



УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Јелена М. Степановић

**Примена природних минерала као сензора за
електрохемијска одређивања различитих
једињења у воденој и неводеној средини**

докторска дисертација

Крагујевац, 2021.



UNIVERSITY OF KRAGUJEVAC
FACULTY OF SCIENCE

Jelena M. Stepanović

**Application of natural minerals as sensors for
electrochemical determination of various
compounds in aqueous and non-aqueous media**

Doctoral Dissertation

Kragujevac, 2021.

ИДЕНТИФИКАЦИОНА СТРАНИЦА ДОКТОРСКЕ ДИСЕТАЦИЈЕ

<i>I. Аутор</i>
Име и презиме: Јелена Степановић
Датум и место рођења: 01.01.1975. године, Крагујевац
Садашње запослење: асистент, Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу
<i>II. Докторска дисертација</i>
Наслов: Примена природних минерала као сензора за електрохемијска одређивања различитих једињења у воденој и неводеној средини
Број страница: 108
Број слика: 41, број табела: 20
Број библиографских података: 286
Установа и место где је рад израђен: Природно-математички факултет, Крагујевац
Научна област (УДК): Хемија (54), Аналитичка хемија (543)
Ментор: др Зорка Станић, ванредни професор, Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу
<i>III. Оцена и одбрана</i>
Датум пријаве теме: 29.08.2018. године
Број одлуке и датум прихватања теме докторске дисертације: IV-01-1008/7; 12.12.2018. године
Комисија за оцену научне заснованости теме и испуњености услова кандидата:
1. Др Зорка Станић, ванредни професор Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу Научна област: Аналитичка хемија
2. Др Милан Антонијевић, редовни професор Технички факултет у Бору, Универзитет у Београду Научна област: Хемија
3. Др Љубинка Јоксовић, ванредни професор Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу Научна област: Аналитичка хемија
Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације:
1. Др Љубинка Јоксовић, ванредни професор, председник комисије Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу Научна област: Аналитичка хемија
2. Др Александар Лолић, ванредни професор Хемијски факултет, Универзитет у Београду Научна област: Аналитичка хемија
3. Др Андрија Ћирић, доцент Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу Научна област: Аналитичка хемија
Датум одбране дисертације: 2021.

Експериментални део ове докторске дисертације урађен је на Институту за хемију Природно-математичког факултета Универзитета у Крагујевцу.

Тему докторске дисертације предложила је др Зорка Станић, ванредни професор Природно-математичког факултета Универзитета у Крагујевцу која је као ментор у целости, током различитих фаза нашег заједничког истраживачког рада и руководила израдом ове докторске дисертације.

Захвалност дугујем члановима Комисије, др Љубинки Јоксовић, ванредном професору Природно-математичког факултета Универзитета у Крагујевцу, др Александару Лолићу, ванредном професору Хемијског факултета, Универзитета у Београду и др Андрији Ђирићу доценту Природно-математичког факултета Универзитета у Крагујевцу који су стручним саветима, сугестијама и примедбама допринели квалитету овог рада.

Изражавам најдубљу и најискенију захвалност свом ментору др Зорки Станић на стручној и моралној подршци, несебичној и безрезервној помоћи, како у стручном раду и усавршавању, тако и у драгоценом времену проведеном уз плодне дискусије и пријатељске разговоре. Хвала Вам!

Огромно ХВАЛА свим мојим блиским људима, породици и пријатељима!

Апстракт

Пирит, халкопирит, галенит, арсенопирит и магнетит су сулфидни/оксидни монокристали веома распрострањени у природном окружењу. Индикаторске електроде на бази ових природних материјала имају изражену механичкоу отпорност, хемијску инертност, полупроводљивост и нетоксичност. Захваљујући овим карактеристикама примењују се као електрохемијски сензори за различита аналитичка одређивања у води и неводеним растварачима.

Минерали арсенопирит и магнетит су, под утицајем средине, склони формирању хидроксид/сулфидног, односно хидроксид/оксидног слоја који служи као сензор са карактеристикама рН електрода. Минерали, пирит, халкопирит и галенит, захваљујући јонима бакра инкорпорираним у кристалну решетку минерала, представљају одличне редокс индикаторске електроде осетљиве на јоне бакра. Индикаторске електроде са сензорима на бази ових минерала показују стабилан потенцијал, релативно брз одзив, линеарну зависност потенцијала од концентрације *p*-толуенсулфонске киселине са суб-Нернстовским нагибом (односи се на арсенопирит и магнетит), односно линеарну зависност потенцијала од концентрације Cu^{2+} јона са суб-Нернстовским нагибом (односи се на пирит, халкопирит и галенит), уз високу селективност, добру репродуктивност добијених резултата, потврђену инертност у γ -бутиролактону, пропиленкарбонату и смеси растварача вода-ацетонитрил, као и уз могућност примене без временског ограничења.

Арсенопиритна и магнетитна електрода су успешно примењене за ацидо-базна одређивања бензоеве, салицилне и антранилне киселине. Пиритна, халкопиритна и галенитна електрода су коришћене за редокс одређивања органских једињења фероцена, тиоурее, тетрабутиламонијум-јодида и фенилхидразина, као и за редокс одређивање L-аскорбинске киселине у фармацеутским препаратима у неводеној средини.

Релативна стандардна девијација одређивања испитиваних једињења мања је од $\pm 1,00\%$.

Кључне речи: γ -бутиролактон, пропиленкарбонат, ацетонитрил, сензори, пирит, халкопирит, галенит, арсенопирит, магнетит, потенциометрија

Abstract

Pyrite, chalcopyrite, galena, arsenopyrite and magnetite are sulfide/oxide monocrystals widespread in the natural environment. Thanks to their mechanical resistance, chemical inertness, semiconductivity and non-toxicity, indicator electrodes based on these natural materials, have significant applications as electrochemical sensors for various analytical determinations in water-based and nonaqueous solvents.

Minerals, arsenopyrite and magnetite, influenced by the environment, can form a hydroxide/sulfide or hydroxide/oxide layer on the surface of the mineral, which acts as a sensor with the characteristics of the pH electrodes. Minerals, pyrite, chalcopyrite and galena, thanks to copper ions incorporated into the crystal lattice of the minerals, are excellent redox indicator electrodes sensitive to copper ions. Indicator electrodes with sensors based on these minerals show a stable potential, relatively short response time, linear dependence of potential on the concentration of *p*-toluenesulfonic acid with sub-Nernstian slope (pertaining to arsenopyrite and magnetite), or linear dependence of potential on the concentration of Cu^{2+} ions with sub-Nernstian slope (pertaining to pyrite, chalcopyrite and galena), with high selectivity, good reproducibility of the obtained results, confirmed inertness in γ -butyrolactone, propylene carbonate and in water-acetonitrile solvent, as well as with the possibility of application without a time limit.

Arsenopyrite and magnetite electrodes have been successfully used for acid-base determinations of benzoic, salicylic and anthranilic acid. Pyrite, chalcopyrite and galena electrodes have been used for redox determination of the organic compounds of ferrocene, thiourea, tetrabutylammonium iodide and phenylhydrazine as well as for the redox determination of L-ascorbic acid in pharmaceutical preparations in a non-aqueous media.

The relative standard deviation of determination of the investigated compounds is less than $\pm 1.00\%$.

Keywords: γ -butyrolactone, propylene carbonate, acetonitrile, sensors, pyrite, chalcopyrite, galena, arsenopyrite, magnetite, potentiometry

Скраћенице и ознаке	<i>i</i>
Списак слика	<i>iii</i>
Списак табела	<i>v</i>
УВОД	1
1 ОПШТИ ДЕО	3
1.1 Неводени растварачи у електрохемији	3
1.1.1 Подела растварача према физичким и хемијским особинама	3
1.1.2 Веза између особина растварача и хемијских реакција	5
1.1.3 Ацидо-базне константе неводених растварача	6
1.1.4 Диполарни апротични растварачи	7
1.2 Хемијски сензори	13
1.3 Структура неких природних сулфидних и оксидних минерала и реактивност њихове површине	15
1.3.1 Пирит	15
1.3.2 Халкопирит	18
1.3.3 Галенит	23
1.3.4 Арсенопирит	26
1.3.5 Магнетит	30
ПРЕДМЕТ ИСТРАЖИВАЊА	34
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	35
2.1 Реагенси	35
2.2 Електроде	36
2.3 Апаратуре	38
2.4 Поступци рада	40
3 НАШИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	42
3.1 Од сулфидних минерала до сензорских материјала	42
3.2 Природни минерали арсенопирит и магнетит као електрохемијски сензори	45
3.2.1 Електродни потенцијал арсенопиритне и магнетитне електроде	47
3.2.2 Електрохемијска карактеризација арсенопиритне електроде у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату	48
3.2.3 Електрохемијска карактеризација магнетитне електроде у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату	52
3.2.4 Аналитичка примена арсенопиритне и магнетитне електроде	57
3.3 Природни минерали пирит, халкопирит и галенит као електрохемијски сензори	62

3.3.1	Електродни потенцијал пиритне, халкопиритне и галенитне електроде	65
3.3.2	Електрохемијска карактеризација пиритне, халкопиритне и галенитне електроде у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату	66
3.3.3	Аналитичка примена пиритне, халкопиритне и галенитне електроде	68
3.3.4	Електрохемијска карактеризација пиритне и халкопиритне електроде у смеси растварача вода-ацетонитрил	78
3.3.5	Аналитичка примена пиритне и халкопиритне електроде за одређивање L-аскорбинске киселине	84
4	ЗАКЉУЧАК	95
5	ЛИТЕРАТУРА	100
	Биографија	108
	Радови проистекли из дисертације	

Скраћенице и ознаке

A-Z

AES	–	Аугерова електронска спектроскопија (<i>eng.</i> Auger electron spectroscopy)
AN	–	ацетонитрил
CPE	–	електрода од угљеничне пасте (<i>eng.</i> carbon paste electrode)
CV	–	циклична волтаметрија (<i>eng.</i> cyclic voltammetry)
DAR	–	диполарни апротични растварач
EC	–	етиленкарбонат
EIS	–	електрохемијска импеданцијска спектроскопија (<i>eng.</i> electrochemical impedance spectroscopy)
Fc	–	фероцен
FTIR	–	инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (<i>eng.</i> Fourier-transform infrared spectroscopy)
GBL	–	γ -бутиролактон
HPLC	–	течна хроматографија високих перформанси (<i>eng.</i> high-performance liquid chromatography)
ISE	–	јон-селективна електрода
ISFET	–	транзистор са ефектом поља осетљив на јоне (<i>eng.</i> ion-sensitive field-effect transistor)
LOD	–	граница детекције (<i>eng.</i> limit of detection)
LOQ	–	граница квантификације (<i>eng.</i> limit of quantification)
LSV	–	волтаметрија са линеарном променом потенцијала (<i>eng.</i> linear sweep voltammetry)
Nc	–	неокупроин
NM	–	нитрометан
PC	–	пропиленкарбонат
PN	–	пропионитрил
<i>p</i> -TSA	–	<i>p</i> -толуенсулфонска киселина
RSD	–	релативна стандардна девијација

SEM	–	скенирајућа електронска микроскопија (<i>eng.</i> scanning electron microscopy)
SSM	–	метода одвојених раствора (<i>eng.</i> separate solution method)
ТВАН	–	тетрабутиламонијум-хидроксид
XPS	–	рендгенска фотоелектронска спектроскопија (<i>eng.</i> X-ray photoelectron spectroscopy)
ZKE	–	засићена каломелова електрода
ZTT	–	завршна тачка титрације
$a_{\text{SH}_2^+}$	–	активитет лионијум јона
a_{S^-}	–	активитет лиат јона
c	–	концентрација
E_{H}	–	електрохемијски потенцијал
E_{j}	–	дифузиони потенцијал
E_{ref}	–	потенцијал референтне електроде
E_{ISE}	–	потенцијал јон-селективне електроде
ϵ_{r}	–	релативна пермитивност растварача
I	–	јачина струје
K_{a}	–	константе дисоцијације киселине
$K_{\text{a, HS}}$	–	константа сопствене киселости растварача
$K_{\text{a, SH}_2^+}$	–	константа сопствене киселости лионијум-јона растварача
$K_{\text{b, HS}}$	–	константа сопствене базности растварача
$K_{\text{b, S}^-}$	–	константа сопствене базности лиат-јона растварача
K_{SH}	–	константа аутопротолизе растварача
$K_{\text{i,j}}^{\text{pot}}$	–	кофицијент селективности
μ	–	диполни момент растварача
t	–	време
V	–	запремина

Списак слика

Слика 1.1	Пропиленкарбонат	9
Слика 1.2	γ -Бутиролактон	10
Слика 1.3	E_H - pH дијаграм за систем FeS_2 - H_2O на 25 °C	18
Слика 1.4	XPS спектар узорка халкопитита (на собној температури)	20
Слика 1.5	XPS спектар узорка халкопитита (на температури од 110 °C)	21
Слика 1.6	E_H - pH дијаграм за систем $CuFeS_2$ - H_2O на 25 °C	22
Слика 1.7	E_H - pH дијаграм за систем PbS - H_2O	26
Слика 1.8	E_H - pH дијаграм за систем $FeAsS$ - H_2O на 25 °C	29
Слика 1.9	E_H - pH дијаграм за систем Fe_3O_4/α - Fe_2O_3 - H_2O на 25 °C	32
Слика 2.1	Природни минерал пирит, форме пирита у процесу његове лабораторијске обраде и финални изглед пиритне електроде коришћене у раду	37
Слика 2.2	Шема апаратуре за потенциометријске титрације: pH -метар (1), референтна електрода (2), индикаторска електрода (FeS_2 , $CuFeS_2$, PbS , $FeAsS$, Fe_3O_4 , Pt или стаклена електрода) (3), магнетна мешалица (4) и бирета (5)	39
Слика 2.3	Потенциостат/галваностат Autolab, модел PGSTAT 204	40
Слика 3.1	Зависност потенцијала $FeAsS$ електроде од времена у GBL (1) и PC (2)	49
Слика 3.2	Зависност потенцијала $FeAsS$ електроде од $-\log c$ (p -TSA) у GBL (1) и PC (2)	51
Слика 3.3	Графички приказ поновљивости титрације бензоеве киселине у GBL применом $FeAsS$ електроде	51
Слика 3.4	Циклични волтамограм за Fe_3O_4 -CPE у GBL (помоћни електролит t -BuNH ₄ ClO ₄ $c = 0,05$ mol/L; $v = 50$ mV/s)	53
Слика 3.5	Зависност потенцијала Fe_3O_4 електроде од времена у GBL (1) и PC (2)	54
Слика 3.6	Зависност потенцијала Fe_3O_4 електроде од $-\log c$ (p -TSA) у GBL (1) и PC (2)	55
Слика 3.7	Потенциометријске криве титрације бензоеве (1), антранилне (2) и салицилне (3) киселине у GBL (a) и PC (b) применом $FeAsS$ електроде	59
Слика 3.8	Потенциометријске криве титрације бензоеве (1), антранилне (2) и салицилне (3) киселине у GBL (a) и PC (b) применом Fe_3O_4 електроде	59
Слика 3.9	Утицај повећања процентног садржаја воде на скок потенцијала Fe_3O_4 електроде при потенциометријској титрацији бензоеве киселине у PC	62
Слика 3.10	Зависност потенцијала FeS_2 (1), $CuFeS_2$ (2) и PbS (3) електроде од времена у GBL	66
Слика 3.11	Зависност потенцијала FeS_2 (1), $CuFeS_2$ (2) и PbS (3) електроде од времена у PC	67
Слика 3.12	Потенциометријске криве титрације фероцена у PC применом Pt (1), FeS_2 (2), $CuFeS_2$ (3) и PbS (4) електроде	70
Слика 3.13	Потенциометријске криве титрације фероцена у GBL применом Pt (1), FeS_2 (2), $CuFeS_2$ (3) и PbS (4) електроде	70

Слика 3.14	Потенциометријске криве титрације тиоуреа у РС применом Pt (1), FeS ₂ (2), CuFeS ₂ (3) и PbS (4) електроде	72
Слика 3.15	Потенциометријске криве титрације тиоуреа у GBL применом Pt (1), FeS ₂ (2), CuFeS ₂ (3) и PbS (4) електроде	72
Слика 3.16	Потенциометријске криве титрације тетрабутиламонијум-јодида у РС применом Pt (1), FeS ₂ (2), CuFeS ₂ (3) и PbS (4) електроде	74
Слика 3.17	Потенциометријске криве титрације тетрабутиламонијум-јодида у GBL применом Pt (1), FeS ₂ (2), CuFeS ₂ (3) и PbS (4) електроде	74
Слика 3.18	Потенциометријске криве титрације фенилхидразина у РС применом Pt (1), FeS ₂ (2), CuFeS ₂ (3) и PbS (4) електроде	76
Слика 3.19	Потенциометријске криве титрације фенилхидразина у GBL применом Pt (1), FeS ₂ (2), CuFeS ₂ (3) и PbS (4) електроде	76
Слика 3.20	Зависност потенцијала FeS ₂ (1) и CuFeS ₂ (2) електроде од времена у смеси растварача H ₂ O-AN	78
Слика 3.21	Зависност потенцијала FeS ₂ (a) и CuFeS ₂ (b) електроде од времена у смеси растварача H ₂ O-AN у присуству различитих концентрација L-аскорбинске киселине: 1,0 × 10 ⁻¹ mol/L (1), 1,0 × 10 ⁻² mol/L (2), 1,0 × 10 ⁻³ mol/L (3), 1,0 × 10 ⁻⁴ mol/L (4), 1,0 × 10 ⁻⁵ mol/L (5), 1,0 × 10 ⁻⁶ mol/L (6) и 1,0 × 10 ⁻⁷ mol/L (7)	79
Слика 3.22	Динамичко време одговора FeS ₂ (a) и CuFeS ₂ (b) електроде за постепене промене концентрација Cu ²⁺ јона у смеси растварача H ₂ O-AN	80
Слика 3.23	Време одговора FeS ₂ (a) и CuFeS ₂ (b) електроде у раствору Cu ²⁺ јона концентрације 1,0 × 10 ⁻³ mol/L у смеси растварача H ₂ O-AN	80
Слика 3.24	Зависност потенцијала FeS ₂ електроде од -log c (Cu ²⁺) у смеси растварача H ₂ O-AN	82
Слика 3.25	Зависност потенцијала CuFeS ₂ електроде од -log c (Cu ²⁺) у смеси растварача H ₂ O-AN	82
Слика 3.26	Потенциометријске криве титрације L-аскорбинске киселине у одсуству Nc (a) и у присуству Nc (b) у смеси растварача H ₂ O-AN применом FeS ₂ (1), CuFeS ₂ (2) и Pt (3) електроде	87
Слика 3.27	Потенциометријске криве титрације L-аскорбинске у присуству Nc у H ₂ O применом FeS ₂ (1), CuFeS ₂ (2) и Pt (3) електроде	90
Слика 3.28	Потенциометријске криве титрације L-аскорбинске киселине у смеси растварача H ₂ O-AN применом FeS ₂ (1), CuFeS ₂ (2) и стаклене (3) електроде	92
Слика 3.29	Потенциометријске криве титрације L-аскорбинске киселине у фармацеутским препаратима у одсуству Nc (a) и у присуству Nc (b) у смеси растварача H ₂ O-AN применом FeS ₂ (1) и CuFeS ₂ (2)	93

Списак табела

Табела 1.1	Подела растварача	4
Табела 1.2	Хемијске особине неких органских растварача који су од интереса у електрохемији (на температури од 25 °С)	7
Табела 2.1	Услови снимања цикличног волтамограма	41
Табела 3.1	Примена сензора на бази FeS ₂ , CuFeS ₂ , PbS, FeAsS и Fe ₃ O ₄ за одређивање органских једињења у неводеним растварачима	43
Табела 3.2	Време одговора FeAsS електроде у растворима <i>p</i> -TSA и ТВАН у GBL и РС	50
Табела 3.3	Време одговора Fe ₃ O ₄ електроде у растворима <i>p</i> -TSA и ТВАН у GBL и РС	56
Табела 3.4	Резултати одређивања киселина потенциометријском титрацијом у GBL и РС применом FeAsS електроде	60
Табела 3.5	Резултати одређивања киселина потенциометријском титрацијом у GBL и РС применом Fe ₃ O ₄ електроде	60
Табела 3.6	Скокови потенцијала на завршној тачки титрације (mV/0,3 mL) добијени применом FeAsS, Fe ₃ O ₄ и стаклене електроде	61
Табела 3.7	Резултати одређивања фероцена потенциометријском титрацијом у GBL и РС применом FeS ₂ , CuFeS ₂ , PbS и Pt електроде	71
Табела 3.8	Резултати одређивања тиоурее потенциометријском титрацијом у GBL и РС применом FeS ₂ , CuFeS ₂ , PbS и Pt електроде	73
Табела 3.9	Резултати одређивања тетрабутиламонијум-јодида потенциометријском титрацијом у GBL и РС применом FeS ₂ , CuFeS ₂ , PbS и Pt електроде	75
Табела 3.10	Резултати одређивања фенилхидразина потенциометријском титрацијом у GBL и РС применом FeS ₂ , CuFeS ₂ , PbS и Pt електроде	75
Табела 3.11	Скокови потенцијала на завршној тачки титрације (mV/0,3 mL) добијени применом FeS ₂ , CuFeS ₂ , PbS и Pt електроде	77
Табела 3.12	Електрохемијске карактеристике FeS ₂ и CuFeS ₂ електроде	81
Табела 3.13	Коефицијент селективности ($K_{i,j}^{pot}$) за FeS ₂ и CuFeS ₂ электроду, добијен SSM методом	84
Табела 3.14	Резултати одређивања L-аскорбинске киселине потенциометријском титрацијом у H ₂ O и смеси растварача H ₂ O-AN применом FeS ₂ , CuFeS ₂ и Pt електроде, у одсуству Nc (A) и у присуству Nc (B)	87
Табела 3.15	Скокови потенцијала на завршној тачки титрације (mV/0,3 mL) у одсуству Nc (A) и у присуству Nc (B)	88
Табела 3.16	Резултати одређивања L-аскорбинске киселине и скокови потенцијала добијени потенциометријском титрацијом у смеси растварача H ₂ O-AN, применом FeS ₂ , CuFeS ₂ и стаклене електроде	91
Табела 3.17	Резултати одређивања L-аскорбинске киселине у фармацеутским препаратима у одсуству Nc (A) и у присуству Nc (B)	93

УВОД

Сулфидни/оксидни минерали представљају главне ресурсе метала у природи. Са брзим развојем светске економије, несклад између повећање потражње за минералним ресурсима и смањења броја налазишта са висококвалитетним рудама све је израженији, уз пораст негативног утицаја који се одражава на животно окружење. Сагледавајући последице, само друштво данас поклања додатну пажњу проучавању утицаја различитих фактора на животну средину, уз примену „зелених” технологија у областима индустрије, екологије, медицине и хемије.

Према кристало-хемијској класификацији, сулфидни/оксидни минерали као што су пирит, халкопирит, галенит, арсенопирит и магнетит, спадају у ред најзаступљенијих минерала на земљи. Механизми растварања сулфидних и оксидних минерала су сложени и различити, тако да саме путеве растварања минерала није једноставно одредити. Истраживање различитих међуфаза у току оксидације минерала и разумевање свих конкурентних процеса, кључни је изазов у области минералогije. Испитивање особина и понашања површинског слоја минерала пирита, халкопирита, галенита, арсенопирита и магнетита многобројним спекроскопским методама, фокусирано је на идентификовање ефеката који утичу на процес њихове оксидације, као и састава једињења која се формирају на површини минерала као производи оксидације. Пошто већина сулфидних минерала спада у категорију полупроводника са довољно малим отпором, различите *in-situ* електрохемијске технике (нпр., циклична волтаметрија, потенциометрија) такође се могу успешно применити за проучавање механизма њиховог растварања. Генерално, ове електрохемијске методе се изводе у електрохемијској/електролитичкој ћелији са две/три електроде, која укључује индикаторску/радну электроду, референтну электроду и код волтаметријских испитивања и помоћну электроду. Након уношења минерала у одговарајући носач, добијена електрода, са јасно дефинисаном радном површином, у контакту је са електролитом и представља рецептор као кључни део електрохемијског сензора.

Данас, област електрохемијских сензора обухвата широк спектар подобласти, укључујући и нове јон-селективне електроде са чврстом мембраном без унутрашњег референтног раствора, али и нове приступе у решавању проблема који се јављају код сложених реалних узорака, различите поступке при калибрацији сензора, као и низ метода за моделирање селективног понашања и снижавања границе детекције сензора, што све заједно отвара нове правце и перспективу аналитичкој примени и карактеризацији површинског слоја „минералних” електрода са чврстом мембраном. Њихове електрохемијске особине, али и реактивност њихове површине омогућавају да се понашају као сензори са класичним карактеристикама потенциометријских, индикаторских електрода. Актуелна истраживања указују да је подручје примене електрохемијских сензора проширено у смеру коришћења неводених растварача као медијума за одвијање ацидо-базних, таложних, комплексометријских и оксидо-редукционих реакција, јер они знатно мењају, а тиме и побољшавају радне услове у односу на воду. Литературни подаци указују да су минерали арсенопирит и магнетит веома ретко разматрани као потенцијални сензорски материјали, док су

природни сулфидни минерали пирит, халкопирит и галенит углавном испитивани као рН сензори у диполарним апротичним растварачима. Проучавање и развој ових сензора на бази природних минерала пирита, халкопирита, галенита, арсенопирита и магнетита омогућава и њихову практичну примену у неводеним растварачима, за детекцију многобројних неорганских и органских супстанци, као и за људски организам важних, биолошких једињења.

Научна истраживања у оквиру ове докторске дисертације, обухватају потенциометријску карактеризацију електрода, чији су сензори направљени од природних, нетоксичних минерала, са циљем њихове даље, аналитичке примене за одређивање различитих једињења у води и неводеним растварачима, γ -бутиролактону, пропиленкарбонату и ацетонитрилу.

Докторска дисертација обухвата три главне целине. У Општем делу је дат приказ основних физичких и хемијских особина неводених растварача, као и њихова класификација. У посебном поглављу описане су, са аналитичког аспекта, најзначајније карактеристике диполарних апротичних растварача, уз детаљан приказ особина и примене употребљених растварача, γ -бутиролактона, пропиленкарбоната и ацетонитрила. Приказана је подела хемијских сензора и њихове основне карактеристике. Детаљно је објашњена структура минерала пирита, халкопирита, галенита, арсенопирита и магнетита, уз разматрање реактивности њихове површине. У Експерименталном делу наведени су сви коришћени реагенси, електроде, апаратуре, као и поступци рада за потенциометријска и волтаметријска мерења. У делу Наши резултати и дискусија представљени су резултати научних истраживања, потврђени објављеним научним радовима, документованим на самом крају дисертације. Један део поглавља посвећен је карактеризацији индикаторских јон-селективних електрода са чврстом мембраном, применом потенциометријске методе, у диполарним апротичним растварачима, γ -бутиролактону и пропиленкарбонату и смеси растварача вода-ацетонитрил. Применом методе цикличне волтаметрије и електроде на бази модификоване карбон пасте, разматрани су електрохемијски процеси који се одвијају на површини магнетитне електроде у γ -бутиролактону као растварачу. Други део поглавља посвећен је одређивању супстанци које припадају органским киселинама, али и различитим групама једињења у растварачима γ -бутиролактону и пропиленкарбонату, применом потенциометријске методе. На крају, приказани су и резултати одређивања L-аскорбинске киселине, у комерцијално доступним фармацеутским производима.

1 ОПШТИ ДЕО

1.1 Неводени растварачи у електрохемији

1.1.1 Подела растварача према физичким и хемијским особинама

Хемијски процеси и особине супстанци које учествују у тим процесима, подлежу великом утицају средине у којој се одвијају. Захваљујући електроаналитичким методама, постигнути су значајни резултати управо у разумевању и предвиђању утицаја неводених растварача на хемијске равнотеже.

Физичке или хемијске особине, као што су ацидо-базна својства, релативна пермитивност растварача и способност да утичу на јачину раствореног електролита, најчешће се користе као параметри према којима се растварачи сврставају у даће групе. Према класификацији од стране Колтофа (Kolthoff), растварачи су подељени на амфипротичне и апротичне раствараче (Табела 1.1) [1].

Сагласно Бренштедовој (Brønsted) теорији кисела и база, амфипротични растварачи имају јасно изражене и киселе и базне особине. Амфипротични растварачи се могу поделити на неутралне, протогене и протофилне, у зависности од тога какву киселост/базност показују у односу на воду. Неутрални растварачи имају киселост, односно базност сличну води. Протогени растварачи имају јачу киселост и слабију базност од воде, док протофили растварачи показују слабију киселост, али јачу базност од воде [1]. Растварачи са израженим киселим својствима, захваљујући честом присуству водониковог атома везаног за кисеоник, азот, односно халоген, показују и базна својства. Дакле, растварачи који имају кисела, могу имати и базна својства јер имају способност давања електронског пара [1].

Апротични растварачи, према основној дефиницији, захваљујући присуству водониковог атома везаног само за угљеников атом, имају слабо изражена кисела својства, због којих у мањем степену граде водоничне везе. Апротични растварачи се могу поделити на протофилне и протофобне. Протофилни растварачи имају јаче изражена акцепторска својстава, док протофобни растварачи имају слабије изражена акцепторска својстава у односу на воду [1]. Диполарни апротични растварачи (DAR) су подгрупа апротичних растварача, чија је релативна пермитивност $\epsilon_r \geq 15$ или 20, односно диполни момент $\mu \geq 2,5$ D. Релативна пермитивност (ϵ_r) описује способност поларизације материјала који је подвргнут утицају електричног поља, а диполни момент (μ) као физичка величина се примењује за процену поларитета растварача [1]. У групу DAR сврставају се и неки апротични растварачи, захваљујући киселим и базним својствима која имају, иако им је $\epsilon_r \leq 15$, односно $\mu \leq 2,5$ D (пиридин, тетрахидрофуран, диетилетар, метилизобутилкетон) (Табела 1.1). Поред наведених, постоји и група инертних растварача који имају изузетно слаба кисела и базна својства [1].

Табела 1.1 Подела растварача [1]

Растварачи	ϵ_r, μ ¹⁾	Киселост ²⁾	Базност ³⁾	Растварачи ($\sim \epsilon_r$)
<i>Амфипротични</i>				
Неутрални	+	+	+	вода (78) метанол (33)
Протогени	-	+	+	<i>t</i> -бутанол (11)
	+	++	±	сумпорна киселина флуороводонична киселина (84) мравља киселина (58)
Протофилни	-	++	±	сирћетна киселина (6)
	+	±	++	<i>N</i> -метилформаид (182) диметилсулфоксид (46) ⁴⁾ тетраметилуреа (24) формаид (111) амонијак (23)
	-	±	++	етилендиамин (13) тетраметилгуанидин (12)
<i>Апротични</i>				
Диполарни протофилни ³⁾	+	±	++	<i>N,N</i> -диметилформаид (37) диметилсулфоксид (46) ⁴⁾ <i>N</i> -метил-2-пиридон (32) хексаметилфосфортриамид (30)
	-	-	++	пиридин (13) тетрахидрофуран (8) диетилетар (4)
Диполарни протофобни	+	±	-	ацетонитрил (36) пропиленкарбонат (64) нитрометан (37) сулфолан (43) ацетон (21)
	-	-	-	метилизобутилкетон (13) метилетилкетон (17)
Инертни	-	-	-	алифатични хидрокарбонати (~2) бензен (2) угљентетрахлорид (3) 1,2-дихлоретан (10)

¹⁾ знак + се односи на $\epsilon_r \geq 15$ или 20, $\mu \geq 2,5 D$, а знак - се односи на $\epsilon_r \leq 15$ или 20, $\mu \leq 2,5 D$

²⁾ знак + се односи на сличну киселост/базност неводеног растварача у односу на воду

знак ++ се односи на много јачу киселост/базност неводеног растварача од воде

знак ± се односи на слабију киселост/базност неводеног растварача од воде

знак - се односи на знатно слабију киселост/базност неводеног растварача од воде

³⁾ неки растварачи са $\epsilon_r \leq 15$ (или $\mu \leq 2,5 D$) су такође класификовани као „диполарни” растварачи

⁴⁾ диметилсулфоксид се према својим киселим/базним својствима сврстава у амфипротичне раствараче, док се према вредности константе аутопротолизе ($pK_{SH} \sim 33$) сврстава у категорију апротичних растварача

На основу утицаја неводених растварача на релативну јачину раствореног електролита и способности да мењају јачину електролита, растварачи се деле на нивелирајуће и диференцирајуће. У нивелирајућим растварачима се јачина електролита изједначава, док се у диференцирајућим растварачима јављају знатне разлике у јачини електролита [2].

1.1.2 Веза између особина растварача и хемијских реакција

Релативна пермитивност и киселост/базност растварача имају највећи утицај на одвијање хемијских реакција. Разлике у хемијским процесима у неводеним растварачима се могу објаснити преко основног критеријума – бројчане вредности релативне пермитивности. Уколико је пермитивност за један растварач $\epsilon_r > 30$, а за други $\epsilon_r < 10$, разлика у хемијским процесима се првенствено приписује сâмој пермитивности, док, уколико је за оба растварача $\epsilon_r > 30$, првенствено утицају киселости/базности тих растварача.

Са друге стране, на основу утицаја ацидо-базних особина растварача на карактеристике хемијских процеса, могу се извести закључци наведени у наставку текста [3].

– Растварачи са слабо израженом киселошћу, у мањем степену солватишу мале анјоне (F^- , Cl^- , OH^- , CH_3COO^-), са којима ступају у бурне реакције, за разлику од растварача са јако израженом киселошћу где се тâ солватација лако одвија, али изостаје реактивост [3].

– Растварачи са слабо израженом киселошћу имају рН_р област (рН неводеног растварача SH (рН_р) представља негативни логаритам активитета лионијум јона, SH_2^+ ; $pH_p = -\log a_{SH_2^+}$), која је шира у базном подручју него у води, што омогућава одређивање и веома слабих киселина, али и диференцирање јаких база које су приближне јачине у води. Код растварача са израженим киселим својствима, рН_р област је ужа на базној страни, чиме се онемогућава одређивање веома слабих киселина, али и доминира нивелирајући ефекат у односу на јачину база, тако да се оне не могу сукцесивно одредити [3].

– Растварачи са слабо израженим киселим својствима имају ширу област радног потенцијала на негативној страни у односу на воду, захваљујући чему се повећава стабилност неких редукционих агенаса, као и могућност редукције супстанци које се тешко редукују у води. Супротно, растварачи са јако израженим киселим својствима имају ужу област радног потенцијала на негативној страни, чиме се смањује стабилност неких редукујућих агенаса и могућност редукције супстанци [3].

Разматрање које је наведено за киселе раствараче и код базних растварача је сличног карактера.

Захваљујући овим особинама које поседују неводени растварачи, знатно се проширује радна област у киселом и базном подручју, као и област радног потенцијала на позитивној и негативној страни, у односу на воду, а тиме проширује и област примене неводених растварача у електроаналитичкој хемији. Имајући у виду да апротични растварачи слабо граде водоничне везе, растворљивост великих хидрофобних молекула и јона, нерастворних у води, знатно се повећава, што додатно даје предност диполарним апротичним растварачима у односу на водену средину.

1.1.3 Ацидо-базне константе неводених растварача

Ацидо-базна својства неводених растварача дефинисана су следећим константама [2]:

1. Константа сопствене киселости растварача ($K_{a,HS}$) – описује стање успостављене ацидо-базне равнотеже при стационарним условима (у средини са бесконачно великом релативном пермитивношћу у вакууму или бесконачно разблаженом воденом раствору):



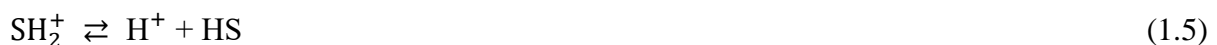
$$K_{a,HS} = \frac{a_{H^+} \times a_{S^-}}{a_{HS}} \quad (1.2)$$

2. Константа сопствене базности лиат-јона растварача (K_{b,S^-}) – реципрочна константи сопствене киселости растварача и одражава афинитет лиат-јона даџог растварача према протону:



$$K_{b,S^-} = \frac{a_{HS}}{a_{H^+} \times a_{S^-}} = \frac{1}{K_{a,HS}} \quad (1.4)$$

3. Константа сопствене киселости лионијум-јона растварача (K_{a,SH_2^+}):



$$K_{a,SH_2^+} = \frac{a_{H^+} \times a_{HS}}{a_{SH_2^+}} \quad (1.6)$$

4. Константа сопствене базности растварача ($K_{b,HS}$) – реципрочна константи киселости лионијум-јона растварача:



$$K_{b,HS} = \frac{a_{SH_2^+}}{a_{H^+} \times a_{HS}} = \frac{1}{K_{a,SH_2^+}} \quad (1.8)$$

Константе, $K_{a,HS}$, $K_{b,HS}$, K_{a,SH_2^+} и K_{b,S^-} представљају термодинамичке константе киселости/базности које одговарају средини у којој практично одсуствују међујонске интеракције. У случају када растварачи не могу самодисоцијацијом дати водоникове јоне (апротични растварачи), константа сопствене киселости растварача и константа сопствене базности лиат-јона немају значаја [2].

5. Константа аутопротолизе (јонски производ) растварача (K_{SH}) – представља најважнију ацидо-базну карактеристику растварача:



$$K_{\text{SH}} = a_{\text{SH}_2^+} \times a_{\text{S}^-} \quad (1.10)$$

Константа аутопротолизе зависи од бројних фактора, као што су природа растварача, његова релативна пермитивност, склоност према грађењу водоничних веза, способност солватације јона. Мера величине скале киселости датог растварача је pK_{SH} ($pK_{\text{SH}} = -\log K_{\text{SH}}$). Скала киселости представља опсег рН вредности датог неводеног растварача, почев од $pH = 0$ (раствор са $a_{\text{SH}_2^+} = 1$) до $pH = pK_{\text{SH}}$ (раствор са $a_{\text{S}^-} = 1$). Смањењем киселих/базних својстава растварача, повећава се pK_{SH} , а тиме и радна област у киселом и базном подручју, што значи да је изражен диференцирајући ефекат растварача у односу на киселине и базе. Из наведеног јасно следи да је константа аутопротолизе растварача један од основних параметара при избору средине у којој ће се изводити ацидо-базне титрације [4].

Правилан избор неводеног раствара омогућава одређивање испитиване супстанце при оптималним условима. У процесу одабира растварача посебно су важни параметри као што су доносни број, акцепторски број, константа аутопротолизе и релативна пермитивност датог растварача (Табела 1.2) [3].

Табела 1.2 Хемијске особине неких органских растварача који су од интереса у електрохемији (на температури од 25 °C) [3]

Растварач	Донорски број	Акцепторски број	Константа аутопротолизе	Релативна пермитивност
Нитрометан	2,7	20,5	-	36,7
Ацетонитрил	14,1	18,9	33,3	35,9
Пропиленкарбонат	15,1	18,3	29,2	64,4
Пропионитрил	16,1	-	-	28,9 ¹⁾
Етиленкарбонат	16,4	-	-	89,6
γ-Бутиролактон	18,0	17,3	-	39,0
Вода	18 (g)-33 (l) ²⁾	54,8	14,0	78,4

¹⁾ податак се односи на температуру од 20 °C

²⁾ симбол (g)-гас, (l)-течност

1.1.4 Диполарни апротични растварачи

Диполарни апротични растварачи су супстанце течног агрегатног стања са великом релативном пермитивношћу ($\epsilon_r \geq 15$) и диполним моментом ($\mu \geq 2,5 \text{ D}$). У ову групу растварача се убрајају нитрили (ацетонитрил (AN), пропионитрил (PN), бензонитрил), кетони (ацетон, метилетилкетон, метилизобутилкетон), амиди киселина (*N,N*-диметилформаид, *N,N*-диметилацетаид, хексаметилфосфортриаид), сулфо-једињења (диметилсулфоксид), угљоводоници (нитрометан (NM), нитробензен), као и различити циклични естри, као што су етиленкарбонат (EC), пропиленкарбонат (PC) и γ-бутиролактон (GBL) [2].

DAR налазе широку примену у физичкој хемији, у области кинетичких и каталитичких испитивања, као и у електрохемији и термодинамици јонских процеса у неводеним растворима, у органској хемији за изучавање механизма органских реакција, у аналитичкој хемији за екстракцију и сукцесивне титрације вишекомпонентних смеша електролита [2, 3].

У диполарним апротичним растварачима се добро растварају многобројна органска једињења релативно велике молекулске масе: шећери, протеини, полиамиди, полиуретани и полициклична ароматична и хетероциклична једињења [2, 3].

Диполарни апротични растварачи су координирајући растварачи. Они се понашају као Луисове базе и углавном су способни да образују комплексе са киселинама. Испитивана супстанца, поред тога што у процесу титрације реагује са титрационим средством и другим компонентама из раствора, ступа и у реакције хомокоњугације и хетерокоњугације [2]. Под појмом хомокоњугације се подразумева сједињавање ањона киселине (који поседује базне особине) са молекулом/молекулима те исте, недисосоване киселине.



Хетерокоњугација је сједињавање ањона киселине са молекулом/молекулима неке друге киселине:



Овде, HR може бити вода или нека нечистоћа, киселог карактера, присутна у растварачу. Понекад, A^- реагује са већим бројем молекула HA или HR, формирајући $A(HA)_n^-$ или $A(HR)_n^-$ ($n = 2, 3, \dots$). Хомо- и хетерокоњугације настају услед грађења водоничне везе између A^- и HA (или HR) молекула.

Хомо- и хетерокоњугационе реакције се одвијају онда када је A^- јон слабо солватисан и веома реактиван. Ово се дешава у апротичним растварачима када је A^- јон мале величине или када је негативна шаржа A^- јона локализована на малом кисеониковом атому, као што је случај код карбоксилатног јона. На хомо- и хетерокоњугационе реакције такође утиче солватација HA и HR. Из тог разлога се хомо- и хетерокоњугационе реакције најлакше одвијају у протофобним апротичним растварачима (NM, AN и PC) у којима су HA и HR веома слабо солватисани.

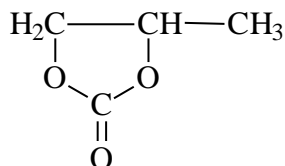
Диполарни апротични растварачи имају релативно велике вредности pK_{SH} , а тиме и велику релативну скалу киселости, што омогућава извођење сукцесивних титрација вишекомпонентних смеша киселина и база у њима, као и тачнија појединачна одређивања киселина и база.

Пошто се DAR добро мешају са водом и многим органским једињењима (алкохоли, сирћетна киселина, феноли), могућност њихове примене у аналитичкој хемији се још више проширује.

Опште особине и примена пропиленкарбоната

Пропиленкарбонат (4-метил-1,3-диоксалан-2-он; пропандиол-1,2-карбонат) је сложени циклични естар 1,2-пропиленгликола и угљене киселине (Слика 1.1).

Пропиленкарбонат је диполарни апротични растварач који поседује низ добрих особина [5, 6], као што су велика релативна пермитивност ($\epsilon_r = 64,4$ на $25\text{ }^\circ\text{C}$), велики диполни момент ($4,94\text{ D}$ на $25\text{ }^\circ\text{C}$), мала константа аутопротолизе ($\text{pK}_{\text{SH}} = 29,2$), висока тачку кључања (515 K), лако регенерисање дестилацијом под сниженим притиском [7]. Пошто је, на пример, релативна пермитивност РС већа од релативне пермитивности АН ($\epsilon_r = 36$) и ацетона ($\epsilon_r = 21$), дисоцијација електролита ће бити већа у пропиленкарбонату него у наведеним растварачима, уколико је солватација јона истог реда величине у сва три растварача [3].



Слика 1.1 Пропиленкарбонат

Пропиленкарбонат раствара многобројна органска и неорганска једињења, није токсичан и захваљујући особинама које поседује, сврстава се у групу „зелених” растварача, што проширује његову област примене – у индустрији, за растварање полиакрилонитрила, полиамида и других полимера, као екстрагента ароматичних угљоводоника [8]. РС не раствара полиакрилонитрил на собној температури, већ постаје растварач тек на повишеним температурама. Термореверзибилно гелирање концентрованих раствора полиакрилонитрила у РС је такође истражено [9]. Управо, због нетоксичности/нискотоксичности, некорозивности и биоразградивости, РС се сврстава у категорију перспективних растварача [10]. Дакле, пропиленкарбонат налази примену у многобројним органским синтезама, козметици, у процесима одвајања гасова, батеријама, у процесу екстракције метала [11]. Испитивања понашања електрода од метала у пропиленкарбонату и одређивање различитих термодинамичких величина у овом растварачу, доприносе разради нових типова хемијских извора струје [12]. У најновијој студији Рамамурија (Ramamoorthi) и сарадника, у текстилној индустрији коже, вода је замењена неводеним „зеленим” растварачима у процесу који доводи до отварања влакана на бази α -амилазе, а у циљу побољшања ефикасности процеса [13]. Активност α -амилазе у дози од 1% у одабраним неводеним растварачима, међу којима је и РС, знатно је већа него у води, што се може приписати његовој ниској диелектричној и хидрофобној природи. Поред тога, употребом пропиленкарбоната као медијума за реакције титрације, као и у смеси са другим неводеним растварачима у циљу побољшања услова титровања, проширује се област примене овог растварача у аналитици [14].

Пропиленкарбонат, са хемијско-аналитичког аспекта, веома много је проучаван од стране Баранова (Baranov) и сарадника [15]. Они су разрадили методе за потенциометријско одређивање киселина (азотне, хлороводоничне, перхлорне, адипинске, малеинске, фталне, фумарне, оксалне, ћилибарне, монокарбонских киселина $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$). Даље, наведени аутори су показали да се у овом растварачу могу титровати смеше алифатичних монокарбонских киселина, чије се pK_a вредности разликују за 2 јединице и смеше дикарбонских киселина, чије се pK_a вредности разликују за само 0,5 јединица. Као титрациона средства коришћени су бензен-метанолни раствор тетрабутиламонијум-хидроксида (ТВАН) и метанолни раствор калијум-хидроксида [15].

Баранов и сарадници су разрадили и методе потенциометријске титрације многобројних базних, органских једињења (алифатичних и ароматичних амина, диамина, хетероцикличних база, аминокиселина) [15]. У РС се могу сукцесивно титровати дво-, тро- и четворокомпонентне смеше база (ТВАН + дифенилгуанидин + *N,N*-дибутиламин + нафтиламин), чије се pK_a вредности разликују за 1,4 јединице [15].

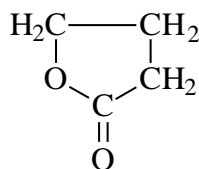
Раствор перхлорне киселине у РС није стабилан, па се зато за титрацију база користи раствор перхлорне киселине у смеси растварача, пропиленкарбонат-метанол (5:1, v/v). Експерименталне тешкоће које се доводе у везу са коришћењем перхлорне киселине као титранта у неводеној средини, услед промене њене концентрације са временом, могу се избећи кулометријским генерисањем водоникових јона [16].

Хер (L'Her) и Копез (Copez) су дали интересантну студију о карактеристикама пропиленкарбоната, као и о кондуктометријском одређивању константи дисоцијације киселина (K_a), помоћу водоничне електроде у овом растварачу [17]. Изутсу (Izutsu) и Колтоф су одредили константе дисоцијације неколико слабих киселина (сирћетне, бензоеве, салицилне, пикринске, дихлорпикринске, 2,5-дихлорбензенсулфонске и метансулфонске киселине) у РС применом кондуктометријске и спектрофотометријске методе [18]. Изутсу и сарадници су потенциометријски одредили константе дисоцијације неких протонисаних амина у РС, применом стаклене електроде (претходно калибрисане у пикратном пуферу) [19]. Недветска (Nedvetskaya) је испитала ацидо-базна својства индикатора (метил-оранжа, метил-црвеног, бромфенол-плавог, бромтимол-плавог и тимол-плавог) у РС [20]. Са циљем примене наведених индикатора у РС, она је одредила њихове константе дисоцијације спектрофотометријском и потенциометријском методом, као и интервал прелаза боје индикатора. Чени (Chaney) и сарадници су указали на могућност примене смеше РС и хлороформа као растварача при титрацијама где се као титрационо средство користи бром [21].

Такође, РС се може применити и за титрацију соли које се слабо растварају у другим неводеним растварачима, као што су, на пример, натријум-карбонат, натријум-салицилат [22].

Опште особине и примена γ -бутиролактона

γ -Бутиролактон (тетрахидро-2-фуранон) је по хемијској структури циклични естар, γ -лактон (Слика 1.2):



Слика 1.2 γ -Бутиролактон

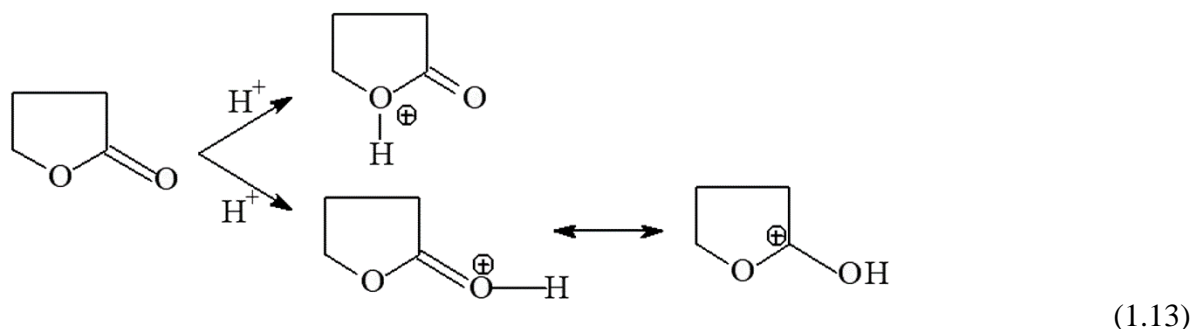
γ -Бутиролактон спада у групу DAR, чија вредност релативне пермитивности износи чак $\epsilon_r = 39$, диполни момент 3,97 D на 25 °C, док је вредност вискозности веома ниска и износи 1,751, има малу константу аутопротолизе ($pK_{SH} = 30$) и високу тачку кључања (477,15 K) [23].

