji si bili ispod maksimalno dozvoljenog sadržaja čak i za vode za piće (186). S obzirom da u slepoj probi ($0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$) živa nije detektovana, granica detekcije u uzorcima rečnih voda je određena na bazi 3SD kriterijuma, gde je SD standardna devijacija određenog sadržaja u uzorku dunavske vode 2, u kome je detektovan najniži sadržaj žive. Usvajajući ovaj kriterijum, granica detekcije za uzorke rečnih voda sličnog matriksa se kretala od $0,03 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ do $0,045 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ u zavisnosti od primenjene relativne metode i elektrohemijskog sistema. Primenjenim metodama je određena samo neorganska živa. Medjutim, s obzirom da je u aerobnim uslovima u prirodnim vodama živa prisutna najvećim delom u nerganskom obliku (187) ovi podaci pružaju korisne informacije o eventualnoj kontaminaciji živom. Za određivanje organski vezane žive neophodna bi bila dodatna priprema uzoraka. Razaranje organskog materijala je moguće izvesti delovanjem UV zraka ili mikrotalasnom digestijom.

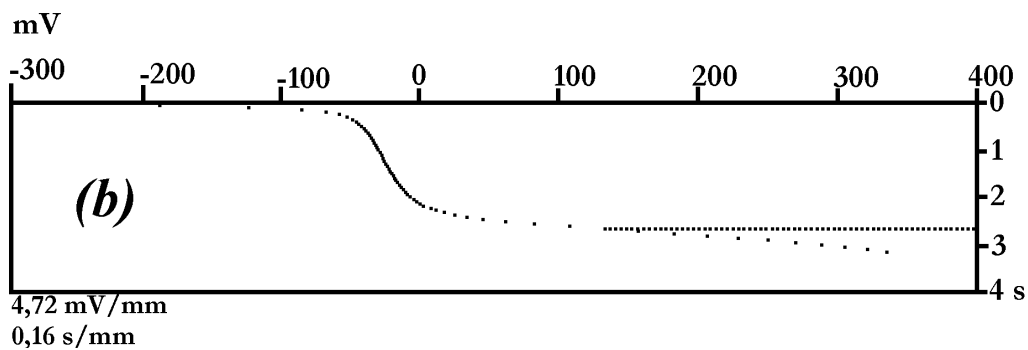
Uzorak otpadne vode iz Bora je sadržavao velike količine žive kao i izuzetno velike količine bakra. Neslaganja po pitanju sadržaja određenih različitim tehnikama za ovaj uzorak se mogu objasniti time što je određivanje izvedeno u uslovima sadržaja koji nisu bili optimalni za određivanje žive. Uzorak je bio razblažen dva puta. Za preciznija određivanja bilo bi potrebno ukloniti deo bakra iz izorka. U uzorku vode Atlantika je primećen dosta visok sadržaj bizmuta, za koji je u toku predispitivanja utvrđeno da se takodje mogao primeniti kao "pomoćni" element. Pošto u drugim realnim uzorcima prisustvo bizmuta nije primećeno (matriks realnog uzorka koji bi odgovarao definisanju kalibracione krive za ovaj sistem nije bio dostupan), za određivanje žive bi se mogla primeniti samo metoda dodatka standarda. U uzorku vode Jadranskog mora, kao i u uzorku vode Atlantskog okeana živa nije bila detektovana, što može biti uzrokovano i velikom koncentracijom hloridnih jona, koji ometaju određivanje žive zbog formiranja kalomela.

Slaganje rezultata primenom različitih tehnika je zadovoljavajuće. Primećeno je dobro slaganje rezultata dobijenih metodom dodatka standarda i rotirajuće disk elektrode i metode kalibracione krive i rotirajuće čaše. Primenjujući sistem sa rotirajućom disk elektrodom primećeno je da su se metodom dodatka standarda dobijali nešto veći rezultati nego primenom metode kalibracione krive, najverovatnije zbog nejednakosti sastava matriksa primenjivanog za definisanje kalibracione krive i matriksa samog uzorka. Originalni zapisi dobijeni pri analizi nekih uzoraka su prikazani na slikama 49-51.