Поред тога што добро раствара низ органских и неорганских једињења, γ -бутиролактон добро раствара и полимере – полиакрилонитрил, полистирен, полиамид

[8, 24], користи се као интермедијер у индустријској производњи пиролидона, неких хербицида и фармацеутских производа, али и као интермедијер у синтеза DL-метионина, пиперидина, фенилбутерне и тиобутерне киселине [25, 26]. Као „подразумевани” растварач, GBL се налази у средствима за уклањање боја и лакова [27], а најчешће се примењује као секундарни електролит за литијумове батерије где је његова улога веома детаљно разматрана: у широком температурном опсегу лако раствара већину литијумових соли, укључујући и високо термички стабилне Li-соли [28].

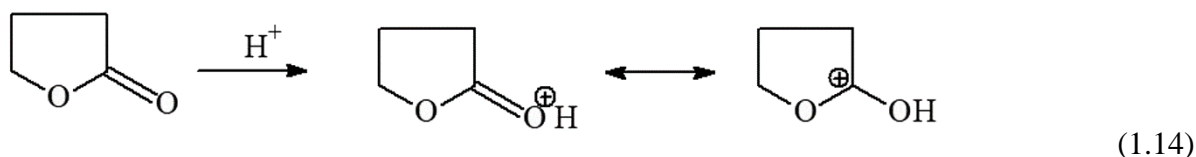
У аналитичкој хемији GBL се користи као екстракционо средство. Бастић и сарадници су извели екстракцију фенола и *p*-алкилфенола са GBL и даље их одређивали методом потенциометријске титрације [29]. Котез (Coetzee) и сарадници су потенциометријском методом окарактерисали GBL коришћењем ISE [30]. Потенциометријски сензори за јоне водоника, сребра и бакра дају Нернстовски одговор у широком опсегу концентрација у растворима различитог пуферског капацитета у GBL. Овај растварач има различите намене у хемији и представља веома обећавајући, али недовољно истражени неводени растварач [30]. Одређене су константе дисоцијације неких киселина и протонваних база у GBL и добијене pK_a вредности су упоређене са вредностима добијеним у РС [23]. Резултати добијени применом иридијум-оксид рН сензора у растварачима GBL и РС су упоређени са вредностима добијеним са стакленом електродом и транзистором са ефектом поља осетљивим на јоне (ISFET) који контролише електричну проводљивост преко електричног поља [31].

Ако се претпостави да се код γ -бутиролактона протонују оба кисеоникова атома, процес се може приказати на следећи начин:

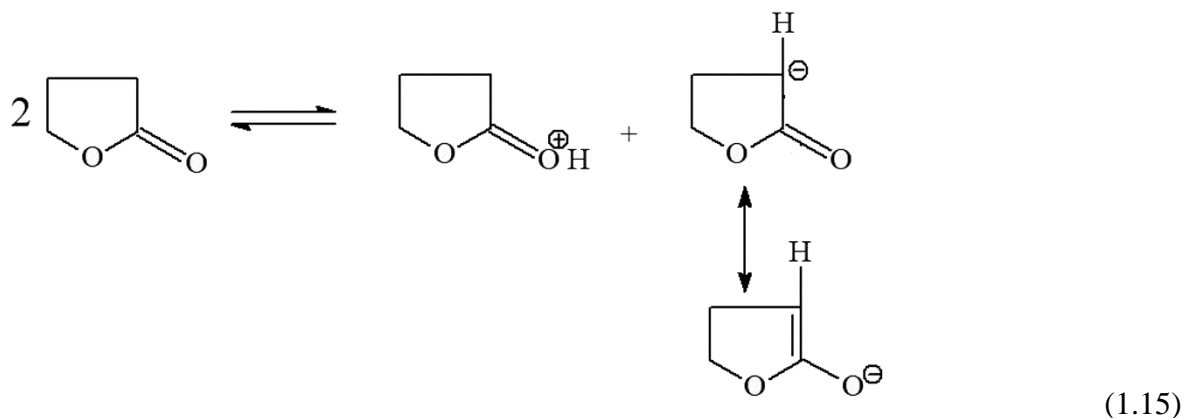


При киселој протолизи естара, ацикличним аналозима лактона, процес протолизе зависи од структуре алкил-естарске групе. Када је ова група терцијарна, протонује се „естарски” кисеоник, а када је примарна или секундарна протонује се карбонилни кисеоник.

GBL се протонује на карбонилном кисеонику, за разлику од β -пропиолактона код којег су оба кисеоникова атома подједнако подложна протоновању:



На основу наведених разматрања аутопротолиза GBL се може приказати на следећи начин:



Опште особине и примена ацетонитрила

Ацетонитрил (метил-цијанид), CH_3CN , по хемијској структури спада у групу органских цијанида. Значајне физичке константе ацетонитрила су велика релативна пермитивност ($\epsilon_r = 35,9$ на 25°C), велики диполни момент ($3,92\text{ D}$ на 25°C), мала константа аутопротолизе ($\text{p}K_{\text{SH}} = 33,3$) и висока тачка кључања (355 K) [7]. Ацетонитрил се добро раствара у води и лако меша са растварачима различите поларности, као што су алкохоли, етри, ацетон, хлороформ, угљен-тетрахлорид, али се не меша са многобројним засићеним угљоводоницима [3].

Од свих неводених растварача, нитрили су најчешће коришћени као медијуми у истраживањима, а од нитрила, ацетонитрил је најдетаљније испитан и има најширу примену [32]. Велика диелектрична константа и диполни моменат чине AN одличним растварачем неорганских и органских једињења, који раствара чак и полимере [33]. Међусобна усклађеност наведених карактеристика, омогућава вишеструку примену ацетонитрила у хемијској и фармацеутској индустрији [34, 35], органској и неорганској синтези, као и у електрохемији [36]. Додатно, ацетонитрил може имати и двојну улогу – као растварач и као реактант у раствору, што је детаљно разматрано у раду [37]. У новије време, у аналитичкој хемији се AN све чешће примењује у електрохемијским уређајима, као што су суперкондензатори [38] и соларне ћелије осетљиве на боје [39].

Са аспекта употребе растварача за неводене титрације, највећи допринос су дали Барбоса (Barbosa) и сарадници, примењујући потенциометријску методу у AN за проучавање ацидо-базних равнотежа анксиолитика бензодиазепина [6], база [40] и лекова који блокирају β -адренергичке рецепторе [41] у фармацеутским формулацијама. Даље, Барбоса и сарадници су одређивали вредности константе дисоцијације низа пептида у смеси растварача вода-ацетонитрил, према критеријуму одобреном од IUPAC [42], константе дисоцијације ацидо-базних индикатора, њихове интервале прелаза боја и оптималне концентрације потребне за титрацију у AN, заједно са утицајем јонске силе раствора на њихова својства, уз титрацију различитих база и њихових смеша како би се тестирали практична употреба индикатора [43]. Иако је ацетонитрил растварач изузетно погодан за титровање киселина, ретко се употребљава за сукцесивно титровање киселина, услед хомокоњугације већине киселина са сопственим анјонима и хетерокоњугације са другим анјонима. Само у врло разблаженим растворима, ефекат

хомокоњугације постаје занемарљив и добијају се титрационе криве сличне кривама добијеним у води као растварачу [44]. Протон донор-акцептор интеракције између AN и растворених киселина одвијају се врло споро, због слабе поларности метил групе, за разлику од PN, где се због π -електрона овај процес знатно брже одвија. Смеша растварача вода-ацетонитрил је такође коришћена и за проучавање ацидо-базних карактеристика антибиотика флуорохинолина, јер њихова антибактеријска активност зависи од рН вредности средине [45]. Спектрофотометријском титрацијом на различитим таласним дужинама је одређена киселинска константа дисоцијације анестетичког лека пропофола, у смеси растварача ацетонитрил-вода [46]. α -Аминокиселине титрироване су потенциометријски са стандардним раствором ТВАН у два система растварача, пиридин-вода и ацетонитрил-вода [47]. Израчунат је потенцијал полунутрализације и одговарајуће вредности киселинских константи дисоцијације аминокиселина у овим системима растварача [47]. Утврђено је да су завршне тачке титрације (ZTT) у смеси растварача ацетонитрил-вода много оштрије од ZTT добијених у систему растварача пиридин-вода и сва одређивања α -аминокиселина су изведена са грешком мањом од $\pm 2\%$ [47]. Поред примене за ацидо-базне потенциометријске титрације разнородних једињења, AN је употребљен и за одређивања супстанци применом таложних, комплексометријских и оксидо-редукционих потенциометријских метода, што је детаљно описано у поглављу Наши резултати и дискусија: „Од сулфидних минерала до сензорских материјала” [48].

1.2 Хемијски сензори

Сензори имају значајну улогу у контроли квалитета различитих процеса/био-процеса, мониторингу параметара значајних за животну средину, прехранбеној и фармацеутској индустрији, медицини. И поред наведене употребе хемијских сензора и даље постоји простор за проширење/побољшање њихове примене у свим наведеним областима, укључујући и област токсикологије, што подразумева обезбеђивање задовољавајуће осетљивости, тачности, селективности, робусности примењене аналитичке методе. Технолошки напредак првенствено подразумева оптимизацију перформанси сензора током времена (дугорочна стабилност), комбиновање техника, пројектовање модуларних и вишедимензионалних сензорских система, чиме се и олакшава њихова одговарајућа примена.

Хемијски сензор је уређај који трансформише одређене хемијске информације испитиваног система у аналитички користан сигнал, тако да се могу користити и за квантитативно одређивање аналита [49]. Хемијске информације могу потицати од хемијске реакције аналита или од физичких својстава испитиваног система. Сваки хемијски сензор се састоји две основне функционалне јединице: рецептора и трансдуктора (претварача). Хемијска реакција која се одвија у систему производи сигнал који даље региструје рецептор и шаље трансдуктору енергију која носи хемијске информације о аналиту. Претварач је део сензора способан да трансформише добијену енергију у погодан аналитички сигнал. Реагујући на улазни сигнал (стимуланс), трансдуктор преводи долазну величину сигнала у мерљиву величину, значајну за дато мерење [49]. Дакле, излазни сигнал је пропорционалан улазној променљивој која се мери.

Функционисање рецептора се заснива на различитим, доле наведеним, принципима [50].

– Физички принципи: добијају се информације о физичким својствима испитиваних система, без одвијања хемијске реакције и заснивају се на мерењу апсорбације, индекса преламања, проводљивости, промене температуре или масе.

– Хемијски принципи: извор аналитичког сигнала су хемијске реакције које се одвијају уз учешће анализата.

– Биохемијски принципи: извор аналитичког сигнала је биохемијски процес. Хемијски сензори базирани на овим принципима се могу посматрати као њихова подгрупа, дефинисана као биосензори [50].

У зависности од типа/принципа рада претварача, хемијски сензори се могу класификовати у неколико група: оптички, пиезоелектрични, термометријски, електрични, магнетни и електрохемијски сензори.

Оптички сензори су класа хемијских сензора који користе различите облике интеракција светлости (фотон-атом) за откривање, испитивање и квантификавање испитиваних молекула. Оптички сензори се састоје од извора светлости који генерише електромагнетне таласе, сензорске платформе у којој се јављају интеракције светлости и детектора који идентификује и квантификује спектрална померања електромагнетних таласа након интеракције са циљаним анализатама дајући квалитативне и/или квантитативне информације [51]. Напредак у нанотехнологији омогућава развој оптичких сензорских платформи са изванредним оптичким својствима [51].

Пиезоелектрични сензори су уређаји који користе пиезоелектрични ефекат како би неке мерљиве модификације (у облику температуре, притиска, силе, убрзања или напрезања) претворили у електрично наелектрисање које је директно пропорционално примењеном притиску. Наведени пиезоелектрични ефекат представља способност пиезоелектричног материјала (монокристални кварц, кост) да трансформише примењени механички притисак у електричну промену [49].

Термометријски сензори, сензори осетљиви на топлоту, познати су и као калориметријски сензори и њихов принцип рада се заснива на мерењу топлотних ефеката одређене хемијске реакције у коју је укључен анализат који апсорбује или ослобађа топлоту [50].

Електрични сензори су уређаји у којима сигнал настаје променом електричних својстава изазваних интеракцијом са анализатом, а не одвијањем електрохемијских процеса. Ту спадају полупроводни сензори оксида метала, органски полупроводни сензори, сензори електролитичке проводљивости и сензори електричне пропустљивости [50].

Магнетни сензори су уређаји у којима се мерења заснивају на промени парамагнетних особина гаса који се анализира [50].

Електрохемијски сензори су уређаји који трансформишу резултат електрохемијске интеракције анализат – електрода у користан сигнал и обухватају волтаметријске, амперометријске, потенциометријске и електрохемијске сензоре са чврстим електролитом за анализу гасова. У групу потенциометријских сензора се убрајају јон-селективне електроде (ISE). Електрохемијска реакција се одвија на мембрани у чврстој, течној или гасовитој фази. Добијени сигнал је електромоторна сила која зависи од концентрације посматраног анализата и дефинише се преко Нернстове једначине. Постоји више начина класификације ISE, а један од њих је на основу физичко-хемијског састава мембране која улази у састав електроде, кристалне и некристалне. У јон-селективне електроде са чврстом мембраном спадају и електроде са сензорима на бази природних сулфидних/оксидних минерала пирита, халкопирита, галенита, арсенопирита и магнетита. Ове електроде су нашле вишеструку примену у потенциометријским ацидо-базним, таложним, комплексометријским и редокс одређивањима различитих једињења, у води и неводеним растварачима [16, 52-56].

1.3 Структура неких природних сулфидних и оксидних минерала и реактивност њихове површине

Сулфидни/оксидни природни минерали, под утицајем спољашњих фактора или у току технолошких процеса, могу значајно да измене особине и понашање површинског слоја. У највећој мери долази до промена у погледу електричне проводљивости, каталитичких својстава, хемијске реактивности и стабилности минерала. Спонтана оксидација на самој површини минерала се одвија под дејством природних оксиданаса – кисеоника из ваздуха или воде, Fe^{3+} јона, бактерија, као и променом рН вредности и температуре средине. Поред спонтане, дешава се и оксидација у готово свим фазама припреме и обраде минералних сировина, коришћених у различитим гранама металургије, у геохемији, контроли загађења, позната као „изазвана” оксидација [57]. Међутим, посматрано са аспекта заштите животне средине, оксидација може бити неконтролисана и веома непожељна [57]. Сâм процес оксидације минерала је од пресудне важности у свим етапама сâмог технолошког процеса (млевење, флотација и лужење).

На тему оксидације природних минерала, многобројне студије имају значајно место у литератури [58-62]. Електрохемијска испитивања минерала су допринела бољем разумевању процеса који се јављају на површини минерала. Уз савремене методе као што су скенирајућа електронска микроскопија (SEM), рендгенска фотоелектронска спектроскопија (XPS) и инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR), техника која се најчешће примењује за карактеризацију површине минерала, као и једињења која настају на површини минерала јесте циклична волтаметрија (CV).

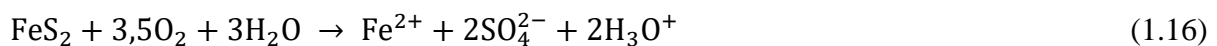
1.3.1 Пирит

Сулфидни минерал пирит (FeS_2), један од најзаступљенијих сулфидних минерала на земљи, састоји се од катјона Fe^{2+} и дианјона S_2^{2-} који су у идеалном односу, 1:2. Одступања од наведеног стехиометријског односа се често јављају због супституције Fe^{2+} и S^- јона са атомима сличног полупречника, наелектрисања или поларитета, у кристалној решетки минерала и износе мање од 1%. Присуство ових елемената, чак и у траговима, директно утиче на електричне особине и реактивност површине минерала пирита [63]. Овај минерал има површински центрирану, кубичну кристалну решетку, сличну кристалној решетки камене соли (NaCl) са Na^+ јонима замењеним са Fe^{2+} јонима, где је додатно центар сваке S-S везе у дисулфидној групи (S_2^{2-}) на положају Cl^- јона. Сваки катјон Fe^{2+} је координован са шест атома сумпора, стварајући деформисани октаедар, а сваки атом сумпор је координован са једним атомом сумпор и три катјона Fe^{2+} , стварајући деформисани тетраедар [64]. Елементарна ћелија пирита садржи четири FeS_2 јединице, са константом решетке од 0,5416 nm [65]. Електронска структура указује да је минерал пирит у ниско-спинском стању, са конфигурацијом $(t_{2g})^6 (e_g)^0$. Све хибридне орбитале су попуњене и он се понаша као дијамагнетик, без магнетног момента. [66]. У зависности од геолошких услова, природни пирит спада у полупроводнике n- или p-типа, а његов енергетски процеп је око 0,9 eV [67]. Пирит, формиран на релативно високим температурама, показује карактер полупроводника n-типа, док је пирит формиран на релативно ниским температурама, полупроводник

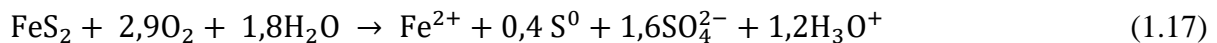
p-типа [67]. Пирит n-типа има већу проводљивост, око $56,8 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, док пирит p-типа има нижу проводљивост која износи око $0,53 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [67]. Варијације у особинама полупроводника настају услед одступања у стехиометрији, као и због присуства елемената у траговима [68]. Елементи у траговима могу имати електрон-донорске особине (n-тип) или електрон-акцепторске особине (p-тип). На пример, пирит са високим садржајем арсена спада у полупроводнике p-типа, док пирит са високим садржајем кобалта спада у полупроводнике n-типа [63]. Слично, пирит са стехиометријским односом атома сумпора према атому гвожђа мањим од 2, обично је полупроводник n-типа, а са односом који је већи од 2 јесте полупроводник p-типа [69].

Процеси испитивања кинетике и механизма оксидације употребљених минерала, могу се детаљно објаснити на примеру минерала пирита. У воденим растворима, пирит се оксидује електрохемијским механизмом. На брзину оксидације површинског слоја минерала, утичу различити фактори, као што су електрохемијски потенцијал и рН вредност раствора, врста и концентрација оксиданса, величина честица, температура и брзина агитације [69]. Различити узорци пирита показују различиту електрохемијску реактивност [67] из различитих разлога, попут разлика у односу гвожђе-сумпор, кристалној структури и морфологији површине [70-72].

Ако је пирит у потпуности оксидован, настају Fe^{2+} јони и сулфатни јони [73, 74]. Потпуна оксидација пирита приказана је једначином 1.16:



Међутим, експериментална истраживања указују да се оксидација пирита не изводи у потпуности, већ поред Fe^{2+} јона и сулфатних јона настаје и елементарни сумпор, као резултат непотпуне оксидације пирита (једначина 1.17) [75, 76].



Јони гвожђа, настали као продукти приказани у једначинама 1.16 и 1.17, оксидују се до Fe^{3+} јона који даље, у слабо киселим и неутралним растворима, подлежу хидролизи формирајући гвожђе(III)-хидроксид [77]:



Настали гвожђе(III)-хидроксид се може таложити у виду танког слоја на површини минерала пирита и инхибирати његову даљу оксидацију, што се чешће одвија у алкалним растворима [58]. При нормалним условима притиска и температуре, гвожђе(III)-хидроксид, настао једначином 1.20, споро се разлаже до термодинамички стабилнијих форми, као што су гетит ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$), магнетит (Fe_3O_4) и хематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

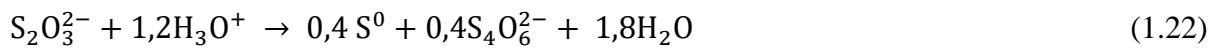


Електрохемијска оксидација пирита доводи до губитка седам електрона из сваког атома сумпора при чијој оксидацији се граде сулфатни јони. Пошто се један или највише два електрона могу преносити унутар сваке реакције, процес оксидације је изузетно комплексан и укључује неколико интермедијарних електрохемијских реакција, при којима настају различите јонске врсте сумпора [68]. Присуство и одсуство ових облика сумпора на површини минерала највише зависи од електрохемијских услова [69].

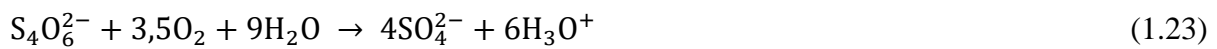
Најважнији корак у процесу оксидације пирита је прекид јаке везе између атома сумпора и атома гвожђа и стварање тиосулфатног јона као међупродукта (једначина 1.21) [78].



Настали тиосулфатни јон је нестабилан, посебно у киселим условима [78] и разлаже се на елементарни сумпор и тетратионатни јон, по једначини 1.22 [76].



Формирани тетратионатни јон, који је такође нестабилан интермедијарни продукт [78], даље се оксидује дајући сулфатни јон као крајњи производ, према једначини 1.23 [76].

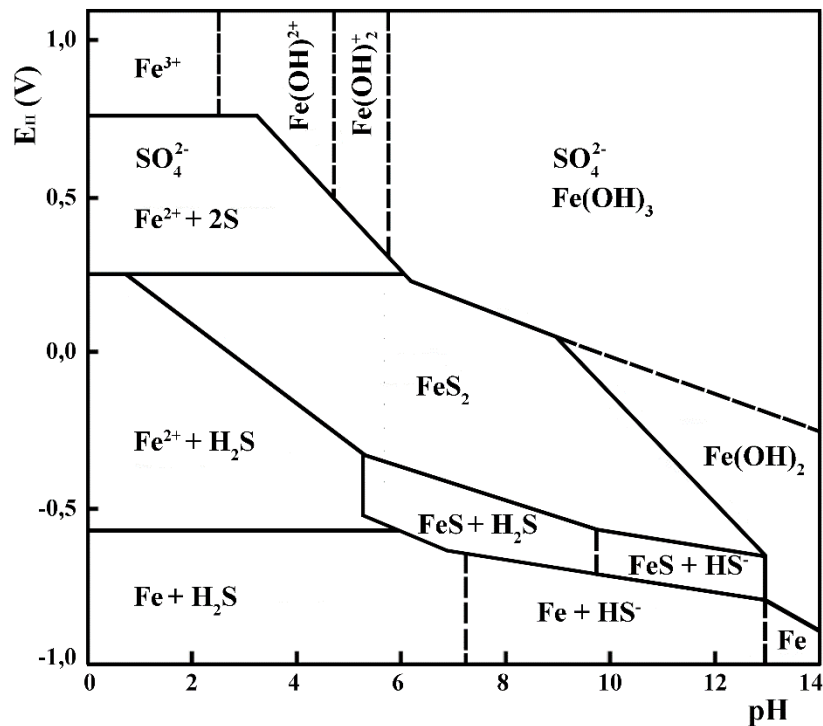


Присуство елементарног сумпора, полисулфида, сулфатних јона и гвожђе(III)-хидроксида је потврђено Рамановом спектроскопијом.

Упркос темељно спроведеним студијама о електрохемијској оксидацији минерала пирита, као и осталих пратећих сулфида, слагања у детаљима везаним за саме оксидационе процесе који се одвијају на електродама, а нарочито око састава површинског слоја оксидованог облика пирита су малобројна [71]. Користећи спектроскопске и електрохемијске методе анализе, откривено је да блага оксидација доводи до формирања површинског слоја на пириту, уз недостатак гвожђа [72, 79, 80]. Међутим, постоји и истраживање које указује да је производ оксидације управо полисулфид гвожђа [81]. Применом волтаметрије са линеарном променом потенцијала (LSV), примећено је да се на површини оксидованог пирита формира један или више слојева сумпора, у зависности од рН вредности раствора. [73]. Такође је утврђено да се различити облици сумпора налазе на спољашњој и унутрашњој страни површинског слоја – дисулфидни јони на унутрашњој, а елементарни сумпор (који је погодан за електрохемијске реакције) на спољашњој страни минерала пирита [82].

Генерално, већина ових студија је показала да се концентрација сумпора у оксидованом слоју пирита повећава од унутрашње према спољашњој страни површинског слоја, док концентрација гвожђа опада у том смеру [82]. Међутим, под строго дефинисаним условима оксидације у којима је сулфатни јон главни производ оксидације, примећено је да је концентрација сумпора на површини минерала смањена у односу на гвожђе [70].

Слика 1.3 приказује график зависности електрохемијског потенцијала (E_H) од рН вредности за систем $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}$, на $25\text{ }^\circ\text{C}$ (концентрација свих јонских, односно молекулских облика Fe и S је 10^{-5} mol/L) [83]. Области термодинамичке стабилности различитих облика гвожђа и сумпора, при различитим вредностима рН и електрохемијског потенцијала, представљене су на овом дијаграму.



Слика 1.3 $E_h - pH$ дијаграм за систем FeS_2-H_2O на $25\text{ }^\circ C$ [83].

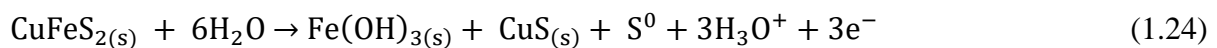
1.3.2 Халкопирит

Сулфидни минерал халкопирит ($CuFeS_2$) један је од најчешће експлоатисаних минерала бабра у природи. Структура халкопирита је прва утврђена кристална структура неког сложеног сулфидног минерала [84]. Састоји се од тетрагонале кристалне решетке, сличне кристалној решетки сфалерита (ZnS), у којој су два атома цинка замењена бакром и гвожђем. Сваки јон метала је окружен са четири јона сумпора, а сваки јон сумпора је окружен са два јона бабра и два јона гвожђа у тетраедарском распореду [85]. Многобројна испитивања, која укључују XPS и Мосбауерову (Mossbauer) спектроскопију, указују да су атоми гвожђа присутни у тровалентном, а бабра у једновалентном стању, из чега се закључује да халкопирит има формална оксидациона стања $Cu^+Fe^{3+}S_2^{2-}$ [86]. При нормалним атмосферским условима, минерал халкопирит показује антиферомагнетна својстава [87]. Електричне особине минерала халкопирита указују да је он полупроводник, а његов енергетски процеп је око $0,6\text{ eV}$ [88]. Као и код других минерала, присуство нечистоћа у кристалној структури дефинише врсту полупроводника, *n*- или *p*-типа. Недостатак сумпора у халкопириту је његов најчешћи дефект, тако да су готово сви природни узорци халкопирита *n*-типа. За разлику од узорака *n*-типа, природни узорци *p*-типа су веома ретки [89]. Однос гвожђа и бабра у халкопириту такође може одступати од стехиометријског, тако да узорци минерала богатији бакром имају већу електричну отпорност [89].

Сложени процес атмосферске и електрохемијске оксидације и редукције површинског слоја минерала халкопирита је предмет многобројних студија од значаја у геохемији животне средине, процесу флотације и хидрометалуршкој преради руда [90-92]. Међутим, због различитих, а истовремено и сложених утицаја спољашњих фактора, различити аспекти његове оксидације још увек нису потпуно објашњени.

Оксидација халкопирита при атмосферским условима, али и при ниским температурама, изузетно је спора јер халкопирит спада у најтеже растворне минерале бабра. Зато се досадашња електрохемијска истраживања и базирају на проналажењу најоптималнијих експерименталних услова при којима је могуће извести процесе растварања минерала халкопирита у индустрији. Степен растварања халкопирита се обично повећава са повећањем концентрације оксиданса [93] и/или температуре [94, 95]. Сокић и аутори су потврдили да температура игра важну улогу у одређивању кинетике растварања халкопирита [95]. Тип и брзина мешања, величина честица, врста и концентрација киселине (H₂SO₄, HCl), врста и концентрација оксиданаса (O₃, H₂O₂, Fe³⁺, Cu²⁺, Cr₂O₇²⁻, ClO₃⁻, NO₃⁻ јони), као и густина пулпе, изузетно су важни за разматрање ових процеса.

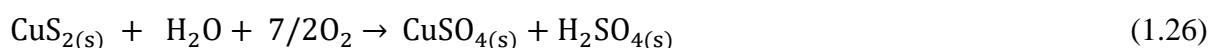
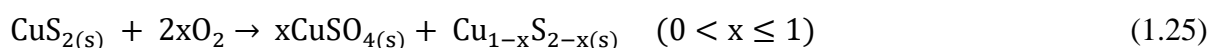
У складу са свим досадашњим истраживањима, предложено је неколико могућих путева атмосферске оксидације површинског слоја минерала халкопирита. Гарднер (Gardner) и Вудс (Woods) су користећи LSV технику описали анодну реакцију између халкопирита и воде, при којој као продукти на површини минерала халкопирита (једначина 1.24) настају гвожђе(III)-хидроксид, ковелит и елементарни сумпор [90].



Међутим, утврђено је да је концентрација CuS увек већа од концентрације елементарног сумпора иако су, према једначини 1.24, количине оба настала производа једнаке. То је касније објашњено преко сублимације елементарног сумпора у току XPS анализе, ако се не примењује хлађење [96].

Савремена XPS метода анализе површине метала је најчешће коришћена за одређивање оксидационог стања елемената у површинском слоју минерала [86, 94, 97]. Конкретно, од примарног значаја за халкопирит је елемент сумпор који у XPS спектру даје пикове који потичу од сумпора са оксидационим стањем -2 у сулфиду и сумпора са оксидационим стањем +6 у сулфатном јону. Између њих се јављају и пикови који одговарају другим облицима сумпора: елементарном сумпору, дисулфиду и полисулфиду који се често уочавају деконволуцијом пика који се односи на сумпор.

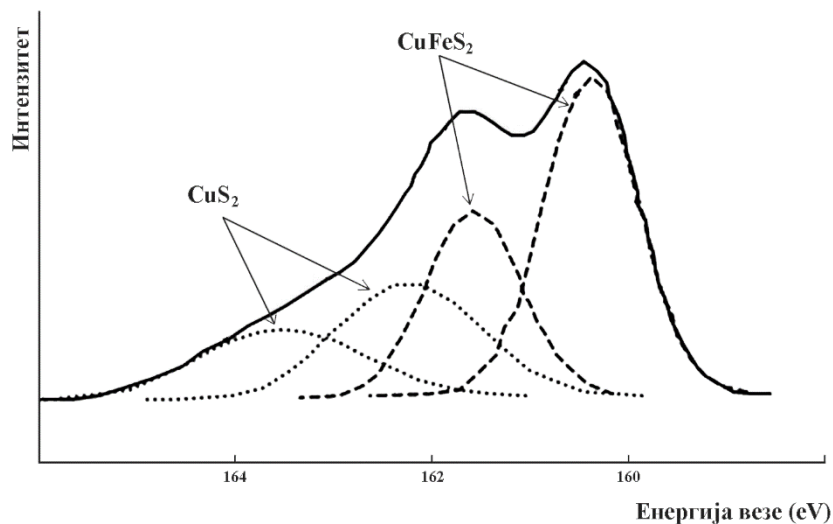
Букли (Buckley) и Вудс су такође у току испитивања користили XPS технику и закључили да се оксидацијом халкопирита изложеног кисеонику из ваздуха (у трајању од три дана) на самој додирној површини ваздух/минерал ствара слој гвожђе(III)-оксид-хидроксида (FeOOH) [97]. Испод њега, услед миграције јона гвожђа према површини минерала, настаје сулфидни слој који је осиромашен металом а обогаћен сумпором, односно, ствара се сумпором богат бакар-сулфид, за који су претпоставили да је CuS₂. На XPS спектру (Слика 1.4) уочавају се два дублета, на одговарајућој енергији везе, један за моносулфид који одговара непромењеном CuFeS₂ и други за дисулфид који одговара CuS₂ [97]. Такође, потврђено је и присуство бакар(II)-сулфата, након што је површина минерала дуже изложена ваздуху [97].



У овој студији је први пут саопштено да се метал-дефицитан сулфидни слој може називати још и полисулфидом, иако није дат детаљан приказ валентног стања сумпора, услед отпуштања гвожђа из кристалне решетке током анодног растварања минерала. Други аутори су потврдили да су метал-дефицитан сулфид и полисулфид исти облици сумпора [96].

Даље, производи оксидације халкопирита, у ваздухом засићеном раствору амонијака, били су исти као и они који су примећени током излагања минерала само спољашњим утицајима ваздуха [97].

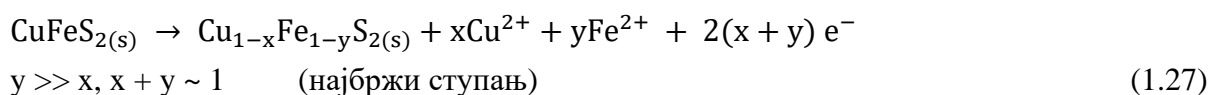
Многобројни аутори су, користећи разне електрохемијске технике, дошли до истог закључка да је пасивизирајући слој на површини минерала, слој метал-дефицираног сулфида, настао нестехиометријским растварањем гвожђа и бакра из CuFeS_2 [59, 98].

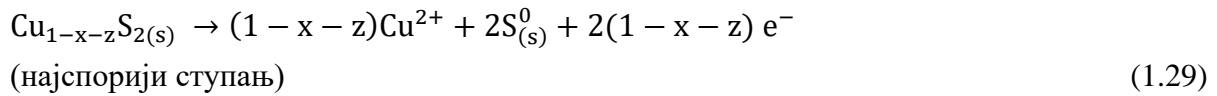
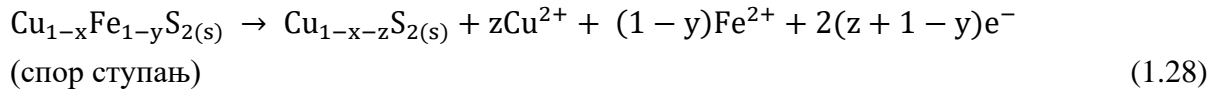


Слика 1.4 XPS спектар узорка халкопитита (на собној температури) [97].

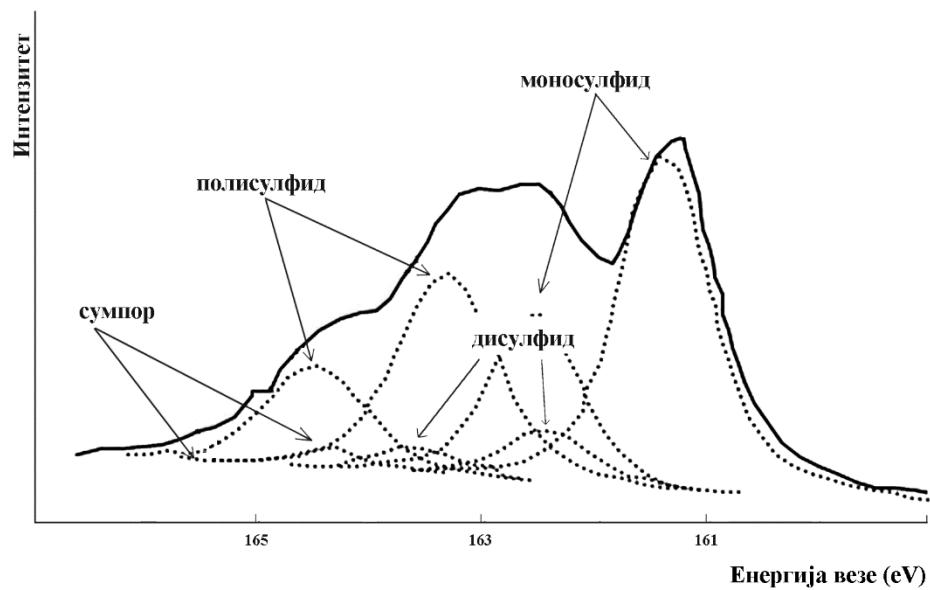
Анализа површине минерала халкопирита, применом метода XPS и Аугерове електронске спектроскопије (AES), дата је у студији Хакла (Hакл) и сарадника [94]. Ово истраживање је усмерено према проучавању понашања халкопирита у процесу лужења у присуству кисеоника, на температури (110 – 220) °С, у циљу идентификовања евентуално формираних пасивизирајућих слојева. Резултати указују да је халкопирит пасивизиран танким (< 1µm), багром богатим, површинским слојем, који настаје као резултат промена у чврстом стању које се јављају у минералу у току процеса лужења. Закључено је да овај слој представља полисулфид бакра. Хакл и сарадници су сматрали, супротно Буклију и Вудсу, да су полисулфид бакра, CuS_n и метал-дефициран сулфид два изразито различита облика сумпора који се добијају при температури од 110 °С и притиску од 1,38 МПа [94]. У добијеном XPS спектру (Слика 1.5) могу се уочити четири дублета на очекиваним енергијама везе за очекиване облике сумпора, моносулфид (S^{2-}), дисулфид (S_2^{2-}), полисулфид (S_n^{2-}) и елементарни сумпор (S^0). Аутори сматрају да моносулфид одговара непромењеном CuFeS_2 , дисулфид гвожђе-дефицираном сулфиду, а полисулфид одговара CuS_n , где је $n > 2$ (тачна вредност за n није позната) [94].

Хакл и сарадници су предложили механизам оксидације, лужења и пасивизације халкопирита у сулфатној средини, на 110 °С, методом мешане дифузионе и хемијске контроле [94]:





Елементарни сумпор је још један од могућих узрочника пасивизације халкопирита који делује као препрека дифузији оксиданаса до површине халкопирита при лужењу у сулфатној средини, на 95 °C [99].



Слика 1.5 XPS спектар узорка халкопитита (на температури од 110 °C) [94].

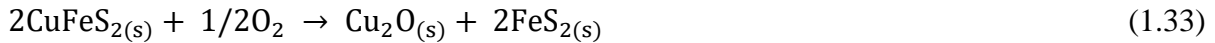
Клаубер (Klauber) је у свом раду предложио модел реконструкције свеже преломљене површине халкопирита на основу XPS резултата [100]. Постоје докази који указују да свеже преломљена површина минерала халкопирита поприма површинску структуру минерала пирита са 50% садржаја пирита. То значи да се у овом процесу реконструкције тровалентно гвожђе редуковало у двовалентни облик, а из оксидованог сумпора се ослободио један електрон [100]:



Даљи, највероватнији пут овог ослобођеног електрона је редукција заосталог кисеоника и формирање Cu(I)-оксида (куприта) или Cu(II)-оксида (тенорита) на површини минерала халкопирита (једначине 1.31 и 1.32):



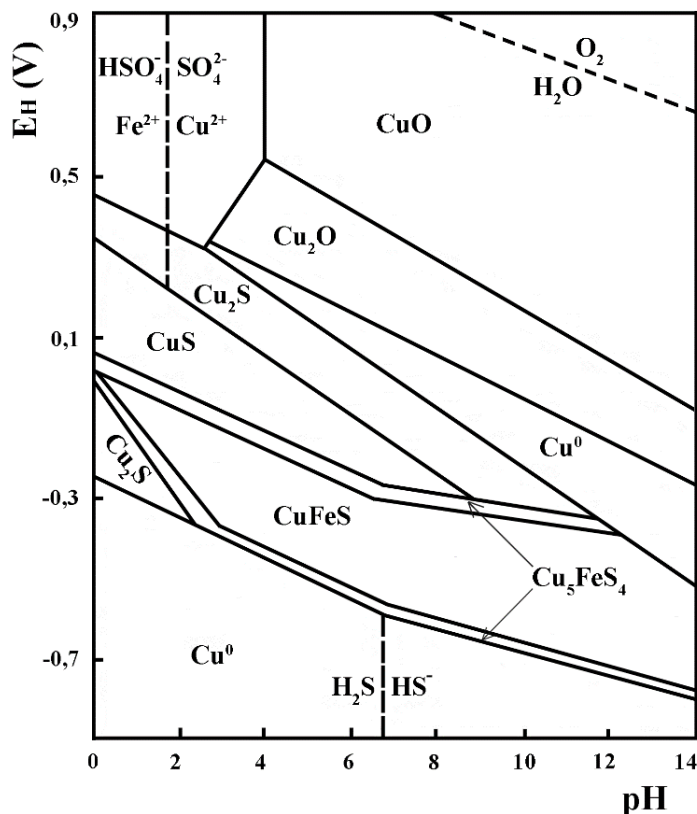
Укратко, укупан редокс процес оксидације минерала халкопирита на ваздуху, могао би бити представљен на следећи начин (једначине 1.33 и 1.34) [100]:



Међутим, мало је вероватно да ће пирит настати као продукт оксидације халкопирита, као што је приказано у једначинама 1.33 и 1.34. Ипак, оксидација халкопирита у ваздуху, која укључује редукцију само O_2 или редукцију O_2 у присуству воде, довела би до нето позитивног стандардног потенцијала за реконструкцију халкопирита и производњу пирита [100].

Током последњих деценија су спроведена опсежна истраживања на пољу кинетике и механизма оксидације, као и на проучавању насталих продуката на површини минерала, при атмосферској и електрохемијској оксидацији халкопирита. Међутим, многобројни аспекти насталог оксидационог слоја/слојева још увек нису у потпуности разјашњени због сложености и променљивости интеракција између халкопирита и атмосфере/оксиданаса. Будућа истраживања могу довести до бољег разумевања основног механизма растварања халкопирита, коришћењем синтетичког халкопирита који је допиран различитим нечистоћама [101].

Слика 1.6 приказује график зависности електрохемијског потенцијала од рН вредности за систем $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$, на $25\text{ }^\circ\text{C}$. Области термодинамичке стабилности различитих облика гвожђа, бакра и сумпора, при различитим вредностима рН и електрохемијског потенцијала, представљене су на овом дијаграму [102].



Слика 1.6 E_h – рН дијаграм за систем $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ на $25\text{ }^\circ\text{C}$ [102].

1.3.3 Галенит

Сулфидни минерал галенит (PbS), главни индустријски извор олова, обично се појављује у природним лежиштима заједно са другим сулфидним минералима, халкопиритом и пиритом. Састоји се од катјона Pb^{2+} и ањона S^{-} . Има кубну кристалну решетку, сличну кристалној решетки халогенида, а Pb^{2+} и S^{-} јони су смештени у октаедарском положају. Константа елементарне ћелије кристалне решетке галенита је 0,5936 nm [103]. Галенит је дијамагнетик и спада у полупроводнике n- или p-типа, са уским енергетским процепом од 0,41 eV [89]. Присуство разних нечистоћа (најчешће цинка и мангана) у решетки минерала може да узрокује повећање енергетског процепа и смањење електричне проводљивости галенита, што даље проузрокује промену у типу полупроводника, али и неповољно утиче на ток електрохемијских реакција на површини минерала. Адсорбовани кисеоник на површини минерала галенита који садржи нечистоће, такође може променити тип полупроводника. Ова адсорпција је повезана са врстом нечистоћа – бакар и сребро појачавају, док манган слаби адсорпцију кисеоника, што у великој мери утиче на процес како природне, тако и електрохемијске флотабилности минерала [104]. Најважнији дефекти донора у галениту (узорци n-типа) су нечистоће антимона, бизмута и слободна места сумпора, док акцепторски дефекти (узорци p-типа) укључују нечистоће сребра и слободна места олова [89].

Галенит је један од најчешћих сулфидних минерала концентрованих флотацијском методом [60]. Током низа година, многобројне електрохемијске и спектроскопске методе су употребљене за проучавање процеса оксидације галенита, под различитим експерименталним условима [60, 105]. Реакције које се одвијају на површини минерала имају јако важну улогу у еколошким и геохемијским процесима, као што је ослобађање олова и других токсичних јона тешких метала (цинка и кадмијума) у животну средину, што знатно утиче на целокупан екосистем [105]. Поред еколошких и економских предности од проучавања оксидативног процеса, разумевање оксидације овог природног полупроводника појашњава улогу коју галенит има као електрични конектор између редокс парова, као извор електрона, али и објашњава утицај његове електронске структуре на фотохемијске процесе. Главни секундарни минерали настали оксидацијом галенита су англезит (PbSO_4) и церузит (PbCO_3) [106]. За разлику од галенита, ови минерали имају већу растворљивост и биодоступност, што поспешује миграцију олова и повећава његову токсичност [106]. Зато, проучавање процеса растварања галенита у различитим срединама нарочито је важно за разумевање миграције и трансформације олова у животној средини, али може пружити и теоријске смернице за третман загађења изазван оксидацијом галенита. Иако су истраживања већим делом фокусирана на електрохемијско понашање галенита у рударској индустрији (у процесу лужења и флотације), у последње време, велико интересовање је усмерено према проучавању понашања галенита у процесу оксидације са аспекта утицаја насталих продуката на животну средину [107].

Реакције које се одвијају на површини минерала, услед оксидације галенита кисеоником из ваздуха или у воденом раствору, углавном су електрохемијске природе и зависе од оксидо-редукционих услова и полупроводничких својстава галенита [108]. Кључни фактор који утиче на електрохемијске процесе је редокс потенцијал на граничној површини минерал – раствор. Редокс потенцијал контролише стварање површинских, хидрофилних врста (нпр., олово(II)-хидроксид или олово(II)-оксид) и хидрофобних врста (нпр., елементарни сумпор) [109]. Дакле, у површинском слоју минерала се могу створити производи оксидације који мењају површинске карактеристике минерала, а самим тим и његову површинску хидрофилност и

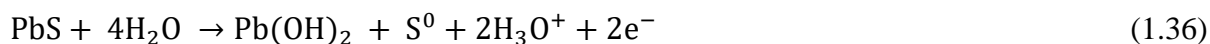
хидрофобност. Брзина, механизам и производи оксидације зависе од неколико фактора, као што су електрохемијски потенцијал, температура, рН вредност раствора, врста и концентрација оксиданса [60]. Такође, кисеоник је важан фактор који контролише у којој мери се сулфидни минерал оксидује у сумпор-окси врсте, тако да је процес редукције кисеоника пресудан за одвијање електрохемијских реакција на површини сулфидних минерала [110].

Оксидација галенита резултира производњом сулфата као крајњег производа оксидације и ослобађањем јона олова у раствор, као и талога олово(II)-карбоната, олово(II)-оксида, елементарног сумпора и интермедијера, као што је тиосулфат [77, 111, 112]. Ипак, још увек постоје недоумице у погледу тачне природе јонских облика сумпора које се формирају на површини галенита, под умереним оксидационим условима. Из наведених литературних података се може закључити да је оксидација галенита у неутралним или алкалним растворима знатно сложенија него у киселом медијуму [113]. У зависности од реакционих услова, предложене су следеће реакције:

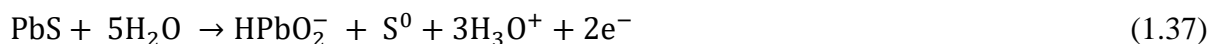
– у киселој средини:



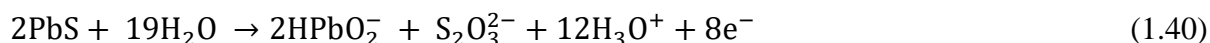
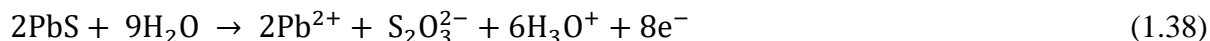
– у слабо алкалној средини:



– у алкалној средини:



Реакције које не производе хидрофобне врсте су:



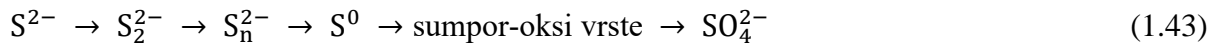
Применом методе микроскопије атомских сила може се јасно уочити да се оксидација не одвија хомогено, преко целе површине минерала галенита, већ се сумпор, који настаје током процеса растварања, ослобађа са површине у раствор и поново депонује на „повољним” местима у површински слој минерала [114]. Зато су аутори и закључили да једначина 1.35 може да се напише у два ступња:



при чему индекс „s” означава да је сумпор у раствору дати интермедијер, уз напомену да тачан облик тог интермедијера у раствору и даље није познат [114].

Као што се из једначина 1.35 – 1.37 види, почетни производ оксидације у свим рН областима је елементарни сумпор, у киселим растворима се формира Pb^{2+} , а у алкалним HPbO_2^- или $\text{Pb}(\text{OH})_2$ [77]. У раствору се такође могу формирати сумпор-окси облици,

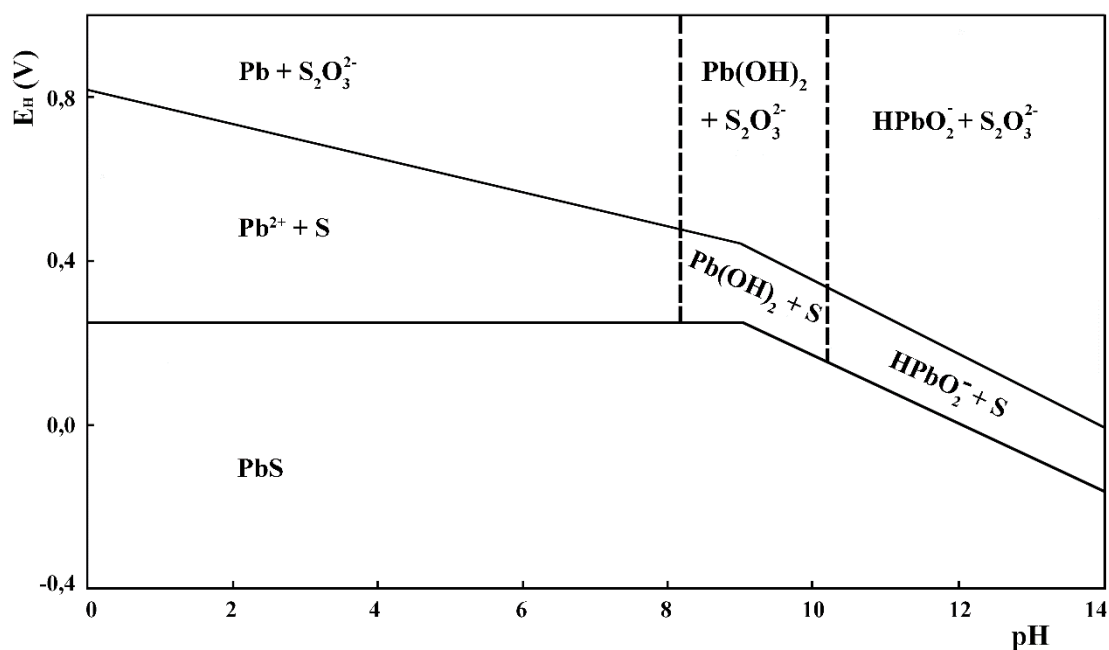
попут тиосулфата, који су термодинамички нестабилни и разлажу се или током времена или променом услова средине у којој настају. Сулфат је најстабилнији сумпор-окси облик у киселој и слабо алкалној средини, при чему оксидација сулфида може да се одвија на неколико начина, а постојање метастабилних облика указује да је потребно неколико корака за генерисање сулфата из сулфида [115]:



Иако су спроведена многобројна испитивања процеса оксидације галенита, став о саставу површинског слоја оксидованог минерала галенита није потпуно усаглашен [116, 117]. Форнасира (Fornasiero) и сарадници [116] су применом FTIR и XPS аналитичких техника предложили механизам оксидације галенита који укључује растварање јона олова и сулфидних јона, њихову оксидацију у раствору или близу површине минерала, ставарање сумпор-окси облика и олово-карбоната, као и њихову накнадну адсорпцију или таложење на површинском слоју минерала. Резултати термодинамичких прорачуна, заснованих на овом механизму оксидације, слагали су се са експериментално добијеним резултатима применом XPS методе. Показано је да већи део површинског слоја галенита није био оксидован. Елементарни сумпор, полисулфид или метал-дефициран сулфид није генерисан, док је олово-сулфат настао, али у малим количинама. Удео олово-карбоната се повећава са повећањем рН вредности средине, као и у присуству ваздуха у испитиваном систему. Карти (Kartio) и сарадници [118] су на два различита узорка галенита, при анодном потенцијалу од 0,3 V и рН 4,6, у циљу добијања информација о хемијској структури површине минерала, применили осетљиву XPS технику и показали да је елементарни сумпор главни производ оксидације галенита. За разлику од претходних аутора Хамптон (Hampton) и сарадници [114] су, користећи нови систем који комбинује електрохемију (CV и хроноамперометрију) са методом микроскопије атомских сила и XPS техником, закључили да при рН вредности која износи 4,5 није могуће доказати присуство полисулфида или метал-дефицираног сулфида.

И поред добијених научних резултата и даље су заступљена различита мишљења о извору кисеоника за настајање сулфата током процеса оксидације. Хсие (Hsieh) и Хунг (Huang) [117] су показали да је кисеоник у сулфату у потпуности изведен из молекуларног кисеоника, што није у складу са резултатима истраживања Форнасира и сарадника [116]. Хедел (Heidel) и Тичомиров (Tichomirowa) [119] су анализирали изотопе сумпора и кисеоника на произведеном сулфату и открили да је кисеоник у сулфату углавном добијен из молекула воде, док је мања количина добијена из молекуларног кисеоника, што указује да адсорпција молекула воде игра веома важну улогу у процесу оксидације галенита. Чен (Chen) и сарадници [120] су применили дискретну Фуријеову трансформацију као рачунарску симулацију у циљу проучавања адсорпције O₂ и H₂O на хидрофобној површини галенита. Резултати су показали да је површина минерала оксидована услед адсорпције дисосованих молекула кисеоника на S атомима минерала. Студија је такође показала да су молекули воде укључени у процес оксидације површинског слоја галенита и да кисеоник у сулфату потиче из воде.

Области термодинамичке стабилности различитих јонских/молекулских облика олова и сумпора, концентрације 10⁻⁴ mol/L, за систем PbS-H₂O, при различитим рН вредностима и вредностима електрохемијског потенцијала, представљене су на Слици 1.7 [113].



Слика 1.7 E_h – pH дијаграм за систем PbS-H₂O [113].

1.3.4 Арсенопирит

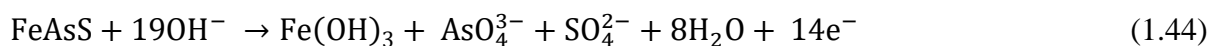
Сулфидни минерал арсенопирит (FeAsS) је присутан у многим рудним налазиштима, заједно са пиритом, халкопиритом и галенитом. Елементарна ћелија арсенопирита садржи четири FeAsS јединице. Атоми гвожђа су координовани са три атома арсена и три атома сумпора, а сваки ањон је координован са три атома гвожђа и још једним ањоном у тетраедарском распореду [121]. Природни арсенопирит има састав у распону од FeAs_{0,9}S_{1,1} до FeAs_{1,1}S_{0,9} [122], а најчешће садржи и нечистоћу која потиче од атома кобалта који замењује атом гвожђа у структури [123]. Мосбауерова (Mossbauer) спектроскопија указује да је атом гвожђа двовалентан, у ниско спинском стању, у октаедарском окружењу [124]. Арсенопирит је дијамагнетник и спада у групу полупроводника [125].

Разумевање оксидације сулфидног минерала арсенопирита под различитим експерименталним условима је од велике важности, јер процес његове оксидације проузрокује отпуштање арсена у спољашњу околинду, што представља потенцијалну опасност за животну средину. Велики број аутора је кроз спектроскопске, електрохемијске и кинетичке студије, које укључују спектар различитих утицаја природних и неорганских оксиданаса, истраживао његово понашање, са циљем да објасни и предвиди утицај материјала, који садржи арсенопирит, на животну средину [126]. Из тог разлога, посебна пажња је посвећена како лабораторијским, тако и теренским испитивањима изложености минерала различитим спољашњим условима, као и хемијским и биолошким утицајима на електрохемијско понашање арсенопирита [61]. Дакле, проучавање површинске трансформације током анодне оксидације арсенопирита важно је за разумевање механизма који доводи до ослобађања испитиваног метала из сулфидне матрице. У последње време се све више примењују спектроскопске технике, попут XPS и Раманове спектроскопије, јер пружају потребне информације о саставу површине минерала, омогућавају идентификацију једињења на

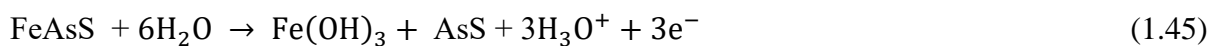
његовој површини, дајући информације о стању површинског слоја који има важну улогу у процесима прераде минерала [61].

Ричардсон (Richardson) и Вагхан (Vaughan) су применили спектроскопске технике да би испитали процес оксидације површине природног узорка арсенопирита у различитим срединама [127]. Закључили су да је минерал стабилан на ваздуху и у води на собној температури, а загревањем површине минерала до 150 °С, као и применом разних неорганских оксиданаса (амонијум-хидроксида, сумпорне киселине) површински слој се врло брзо оксидује и настали производи оксидације (оксиди и хидроксиди гвожђа, оксиди арсена, сумпор и сулфати гвожђа) распоређују се по сâмој површини минерала. За њихову карактеризацију су применили XPS и AES методе и закључили да удели насталих производа оксидације углавном зависе од јачине употребљеног оксиданса и односа Е_н/рН вредности [127]. Публикована је детаљна студија о оксидацији површине минерала арсенопирита у вакууму, ваздуху и води, применом XPS технике [128]. Показано је да оксидација у ваздуху и води доводи до стварања Fe(III)-хидрокси-оксида као доминантног облика гвожђа у површинском слоју. У оба случаја, арсен из својих редукованих форми As⁻ и As⁰ пролази преко различитих интермедијера и на површини минерала се детектује и у облику арсенита и арсената. Поред доминантних облика моно и дисулфида, сулфат и тиосулфат су присутни на површинама које реагују са водом, док на површинама оксидованим ваздухом, сумпор се налази и у облику полисулфида и тиосулфата. Током атмосферске оксидације арсен се најлакше, а сумпор најспорије оксидује, а у води, јони As⁻ и Fe²⁺ се оксидују сличним брзинама, али много брже него што се сумпор оксидује [128].

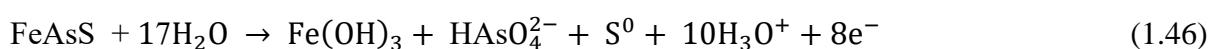
За разлику од пирита, релативно мали број студија је посвећен електрохемијској оксидацији површине минерала арсенопирита. Међу њима, први радови су углавном били посвећени оксидацији арсенопирита у алкалним срединама са циљем бољег разумевања фактора који контролишу понашање минерала [129, 130]. CV испитивања су показала да оксидација арсенопирита, при рН > 7, резултира стварањем хидрофилних слојева гвожђе(III)-хидроксида на површини минерала [129]. Арсен се оксидује у арсенат који се уграђује у слојеве гвожђе(III)-хидроксида, а сумпор се оксидује у сулфат који највећим делом дифундује у раствор.



Из једначине 1.44 се види да предложена електрооксидација арсенопирита у алкалној средини представља процес преноса 14 електрона. Испод рН < 7 се формирају растворљиви облици гвожђа и површина минерала са смањењем рН вредности средине, се све више прекрива елементарним сумпором [129]. Даља CV испитивања су показала да у почетној фази оксидације настају гвожђе(III)-хидроксид и сулфидни минерал, реалгар (AsS) по једначини 1.45:

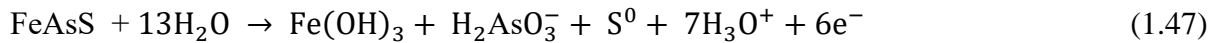


а на вишем потенцијалу оксидације арсенопирита настаје елементарни сумпор и арсенат по реакцији:

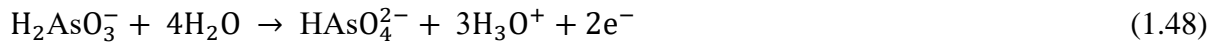


Гвожђе(III)-хидроксид се таложи, а арсенат остаје на површини, док се и елементарни сумпор и AsS задржавају на површини минерала арсенопирита [131]. У циљу бољег разумевања растварања арсенопирита, Санчез (Sanchez) и Хиски (Hiskey) су

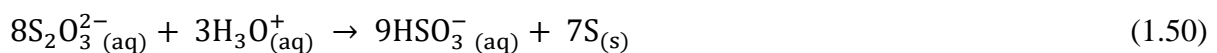
испитали електрохемијско понашање минерала у алкалној средини, применом CV, при рН вредности 8 – 12, на собној температури [130]. Предложили су да механизам анодне оксидације арсенопирита укључује два корака – у првом настаје гвожђе(III)-хидроксид, елементарни сумпор и арсенит:



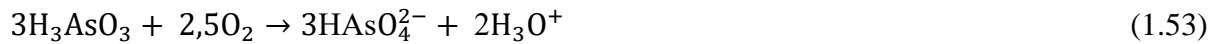
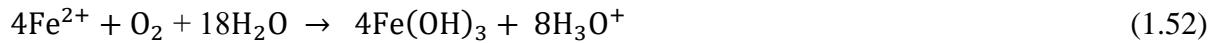
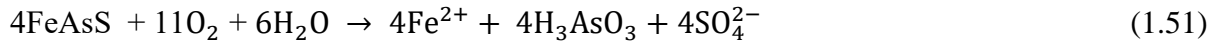
Други корак укључује комбинацију оксидације сумпора до сулфата и арсенита до арсената [130]:



Стехиометријска одређивања потврђују да је 14 електрона укључено у одвијање укупне реакције. За разлику од електрохемијске оксидације минерала у алкалним срединама, многобројни резултати показују да је растварање арсенопирита у киселим медијумима успорено, услед формирања интермедијера на површинском слоју, који у овом случају представља елементарни сумпор [61]. У једном од истраживања примењен је електрохемијски приступ проучавања оксидације минерала арсенопирита у киселој средини у две фазе, методама CV и хроноамперометрије уз коришћење арсенопиритне електроде на бази угљеничне пасте (FeAsS-CPE) [132]. У почетној фази арсенопирит се оксидује до минерала реалгара и Fe²⁺ јона, а у другој долази до каталитичке оксидације насталих међуфазних производа до арсенатне киселине и Fe³⁺ јона. У овој студији, присуство елементарног сумпора на површини није потврђено, што је повезано са изабраном зоном где се изводила оксидација, при којој је потенцијал толико позитиван да се сулфид оксидује директно у сулфат [132]. Међутим, друга спектроскопска испитивања процеса електрооксидације арсенопирита указују на присуство слојева елементарног сумпора на површини узорка [133]. После анодне оксидације у киселој, хлоридној средини, на потенцијалу од +0,8 V, површина минерала је углавном трансформисана у елементарни сумпор, што је потврђено применом XPS и Раманове спектроскопије [133]. Елементарни сумпор, формиран на површини минерала након оксидације, квантитативно је одређен применом методе течне хроматографије високих перформанси (HPLC) [134]. Једним делом, у току растварања минерала, сулфид се оксидује до интермедијера тиосулфата, који се даље у киселој средини разлаже на хидрогенсулфит и елементарни сумпор (једначина 1.50) [134].

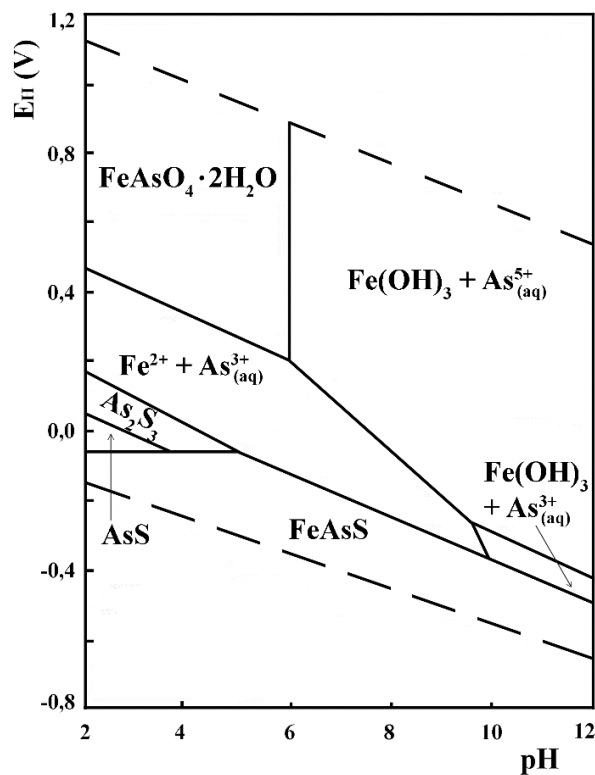


Другим делом, растварањем арсенопирита, гвожђе и арсен напуштају кристалну решетку минерала, остављајући у решетки атоме сумпора који формирају стабилне прстенове, S₈ [134]. Применом технике CV и електрохемијске импеданцијске спектроскопије (EIS), као и метода за карактеризацију површине минерала SEM и Раманове спектроскопије, најновија студија о понашању арсенопирита у киселој, хлоридној средини потврђује да, као почетни производи разградње арсенопирита, настају сумпор, As³⁺ и Fe²⁺ јони, који ће се даље трансформисати у сулфатне јоне, As⁵⁺ и Fe³⁺ јоне [135]. Експериментални резултати обимне студије Вокера (Walker) и сарадника о кинетици оксидације, показали су да у присуству растворног кисеоника као оксиданса, при неутралним рН вредностима (6,5 – 7,5) и на температури од 25 °C, арсенопирит се разлаже према следећој шеми приказаној једначинама 1.51 – 1.54 [136]:



У првој фази процеса, арсен је присутан у облику арсенитне киселине. Настали Fe^{2+} и As^{3+} јони, једначина 1.51, могу се оксидовати до гвожђе(III)-хидроксида и As^{5+} јона, при чему се генеришу водоникови јони. Пошто је $\text{p}K_{a2} = 6,98$ за As^{5+} јоне, при неутралним pH вредностима, оксидација арсенита иде до HAsO_4^{2-} и H_2AsO_4^- јона у приближно једнаким концентрацијама, по једначинама 1.53 и 1.54. На основу ових реакција може се закључити да оксидација гвожђа и арсена није потпуна. Степен оксидације ових облика, у лабораторијским условима, може се експериментално контролисати, док ће због ослобађања протона при „теренским испитивањима“, стварна pH вредност зависити од хидролошких и биогеохемијских услова на примењеној локацији [136].

Слика 1.8 приказује график зависности електрохемијског потенцијала од pH вредности за систем $\text{FeAsS-H}_2\text{O}$, на 25°C (концентрација свих јонских/молекулских облика Fe и As износи 10^{-5} mol/L , док концентрација свих облика S износи 10^{-4} mol/L). Области термодинамичке стабилности различитих облика гвожђа, арсена и сумпора, при различитим вредностима pH и електрохемијског потенцијала, представљене су на овом дијаграму [137].



Слика 1.8 $E_h - \text{pH}$ дијаграм за систем $\text{FeAsS-H}_2\text{O}$ на 25°C [137].

1.3.5 Магнетит

Оксидни минерал магнетит (гвожђе(II,III)-оксид) има инверзну спинелну кристалну структуру [138]. Јединична ћелија кристалне структуре има формулу $(\text{Fe}_8^{3+})_t[\text{Fe}_8^{3+}\text{Fe}_8^{2+}]_o\text{O}_{32}$, где индекси t и o означавају тетраедарска и октаедарска места у површински центрираној кристалној решетки. Тетраедарска места заузимају Fe^{3+} јони, а октаедарска места заузимају Fe^{3+} и Fe^{2+} јони, у односу 1:1. Елементарна ћелија садржи 32 O^{2-} јона, са константом решетке од 0,83967 nm [138]. Магнетит спада у полупроводнике n - и p -типа, а у односу на друге оксиде гвожђа, његов енергетски процеп је веома мали, свега 0,1 eV [139]. Према вредности електропроводљивости коју магнетит има ($10^2 - 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) овај минерал би се могао сврстати и у проводнике као што су метали. Велика проводљивост магнетита потиче од присуства оба валентна јона гвожђа, који су тако позиционирани у структури магнетита да може доћи до размене електрона између Fe^{3+} и Fe^{2+} јона, као резултат преклапања d орбитала између атома гвожђа [139]. Магнетит је феромагнетик на собној температури, са Киријевом температуром $T = 850 \text{ K}$ [139].

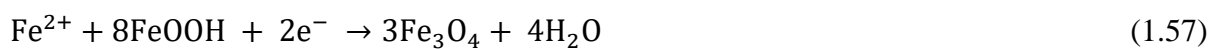
Физичка и хемијска својства магнетита углавном зависе од величине његових честица. Када се величина честица смањи до наноразмера, због јединствених магнетних својстава, биокомпатибилности, биоразградљивости, као и једноставности синтезе и функционализације, наночестице магнетита се успешно примењују у катализи, заштити животне средине, као и у разним пољима биомедицине [140]. Многобројни аутори су проучавали трансформацију магнетита до магхемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) или хематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (једначина 1.55), пошто је контролисана, делимична или потпуна, оксидација магнетита од суштинске важности за његову примену [140].



С обзиром на чињеницу да је гвожђе најраспрострањенији редокс-осетљив елемент у већини стена, на прелазак магнетита у хематит утичу разни редокс услови у току геомехијских процеса [141]. Резултати указују да кисеоник није есенцијалан фактор у реакцији замене магнетита хематитом, при благим хидротермалним условима (140 – 220) °C, али додаток вишка оксиданса покреће реакцију оксидације и повећава брзину трансформације. Кинетика ове реакције зависи од температуре реакције, рН вредности средине, концентрације натријум-хлорида, количине кисеоника, као и од присуства оксиданса у одговарајућој концентрацији [141]. На око 200 °C, синтетички магнетит се оксидује до магхемита, без значајнијих промена у морфологији и површини минерала. Оксидацију прати деформација кубичне јединичне ћелије. Током оксидације, вишак Fe^{2+} јона се вероватно креће према површини и комбинује са кисеоником, формирајући филм магхемита, чија се дебљина временом повећава [142]. На оксидацију магнетита у ваздуху првенствено утиче температура околине, где је при нижим температурама (< 300 °C) брзина реакције спора, тако да магхемит може постојати као интермедијер у дужем временском периоду, а при вишим (> 300 °C), прелазак из магхемита у хематит одвија се много брже. Дакле, хематит је производ оксидације на вишим температурама [143]. Други истраживачи су утврдили да брзина оксидације магнетита у ваздуху такође зависи и од величине честица, чистоће, као и морфологије минерала магнетита [144]. Новија испитивања оксидације магнетита под алкалним хидротермалним условима, на основу SEM резултата, указују да се у температурном опсегу (120 – 180) °C формира магхемит и хематит, а на температури од 275 °C, као примарни производ оксидације, настаје густо слој хематита на површини магнетита

[145]. Значи, у различитим срединама, магнетит је нестабилан и подвргава се различитим фазним трансформацијама [142, 144]. Магнетит се претвара у магхемит или хематит оксидацијом Fe^{2+} јона [139]. Поред тога, оксидација магнетита на високим температурама увек доводи до стварања $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (хематита). Међутим, на нижим температурама, оксидација магнетита зависи и од порекла и од природе магнетита. Дакле, изложени преглед литературе показује да су механизам и кинетика оксидације магнетита још увек недовољно истражени.

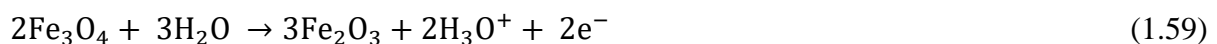
Оксидни минерал магнетит има веома важну улогу у физичко-хемијском процесу корозије метала, у атмосферским условима и у воденој средини [146]. У воденој средини, анодним растварањем гвожђа настају електрони који редукују гвожђе(III)-хидрокси-оксид, у слоју који покрива метал (настао оксидацијом елементарног гвожђа), чиме се формира гвожђе(II,III)-оксид (једначине 1.56 и 1.57).



При атмосферским условима, кисеоник, као гас, може лако продрети у структуру минерала и редуковати настали слој магнетита [147]:



Многобројне студије приказују и електрохемијско понашање магнетитне електроде у киселој и базној средини [62, 148]. У серији радова, Ален (Allen) и сарадници су применили волтаметријске методе у циљу проучавања растварања минерала магнетита помешаног са угљеником ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$) у раствору перхлорне киселине и натријум-хидроксида, у рН опсегу 3 – 9 [148]. Закључили су да је струја која протиче кроз электроду контролисана процесом дифузије у чврстом стању, уз претпоставку да су дифузионе врсте које се крећу кроз электроду управо водоникови јони [148]. Такође су проучавали капацитивност и отпорност поликристалне магнетитне електроде у зависности од потенцијала, у раствору натријум-перхлората, при различитим рН вредностима и закључили да при високим позитивним потенцијалима полупроводничка својства минерала магнетита дају предност особинама полупроводника Fe_2O_3 [149].



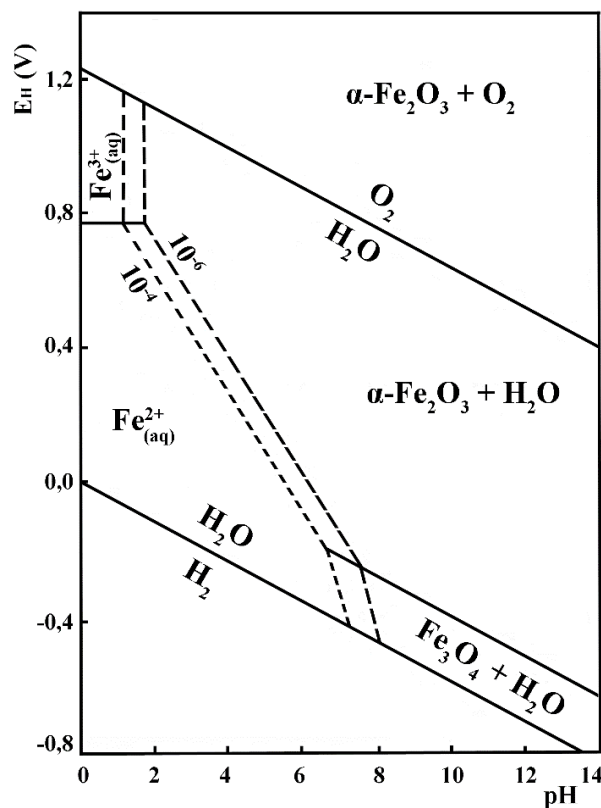
Ваго (Vago) и Калво (Calvo) су истраживали електрокатализу редуције кисеоника на магнетитној електроди у алкалним растворима [62]. Приметили су да се редуција кисеоника на магнетитној електроди одвија уз истовремену електрохемијску редуцију оксидоване површине магнетита. Редуција кисеоника на катоди је двоелектронски процес, са даљим хемијским разлагањем, интермедијарно насталог пероксида, на површини магнетита [62]:



Ови резултати су релевантни за разумевање механизма реакција укључених у сложен процес корозије метала, у воденој средини и при атмосферским условима. Применом волтаметрије са линеарном променом потенцијала, испитивано је понашање

монокристала магнетита, у присуству перхлорне киселине, при различитим рН вредностима и закључено је да се редуктивно растварање магнетита линеарно смањује са повећањем рН вредности средине [150]. Ефекат примењеног потенцијала на процес редуктивног растварања проучаван је применом методе EIS. Брзина растварања није линеарно повезана са потенцијалом. Мерења импеданције су такође рађена у растворима који садрже оксалну киселину и различите количине Fe^{2+} јона [150]. Магнетит се у овом раствору раствара, процесом редукције, где је брзина растварања пропорционална концентрацији Fe^{2+} јона и већа је од брзине растварања добијене у раствору перхлорне киселине [150]. Јунг (Jung) и сарадници су проучавали електрохемијско понашање синтерованих магнетитних електрода у алкалном раствору литијум-хидроксида применом метода CV и EIS [151]. Закључили су да OH^- јони могу бити јако адсорбовани на површини магнетитне електроде из раствора литијум-хидроксида чиме индукују промену наелектрисања на површини магнетита, односно промену потенцијала саме електроде [151]. Пошто оксиди гвожђа катализују реакцију разлагања водоник-пероксида, методом EIS је испитана брзина његовог разлагања на површини магнетитне електроде [152]. Примећено је да електрохемијски одговор електроде на рН 9,2 зависи од концентрације водоник-пероксида. Такође, брзина електроредукције и електрооксидације водоник-пероксида на магнетитној електроди је већа него на упоредно примењеној електроди од стакластог угљеника [152].

Слика 1.9 приказује график зависности електрохемијског потенцијала од рН вредности за систем $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, на 25 °C (концентрација свих облика Fe^{2+} јона је 10^{-4} mol/L, а Fe^{3+} јона 10^{-6} mol/L). Области термодинамичке стабилности различитих облика гвожђа, при различитим рН вредностима и вредностима електрохемијског потенцијала, представљене су на овом дијаграму [139].



Слика 1.9 E_h – рН дијаграм за систем $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ на 25 °C [139].

Преглед основних карактеристика неводених растварача, основних карактеристика хемијских сензора, реактивности површине природних сулфидних/оксидних минерала, али и досадашњих испитивања у области примене сензорских материјала у води и неводеним растварачима [14, 16, 52-56], уводи нас у даља истраживања, у оквиру ове докторске дисертације, која ће проширити свеукупни приступ електрохемији сензорских материјала и омогућити њихову практичну примену у диполарним апротичним растварачима, γ -бутиролактону, пропиленкарбонату и ацетонитрилу.

ПРЕДМЕТ ИСТРАЖИВАЊА

Научна истраживања у оквиру ове докторске дисертације обухватају потенциометријску карактеризацију сулфидних и оксидних електрода, базираних на природним минералима, са циљем њихове даље, аналитичке примене као сензора за одређивање различитих једињења у води и неводеној средини.

Научна истраживања у оквиру ове докторске дисертације обухватају:

- испитивање основних електрохемијских карактеристика електрода на бази природних сулфидних минерала (пирита, халкопирита, галенита и арсенопирита) које укључује обновљивост површине сензора, селективност, промену потенцијала са временом, време одговора, радни опсег, поновљивост резултата и период употребе електроде;
- испитивање основних електрохемијских карактеристика електрода на бази природног оксидног минерала магнетита које поред обновљивости, промене потенцијала са временом, времена одговора, радног опсега, укључује поновљивост резултата и период употребе електроде;
- испитивање примењивости минерала пирита, халкопирита и галенита, као сензорског материјала за редокс електроде код потенциометријских титрација различитих супстанци, првенствено органских једињења (фероцен, тиоуреа, тетрабутиламонијум-јодид и фенилхидразин) у растварачима који по својим карактеристикама припадају групи диполарних апротичних растварача (γ -бутиролактон и пропиленкарбонат);
- испитивање примењивости минерала арсенопирита и магнетита као рН сензора за потенциометријске ацидо-базне титрације слабих органских киселина (бензоеве, салицилне и антранилне киселине) у диполарним апротичним растварачима (γ -бутиролактону и пропиленкарбонату);
- испитивање примене лабораторијски направљених електрода, са сензорима од природног минерала пирита, односно халкопирита, за потенциометријско одређивање L-аскорбинске киселине у различитим фармацеутским препаратима, у смеси растварача вода-ацетонитрил.

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

2.1 Реагенси

За сва експериментална испитивања коришћени су реагенси аналитичког степена чистоће. Хемикалије су производи комерцијалних произвођача Merck (Darmstadt, Germany), Fluka (Buchs, Switzerland), AppliChem (Barcelona, Spain) и J.T.Baker (Deventer, Netherlands). Експерименти су извођени у воденој средини, диполарним апротичним растварачима (γ -бутиролактону и пропиленкарбонату) и смеси растварача (вода-ацетонитрил). Растварачи, γ -бутиролактон и пропиленкарбонат, р.а. чистоће ($\geq 99\%$), употребљени су без претходног пречишћавања. Ацетонитрил је коришћен без претходног пречишћавања (чистоће р.а., $\geq 99,5\%$).

У истраживањима која су се односила на ацидо-базна одређивања, коришћене су следеће киселине: бензоева, салицилна, антранилна и L-аскорбинска киселина. Раствори киселина, концентрације 0,1000 mol/L, припремани су одмеравањем одговарајућих количина киселина и њиховим растварањем у тачној запремини датог растварача (GBL, PC или H₂O-AN). Тачна концентрација раствора киселина је проверавана титрацијом стандардним раствором калијум-хидроксида, концентрације 0,1000 mol/L, уз визуелно или потенциометријско одређивање завршне тачке титрације.

Раствор калијум-хидроксида у метанолу, концентрације 0,1000 mol/L, стандардизован је раствором бензоеве киселине, уз тимол-плаво као индикатор.

p-Толуенсулфонска киселина (*p*-TSA) сушена је у вакууму, преко фосфор(V)-оксида, на температури (70 – 80) °C, у трајању од неколико дана и од њега прављена серија стандардних раствора, у опсегу концентрација ($1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-3}$) mol/L у GBL и PC.

Раствор тетраетиламонијум-перхлората (*t*-EtNClO₄), односно тетрабутиламонијум-перхлората (*t*-BuNClO₄), концентрације 0,05 mol/L, припремљен у датом растварачу, употребљен је за одржавање константне јонске јачина раствора.

Индикатор тимол-плаво (0,1%) припремљен је растварањем 0,1 g тимол-плавог у 100 mL метанола.

У испитивањима која су се односила на редокс одређивања, коришћене су следеће супстанце: фeroцен (Fc), тетрабутиламонијум-јодид, тиоуреа, фенилхидразин и L-аскорбинска киселина. Фeroцен је пречишћен рекристализацијом из хептана и сушен под вакуумом најмање 12 h, а тиоуреа рекристализована из етанола. Тетрабутиламонијум-јодид и фенилхидразин су р.а. чистоће; употребљени без претходног пречишћавања. Раствори испитиваних једињења (фeroцен, тетрабутиламонијум-јодид, тиоуреа и фенилхидразин), концентрације 0,04000 mol/L, припремљени су одмеравањем одговарајуће количине једињења и њиховим растварањем у тачној запремини употребљеног растварача (GBL или PC). Раствор L-аскорбинске киселине је припремљен одмеравањем тачне количине једињења и

растварањем у жељеној запремини воде или смеси растварача вода-ацетонитрил (1:9, v/v). Раствор је припреман свакодневно и чуван у тамној, стакленој боци да би се спречила оксидација у присуству светлости и кисеоника из ваздуха. Употребљени фармацеутски препарати витамина „С”: таблете витамина С (једна таблета садржи 500 mg аскорбинске киселине), раствор за инјекцију/инфузију (једна ампула од 5 mL садржи 500 mg аскорбинске киселине) и мултивитаминске капсуле Oligogal Se (једна капсула садржи 90 mg аскорбинске киселине) производи су фармацеутске компаније Галеника а.д., Београд, Србија.

Хидратисани бакар(II)-перхлорат, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, припремљен је растварањем бакар(II)-карбоната у малој запремини 72% перхлорне киселине. Да би се уклоњено угљен-диоксид, раствор је загреван, а затим охлађен до собне температуре и добијени кристали сушени под вакуумом и чувани у ексикатору. Свежи раствор бакар(II)-перхлората, приближне концентрације 0,04 mol/L, припремљен је одмеравањем одговарајуће количине соли и растварањем у примењеном растварачу (H_2O -AN). Тачна концентрација добијеног раствора бакар(II)-перхлората одређена је комплексометријском титрацијом стандардним раствором динатријумове соли етилендиаминтетра сирћетне киселине, у воденом раствору, уз мурексид као индикатор (помешан са спрашеним натријум-хлоридом у односу 1:1000) [153]. Добијени раствор је чуван у бор-силикатној стакленој боци са брушеним, стакленим запушачем. Да би се спречила хидролиза Cu^{2+} јона, на 1 L раствора бакар(II)-перхлората додат је 1 mL 72% перхлорне киселине. Добијени раствор је нестабилан и зато је повремено рестандардизован (на сваких 2-3 дана).

Раствор неокупроина (Nc), концентрације 0,12 mol/L припремљен је растварањем тачно одређене количине супстанце у смеси растварача H_2O -AN. Остале употребљене хемикалије: натријум-хлорид, натријум-флуорид, натријум-јодид, натријум-сулфат, натријум-нитрат, натријум-ацетат, калијумнатријум-тартарат, бензоева, салицилна и оксална киселина, р.а. чистоће, коришћене су без претходног пречишћавања.

Графитни прах је производ фирме Fluka (каталожки број 50870), р.а. чистоће ($\geq 99,9\%$) и величине честица $< 0,1$ mm, а силиконско уље производ фирме Merck (каталожки број 317667), вискозитета $5 \cdot 10^{-6}$ m²/s на температури 25 °C.

2.2 Електроде

Пиритна (FeS_2), халкопиритна (CuFeS_2), галенитна (PbS), арсенопиритна (FeAsS) и магнетитна (Fe_3O_4) електрода

Индикаторске електроде су направљене од узорака природних минерала пирита, халкопирита, арсенопирита и магнетита (потичу из рудника бабра Велики Кривељ, Бор, Србија) и галенита (потиче из рудника олова Стари Трг, К. Митровица, Србија). Хемијска и спектрографска анализа узорка монокристала је показала да пирит садржи 44,3% Fe, 52,5% S и 0,6% Cu, а халкопирит 27,1% Fe, 34,2% S и 33,2% Cu [16]. Све употребљене индикаторске електроде су лабораторијске израде.

Припрема индикаторске магнетитне електроде: комад минерала магнетита ($0,5 \times 0,5 \times 0,3$) cm коришћен је као електродни материјал. Радна површина електроде ($0,25$ cm²) добијена је полирањем датог комада магнетита помоћу дијамантске пасте, најфиније гранулације. Сама електрода се састоји из две стаклене цеви, спољашње и унутрашње. На једном крају уже, унутрашње стаклене цеви, постављен је комад исполираног минерала и цев напуњена живом. Затим је један крај бакарног проводника,

као контакт, уроњен у живу и електрода убачена у ширу, спољашњу стаклену цев, која представља тело електроде. Крајеви спољашње и унутрашње стаклене цеви причвршћени су са хладном, затапајућом масом на бази метил-метакрилата. Пре почетка сâмог експеримената и после сваке операције у току експерименталног рада, радна површина електроде је полирана са чистим Al_2O_3 у праху ($0,05 \mu\text{m}$), у трајању од 30 s да би се добила нова, сјајна површина, а затим испрана дејонизованом водом и сушена на ваздуху. Пиритна (Слика 2.1), халикопиритна, галенитна и арсенопиритна индикаторска електрода су направљене на исти начин, а поступак њихове припреме је описан у нашим претходним радовима [14, 54, 56]. Пре сваке употребе, електроде су кондициониране 1 h у одговарајућем, примењеном растварачу, без даљег механичког, хемијског или електрохемијског третирања. Када се електроде не употребљавају, чувају се на сувом месту, заштићеном од прашине.



Слика 2.1 Природни минерал пирит, форме пирита у процесу његове лабораторијске обраде и финални изглед пиритне електроде коришћене у раду.

Платинска електрода за потенциометријска мерења (Pt)

Као упоредна редокс електрода коришћена је платинска електрода, такође лабораторијске израде. Направљена је у облику спиралне платинске жице на једном крају, фиксиране у стакленој цеви са шлифованим запушачем и повезана са проводником на другом крају.

Платинска електрода за волтаметријска мерења

Као помоћна електрода коришћена је платинска електрода (Metrohm) велике површине (око 1 cm^2) и високе чистоће (99,9%).

Стаклена електрода

Као упоредна pH електрода, коришћена је стаклена електрода типа G-202C (Radiometer, Copenhagen, Denmark). Активирана је раствором хлороводоничне киселине, концентрације $0,1 \text{ mol/L}$, а пре сваке употребе кондиционирана 1 h у одговарајућем растварачу.

Модификована засићена каломелова електрода

Као референтна електрода коришћена је модификована засићена каломелова електрода. Модификација класичне засићене каломелове електроде (ЗКЕ) типа 401 (Radiometer, Copenhagen, Denmark) изведена је потпуном заменом воденог, засићеног раствора KCl са засићеним раствором KCl у апсолутном метанолу. Ова модификација је изведена у циљу смањења дифузионог потенцијала између унутрашњег раствора ЗКЕ и испитиваног раствора.

Сребро/сребро-хлоридна електрода (Ag/AgCl)

Као референтна електрода у волтаметријским мерењима коришћена је Ag/AgCl електрода (Metrohm), испуњена воденим раствором калијум-хлорида, концентрације 3,0 mol/L.

Магнетитна електрода на бази угљеничне пасте (Fe₃O₄ – CPE)

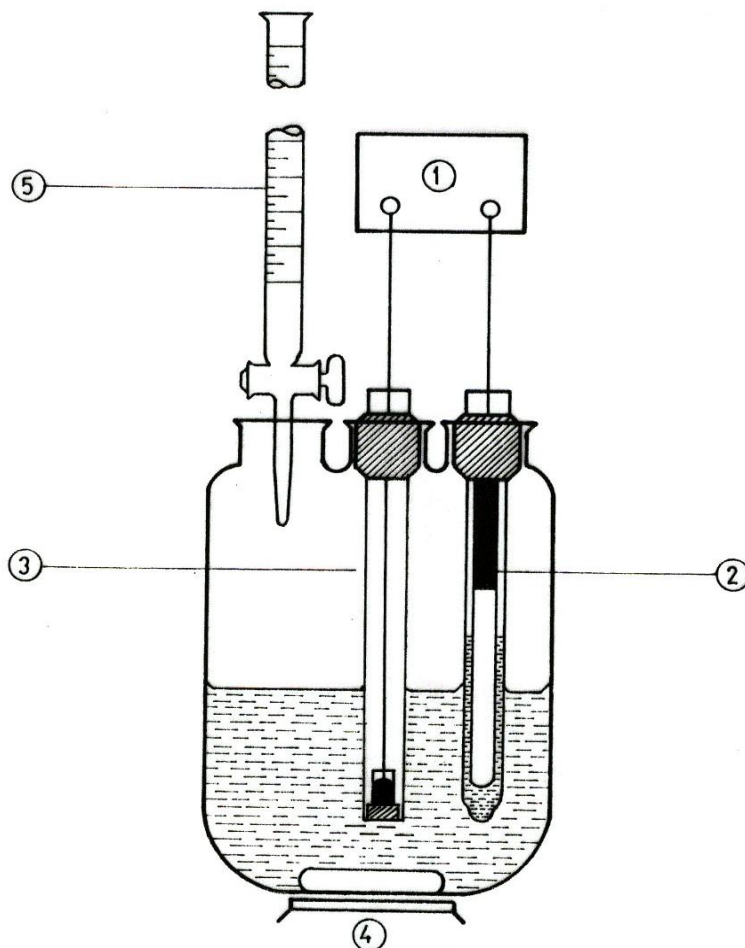
Магнетитна електрода, на бази угљеничне пасте, направљена је од спрашеног узорка природног минерала магнетита из рудника бакра Велики Кривељ (Бор, Србија) и такође је лабораторијске израде.

Припрема магнетитне електроде на бази угљеничне пасте: чист комад минерала магнетита је спрашен у авану и просејан кроз стандардна Туег сита, све док се не добије прах величине честица од 0,1 mm. Угљенична паста је направљена ручним мешањем графитног праха и силиконског уља, у односу 4:1, у порцеланском авану са тучком, у току 30 минута. Интензивним мешањем 0,5 g свеже направљене карбон пасте са 0,1 g магнетитног праха добијен је електродни материјал којим је напуњено тело електроде. Као тело електроде коришћен је полиетиленски шприц од 1 mL са клипом који омогућава истискивање пасте. Бакарни проводник је употребљен као електрични контакт. Оваква конструкција електрода се најчешће користи за припремање малих електрода са радном површином жељеног пречника, што се лако постиже сечењем врха пластике до изабране висине [154]. Истискивањем мале количине пасте, притиском на клип, омогућава се добијање новог, свежег површинског слоја електроде. Затим следи полирање са чистим Al₂O₃ у праху на глатком папиру, испирање дејонизованом водом и употреба без даље електрохемијске обраде. Непосредно пре сваке серије мерења електрода је активирана 1 h у помоћном електролиту (раствор тетрабутиламонијум-перхлората концентрације 0,05 mol/L у GBL или PC).

2.3 Апаратуре

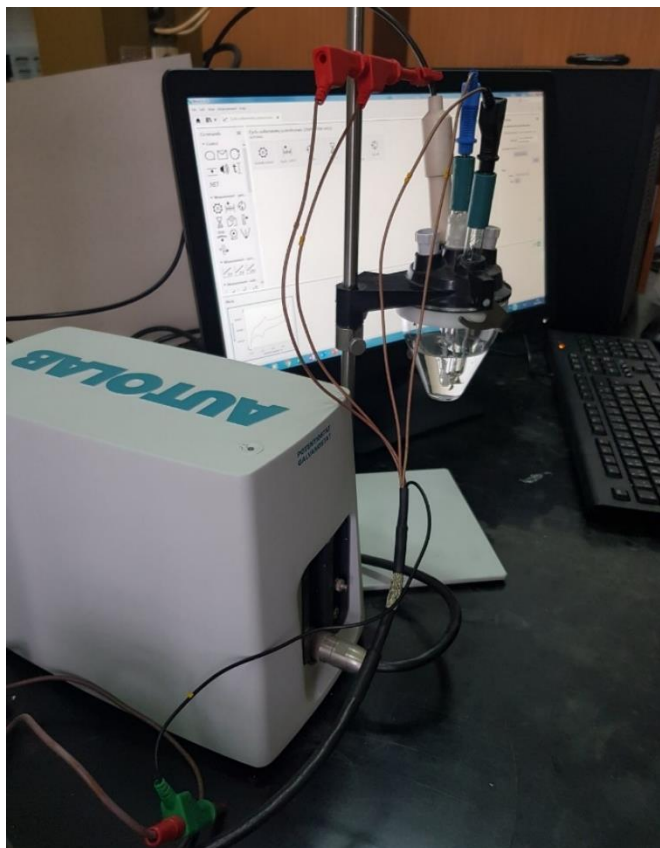
Потенциометрија, као електроаналитичка метода, коришћена је за детаљно испитивање основних електрохемијских карактеристика употребљених индикаторских јон-селективних електрода са чврстом мембраном (без унутрашњег раствора), као и за њихову аналитичку примену у води, диполарним апротичним растварачима (γ -бутиролактону и пропиленкарбонату) и смеси растварача (вода-ацетонитрил). Сва потенциометријска мерења су реализована са рН-метром, модел MV 870 Digital Praelectronic (Dresden, Germany), односно са дигиталним sensION-метром, модел MM340 HACH (Düsseldorf, Germany). На Слици 2.2 је дата шема апаратуре за потенциометријске ацидо-базне и редокс титрације са електродним паровима: FeS₂ – ЗКЕ, CuFeS₂ – ЗКЕ, PbS – ЗКЕ, FeAsS – ЗКЕ, Fe₃O₄ – ЗКЕ, Pt – ЗКЕ и стаклена –ЗКЕ. У току експеримента, за контролу температуре коришћен је термостат VEB MLW Prüfgerade-Werk (Medingen, Germany). Сва мерења су изведена на собној температури (25,0 ± 0,1) °C. Раствори анализита су снажно мешани магнетном мешалицом како би се обезбедио равномерни

транспорт масе. Због оксидације кисеоником из ваздуха, сви испитивани раствори су деоксигенирани пропуштањем азота кроз раствор, десетак минута пре почетка свих мерења. Током експеримената, одржан је проток азота до површине раствора. Припрема и преношење раствора изведени су уз њихово минимално излагање ваздуху.



Слика 2.2 Шема апаратуре за потенциометријске титрације: pH-метар (1), референтна електрода (2), индикаторска електрода (FeS₂, CuFeS₂, PbS, FeAsS, Fe₃O₄, Pt или стаклена електрода) (3), магнетна мешалица (4) и бирета (5) [155].

Волтаметрија, као електроаналитичка метода, коришћена је за испитивање понашања површине модификоване радне електроде, направљене од монокристала магнетита и карбон пасте, у диполарним апротичним растварачима (γ -бутиролактону и пропиленкарбонату). Сва волтаметријска мерења су реализована на потенциостату/галваностату Autolab модел PGSTAT 204 Metrohm (Switzerland). Рачунар са софтвером NOVA 2.1.2 је коришћен за бележење, прикупљање и анализирање података. Експеримент је извођен у атмосфери азота, у класичној троелектродној ћелији (оригинална Metrohm ћелија), која се састоји од радне (Fe₃O₄-CPE), референтне (Ag/AgCl) и помоћне (Pt) електроде (Слика 2.3).



Слика 2.3 Потенциостат/галваностат Autolab, модел PGSTAT 204.

2.4 Поступци рада

Потенциометријска мерења

Промена потенцијала пиритне, халкопиритне, галенитне, арсенопиритне и магнетитне електроде са временом, праћена је у двоелектродној електрохемијској ћелији, *ZKE | аналит | индикаторска електрода*, у употребљеним растварачима (GBL и РС), као и у растворима различитих концентрација L-аскорбинске киселине у смеси растварача H₂O-AN (1:9, v/v).

Мерење потенцијала индикаторских електрода, код ацидо-базних одређивања, извођено је у серији раствора *p*-толуенсулфонске киселине, у опсегу концентрација ($1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-3}$) mol/L у GBL и РС, а код редокс одређивања, у серији раствора Cu²⁺ јона у смеси растварача вода-ацетонитрил (распон концентрација ($1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-3}$) mol/L и ($1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-7}$) mol/L за FeS₂ електроду и ($1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$) mol/L за CuFeS₂ електроду). Очитавање вредности потенцијала извођено је тек након стабилизације потенцијала ($\pm 0,2$ mV). На основу добијених сигнала, конструисан је калибрациони график $E=f(\log c)$ и израчунат нагиб датих електрода. Константна јонска јачина раствора је одржавана помоћу тетраетиламонијум-перхлората, односно тетрабутиламонијум-перхлората, концентрације 0,05 mol/L, у ћелији са константном температуром ($25,0 \pm 0,1$) °С. Добијени експериментални подаци су, такође, искоришћени и за израчунавање времена одговора испитиваних електрода.

Ацидо-базне и редокс титрације су извођене постепеним додавањем стандардног раствора титранта у раствор испитиваних супстанци (4,5 – 47,0) mg. Калијум-хидроксид (0,1000 mol/L) је коришћен као титрационо средство за ацидо-базна одређивања, а бакар(II)-перхлорат (0,04000 mol/L) као титрант за редокс одређивања. Раствор у суду у коме се изводи титрација је интензивно мешан магнетном мешалицом. Процес титрације је праћен потенциометријском методом, употребом различитих електродних парова (FeS₂ – ZKE, CuFeS₂ – ZKE, PbS – ZKE, FeAsS – ZKE, Fe₃O₄ – ZKE, Pt – ZKE и стаклена – ZKE). Конструисане су титрационе криве зависности електродног потенцијала од запремине додатог титрационог средства $E=f(V)$. Завршна тачка титрације је одређена рачунски, методом првог и другог извода. Сви експерименти су изведени у атмосфери азота, на собној температури.

За одређивање L-аскорбинске киселине у комерцијалним фармацеутским препаратима коришћен је исти поступак рада као код одређивања концентрације киселине у испитиваним, горе наведеним супстанцама. Свака употребљена таблета/капсула витамина C је одмерена на аналитичкој ваги, спрашена у авану у фини прах и растворена у одговарајућој запремини смеше растварача H₂O-AN (1:9, v/v). Након растварања, раствор је по потреби филтриран и разблажен тако да је добијена концентрација L-аскорбинске киселине унутар линеарног опсега калибрационог графика. Затим је аликвот, који садржи (10,50 – 10,60) mg L-аскорбинске киселине, пренесен у електрохемијску ћелију за титрацију. Такође, за одређивање L-аскорбинске киселине у раствору за инјекцију/инфузију, садржај ампуле је квантитативно пренесен у одмерни суд и раствор разблажен до дате запремине са мешом растварача H₂O-AN.

Коефицијент селективности (K_{ij}^{pot}) добијен применом потенциометријске методе је одређен IUPAC методом одвојених раствора (SSM), мерењем електромоторне силе датих ћелија [156], где један раствор садржи само испитивани јон (i), а други садржи само интерферирајући јон (j), исте концентрације као и аналит.

Волтаметријска мерења цикличком волтаметријом

За праћење понашања магнетитне електроде на бази карбон пасте у испитиваним растварачима GBL и PC на собној температури, коришћена је волтаметријска ћелија (Fe₃O₄-CPE/Ag/AgCl/Pt). Циклични волтамограми су снимљени према експерименталним условима приказаним у Табели 2.1.