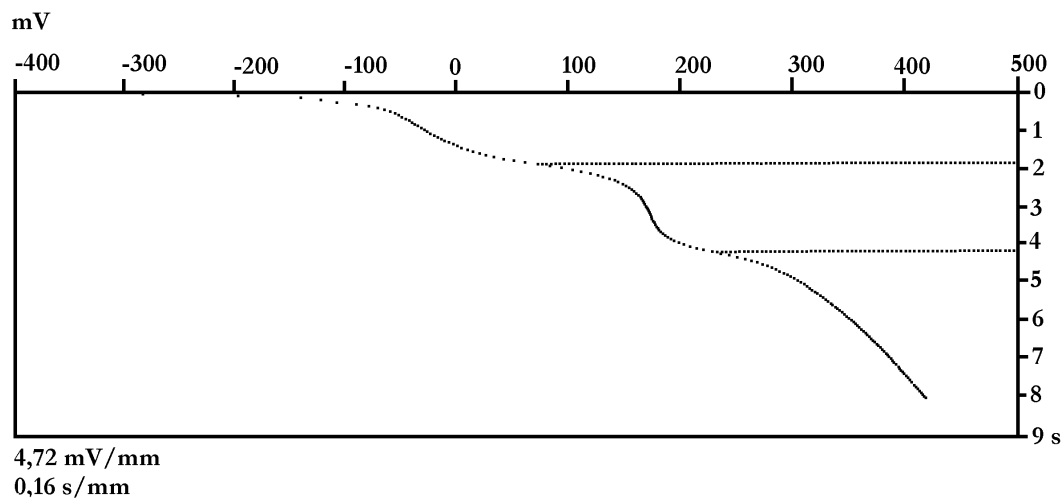


1.
bez grešaka

-36 mV	*	2,5 s	206
143 mV	*	0,5 s	42



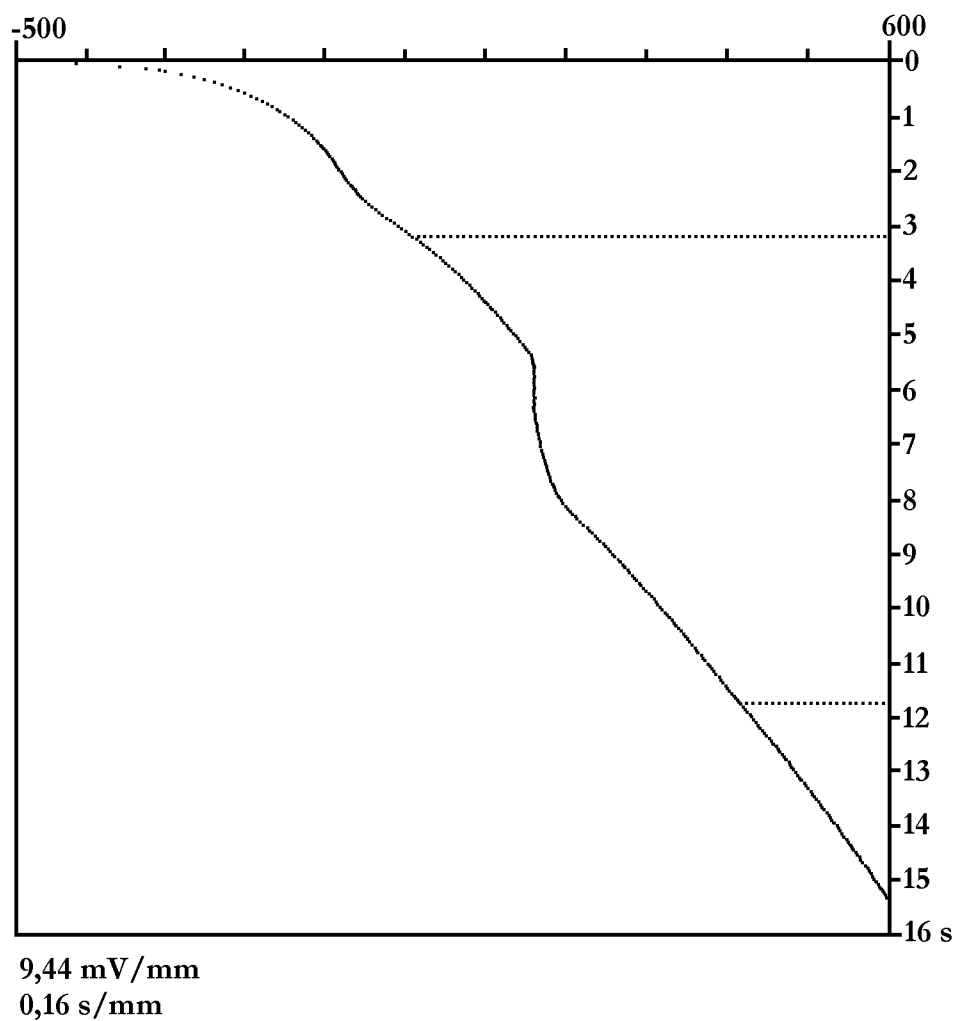
Slika 49. Originalni zapis HSA žive. Rotirajuća disk elektroda. $E = -1 \text{ V}$; $t = 600 \text{ s}$; $w = 8000 \text{ o/min}$; $i = 6,6 \mu\text{A}$. (a) Uzorak dunavske vode 1; (b) Uzorak tisze vode 1 – živa nije detektovana.



1.
bez grešaka

-27 mV	*	1,8 s	148
175 mV	*	2,4 s	194

Slika 50. Originalni zapis HSA žive. Savska voda. Rotirajuća čaša.
E = -0,9 V; t = 600 s; w = 1000 o/min; i = 48 μ A.



1.

šum 1

zadnji plato?

-66mV	*	3,2s	262
164mV	*	8,6s	696

Slika 51. Originalni zapis HSA žive. Odpadna voda (Bor). Rotirajuća čaša.
E = -0,9 V; t = 3 s; w = 1000 o/min; i = 48 μ A.

Zaključci

1. Razvijene su metode za hronopotenciometrijsku striping analizu žive na staklastom ugljeniku kao radnoj elektrodi. Koncentrovanje žive je izvodjeno uz dodavanje bakra kao pomoćnog elementa pri uslovima konvektivnog prenosa mase, a rastvaranje u uslovima difuzionog prenosa mase. Ispitani su i poredjeni sistemi sa stacionarnom i rotirajućom disk elektrodom, sa procesnom posudom kao radnom elektrodom, kao i protočni sistemi sa tankoslojnom i tubularnom elektrohemijom.
2. U cilju definisanja odgovarajućih uslova analize, za svaki sistem je ispitan uticaj najznačajnijih eksperimentalnih faktora HSA: vrste i koncentracije pomoćnog elektrolita, potencijala i vremena elektrolize, načina prenosa mase i struje rastvaranja. Pored toga, za svaki elektrohemijski sistem definisana je osetljivost i reproduktivnost, tačnost i selektivnost određivanja žive, kao i karakter zavisnosti analitičkog signala od koncentracije.
3. Primenom sistema sa stacionarnom disk elektrodom ostvarena je granica detekcije od $1,10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ uz koeficijent varijacije od 7% pri vremenu elektrolize od 600 s i struji rastvaranja od $9,3 \mu\text{A}$. Zavisnost analitičkog signala od sadržaja za interval $3\text{-}20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ je imala polinomski karakter, a za interval $20\text{-}45 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ona je imala visok stepen linearnosti ($r = 0,9905$; $n = 8$).
4. Za sistem sa rotirajućom disk elektrodom utvrđena je granica detekcije od $27 \text{ng}/\text{dm}^3$ uz koeficijent varijacije od 8,1% pri vremenu elektrolize od 600 s i struju rastvaranja od $2,2 \mu\text{A}$. Primenom ovog sistema u širokom opsegu koncentracija od $10 \text{ng}/\text{dm}^3$ do $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ utvrđeno je veoma dobro slaganje eksperimentalnih rezultata sa pretpostavljenom linearnom funkcijom.
5. Granica detekcije za sistem sa procesnom posudom kao radnom elektrodom iznosila je oko $0,10 \text{ng}/\text{dm}^3$, kako za stacionarne tako i konvektivne uslove elektrolize, a reproduktivnost je u oba slučaja iznosila oko 9 %, izražena kao koeficijent varijacije. Granica detekcije je ostvarena uz vreme elektrolize od 600 s i struju rastvaranja od $48 \mu\text{A}$. Nezavisno od načina prenosa mase i intervala sadržaja žive, utvrđena je polinomalna zavisnost analitičkog signala od koncentracije, sem u slučaju rotirajuće procesne posude, za interval nižih sadržaja, gde je zavisnost bila linearna.

6. Primenom protočne tankoslojne ćelije ostvarena je granica detekcije od $0,20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ uz reproduktivnost od 8,3%, izraženu kao koeficijent varijacije, pri protoku $0,4 \text{ cm}^3/\text{min}$, vremenu elektrolize od 600 s i struju rastvaranja od $2,2 \mu\text{A}$. Za interval sadržaja žive $5 - 20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ utvrđena je veoma dobra korelacija dobijenih rezultata sa linearnom funkcijom ($r = 0,9973$; $n = 4$), dok su u širem opsegu sadržaja zavisnost mogla opisati Boltzmann-ovom funkcijom. Rezultati ovih ispitivanja ukazuju na potrebu da se kalibraciona kriva definiše za što užu interval sadržaja žive, odnosno za interval sadržaja gde postoji dobra linearnost analitičkog signala.
7. Za sistem sa protočnom tubularnom ćelijom granica detekcije je iznosila $0,30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, uz reproduktivnost 7,9%, vreme elektrolize od 600 s i struju rastvaranja od $35 \mu\text{A}$. Koncentrovanje žive je izvodjeno iz rastvora zadržanog u ćeliji. Zavisnost analitičkog signala od sadržaja u intervalu od $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ je imala linearan karakter ($r = 0,9903$; $n = 5$).
8. S obzirom na kodepoziciju, bakar ima pozitivan efekat na izdvajanje žive na staklastom ugljeniku. Odgovarajuća količina bakra zavisi od koncentracije žive, s obzirom da ukoliko je on prisutan u velikom višku može doći do gubitka analitičkog signala žive, naročito pri njenim malim koncentracijama.