Табела 2.1 Услови снимања цикличног волтамограма

Радни услови	
Почетни потенцијал скенирања	-1,49 V
Горња вредност радног потенцијала	1,50 V
Доња вредност радног потенцијала	-1,50 V
Крајњи потенцијал скенирања	-1,49 V
Брзина скенирања	(0,01 – 0,1) V/s

Пре сваке серије мерења кроз раствор је пропуштан гас азот, како би се уклонио растворени кисеоник. Као помоћни електролит је коришћен раствор тетрабутиламонијум-перхлората, концентрације 0,05 mol/L.

3 НАШИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

3.1 Од сулфидних минерала до сензорских материјала

Током последње две деценије, у аналитичкој лабораторији на Институту за хемију, Природно-математичког факултета у Крагујевцу, изведена су интензивна испитивања/тестирања различитих сулфидних/оксидних минерала, у циљу развоја нових сензорских материјала за јон-селективне електроде са чврстом, кристалном мембраном, без унутрашњег раствора. Инструментална мерења реализована „јон-селективном” потенциометријском методом, коришћена су за одређивање основних аналитичких карактеристика примењених индикаторских електрода, али и за праћење, анализирање и упоређивање њиховог хемијског и електрохемијског понашања.

Досадашња лабораторијска испитивања укључују електрохемијску карактеризацију сулфидних/оксидних електрода, првенствено у неводеној средини и то у диполарним апротичним растварачима и смешама растварача. Група DAR укључује већину растварача који су примењивани у току вишегодишњих истраживања у нашој лабораторији: нитрили (AN, PN), циклични естри (ЕС, GBL и РС), нитро једињења (NM), алкил деривати амида киселина, хетероциклична једињења, као и смеше растварача (NM-ЕС, PN-ЕС, H₂O-AN) [14, 16, 52-56]. Као електрохемијски сензори у неводеним растворима коришћени су природни минерали пирит, халкопирит, галенит, арсенопирит, магнетит, као и ковелин, халкозин, Табела 3.1 [48]. Детаљан опис конструкције електрода може се наћи у референцама [54, 55]. Практични значај сензора је тестиран њиховом применом као индикаторских електрода за ацидо-базне, таложне, комплексиометријске и редокс титрације у неводеним растварачима, у зависности од тога да ли реагују на промену рН вредности раствора, односно промену активитета различитих јона. Након систематског проучавања основних карактеристика електрода [14, 16, 52-56] уследила је и њихова примена за одређивање концентрација различитих типова једињења, почев од неорганских киселина и база, преко органских једињења, до супстанци значајних за фармацеутску употребу.

Недавно, природни минерали, пирит и халкопирит су употребљени као радне електроде за амперометријску детекцију и мерење концентрације биолошки важног једињења, водоник-пероксида [157]. У поређењу са традиционалним H₂O₂ сензорима са ензимским и неензимским системима (електрода модификована наноматеријалима: стакласти угљеник/графен/графен-оксид/бакарна нано-жица) који своју активност испољавају у алкалној средини [158, 159], пиритни и халкопиритни сензори могу да детектују водоник-пероксид и у неутралним и киселим растворима [157].

Табела 3.1 Примена сензора на бази FeS₂, CuFeS₂, PbS, FeAsS и Fe₃O₄ за одређивање органских једињења у неводеним растварачима [48]

Електрода	Растварач	Врста реакције	Одређивана супстанца	Реф.	
FeS ₂	AN, PN, NM-EC, PN-EC	ацидо-базне	<i>p</i> -толуенсулфонска киселина	[16, 52]	
			5-сулфосалицилна киселина	[16, 52]	
	GBL, PC, PN-EC			оксална киселина	[16, 52]
				трихлорсирћетна киселина	[16, 52]
				бензоева киселина	[14, 52]
				антранилна киселина	[14, 52]
				α -нитрозо- β -нафтол	[14, 52]
	GBL, PC			салицилна киселина	[14]
				3,4-динитробензоева киселина	[14]
				фтална киселина	[14]
				фумарна киселина	[14]
				оксална киселина	[14]
	PN-EC			барбитурна киселина	[52]
				<i>N,N'</i> -дифенилгуанидин	[52]
				аргинин	[52]
				цистеин (хидрохлорид)	[52]
				лизин	[52]
	H ₂ O-AN AN, PN		таложне	L-аскорбинска киселина	[160]
				хидроксиламонијум-хлорид	[53]
				тетрабутиламонијум-бромид	[53]
				калијум-јодид	[53]
				амонијум-тиоцијанат	[53]
				цетилтриметиламонијум-бромид	[53]
холин хлорид				[53]	
верапамил (хидрохлорид)				[53]	
фероцен				[55, 161]	
тетрабутиламонијум-јодид				[55, 161]	
тиоуреа				[55, 161]	
хидрохинон				[55]	
фенилхидразин				[161]	
L-аскорбинска киселина	[160]				
CuFeS ₂	NM-EC, PN, AN, PN-EC	ацидо-базне	<i>p</i> -толуенсулфонска киселина	[16, 52]	
			5-сулфосалицилна киселина	[16, 52]	
			оксална киселина	[16, 52]	
			трихлорсирћетна киселина	[16, 52]	
			бензоева киселина	[52, 56]	
	GBL, PC, PN-EC			антранилна киселина	[52, 56]
				α -нитрозо- β -нафтол	[52, 56]
				салицилна киселина	[56]
	GBL, PC				

Табела 3.1 (наставак)

Електрода	Растварач	Врста реакције	Одређивана супстанца	Реф.
CuFeS₂	PN-EC	ацидо-базне	барбитурна киселина	[52]
			<i>N,N'</i> -дифенилгуанидин	[52]
			аргинин	[52]
			цистеин (хидрохлорид)	[52]
			лизин	[52]
	H ₂ O-AN AN, GBL, PC	редокс	L-аскорбинска киселина	[160]
			фероцен	[55, 161]
			тетрабутиламонијум-јодид	[55, 161]
			тиоуреа	[55, 161]
			хидрохинон	[55]
PbS	AN GBL, PC H ₂ O-AN GBL, PC	ацидо-базне	фенилхидразин	[161]
			L-аскорбинска киселина	[160]
			салицилна киселина	[56]
			бензоева киселина	[56, 52]
			α -нитрозо- β -нафтол	[56, 52]
	GBL, PC GBL, PC, PN-EC	ацидо-базне	антранилна киселина	[56, 52]
			барбитурна киселина	[52]
			цистеин (хидрохлорид)	[52]
			аргинин	[52]
			<i>N,N'</i> -дифенилгуанидин	[52]
FeAsS	AN, GBL, PC	редокс	лизин	[52]
			фероцен	[55, 161]
			тетрабутиламонијум-јодид	[55, 161]
			тиоуреа	[55, 161]
			хидрохинон	[55]
	AN GBL, PC AN, PN, GBL, PC	ацидо-базне	фенилхидразин	[161]
			бензоева киселина	[54, 162]
			антранилна киселина	[54, 162]
			салицилна киселина	[54, 162]
			<i>N,N'</i> -дифенилгуанидин	[54]
Fe₃O₄	AN, PN	ацидо-базне	трибутил-амин	[54]
			колидин	[54]
			бензоева киселина	[163]
			антранилна киселина	[163]
			салицилна киселина	[163]
CuS, CuS₂	PN-EC	ацидо-базне	бензоева киселина	[52]
			антранилна киселина	[52]
			барбитурна киселина	[52]
			α -нитрозо- β -нафтол	[52]
			цистеин (хидрохлорид)	[52]
			аргинин	[52]
			<i>N,N'</i> -дифенилгуанидин	[52]
			лизин	[52]

3.2 Природни минерали арсенопирит и магнетит као електрохемијски сензори

Мерење рН вредности водених/неводених система важно је јер механизми хемијских и биохемијских реакција, углавном зависе од рН вредности средине. На многим пољима, почев од биохемијског инжењерства (примена у биомедицини) до фармацеутске, прехранбене, нафтне, гасне индустрије, праћење рН вредности је веома значајно због контролисања различитих процеса. Најчешће коришћена ISE за одређивање активитета водоникових јона у воденим/неводеним растворима је мембранска стаклена електрода, велике селективности и осетљивости. Извесна одступања од Нернстовске зависности, стаклена електрода нарочито показује у алкалним и киселим, флуоридним растворима. Сама природа стаклене мембране условљава знатна ограничења у примени електроде – лако је ломљива па се тешко може користити у *in vivo* мерењима и великих је димензија што отежава њену примену у растворима мањих запремина [164]. Стаклена електрода има ограничен рок употребе када се користи као индикаторска у неводеним титрацијама, зато што растварачи дехидрирају стаклену мембрану и на тај начин смањују њен афинитет према водониковим јонима, али и брзину одговора [3].

Развој нових рН сензора текао је у смеру превазилажења недостатака које показује стаклена електрода, а са циљем проналажења нових рН осетљивих материјала примењивих и у екстремним експерименталним условима [165]. Најчешће примењивани рН сензори су ISFET [166], сензори са оптичким влакном [167], сензори на бази хидрогела [168] и чврсти рН сензори [169].

Током последњих деценија, истраживање потенциометријских рН сензора је преусмерено према јон-свеобухватнијим и медијум-прилагодљивијим ISE са чврстом мембраном. У медијуму у коме се не може применити стаклена електрода за мерење рН вредности (на пример, раствор који садржи HF), највише се употребљава Sb_2O_3 електрода [170], док се у концентрованом раствору калијум-хидроксида користи Bi_2O_3 електрода. [171]. Разни други, чврсти оксиди метала, такође су испитивани као рН сензори. Метал-оксидне електроде се могу припремити или анодном поларизацијом метала или помоћу хемијских средстава [172], при чему се на површини електрода формира изузетно танак филм оксида. Уместо племенитих метала, Фог (Fog) и Бак (Buck) су употребили чврсте, проводне оксиде (TiO_2 , RuO_2 , RhO_2 , OsO_2 , Ta_2O_5 , IrO_x , PtO_2 и SnO_2) за припрему рН сензора [173]. Они показују скоро Нернстовску зависност у рН опсегу 2 – 12, у раствору који је засићен кисеоником из ваздуха. Показало се да су најбољи резултати за осетљивост, селективност и радни опсег електроде добијени код рутенијумове [174] и иридијумове електроде [175]. Различити IrO_x су релативно стабилни и нерастворни у испитиваним растворима, а као рН сензори најчешће показују Нернстовску зависност и стабилан потенцијал у широком рН опсегу, чак и на високим температурама, до 250 °C [172], високом притиску [176], у агресивним (корозивним) срединама [177], а карактерише их и брз одговор у неводеним растварачима [31]. Различите карактеристике једне исте метал-оксидне електроде зависе од примењене методе и технике израде оксидног слоја, као и услова при којима се тај процес одвија [178]. На пример, величина и дебљина честица иридијум-оксидног филма је различита, а у вези са примењеним методама производње. Процесом електрохемијског таложења, овај филм је наносен на различите електродне материјале, као што су платина [179], паладијум [180], нерђајући челик [181], стакласти угљеник [182]. Такође, описане су и

сол-гел метода [183], метода таложења која укључује процес распршивања [184], као и термичка метода [185] за производњу иридијум-оксидног филма.

У циљу фундаменталних и апликативних испитивања, током последњих неколико деценија, различите ISE су примењене у диполарним апротичним растварачима, као што су GBL и РС; добијени резултати су показали да електроде дају, у тачно контролисаним радним условима, добар одзив [3]. Прве потенциометријске титрације киселина су изведене са електроодним паром стаклена – ZKE, применом *t*-BuNOH/КОН/NaOH као титрационог средства, у РС као растварачу [15]. Ацидо-базне равнотеже неких киселина су испитиване у РС, применом индикаторске стаклене електроде и референтне Ag/AgClO₄ електроде у РС (+ 2% AN) [18]. Котез и Мартин (Martin) су пратили одзив монокристалне лантан-флуоридне електроде методом директне потенциометрије и потенциометријске титрације у РС и смеси РС-Н₂O [186]. Потенциометријска ацидо-базна одређивања су изведена у овом растварачу са антимоновом, анодно поларизованом платинском и претходно загрејаном платинском електродом [187]. Индикаторске H₂/Pd и D₂/Pd електроде су употребљене за титрацију различитих киселина у РС [188].

У литератури је наглашена примена чип, јон-селективних електрода које раде на принципу транзистора са дејством поља (ISFET сензори) [3]. Преко полупроводничког супстрата, SiO₂ – Si, превучен је танак слој филма од Ta₂O₅, ZrO₂, Al₂O₃, или Si₃N₄, као рН сензитивне мембране на ISFET сензорима [3]. рН-ISFET сензори типа Ta₂O₅ и Si₃N₄ се користе у неводним растварачима где показују скоро Нернстовску зависност, а где је и брзина одзива много већа у односу на стаклену электроду [189]. Даље, применом Ta₂O₅- и Si₃N₄-рН-ISFET успешно су проучаване ацидо-базне равнотеже у GBL [23]. Овакви рН-сензори су веома важни јер су применљиви на ацидо-базне системе у неводним растварачима [23]. Брзина одговора IrO₂ сензора је испитивана при одређивању пикринске киселине у различитим диполарним апротичним растварачима, AN, GBL, РС, диметилсулфоксиду и *N,N*-диметилформаиду. IrO₂ сензор показује Нернстовску зависност у широком рН опсегу, у свим наведеним растварачима, као и знатно већу брзину одговора у односу на стаклену электроду [31].

Досадашња испитивања природног минерала арсенопирита су углавном усмерена према проучавању реакционог механизма оксидације арсенопирита у алкалним и киселим медијумима [61], али и проучавању кинетичких параметра који су укључени у ову оксидацију [190]. Неколико студија је публиковано на тему површинске карактеризације арсенопирита применом спектроскопских и електрохемијских техника [128-130]. Методе CV и потенциометрије су примењене у анализи минерала за карактеризацију површинског слоја арсенопирита у неводним растварачима, AN и PN [54]. Применом FeAsS-CPE добијају се тачно дефинисани оксидациони (у области потенцијала (-0,7 – 0,7) V у односу на Ag/AgCl электроду) и редукциони (у области потенцијала (-1,0 – 0,8) V у односу на Ag/AgCl электроду) пикови. Такође, арсенопиритна електрода је употребљена као рН сензор за потенциометријске титрације неких киселина и база у AN и PN [54].

У протеклим деценијама, магнетит је детаљно испитиван као електроодни материјал. Као и други оксиди прелазних метала, магнетит је употребљен као анода у облику Fe₃O₄/C нано-шипке за литијум-јонске батерије [191], али и као позитивна електрода у облику наночестица Fe₃O₄/активни C, за хибридне суперкондензаторе [192]. Током последње две деценије, наночестице магнетита (5 – 100) nm интензивно су проучаване на пољу наномедицине, због њихових јединствених магнетних својстава, биокомпатибилности и биоразградивости [193]. Конкретно, наночестице магнетита су дале изузетан допринос клиничкој медицини, са неколико формулација које се већ користе у снимању применом радиолошких метода [194] и лечењу анемија [195]. Такође,

способност магнетитних наночестица да поседују мултифункционалност, чини их перспективним кандидатом за будућу биомедицинску примену.

У нашој лабораторији, у оквиру ове дисертације, настављена су испитивања алтернативних рН сензора у неводеним растварачима, γ -бутиролактону и пропиленкарбонату, пошто литературни подаци о електрохемијској карактеризацији и примени арсенопиритне и магнетитне индикаторске електроде постоје у мањем броју. У циљу разумевања начина функционисања арсенопиритне и магнетитне електроде, њихових електрохемијских карактеристика и примене за ацидо-базна одређивања у неводеној средини, спроведена су опсежна, лабораторијска испитивања. Сагледавање електрохемијских процеса на површини магнетитне електроде у наведеним неводеним растварачима, урађено је применом волтаметријске методе и електроде на бази модификоване угљеничне пасте. Потенциометријска метода је коришћена да се дефинишу електрохемијске особине сензора на бази арсенопирита и магнетита и њихова даља примена за одређивање слабих органских киселина.

3.2.1 Електродни потенцијал арсенопиритне и магнетитне електроде

Детаљним проучавањем сложеног процеса оксидације природних минерала арсенопирита и магнетита дошло се до закључка да се на самој површини минерала ствара танак слој који се састоји од различитих производа оксидације, од елементарног сумпора, сулфата, Fe^{2+} , Fe^{3+} , As^{3+} јона до хидроксида [62, 148, 196]. Хидролиза јона гвожђа се може представити општом хемијском једначином (M је метал, а овом случају се односи на гвожђе):



Узимајући у обзир процес хидролизе, као и чињеницу да минерали арсенопирита и магнетита показују особине полупроводника, систем $M(OH)_k^{(n-k)+}/X_{\text{mineral}}$ се може разматрати као хидроксисулфид/метална електрода (X_{mineral} у овом случају означава FeAsS) или као хидроксиоксид/метална електрода (X_{mineral} означава Fe_3O_4) [48].

Ако се са E_{ISE} означи потенцијал ISE са чврстом мембраном (од арсенопирита и магнетита као сензорског материјала) без унутрашњег раствора, E_{ref} потенцијал спољашње референтне електроде и са E_j дифузиони потенцијал између унутрашњег раствора референтне електроде и испитиваног раствора, онда се израз за EMS ћелије може приказати као:

$$E = E_{\text{ISE}} - E_{\text{ref}} + E_j \quad (3.2)$$

Ако су E_{ref} и E_j константни, једначина за потенцијал ових ISE може се изразити као:

$$E = L + S \log a_{\text{ox}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}^k \quad (3.3)$$

где је L константа која зависи од састава мембране, S је коефицијент зависности промене потенцијала ISE изазване променом активитета водоникових јона и $\text{ox} = M(OH)_k^{(n-k)+}/X_{\text{mineral}}$.

Пошто се током процеса хидролизе формира чврсти слој дуж површине минерала, једначина 3.3 се може поједноставити и представити као:

$$E = L + S \log a_{\text{H}_3\text{O}^+}^k \quad (3.4)$$

На основу једначине 3.4 може се закључити да потенцијал арсенопиритне, односно магнетитне електроде зависи од активитета водоникових јона. Ова једначина представља основ за њихову примену као електрохемијских сензора у воденој и неводеној средини [56].

Генерално, ако је електрода са чврстом мембраном без унутрашњег раствора осетљива на јон А, а активитет јона А у узорку је једнак a_A , потенцијал ISE се може изразити као:

$$E = L + S \log a_A \quad (3.5)$$

У случају да је електрода осетљива на јон А и неки други јон В, тада се потенцијал електроде може представити помоћу једначине 3.6 [156]:

$$E = L + S \log \left(a_A + \sum_{B \neq A} K_{A,B}^{\text{pot}} a_B \right) \quad (3.6)$$

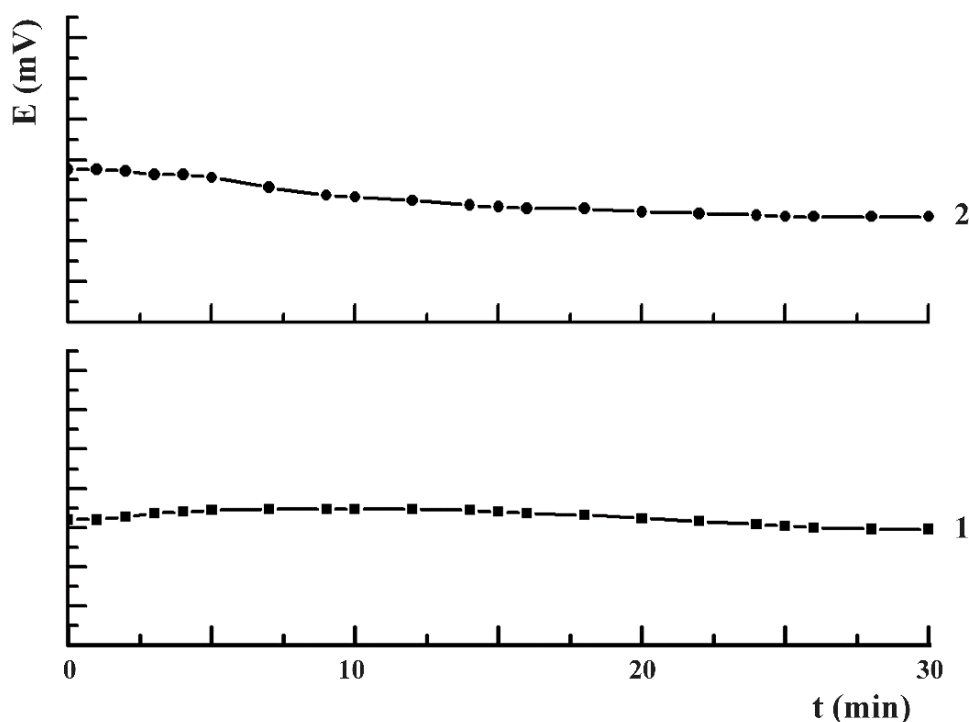
где је $K_{A,B}^{\text{pot}}$ коефицијент селективности, значајан за праћење утицаја интерферирајућих јона. Ако је $K_{A,B}^{\text{pot}} \ll 1$, ISE је много више осетљива на јон А, него на јон В.

3.2.2 Електрохемијска карактеризација арсенопиритне електроде у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату

Потенциометријска метода је примењена у циљу електрохемијске карактеризације арсенопиритне електроде у GBL и PC [162]. Испитивање понашања површине арсенопиритне електроде, описано је преко праћења стабилности потенцијала са временом, Нернстовске зависности у датом интервалу концентрација, брзине одговора електроде, поновљивости добијених резултата, као и периода у којем електрода може да се користи без промене у нагибу калибрационе криве (период употребе електроде).

Стабилност потенцијала арсенопиритне електроде

Зависност потенцијала арсенопиритне електроде од времена праћено је на $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ у одговарајућем растварачу, GBL и PC (Слика 3.1). Сва мерења су изведена у присуству помоћног електролита (раствор $t\text{-BuNClO}_4$, концентрације $0,05 \text{ mol/L}$) који се примењује за одржавање константне јонске јачине раствора. Са Сlike 3.1 се може запазити да се у оба растварача потенцијал веома мало мења ($5 - 10 \text{ mV}$ за време од 30 минута, као и да је ова промена потенцијала занемарљива у односу на дужину трајања ацидо-базних титрација [162].



Слика 3.1 Зависност потенцијала FeAsS електроде од времена у GBL (1) и PC (2).

Дакле, потенцијал FeAsS електроде се на самом почетку веома мало мења, а затим постаје константан. У оба испитивана растварача, γ -бутиролактону и пропиленкарбонату, стабилан потенцијал арсенопиритне електроде се успоставља за мање од 5 минута [162].

Време одговора арсенопиритне електроде

Након урањања арсенопиритне електроде и модификоване ZKE у дате растворе, време одговора арсенопиритне електроде је одређено мерењем времена које је протекло до постизања стабилне вредности потенцијала, почевши од јако киселих (раствор p -толуенсулфонске киселине концентрације 0,05 mol/L) до јако базних (раствор тетрабутиламонијум-хидроксида (ТВАН) концентрације 0,05 mol/L) раствора. Промена потенцијала арсенопиритне електроде из киселе у базну област кретала се у распону од +379 mV до -160 mV у GBL и од +434 mV до -67 mV у PC као растварачима (Табела 3.2) [162].

Арсенопирита електрода показује релативно брз одговор у испитиваним растварачима, 11 s у γ -бутиролактону и 14 s у пропиленкарбонату [162].

Табела 3.2 Време одговора FeAsS електроде у растворима *p*-TSA и ТВАН у GBL и РС

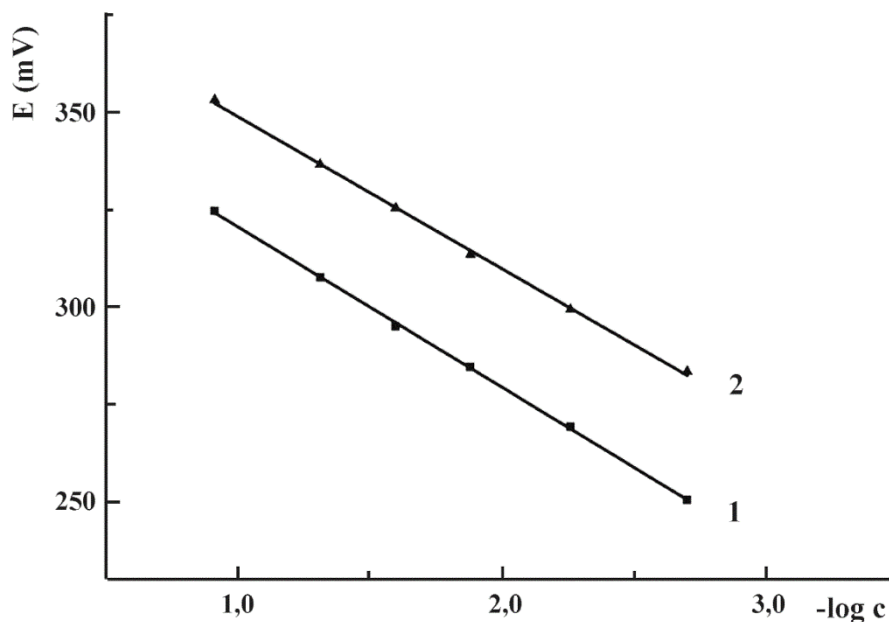
Растварач	t (s)	<i>p</i> -TSA, E (mV)	ТВАН, E (mV)
GBL	0	365	-155
	5	371	-157
	7	375	-158
	9	377	-159
	11	379	-160
	13	379	-160
	14	379	-160
	15	379	-160
РС	0	423	-51
	5	426	-55
	7	428	-58
	9	430	-61
	11	432	-63
	13	433	-65
	14	434	-67
	15	434	-67
	17	434	-67

Нагиб арсенопиритне електроде

Зависност потенцијала арсенопиритне електроде од концентрације је праћена у растворима *p*-толуенсулфонске киселине, у ћелији са контролисаном температуром ($25,0 \pm 0,1$) °C. Интервал тестираних концентрација *p*-толуенсулфонске киселине је ($1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-3}$) mol/L у GBL и РС. Јонска јачина раствора је одржавана константном са раствором *t*-BuNClO₄, концентрације 0,05 mol/L, у циљу смањења дифузионог потенцијала (ово је веома важно јер се током мерења концентрација мења десет пута). Калибрациони график зависности потенцијала арсенопиритне електроде од логаритма концентрације *p*-толуенсулфонске киселине у GBL и РС приказан је на Слици 3.2 [162].

Арсенопиритна електрода показује линеарну зависност у интервалу концентрација ($1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-3}$) mol/L за водоникове јоне (који потичу од *p*-толуенсулфонске киселине) у GBL и РС, са суб-Нернстовским нагибом калибрационе криве ($43,4 \pm 0,4$) mV по декади у γ -бутиролактону и ($40,1 \pm 0,3$) mV по декади у пропиленкарбонату [162]. График јасно показује да су водоникови јони одговорни за потенцијал који се јавља на површини арсенопиритне електроде.

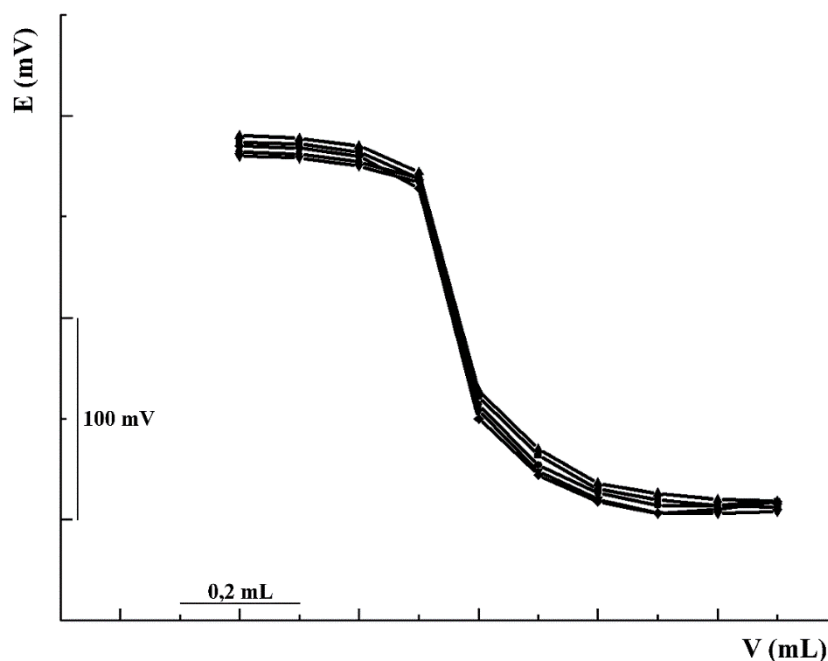
Пошто је потврђена задовољавајућа линеарност између потенцијала електроде и дате концентрације (Слика 3.2), уз потенцијал арсенопиритне електроде који је веома стабилан током времена (Слика 3.1), овај сензор се може практично применити за ацидо-базна одређивања у неводеним растварачима γ -бутиролактону и пропиленкарбонату [162].



Слика 3.2 Зависност потенцијала FeAsS електроде од $-\log c$ (p -TSA) у GBL (1) и PC (2).

Поновљивост и период употребе арсенопиритне електроде

Да би се утврдила ефикасност примене арсенопиритне електроде за детектовање ZTT при ацидо-базним одређивањима, као модел је изабрана титрација бензоеве киселине стандардним раствором калијум-хидроксида, концентрације 0,1000 mol/L у GBL. Добијени резултати су представљени на Слици 3.3.



Слика 3.3 Графички приказ поновљивости титрације бензоеве киселине у GBL применом FeAsS електроде.

Титрација је поновљена пет пута. Релативна стандардна девијација (RSD) добијених резултата износи $\pm 0,13\%$ (Табела 3.4) [162]. Са Сlike 3.3 се види да су добијени резултати одређивања бензоеве киселине са арсенопиритном електродом веома репродуктивни [162].

Наша истраживања су показала да се арсенопиритна електрода може користити у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату без временског ограничења. Мерењем је потврђено да се добијају исте вредности нагиба електроде и након годину дана употребе у примењеним растварачима. Свакако, примена арсенопиритне електроде, захтева свакодневно полирање површине минерала помоћу алуминијум-оксида [162].

3.2.3 Електрохемијска карактеризација магнетитне електроде у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату

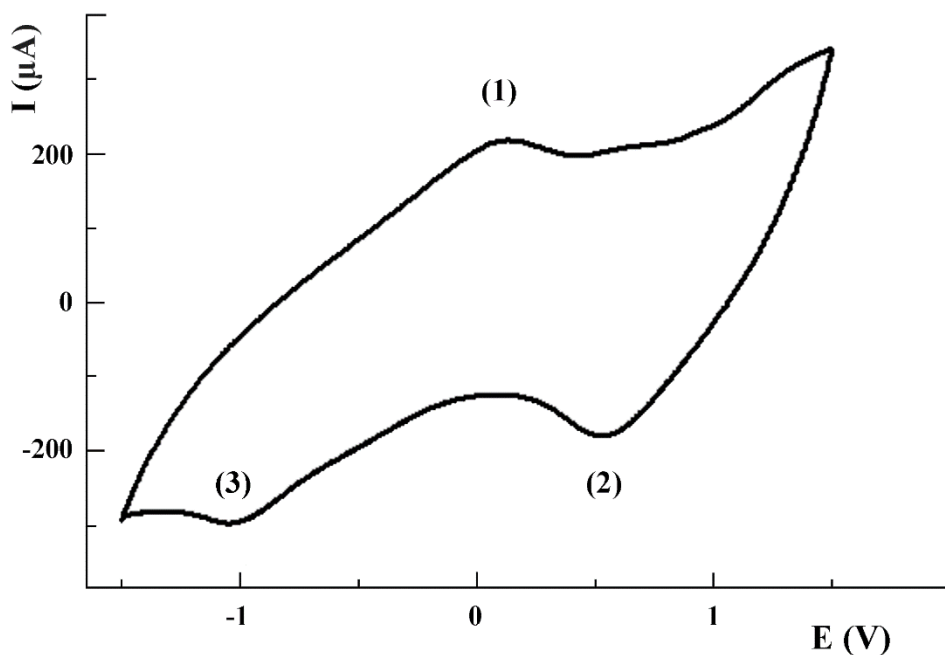
Применом методе цикличне волтаметрије и електроде на бази модификоване угљеничне пасте, проучени су електрохемијски процеси који се одвијају на површини магнетитне електроде у испитиваним растварачима [163]. Потенциометријска метода је коришћена да се дефинишу основне електроаналитичке особине сензора на бази магнетита у GBL и PC (стабилност потенцијала са временом, Нернстојска зависност у датом интервалу концентрација, брзина одговора, поновљивост добијених резултата и период употребе електроде) [163].

Електрохемијска карактеризација магнетитне електроде на бази угљеничне пасте цикличном волтаметријом

Главна компонента угљеничне пасте је графитни прах који омогућава функционисање електроде у електрохемијским мерењима. Друга компонента која улази у састав карбон пасте је везивно средство које је хемијски инертно и електронеактивно. За истраживања реализована у оквиру ове докторске дисертације, важна карактеристика органског везивног средстава је његова немешљивост и минимална растворљивост у неводеним растварачима [154]. Алберг (Ahlberg) и Асборнсон (Asbjornsson) су испитивали применљивост електроде на бази карбон пасте са органским везивним средством, методом хронокулometriје, са циљем да објасне природу процеса анодног растварања разних узорака природних минерала [197, 198]. Следствено томе, као органско везивно средство употребљено је силиконско уље. Магнетитна електрода, на бази угљеничне пасте, је веома хидрофобна, што смањује брзине реакција које се одвијају на самој површини електроде [199]. Дакле, пошто се електрохемијске реакције одвијају само на површини магнетитне електроде, најчешће и престају када се „истроши” спољашњи слој угљеничне пасте [200].

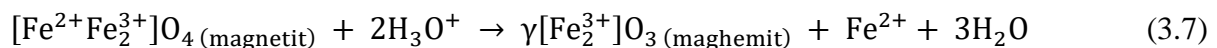
У оквиру ове докторске дисертације, електрохемијско понашање магнетитне електроде на бази угљеничне пасте је испитивано у GBL као растварачу, применом цикличне волтаметрије [163]. Пре извођења волтаметријског мерења, полирањем је припремљена површина радне електроде, применом чистог Al_2O_3 у праху, а затим једночасовном активацијом у помоћном електролиту. Да би се избегло додатно онечишћење површине радне електроде, непосредно после полирања, активације и испирања дејонизованом водом, урађена су мерења у електрохемијској ћелији. Овакав начин припреме површине електроде је веома значајан, јер се захваљујући њему добијају репродуктивни резултати мерења.

Снимљен је циклични волтамограм у раствору помоћног електролита $t\text{-BuNClO}_4$ концентрације $0,05 \text{ mol/L}$, применом $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CPE}$ као радне електроде, у интервалу потенцијала од $-1,50 \text{ V}$ до $1,50 \text{ V}$. Брзина скенирања је 50 mV s^{-1} . На Слици 3.4 је приказан циклични волтамограм свеже припремљене електроде $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CPE}$, у GBL као растварачу. Циклични волтамограм показује један анодни пик на потенцијалу $0,1 \text{ V}$ и два катодна пика на потенцијалима $0,5 \text{ V}$, односно $-1,0 \text{ V}$, као резултат процеса који се одвијају на $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CPE}$. Ако се скенирање потенцијала изведе у позитивном смеру, анодни пик (1), на потенцијалу $0,1 \text{ V}$, одговара оксидацији Fe^{2+} до Fe^{3+} јона, која води до претварања магнетита у магхемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и до растварања Fe^{2+} јона. Обрнутим скенирањем у негативном смеру, један добро дефинисан катодни пик (2) се јавља на потенцијалу $0,5 \text{ V}$ и одговара редукцији анодно произведених Fe^{3+} јона и други, добро дефинисан широки катодни пик (3) на негативнијем потенцијалу од $-1,0 \text{ V}$, који одговара редукцији Fe^{3+} јона који су у чврстом стању, а који су заостали на електроди [163].

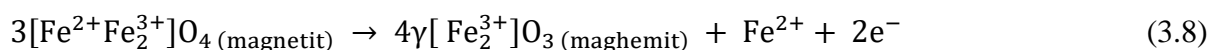


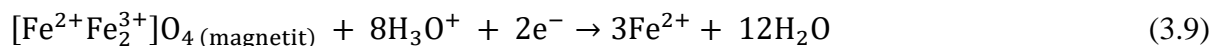
Слика 3.4 Циклични волтамограм за $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CPE}$ у GBL (помоћни електролит $t\text{-BuNClO}_4$ $c = 0,05 \text{ mol/L}$; $v = 50 \text{ mV/s}$).

Електрохемијско понашање $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CPE}$, на температури од $25 \text{ }^\circ\text{C}$, може се приказати следећим једначинама 3.7 – 3.9:



Једначина (3.7) описује делимично растварање магнетита, као и губитак кисеоника и Fe^{2+} јона из структуре магнетита. Експериментално, методом динамичке поларизације, потврђено је да је ова реакција контролисана помоћу две електрохемијске реакције:

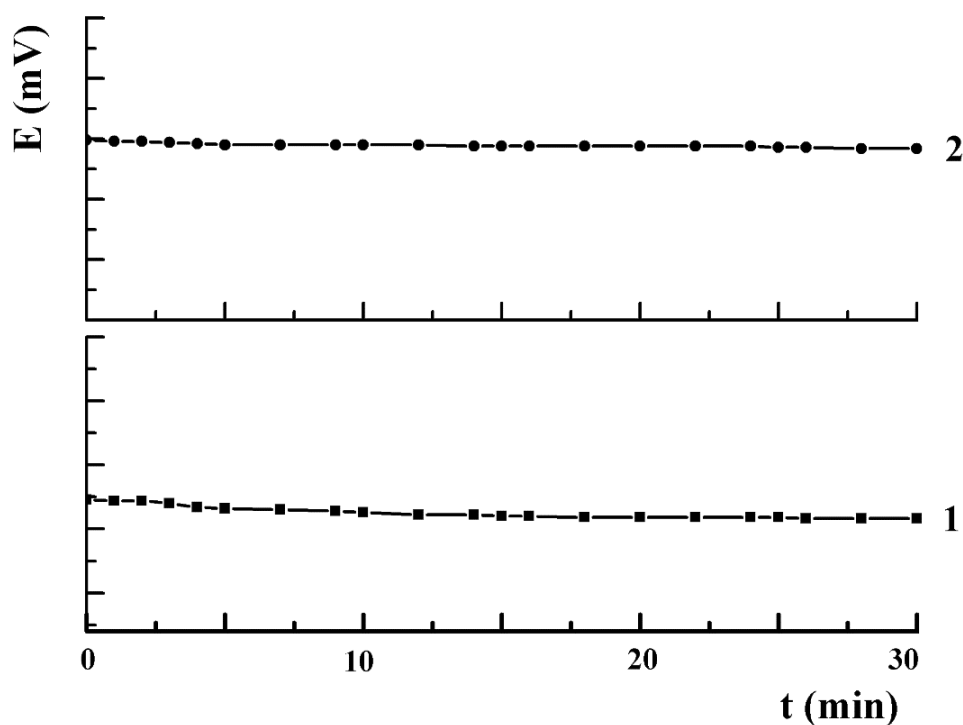




што резултира редукцијом Fe^{3+} јона у чврстом стању, стварањем оксидованог слоја и ослобађањем Fe^{2+} јона у раствор [201]. Fe^{3+} јони, настали у процесу оксидације магнетита, образују хидроксид на површини минерала и систем се понаша као сензор чији потенцијал зависи од концентрације водоникових јона. XPS подаци су показали да је гвожђе присутно у +3 оксидационом стању на површини „изреагованог” магнетита [201].

Стабилност потенцијала магнетитне електроде

Зависност потенцијала магнетитне електроде од времена је праћено у одговарајућем растварачу, GBL и PC на $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ (Слика 3.5). Раствор $t\text{-BuNClO}_4$, концентрације 0,05 mol/L, употребљен је за одржавање константне јонске јачине раствора. Са Сlike 3.5 се може видети да се у оба испитивана растварача потенцијал веома мало мења (неколико mV) за 30 минута. Као и код арсенопиритне електроде, ова промена потенцијала је занемарљива у односу на дужину трајања ацидо-базних титрација [163].

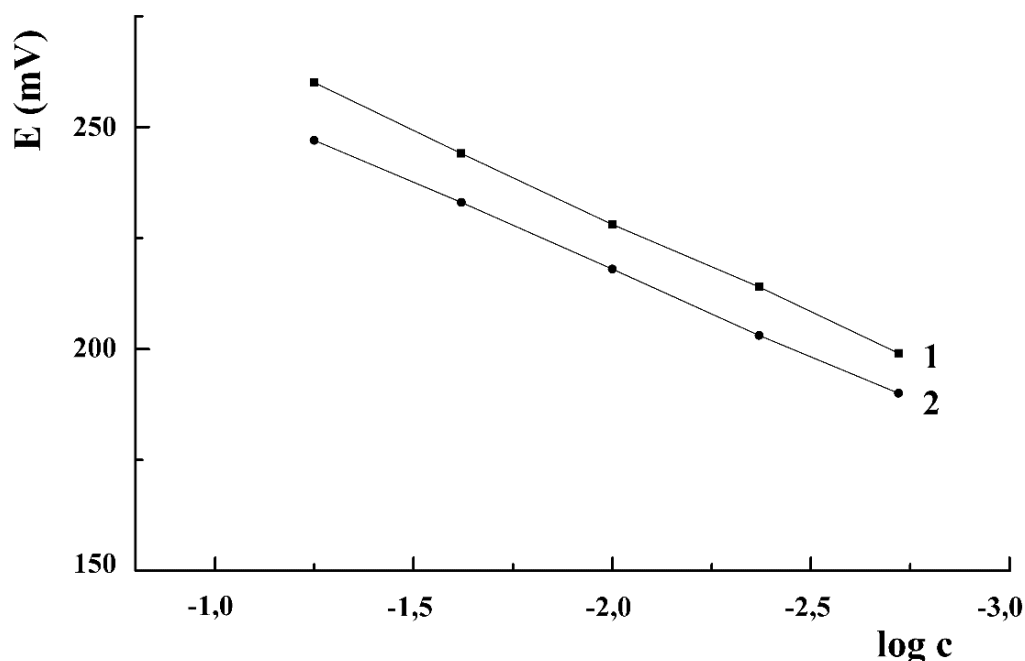


Слика 3.5 Зависност потенцијала Fe_3O_4 електроде од времена у GBL (1) и PC (2).

У оба испитивана растварача, γ -бутиролактону и пропиленкарбонату, стабилан потенцијал магнетитне електроде се успоставља за мање од 3 минута [163].

Нагиб магнетитне електроде

У ћелији са контролисаном температуром ($25,0 \pm 0,1$) °C праћена је зависност потенцијала магнетитне електроде од концентрације, у серији раствора *p*-толуенсулфонске киселине. Интервал испитиваних концентрација *p*-толуенсулфонске киселине је ($1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-3}$) mol/L у GBL и РС. Раствор *t*-BuNCIO₄, концентрације 0,05 mol/L, употребљен је за одржавање константне јонске јачина раствора. Калибрациони график зависности потенцијала магнетитне електроде од логаритма концентрације *p*-толуенсулфонске киселине у GBL и РС, приказан је на Слици 3.6 [163].



Слика 3.6 Зависност потенцијала Fe_3O_4 електроде од $-\log c$ (*p*-TSA) у GBL (1) и РС (2).

Магнетитна електрода показује линеарну зависност у интервалу концентрација ($1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-3}$) mol/L за воденикове јоне (који потичу од *p*-толуенсулфонске киселине) у GBL и РС, са суб-Нернстовским нагибом калибрационе криве ($41,0 \pm 0,5$) mV по декади у γ -бутиролактону и ($39,3 \pm 0,6$) mV по декади у пропиленкарбонату [163].

Магнетитни, као и арсенопиритни сензор се може успешно применити за одређивање киселина и база у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату пошто је утврђена задовољавајућа линеарна зависност између потенцијала електроде и концентрације датих јона (Слика 3.6), уз велику стабилност потенцијала електроде током времена (Слика 3.5) [163].

Време одговора магнетитне електроде

Након урањања магнетитне електроде и модификоване ЗКЕ у дате растворе, време одговора магнетитне електроде одређено је мерењем времена које је протекло до постизања стабилне вредности потенцијала. Мерење је започето са веома киселим

(раствор *p*-толуенсулфонске киселине концентрације 0,05 mol/L) растворима, све до веома базних (раствор тетрабутиламонијум-хидроксида концентрације 0,05 mol/L) раствора. Промена потенцијала магнетитне електроде из киселе у базну област кретала се у распону од +375 mV до -75 mV у GBL и од +394 mV до +6 mV у PC (Табела 3.3) [163].

Табела 3.3 Време одговора Fe₃O₄ електроде у растворима *p*-TSA и ТВАН у GBL и PC

Растварач	t (s)	<i>p</i> -TSA, E (mV)	ТВАН, E (mV)
GBL	0	360	-61
	5	366	-63
	7	368	-66
	9	370	-71
	11	372	-72
	13	373	-74
	15	375	-75
	17	375	-75
	19	375	-75
	PC	0	387
5		397	16
7		396	13
9		396	10
11		395	8
13		394	6
15		394	6
17		394	6

Магнетитна електрода показује релативно брз одговор у испитиваним растварачима, 15 s у γ -бутиролактону и 13 s у пропиленкарбонату [163].

Поновљивост резултата и период употребе магнетитне електроде

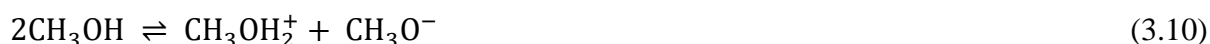
У циљу утврђивања ефикасности примене магнетитне електроде за ацидо-базна одређивања као модел је изабрана титрација бензоеве киселине стандардним раствором калијум-хидроксида, концентрације 0,1000 mol/L у PC. За шест сукцесивних одређивања, 27,60 mg бензоеве киселине, RSD је износила $\pm 0,17\%$ (Табела 3.5). Добијени резултати одређивања бензоеве киселине применом магнетитне електроде веома су репродуктивни [163].

Период употребе електроде се одређује понављањем мерења параметра неопходног за конструисање калибрационог графика зависности потенцијала електроде од концентрације *p*-толуенсулфонске киселине, за период од две године. Истраживања су показала да је нагиб магнетитне електроде остао константан, што значи да се магнетитна електрода може користити у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату без временског ограничења [163].

3.2.4 Аналитичка примена арсенопиритне и магнетитне електроде

Практични значај сензора на бази арсенопирита и магнетита је у овој дисертацији испитан њиховом применом као индикаторских електрода за ацидо-базне титрације у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату [162, 163]. Најчешће употребљавано титрационо средство у неводеним растварачима (посебно у GBL и PC) је метанолни раствор калијум-хидроксида [188].

Једначинама 3.10 – 3.15 се може приказати титрација једнобазне киселине (НА), на пример у PC ($C_4H_6O_3$) [155] са КОН у метанолу:



Реакције неутрализације у GBL се могу изразити на аналоган начин. У једначини 3.15, настала вода има негативне последице на измерене вредности потенцијала у току титрације. На основу претходно наведеног може се закључити да Нернстова једначина 3.4 поприма нов, проширен облик:

$$E = L + S \log \frac{a_{H_3O^+}^k}{(a_{H_2O})^{2k}} \quad (3.16)$$

Једначина 3.16 указује да потенцијал магнетитне електроде не зависи само од активитета водоникових јона, већи и од активитета воде [202].

Претходна испитивања у нашој лабораторији су показала да је метанолни раствор калијум-хидроксида знатно боље титрационо средство у GBL и PC од тетрабутиламонијум-хидроксида [188] и из тог разлога је примењен као титрант у свим испитивањима у оквиру ове докторске дисертације. Арсенопиритна и магнетитна електрода, спрегнуте са модификованом ZKE, испитане су као индикаторске електроде за неке потенциометријске реакције, како би се предложене електроде тестирале у неводеним растварачима, GBL и PC. Концентрације неких важних органских киселина, различите јачине – бензоеве ($pK_a = 4,21$ у води), салицилне ($pK_a = 2,97$ у води) и антранилне киселине ($pK_a = 5,00$ у води), одређене су потенциометријском титрацијом, стандардним раствором калијум-хидроксида, концентрације $0,1000 \text{ mol/L}$, у GBL и PC. Раствори свих испитиваних киселина су приближних концентрација, што значи да ће скокови потенцијала на ZTT зависити од јачине титроване киселине, типа примењеног електродног пара, као и од избора растварача. Сâми растварачи имају значајан утицај на висину скока на ZTT, јер имају директан нивелирајући/диференцирајући ефекат на јачину киселина. Такође, растворљивост ових киселина је знатно већа у GBL и PC него у води. Као упоредна индикаторска електрода коришћена је стаклена електрода [155].