Srebro ometa odredjivanje žive. Usled bliskih potencijala rastvaranja žive i srebra dolazi do preklapanja njihovih analitičkih signala.

Manje količine bizmuta povećavaju osetljivost odredjivanja žive, dok veće količine ($> 90 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) uzrokuju gubitak analitičkog signala žive.

Mangan nema značajnog uticaja na odredjivanje žive na staklastom ugljeniku.
9. Tačnost definisanih metoda je potvrđena analizom standardnog referentnog materijala. Sadržaj žive je odredjen metodom kalibracione krive.
10. U okviru provere tačnosti metoda, definisan je i pouzdan postupak za pripremu uzoraka biljnog porekla za HSA žive.
11. Definisane metode za odredjivanje žive efikasno su primenjene za analizu različitih uzoraka voda. Slobodna količina žive je odredjena

direktnom analizom, primenom metode kalibracione krive i metode dodatka standarda.

12. Razvijena metoda direktnog određivanja žive primenom hronopotenciometrijske striping analize može efikasno da se primeni za kontinualni ili polukontinualni monitoring svih vrsta voda.

Literatura

- (1) Luong, L., Vydra, F. Determination of some metals and their mixtures by stripping chronopotentiometry on a glassy carbon rotating disc electrode. *Coll. Czech. Chem Soc.* Vol. 40 (1975) 2961-2970.
- (2) Luong, L., Vydra, F. Stripping chronopotentiometry with a glassy carbon disc electrode: fundamental factors and comparison with stripping voltammetry. *Coll. Czech. Chem Soc.* Vol. 40 (1975) 1490-1503.
- (3) Flechsig, G. U., Korbut, O., Grundler, P. Investigation of deposition and stripping phenomena at the heated gold wire electrode in comparison to the rotating disc electrode: Copper (II), Mercury(II) and Arsenic(III). *Electroanalysis*, Vol. 13, 8-9 (2001) 786-788.
- (4) Bonfil, Y., Brand, M., Kirowa Eisner, E. Trace determination of mercury by anodic stripping voltammetry at the rotating gold electrode. *Anal. Chim. Acta.* Vol. 424, 1 (2000) 65-76.
- (5) Suturović, Z. Povećanje osetljivosti potenciometrijske striping analize. *Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1992.*
- (6) Wang, J. *Stripping analysis*, VCH Publishers, Inc. Deerfield Beach, Florida, 1985.
- (7) Lingane, J. J. *Electroanalytical Chemistry*. Interscience Publishers. Inc., New York, 1958.
- (8) Vydra, F., Štulik, K., Julakova, E. *Electrochemical Stripping Analysis*. Elis Harwood, Chichester, 1976.
- (9) Batley, G. E. Florence, T. M. An evaluation and comparison of some techniques of anodic stripping voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* 55 (1974) 23-43.
- (10) Vansek, P., Vanysek, P. *Modern techniques in Electroanalysis*. Ed. 1., 1996.
- (11) Kryger, L. Differential potentiometric stripping analysis. *Anal. Chim. Acta* 120 (1980) 19-24.
- (12) Christensen, J. K. Kryger, L., Mortense, J. Rasmussen, J. Reductive potentiometric stripping analysis for elements forming sparingly soluble mercury compounds with amalgamated metal as the reducing agent. *Anal. Chim. Acta* 121 (1980) 71-76.
- (13) Coetzee, J. F., Hussam, A., Petric, T. R. Extension of potentiometric stripping analysis to electropositive elements by solvent optimization. *Anal. Chem.* 55 (1983) 120-125.
- (14) Sand, H. J. S. On the concentrations on the electrodes in a solution with special reference to the liberation of hydrogen by electrolysis of a mixture of copper sulphate and sulphuric acid. *Phil. Mag.* 1 (1901) 45-79.

- (15) Thomas, F. G., Henze, G. Introduction to voltammetric analysis. Theory and practice, CSIRO Publishing, 2000.
- (16) Gierst, L., Juliard, A. Non-steady state electrolysis under constant forced current. *J. Phys. Chem.* 57 (1953) 701-706.
- (17) Reilley, C. N., Stumm, W. Progress in polarography, Vol. 1. (Zuman, P., Kolthoff, I. M.). Wiley-Interscience, New York, 1962.
- (18) Delahay, P. Mamatov, G. Voltammetry at constant current: Review of theoretical principles. *Anal. Chem.* 27 (1955) 478-483.
- (19) Marjanović, N. J. Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1979.
- (20) Jovanović, M. S. Elektroanalitička hemija. Zavod za grafičku tehniku. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1978.
- (21) Morri, M. D., Lingane, J. The simultaneous determination of hydrazine and hydroxylamine. An analytical application of chronopotentiometry. *J. Electroanal. Chem.* 8, 2 (1964) 85-92.
- (22) Berzins, T., Delahay, P. Theory of electrolysis at constant current in unstirred solutions. Consecutive electrochemical reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 4205-4213.
- (23) Reilley, C. N., Everet, G. W., Johns, R. N. Voltammetry at constant current: experimental evaluation. *Anal. Chem.* 27 (1955) 283-292.
- (24) Mamatov, G., Papoff, P., Delahay, P. Anodic stripping voltammetry with mercury electrodes. Potential-step and current-step methods. *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1957) 4034-4040.
- (25) Reimuth, W. H. Theory of stripping voltammetry with spherical electrodes. *Anal. Chem.* 33, 2 (1961) 185-187.
- (26) Nisbet, A. R., Bard, A. J. Chronopotentiometric deposition and stripping of silver, lead and copper at platinum electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 6, 5 (1963) 332-343.
- (27) Genies, L., Faure, R., Durand, R. Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media. *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1317-1327.
- (28) Anson, F. C. Adsorption as a source of inconstancy of the chronopotentiometric constant for short transition times. *Anal. Chem.* 33 (1961) 1123-1124.
- (29) Perone, S. P., Davenport, K. K. Application of mercury-plated graphite electrodes to voltammetry and chronopotentiometry. *J. Electroanal. Chem.* 12, 4 (1966) 269-276.
- (30) Perone, S. P. Brumfield, A. Theoretical and experimental study of anodic stripping voltammetry with mercury-plated graphite electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 13, 1-2 (1967) 124-131.
- (31) de Vries, W. T., van Dalen E. Theory of anodic stripping voltammetry with a plane, thin mercury film electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 8, 5 (1964) 366-377.

- (32) de Vries, W. T. Exact treatment of anodic stripping voltammetry with a plane mercury film electrode. *J. Electroanal. Chem.* 9, 5-6 (1965) 448-452.
- (33) Willems, G., Neeb, R. Z. Ein verfahren zur synchronisation polarographischer messvorgänge mit der tropfzeit. *J. Electroanal. Chem.* 21 (1969) 69-76.
- (34) Kabanova, L., Goncharev, Yu. A., Doronin, A. N. Anodic stripping voltammetry and chronopotentiometry of copper at a rotating carbon disk electrode. *Anal. Chim. Acta* 102 (1978) 91-97.
- (35) Kemula, W., Strojek, J. W. Controlled chronopotentiometric stripping of metals depositet on the hanging mercury-drop electrode. *J. Electroanal. Chem.* 12, 1 (1966) 1-8.
- (36) Kemula, W., Sasha, S. Microcoulometric determination of trace amounts of mercury and oxygen in aqueous solutions using the hanging mercury drop electrode (HMDE). *J. Electroanal. Chem.* 100 (1979) 939-946.
- (37) Baranski, A., Galus, Z. Interfering chemical oxidation in the chronopotentiometric oxidation of amalgams. *J. Electroanal. Chem.* 30 (1971) 219-224
- (38) Galus, Z, Kemula, W., Sasha, S. Chronopotentiometric oxidation of metals from hanging mercury drop electrode. *J. Polarog. Sci.* 14. (1968) 59-63.
- (39) Brainina, Kh. Z., Vdovina, V. M. Sravnitelnye vozmozhnosti inversionnykh metodov elektrochimiceskogo analiza. *Zavodsk. Lab.* 38 (1972) 1043-1052.
- (40) Vydra, F., Luong, L. Anodic stripping chronopotentiometry on a glassy carbon disc electrode. *J. Electroanal. Chem.* 54, 2 (1974) 447-452.
- (41) Brainina, Kh. Z. Stripping Voltammetry in Chemical Analysis, Halsted Press, New York, 1974.
- (42) Batley, G. E, Florence, T. M. Evaluation and comparison of some techniques of anodic stripping voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* 55 (1974) 23-29.
- (43) Sigradur® - registrated trademark of Sigri GmbH, D-8901 Meiitingen.
- (44) Z. Suturović, Z. Elektrohemijska striping analiza, Tehnološki Fakultet, Novi Sad, 2003.
- (45) Bjelica, L. Elektrohemijsko ispitivanje različitih elektroda od staklastog ugljenika. Doktorska disertacije. Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 1979.
- (46) Gross, M., Jordan, J. Voltammetry at glassy carbon electrodes. *Pure & Appl. Chem* Vol. 56 (1984) 8, 1095-1129.
- (47) Huber, K. The Wisconsin Mercury Sourcebook, US EPA Pollution Prevention incentives for State Grant #NP985072-01-1, Wisconsin Department of Natural Resources Bureau of Watershed Management (WT/2), 7921 Madison, Wisconsin (1997) 267.

- (48) Pavlogeorgatos, G. The fate of mercury in an activated sludge pilot plant, Ph. D. thesis, University of Aegean, Lesvos, Greece, 2001.
- (49) Bard, A. J., Parsons, R., Jordan, J. Standard potentials in aqueous solution, IUPAC, 1985.
- (50) Loredó, J., Pereira, A., Ordoñez, A. Untreated abandoned mercury mining works in a scenic area of Asturias (Spain), *Envr. int.* 1043 (2003) 1-11.
- (51) Hursh, J. B. Partition coefficients of Mercury (^{203}Hg) vapor between air and biological fluids. *J. Appl. Toxicol.* 5 (1985) 327-332.
- (52) Clarkson, T. W. Mercury. *J. Am. Coll. Toxicol.* 8, 7 (1989) 1291-1296.
- (53) Dunn, J. D., Clarkson, D. V., Magos, L. Ethanol reveals novel detoxification step in tissues. *Science* 213 (1981) 1123-1125
- (54) Stratis, I., Zachariades, G. Methylation and toxicity of mercury and mercury compounds on human and on marine organisms. U: Proc. Of the 1st international Conference of Environmental Science and Technology (1989), 74-83.
- (55) Roels, H. A., Boeckyx, M., Ceulemans, E., Lauwerys, R. Urinary excretion of mercury after occupational exposure to mercury vapor and influence of the chelating agent meso-2,3-dimercaptosuccinic acid (DMSA). *Br. J. ind. Med.* 48 (1991) 247-253.
- (56) Yoshida, M. Satoh, H., Kishimoto, T. Exposure to mercury via breast milk in suckling offspring of maternal guinea pigs exposed to mercury vapor after parturition. *J. Toxicol. Environ. Health* 35 (1992) 135-139
- (57) Vahter, M., Akesson, A., Lind, B., Bjors, U., Schutz, A., Berglund, M. Longitudinal study of methylmercury and inorganic mercury in blood and urine in pregnant and lactating women, as well as umbilical cord blood. *Environ. Res.* 84 (2000) 186-194.
- (58) Hursh, J. B. Sichak, S. P., Clarkson, T. W. In vitro oxidation of mercury. *Pharmacol. Toxicol.* 63 (1988) 266-273.
- (59) Hac, E., Krzyzanovsky, M., Krechniak, J. Total mercury in human renal cortex, liver, cerebellum and hair. *The Sci. Total Environ.* 248 (2000) 37-43.
- (60) Ehrenstein, C., Shu, P., Wickenheiser, E. B., Hirner, A. V. Methylmercury uptake and association with the induction of chromosomal aberration in Chinese hamster ovary(SHO) cells. *Chemico-Biological Interactions* 141 (1992) 259-274.
- (61) US EPA Mercury study, report to congress, Vol. V: Health effects of Mercury and Mercury compounds, Office of Air Quality Planning&Standards and Office of Research and Development (1997).