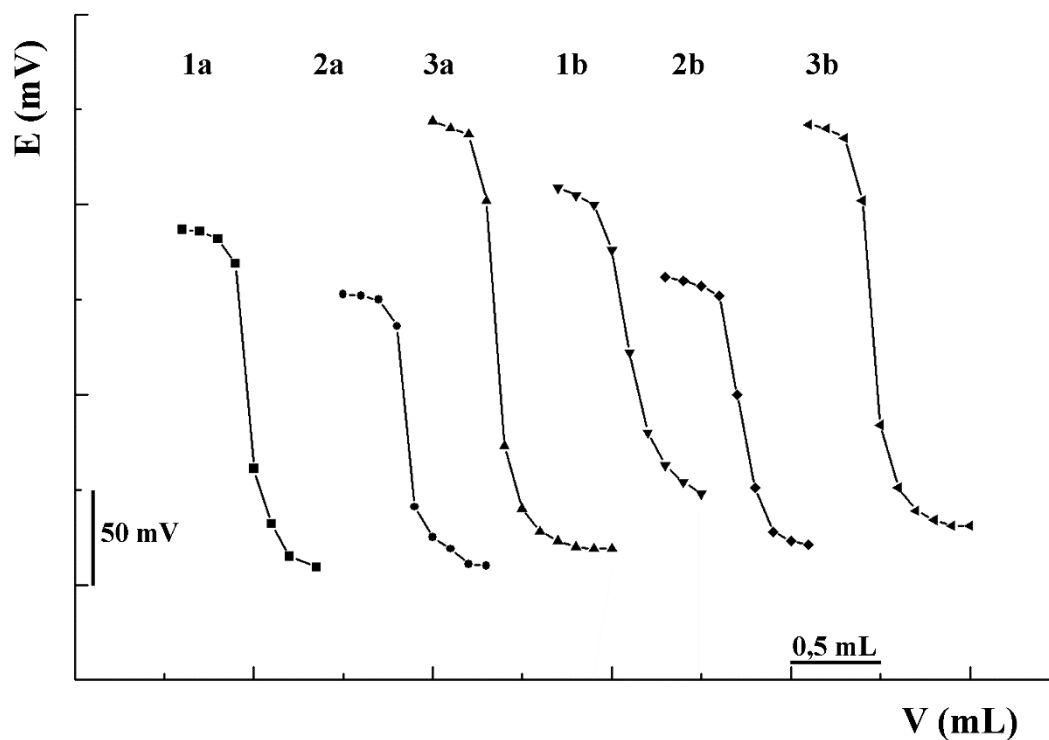
Бензоева киселина се најчешће користи као антимикуробни конзерванс који се додаје производима као што су храна, пиће, козметички и фармацеутски препарати и своју најјачу антибактеријску активност испољава на рН 2,5 – 4,0. Иако додавање бензоеве киселине може да продужи рок трајања производа и спречи губитак хранљивих састојака, прекомерни унос може да проузрокује токсичне ефекте у организму. Зато су законски ограничене максимално дозвољене концентрације бензоеве киселине у свакој врсти хране [203]. Примењују се многобројне прецизне аналитичке технике за одређивање тачне концентрације бензоеве киселине, у циљу контроле квалитета производа, као што су реверзнофазна HPLC метода [204], капиларна електрофореза [205], гасна хроматографија са пламено-јонизационим детектором [206].

Салицилна киселина (2-хидроксibenзоева киселина) је секундарни метаболит биљака једноставне фенолне структуре и кључни биљни хормон потребан за успостављање отпорности биљака на многе патогене организме [207]. Такође, показује бактериоцидне и фунгицидне активности које је чине кључним састојком у многим фармацеутским и козметичким формулацијама, а нарочито у производима за негу коже [208]. Међутим, због неефикасног уништавања ових препарата, велике количине салицилне киселине су откривене у подземним, површинским, па чак и пијаћим водама [209]. Зато је одређивање салицилне киселине значајно са ботаничког, еколошког и медицинског становишта. Новије методе за детекцију и квантификацију салицилне киселине укључују капиларну електрофорезу [210], HPLC са флуоресцентном детекцијом [211], гасну хроматографију са масеном спектрометријском детекцијом [212], електрохемијску оксидацију салицилне киселине на електроди од угљеничних влакна [213], као и на електроди од стакластог угљеника модификованој графен оксидом и угљеничним вишеслојним наноцевима [214], применом методе цикличне и диференцијалне пулсне волтаметрије.

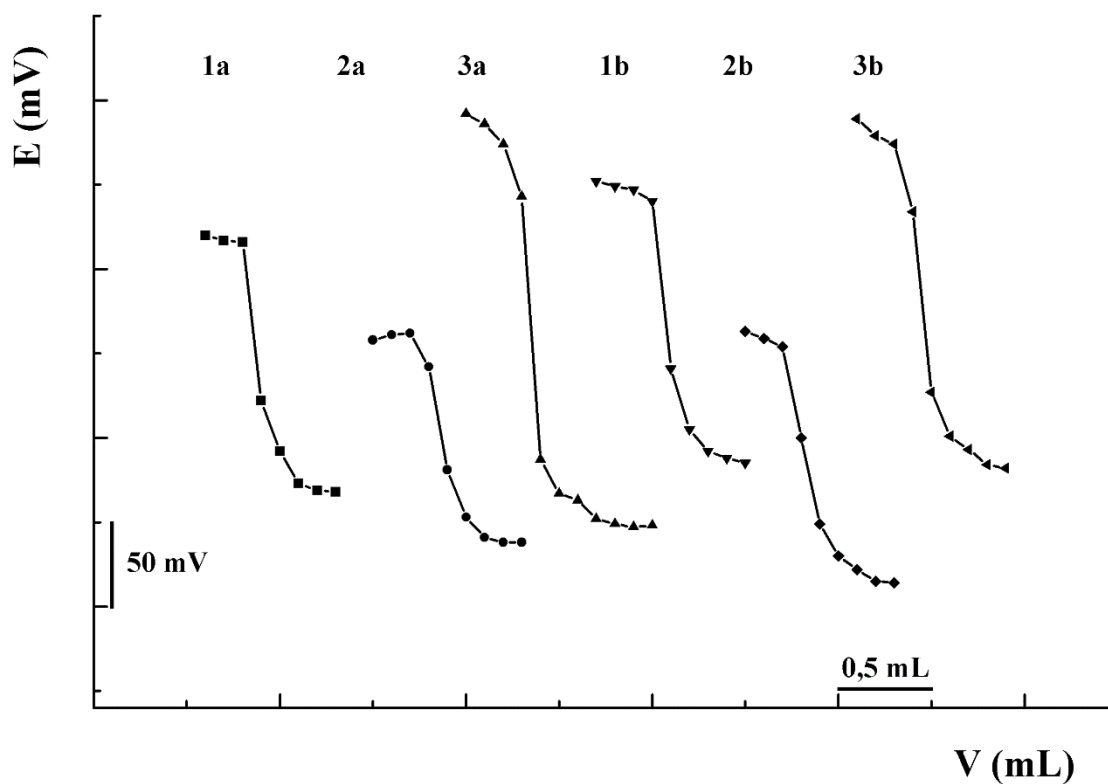
Антранилна киселина (2-аминобензоева киселина) је аминокиселина која има веома важну улогу у биолошким и хемијским процесима. Широко се примењује као полазни материјал за синтезу биолошки активних једињења, медикамената и синтетичких боја [215, 216]. Прекурсор је у биосинтези L-триптофана у биљкама, квасцу и бактеријама [217], а такође је укључена у биосинтезу фитохормона (ауксина) и његових прекурсора [218]. Антранилна киселина показује и антиинфламаторно, антимикуробно, антивирусно и инсектицидно дејство [219, 220]. Примењују се многобројне аналитичке методе за одређивање антранилне киселине у биолошким узорцима, као што су гасна [221], течна хроматографија [222], као и HPLC са флуоресцентном детекцијом [223].

Наведене методе одређивања киселина захтевају сложену лабораторијску опрему која укључује и сложену оперативну методологију. Зато, једноставне, брзе и осетљиве методе које не захтевају специјализоване вештине за тумачење података, добијају на све већем значају. У ту групу управо спадају електрохемијски сензори направљени од природних, нетоксичних минерала арсенопирита и магнетита.

Потенциометријске криве титрације бензоеве, салицилне и антранилне киселине стандардним раствором калијум-хидроксида, концентрације 0,1000 mol/L, у GBL и РС, применом електродних парова FeAsS – ZKE и Fe₃O₄ – ZKE, приказане су на Сликама 3.7 и 3.8 [162, 163].



Слика 3.7 Потенциометријске криве титрације бензојеве (1), антранилне (2) и салицилне (3) киселине у GBL (a) и PC (b) применом FeAsS електроде.



Слика 3.8 Потенциометријске криве титрације бензојеве (1), антранилне (2) и салицилне (3) киселине у GBL (a) и PC (b) применом Fe₃O₄ електроде.

Са Слика 3.7 и 3.8. се може уочити да се потенцијал постепено мења сукцесивним додавањем стандардног раствора калијум-хидроксида у раствор испитиваних киселина, а на тачки еквиваленције се региструје велика промена потенцијала. Потенциометријске титрационе криве су симетричне, са јасно дефинисаним скоковима потенцијала, што указује на велику осетљивост примењених сензора. У Табелама 3.4 и 3.5 су сумирани резултати одређивања испитиваних киселина, добијени потенциометријском титрацијом у GBL и PC, применом арсенопиритне и магнетитне електроде. Средња вредност шест одређивања је узета као коначна бројна вредност за RSD [162, 163].

Табела 3.4 Резултати одређивања киселина потенциометријском титрацијом у GBL и PC применом FeAsS електроде

Растварач	Титрована киселина	n ^a	Одмерено (mg)	Нађено (%)	RSD (%)
GBL	Бензоева киселина	5	27,60	99,53	±0,13
	Салицилна киселина	6	25,40	100,23	±0,12
	Антранилна киселина	6	28,03	100,02	±0,24
PC	Бензоева киселина	6	27,60	100,14	±0,27
	Салицилна киселина	6	25,40	99,95	±0,31
	Антранилна киселина	6	30,04	99,85	±0,10

^a број одређивања

Табела 3.5 Резултати одређивања киселина потенциометријском титрацијом у GBL и PC применом Fe₃O₄ електроде

Растварач	Титрована киселина	n ^a	Одмерено (mg)	Нађено (%)	RSD (%)
GBL	Бензоева киселина	5	27,60	99,75	±0,22
	Салицилна киселина	6	25,40	99,97	±0,36
	Антранилна киселина	7	28,03	100,23	±0,47
PC	Бензоева киселина	6	27,60	99,82	±0,17
	Салицилна киселина	6	25,40	100,05	±0,25
	Антранилна киселина	7	30,04	99,76	±0,20

^a број одређивања

Велика промена потенцијала на ZTT добијена ацидо-базним титрацијама у GBL и PC, применом електроодних парова FeAsS – ZKE, Fe₃O₄ – ZKE и стаклена – ZKE, приказана је у Табели 3.5. За одређивање испитиваних киселина у GBL и PC, промене потенцијала мерене са FeAsS и Fe₃O₄ електродом, веће су него са стакленом електродом. На пример, при титрацији бензоеве киселине, скок на ZTT се креће у распону (120 – 150) mV уз FeAsS, (125 – 142) mV уз Fe₃O₄ и (113 – 116) mV уз стаклену электроду у GBL и PC. Даље, применом арсенопиритне електроде у GBL као растварачу, скокови потенцијала за салицилну и антранилну киселину износе 197 mV/0,3mL и 125 mV/0,3mL,

а уз магнетитну электроду 207 mV/0,3mL и 109 mV/0,3mL. Сличне вредности скокова потенцијала добијене су и у РС као растварачу; за салицилну и антранилну киселину 186 mV/0,3mL и 106 mV/0,3mL применом FeAsS и 173 mV/0,3mL и 110 mV/0,3mL применом Fe₃O₄ електроде. Скокови потенцијала примењених индикаторских електрода, FeAsS и Fe₃O₄, сличних су вредности у растварачима GBL и РС (Табела 3.6 и Слика 3.7 и 3.8) [162, 163].

Табела 3.6 Скокови потенцијала на завршној тачки титрације (mV/0,3 mL) добијени применом FeAsS, Fe₃O₄ и стаклене електроде

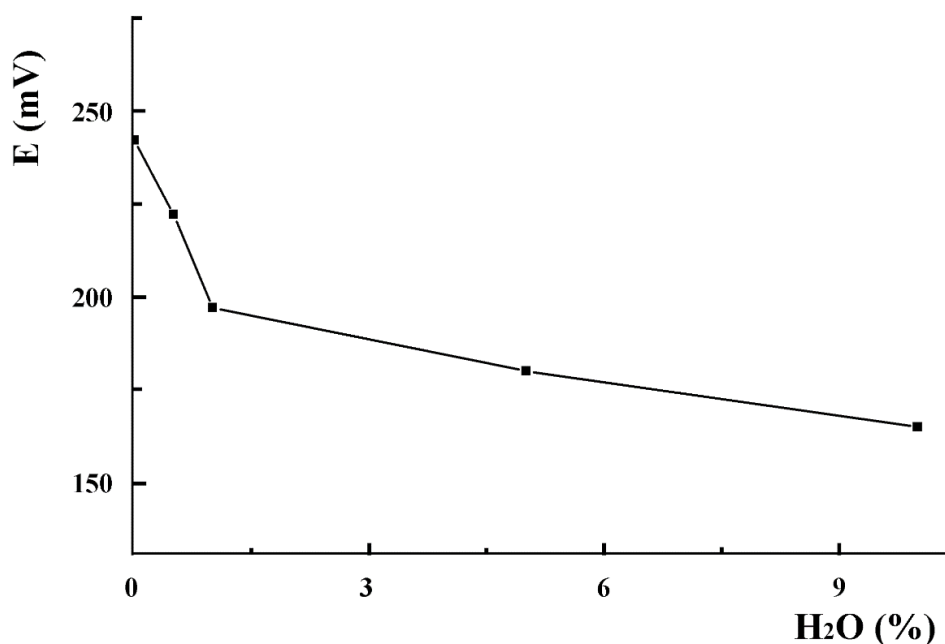
Растварач	Титрована киселина	FeAsS – ZKE	Fe ₃ O ₄ – ZKE	Стаклена – ZKE
GBL	Бензоева киселина	150	125	113
	Салицилна киселина	197	207	136
	Антранилна киселина	125	109	85
РС	Бензоева киселина	120	142	116
	Салицилна киселина	186	173	146
	Антранилна киселина	106	110	99

Добијени скокови потенцијала су довољно велики да омогућавају прецизно одређивање испитиваних киселина применом сензора на бази природних минерала арсенопирита и магнетита. Стабилан потенцијал на ZTT се веома брзо успоставља (30 – 60) s; промена потенцијала се поклапа са променом боје индикатора на ZTT [162, 163].

Резултати добијени у овом раду потврђују да не постоји статистички значајна разлика између теоријских и нађених вредности. Као што се може видети у Табелама 3.4 и 3.5, одређивање (25,4 – 30,04) mg датих киселине, показује стандардно одступање (99,53 – 100,23)% са RSD (\pm) у интервалу (0,10 – 0,31)% за FeAsS электроду и (99,75 – 100,23)% са RSD (\pm) у интервалу (0,17 – 0,47)% за Fe₃O₄ электроду. Наведена одступања су у прихватљивом опсегу, што указује да се ове електроде могу ефикасно применити за одређивање концентрације бензоеве, салицилне и антранилне киселина у GBL и РС [162, 163].

Понашање магнетитне индикаторске електроде у присуству воде, праћено је преко титрације бензоеве киселине, применом КОН као титрационог средства, у неводеном растварачу РС (Слика 3.9) [163].

Ако растварач садржи 0,5%, 1% и 5% воде, скокови потенцијала на ZTT износе 122 mV/0,3mL, 97 mV/0,3mL, односно 80 mV/0,3mL. Присуство воде у примењеним растварачима смањује скокове потенцијала на ZTT.



Слика 3.9 Утицај повећања процентног садржаја воде на скок потенцијала Fe_3O_4 електроде при потенциометријској титрацији бензоеве киселине у РС.

Значајан пад скока потенцијала се добија када је садржај воде већи од 5% [163]. Утицај воде на смањење скока потенцијала расте са порастом pK_a вредности киселине [56].

3.3 Природни минерали пирит, халкопирит и галенит као електрохемијски сензори

Проучавање основних принципа редокс реакција преноса електрона у неводним растварачима веома је важно за разумевање утицаја примењених растварача на редокс потенцијал примењених електрода, као и на механизам и кинетику редокс реакција. Критеријум за избор растварача као медијума за извођење ацидо-базних реакција је рН скала, а за одвијање редокс реакција је област радног потенцијала, који се, најчешће, одређује практично применом волтаметријске методе уз одговарајућу радну электроду [224]. Међутим, добијени подаци се доста разликују у различитим стручним књигама и прегледним чланцима, што указује на чињеницу да при коришћењу истих треба пажљиво проверити услове мерења. Широка област радних потенцијала неводених растварача, и према позитивним и према негативним вредностима, омогућава одвијање многобројних редокс реакција које се у воденој средини не одвијају. У ту групу растварача спадају и ацетонитрил, γ -бутиролактон и пропиленкарбонат, који су и примењени у испитивањима редокс реакција у оквиру ове докторске дисертације [161].

Титриметријске методе засноване на редокс реакцијама примењују се у бројним областима хемије, а у последње време истраживања су усмерена према редокс титрацијама у неводним или мешовитим растварачима. Иако су систематска проучавања хемијских процеса у неводним срединама започета још с почетка прошлог

века, првобитно су била сконцентрисана готово искључиво на ацидо-базним реакцијама. Теоријски приступ и практична употреба редокс реакција у неводним растварачима још увек није достигла ниво који је могућ за ацидо-базне реакције. Главни разлог је тај што су редокс реакције веома сложени системи у којима је основни процес преноса електрона само један од неколико ступњева механизма хемијске реакције [3]. Најчешће, целокупан процес код органских супстанци укључује и дисоцијацију и стварање нових ковалентних веза, што се обично дешава у неколико фаза, формирањем различито реактивних интермеђијера. Из тог разлога је немогуће користити вредности формалних редокс потенцијала за предвиђање аналитичке применљивости редокс реакција у неводним растварачима; додатно, ове вредности су често и непознате. Оптимални услови за одређивање различитих супстанци у неводним растварачима се најчешће добијају експериментално, а не на основу темељног теоријског познавања испитиваних редокс система [225].

Различите неорганске и органске супстанце које су или нерастворне у води или са њом реагују, могу бити титроване у неводним растварачима. За разлику од ацидо-базних реакција, постоји само неколико ревија које покривају поље редокс титрација у неводним растварачима, од којих је ревија Барека (Barek) и Берка (Berka) најопсежнија и најдетаљнија [225]. У поређењу са електрохемијским техникама, волтаметријом и амперометријом, примена потенциометрије као методе за проучавање редокс реакција, последњих година је порасла са развојем нових, инертних индикаторских електрода које су директно укључене у селективну оксидацију/редукцију анализата, као и због осетљивости, селективности и економичности метода. Потенциометријске редокс титрације су такође корисне за тумачење механизма редокс реакција. У органским растварачима, најчешће коришћена оксидациона средстава су Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Ce^{4+} , Pb^{4+} , Cr^{6+} , Mn^{7+} јони, халогени (Cl_2 , Br_2 и I_2) и халогена једињења, а редукциона средстава Cr^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{2+} јони, аскорбинска киселина и анјонски радикали органских једињења [3].

Дихлорамин-, „В” (N,N' -дихлорбензен-сулфонамид) је употребљен као редокс титрант у глацијалној сирћетној киселини за потенциометријско одређивање хидразина, аскорбинске киселине, фeroцијанида, хидрохинона, 8-хидроксихинолина, Sb^{3+} јона и Tl^+ јона, као и алил-, кротил- и циметил-алкохола поступаком повратне титрације [226]. Диброамин-В се понаша на сличан начин [227]. Утврђено је да се комплекс тровалентног титана, у смеси растварача глицерол- N,N -диметилформаид може применити као титрант за потенциометријско одређивање хидроксиламина и нитрозо једињења, методом ретитрације. Вишак Ti^{3+} јона је титрован раствором бакар(II)-хлорида у N,N -диметилформаиду [228]. Јодометријском методом испитани су неоргански и органски сулфиди (пропан-тиол, бутан-тиол, тиофенол) у N,N -диметилформаиду са потенциометријском детекцијом ЗТТ и границом детекције (LOD) од $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ [229]. Верма (Verma) и Кумар (Kumar) су урадили опсежна истраживања на пољу редокс реакција у неводеној средини [230-232]. Развили су једноставне, брзе, тачне и апликативне потенциометријске методе за одређивање ксантата и дитиокарбамата [230], примарних и секундарних амина [231], изоцијаната и изотиоцијаната [232] у ацетонитрилу са јод-монобромидом као титрантом.

Главни ограничавајући фактор за примену неводних растварача као медијума за редокс одређивања је недостатак редокс реагенса одговарајуће стабилности [3]. Доступност таквих титранта омогућава оксидацију разних једињења нерастворних или нестабилних у води. Показано је да се у потенциометријским редокс титрацијама у ацетонитрилу, Cu^{2+} јон најчешће користи као једно од јаких оксидационих средстава. Редукција Cu^{2+} јона у Cu^0 се одвија у једном ступњу у води, али тече у два ступња у ацетонитрилу, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$. У AN, Cu^+ јон је изузетно стабилан због његове јаке

солватације и процес $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ се дешава на веома позитивном потенцијалу, док се процес $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ дешава на веома негативном потенцијалу [3]. Сен (Senne) и Кратчвил (Kratochvil) су веома прецизно одредили стандардни потенцијал електродног пара Cu(II)/Cu(I) у AN који износи $+0,679 \text{ V}$ у односу на стандардни потенцијал Ag^+/Ag система [233]. У испитивањима редокс титрација у оквиру ове дисертације управо је и примењен Cu^{2+} јон у AN као титрант, јер је јако оксидационо средство које, не само што има висок редокс потенцијал, већ и велику стабилност у раствору и могућност брзе оксидације многобројних једињења [3]. Кратчвил и сарадници су употребили анхидровани раствор бакар(II)-перхлората у AN за одређивање тетрабутиламонијум-јодида, тиоурее, арил-аминa и фероцена (Fc) потенциометријском титрацијом, користећи Pt жицу као индикаторску и Ag/Ag^+ као референтну електроду [234]. Кратчвил и Квирк (Quirk) су применили фероцен као примарни стандард за стандардизацију раствора бакар(II)-перхлората у AN [153]. Показали су да фероцен испуњава све услове примарног стандарда; поред велике молекулске масе, стабилан је, нехигроскопан на ваздуху, лако се пречишћава, брзо и стехиометријски реагује са Cu^{2+} јонима у AN и даје велики скок потенцијала на ZTT [153]. Мртињаја (Mruthyunjaya) и Марти (Murthy) су користили раствор бакар(II)-перхлората у AN за потенциометријско одређивање тиоурее у комплексима бакар(I)-тиоурее, при различитим експерименталним условима [235]. Исти аутори су проучавали ефекте анјона на редокс одређивања са Cu^{2+} јонима у AN [236]. Верма и Кумар су применили бакар(II)-нитрат за визуелно и потенциометријско одређивање ксантата и тритиокарбоната у AN [237]. Исти аутори су развили и једноставан потенциометријску методу за одређивање изотиоцијаната у AN са бакар(II)-перхлоратом као титрационим средством у комерцијалним формулацијама инсектицида [238].

После више од пола века интензивних истраживања, а у циљу индустријске примене, најчешће у хидрометалургији, механизми оксидације и биооксидације сулфидних минерала, пирита, халкопирита и галенита у киселим и базним срединама и даље нису у потпуности разјашњени. Већина сулфидних минерала су полупроводници са довољно малом отпорношћу, што омогућава примену електрохемијских техника за проучавање њиховог механизма растварања [239]. Након конструкције одговарајућих електрода на бази сулфидних минерала, различите електроаналитичке технике се могу применити за карактеризацију површинског слоја поменутих минерала. Генерално, различите *in situ* електрохемијске технике (CV, EIS, потенциодинамичка и потенциостатска поларизација и хроноамперометрија [59, 240]) и *ex situ* спектроскопске методе (XPS [59]) примењене су за разумевање механизма растварања пирита, халкопирита и галенита. Реакције растварања сулфидних минерала још увек нису сасвим проучене, јер упркос неким заједничким особинама, растварање сваког сулфидног минерала је различит и веома сложен процес.

За мерења редокс потенцијала, поред најчешће коришћене платинске електроде, ISE са чврстом мембраном без унутрашњег раствора имају важну улогу у проучавању редокс реакција у води и неводним растварачима. Претходна испитивања су показала да се минерал пирит може применити као сензор за детекцију ZTT у потенциометријским редокс титрацијама у воденом раствору [241]. Такође, монокристали пирита, халкопирита и галенита су употребљени као индикаторске електроде за потенциометријске редокс титрације различитих једињења, фероцена, тетрабутиламонијум-јодида, тиоурее и хидрохинона, у AN уз бакар(II)-перхлорат као титрационо средство. Релативна стандардна девијација одређивања била је мања од $\pm 0,58\%$ [55].

У оквиру ове дисертације, настављена су испитивања природних сулфидних минерала у неводним растварачима, ацетонитрилу, γ -бутиролактону и

пропиленкарбонату. Пошло се од чињеница да су поменути растварачи изузетно погодни за електрохемијска истраживања редокс реакција због широког радног опсега како према позитивним, тако и према негативним вредностима потенцијала [3] и да су минерали пирит, халкопирит и галенит успешно коришћени као електрохемијски сензори за детекцију ZTT у води и неводеним растварачима [53, 55]. Разумевањем начина функционисања наведених сулфидних електрода и њихових електрохемијских карактеристика применом потенциометрије, омогућена је њихова даља примена за редокс одређивања неких органских једињења у ацетонитрилу, γ -бутиролактону и пропиленкарбонату. Основни циљ ове дисертације је управо и био да се развије брза и економична метода за одређивање биолошки значајних супстанци у комерцијалним фармацеутским препаратима.

3.3.1 Електродни потенцијал пиритне, халкопиритне и галенитне електроде

У структури испитиваног природног минерала пирита налази се широк спектар елемената у траговима (поред 0,6% Cu и 0,001% Mn, присутни су 0,36% Al, 0,002 % Pb, 0,001 % Sn, 0,01 % Ni, 0,001 % Ag, 0,1 % Zn, 0,05 % Ti, 0,001 % Mo, 1,86 % SiO₂) [16]. Присуство ових примеса може узроковати значајне разлике у особинама минерала које даље директно утичу на реактивност површинског слоја, а самим тим и на потенцијал пиритне електроде [63]. Октаедарски координован Fe²⁺ јон у пириту је у ниско-спинском стању, са електронском конфигурацијом (t_{2g})⁶ (e_g)⁰. Ниво t_{2g} је потпуно попуњен са 6d електронима гвожђа, а молекулске орбитале S₂²⁻ анјона имају спарене електроне, чиме се пирит сврстава у дијамагнетике и у нереактивне минерале [66]. Овај нереактивни, хемијски инертан минерал, који припада полупроводницима [67], може се користити као сензор за мерење електродног потенцијала.

Минерали халкопирит и галенит су релативно нерастворни у води, а њихова растворљивост расте у присуству јаких оксидационих средстава. Међутим, као и пирит и ови минерали показују полупроводничке особине и слабу реактивност, што их сврстава у категорију сензора потенцијално примењивих за редокс одређивања.

Сама структура халкопирита указује на висок проценат бабра, а хемијске анализе узорка пирита и галенита [242] указују да је бакар већ инкорпориран у кристалну решетку минерала, што је била основа за претпоставку да се ови минерали могу применити као електрохемијски сензори за потенциометријске редокс титрације уз примену бакар(II)-перхлората као титрационог средства у оквиру ове дисертације. Присуство јона бабра у кристалној решетки ових минерала, дефинише зависност потенцијала индикаторских електрода од концентрације јона бабра, тако да се једначина за потенцијал може изразити као:

$$E = L + 0,059 \log \frac{c_{Cu^{2+}}}{c_{Cu^{+}}} \quad (3.17)$$

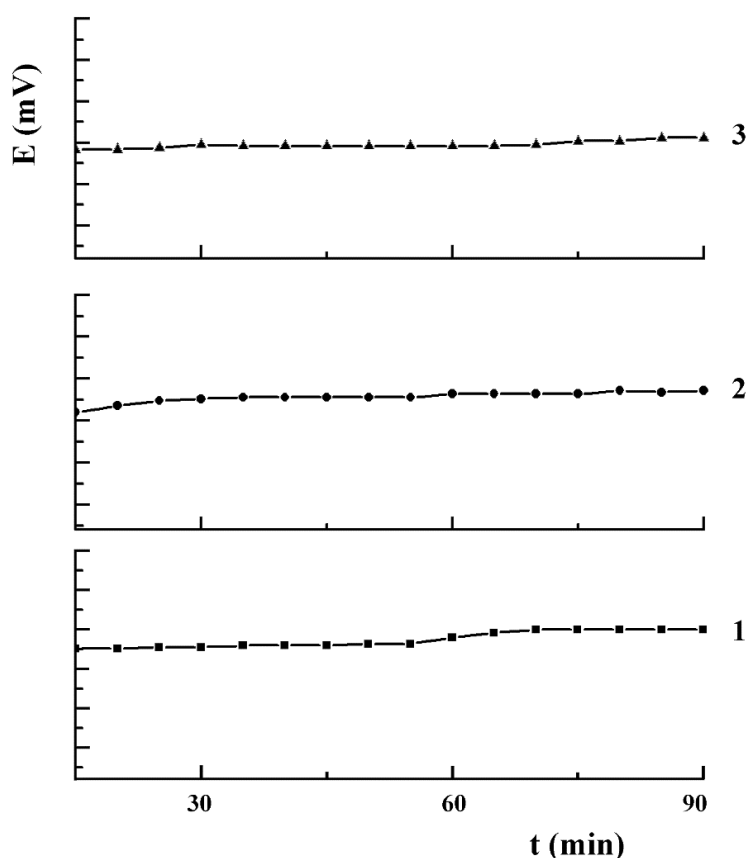
где су $c_{Cu^{2+}}$ и $c_{Cu^{+}}$ укупне концентрације Cu²⁺ и Cu⁺ јона, а L је условни редокс потенцијал Cu²⁺/Cu⁺ система. Дакле, потенцијал пиритне, халкопиритне и галенитне индикаторске електроде зависи од односа концентрација Cu²⁺ и Cu⁺ јона, чиме је омогућена њихова примена као електрохемијских редокс сензора у неводеним растварачима.

3.3.2 Електрохемијска карактеризација пиритне, халкопиритне и галенитне електроде у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату

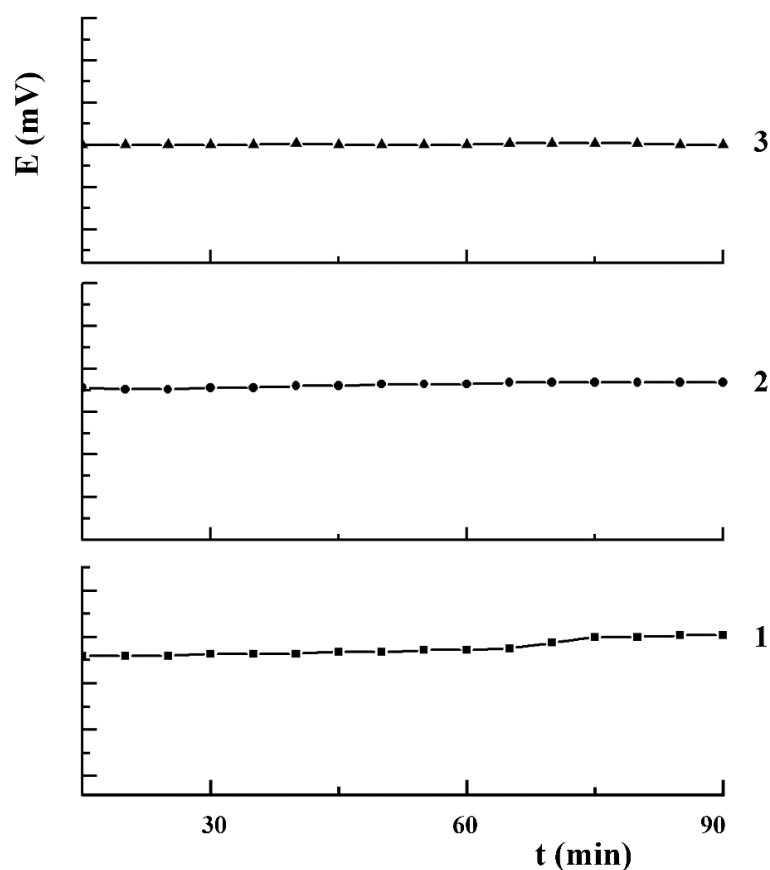
Потенциометријска метода је примењена у циљу електрохемијске карактеризације пиритне, халкопиритне и галенитне електроде у неводним растварачима, GBL и PC [161]. Испитивања понашања површине сулфидних електрода, описана су преко праћења стабилности потенцијала са временом, брзине одговора, хемијске инертности, поновљивости добијених резултата и периода употребе електрода.

Стабилност потенцијала пиритне, халкопиритне и галенитне електроде

Зависност потенцијала пиритне, халкопиритне и галенитне електроде од времена праћено је на $(25,0 \pm 0,1)$ °C у одговарајућем растварачу, GBL и PC (Слике 3.10 и 3.11). За одржавање константне јонске јачина раствора коришћен је раствор t -BuNClO₄, концентрације 0,05 mol/L. Са Слика 3.10 и 3.11 може се видети да се у оба испитивана растварача, потенцијал незнатно мења (неколико mV) за 90 минута. Ова промена потенцијала је занемарљива у односу на дужину трајања редокс титрација [161].



Слика 3.10 Зависност потенцијала FeS₂ (1), CuFeS₂ (2) и PbS (3) електроде од времена у GBL.



Слика 3.11 Зависност потенцијала FeS₂ (1), CuFeS₂ (2) и PbS (3) електроде од времена у РС.

Може се закључити да се потенцијали FeS₂, CuFeS₂ и PbS електроде на самом почетку веома мало мењају, а затим постају константни. У оба испитивана растварача, γ -бутиролактону и пропиленкарбонату, стабилан потенцијал пиритне, халкопиритне и галенитне електроде се успоставља за око 5 минута [161].

Време одговора пиритне, халкопиритне и галенитне електроде

Време одговора пиритне електроде је утврђено мерењем времена које је протекло до постизања стабилне вредности потенцијала, урањањем пиритне и модификована ZKE у дате растворе, почев од раствора ниске до раствора високе концентрације бакар(II)-перхлората ($1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$) mol/L. Промена потенцијала пиритне електроде кретала се од +461 mV до +859 mV у РС и од +369 mV до +709 mV у GBL као растварачима. Такође, халкопиритна и галенитна електрода показују брз одговор у примењеним растварачима. Промена потенцијала халкопиритне електроде кретала се од +387 mV до +733 mV у РС и од +482 mV до +703 mV у GBL. Промена потенцијала галенитне електроде кретала се од +94 mV до +456 mV у РС и од -49 mV до +559 mV у GBL [161].

Пирита, халкопиритна и галенитна електрода показују релативно брз одговор у испитиваним растварачима. Време одговора пиритне електроде је 10 s у пропиленкарбонату и 12 s у γ -бутиролактону, халкопиритне електроде је 12 s у пропиленкарбонату и 10 s у γ -бутиролактону и галенитне електроде је 15 s у пропиленкарбонату и 10 s у γ -бутиролактону [161].

Поновљивост резултата и период употребе пиритне, халкопиритне и галенитне електроде

У циљу утврђивања поновљивости добијених резултата применом пиритне индикаторске електроде за одређивање ZTT при редокс одређивањима, титрован је фероцен стандардним раствором бакар(II)-перхлората у GBL. За шест сукцесивних одређивања 23,84 mg фероцена, RSD је износила $\pm 0,38\%$ (Табела 3.7). Овај податак показује да су добијени резултати одређивања фероцена са пиритном електродом веома репродуктивни [161].

Пиритна, халкопиритна и галенитна електрода показују механичку отпорност и хемијску инертност у односу на оба растварача и могу се користити без претходних припрема у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату, уз могућност примене без временског ограничења. Ове електроде су и након годину дана употребе показале резултате који се поклапају са резултатима мерења добијеним са свеже припремљеним електродама [161].

3.3.3 Аналитичка примена пиритне, халкопиритне и галенитне електроде

Фероцен припада групи органометалних једињења која имају јединствену „сендвич” структуру, у којој је Fe^{2+} јон смештен између два паралелна циклопентадиенска прстена. Карактеристике га реверзибилан једноелектронски процес оксидације који ово једињење чини „референцом” у електрохемији [243]. У широком спектру научних области, ово једињење је једно од најчешће коришћених металоцена због својих изванредних електрохемијских својстава, лакоће функционализације, мале биотоксичности, као и комерцијалне доступности. Такође, фотохемијски и термички је стабилан, што представља значајну карактеристику за његове многобројне примене [244]. Фероцен и његови деривати су од значаја на различитим пољима истраживања и примене, почев од области органских синтеза [245], асиметричне катализе [246], преко електрохемије [247], науке о функционалним биоматеријалима која укључује сензоре [248] и електроактивне материјале [249], до биомедицинских истраживања [250]. Сразмерно набројаним применама фероцена и његових деривата, у употреби су и многобројне аналитичке методе за њихово одређивање које најчешће представљају комбинацију метода сепарације (хроматографије и електрофорезе) са масеном спектрометријом, атомском спектроскопијом и методама електрохемије [251].

Тиоуреа је органско, сумпорно једињење које је структурно слично, а по физичким и хемијским својствима, знатно различито од урее. Тиоуреа има широк спектар примене у пољопривреди, аналитичкој хемији, металургији и области медицине. Користи се као антифугални агенс, хербицид и као регулатор раста биљака, због способности да уклања велики број реактивних кисеоничних врста (H_2O_2 и супероксидних радикала) произведених у биолошким системима, што се позитивно одражава на метаболизам сумпора, хомеостазу и антиоксидативну активност биљака [252]. У медицини се тиоуреа и њени деривати примењују као антиоксиданти, антибактеријски и антиинфламаторни агенси [253]. Поред тога, тиоуреа улази у састав многобројних лекова, као што су антидијабетички, антихипертензивни, антиепилептички лекови [253]. У аналитичкој хемији се користи као реагенс за спектроскопска одређивања неких метала [254]. Многобројне методе су предложене за одређивање тиоурее, као што су Раманова спектроскопија [255], волтаметрија [256], HPLC [257], хемилуминисценција [254] и масена спектрометрија [258].

Литературни подаци о детекцији тетрабутиламонијум-јодида су веома оскудни. Познато је да је тетрабутиламонијум-јодид кватернерна амонијумова со која се користи у реакцијама синтезе етара као катализатор [259] и као помоћни електролит у поларографским мерењима у органским растварачима (диоксану, тетраhydroфурану и алкохолима), што је посебно корисно у проучавању органских једињења која су нерастворна у води, а растворљива у хидрофилним срединама [260]. Развијена је метода за потенциометријско одређивање у хлороформу уз тетрабутиламонијум-перјодат као титрационо средство. Реакција између ова два једињења такође се може употребити као потенциометријски индикатор за детекцију ZTT, при ацидо-базним титрацијама у хлороформу [261].

Фенилхидразин се најчешће користи као хемијски интермедијер у фармацеутској, агрохемијској и хемијској индустрији. Доступне су само ограничене информације о токсикокинетици фенилхидразина. Из тог разлога, од посебног је значаја да се развију прецизне методе за одређивање његове тачне концентрације. Неколико техника, као што су спектрофотометрија [262], кинетичке методе [263], хроматографија [264] и капиларна електрофореза [265] употребљене су за његову детекцију.

Потенциометрија, као далеко једноставнија, брза и осетљива техника детекције, коришћена је у овој дисертацији за одређивање поменутих једињења, уз употребу електрохемијских сензора направљених од природних, нетоксичних минерала пирита, халкопирита и галенита [161]. Практични значај предложених сензора као индикаторских електрода, тестиран је њиховом применом за редокс титрације горе наведених органских једињења, фероцена, тиоуреа, тетрабутиламонијум-јодида и фенилхидразина, стандардним раствором бакар(II)-перхлората, концентрације 0,04000 mol/L, у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату [161].

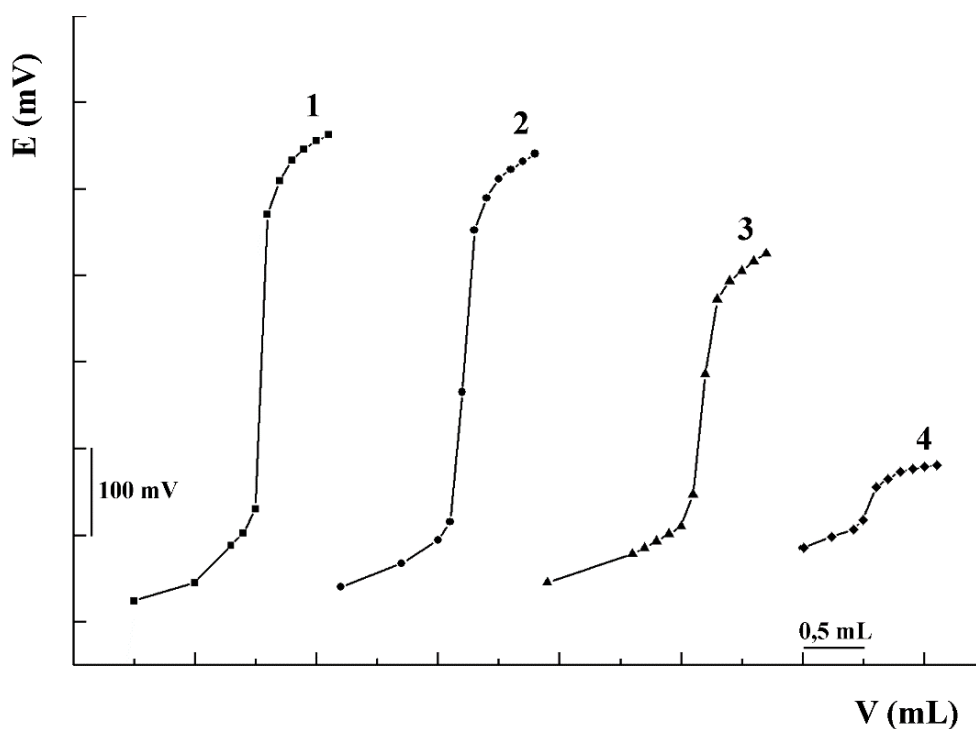
Оксидација фероцена са бакар(II)-перхлоратом

Титрација фероцена стандардним раствором бакар(II)-перхлората се одвија по следећој реакцији:

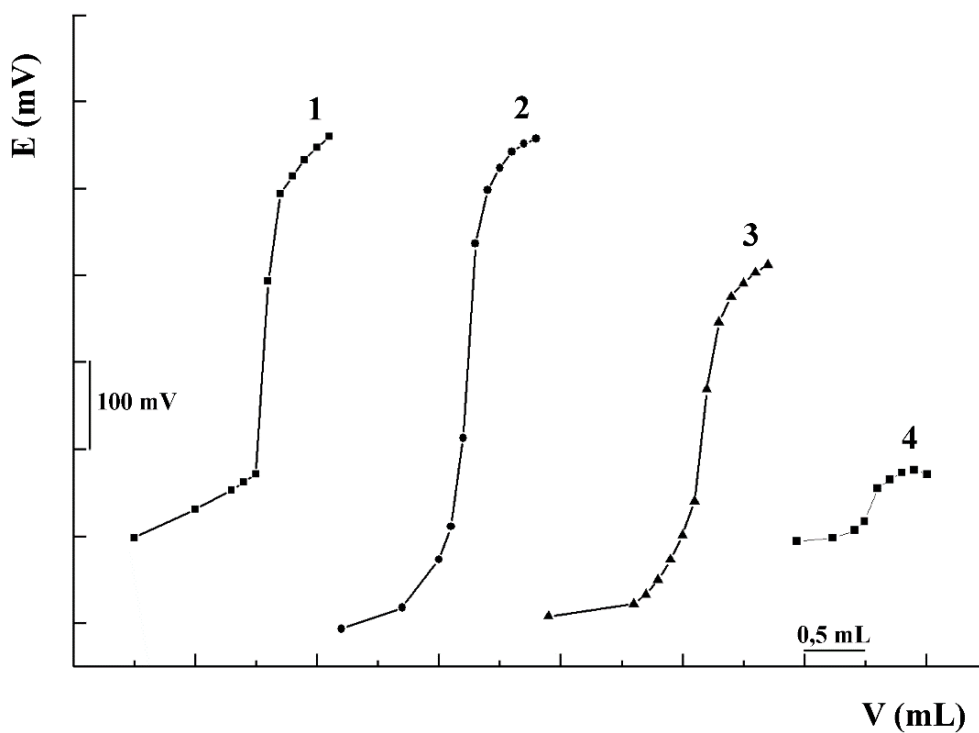


Фероцен се брзо и стехиометријски оксидује до фероценијум јона са раствором Cu^{2+} јона у GBL и РС. Применом FeS_2 , CuFeS_2 и Pt електроде за праћење редокс реакције, на ZTT се запажа велики скок потенцијала. Такође је утврђено да фероцен показује велику стабилност у овим растворима. Све набројане чињенице, чине фероцен погодним једињењем за ову врсту одређивања.

Криве титрације фероцена стандардним раствором бакар(II)-перхлората у GBL и РС, применом електродних парова $\text{FeS}_2 - \text{ZKE}$, $\text{CuFeS}_2 - \text{ZKE}$, $\text{PbS} - \text{ZKE}$ и $\text{Pt} - \text{ZKE}$, приказане су на Сликама 3.12 и 3.13, а резултати одређивања фероцена потенциометријском титрацијом, приказани су у Табели 3.7 [161].



Слика 3.12 Потенциометријске криве титрације фероцена у РС применом Pt (1), FeS₂ (2), CuFeS₂ (3) и PbS (4) електроде.



Слика 3.13 Потенциометријске криве титрације фероцена у GBL применом Pt (1), FeS₂ (2), CuFeS₂ (3) и PbS (4) електроде.

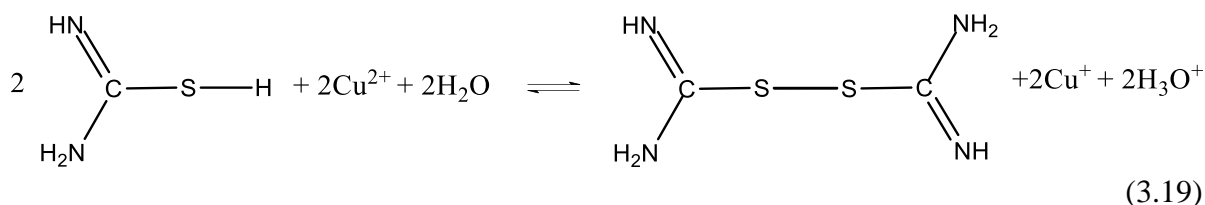
Табела 3.7 Резултати одређивања фероцена потенциометријском титрацијом у GBL и РС применом FeS₂, CuFeS₂, PbS и Pt електроде

Растварач	Електродни пар	n ^a	Одмерено (mg)	Нађено (%)	RSD (%)
GBL	FeS ₂ – ZKE	6	23,84	100,05	±0,38
	CuFeS ₂ – ZKE	6	23,84	100,23	±0,29
	PbS – ZKE	6	23,84	100,09	±0,31
	Pt – ZKE	6	23,83	99,61	±0,16
PC	FeS ₂ – ZKE	6	23,81	99,74	±0,16
	CuFeS ₂ – ZKE	6	23,83	99,93	±0,40
	PbS – ZKE	5	23,84	99,78	±0,42
	Pt – ZKE	6	23,83	99,71	±0,19

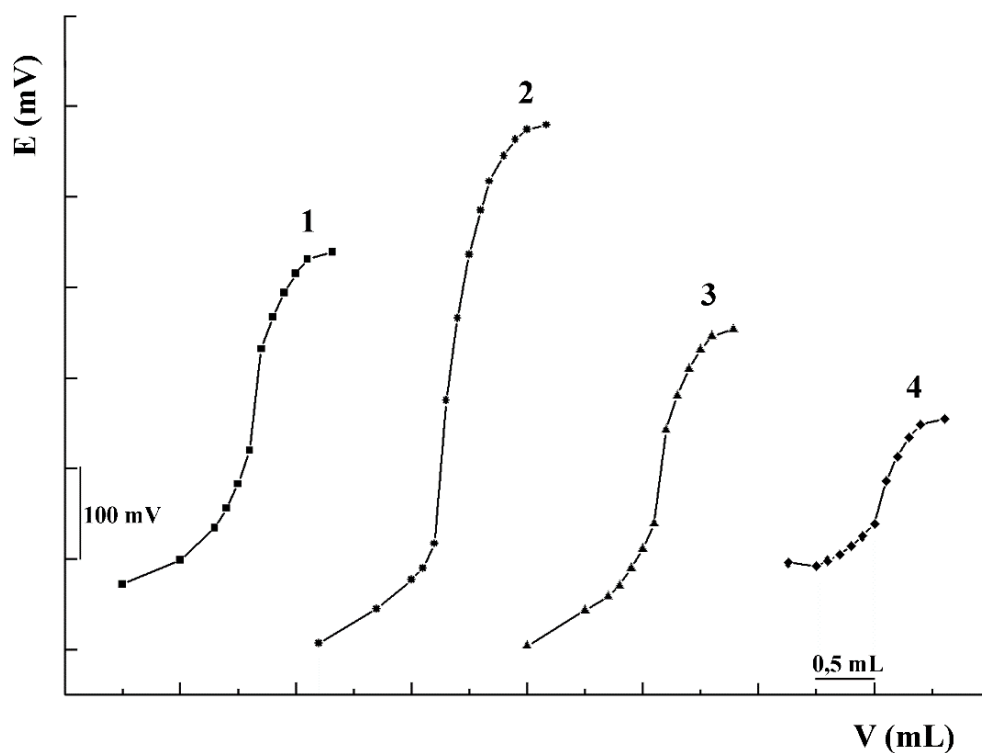
^a број одређивања

Ок시다ција тиоурее са бакар(II)-перхлоратом

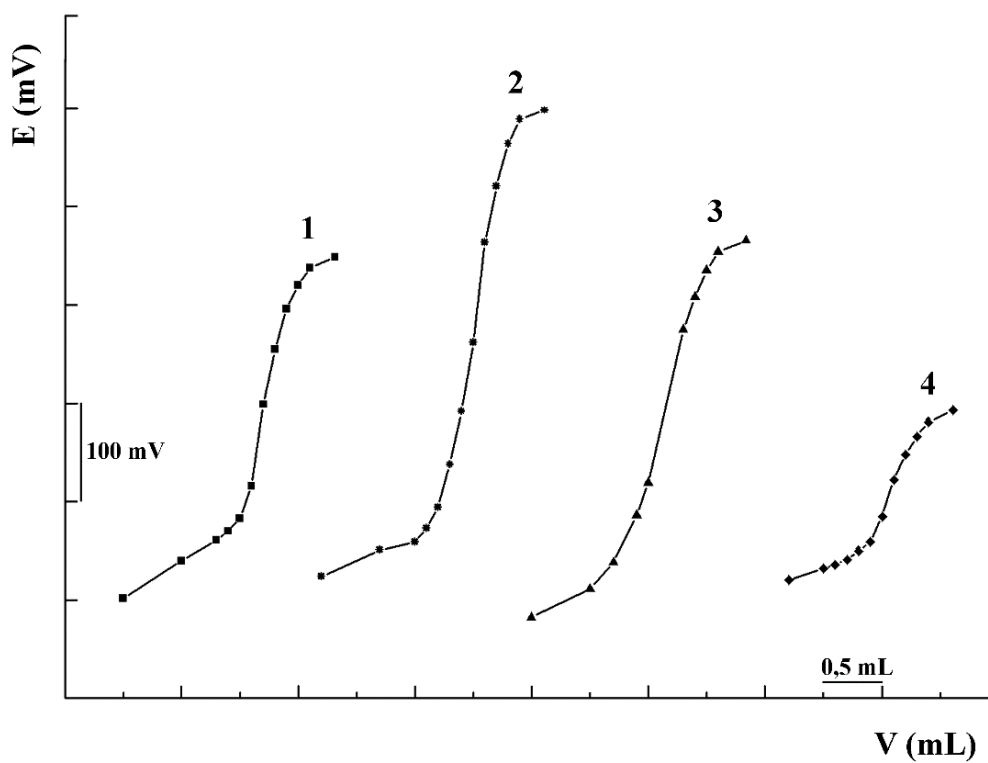
Тиоуреа са бакар(II)-перхлоратом реагује брзо и то у односу 1:1 (једначина 3.19), а производ реакције је дисулфид [266]:



Криве титрације тиоурее стандардним раствором бакар(II)-перхлората у GBL и РС, применом електродних парова FeS₂ – ZKE, CuFeS₂ – ZKE, PbS – ZKE и Pt – ZKE, приказане су на Сликама 3.14 и 3.15, а резултати одређивања тиоурее потенциометријском титрацијом, приказани су у Табели 3.8 [161].