- (62) Karimi, A., Moniri, F., Nasihatkon, A., Zarepoor, M. J., Alborzi, A. Mercury exposure among residents of a building block in Shiraz, Iran. *Environ. Res. Sec. A* 88 (2002) 41-43
- (63) Carrier, G., Brunet, R. C., Caza, M., Bouchard, M. A toxicokinetic model for predicting the tissue distribution and elimination of organic and inorganic mercury following exposure to methyl mercury in animals and humans. Development and the validation of the model using experimental data in rats. *Toxicol Appl. Pharmacol.* 171 (2001) 38-49.
- (64) Iyengar, G. V. Rapp, A. Human placenta as a "dual" biomarker for monitoring fetal and maternal environment with special reference to potentially toxic trace elements. *The Sci. Total Env.* 280 (2001) 221-238.
- (65) Magos, L., Webb, M. Synergism and antagonism in toxicology of mercury. U: *The biogeochemistry of mercury in the environment*, Elsevier (1979) 581-599.
- (66) Myers, G. J. Davidson, P. W., Cox, C., Shamlaye, C., Cernichiari, E., Clarkson, T. W. Twenty seven years studying the human neurotoxicity of methylmercury exposure. *Env. Res. Section A.83* (2000) 275-285
- (67) Fukino, H., Hirai, M., Ideura, K. Effect of the administration of mercuric chloride on zinc deficiency in rats. *J. Food Hyg. Soc. Jpn.* 33 (1992) 31-38.
- (68) Karunasagar, D., Arunachalam, I., Gaugadharan, S. Development of a collect and punch cold vapor inductively coupled plasma mass spectrometric method for the direct determination of mercury at nanograms per litre level. *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 679-682.
- (69) Saouter, E. Analysis of organic and inorganic mercury by atomic fluorescence spectrometry using a semiautomatic analytical system. *Anal. Chem.* 66 (1994) 2031-3039.
- (70) Gelaude, I., Dams, R., Resano, M., Vanhaecke, F., Moens, L. Direct determination of methylmercury and inorganic mercury in biological materials by solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-isotop dilution-mass spectrometry. *Anal. Chem.* 74 (2002) 3833-3842.
- (71) Rapsomakis, S., Craig, P. Speciation of mercury and methylmercury compounds in aqueous samples by chromatography-atomic absorption spectrometry after ethylation with sodium tetraethylborate. *Anal. Chim. Acta* 248 (1991) 563-567.
- (72) Fischer, R., Rapsomankis, S., Andreae, M. O. Determination of methylmercury in fish samples using GC/AA and sodium tetraethylborate derivatization. *Anal. Chem.* 65 (1993) 763-766.

- (73) Tseng, C. M., De Diego, A., Martin, F. M., Amorouxand, O. F. X., Donard, J. Rapid determination of inorganic mercury and methylmercury in biological reference material by hydride generation cryofocusing atomic absorption spectrometry after open focused microwave assisted alkaline digestion. *Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 743-750.
- (74) Navarro, M., Lopez, M. C., Lopez M. Sanchez, H. Microwave dissolution for the determination of mercury in fish by cold vapor atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 257 (1992) 155-158.
- (75) Ong, E. S, Yong, Y. L., Woo, S. O., Kee, L. K. Determination of mercury in chinese-prepared medicine using closed vessel microwave digestion with cold-vapor atomic absorption spectrometry. *Anal. Sci.* 16 (2000) 391-395.
- (76) Manzoori, J. L., Sorouraddin, M. H., Shabani, A. M. H. Determination of mercury by cold vapor atomic absorption spectrometry after preconcentration with dithyzone immobilized on surfactant coated alumina. *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1990) 305-308.
- (77) Tao, G., Wille, S. N., Sturgeon, R. E. Determination of inorganic mercury in biological tissue by cold vapor atomic absorption spectrometry following tetramethyl-ammonium hydroxide solubilization. *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 1929-1931.
- (78) Shafawi, A., Ebdon, L., Foulkes, M., Stockwell, P., Corns, W. Determination of total mercury in hydrocarbons and natural gas condensate by atomic fluorescence spectrometry. *Analyst* 124 (1999) 185-189.
- (79) Devi, P. R., Gangaiah, T., Naidu, G. R. K. Determination of trace metals in water by neutron activation analysis after preconcentration on a poly(acrylamidoxime) resin. *Anal. Chim. Acta Vol.* 249, 2 (1991) 533-537.
- (80) Costlez, C. T., Mopssop, K. F., Dean, J. R., Garden, L. M., Marshall, J., Caroll, J. Determination of mercury in environmental and biological samples using pyrolysis atomic absorption spectroscopy with gold amalgamation. *Anal. Chim. Acta* 405 (2000) 179-183.
- (81) Fisher, R., Rapsomanikis, S., Andreae, M. O. Determination of methylmercury in fish samples using GC/AA and sodium tetraethylborate derivatization. *Anal. Chem.* 65 (1993) 763-766.
- (82) Ryzhov, V., Sholupov, S., Pogarev, S., Christensen, I. Direct AA mercury determination in samples with complex matrix. www.lumex.ru/eng/new/public.
- (83) Sholupov, S., Pogarev, S., Ryzhov, V., Christensen, I. The determination of ultra trace (ppt) mercury content by AA without preconcentration. www.oxiolumex.com/new/reports.

- (84) Pogarev, S. E., Ryzhov, V. V. Sholupov, S. E. Zharskaya, V. D. Mercury concentration in the exhaled air, blood and urine. www.oxiolumex.com/new/reports.
- (85) Doolan, K. J. The determination of traces of mercury in solid fuels by high temperature combustion and cold-vapor atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*. Vol. 140, 1 (1982) 187-195.
- (86) Ebdon, L., Wilkinson, J. R., Jackson, K. W. Determination of mercury in coal by non-oxidative pyrolysis and cold-vapor atomic fluorescence spectrometry. *Analyst* Vol. 107 (1982) 269-275.
- (87) American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard test method for total mercury in coal by the oxygen bomb combustion-atomic absorption method, u Annual book of ASTM standards, petroleum products, lubricants and fossil fuels, Philadelphia, ASTM, 470-473, 1984.
- (88) Aruscavage, P. J., Moore, R. The determination of mercury in whole coal by cold vapor atomic absorption spectrometry. U. S. Geological Survey Bulletin 1823.
- (89) Golightly, D. W., Simon, F. O. Methods for sampling and inorganic analysis of coal. U. S. Geological Survey Bulletin, 2000.
- (90) Schnitzer, G., Soubelet, A., Testu, C., Chafey, C. Comparison of open and closed focused microwave digestions in view of total mercury determination by cold vapor atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta* Vol. 119, 3-4 (1995) 199-209.
- (91) Kopysc, E., Pyrzinska, K., Garbos, S., Bulska, E. Determination of mercury by cold vapor atomic absorption spectrometry with preconcentration on a gold trap. *Anal. Sci.* Vol. 16 (2000) 1309-1312.
- (92) Resto, W., Badini. R. G., Smyth, B. W., Stevenson, C. L., Winefordner, Two-step laser excited atomic fluorescence spectrometry – determination of mercury. *J. D. Spectrochim. Acta* 48B (1993) 627-632.
- (93) Saouter, E. Analyses of organic and inorganic mercury by atomic fluorescence spectrometry using a semiautomatic analytical system. *Anal. Chem.* 66 (1994) 2031-2037.
- (94) Bloom, N. S. Determination of picogram level of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapor atomic fluorescence detection. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 46 (1989) 1131-1140.
- (95) Bloom, N. S. On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 49 (1992) 1010-1017.
- (96) Bloom, N. S. Watras, C. Observations of methylmercury in precipitation. *J. Sci. Total. Environ.* 87/88 (1989) 199-207.