Слика 3.14 Потенциометријске криве титрације тиоуреа у РС применом Pt (1), FeS₂ (2), CuFeS₂ (3) и PbS (4) електроде.



Слика 3.15 Потенциометријске криве титрације тиоуреа у GBL применом Pt (1), FeS₂ (2), CuFeS₂ (3) и PbS (4) електроде.

Табела 3.8 Резултати одређивања тиоуреа потенциометријском титрацијом у GBL и РС применом FeS₂, CuFeS₂, PbS и Pt електроде

Растварач	Електродни пар	n ^a	Одмерено (mg)	Нађено (%)	RSD (%)
GBL	FeS ₂ – ZKE	6	10,06	99,97	±0,35
	CuFeS ₂ – ZKE	6	10,06	99,94	±0,27
	PbS – ZKE	6	10,09	99,87	±0,34
	Pt – ZKE	6	10,07	99,81	±0,30
PC	FeS ₂ – ZKE	6	10,10	99,87	±0,28
	CuFeS ₂ – ZKE	6	10,10	99,82	±0,23
	PbS – ZKE	5	10,07	99,78	±0,32
	Pt – ZKE	6	10,07	100,14	±0,30

^a број одређивања

Оксидација тетрабутиламонијум-јодида са бакар(II)-перхлоратом

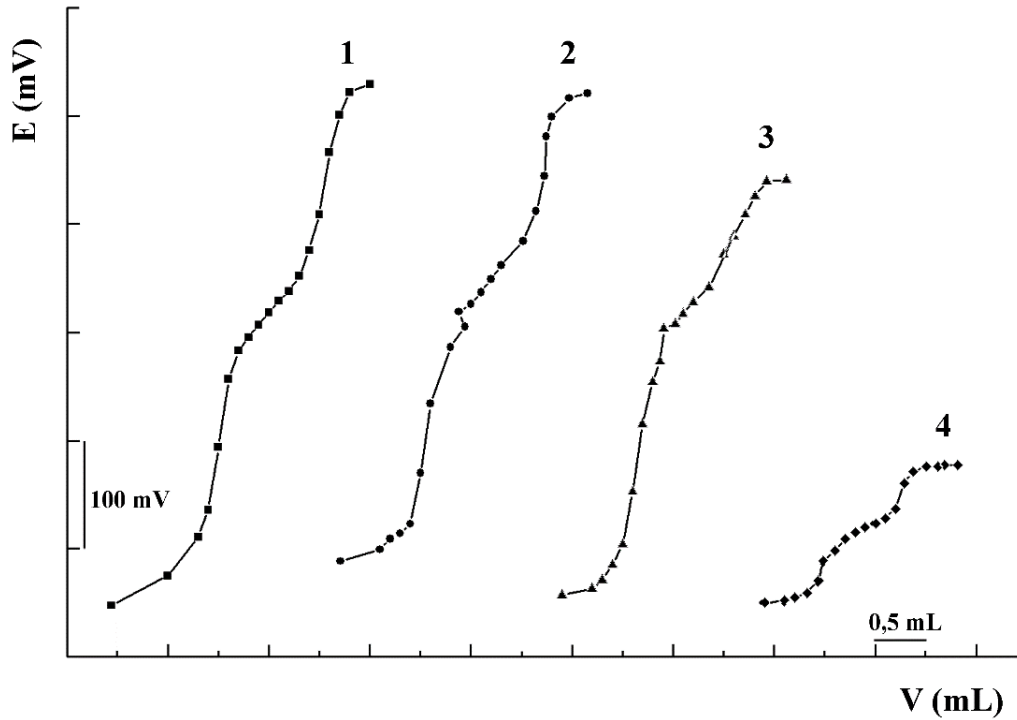
Реакција између тетрабутиламонијум-јодида и бакар(II)-перхлората се може приказати на следећи начин:



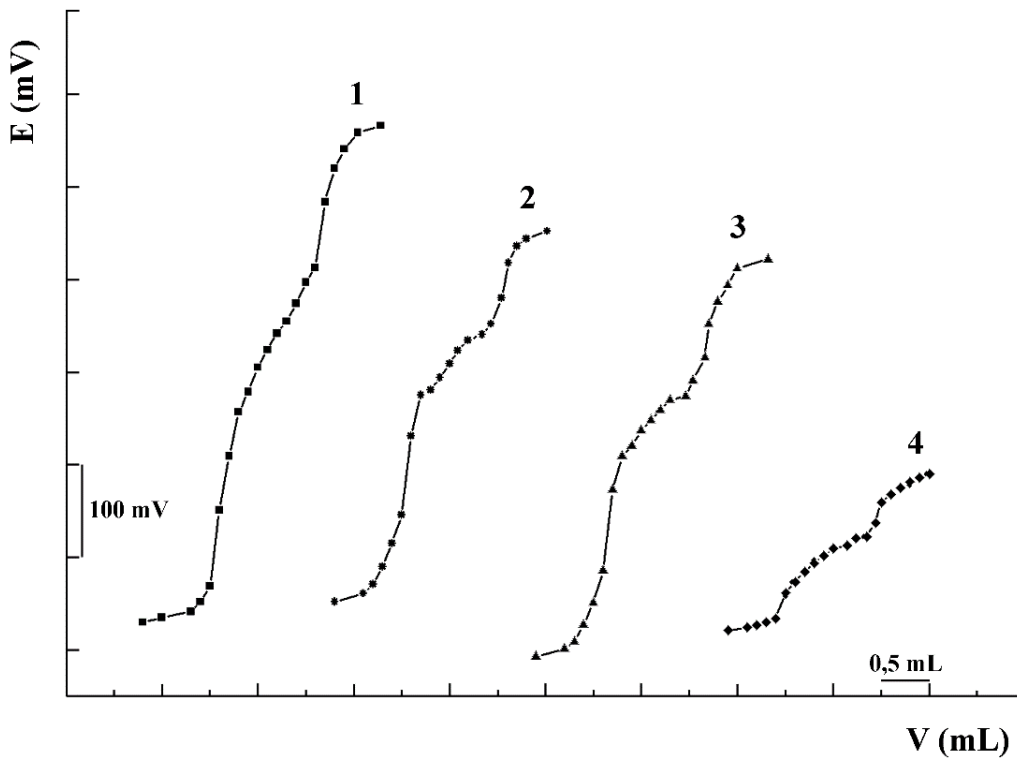
Титрационе криве добијене титрацијом тетрабутиламонијум-јодида стандардним раствором бакар(II)-перхлората у GBL и РС, применом електродних парова FeS₂ – ZKE, CuFeS₂ – ZKE, PbS – ZKE и Pt – ZKE, приказане су на Сликама 3.16 и 3.17, а резултати одређивања тетрабутиламонијум-јодида потенциометријском титрацијом, приказани су у Табели 3.9 [161]. Оксидација се одвија у два ступња. Прва ZTT одговара формирању тријодидног јона (I₃⁻), док друга одговара оксидацији тријодидног јона у јод. Овај реакциони пут је потврђен превођењем измереног узорка јодида у тријодид, додатком вишка јода. После ове реакције, појављује се само једна ZTT, на потенцијалу који одговара вредности потенцијала другог скока [55]. Константа равнотеже реакције 3.21 у ацетонитрилу:



је 10^{7,40} и знатно је виша од вредности константе равнотеже у води (10^{3,00}) [267]. Разлика између наведених константи равнотеже одговара разлици у солватацији присутних јона у раствору ацетонитрила и воде као растварача.



Слика 3.16 Потенциометријске криве титрације тетрабутиламонијум-јодида у РС применом Pt (1), FeS₂ (2), CuFeS₂ (3) и PbS (4) електроде.



Слика 3.17 Потенциометријске криве титрације тетрабутиламонијум-јодида у GBL применом Pt (1), FeS₂ (2), CuFeS₂ (3) и PbS (4) електроде.

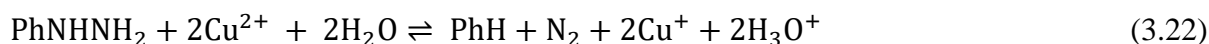
Табела 3.9 Резултати одређивања тетрабутиламонијум-јодида потенциометријском титрацијом у GBL и PC применом FeS₂, CuFeS₂, PbS и Pt електроде

Растварач	Електродни пар	n ^a	Одмерено (mg)	Нађено (%)	RSD (%)
GBL	FeS ₂ – ZKE	6	47,21	99,94	±0,34
	CuFeS ₂ – ZKE	6	47,21	100,06	±0,36
	PbS – ZKE	6	47,29	100,00	±0,31
	Pt – ZKE	6	47,29	100,03	±0,28
PC	FeS ₂ – ZKE	6	47,23	100,13	±0,44
	CuFeS ₂ – ZKE	6	47,23	99,83	±0,27
	PbS – ZKE	6	47,21	99,84	±0,38
	Pt – ZKE	5	47,21	100,05	±0,19

^a број одређивања

Оксидација фенилхидразина са бакар(II)-перхлоратом

Титрација фенилхидразина се одвија по следећој реакцији:



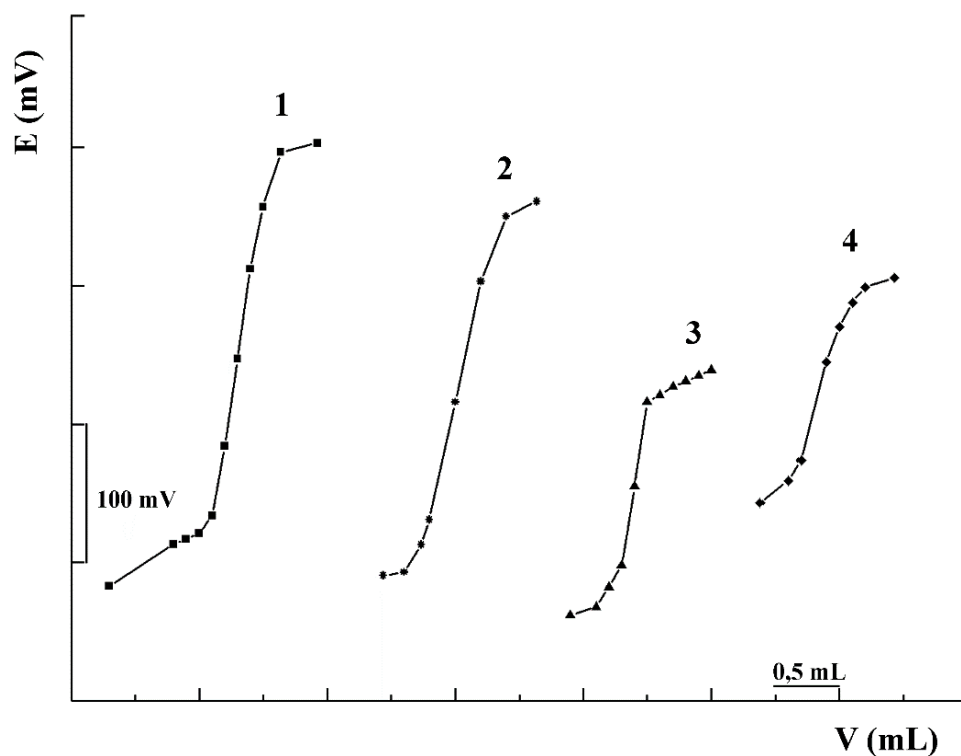
За сваки мол фенилхидразина су неопходна два мола бакар(II)-перхлората. Фенилхидразин се брзо и квантитативно оксидује. Применом FeS₂, CuFeS₂, PbS и Pt електроде за праћење редокс реакције, на ZTT се запажа велики скок потенцијала.

Титрационе криве добијене титрацијом фенилхидразина стандардним раствором бакар(II)-перхлората у GBL и PC, применом електродних парова FeS₂ – ZKE, CuFeS₂ – ZKE, PbS – ZKE и Pt – ZKE, приказане су на Сликама 3.18 и 3.19, а резултати одређивања фенилхидразина потенциометријском титрацијом, приказани су у Табели 3.10 [161].

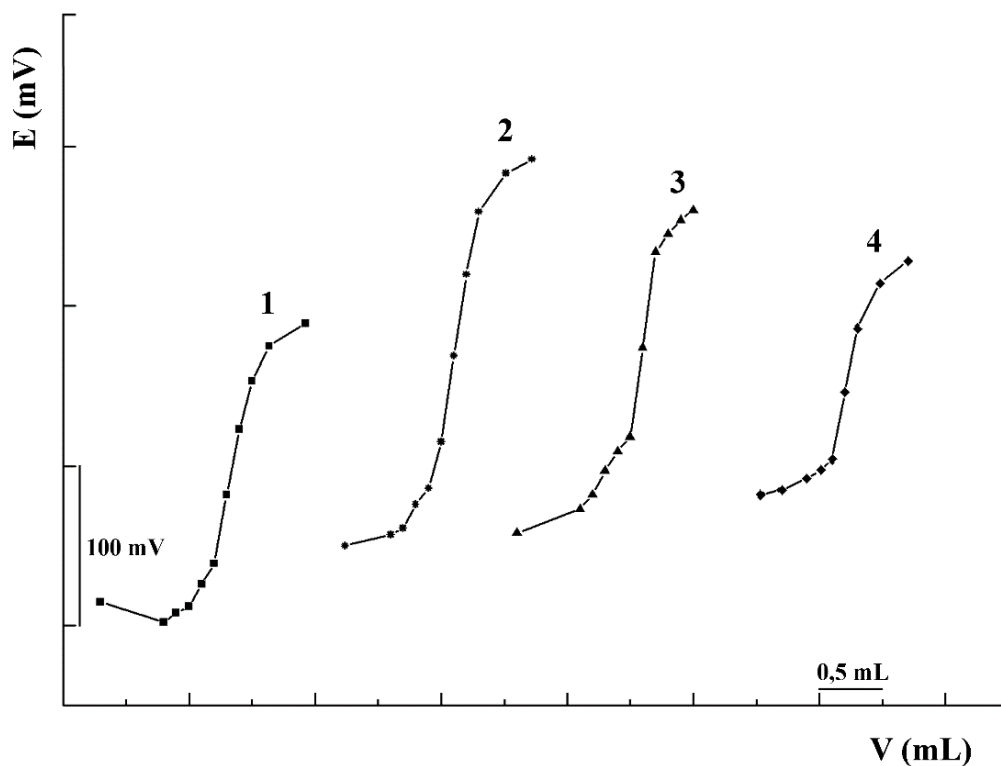
Табела 3.10 Резултати одређивања фенилхидразина потенциометријском титрацијом у GBL и PC применом FeS₂, CuFeS₂, PbS и Pt електроде

Растварач	Електродни пар	n ^a	Одмерено (mg)	Нађено (%)	RSD (%)
GBL	FeS ₂ – ZKE	6	47,21	99,94	±0,34
	CuFeS ₂ – ZKE	6	47,21	100,06	±0,36
	PbS – ZKE	6	47,29	100,00	±0,31
	Pt – ZKE	6	47,29	100,03	±0,28
PC	FeS ₂ – ZKE	6	47,23	100,13	±0,44
	CuFeS ₂ – ZKE	6	47,23	99,83	±0,27
	PbS – ZKE	5	47,21	99,84	±0,38
	Pt – ZKE	6	47,21	100,05	±0,19

^a број одређивања



Слика 3.18 Потенциометријске криве титрације фенилхидразина у РС применем Pt (1), FeS₂ (2), CuFeS₂ (3) и PbS (4) електроде.



Слика 3.19 Потенциометријске криве титрације фенилхидразина у GBL применем Pt (1), FeS₂ (2), CuFeS₂ (3) и PbS (4) електроде.

Скокови потенцијала добијени у редокс титрацијама у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату, применом електродних парова FeS_2 – ZKE, CuFeS_2 – ZKE, PbS – ZKE и Pt – ZKE, приказани су у Табели 3.11. Израчунате вредности за скокове потенцијала дате су као средња вредност шест одређивања. Из ове табеле се може видети да су добијени веома слични скокови потенцијала када су примењене FeS_2 и Pt електрода као индикаторске електроде. При титрацији фероцена, тиоурее и фенилхидразина, добијени су већи скокови потенцијала са FeS_2 , него са Pt електродом у GBL као растварачу [161].

Код титрације фенилхидразина, скокови потенцијала на завршној тачки титрације износили су 134 mV/0,3mL, 127 mV/0,3mL, 85 mV/0,3mL и 97 mV/0,3mL, применом FeS_2 , CuFeS_2 , PbS и Pt индикаторске електроде у GBL као растварачу. За титрацију истог једињења у PC, скокови потенцијала на ZTT износили су 142 mV/0,3mL, 123 mV/0,3mL, 86 mV/0,3mL и 173 mV/0,3mL, применом FeS_2 , CuFeS_2 , PbS и Pt електроде. Може се, такође, видети да су скокови потенцијала за фероцен велики применом FeS_2 (387 mV, 374 mV у GBL и PC) и CuFeS_2 индикаторске електроде (245 mV, 262 mV у GBL и PC), што омогућава прецизно одређивање овог једињења под примењеним експерименталним условима [161].

Када се као електрохемијски редокс сензор примени PbS , најмањи скок потенцијала се добија за тетрабутиламонијум-јодид у оба примењена растварача, а највећи за фенилхидразин у GBL и за тиоуреу у PC [161].

Табела 3.11 Скокови потенцијала на завршној тачки титрације (mV/0,3 mL) добијени применом FeS_2 , CuFeS_2 , PbS и Pt електроде

Растварач	Титровано једињење	Скок потенцијала (mV)			
		FeS_2 – ZKE	CuFeS_2 – ZKE	PbS – ZKE	Pt – ZKE
GBL	Фероцен	387	245	28	332
	Тетрабутиламонијум-јодид	79	77	40	123
	Тиоуреа	229	156	77	172
	Фенилхидразин	134	127	85	97
PC	Фероцен	374	262	33	407
	Тетрабутиламонијум-јодид	93	79	27	125
	Тиоуреа	249	170	88	184
	Фенилхидразин	142	123	86	173

Упоређивањем вредности скокова потенцијала добијених уз пиритну, халкопиритну и галенитну электроду у GBL и PC, види се да су сличних вредности у оба испитивана растварача (Табела 3.11). Применом наведених индикаторских електрода, веома брзо се успоставља стабилан потенцијал у току титрације и на тачки еквиваленције [161].

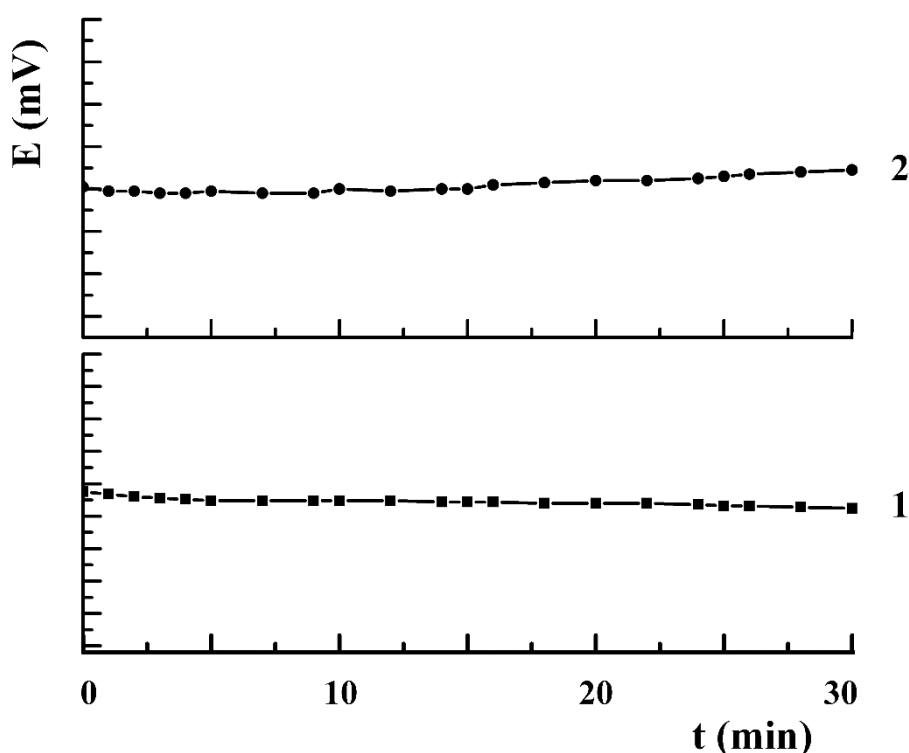
Добијени резултати показују да се у свим случајевима RSD (\pm) одређивања налази у интервалу (0,16 – 0,50)% за количину испитиваних једињења (5 – 47) mg [161].

3.3.4 Електрохемијска карактеризација пиритне и халкопиритне електроде у смеши растварача вода-ацетонитрил

У циљу даље примене Cu^{2+} јона за одређивање биолошки активне супстанце, L-аскорбинске киселине, нетоксични минерали пирит и халкопирит су употребљени као мембране индикаторских електрода, чије је електрохемијско понашање, активност и кључне аналитичке особине испитано у смеши растварача вода-ацетонитрил [160]. Мерења изведена потенциометријском методом коришћена су за електрохемијску карактеризацију површине сулфидних електрода преко стабилности потенцијала са временом, Нернстовске зависности у датом интервалу концентрација, брзине одговора, селективности, поновљивости добијених резултата и периода употребе електрода.

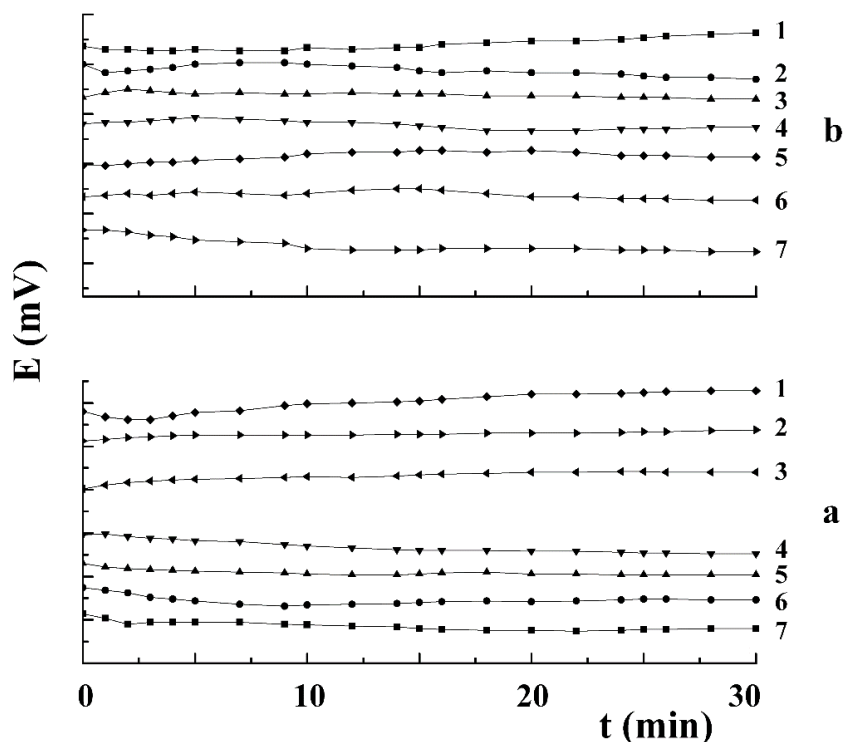
Стабилност потенцијала пиритне и халкопиритне електроде

Зависност потенцијала пиритне и халкопиритне електроде од времена је праћено на $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ у смеши растварача $\text{H}_2\text{O-AN}$ (Слика 3.20). За одржавање константне јонске јачина раствора коришћен је раствор $t\text{-EtNClO}_4$ концентрације $0,05 \text{ mol/L}$. Са Сlike 3.20 се може запазити да се у смеши растварача $\text{H}_2\text{O-AN}$ (1:9, v/v), потенцијал веома мало мења (неколико mV) за 30 минута, што је занемарљиво у односу на знатно краће време трајања титрације. Дакле, применом пиритне и халкопиритне електроде стабилан потенцијал се успоставља за око 5 минута у смеши растварача вода-ацетонитрил [160].



Слика 3.20 Зависност потенцијала FeS_2 (1) и CuFeS_2 (2) електроде од времена у смеши растварача $\text{H}_2\text{O-AN}$.

Такође, праћена је промена потенцијала FeS_2 и CuFeS_2 електроде са временом у растворима L-аскорбинске киселине различитих концентрација (Слика 3.21) у смеси растварача H_2O -AN (1:9, v/v). Интервал испитиваних концентрација L-аскорбинске киселине је $(1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-7}) \text{ mol/L}$. Мерења су извођена у присуству помоћног електролита (раствор $t\text{-EtNClO}_4$ концентрације $0,05 \text{ mol/L}$) [160].



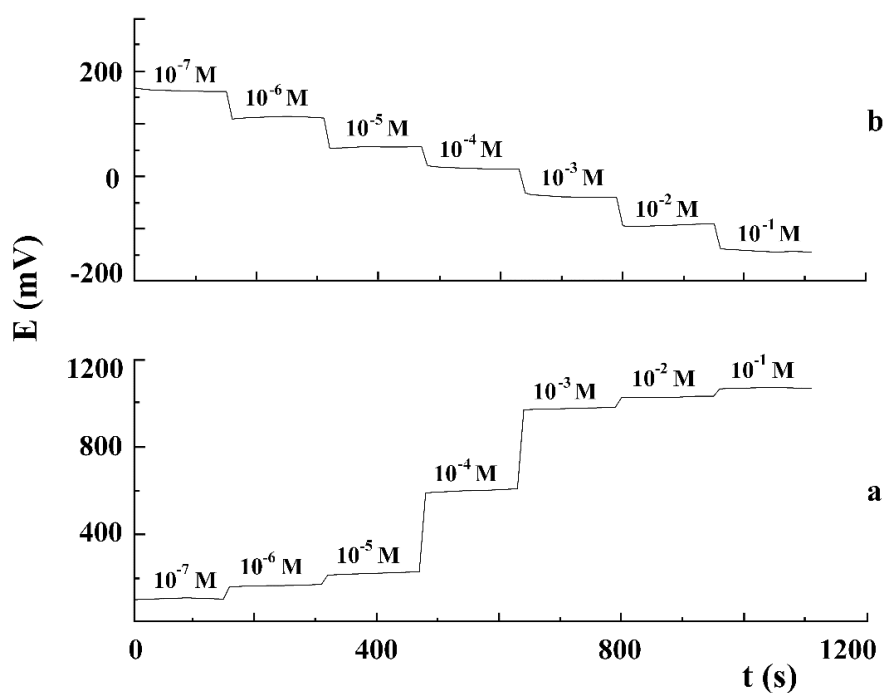
Слика 3.21 Зависност потенцијала FeS_2 (a) и CuFeS_2 (b) електроде од времена у смеси растварача H_2O -AN, у присуству различитих концентрација L-аскорбинске киселине: $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ (1), $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (2), $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (3), $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (4), $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (5), $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ (6) и $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ (7).

Са Сlike 3.21 се може видети да се у свим растворима, и при ниским и при високим концентрацијама L-аскорбинске киселине, потенцијал на самом почетку веома мало мења, а након 2 – 3 минута постаје константан [160].

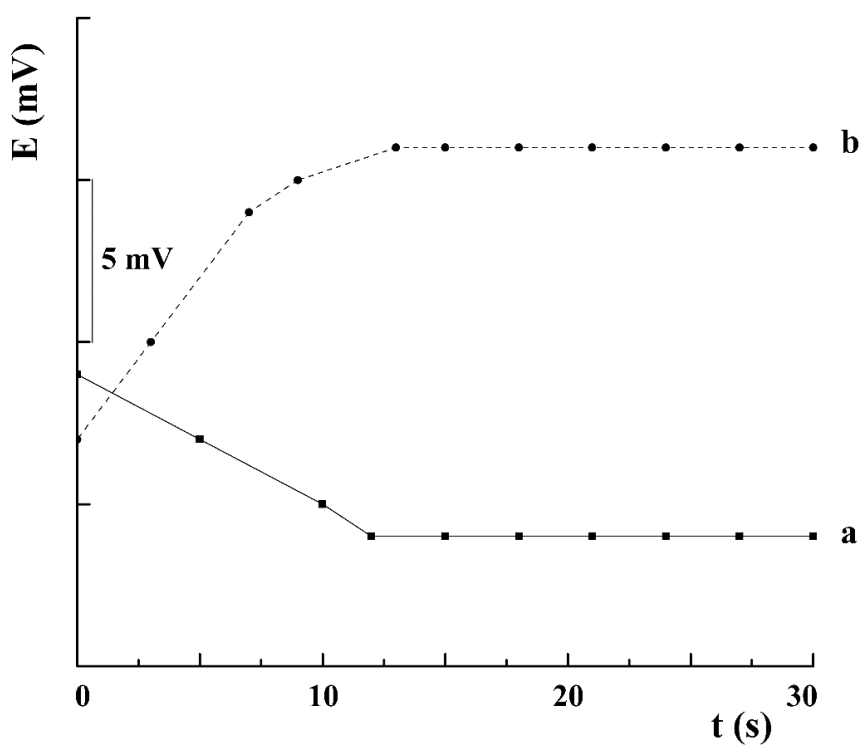
Време одговора пиритне и халкопиритне електроде

Време одговора електроде је један од битних параметара у одређивању електрохемијских карактеристика електроде. Практично, време одговора сензора се дефинише као време потребно да потенцијал FeS_2 или CuFeS_2 електроде достигне 90% од његове вредности у равнотежном стању, након њиховог сукцесивног урањања у серију раствора Cu^{2+} јона, од којих сваки наредни раствор има десет пута већу концентрацију у односу на претходни [268]. Праћен је одзив сензора у опсегу концентрација Cu^{2+} јона $(1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-7}) \text{ mol/L}$, почев од раствора најниже до раствора највише концентрације Cu^{2+} јона. Као што је приказано на Сликама 3.22 и 3.23,

у целом интервалу концентрација, електроде су постигле константан одзив за веома кратко време [160].



Слика 3.22 Динамичко време одговора FeS_2 (a) и CuFeS_2 (b) електроде за постепене промене концентрација Cu^{2+} јона у смеси растварача H_2O -AN.



Слика 3.23 Време одговора FeS_2 (a) и CuFeS_2 (b) електроде у раствору Cu^{2+} јона концентрације $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L у смеси растварача H_2O -AN.

Време одговора пиритне електроде је 12 s, а халкопиритне електроде 13 s у смеси растварача вода-ацетонитрил (Табела 3.12) [160].

Табела 3.12 Електрохемијске карактеристике FeS₂ и CuFeS₂ електроде

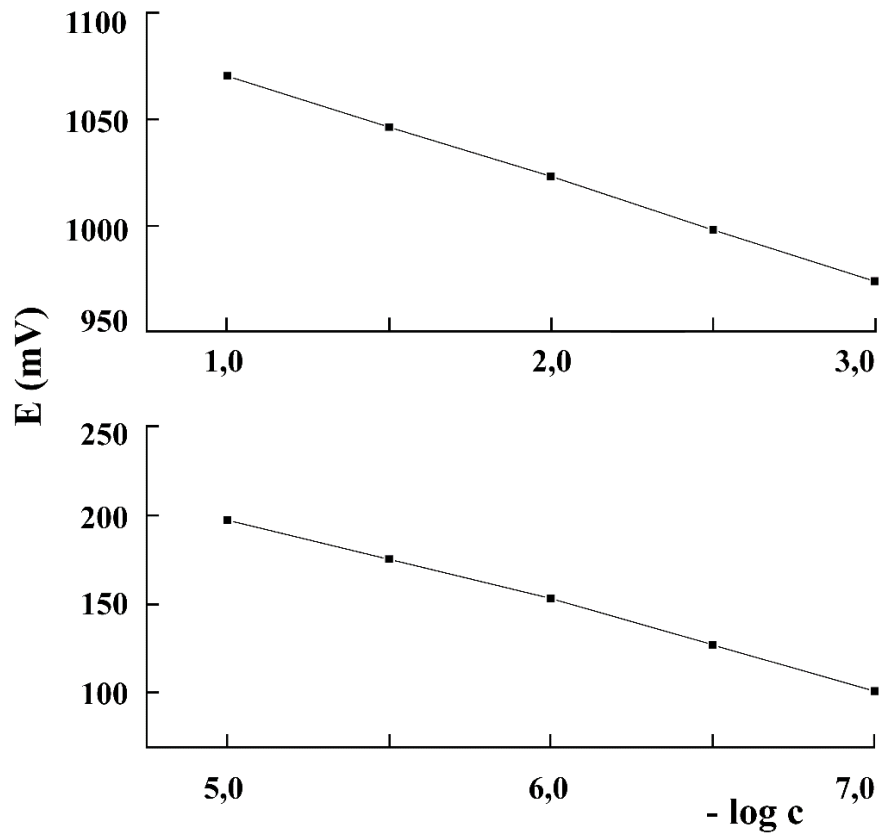
Параметар	FeS ₂	CuFeS ₂
Нагиб (mV/log c)	48,0 ± 0,3	41,6 ± 0,5
Сензитивност (mV/log c·cm ²)	192,0	166,4
Фактор корелације	0,9974	0,9991
Линеарни опсег (mol/L)	1,0 × 10 ⁻¹ – 1,0 × 10 ⁻³ 1,0 × 10 ⁻⁵ – 1,0 × 10 ⁻⁷	1,0 × 10 ⁻² – 1,0 × 10 ⁻⁴
^a Граница детекције (mol/L)	9,7 × 10 ⁻⁸	8,9 × 10 ⁻⁵
^a Граница квантификације (mol/L)	3,2 × 10 ⁻⁷	3,0 × 10 ⁻⁴
Време одговора (s)	12	13
Период употребе	> од једне године	> од једне године

^a за седам мерења

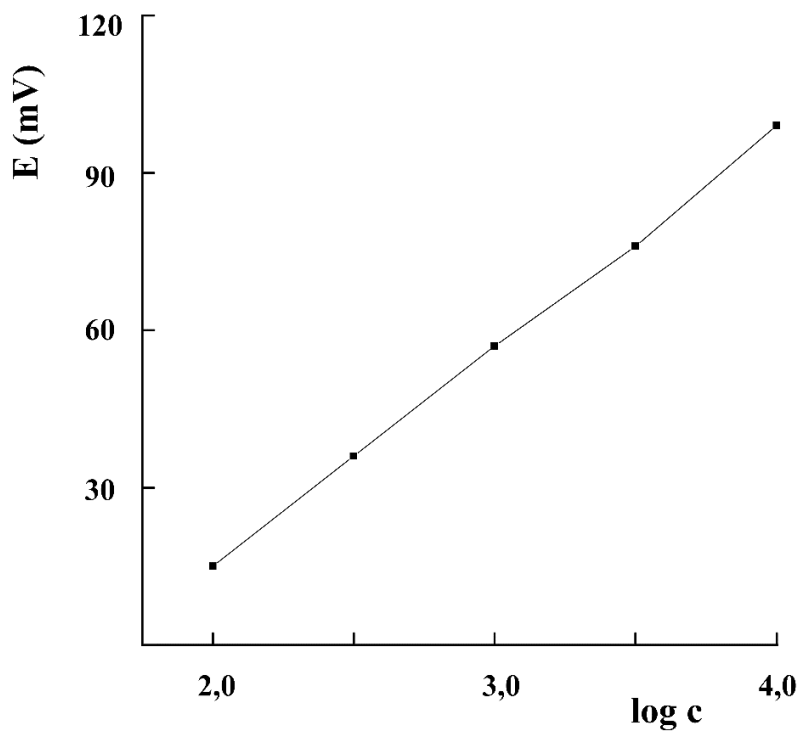
Нагиб пиритне и халкопиритне електроде

Зависност потенцијала пиритне и халкопиритне електроде од концентрације праћена је у растворима Cu²⁺ јона различитих концентрација, у ћелији са контролисаном температуром (25,0 ± 0,1) °C и у растворима засићеним азотом. Интервал тестираних концентрација Cu²⁺ јона је (1,0 × 10⁻¹ – 1,0 × 10⁻⁷) mol/L, у смеси растварача H₂O-AN (1:9, v/v). Јонска јачина раствора је одржавана константном помоћу раствора *t*-EtNClO₄, концентрације 0,05 mol/L, а са циљем смањења дифузионог потенцијала. Ово је веома важно јер се током мерења концентрација мења десет пута. Калибрациони графици зависности потенцијала пиритне и халкопиритне електроде од логаритма концентрације Cu²⁺ јона, у смеси растварача H₂O-AN, приказани су на Сликама 3.24 и 3.25 [160].

Пиритна електрода показује линеарну зависност у два интервала концентрација (1,0 × 10⁻¹ – 1,0 × 10⁻³) mol/L и (1,0 × 10⁻⁵ – 1,0 × 10⁻⁷) mol/L за Cu²⁺ јоне, са суб-Нернстовским нагибом калибрационе криве (48,0 ± 0,3) mV по декади, у смеси растварача H₂O-AN (Слика 3.24). Граница детекције (LOD) износи 9,7 × 10⁻⁸ mol/L. Халкопиритна електрода показује линеарну зависност у интервалу концентрација (1,0 × 10⁻² – 1,0 × 10⁻⁴) mol/L за Cu²⁺ јоне, са суб-Нернстовским нагибом калибрационе криве (41,6 ± 0,5) mV по декади, у смеси растварача H₂O-AN (Слика 3.25). Граница детекције износи 8,9 × 10⁻⁵ mol/L, а рачуна се по формулу $LOD = \frac{3,3\sigma}{s}$. Граница квантификације (LOQ) се рачуна по формулу $LOQ = \frac{10\sigma}{s}$, где је s, у оба случаја, нагиб калибрационе праве, а σ је вредност стандардне девијације одсечка калибрационе праве [160].



Слика 3.24 Зависност потенцијала FeS₂ електроде од -log c (Cu²⁺) у смеши растварача H₂O-AN.



Слика 3.25 Зависност потенцијала CuFeS₂ електроде од -log c (Cu²⁺) у смеши растварача H₂O-AN.

График зависности потенцијала од $-\log c(\text{Cu}^{2+} \text{ јона})$, јасно показује да су јони бакра одговорни за успостављени потенцијала на површини пиритне и халкопиритне електроде. Пошто је потврђена задовољавајућа линеарност између потенцијала електрода и концентрације (Слике 3.24 и 3.25 и Табела 3.12), уз потенцијале пиритне и халкопиритне електроде који су веома стабилни током времена (Слика 3.20), закључено је да се пиритни и халкопиритни сензори могу практично применити за редокс одређивања L-аскорбинске киселине у смеси растварача вода-ацетонитрил [160].

Поновљивост резултата пиритне и халкопиритне електроде

Да би се испитала поновљивост добијених резултата применом халкопиритне електроде за одређивање ZTT при редокс одређивањима, титрована је L-аскорбинска киселина стандардним раствором бакар(II)-перхлората, у смеси растварача $\text{H}_2\text{O}-\text{AN}$ (1:9, v/v). За седам сукцесивних одређивања 11,20 mg L-аскорбинске киселине, RSD је износила $\pm 0,10\%$ (Табела 3.14). Слични резултати су добијени и када је испитивана пиритна електрода [160].

Резултати истраживања показују да није било значајних разлика између одзивних сигнала сензора током експеримента, чиме се потврђује стабилност електрода, као и поновљивост резултата одређивања применом испитиваних електрода [160].

Период употребе пиритне и халкопиритне електроде

Једна од главних аналитичких карактеристика која се разматра приликом одабира сензора је његов период употребе. Период употребе електроде се процењује испитивањем промене нагиба у сукцесивним калибрацијама, у одређеном временском интервалу, у оквиру кога се сензор може користити за аналитичка одређивања. За процену периода употребе испитиваних сензора, калибрација је извођена на недељном нивоу са истом електродом, у временском периоду од једне године. За предложене електроде, линеарни динамички опсег и нагиб калибрационе праве, као и време одговора су параметри који су остали константни током овог периода. Нагиб се није мењао више од $\pm 1 \text{ mV}$ по декади са променом концентрације. То указује да је период употребе пиритне и халкопиритне електроде био дужи од једне године (Табела 3.12) [160].

Истраживања су показала да се пиритна и халкопиритна електрода могу користити у смеси растварача $\text{H}_2\text{O}-\text{AN}$ (1:9, v/v) без значајног временског ограничења. Свакако, после дуже примене електрода неопходно је полирање површине минерала алуминијум-оксидом [160].

Селективност пиритне и халкопиритне електроде

Селективност електроде, као кључни аналитички параметар, један је од најзначајнијих својстава сензора који дефинише подложност испитиваног анализата утицају страних јона. Да би се испитала селективност електроде, праћен је одговор потенцијала примарног јона (i) у присуству различитих интерферирајућих (органичних и неорганичних) јона (j), као што су Cl^- , I^- , F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^- , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$ и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Одступање понашања ISE од очекиваног, квантитативно је описано преко коефицијента селективности ($K_{i,j}^{\text{pot}}$) добијеног применом потенциометријске методе. Коефицијент селективности је одређен у складу са препорукама IUPAC, методом одвојених раствора [156]. Примењени су раствори L-аскорбинске киселине и раствори ометајућих јона у концентрацији од 0,02000 mol/L, у смеси растварача $\text{H}_2\text{O}-\text{AN}$ (1:9, v/v). У Табели 3.13. су приказане добијене вредности

за коефицијент селективности за пиритну и халкопиритну електроду за набројане интерферирајуће јоне [160].

Табела 3.13 Коефицијент селективности ($K_{i,j}^{\text{pot}}$) за FeS_2 и CuFeS_2 електроду, добијен SSM методом

Интерферирајући јон (j)	$K_{i,j}^{\text{pot}}$	
	$\text{FeS}_2 - \text{ZKE}$	$\text{CuFeS}_2 - \text{ZKE}$
Cl^-	$2,32 \times 10^{-3}$	$5,17 \times 10^{-3}$
I^-	$2,11 \times 10^{-3}$	$2,29 \times 10^{-3}$
F^-	$3,41 \times 10^{-3}$	$7,55 \times 10^{-3}$
SO_4^{2-}	$1,40 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^{-3}$
NO_3^-	$2,68 \times 10^{-3}$	$3,73 \times 10^{-3}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$3,75 \times 10^{-3}$	$3,07 \times 10^{-4}$
CH_3COO^-	$5,77 \times 10^{-3}$	$1,94 \times 10^{-3}$
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$4,64 \times 10^{-4}$	$2,90 \times 10^{-4}$
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$	$5,77 \times 10^{-4}$	$2,42 \times 10^{-3}$
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	$2,87 \times 10^{-4}$	$3,66 \times 10^{-4}$

Као што се види из Табеле 3.13, испитана ометајућа једињења не проузрокују значајне сметње у одговору сензора. Предложене електроде су биле хемијски инертне према тестираним једињењима и имале су мале вредности коефицијента селективности. Интерферирајуће супстанце нису ометале одређивања L-аскорбинске киселине зато што се величина, покретљивост и пропустљивост њихових јона знатно разликује од карактеристика које има L-аскорбинска киселина [160].

3.3.5 Аналитичка примена пиритне и халкопиритне електроде за одређивање L-аскорбинске киселине

L-Аскорбинска киселина (2-оксо-L-трео-хексоно-1,4-лактон-2,3-енедиол; витамин „C”) изузетно је важан и за људски организам есенцијалан витамин. Сврстава се у групу у води растворних витамина и неензиматским антиоксиданаса [269], који има значајну физиолошку функцију јер учествује у биосинтези и метаболизму различитих биолошки важних једињења, протеина колагена, карнитина и неуротрансмитера норادرеналина [270]. L-Аскорбинска киселина делује као моћан антиоксиданс који сакупља и неутралише слободне радикале, као што су реактивне кисеоничне и азотне врсте и на тај начин спречава реакцију слободних радикала са биомакромолекулима липида, протеина, угљених хидрата и молекулима дезоксирибонуклеинске киселине, а тиме и појаву многих биохемијских и функционалних поремећаја на нивоу ћелије, који доводе до разних дегенеративних и хроничних болести [271]. Позната је и као стимулатор имуног система, подстичући настајање белих крвних зрнаца чиме учествује у борби против вирусних, гљивичних и бактеријских инфекција [272]. Као природни антихистаминик, L-аскорбинска киселина инхибира рад биогеног амина хистамина и на

тај начин смањује алергијски ефекат [272]. Већина биљног и животињског света има способност синтезе витамина С. Међутим, људски организам зависи од егзогених извора витамина, услед недостатка ензима L-гулоно- γ -лактон-оксидазе који катализује последњи корак у његовој биосинтези [273]. Дневне потребе се обезбеђују храном и разним фармацеутским препаратима, а оба облика L-аскорбинске киселине, природни и синтетички, хемијски су идентична и нема разлике у њиховој биолошкој активности. Због веома значајне улоге у људском организму и велике примене L-аскорбинске киселине, њено одређивање у различитим природним препаратима, храни, лековима, физиолошким течностима, фармацеутским и козметичким производима, од великог је физиолошког и медицинског значаја.

Постоји велики број аналитичких метода за одређивање L-аскорбинске киселине. Актуелне су методе одвајања, попут капиларне електрофорезе [274], HPLC методе са електрохемијском детекцијом [274], гасне хроматографије [274], као и методе директне и индиректне спектрофотометрије, у присуству Fe^{3+}/Fe^{2+} или Cu^{2+}/Cu^{+} редокс система, са различитим комплексирајућим реагенсима попут 1,10-фенантролина, 2,2'-бипиридина или неокупроина (Nc) [275]. Набројане методе одређивања су прецизне и тачне, али захтевају скупе инструменте и нису погодне за рутинске анализе великог броја узорка.

Данас се велика пажња поклања електрохемијским аналитичким техникама одређивања L-аскорбинске киселине које се заснивају на њеним редукционим својствима [276]. Испитивани су различити стандардни, немодификовани електродни материјали, платина [277], злато [278], стакласти угљеник [279] код којих се при директној оксидацији L-аскорбинске киселине на површини електрода акумулирају разни производи реакција, што доводи до смањења репродуктивности, као и до успоравања кинетичког процеса преноса електрона. У циљу превазилажења свих набројаних недостатака, применом разних волтаметријских и амперометријских метода, истражени су многобројни хемијски и функционално модификовани електродни материјали, на бази активних редокс медијатора, полимера и угљеничних наноматеријала у реалним биолошким узорцима [280]. Још једна изузетно важна електроаналитичка техника за одређивање L-аскорбинске киселине је потенциометријска метода. Потенциометријска детекција заснована на примени ISE показала се као веома ефикасна у анализи садржаја витамина С у различитим узорцима прехранбених производа, фармацеутских препарата и биолошких течности. Развијени су различити типови специфичних и неспецифичних ISE за директно и индиректно потенциометријско одређивање аскорбинске киселине, као што су електроде са течном и хомогеном кристалном мембраном, цевасте електроде на бази поли(винил-хлорида), угљеничне електроде на бази разноврсних наночестица, штампане угљеничне електроде, модификоване са различитим јонфорама [281].

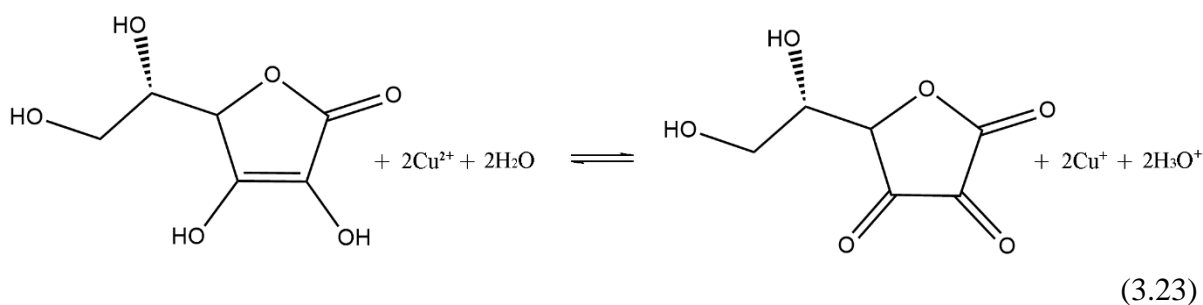
Често, методе потенциометријске титрације примењују се за детекцију L-аскорбинске киселине уз Cu^{2+} јон као титрационо средство. Кампигли (Campiglio) је предложио методу за одређивање микроколичина L-аскорбинске киселине директном потенциометријском титрацијом у воденом раствору, уз бакар-селективну электроду, у разним фармацеутским производима [282]. Ријазудин (Riyazuddin) и Назор (Nazer) су конструисали живину, филм электроду на бази бакра, за детекцију аскорбинске киселине, директном потенциометријском титрацијом раствором бакар(II)-сулфата [283]. Показано је да се предложеном методом за анализу садржаја витамина С у различитим фармацеутским препаратима добијају исти резултати као и применом званичне методе Британске фармакопеје (BP 1980). Фернандес (Fernandes) и сарадници су дизајнирали нову потенциометријску графит/епоксидну электроду са мембраном од кополимера поли(етилен-ко-винил-ацетата), допираног Cu^{2+} јонима [284]. Исте године,

исти аутори су развили осетљиви биосензор за потенциометријско мерење концентрације L-аскорбинске киселине, базираном на ензиму аскорбат-оксидазе, који је имобилизован на графит/епоксидну электроду [285]. Потенцијал који се детектује на површини електроде јавља се услед присуства Cu^{2+} јона у структури ензима.

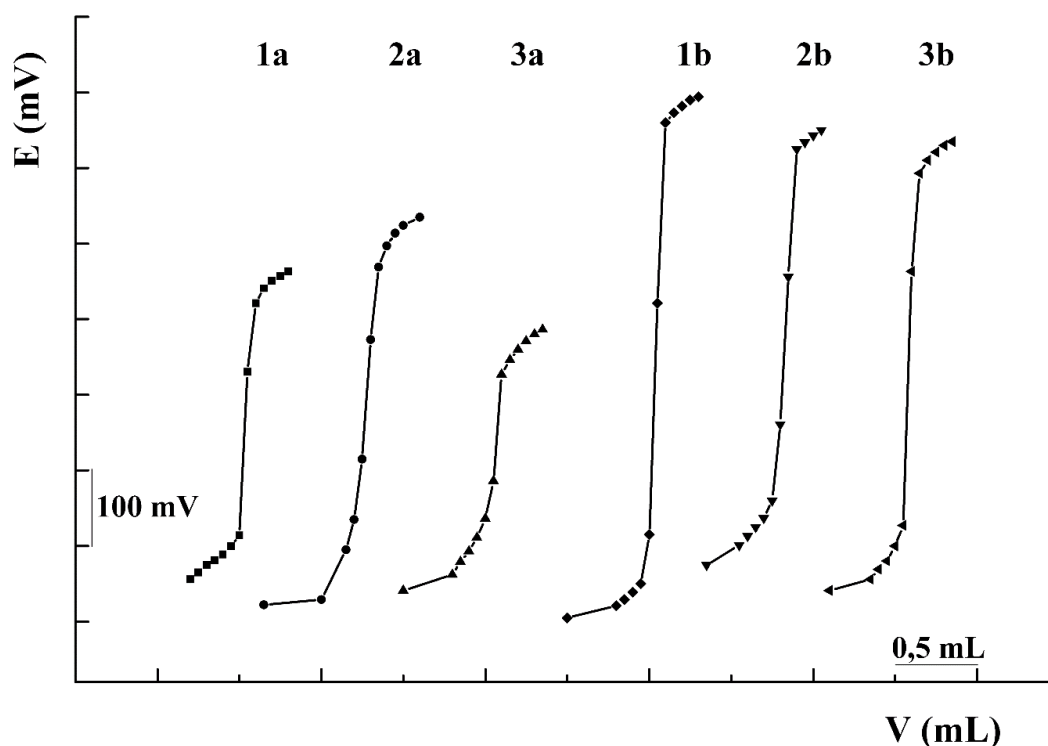
Услед веома значајне улоге у људском организму и велике примене аскорбинске киселине, пре свега у медицини, али и у различитим гранама индустрије, аскорбинска киселина се наметнула као циљ да се испита њено одређивање у води и смеси растварача вода-ацетонитрил (1:9, v/v), применом потенциометријских редокс и ацидо-базних електрохемијских сензора на бази пирита и халкопирита. Резултати добијени применом FeS_2 и CuFeS_2 електроде упоређивани су са резултатима добијеним са стандардним индикаторским електродама, платинском за редокс и стакленом електродом за ацидо-базна одређивања. Захваљујући примени наведених сензора, дефинисана је брза, поуздана и економичана метода за редокс одређивање L-аскорбинске киселине у фармацеутским формулацијама, као резултат истраживања у овој дисертацији [160].

Оксидација L-аскорбинске киселине са бакар(II)-перхлоратом

Титрација L-аскорбинске киселине бакар(II)-перхлоратом се одвија по следећој реакцији:



Јони Cu^{2+} се редукују до Cu^{+} јона помоћу L-аскорбинске киселине, која се оксидује у дехидроаскорбинску киселину, преносом два електрона. Испитивани сензори детектују промену потенцијала узроковану формирањем наелектрисаног слоја, због постојања редокс-пара $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ на површини електрода. Криве титрације L-аскорбинске киселине стандардним раствором бакар(II)-перхлората, у смеси растварача H_2O -AN, применом електродних парова FeS_2 – ZKE, CuFeS_2 – ZKE и Pt – ZKE, приказане су на Слици 3.26, а резултати одређивања L-аскорбинске киселине потенциометријском титрацијом, приказани су у Табели 3.14 (A) [160].



Слика 3.26 Потенциометријске криве титрације L-аскорбинске киселине у одсуству Nc (a) и у присуству Nc (b) у смеши растварача H₂O-AN применом FeS₂ (1), CuFeS₂ (2) и Pt (3) електроде.

Табела 3.14 Резултати одређивања L-аскорбинске киселине потенциометријском титрацијом у H₂O и смеши растварача H₂O-AN применом FeS₂, CuFeS₂ и Pt електроде, у одсуству Nc (A) и у присуству Nc (B)

(A) Растварач	Електродни пар	n ^a	Одмерено (mg)	Нађено (%)	RSD (%)
H ₂ O	FeS ₂ – ZKE	7	11,30	–	–
	CuFeS ₂ – ZKE	7	11,30	–	–
	Pt – ZKE	6	11,30	–	–
H ₂ O-AN (1:9)	FeS ₂ – ZKE	7	11,30	99,9	±0,40
	CuFeS ₂ – ZKE	7	11,20	100,4	±0,10
	Pt – ZKE	6	11,20	100,9	±0,20
(B) Растварач	Електродни пар	n ^a	Одмерено (mg)	Нађено (%)	RSD (%)
H ₂ O	FeS ₂ – ZKE	7	11,30	100,0	±0,30
	CuFeS ₂ – ZKE	7	11,30	100,9	±0,40
	Pt – ZKE	6	11,30	100,3	±0,20
H ₂ O-AN (1:9)	FeS ₂ – ZKE	7	11,30	100,1	±0,20
	CuFeS ₂ – ZKE	7	11,30	100,1	±0,20
	Pt – ZKE	6	11,30	99,8	±0,20

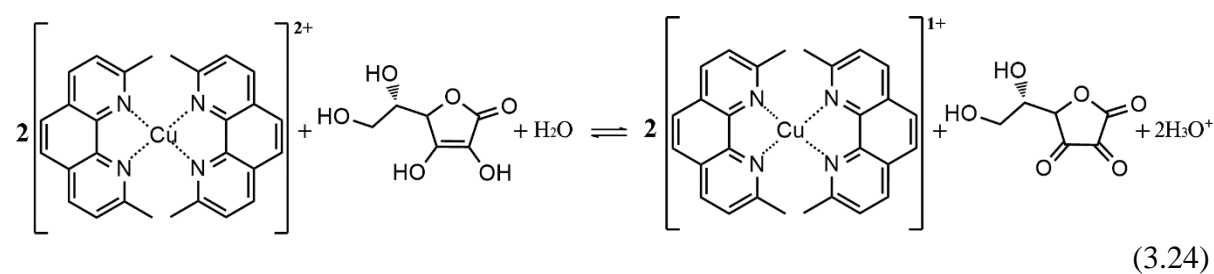
^a број одређивања

Скокови потенцијала добијени у редокс титрацијама у смеси растварача H₂O-AN, применом електродних парова FeS₂ – ZKE, CuFeS₂ – ZKE и Pt – ZKE, приказани су у Табели 3.15. Када је процес праћен применом FeS₂, CuFeS₂ и Pt електроде, велики скокови потенцијала су забележени на ZTT. Такође, из ове табеле се може видети да су добијени слични скокови потенцијала када су примењени FeS₂ и CuFeS₂ као индикаторске електроде. При титрацији L-аскорбинске киселине добијени су већи скокови потенцијала са FeS₂ (321 mV/0,3 mL) и CuFeS₂ (334 mV/0,3 mL) него са Pt електродом (210 mV/0,3 mL) у смеси растварача H₂O-AN (1:9, v/v) [160].

Табела 3.15 Скокови потенцијала на завршној тачки титрације (mV/0,3 mL) у одсуству Nc (A) и у присуству Nc (Б)

(A)			
Растварач	FeS ₂ – ZKE	CuFeS ₂ – ZKE	Pt – ZKE
H ₂ O	–	–	–
H ₂ O-AN (1:9)	321	334	210
(Б)			
Растварач	FeS ₂ – ZKE	CuFeS ₂ – ZKE	Pt – ZKE
H ₂ O	385	249	299
H ₂ O-AN (1:9)	610	465	493

У овом раду је представљен и утицај хелатног бидентатног лиганда, неокупроина (2,9-диметил-1,10-фенантролин), на вредност потенцијала система Cu²⁺/Cu⁺, а самим тим и на скок потенцијала на ZTT. Познато је да се редокс потенцијал неког система може променити комплексирањем јона метала тог система са одговарајућим лиганом. У овом случају, предложени поступак је заснован на оксидацији L-аскорбинске киселине комплексом бакар(II)-неокупроина и може се приказати на следећи начин:



Присуство хелатног лиганда Nc фаворизује реакцију оксидације L-аскорбинске киселине Cu²⁺ јонима у правцу повећања оксидационе способности Cu²⁺ јона, услед стварања комплекса бакар(II)-неокупроина. Може се закључити да производ реакције, обојени наранчасто-жути комплекс бакар(I)-неокупроина, има већу вредност константе стабилности од вредности константе стабилности комплекса бакар(II)-неокупроина. [286]. Поред тога, треба истаћи да присуство комплексирајућег агенса Nc, који са Cu⁺ јонима ствара стабилнији комплекс него са Cu²⁺ јонима, помера равнотежу реакције (једначина 3.24) на десну страну, уз повећање вредности константе равнотеже.

На основу претходно наведеног, може се закључити да се условни редокс потенцијал $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ система у Нернстовој једначини 3.17, у присуству Nc , може изразити као:

$$L = L' + 0,059 \log \frac{\alpha_{\text{Cu(I)(Nc)}}}{\alpha_{\text{Cu(II)(Nc)}}} \quad (3.25)$$

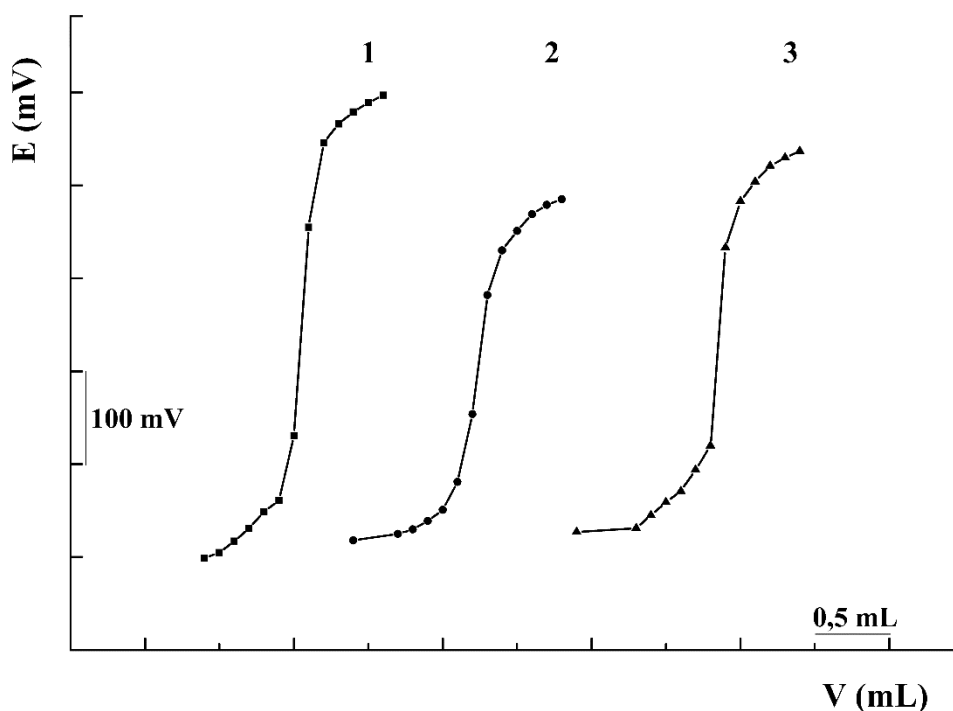
где је L' константа која зависи од састава мембране, $\alpha_{\text{Cu(Nc)}}$ означава коефицијент споредне реакције за формирање комплекса одговарајућег метала са Nc :

$$\alpha_{\text{Cu(I)(Nc)}} = 1 + \sum \beta_{\text{n(Cu(I)(Nc))}} [\text{Nc}]^n \quad (3.26)$$

где је $\beta_{\text{n(Cu(I)(Nc))}} = [\text{Cu(I)(Nc)}_n][\text{Cu}^+]^{-1}[\text{Nc}]^{-n}$ ($n = 1, 2$). $\alpha_{\text{Cu(II)(Nc)}}$ се дефинише на исти начин.

Титрационе криве добијене титрацијом L -аскорбинске киселине стандардним раствором бакар(II)-перхлората у присуству Nc , у смеси растварача H_2O - AN , применом електродних парова $\text{FeS}_2 - \text{ZKE}$, $\text{CuFeS}_2 - \text{ZKE}$ и $\text{Pt} - \text{ZKE}$, приказане су на Слици 3.26, а резултати одређивања L -аскорбинске киселине потенциометријском титрацијом, приказани су у Табели 3.14 (Б) [160]. Скокови потенцијала добијени у редокс титрацијама у присуству Nc приказани су у Табели 3.15. Са Слике 3.26 се може уочити да се потенцијал постепено повећава узастопним додавањем стандардног раствора бакар(II)-перхлората у раствор који садржи L -аскорбинску киселину и Nc . На тачки еквиваленције се региструје оштар скок потенцијала, а присуство лиганда Nc повећања оштрину одређивања ZTT . Добијени су велики скокови потенцијала, $610 \text{ mV}/0,3 \text{ mL}$, $465 \text{ mV}/0,3 \text{ mL}$ и $493 \text{ mV}/0,3 \text{ mL}$ за FeS_2 , CuFeS_2 и Pt електроду (Табела 3.15). Генерално, L -аскорбинска киселина се много брже и ефикасније оксидује са комплексом бакар(II)-неокупроин него са Cu^{2+} јонима. Скокови потенцијала су највећи у присуству Nc у смеси растварача H_2O - AN (1:9, v/v), применом било које од предложених индикаторских електрода. На пример, када се FeS_2 електрода користи као сензор за титрацију L -аскорбинске киселине, скок потенцијала је у присуству Nc $610 \text{ mV}/0,3 \text{ mL}$, а у одсуству Nc $321 \text{ mV}/0,3 \text{ mL}$ [160]. Равнотежни потенцијал у току титрације и на тачки еквиваленције се веома брзо успоставља, у року од 30 s, што омогућава прецизно одређивање L -аскорбинске киселине под овим експерименталним условима [160].

Испитана је и могућност примене сензора на бази пирита и халкопирита за потенциометријско редокс одређивање L -аскорбинске киселине са бакар(II)-перхлоратом у воденој средини. Како би се избегла оксидација L -аскорбинске киселине кисеоником из ваздуха, анализе су рађене у атмосфери азота. Криве титрације L -аскорбинске киселине стандардним раствором бакар(II)-перхлората, у присуству Nc , у H_2O као растварачу, применом електродних парова $\text{FeS}_2 - \text{ZKE}$, $\text{CuFeS}_2 - \text{ZKE}$ и $\text{Pt} - \text{ZKE}$, приказане су на Слици 3.27, а резултати одређивања L -аскорбинске киселине потенциометријском титрацијом, приказани су у Табели 3.14 (Б). Скокови потенцијала добијени у редокс титрацијама, у присуству Nc , приказани су у Табели 3.15 [160].



Слика 3.27 Потенциометријске криве титрације L-аскорбинске у присуству Nc у H₂O применом FeS₂ (1), CuFeS₂ (2) и Pt (3) електроде.

Испитивања су показала да се одређивање L-аскорбинске киселине раствором бакар(II)-перхлората, не може реализовати у одсуству лиганда Nc, јер су Cu⁺ јони веома нестабилни у воденом раствору. Насупрот томе, у присуству Nc, реакција оксидације се одвија брзо и то са великом тачношћу и прецизношћу. Значи, када се титрација L-аскорбинске киселине изводи бакар(II)-перхлоратом, у присуству раствора Nc, концентрације 0,12 mol/L, у воденој средини, могу се уочити велики скокови потенцијала на ZTT и они износе 385 mV/0,3 mL, 249 mV/0,3 mL, односно 299 mV/0,3 mL за FeS₂, CuFeS₂ и Pt електроду (Табела 3.15) [160]. Испитан је и утицај концентрације лиганда Nc на величину скока потенцијала на ZTT. За растворе Nc концентрације 0,07 mol/L, 0,10 mol/L и 0,12 mol/L, скокови потенцијала су 233 mV/0,3 mL, 257 mV/0,3 mL и 385 mV/0,3 mL. Повећавање концентрације Nc до одређене вредности доводи до повећања скока потенцијала на титрационој кривој, али са нерепродуктивним вредностима. Зато је раствор Nc концентрације 0,12 mol/L изабран као оптималан [160].

Додатно, у присуству неокупроина добијени су далеко већи скокови потенцијала на ZTT у смеши растварача вода-ацетонитрил од вредности добијених у воденом раствору (Табела 3.15). Када се FeS₂ електрода примени као сензор, скок потенцијала на ZTT износи 610 mV/0,3 mL у смеши H₂O-AN (1:9, v/v) и 385 mV/0,3 mL у H₂O као растварачу [160]. Велика разлика у висини наведених скокова може се објаснити спорим успостављањем равнотежног потенцијала на површини електрода након додавања титранта Cu²⁺ јона у раствор L-аскорбинске киселине, у воденој средини [160].

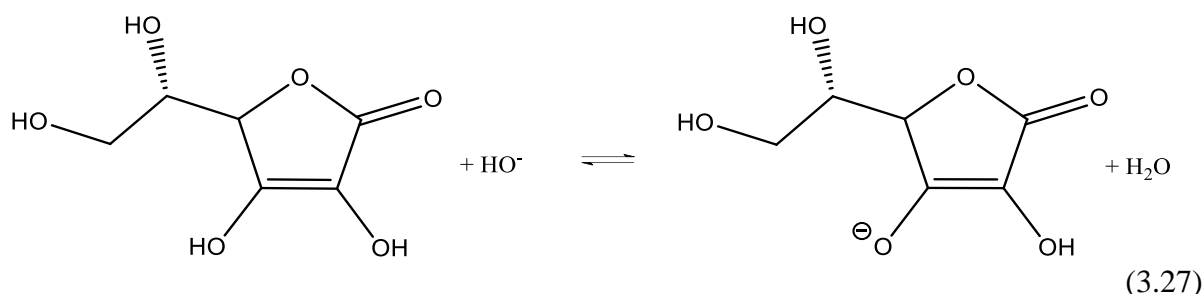
Добијени резултати потврђују да не постоји статистички значајна разлика између теоријских и практично нађених вредности. Као што је приказано у Табели 3.14 одређивање (11,2 – 11,3) mg L-аскорбинске киселине показује стандардно одступање (99,80 – 100,90)%, са RSD (±) у интервалу (0,10 – 0,40)% за обе примењене електроде. Наведена одступања су у веома малом опсегу, што указује да се пиритна и халкопиритна

електрода могу успешно применити за одређивање концентрације L-аскорбинске киселине [160].

Неутрализација L-аскорбинске киселине са калијум-хидроксидом

Слично претходно описаним рН електродама (FeAsS и Fe₃O₄), на самој површини минерала се формира чврст хидроксисулфид/метални слој услед процеса оксидативног растварања минерала под утицајем многобројних фактора (рН вредност, температура, притисак, присуства разних оксиданаса). Једначина за потенцијал FeS₂ и CuFeS₂ електроде има исти облик као претходно изведена Нернстова једначина 3.4. Из ње се види да потенцијал електрода на бази пирита и халкопирита зависи од активитета водоникових јона и представља основ за њихову примену као електрохемијских сензора за ацидо-базна одређивања у неводеној средини.

Реакција L-аскорбинске киселине са калијумом-хидроксидом се може представити на следећи начин:

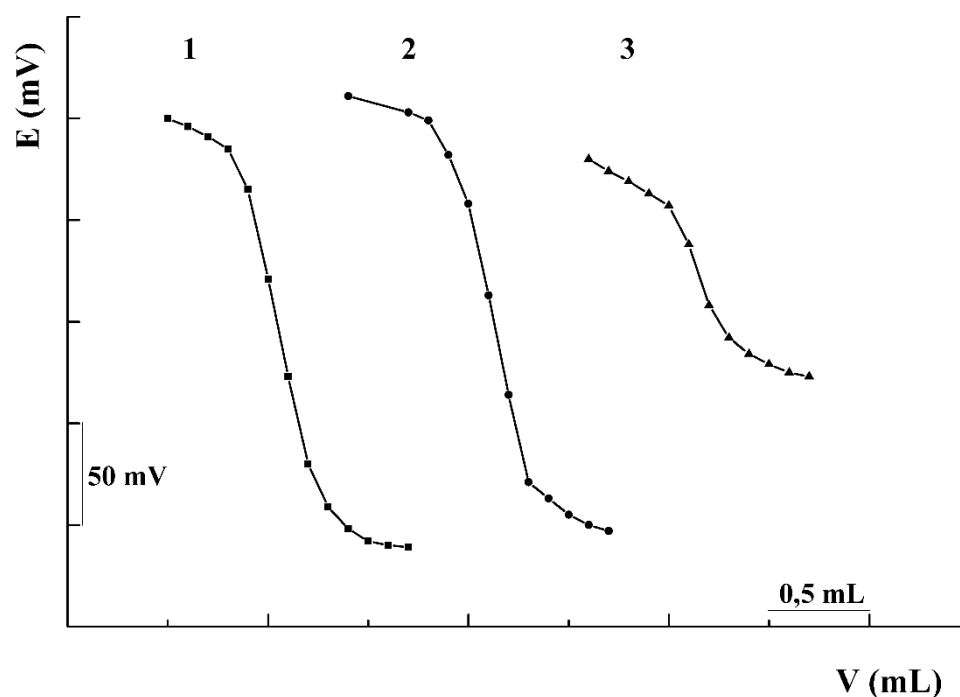


Титрационе криве добијене титрацијом L-аскорбинске киселине стандардним раствором калијум-хидроксида, концентрације 0,1000 mol/L, у смеси растварача H₂O-AN, применом електродних парова FeS₂ – ZKE, CuFeS₂ – ZKE и стаклена – ZKE, приказане су на Слици 3.28, а резултати одређивања L-аскорбинске киселине и скокови потенцијала добијени у ацидо-базним титрацијама, сумирани су у Табели 3.16 [160]. Из Табеле 3.16 се може видети да се веома сличне вредности скока потенцијала добијају када се FeS₂ (135 mV/0,3 mL) и CuFeS₂ (137 mV/0,3 mL) примењују као сензори. Такође, скокови потенцијала мерени FeS₂ и CuFeS₂ електродом, већи су него са стакленом електродом и то омогућава прецизно одређивање L-аскорбинске киселине у смеси растварача H₂O-AN (1:9, v/v), при датим експерименталним условима [160].

Табела 3.16 Резултати одређивања L-аскорбинске киселине и скокови потенцијала добијени потенциометријском титрацијом у смеси растварача H₂O-AN, применом FeS₂, CuFeS₂ и стаклене електроде

Електродни пар	n ^a	Одмерено (mg)	Нађено (%)	RSD (%)	Скок потенцијала (mV/0,3mL)
FeS ₂ – ZKE	7	36,00	99,9	±0,40	135
CuFeS ₂ – ZKE	7	36,00	99,9	±0,50	137
Стаклена – ZKE	6	36,00	100,1	±0,20	65

^a број одређивања

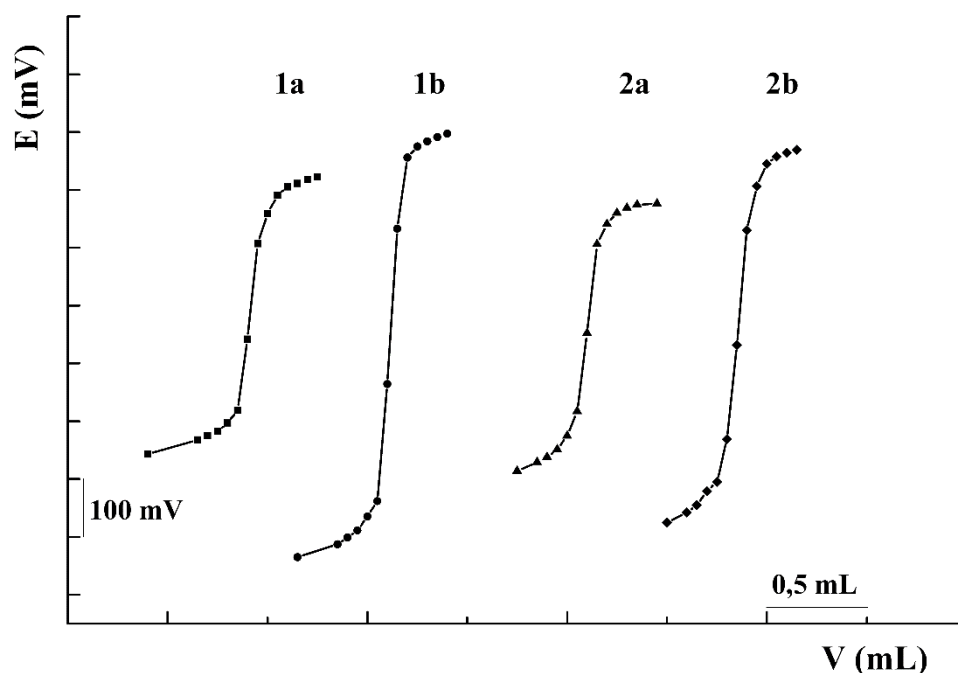


Слика 3.28 Потенциометријске криве титрације L-аскорбинске киселине у смеши растварача $\text{H}_2\text{O-AN}$ применом FeS_2 (1), CuFeS_2 (2) и стаклене (3) електроде.

Из приложене Табеле 3.16 може се видети да је титрацијом L-аскорбинске киселине, масе 36,0 mg, нађено (99,9 – 100,1)% киселине, са RSD (\pm) у интервалу (0,20 – 0,50)% за FeS_2 и CuFeS_2 электроду. Примењене електроде се могу ефикасно употребити за одређивање концентрације L-аскорбинске киселине у смеши растварача $\text{H}_2\text{O-AN}$ ацидо-базном методом [160].

Одређивање L-аскорбинске киселине у фармацеутским препаратима

Потенциометријска метода примењена за редокс одређивање концентрације L-аскорбинске киселине у смеши растварача $\text{H}_2\text{O-AN}$, примењена је и на реалне узорке, фармацеутске производе, добијене из локалне компаније. Употребљене фармацеутске формулације су таблете витамина C, инјекције витамина C и мултивитаминаске капсуле. Узорци, са тачно означеним садржајем активне супстанце, растворени су у смеши растварача $\text{H}_2\text{O-AN}$ (1:9, v/v) и титровани стандардним раствором бакар(II)-перхлората. Применом FeS_2 електроде, скокови потенцијала за L-аскорбинску киселину износе 594 mV/0,3 mL у присуству и 340 mV/0,3 mL у одсуству Nc. Такође, скок потенцијала добијен применом CuFeS_2 електроде је око 437 mV/0,3 mL у присуству и 324 mV/0,3 mL у одсуству Nc (Слика 3.29). Из Табеле 3.17 се може уочити да је током одређивања 10,57 mg L-аскорбинске киселине у реалним узорцима, нађена количина киселине у прихватљивом опсегу (98,2 – 101,8)%, са RSD мањом од $\pm 0,9\%$ за FeS_2 и CuFeS_2 электроду [160].



Слика 3.29 Потенциометријске криве титрације L-аскорбинске киселине у фармацеутским препаратима у одсуству Nc (a) и у присуству Nc (b) у смеши растварача H₂O-AN применом FeS₂ (1) и CuFeS₂ (2).

Табела 3.17 Резултати одређивања L-аскорбинске киселине у фармацеутским препаратима у одсуству Nc (A) и у присуству Nc (B)

Узорак	Предложена метода (нађено ± RSD, %)		Референтна метода ^b (нађено ± RSD, %)	Скок потенцијала (mV/0,3 mL)		
	FeS ₂ – ZKE	CuFeS ₂ – ZKE		FeS ₂ – ZKE	CuFeS ₂ – ZKE	Pt – ZKE
(A)						
Витамин C таблете	98,6 ± 0,4	98,4 ± 0,6	101,1 ± 0,1	340	324	217
Витамин C инјекције	98,7 ± 0,9	98,4 ± 0,1	101,1 ± 0,1	383	359	280
Мултивитаминске капсуле ^a	98,5 ± 0,6	101,6 ± 0,2	98,7 ± 0,3	336	342	301
(B)						
Витамин C таблете	98,6 ± 0,4	98,2 ± 0,6	101,1 ± 0,2	594	437	364
Витамин C инјекције	98,9 ± 0,9	98,8 ± 0,8	98,3 ± 0,1	546	512	391
Мултивитаминске капсуле ^a	98,5 ± 0,1	101,8 ± 0,2	101,9 ± 0,6	459	543	434

^a друге компоненте: витамин E, витамин A, натријум-селенит

^b потенциометријска метода са Pt електродом

Резултати одређивања садржаја витамина С у свим испитиваним фармацеутским препаратима, упоређивани су са резултатима добијеним референтном методом – потенциометријска титрација уз примену платинске индикаторске електроде. Потврђено је да не постоји значајна разлика између добијених вредности мерења (Табела 3.17), што указује да се предложена потенциометријска метода може применити за поуздано одређивање концентрације L-аскорбинске киселине у витаминским формулацијама [160]. Задовољавајућа поновљивост и добра међусобна сагласност добијених резултата, омогућава квантитативно одређивање L-аскорбинске киселине, како у чистим хемијским супстанцама, тако и у анализираним реалним узорцима. Предложени сензори, пирит и халкопирит, показују велики потенцијал за практичну примену у води и неводеним растварачима. Захваљујући добијеним резултатима, будућа испитивања су усмерена према одређивању једињења изолованим из природних производа и биолошких материјала, као и једињења важних са медицинског и фармацеутског аспекта.

4 ЗАКЉУЧАК

Истраживања у области потенциометријских сензора, током последњих деценија, првенствено су усмерена према проналажењу мултифункционалних јон-селективних електрода са чврстом мембраном које налазе употребу у фундаменталној и примењеној хемији. Јон-селективним електродама у воденој, односно неводеној средини могу се мерити рН вредности и редокс потенцијали посматраних система који су од посебног значаја за проучавање механизма хемијских/биохемијских реакција. Пратећи управо наведене токове, у оквиру ове докторске дисертације је разматрана могућност примене природних, нетоксичних минерала, пирита, халкопирита, галенита, арсенопирита и магнетита као електрохемијских сензора за одређивање различитих типова једињења, почев од супстанци које припадају органским киселинама (бензоеве, салицилне и антранилне киселине), али и различитим групама једињења (фероцен, тиоуреа, тетрабутиламонијум-јодид и фенилхидразин). У аналитичка испитивања је укључено и одређивање, за људски организам есенцијаланог витамина, L-аскорбинске киселине, како при одређивању концентрације аскорбинске киселине у хемијским супстанцама, тако и у комерцијално доступним фармацеутским препаратима. Предложени експерименти су изведени у води, диполарним апротичним растварачима (γ -бутиролактону и пропиленкарбонату) и смеши растварача (вода-ацетонитрил). На основу детаљног испитивања електрохемијског понашања минерала пирита, халкопирита, галенита, арсенопирита и магнетита, потенциометријском методом и методом цикличне волтаметрије, као и анализом и упоређивањем вредности мерења са литературним подацима, сумирани су добијени, доле наведени, резултати.

Сулфидни и оксидни минерали, арсенопирит и магнетит, иако слабо реактивни и слабо растворни у води, под утицајем средине, како је експериментом показано, могу да модификују површински слој и тако мењају своје електрохемијске особине и реактивност, што их чини класичним сензорима, са карактеристикама рН електрода. Захваљујући томе, потенцијал индикаторске арсенопиритне и магнетитне електроде зависи од активитета водоникових јона, што представља основ за њихову даљу примену за ацидо-базна одређивања у неводеним растварачима, γ -бутиролактону и пропиленкарбонату.

Применом методе цикличне волтаметрије и електроде на бази модификоване угљеничне пасте, описани су електрохемијски процеси који се одвијају на површини магнетитне електроде у γ -бутиролактону као растварачу. Закључено је да Fe^{3+} јони, настали у процесу оксидације магнетита, образују хидроксид на површини минерала и систем $\text{Fe}(\text{OH})_k^{(n-k)+}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ се понаша као сензор чији потенцијал зависи од концентрације водоникових јона.

Испитивање понашања површине арсенопиритне и магнетитне електроде у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату, описано је преко праћења стабилности потенцијала са временом, Нернстовске зависности у датом интервалу концентрација, брзине одговора, поновљивости добијених резултата, као и периода у којем електроде

могу да се користе без промене у нагибу калибрационе криве (периода употребе електрода).

Праћењем зависности потенцијала арсенопиритне и магнетитне електроде са временом у испитиваним растварачима, добијено је да се стабилан потенцијал арсенопиритне електроде успоставља за мање од 5 минута, а магнетитне електроде за мање од 3 минута.

Праћењем времена одговора арсенопиритне електроде из киселе у базну област, промена потенцијала се кретала у распону од +379 mV до -160 mV у γ -бутиролактону и од +434 mV до -67 mV у пропиленкарбонату. Арсенопирита електрода показује релативно брз одговор – 11 s у γ -бутиролактону и 14 s у пропиленкарбонату. Промена потенцијала магнетитне електроде из киселе у базну област кретала се у распону од +375 mV до -75 mV у γ -бутиролактону и од +394 mV до +6 mV у пропиленкарбонату. Магнетна електрода показује брз одговор у испитиваним растварачима – 15 s у γ -бутиролактону и 13 s у пропиленкарбонату.

Зависност потенцијала арсенопиритне и магнетитне електроде од концентрације праћена је у серији раствора *p*-толуенсулфонске киселине. Арсенопиритна електрода показује линеарну зависност у интервалу концентрација ($1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-3}$) mol/L за водоникове јоне (који потичу од *p*-толуенсулфонске киселине) у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату, са суб-Нернстовским нагибом калибрационе криве ($43,4 \pm 0,4$) mV и ($40,1 \pm 0,3$) mV по декади у γ -бутиролактону, односно у пропиленкарбонату. Магнетитна електрода показује линеарну зависност у интервалу концентрација ($1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-3}$) mol/L за водоникове јоне γ -бутиролактону и пропиленкарбонату, са суб-Нернстовским нагибом калибрационе криве ($41,0 \pm 0,5$) mV и ($39,3 \pm 0,6$) mV по декади у γ -бутиролактону, односно у пропиленкарбонату. Мерењем је утврђено да не долази до промене нагиба електрода у континуитету од годину дана, што арсенопиритну и магнетитну электроду категорише као веома погодну за рад у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату. Пошто је потврђена задовољавајућа линеарност између потенцијала електроде и концентрације, укључујући стабилност потенцијала током времена, брзину одговора, као и репродуктивност добијених резултата, арсенопиритна и магнетитна електрода се могу практично применити за ацидо-базна одређивања у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату.

Природни монокристали арсенопирит и магнетит су примењени као индикаторске електроде за потенциометријске ацидо-базне титрације органских киселина (бензоеве, салицилне и антранилне киселине) у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату. Метанолни раствор калијум-хидроксида је употребљен као титрационо средство. Резултати добијени применом ових електрода упоређивани су са резултатима добијеним са стакленом електродом, под истим експерименталним условима. При титрацији бензоеве, салицилне и антранилне киселине добијени су већи скокови потенцијала са овим електродама него са стакленом електродом у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату. Такође, скокови потенцијала примењених индикаторских електрода, сличних су вредности у оба испитивана растварача.

За одређивање испитиваних киселина, масе (25,4 – 30,04) mg, релативна стандардна девијација (\pm) је у интервалу (0,10 – 0,31)% за арсенопиритну и (0,17 – 0,47)% за магнетитну электроду. Уз ниске вредности релативне стандардне девијације и високе вредности скокова потенцијала бензоеве, салицилне и антранилне киселине на завршној тачки титрације, примену сензора на бази природних минерала арсенопиритна и магнетитна чини веома погодном у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату. Треба имати у виду да присуство воде у овим растварачима, у концентрацији већој од 5% омета одређивање, зато што смањује скок потенцијала на завршној тачки титрације.

Сулфидни минерали, пирит, халкопирит и галенит, као нереактивни и хемијски инертни, са јонима бакра имплементираним у кристалну решетку минерала, као и са својим полупроводничким особинама, како је експериментом показано, представљају погодне редокс индикаторске електроде, осетљиве на јоне бакра. Управо та чињеница представља основ за њихову даљу примену код редокс одређивања у води, неводним растварачима, али и смеши растварача.

Испитивање сензорских карактеристика пиритне, халкопиритне и галенитне електроде, у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату, урађено је преко праћења стабилности потенцијала са временом, брзине одговора, поновљивости добијених резултата и периода употребе електрода.

Праћењем зависности потенцијала ових електрода са временом у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату, уочено је да се стабилан потенцијал успоставља за мање од 5 минута.

Праћењем времена одговора пиритне електроде из раствора ниске у раствор високе концентрације Cu^{2+} јона, закључено је да се промена потенцијала креће од +461 mV до +859 mV у пропиленкарбонату и од +369 mV до +709 mV у γ -бутиролактону. Промена потенцијала халкопиритне електроде кретала се од +387 mV до +733 mV у пропиленкарбонату и од +482 mV до +703 mV у γ -бутиролактону. Промена потенцијала галенитне електроде кретала се од +94 mV до +456 mV у пропиленкарбонату и од -49 mV до +559 mV у γ -бутиролактону као растварачима. Време одговора пиритне електроде је 10 s у пропиленкарбонату и 12 s у γ -бутиролактону, халкопиритне електроде је 12 s у пропиленкарбонату и 10 s у γ -бутиролактону и галенитне електроде је 15 s у пропиленкарбонату и 10 s у γ -бутиролактону. Добијени резултати одређивања испитиваних органских једињења са овим електродама су веома репродуктивни. Пиритна, халкопиритна и галенитна електрода показују механичку отпорност и хемијску инертност у односу на оба растварача и могу се користити без претходних припрема у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату, уз могућност примене без временског ограничења.

Природни монокристали пирита, халкопирита и галенита су примењени као индикаторске електроде за потенциометријске редокс титрације органских једињења (фероцена, тиоуреа, тетрабутиламонијум-јодида и фенилхидразина) у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату. Бакар(II)-перхлорат у ацетонитрилу је употребљен као титрационо средство. Резултати добијени применом ових електрода упоређивани су са резултатима добијеним са платинском електродом, под истим експерименталним условима. При титрацији фероцена, тиоуреа и фенилхидразина добијени су већи скокови потенцијала са пиритном него са платинском електродом у γ -бутиролактону, а при титрацији тиоуреа добијени су већи скокови потенцијала са пиритном него са платинском електродом у пропиленкарбонату. При титрацији фенилхидразина добијени су већи скокови потенцијала са халкопиритном него са платинском електродом у γ -бутиролактону као растварачу. Када се као електрохемијски редокс сензор примени галенит, најмањи скок потенцијала се добија за тетрабутиламонијум-јодид у оба примењена растварача, а највећи за фенилхидразин у γ -бутиролактону и за тиоуреу у пропиленкарбонату. Скокови потенцијала примењених индикаторских електрода, сличних су вредности у оба растварача.

Добијени резултати показују да је за одређивање (5 – 47) mg свих испитиваних органских једињења, релативна стандардна девијација (\pm) у интервалу (0,16 – 0,50)% за све три примењене електроде. Наведене концентрације фероцена, тиоуреа, тетрабутиламонијум-јодида и фенилхидразина у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату, применом сензора на бази природних минерала пирита, халкопирита и галенита могу се

прецизно одредити захваљујући великим скоковима потенцијала на завршној тачки титрације и малој релативној стандардној девијацији.

Испитивање понашања површине пиритне и халкопиритне електроде, у смеси растварача вода-ацетонитрил (1:9, v/v), описано је преко праћења стабилности потенцијала са временом, Нернстовске зависности у дефинисаном интервалу концентрација, брзине одговора, селективности, поновљивости добијених резултата и периода употребе електрода.

Праћењем зависности потенцијала пиритне и халкопиритне електроде са временом, у смеси растварача вода-ацетонитрил, добијено је да се стабилан потенцијал индикаторских електрода успоставља за око 5 минута. Такође, праћењем промене потенцијала индикаторских електрода од времена у растворима L-аскорбинске киселине различитих концентрација, добијено је да се константан потенцијал веома брзо успоставља, за 2 – 3 минута.

Време одговора пиритне електроде је 12 s, а халкопиритне електроде 13 s у смеси растварача вода-ацетонитрил.

Зависност потенцијала пиритне и халкопиритне електроде од концентрације је праћена у растворима Cu^{2+} јона различитих концентрација. Пиритна електрода показује линеарну зависност у два интервала концентрација ($1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-3}$) mol/L и ($1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-7}$) mol/L за Cu^{2+} јоне, са суб-Нернстовским нагибом калибрационе криве ($48,0 \pm 0,3$) mV по декади, у смеси растварача вода-ацетонитрил. Граница детекције износи $9,7 \times 10^{-8}$ mol/L. Халкопиритна електрода показује линеарну зависност у интервалу концентрација ($1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-4}$) mol/L за Cu^{2+} јоне, са суб-Нернстовским нагибом калибрационе криве ($41,6 \pm 0,5$) mV по декади, у смеси растварача вода-ацетонитрил. Граница детекције износи $8,9 \times 10^{-5}$ mol/L. Задовољавајућа линеарност између потенцијала електрода и концентрације, као и стабилност потенцијала током времена, омогућавају да се пиритни и халкопиритни сензор могу практично применити за редокс одређивања L-аскорбинске киселине у смеси растварача вода-ацетонитрил.

Добијени резултати одређивања L-аскорбинске киселине са пиритном и халкопиритном електродом су веома репродуктивни. Мерењем је потврђено да се нагиб електрода није мењао више од ± 1 mV по декади и након годину дана употребе, што их препоручује за ову врсту анализе у смеси растварача вода-ацетонитрил.

Испитивана ометајућа једињења, као што су Cl^- , I^- , F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^- , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$ и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ јони, не проузрокују значајне сметње у одговору сензора на бази пирита и халкопирита, приликом одређивања L-аскорбинске киселине у смеси растварача вода-ацетонитрил на шта упућују ниске вредности коефицијента селективности.

Природни монокристали пирита и халкопирита су примењени као индикаторске електроде за потенциометријске редокс титрације L-аскорбинске киселине у води и смеси растварача вода-ацетонитрил, као и за ацидо-базне титрације L-аскорбинске киселине у смеси растварача вода-ацетонитрил. Бакар(II)-перхлорат у ацетонитрилу и метанолни раствор калијум-хидроксида употребљени су као титрациона средства. Резултати добијени применом ових електрода упоређивани су са резултатима добијеним са платинском, односно стакленом електродом, под истим експерименталним условима.

При редокс титрацији L-аскорбинске киселине, у одсуству неокупроина, добијени су већи скокови потенцијала са пиритном и халкопиритном електродом него са платинском електродом, у смеси растварача вода-ацетонитрил. Бидентатни хелатни лиганд, неокупроин, повећања оксидациону способност Cu^{2+} јона и у његовом присуству скокови потенцијала су знатно већи, применом било које од предложених

индикаторских електрода (на пример, за пиритну электроду у присуству неокупроина скок потенцијала је 610 mV/0,3 mL, а у одсуству неокупроина 321 mV/0,3 mL). При титрацији L-аскорбинске киселине у присуству неокупроина добијени су већи скокови потенцијала са пиритном него са платинском електродом, у смеси растварача вода-ацетонитрил. L-Аскорбинска киселина се много брже и ефикасније оксидује са комплексом бакар(II)-неокупроин, него са Cu^{2+} јонима.

Редокс одређивање L-аскорбинске киселине у води се не може реализовати без присуства неокупроина. При титрацији L-аскорбинске киселине, у присуству неокупроина, добијени су већи скокови потенцијала са пиритном електродом него са платинском електродом у води. Експериментално је потврђено да су највеће вредности скока потенцијала на завршној тачки титрације добијене у присуству неокупроина концентрације 0,12 mol/L. Када се упореде вредности скокова потенцијала у води и смеси растварача вода-ацетонитрил за одређивање L-аскорбинске киселине, знатно већи скокови потенцијала су добијени у смеси растварача вода-ацетонитрил.

Добијени резултати показују да је релативна стандардна девијација (\pm) у интервалу (0,10 – 0,40)%, за масу L-аскорбинске киселине (11,2 – 11,3) mg, за обе електроде, чиме је омогућено прецизно одређивање киселине у води и смеси растварача вода-ацетонитрил.

Поред редокс одређивања L-аскорбинске киселине и ацидо-базна титрација даје одличне резултате, где је за одређивање 36,0 mg L-аскорбинске киселине релативна стандардна девијација (\pm) у интервалу (0,20 – 0,50)% за обе примењене електроде, са скоковима потенцијала на завршној тачки титрације који су знатно већи у односу на упоредну, стаклену электроду.

Основна намена наведених испитивања усмерена је према одређивању L-аскорбинске киселине у производима опште употребе, тачније фармацеутским производима, таблетама витамина С, инјекцијама витамина С и мултивитаминским капсулама. У овим узорцима, у одсуству, али и присуству неокупроина, добијени су већи скокови потенцијала са пиритном и халкопиритном електродом, него са платинском електродом, у смеси растварача вода-ацетонитрил. Добијени резултати показују да је за редокс одређивање 10,57 mg испитиване L-аскорбинске киселине у фармацеутским производима, релативна стандардна девијација мања од $\pm 0,90\%$.

Неводена средина представља слабо испитано подручје научног рада, са многобројним, нерасветљеним питањима и недоумицама. Резултати проистекли из ове докторске дисертације, како са теоријског, тако и са практичног аспекта, даће допринос разумевању могућности употребе разнородних материјала као сензора индикаторских електрода и њихове даље примене за одређивање различитих супстанци у различитим срединама, првенствено у неводеним растварачима. Очекујемо да ће ова дисертација бити од значаја за даља научна истраживања у области сензорских материјала, али и за развој примењене аналитичке хемије.