- (97) Gill, G. A. Bruland, K. W. Mercury speciation in surface freshwater systems in California and other areas. *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 1392-1400.
- (98) Horvat, M. Liang, L., Bloom, N. S. Comparison of distillation and other current isolation methods for the determination of methyl-mercury in low level environmental samples. *Anal. Chim. Acta* 282 (1993) 153-168.
- (99) Hintelmann, H., Wilken, R. D. The analysis of organic mercury compounds using liquid chromatography with on-line atomic fluorescence determination. *Appl. Organomet. Chem.* 7 (1993) 173-180.
- (100) Lansens, P. Meuleman, C., Laino, C. C., Baeyens, W. Comparative study of microwave-induced plasma atomic emission spectrometry and atomic fluorescence spectrometry as gas chromatographic detectors for the determination of methyl-mercury in biological samples. *Appl. Organomet. Chem.* 7, 1 (1993) 45-51.
- (101) *Handbook of Chemistry and Physics*, Lide, D. R., Ed, CRC Press, Boca Raton, Fl, 1991.
- (102) Okumura, M., Fukushi, K., Willie, S. N. Sturgeon, R. E. Evaluation of atomic fluorescence, absorption and emission techniques for the determination of mercury. *Anal. And Bioanal. Chem.* 345, 8-9 (1993) 570-574.
- (103) Lorenzo, R. A. Carro, A., Rubi, E., Casais, C., Cela, R. Selective determination of methylmercury by means of programmed temperature gas chromatography. *J. Assoc. of Anal. Chem. Int.* 76, 3 (1993) 608-614.
- (104) Fukushi, K. Willie, S. N. Sturgeon, R. E. Subnanogram determination of inorganic and organic mercury by helium-microwave induced plasma-atomic emission spectrometry. *Anal. Lett.* 26 (1993) 325-340.
- (105) Sinemus, H. W. Stabel, H. H. Automated determination of mercury by continuous flow vapour generation and collection in a graphite tube. *Spectrochim. Acta* 48B, 8 (1993) 643-648.
- (106) Rapsomanikis, S. Craig, P. J. Speciation of mercury and methyl-mercury compounds in aqua samples by chromatography atomic absorption spectrometry after ethylation with sodium-tetraethylborate. *Anal. Chim. Acta* 248 (1991) 563-567.
- (107) Littlejohn, D., Fell, G. S., Ottaway, J. M. Modified determination of total and inorganic mercury in urine by cold vapor atomic absorption spectrometry. *Clin. Chem.* 22 (1976) 1719-1723.
- (108) Golimowski, J., Gustavsson, I. Determination of mercury in fish using differential pulse stripping voltammetry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 317 (1984) 481-488.

- (109) Sansa, M. D. B., Bertazzoli, R. Preconcentration and voltammetric determination of mercury(II) at a chemically modified glassy carbon. *Anal. Chem.* Vol. 68, 7 (1996) 1258-126.
- (110) Pourreza, N., Behpour, M. Column preconcentration of mercury as Hg_4^{2-} using methyltrioctylam chloride-naphtalene adsorbent with subsequent anodic stripping-differential pulse voltammetric determination. *Anal. Chim. Acta*, Vol. 481, 1 (2003) 23-28.
- (111) Faller, C., Stojko, N. Yu. N., Henze, G., Brainina, Kh. Z. Stripping voltammetric determination of mercury at modified solid electrodes. Determination of mercury traces using PDC/Au(III)-modified electrodes. *Anal. Chim. Acta* 396 (1999) 195-202.
- (112) Yoo, K. S., Woo, S. B., Jyoung, J. Y. Trace mercury determination by differential pulse anodic stripping voltammetry using polythiophene-quinoline/glassy carbon modified electrode. *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol. 24, 1 (2003) 27-31.
- (113) Turyan, I., Erichsen, T., Schuhmann, W., Mandler, D. On-line analysis of mercury by sequential injection stripping analysis (SiSA) using a chemically modified electrode. *Electroanalysis*, Vol. 13, 1 (2001) 79-82.
- (114) Chen., Z., Pourabedi, Z., Hibbert, D. B. Stripping voltammetry of Pb(II), Cu(II) and Hg(II) at a nafion-coated glassy carbon electrode modified by neutral ionophores. *Electroanalysis*. Vol. 11, 13 (1999) 964-968.
- (115) Lo, J. M., Lee, J. D. Dithyocarbamate extraction and Au(III) back extraction for determination of mercury in water and biological samples by anodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.* Vol. 66, 8 (1994) 1242-1248.
- (116) Kong, Z. T. Bae, Y. J., Shim, J. B. Determination of Hg_2^{2+} ions using a modified glassy carbon electrode with 2,2':6':2"-tertpyridine. *Bull. Korean Chem Soc.* Vol. 23, 2 (2002) 346-350.
- (117) Nyholm, L., Wikmark, G. Microelectrodes for anodic stripping voltammetry prepared by heat sealing thin fibres or wires in a polypropilene matrix. *Anal. Chim. Acta.* Vol. 251, 1 (1992) 7-13.
- (118) Sipos, L., Nurnberg, H. W., Valenta, P, Branica, M. The reliable determination of mercury traces in sea water by subtractive differential pulse voltammetry at the twin gold electrode. *Anal. Chim. Acta.* 115 (1980) 25-42.
- (119) Komorsky-Lovic, S., Lovric, M., Bond, A. M. Comparison of the square wave stripping voltammetry of lead and mercury following their electrochemical or abrasive deposition onto a paraffin impregnated graphite electrode. *Anal. Chim Acta*, Vol. 256, 2 (1992) 299-305.
- (120) Kim, I., Chun, H, Jeong, S., Beck, Han, W. Determination of bio-accumulated trace mercury by anodic stripping square wave

- voltammetry at glassy carbon electrode. J. Korean. Chem. Soc. Vol. 45, 4 (2001) 298-304.
- (121) Nolan, M. A. Kounaves, S. P. Microfabricated array of iridium microdiscs as a substrate for direct determination of Cu^{2+} or Hg^{2+} using square-wave anodic stripping voltammetry. Anal. Chem. 71 (1999) 3567-3573.
- (122) Sanco, D., Deban, L., Barbosa, F., Pardo, R., Vega, M. Determination of mercury in refined beet sugar by anodic stripping voltammetry without sample pretreatment. Food Chem. Vol. 74, 4 (2001) 527-531.
- (123) Ermakov, S. S., Borzitskaya, A. V., Moskvin, L. N. Electrochemical polishing of the surface of a gold electrode and its effect on the sensitivity of the stripping voltammetric determination of mercury(II). J. Anal. Chem. Vol. 56, 6 (2001) 542-545.
- (124) Sanna, G., Pilo, M. I., Piu, P. C. Spano, D., Tapparo, A. Seeber, R. Microelectrodes for the determination of heavy metal traces in physiological conditions. Hg, Cu and Zn ions in synthetic saliva. Electroanalysis, Vol. 14, 21 (2002) 1512-1520.
- (125) Richter, P. Toral, M. I. Abbott, B. Anodic stripping voltammetric determination of mercury in water by using a new electrochemical flow through cell. Electroanalysis. Vol. 14, 18 (2002) 1288-1293.
- (126) Svintsova, L. D., Kaplin, A. A., Vartanyan, S. V. Simultaneous determination of mercury and arsenic by stripping voltammetry with a gold-graphite electrode. J. Anal. Chem USSR. 46 (1991) 643-648.
- (127) Dyachenko, Y. I., Kondratev, V. V. Effect of the solution composition on the stripping voltammetric determination of mercury and copper ions on a gold electrode. J. Anal. Chem. Vol. 53, 4 (1998) 351-356.
- (128) Riso, R. D., Waels, M., Monbet, P. Chanmary, C. J. Measurements of trace concentrations of mercury in sea water by stripping chronopotentiometry with gold disc electrode - influence of copper. Anal. Chim. Acta. Vol. 410, 1-2 (2000) 97-105.
- (129) Bonfil, Y, Brand, M., Kirowa-Eisner, E. Trace determination of mercury by anodic stripping voltammetry at the rotating gold electrode. Anal. Chim. Acta 434 (2000) 65-76.
- (130) A. Štulikova, M., Vydra, F. Voltammetry at disk electrodes and its analytical application : Part VII. The use of the second harmonic alternating current technique for stripping analysis at rotating disk electrodes. J. Electroanal. Chem. 42 (1973) 127-132.
- (131) Luong, L. Vydra, F. Voltammetry with disc electrodes and its analytical application. The selectivity of the stripping determination of mercury and the determination of some metals in the presence of

- mercury at glassy carbon electrodes. *Electroanal. Chem. Inter. Electrochem.* 50 (1974) 379-386.
- (132) Fikai, R., Huynh-Negoc, L. Direct determination of mercury in sea water by anodic stripping voltammetry with a graphite electrode. *Anal. Chim. Acta* 83 (1976) 375-379.
- (133) Bilewicz, R., Kublik, Z. The influence of various metals on the anodic oxidation of traces of mercury from carbon electrodes in thiocyanate media. *Anal. Chim. Acta.* 152 (1983) 203-214.
- (134) Štulikova, M. The deposition and stripping of mercury on a glassy carbon rotating disc electrode. *Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* 48 (1973) 33-45.
- (135) Pnev, V. V., Maskovskih, L. A., Petrova, V. S. Inverse polarography of mercury at graphyte electrode. *Zh. Anal. Chem.* 10 (1973) 1918-1922.
- (136) Kabanova, O. L., Zalogina, E. A. About coulometric determination of mercury using glassy carbon electrode. *Zh. Analit. Khim.* 26 (1971) 682-683.
- (137) Ulrich, L., Ruegsegger, P. On the use of the carbon paste electrode for the inverse voltammetric determination of small quantities of mercury. *Z. Anal. Chem* 277 (1975) 349-353.
- (138) Meyer, S., Scholz, F., Trittler, R. Determination of inorganic ionic mercury down to 5×10^{-14} mol l^{-1} by differential-pulse anodic stripping voltammetry. *Fres. J. Anal. Chem.* 356 (1996) 247-252.
- (139) Watson, C. M., Dwezer, D. J., Andle, J. C., Bruce, A. E., Bruce, M. R. M. Stripping analysis of mercury using gold electrode-irreversible adsorption of mercury. *Analyt. Chem. Vol. 71, 15* (1991) 3181-3186.
- (140) Richter, P., Toral, M. I., Abbot, B. Anodic stripping voltammetric determination of mercury in water by using a new electrochemical flow through cell. *Electroanalysis. Vol. 14, 18* (2001) 1288-1293.
- (141) Kolpakova, N. A., Borisova, N. V., Nevostruev, V. A. Nature of positive anodic peak in the stripping voltammogram of binary platinum metal systems. *J. Analyt. Chem. Vol. 56, 8* (2001) 744-747.
- (142) Allen, R. E., Johnson, D. C. Determination of Hg(II) in acidic media by stripping voltammetry with collection. *Talanta* 20 (1973) 799-809.
- (143) Suarez, M. F., Mills, A., Egdell, R. G., Compton, R. G. Anodic stripping voltammetry with photochemical preconcentration at nanocrystalline TiO $_2$ films. Detection of Ag $^+$ and Hg $^{2+}$. *Electroanalysis, Vol. 12, 6* (2000) 313-419.
- (144) Yi, H. Anodic stripping voltammetric determination of mercury using multi-walled carbon nanotubes film coated glassy carbon electrode. *Anal. Bioanal. Chem.* 377 (2003) 770-774.
- (145) Manivannan, A., Ramakrishnan, L., Seehra, M. S., Granite, E. Butler, J. E., Trzyk, D. A, Fujishima, A. Mercury detection at a boron doped

- diamond electrodes using a rotating disc technique. *J. Electroanal. Chem.* Vol. 577, 2 (2005) 287-293.
- (146) Lai, R., Huang, E. L., Zhou, F., Wipg, D.O. Selective determination of methylmercury by flow-injection fast scan voltammetry. *Electroanalysis*, Vol. 10, 13 (1998) 926-930.
- (147) Gorecki, J., Golas, J. Electrochemical procedure for determination of mercury in waste soil samples. *Electroanalysis*. Vol. 13., 8-9 (2001) 719-722.
- (148) Wang, C., Li, H. Voltammetric behaviour of Mercury(I, II) ions at an Amide-Functionalized Humic acids modified carbon paste electrode. *Electroanalysis*, Vol.10, 1 (1998) 44-49.
- (149) Navratilova, Z., Kula, P. Determination of mercury at a carbon paste electrode modified with humic acid. *Electroanalysis*, Vol 4, 7 (1992) 683-687.
- (150) Cai, X., Kelcher, K., Diewald, W., Newhold, C., Magel, R. Voltammetric determination of trace amounts of mercury with a carbon paste electrode modified with a liquid anion-exchanger. *J. Fres. J. Analyt. Chem.* 345 (1993) 25-31.
- (151) Domenech, A., Domenech-Carbo, M. T. Espana, E.E., Soriano, M.D. Voltammetric determination of trace mercury using polymer film electrodes modified with polyammonium macrocyclic receptors. *Analyst* 124 (1999) 1661-1667.
- (152) Huang, W. S., Yang, C. H., Zhang, S. H. Anodic stripping voltammetric determination of mercury by use of sodium montmorillonite-modified carbon-paste electrode. *Anal. Bioanal. Chem.* 374 (2002) 998-1001.
- (153) Ugo, P., Morreto, L. M., Bertocello, P., Wang, J. Determination of trace mercury in saltwaters at screen printed electrodes modified with sumichelate Q10R, *Electroanalysis*, Vol 10, 5 (1998) 1017-1021.
- (154) Huang, W. Zhang, S. Determination of mercury at a dithiyzone-modified glassy carbon electrode by anodic stripping voltammetry. *Anal. Sci.* Vol. 18 , 2 (2002) 187-190.
- (155) Jagner, D., Aren, K. Potentiometric stripping analysis for mercury after preconcentration in a potassium permanganate trap. *Anal. Chim. Acta* 117 (1980) 165-169
- (156) Jagner, D. Potentiometric stripping analysis of mercury. *Anal. Chim. Acta.* 105 (1979) 33-41.
- (157) Jagner, D., Josefson, M., Aren, K. Flow potentiometric stripping analysis for mercury(II). *Anal. Chim. Acta* 141 (1982) 147-156.
- (158) Jagner, D. Aren, K. Flow potentiometric stripping analysis for mercury(II) in urine, sediment and acid digest of biological material. *Anal. Chim. Acta* 141 (1982) 157-162.

- (159) Wang, J. Y., Luo, D. B., McDonald, D. Remote electrochemical sensor for monitoring trace mercury. *Electroanalysis*. Vol. 10, 6 (1998) 399-402.
- (160) Tutunji, M. F. Determination of mercury in biological fluids by potentiometric stripping analysis. *Fres. J. Anal. Chem.* Vol. 356, 1 (1996) 90-95
- (161) Beinrohr, E., Čakrt, M., Dzurov, J., Kottaš, P. Calibrationless determination of mercury by flow-through stripping coulometry. *Fres. J. Anal. Chem.* 356 (1996) 253-258.
- (162) Beinrohr, E., Dzurov, J., Annus, J., Broekaert, A. C. Flow-through stripping chronopotentiometry for the monitoring of mercury in waste waters. *Fres. J. Anal. Chem.* 362 (1998) 201-204.
- (163) Cladera, A., Estela, J. M., Cerd, A. Automatic kinetic determination of Hg(II) by anodic stripping potentiometry with constant current oxidation. *Talanta*, Vol. 38, 12 (1991) 1475-1479.
- (164) Wang, J., Grundler, P., Flechsig, G. U., Jasinski, M. Lu, J. M., Wang, L. Y., Zhao, Z. Q., Tian, B. M. Hot wire stripping potentiometric measurements of trace mercury. *Anal. Chim. Acta*, Vol. 396, 1 (1999) 33-37.
- (165) Viltchinkaia, E. A., Zeigman, L. L., Morton, S. G. Application of stripping voltammetry for the determination of mercury. *Electroanalysis*, Vol. 7, 3 (1995) 264-269.
- (166) Ichinoki, S., Kitahata, N., Fujii, Y. Selective determination of mercury(II) ion after solvent extraction followed by reverse phase HPLC. *J. Liquid Chrom. Rel. Techn.* 1082-6076 (2004) 1785-1798.
- (167) Tu, Q., Qian, J., Frech, W. Rapid determination of methyl-mercury in biological materials by GC – MIP - AES or GC – ICP - MS following simultaneous ultrasonic-assisted in situ ethylation and solvent extraction. *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 1583-1588.
- (168) Akadi, H., Malm, O. Kinjo, Y., Harada, M. Branches, F. J. P. Pfeiffer, W.C., Kato, H. Methylmercury pollution in the Amazon, Brazil. *Sci. Total Environ* 175 (1995) 85-95.
- (169) Falter, R., Ilgen, G. Coupling of the RP C18 preconcentration HPLC-UV-PCO-system with atomic fluorescence detection for the determination of methylmercury in sediment and biological tissue. *Fresenius J. Anal. Chem.* 358 (1997) 407-410.
- (170) Hintelmann, H., Wilken, R. D. The analysis of organic mercury compounds using liquid chromatography with on-line atomic fluorescence spectrometric detection. *Appl. Organomet. Chem.* 7 (1993) 173-180.
- (171) Ramalhosa, E., Rio-Segade, S., Pereira, E., Vale, C., Duarte, A. Microwave treatment of biological samples for methylmercury determination by high performance liquid chromatography.cold

- vapour atomic fluorescence spectrometry. *Analyst* 126, 9 (2001) 1583-1587.
- (172) Eyrikh, S., Schwikowski, M. Gaggeler, H. W, Tobler, L. First mercury determination in snow and firn from high-mountain glaciers in the siberian Altai. *Ann. Rep. Univ. Bern& PSI* (2000) 45-51 .
- (173) Razagui, I. B. A. Haswell, S. J. The determination of mercury and selenium in maternal and neonatal scalp hair by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. Toxicol.* 21 (1997) 149-153.
- (174) Devi, P. R., Gangaiah, T., Naidu, G. R. K. Determination of trace metals in water by neutron activation analysis after preconcentration on a poly(acrylamidoxime) resin. *Anal. Chim. Acta* 249, 2 (1991) 533-537.
- (175) Goldberg, L. A. History of past control in the anthropology collection, Narural Museum of Natural History, Smythsonian Institution. *J. Am. Inst. Conserv.* 35 (1996) 23-43.
- (176) Palmer, P. T. A reviw of analytical methods for the determination of mercury, arsenic and pesticide residues on museum objects. *Collection Forum* 16, 1-2 (2001) 25-41.
- (177) Feigl, F., Anger, V. *Spot tests in inorganic Analysis.* Elsevier, Amsterdam, 1972, str. 670.
- (178) Shetty, P., Shetty, A. N. Rapid complexometric determination of mercury(II) using glutathione as a selective demasking reagent. *Turk. J. Chem.* 28 (2004) 573-577.
- (179) Hosseini, M. S., Hashemi-Mokhaddam, H. Flotation spectrophotometric determination of mercury in water samples using iodide and ferroin. *Anal. Sci.* 20 (1994) 1449-1452.
- (180) Kara, D. Highly selective separation and determination of mercury(II) using N,N'-bis(2-mercaptophenyl)ethanediamid. *Anal. Lett. Vol.* 37, 14 (2004) 3033-3046.
- (181) Sirois, J. The analysis of museum objects for the presence of arsenic and mercury: Nondestructive analysis and sample analysis. *Collection Forum* 16 (2001) 1-2.
- (182) Suturović, Z. Magistarski rad "Ispitivanje uslova predelektrolize kao prve faze elektrohemijske stripping analize", Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1985.
- (183) Suturović, Z., Marjanović, N. Chronopotentiometric analysis of tocopherols using a glassy carbon vessel as the working electrode. *Microchem. J.* 72 (2002) 131-135.
- (184) Brainina, Kh, Z. Film stripping voltammetry. *Talanta* 18 (1971) 513-539.
- (185) Suturović, Z., Marjanović, N., Dostanić. N. Direktno odredjivanje olova u sirćetu potenciometrijskom stripping analizom. *Zbornik radova i*

izvoda radova III Savetovanja proizvođača alkoholnih i bezalkoholnih pića i sirćeta, Vrnjačka Banja, 1996.

(186) Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Sl. List SRJ, 1998.

(187) Turner, D. R. Led, mercury, cadmiun and arsenic in the environment. Hutchinson, T. C. and Meeme Wiley, J., Chichester, 107-121, 1987.