5 ЛІТЕРАТУРА

- [1] I.M. Kolthoff, *Anal. Chem.* 46 (1974) 1992
- [2] A.P. Kreshkov, *Analiticheskaya khimiya nevodnykh rastvorov*, Khimiya, Moscow (1982)
- [3] K. Izutsu, *Electrochemistry in nonaqueous solutions*, Wiley-VCH, Weinheim (2002)
- [4] V.V. Aleksandrov, *Kislotnost nevodnykh rastvorov*, Vischa Shkola, Kharkov (1981)
- [5] J.N. Butler, *Anal. Chem.* 39 (1967) 1799
- [6] J. Barbosa, V. Sanz-Nebot, *Talanta* 36 (1989) 837
- [7] K. Izutsu, *Acid-base dissociation constants in dipolar aprotic solvents* (IUPAC chemical data), Blackwell Scientific Publications, Oxford (1990)
- [8] Z. Bashir, S.P. Church, D.M. Price, *Acta Polymer.* 44 (1993) 211
- [9] Z. Bashir, *Polymer* 33 (1992) 4304
- [10] T. Mizuno, F. Nakamura, Y. Egashira, I. Nishiguchi, T. Hiroshima, A. Ogawa, N. Kambe, N. Sonoda, *Synthesis* (1989) 636
- [11] J.H. Clements, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 663
- [12] S.R. Basumallick, I.N. Basumallick, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3876
- [13] P. Ramamoorthi, A. Rathinam, R.R. Jonnalagadda, T. Palanisamy, *Sci. Rep.* 10 (2020) 22274
- [14] N. Whitley, P.T. Vinsen, *Pyrite: synthesis, characterization and uses*, Nova Science Publisher, New York (2013)
- [15] N.A. Baranov, N.A. Vlasov, L.P. Potehina, O.F. Shepot'ko, *Zhur. Anal. Khim.* 25 (1970) 2069
- [16] Z. Simic, Z. Stanic, M. Antonijevic, *J. Brazil. Chem. Soc.* 22 (2011) 709
- [17] M. L'Her, J. Courtot-Coupez, *J. Electroanal. Chem.* 48 (1973) 265
- [18] K. Izutsu, I.M. Kolthoff, T. Fujinaga, M. Hattori, M.K. Jr. Chantooni, *Anal. Chem.* 49 (1977) 503
- [19] K. Izutsu, T. Nakamura, I. Iijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 2721
- [20] G.B. Nedvetskaya, I.Y. Shevtsova, N.A. Baranov, *Zhur. Anal. Khim.* 15 (1985) 638
- [21] M.C. Cheney, K.S. Fletcher III, *Anal. Chem.* 51 (1979) 807
- [22] A.P. Kreshkov, L.N. Bykova, N.A. Kazaryan, *Kislotno-osnovnoe titrovaniye v nevodnykh rastvorakh*, Khimiya, Moscow (1967)
- [23] K. Izutsu, M. Ohmaki, *Talanta* 43 (1996) 643
- [24] L.W. Zhu, W. Yang, Y. Ou, L.S. Wan, Z.K. Xu, *Polym. Chem.* 5 (2014) 3666
- [25] Y.S. Yoon, H.K. Shin, B.S. Kwak, *Catal. Commun.* 3 (2002) 349
- [26] N.O. Mahmoodi, M. Jazayri, *Synthetic Commun.* 31 (2001) 1467
- [27] J.J. Brown, C.S. Nanayakkara, *Clin. Toxicol.* 43 (2005) 297
- [28] D. Belov, D.T. Shieh, *J. Solid State Electr.* 16 (2012) 603
- [29] M.B. Bastic, Y.I. Korenman, T.N. Ermolaeva, *J. Serb. Chem. Soc.* 59 (1994) 1009
- [30] J.F. Coetzee, T.H. Chang, B.K. Deshmukh, T. Fonong, *Electroanal.* 5 (1993) 765
- [31] K. Izutsu, H. Yamamoto, *Anal. Sci.* 12 (1996) 905
- [32] Lj. Mihajlovic, S. Nikolic-Mandic, B. Vukanovic, R. Mihajlovic, *Anal. Sci.* 25 (2009) 437 (i ref. koje uključuje)
- [33] J. Guay, S. Ye, L.H. Dao, *Synthetic Met.* 73 (1995) 157

- [34] N. Kumar, D. Sangeetha, P. Balakrishna, *Pharm. Methods* 2 (2011) 161
- [35] L. Wannatong, A. Sirivat, P. Supaphol, *Polym. Int.* 53 (2004) 1851
- [36] C. Reichardt, *Solvent and solvent effects in organic chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim (2004)
- [37] G. Caldwell, M.D. Rozeboom, J.P. Kiplinger, J.E. Bartmess, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 809
- [38] W. Liu, X. Yan, J. Lang, Q. Xue, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 8853
- [39] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Accounts Chem. Res.* 42 (2009) 1819
- [40] J. Barbosa, V. Sanz-Nebot, M.E. Torrero, *Talanta* 38 (1991) 425
- [41] J. Barbosa, V. Sanz-Nebot, M.E. Torrero, *J. Pharmaceut. Biomed.* 8 (1990) 675
- [42] J. Barbosa, S. Hernandez-Cassou, V. Sanz-Nebot, I. Toro, *J. Pept. Res.* 50 (1997) 14
- [43] J. Barbosa, M. Roses, V. Sanz-Nebot, *Talanta* 35 (1988) 1013
- [44] I.M. Kolthoff, M.K. Jr. Chantooni, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4428
- [45] V. Sanz-Nebot, I. Valls, D. Barbero, J. Barbosa, *Acta Chem. Scand.* 51 (1997) 896
- [46] D. Pissinis, L.E. Sereno, J.M. Marioli, *J. Brazil. Chem. Soc.* 16 (2005) 1054
- [47] T. Gunduz, N. Gunduz, E. Kilic, F. Koseoglu, S.G. Oztas, *Analyst* 113 (1988) 715
- [48] Z. Stanic, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 11113
- [49] R.W. Cattrall, *Chemical sensors* (Oxford chemistry primers), Oxford University Press, Oxford (1997)
- [50] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 1247
- [51] C.M. Hussain, *Handbook of nanomaterials in analytical chemistry: modern trends in analysis*, Elsevier, Amsterdam (2019)
- [52] Z. Simic, Z. Stanic, M. Antonijevic, *Sensor Lett.* 8 (2010) 784
- [53] Z. Stanic, T. Dimic, *New J. Chem.* 37 (2013) 3612
- [54] Z. Stanic, T. Dimic, Z. Simic, Lj. Jaksic, S. Girousi, *Polyhedron* 30 (2011) 702
- [55] R. Mihajlovic, Z. Stanic, M. Antonijevic, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3707
- [56] R.P. Mihajlovic, Z.D. Stanic, *J. Solid State Electr.* 9 (2005) 558
- [57] M.D. Dimitrijevic, M.M. Antonijevic, V.Lj. Dimitrijevic, *Hem. Ind.* 56 (2002) 299
- [58] H. Moslemi, P. Shamsi, M. Alimohammady, *J. S. Afr. I. Min. Metall.* 112 (2012) 883
- [59] A. Ghahremaninezhad, D.G. Dixon, E. Asselin, *Electrochim. Acta* 87 (2013) 97
- [60] Y. Hu, M. Wu, R. Liu, W. Sun, *Miner. Eng.* 150 (2020) 106272 (i ref. koje uključuje)
- [61] C.L. Corkhill, D.J. Vaughan, *Appl. Geochem.* 24 (2009) 2342
- [62] E.R. Vago, E.J. Calvo, *J. Electroanal. Chem.* 339 (1992) 41
- [63] K.S. Savage, D. Stefan, S.W. Lehner, *Appl. Geochem.* 23 (2008) 103
- [64] I. Uhlig, R. Szargan, H.W. Nesbitt, K. Laajalehto, *Appl. Surf. Sci.* 179 (2001) 222
- [65] E.D. Stevens, M.L. De Lucia, P. Coppens, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 813
- [66] F. Hulliger, E. Mooser, *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965) 429
- [67] P.K. Abraitis, R.A.D. Pattrick, D.J. Vaughan, *Int. J. Miner. Process.* 74 (2004) 41
- [68] J.D. Rimstidt, D.J. Vaughan, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 67 (2003) 873
- [69] A.P. Chandra, A.R. Gerson, *Surf. Sci. Rep.* 65 (2010) 293(i ref. koje uključuje)
- [70] D.P. Tao, P.E. Richardson, G.H. Luttrell, R.H. Yoon, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3615
- [71] X.H. Wang, *J. Colloid Interf. Sci.* 178 (1996) 628
- [72] H. Moslemi, M. Gharabaghi, *J. Ind. Eng. Chem.* 47 (2017) 1
- [73] I.C. Hamilton, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 118 (1981) 327
- [74] D. Kocabag, T. Guler, *Int. J. Miner. Process.* 87 (2008) 51
- [75] E.T. Pecina, A. Uribe, J.A. Finch, F. Nava, *Miner. Eng.* 19 (2006) 904
- [76] M. Descostes, P. Vitorge, C. Beaucaire, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 68 (2004) 4559
- [77] I.V. Chernyshova, *J. Electroanal. Chem.* 558 (2003) 83
- [78] G.H. Kelsall, Q. Yin, D.J. Vaughan, K.E.R. England, N.P. Brandon, *J. Electroanal. Chem.* 471 (1999) 116

- [79] A.N. Buckley, R. Woods, *Appl. Surf. Sci.* 27 (1987) 437
- [80] Y.L. Mikhlin, Y.V. Tomashevich, G.L. Pashkov, A.V. Okotrub, I.P. Asanov, L.N. Mazalov, *Appl. Surf. Sci.* 125 (1998) 73
- [81] G. Luttrell, R.H. Yoon, *Int. J. Miner. Process.* 13 (1984) 271
- [82] M.M. Antonijevic, M.D. Dimitrijevic, S.M. Serbula, V.Lj. Dimitrijevic, G.D. Bogdanovic, S.M. Milic, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4160
- [83] D. Kocabag, H.L. Shergold, G.H. Kelsall, *Int. J. Miner. Process.* 29 (1990) 211
- [84] C.L. Burdick, J.H. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* 39 (1917) 2518
- [85] J. Petiau, P. Sainctavit, G. Calas, *Mater. Sci. Eng. B-Adv.* 1 (1988) 237
- [86] C. Boekema, A.M. Krupski, M. Varasteh, K. Parvin, F. Til, F. Woude, G.A. Sawatzky, *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276 (2004) 559
- [87] G. Donnay, L.M. Corliss, J.D.H. Donnay, N. Elliott, J.M. Hastings, *Phys. Rev.* 112 (1958) 1917
- [88] T. Teranishi, K. Sato, K. Kondo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 36 (1974) 1618
- [89] D.F. Pridmore, R.T. Shuey, *Am. Mineral.* 61 (1976) 248
- [90] J.R. Gardner, R. Woods, *Int. J. Miner. Process.* 6 (1979) 1
- [91] A.J. Parker, R.L. Paul, G.P. Power, *J. Electroanal. Chem.* 118 (1981) 305
- [92] S. Cattarin, S. Flechter, C. Pettenkofer, H. Tributsch, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3484
- [93] M.M. Antonijevic, G.D. Bogdanovic, *Hydrometallurgy* 73 (2004) 245
- [94] R.P. Hackl, D.B. Dreisinger, E. Peters, J.A. King, *Hydrometallurgy* 39 (1995) 25
- [95] M.D. Sokic, B. Markovic, D. Zivkovic, *Hydrometallurgy* 95 (2009) 273
- [96] R.G. Acres, S.L. Harmer, D.A. Beattie, *Miner. Eng.* 23 (2010) 928
- [97] A.N. Buckley, R. Woods, *Aust. J. Chem.* 37 (1984) 2403
- [98] Y.L. Mikhlin, Y.V. Tomashevich, I.P. Asanov, A.V. Okotrub, V.A. Varnek, D.V. Vyalikh, *Appl. Surf. Sci.* 225 (2004) 395
- [99] J.E. Dutrizac, *Can. Metall. Quart.* 28 (1989) 337
- [100] C. Klauber, *Surf. Interface Anal.* 35 (2003) 415
- [101] R.M. Garrels, C.L. Christ, *Solution, minerals and equilibria*, Jones and Bartlett Publishers, Boston (1990)
- [102] P. Balaz, E. Dutkova, P. Levinsky, N. Daneu, L. Kubickova, K. Knizek, M. Balaz, J. Navratil, J. Kasparova, V. Ksenofontov, A. Moller, J. Hejtmanek, *Mater. Lett.* 275 (2020) 128107
- [103] Y. Noda, K. Masumoto, S. Ohba, Y. Saito, K. Toriumi, Y. Iwata, I. Shibuya, *Acta Crystallogr. C* 43 (1987) 1443
- [104] J. Chen, B. Ke, L. Lan, Y. Li, *Miner. Eng.* 71 (2015) 170
- [105] M. Gutierrez, K. Mickus, L.M. Camacho, *Sci. Total Environ.* 565 (2016) 392
- [106] R.H. Lara, R. Briones, M.G. Monroy, M. Mullet, B. Humbert, M. Dossot, G.M. Naja, R. Cruz, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 3971
- [107] L. Zha, H. Li, N. Wang, *Minerals* 10 (2020) 416
- [108] I.V. Chernyshova, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 8178
- [109] I.V. Chernyshova, S.I. Andreev, *Appl. Surf. Sci.* 108 (1997) 225
- [110] R.A. Hayes, J. Ralston, *Int. J. Miner. Process.* 23 (1988) 55
- [111] P. Nowak, K. Laajalehto, *Appl. Surf. Sci.* 157 (2000) 101
- [112] I. Kartio, G. Wittstock, K. Laajalehto, D. Hirsch, J. Simola, T. Laiho, R. Szargan, E. Suoninen, *Int. J. Miner. Process.* 51 (1997) 293
- [113] Y. Hu, W. Sun, D. Wang, *Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals*, Tsinghua University Press, Beijing, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2009)
- [114] M.A. Hampton, C. Plackowski, A.V. Nguyen, *Langmuir* 27 (2011) 4190

- [115] B.S. Kim, R.A. Hayes, C.A. Prestidge, J. Ralston, R.S.C. Smart, *Colloid. Surface. A* 117 (1996) 117
- [116] D. Fornasiero, F. Li, J. Ralston, R.S.C. Smart, *J. Colloid Interf. Sci.* 164 (1994) 333
- [117] Y.H. Hsieh, C.P. Huang, *J. Colloid Interf. Sci.* 131 (1989) 537
- [118] I.J. Kartio, K. Laajalehto, E.J. Suoninen, A.N. Buckley, R. Woods, *Colloid. Surface. A* 133 (1998) 303
- [119] C. Heidel, M. Tichomirowa, *Isot. Environ. Healt. S.* 47 (2011) 169
- [120] J. Chen, Y. Chen, X. Long, Y. Li, *Appl. Surf. Sci.* 420 (2017) 714
- [121] J.C.M. Silva, H.A. De Abreu, H.A. Duarte, *RSC Adv.* 5 (2015) 2013
- [122] N. Morimoto, L.A. Clark, *Am. Mineral.* 46 (1961) 1448
- [123] H. Fuess, T. Kratz, J. Topel-Schadt, G. Miehe, *Z. Kristallogr.* 179 (1987) 335
- [124] L. Bindi, Y. Moelo, P. Leone, M. Suchaud, *Can. Mineral.* 50 (2012) 471
- [125] C.I. Pearce, R.A.D. Patrick, D.J. Vaughan, *Rev. Mineral. Geochem.* 61 (2006) 127
- [126] D. Atzei, S. Da Pelo, B. Elsener, M. Fantauzzi, F. Frau, L. Pierfranco, A. Rossi, *Ann. Chim.* 93 (2003) 11
- [127] S. Richardson, D.J. Vaughan, *Mineral. Mag.* 53 (1989) 223
- [128] H.W. Nesbitt, I.J. Muir, A.R. Pratt, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 59 (1995) 1773
- [129] M.J.V. Beattie, G.W. Poling, *Int. J. Miner. Process.* 20 (1987) 87
- [130] V.M. Sanchez, J.B. Hiskey, *Miner. Metall. Proc.* 8 (1991) 1
- [131] X.H. Wang, E. Ahlberg, K.S.E. Forssberg, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 1095
- [132] I Lazaro, R. Cruz, I. Gonzalez, M. Monroy, *Int. J. Miner. Process.* 50 (1997) 63
- [133] M.C. Costa, A.M. Botelho do Rego, L.M. Abrantes, *Int. J. Miner. Process.* 65 (2002) 83
- [134] M.M. McGuire, J.F. Banfield, R.J. Hamers, *Geochem. T.* 2 (2001) 25
- [135] K. Zheng, H. Li, S. Wang, X. Feng, L. Wang, Q. Liu, *J. Hazard. Mater.* 392 (2020) 122502
- [136] F.P. Walker, M.E Schreiber, J.D. Rimstidt, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 70 (2006) 1668
- [137] D. Craw, D. Falconer, J.H. Youngson, *Chem. Geol.* 199 (2003) 71
- [138] D.C. Dobson, J.W. Linnett, M.M. Rahman, *J. Phys. Chem. Solids* 31 (1970) 2727
- [139] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, Wiley-VCH, Weinheim (2003)
- [140] W. Wu, Q. He, C. Jiang, *Nanoscale Res. Lett.* 3 (2008) 397
- [141] J. Zhao, J. Brugger, A. Pring, *Geosci. Front.* 10 (2019) 29
- [142] P.S. Sidhu, R.J. Gilkes, A.M. Posner, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39 (1977) 1953
- [143] S. Nasrazadani, A. Raman, *Corros. Sci.* 34 (1993) 1355
- [144] K.J. Gallagher, W. Feitknecht, U. Mannweiler, *Nature* 217 (1968) 1118
- [145] Z. Li, C. Chaneac, G. Berger, S. Delaunay, A. Graff, G. Lefevre, *RSC Adv.* 9 (2019) 33633
- [146] M. Cohen, K. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 42
- [147] M. Stratmann, K. Bohnenkamp, H.J. Engell, *Werkst. Korros.* 34 (1983) 604
- [148] P.D. Allen, N.A. Hampson, G.J. Bignold, *J. Electroanal. Chem.* 99 (1979) 299
- [149] P.D. Allen, N.A. Hampson, J.F. Tyson, G.J. Bignold, *Surf. Technol.* 9 (1979) 395
- [150] A.M. Al-Mayouf, *Corrosion* 58 (2002) 519
- [151] K.S. Jung, L. De Pierrefeu, *Corros. Sci.* 52 (2010) 817
- [152] H.R. Zebardast, S. Rogak, E. Asselin, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) B831
- [153] B. Kratochvil, P.F. Quirk, *Anal. Chem.* 42 (1970) 492
- [154] Z. Stanic, *Ugljenini materijali u elektrohemiji*, Prirodno-matematički fakultet, Kragujevac (2015)
- [155] Z. Stanic, *Doktorska disertacija*, Prirodno-matematički fakultet, Kragujevac (2006)

- [156] Y. Umezawa, P. Buhlmann, K. Umezawa, K. Tohda, S. Amemiya, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1851
- [157] Y. Wang, K.J. Zhao, D.P. Tao, F.G. Zhai, H.B. Yang, Q. Zhang, *RSC Adv.* 8 (2018) 5013
- [158] X. Kang, J. Wang, Z. Tang, H. Wu Y. Lin, *Talanta* 78 (2009) 120
- [159] W. Yi, J. Liu, H. Chen, Y. Gao, H. Li, *J. Solid State Electr.* 19 (2015) 1511
- [160] Z. Stanic, J. Stepanovic, *J. Solid State Electr.* 20 (2016) 2879
- [161] Z. Stanic, J. Stepanovic, *Monatsh. Chem.* 141 (2010) 137
- [162] Z. Stanic, J. Stepanovic, Z. Simic, *Monatsh. Chem.* 143 (2012) 1
- [163] Z. Stanic, J. Stepanovic, Z. Simic, *Polyhedron* 45 (2012) 43
- [164] H. Galster, *pH Measurements: fundamentals, methods, applications, instruments*, Wiley-VCH, New York (1991)
- [165] M.I. Khan, K. Mukherjee, R. Shoukat, H. Dong, *Microsyst. Technol.* 23 (2017) 4391
- [166] A.K. Covington, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 565
- [167] O.S. Wolfbeis, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3269
- [168] G. Gerlach, M. Guenther, J. Sorber, G. Suchaneck, K.F. Arndt, A. Richter, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 111-112 (2005) 555
- [169] P.J. Kinlen, J.E. Heider, D.E. Hubbard, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 22 (1994) 13
- [170] D.J.G. Ives, G.J. Janz, *Reference electrodes: theory and practice*, Academic Press, New York (1961)
- [171] R.E.F. Einerhand, W.H.M. Visscher, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta* 34 (1989) 345
- [172] J.V. Dobson, P.R. Snodin, H.R. Thirsk, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 527
- [173] A. Fog, R.P. Buck, *Sensor. Actuat.* 5 (1984) 137
- [174] Y.H. Liao, J.C. Chou, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 128 (2008) 603
- [175] S. Yao, M. Wang, M. Madou, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) H29
- [176] I. Lauks, M.F. Yuen, T. Dietz, *Sensor. Actuat.* 4 (1983) 375
- [177] M.L. Hitchman, S. Ramanathan, *Analyst* 116 (1991) 1131
- [178] Z. Zhou, J. Li, D. Pan, H. Wei, C. Wang, F. Pan, J. Xia, S. Ma, *Trends Environ. Anal. Chem.* 25 (2020) e00083
- [179] S.A.M. Marzouk, S. Ufer, R.P. Buck, T.A. Johnson, L.A. Dunlap, W.E. Cascio, *Anal. Chem.* 70 (1998) 5054
- [180] R.K. Jaworski, J.A. Cox, B.R. Strohmeier, *J. Electroanal. Chem.* 325 (1992) 111
- [181] C.C.M. Martinez, R.E. Madrid, C.J. Felice, *IEEE T. Educ.* 52 (2009) 133
- [182] J.E. Baur, T.W. Spaine, *J. Electroanal. Chem.* 443 (1998) 208
- [183] K. Nishio, T. Tsuchiya, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 68 (2001) 279
- [184] K. Kreider, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 5 (1991) 165
- [185] M.L. Hitchman, S. Ramanathan, *Talanta* 39 (1992) 137
- [186] J.F. Coetzee, M.W. Martin, *Anal. Chem.* 52 (1980) 2412
- [187] R.P. Mihajlovic, Lj.N. Jaksic, V.J. Vajgand, *J. Serb. Chem. Soc.* 56 (1991) 745
- [188] R.P. Mihajlovic, Lj.N. Jaksic, R.M. Dzudovic, *J. Serb. Chem. Soc.* 61 (1996) 689
- [189] K. Izutsu, T. Nakamura, S. Hiraoka, *Chem. Lett.* 22 (1993) 1843
- [190] V.G. Papangelakis, G.P. Demopoulos, *Can. Metall. Quart.* 29 (1990) 13
- [191] H. Liu, G. Wang, J. Wang, D. Wexler, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1879
- [192] X. Du, C. Wang, M. Chen, Y. Jiao, J. Wang, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 2643
- [193] J.V. Nuzhina, A.A. Shtil, A.Y. Prilepskii, V.V. Vinogradov, *J. Drug Deliv. Sci. Tec.* 54 (2019) 101282
- [194] P. Reimer, T. Balzer, *Eur. Radiol.* 13 (2003) 1266
- [195] A.B. Pai, A.O. Garba, *J. Blood Med.* 3 (2012) 77
- [196] C.M.V.B. Almeida, B.F. Giannetti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 604
- [197] E. Ahlberg, J. Asbjornsson, *Hydrometallurgy* 34 (1993) 171

- [198] E. Ahlberg, J. Asbjornsson, *Hydrometallurgy* 36 (1994) 19
- [199] M.E. Rice, Z. Galus, R.N. Adams, *J. Electroanal. Chem.* 143 (1983) 89
- [200] K.Z. Branina, V.V. Ashpur, R.P. Lesunova, *Zhur. Anal. Khim.* 29 (1973) 1788
- [201] A.F. White, M.L. Peterson, M.F. Hochella, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 58 (1994) 1859
- [202] Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Gdansk, *Zeszyty naukowe: matematyka, fizyka chemia*, Wydaw Morskie, Gdansk (1968)
- [203] A.M. Grumezescu, A.M. Holban, *Preservatives and Preservation Approaches in Beverages*, Academic Press, Amsterdam (2019)
- [204] D.R. Sahoo, S.Jain, *J. Chromatogr. Sci.* 54 (2016) 1613
- [205] H.P. Aung, U. Pyell, *J. Chromatogr. A* 1449 (2016) 156
- [206] C. Dong, W. Wang, *Anal. Chim. Acta* 562 (2006) 23
- [207] G.G. Duthie, A.D. Wood, *Food Funct.* 2 (2011) 515
- [208] R.K. Madan, J. Levitt, *J.Am. Acad. Dermatol.* 70 (2014) 788
- [209] N. Nakada, T. Tanishima, H. Shinohara, K. Kiri, H. Takada, *Water Res.* 40 (2006) 3297
- [210] M.C. Marra, R.R. Cunha, D.T.R. Vidal, R.A.A. Munoz, C.L. Lago, E.M. Richter, *J. Chromatogr. A* 1327 (2014) 149
- [211] M.O. Barrientos, A.D. Batista, F.R.P. Rocha, *Anal. Methods* 8 (2016) 6398
- [212] P. Lacina, L. Mravcova, M. Vavrova *J. Environ. Sci.* 25 (2013) 204
- [213] J. Park, C. Eun, *Electrochim. Acta* 194 (2016) 346
- [214] L. Lu, X. Zhu, X. Qiu, H. He, J. Xu, X. Wang, *Int. J. Electrochem. Sc.* 9 (2014) 8057
- [215] P. Wiklund, J. Bergman, *Curr. Org. Synth.* 3 (2006) 379
- [216] P. Wiklund, J. Bergman *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 969
- [217] J.B. Jensen, H. Egsgaard, H. Onckelen, B.U. Jochimsen, *J. Bacteriol.* 177 (1995) 5762
- [218] A. Costacurta, J. Vanderleyden, *Crit. Rev. Microbiol.* 21 (1995) 1
- [219] A.M. Pajor, N.N. Sun, *Biochemistry* 52 (2013) 2924
- [220] L. Gpetal, T.M. Stevenson, T.P. Selby, J.H. Freudenberger, D. Cordova, L. Flexner, C.A. Bellin, C.M. Dubas, B.K. Smith, K.A. Hughes, J.G. Hollingshaus, C.E. Clark, E.A. Benner, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 17 (2007) 6274
- [221] J.F. Douglas, Y. Philopoulous, *J. Pharm. Sci.* 66 (1977) 1645
- [222] H.H. Schott, D. Langenback-Schmidt, K. Zinke, *J. Chromatog.* 245 (1982) 85
- [223] T.M. Schmitt, R.J. Ziegler, E.S. Muzher, R.J. Doyle, J.L. Freers, *Talanta* 33 (1986) 657
- [224] Y. Marcus, *The Properties of Solvents*, John Wiley & Sons, New York, (1998)
- [225] J. Barek, A. Berka, A. Steyermark, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 15 (1984) 163
- [226] H.S. Yathirajan, D.S. Mahadevappa, S. Rangaswamy, *Talanta* 27 (1980) 52
- [227] D.S. Mahadevappa, M.S. Ahmed, *Talanta* 26 (1979) 590
- [228] E. Ruzicka, *Chem. Pap.* 30 (1976) 160
- [229] C. Yoshimura, K. Miyamoto, *Bunseki Kagaku* 29 (1980) 40
- [230] B.C. Verma, S. Kumar, *Mikrochim. Acta* 65 (1976) 209
- [231] B.C. Verma, S. Kumar, *Microchem. J.* 21 (1976) 237
- [232] B.C. Verma, S. Kumar, *Microchem. J.* 21 (1976) 397
- [233] J.K. Senne, B. Kratochvil, *Anal. Chem.* 44 (1972) 585
- [234] P.F. Quirk, B. Kratochvil, *Anal. Chem.* 42 (1970) 535
- [235] H.C. Mruthyunjaya, A.R.V. Murthy, *Indian. J. Chem.* 7 (1969) 403
- [236] H.C. Mruthyunjaya, A.R.V. Murthy, *Indian. J. Chem.* 11 (1973) 481
- [237] B. C. Verma, S. Kumar, *Microchem. J.* 22 (1977) 149
- [238] B.C. Verma, S.B. Kalia, V.S. Jamwal, S. Kumar, D.K. Shama, A. Sud, *Talanta* 38 (1991) 217
- [239] K. Osseo-Asare, *Hydrometallurgy* 29 (1992) 61
- [240] C.L. Caldeira, V.S.T. Ciminelli, A. Dias, K. Osseo-Asare, *Int. J. Miner. Process.* 72 (2003) 373

- [241] M.M. Antonijevic, R.P. Mihajlovic, B.V. Vukanovic, *Sensors* 2 (2002) 153
- [242] R. Jelenkovic, D. Milovanovic, D. Koželj, M. Banjesevic, *Geol. Croat.* 69 (2016) 143
- [243] R.R. Gagne, C.A. Koval, G.C. Lisensky, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2854
- [244] X. Xia, H. Yu, L. Wang, Z.U. Abdin, *RSC Adv.* 6 (2016) 105296
- [245] S. Toma, R. Sebesta, *Synthesis* 47 (2015) 1683
- [246] G.R. Arrayas, J. Adrio, J.C. Carretero, *Angew. Chem. Int. Edit.* 45 (2006) 7674
- [247] D. Astruc, *Electron transfer and radical processes in transition-metal chemistry*, Wiley-VCH, New York (1995)
- [248] R. Djeda, A. Rapakousiou, L. Liang, N. Guidolin, J. Ruiz, D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Edit.* 49 (2010) 8152
- [249] M.C. Daniel, A. Sakamoto, J. Ruiz, D. Astruc, H. Nishihara, *Chem. Lett.* 35 (2006) 38
- [250] M.F.R. Fouda, M.M. Abd-Elzaher, R.A. Abdelsamaia, A.A. Labib, *Appl. Organomet. Chem.* 21 (2007) 613
- [251] B. Seiwert, U. Karst, *Anal. Bioanal. Chem.* 390 (2008) 181
- [252] A.K. Srivastava, R. Pasala, P.S. Minhas, P. Suprasanna, *Adv. Agron.* 137 (2016) 237
- [253] A. Shakeel, A.A. Altaf, A.M. Qureshi, A. Badshah, *J. Drug Des. Med. Chem.* 2 (2016) 10
- [254] Z. He, F. Wu, H. Meng, L. Ling, L. Yuan, Q. Luo, Y. Zeng, *Anal. Sci.* 15 (1999) 381
- [255] J. Bowley, E.A. Crathorne, D.L. Gerrard, *Analyst* 111 (1986) 539
- [256] V. Stara, M. Kopanica, *Anal. Chim. Acta* 159 (1984) 105
- [257] J. Rethmeier, G. Nemann, C. Stumpf, A. Rabenstein, C. Vogt, *J. Chromatogr. A* 934 (2001) 129
- [258] A. Raffaelli, S. Pucci, R. Lazzaroni, P. Salvadori, *Rapid Commun. Mass Sp.* 11 (1997) 259
- [259] E. Shi, Y. Shao, S. Chen, H. Hu, Z. Liu, J. Zhang, X. Wan, *Org. Lett.* 14 (2012) 3384
- [260] L. Silverman, W.G. Bradshaw, *Anal. Chem.* 31 (1959) 1672
- [261] M.H. Pournaghi-Azar, K. Farhadi, *Talanta* 42 (1995) 345
- [262] A. Afkhami, A.R. Zarei, *Talanta* 62 (2004) 559
- [263] A. Afkhami, A.A. Assl, *Microchem. J.* 69 (2001) 51
- [264] M. Mori, K. Tanaka, Q. Xu, M. Ikedo, H. Taoda, W. Hu, *J. Chromatogr. A* 1039 (2004) 135
- [265] W. Siangproh, O. Chailapakul, R. Laocharoensuk, J. Wang, *Talanta* 67 (2005) 903
- [266] D.A. Zlatko, B. Kratochvil, *Anal. Chem.* 40 (1968) 2120
- [267] L.I. Katzin, E. Gebert, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 2049
- [268] C. Macca, *Anal. Chim. Acta* 512 (2004) 183
- [269] D.V. Ratnam, D.D. Ankola, V. Bhardwaj, D.K. Sahana, M.N.V. Ravi Kumar, *J. Control. Release* 113 (2006) 189
- [270] J.M. May, Z. Qu, M.E. Meredith, *Biochem. Bioph. Res. Co.* 426 (2012) 148
- [271] B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge, *Free radicals in biology and medicine*, Oxford University Press, Oxford (2015)
- [272] A. Sorice, E. Guerriero, F. Capone, G. Colonna, G. Castello, S. Costantini, *Mini-Rev. Med. Chem.* 14 (2014) 444
- [273] M. Nishikimi, R. Fukuyama, S. Minoshima, N. Shimizu, K. Yagi, *J. Biol. Chem.* 269 (1994) 13685
- [274] S.P. Arya, M. Mahajan, P. Jain, *Anal. Chim. Acta* 417 (2000) 1
- [275] S.P. Arya, M. Mahajan, P. Jain, *Anal. Sci.* 14 (1998) 889
- [276] M.J. Esteve, R. Farre, A. Frigola, *Fresen. J. Anal. Chem.* 351 (1995) 804
- [277] A.M. Pisoschi, A. Pop, G.P. Negulescu, A. Pisoschi, *Molecules* 16 (2011) 1349
- [278] M. Rueda, A. Aldaz, F. Sanchez-Burgos, *Electrochim. Acta* 23 (1978) 419
- [279] L. Guanghan, W. Yu, Y. Leiming, H. Shuanglong, *Food Chem.* 51 (1994) 237

- [280] D. Kul, M.E. Ghica, R. Pauliukaite, C.M.A. Brett, *Talanta* 111 (2013) 76
[281] A.M. Pisoschi, A. Pop, A.I. Serban, C. Fafaneata, *Electrochim. Acta* 121 (2014) 443
[282] A. Campiglio, *Analyst* 118 (1993) 545
[283] P. Riyazuddin, M.M.A.K. Nazer, *J. Pharmaceut. Biomed.* 16 (1997) 545
[284] J.C.B. Fernandes, L.T. Kubota, G.O. Neto, *Electroanal.* 11 (1999) 475
[285] J.C.B. Fernandes, L.T. Kubota, G.O. Neto, *Anal. Chim. Acta* 385 (1999) 3
[286] N. Teshima, H. Katsumata, T. Kawashima, *Anal. Sci.* 16 (2000) 901

Биографија

Јелена М. Степановић, рођена 01.01.1975. године у Крагујевцу. Основно и средњошколско образовање (Гимназија – Природно-математички смер) стекла је у Крагујевцу. На Природно-математички факултет у Крагујевцу, група Хемија, смер Истраживање и развој, уписала се 1998/99. године, где је и дипломирала, октобра 2011. године, са просечном оценом 9,69. Дипломски рад под називом „Природни монокристали пирита, халкопирита и галенита као сензори за редокс титрације у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату” одбранила је октобра 2011. године код ванредног професора др Зорке Станић. Докторске студије уписала је школске 2011/12. године на Природно-математичком факултету у Крагујевцу, смер Аналитичка хемија.

Након дипломирања, децембра 2011. године, изабрана је у звање истраживач-приправник за научну област Аналитичка хемија, а јануара 2013. године изабрана је у звање истраживач-сарадник за научну област Аналитичка хемија. За асистента на Институту за хемију Природно-математичког факултета у Крагујевцу, за ужу научну област Аналитичка хемија, изабрана је децембра 2013. године. На пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије под називом „Синтеза нових комплекса метала и испитивање њихових реакција са пептидима” (пројекат бр. 172036) ангажована је од марта 2015. године.

Научна истраживања у оквиру научног рада реализују се под менторством ванредног професора др Зорке Станић. Истраживања су из области електроаналитичке хемије и обухватају проучавања нових сензорских материјала у води и неводним растварачима, применом потенциометријске и волтаметријске методе. До сада има објављена 4 научна рада у међународним научним часописима (M22), 1 поглавље у књизи (M12) и 3 саопштења на националним научним конференцијама, штампана у изводу (M64).

На Природно-математичком факултету у Крагујевцу активно учествује у реализацији наставе, у оквиру експерименталних вежби, на предметима: Аналитичка хемија 3, Хемија животне средине, Аналитика природних и отпадних вода и Методе анализе токсичних супстанци на основним академским студијама и Анализа животних намирница на мастер академским студијама.

Радови проистекли из дисертације

1. Zorka Stanić, **Jelena Stepanović**
Natural metal sulfides as electrochemical sensors for redox titrations in gamma-butyrolactone and propylene carbonate
Monatshefte Fur Chemie 141 (2010) 137–142
DOI:10.1007/s00706-009-0246-z
ISSN: 0026-9247
(IF = 1,356 за 2010. годину; 66/147; M22; област: Chemistry, Multidisciplinary)
2. Zorka Stanić, **Jelena Stepanović**, Zoran Simić
Arsenopyrite mineral based electrochemical sensor for acid–base titrations in gamma-butyrolactone and propylene carbonate
Monatshefte Fur Chemie 143 (2012) 1–6
DOI: 10.1007/s00706-011-0567-6
ISSN: 0026-9247
(IF = 1,629 за 2012. годину; 63/152; M22 област: Chemistry, Multidisciplinary)
3. Zorka Stanić, **Jelena Stepanović**, Zoran Simić
Voltammetric and potentiometric characterization of magnetite electrode for the assay of weak organic acids in non-aqueous media
Polyhedron 45 (2012) 43-47
DOI: 10.1016/j.poly.2012.07.070
ISSN: 0277-5387
(IF = 1,813 за 2012. годину; 20/44; M22 област: Chemistry, Inorganic & Nuclear)
4. Zorka Stanić, **Jelena Stepanović**
Potentiometric determination of ascorbic acid in water–acetonitrile solution using pyrite and chalcopyrite electrodes
Journal of Solid State Electrochemistry 20 (2016) 2879-2893
DOI:10.1007/s10008-016-3295-3
ISSN: 1432-8488
(IF = 2,316 за 2016. годину; 14/29; M22 област: Electrochemistry)

Natural metal sulfides as electrochemical sensors for redox titrations in γ -butyrolactone and propylene carbonate

Zorka Stanić · Jelena Stepanović

Received: 17 August 2009 / Accepted: 23 December 2009 / Published online: 4 February 2010
© Springer-Verlag 2010

Abstract Natural monocrystalline pyrite, chalcopyrite, and galena have been used as indicator electrodes for potentiometric redox titrations in γ -butyrolactone and propylene carbonate. Copper(II) solution was employed as the titrating agent. The results obtained by using these electrodes were compared with those obtained by application of a platinum electrode under the same conditions, and good agreement, reproducibility, and accuracy were obtained. The results deviated by 0.16–0.50% from those obtained by using a platinum electrode. All the electrodes showed a relatively fast response time and can be used without any time limit or without considerable divergence in the potentials. The potential jumps at the titration endpoint obtained in the titration of some compounds by using a pyrite electrode are higher than those obtained by application of platinum as the indicator electrode.

Keywords Pyrite · Chalcopyrite · Galena · Redox titration · γ -Butyrolactone · Propylene carbonate

Introduction

Potentiometric ion-selective electrodes (ISEs) are among the most important groups of chemical sensors. The application of ISEs has evolved to a well-established routine analytical technique in many fields, including clinical and environmental analysis, physiology, and process control. The

essential part of an ISE is the ion-selective membrane. The membrane may be a glass, a crystalline solid, or a liquid. A glass membrane is still superior to other sensor types in a variety of applications, including biomedical, industrial, and environmental. The glass pH electrode is the most widespread sensor, being present in the arsenal of virtually any laboratory. Although the performance of the best glass membrane sensors remains unsurpassed, the chemical versatility of these materials is limited, which imposes restrictions on the range of available analytes. During recent decades research and development of potentiometric sensors has shifted primarily towards the more versatile and tunable solid-state membrane ISEs.

Many publications report solid-state membrane compositions with selective response to particular ionic species [1–3]. More recently solid membrane electrodes have been prepared using polymer matrix materials [4]. Deshmukh and Coetzee [5, 6] detail their work on the use of various membrane electrodes and potentiometric titration to detect contaminants in nonaqueous solvents. Other researchers have reported on the response of copper(II) and cadmium membrane electrodes in some nonaqueous solvents [7]. For potentiometric determinations in non-aqueous solutions the natural metal sulfides have been extensively used [8, 9].

During the past several decades various ion-selective electrodes have been tested in non-aqueous dipolar aprotic solvents, for example γ -butyrolactone (GBL) and propylene carbonate (PC), and the results obtained showed that the electrodes respond under carefully controlled conditions in a manner useful for both fundamental and applied purposes [10]. Acid–base equilibria of some acids have been examined in propylene carbonate using glass and Ag/AgClO₄ electrodes [11]. Coetzee and Martin [12] evaluated the response of a single-crystal lanthanum fluoride electrode in both direct potentiometry and potentiometric titrations in PC

Z. Stanić (✉) · J. Stepanović
Department of Chemistry, Faculty of Sciences,
University of Kragujevac,
P.O. Box 60, R. Domanović 12,
34000 Kragujevac, Serbia
e-mail: zorkas@kg.ac.rs

Arsenopyrite mineral based electrochemical sensor for acid–base titrations in γ -butyrolactone and propylene carbonate

Zorka Stanić · Jelena Stepanović · Zoran Simić

Received: 29 March 2011 / Accepted: 26 June 2011 / Published online: 11 August 2011
© Springer-Verlag 2011

Abstract A novel acid–base sensor based on the natural mineral arsenopyrite for titrations in γ -butyrolactone and propylene carbonate is validated and studied. This sensor, which requires only small sample volumes, was employed for the titrations of some important organic acids (benzoic, anthranilic, and salicylic acid) with potassium hydroxide. A stable stationary potential was attained at the arsenopyrite electrode in γ -butyrolactone and propylene carbonate in less than 5 min. The change in the electrode potential from the acidic to basic region was 379 to -160 mV in γ -butyrolactone and 434 to -67 mV in propylene carbonate. The arsenopyrite electrode showed a relatively fast response time in the investigated solvents (11 s in γ -butyrolactone and 14 s in propylene carbonate). It can be used without any time limit or without considerable divergence in the potential. The investigated electrode showed a linear dynamic response for *p*-toluenesulfonic acid concentrations in the range 0.1–0.001 M, and a sub-Nernst dependence in γ -butyrolactone as well as in propylene carbonate. Unlike traditional pH titration, an end-point color indicator is unnecessary in this method, and real-time monitoring can be realized. The relative standard deviations for measurements of benzoic, anthranilic, and salicylic acids were 0.10–0.31%, which show that the repeatability and accuracy of measurements taken with the sensor are satisfactory.

Keywords Arsenopyrite mineral · Sensor · γ -Butyrolactone · Propylene carbonate

Introduction

The use of a glass membrane electrode to find the hydrogen ion activity in aqueous solutions (the pH) is one of the most frequent experimental determinations performed in several areas of interest—chemistry, the biological sciences, and environmental science. The glass electrode responds across a wide pH interval. However, it shows great deviations from Nernstian behavior in extremely acid conditions. Under such conditions, the gel layer of the glass electrode suffers a decrease in adsorbed water molecules, which affects the hydrogen ion activity on its surface, causing measurement error. In addition, the glass electrode is the indicator electrode most frequently used in nonaqueous media. Also, in nonaqueous media, this electrode shows certain undesirable features—its potential response is often very slow in such solutions. Furthermore, the electrode has a limited useful life when employed for nonaqueous titrations, because the solvents dehydrate the glass membrane, thereby reducing its affinity for, or response to, hydrogen ions [1].

The development of alternative electrodes for pH measurement that do not have the limitations presented by the glass electrode, and which have the capacity to be miniaturized by improving the mechanical resistance, is thus of considerable interest. In addition to glass electrodes, metal–metal oxide electrodes have been used as acid–base indicator electrodes. The most frequently used of these alternative electrodes are the antimony, niobium, copper, tantalum, stainless steel, iridium, and tungsten electrodes [2–8]. The feasibility of electrodepositing metal oxides in a matrix of graphite, platinum, and other materials for use as

Z. Stanić (✉) · J. Stepanović · Z. Simić
Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Kragujevac, R. Domanović 12,
P.O. Box 60, 34000 Kragujevac, Serbia
e-mail: zorkas@kg.ac.rs



Voltammetric and potentiometric characterization of magnetite electrode for the assay of weak organic acids in non-aqueous media

Zorka Stanić*, Jelena Stepanović, Zoran Simić

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, R. Domanović 12, P.O. Box 60, 34000 Kragujevac, Serbia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 June 2012

Accepted 19 July 2012

Available online 28 July 2012

Keywords:

Magnetite modified carbon paste

Magnetite sensor

γ -Butyrolactone

Propylene carbonate

ABSTRACT

The construction and general performance characteristics of a novel potentiometric electrode responsive to hydrogen (lyonium/lyate) ions are described. This sensor is based on the use of the magnetite mineral as the working surface of the electrode. The sensor exhibits fast, stable and sub-Nernstian for the *p*-toluenesulphonic acid over the concentration range 1×10^{-1} to 1×10^{-3} M at 25 °C with slope of 39.3 ± 0.6 and 41.0 ± 0.5 per concentration decade in propylene carbonate and γ -butyrolactone, respectively. The response time is 13 and 15 s in the same order in both solvents. The change in the electrode potential from the acidic to basic region was 375 to -75 mV in γ -butyrolactone and 394 to 6 mV in propylene carbonate. The determination of 25–30 mg of some important organic acids (benzoic, anthranilic, and salicylic acid) in non-aqueous media shows an average recovery of 100.2% and 99.8% with relative standard deviation of 0.17–0.47% in both solvents. Potentiometric titrations of acids involving potassium hydroxide as titrant are monitored in both solvents with inflection point from 207 to 109 mV.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Magnetite, Fe_3O_4 (iron (II,III) oxide), has an inverse spinel structure with cations in the octahedral (o) and tetrahedral (t) interstices. The Fe^{3+} cations occupy octahedral and tetrahedral sites, while the remaining octahedral positions are occupied by Fe^{2+} cations. The unit cell has the formula $(\text{Fe}_8^{3+})_t(\text{Fe}_8^{3+}\text{Fe}_8^{2+})_o\text{O}_{32}$ [1]. According to Cornell and Schwertmann [2], magnetite is both an *n*- and *p*-type semiconductor, and its band gap is quite small (0.1 eV) compared to other iron oxides, e.g., 2.20 eV for hematite, 2.03 eV for magnetite, and 2.30 eV for wustite. Thus, its conductivity of 10^2 – $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ is almost metallic because of the exchange of electrons between ferric and ferrous cations [3].

In the past decades, magnetite, Fe_3O_4 material has been widely investigated as ferromagnetic, biomedical, and catalysis applications [4]. Like other transition metal oxide materials, the Fe_3O_4 can be used for lithium-ion battery applications [4]. Recently, magnetite has received much attention as electrode materials for lithium batteries and supercapacitors. Du et al. [5] reported a specific capacitance value of 37.9 F/g for magnetite/activated carbon as electrode materials for supercapacitors. Due to its low cost, ease of preparation and non-toxic in nature, iron oxide such as magnetite nanoparticles have been widely investigated in biomedical applications [6].

There have been several electrochemical studies of magnetite electrodes [7–9]. Allen et al. [7] studied the capacitance and

resistance of magnetite admixed with carbon in NaClO_4 solution. They measured capacitance over potential changes at pH 3–9 and attributed shifts in the capacitance peak with pH to the magnetite dissolution. Their conclusion was that the current flowing in the electrode is controlled by a solid-state diffusion process in which they suggested that H^+ moves through the electrode. Allen et al. [8] worked on polycrystalline magnetite electrode in NaClO_4 solution and obtained different carrier concentrations at different potentials. They concluded that at high potentials the semiconductor properties of magnetite give way to the properties of Fe_2O_3 . Buchler et al. [9] studied the passive films on iron in borated buffer solutions at pH 8.4. They concluded that Fe^{2+} was the doping species contributing to electronic properties, and the dopant concentration was dependent on potential changes. Bignold [10] studied the behavior of an iron electrode in a 1 M NaOH solution at 238 °C and obtained reduction peaks corresponding to $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ at +0.336 V and +0.266 V with the corresponding oxidation peak at +0.596 V, all versus SHE. Wielant et al. [11] studied the electronic properties of thermally-formed films of iron oxide.

Literature of magnetite electrode manufacturing, electrochemical characterization and their utilization for acid–base titration is very scarce and results are even lacking. This study is undertaken in order to add understanding to the mechanism and electrochemical properties of the handmade magnetite electrode with a view to its application for acid–base determination in non-aqueous media. Firstly, linear voltammetric measurements were performed to have a first insight in the electrochemical behavior of the magnetite material in non-aqueous solvents, γ -butyrolactone (GBL) and

* Corresponding author.

E-mail address: zorkas@kg.ac.rs (Z. Stanić).

Potentiometric determination of ascorbic acid in water–acetonitrile solution using pyrite and chalcopyrite electrodes

Zorka Stanić¹ · Jelena Stepanović¹

Received: 23 May 2016 / Revised: 12 June 2016 / Accepted: 15 June 2016 / Published online: 24 June 2016
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Abstract Performance characteristics of the solid-state potentiometric sensors, based on natural sulfide minerals pyrite and chalcopyrite, are assayed in aqueous and non-aqueous medium. The electrodes are simply and quickly prepared using inexpensive material that originate from natural environment. The pyrite and chalcopyrite electrodes exhibit good sensitivity and repeatability, stable potential with respect to time, short response time (less than 15 s), the sub-Nernstian response, with a slope of 48.0 mV per decade for pyrite and 41.6 mV per decade for chalcopyrite over a wide concentration range of copper(II) ion in acetonitrile, and a possibility of application without a time limit in aqueous and non-aqueous solution, as well. The practical applicability of these indicator electrodes is their utilization in potentiometric determination of L-ascorbic acid in water and water-acetonitrile, by using Cu(II) solution as the titrant, in pure compound and pharmaceutical formulations. The determination of 10.5–11.5 mg (0.50 mL) of L-ascorbic acid shows average recoveries of 98.2–101.9 %, with relative standard deviations of 0.1–0.9 %. The results show that the large potential break is obtained at the equivalence point when the titration was carried out in the presence of chelating bidentate ligand, neocuproine. This is a very simple, precise, reliable and sensitive one-step method, suitable for work in the laboratory and can be carried out directly, without any prior treatment of the investigated samples.

Keywords L-ascorbic acid · Pyrite · Chalcopyrite · Potentiometry · Neocuproine · Acetonitrile

Introduction

L-Ascorbic acid (2-oxo-L-threo-hexono-1,4-lactone-2,3-enediol; vitamin C) is very important and an essential vitamin for human body. It belongs to the group of water-soluble vitamins and non-enzymatic antioxidants [1]. Thanks to the significant physiological function that L-ascorbic acid has, it is part of the biosynthesis and metabolism of various biologically important compounds [2, 3]. L-ascorbic acid acts as a powerful antioxidant that collects and neutralizes free radicals, such as reactive oxygen and nitrogen species. In that manner, L-ascorbic acid prevents reaction of free radicals with biomacromolecules of lipids, proteins, carbohydrates, and DNA molecules, and thus, it also prevents the occurrence of many biochemical and functional disorders at the cells' level that, further, lead to a variety of chronic degenerative diseases, such as cancer, cardiovascular diseases, diabetes mellitus, and multiple sclerosis [4]. Also, L-ascorbic acid is known as a stimulator of the immune system, that stimulates the formation of white blood cells and, in that manner, this acid participates in the fight against viral, fungal, and bacterial infections [5]. As a natural antihistamine, L-ascorbic acid inhibits the operation of the histamine which belongs to the biogenic amines, and thereby reduces the allergic effects [6].

The majority of plants and animals have the ability to synthesize vitamin C. However, the human body depends on exogenous sources of vitamin, due to lack of the enzyme L-gulonono- γ -lactone oxidase which catalyzes the last step in its biosynthesis [7]. Daily needs are provided through food and a variety of pharmaceutical preparations, which include a wide range of solid and liquid supplements. Both forms of L-

✉ Zorka Stanić
zorkas@kg.ac.rs

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, R. Domanović 12, P.O. Box 60, Kragujevac 34000, Serbia

ИЗЈАВА АУТОРА О ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Ја, Јелена М. Степановић, изјављујем да докторска дисертација под насловом:

„Примена природних минерала као сензора за електрохемијска одређивања различитих једињења у воденој и неводеној средини”

која је одбрањена на Природно-математичком факултету Универзитета у Крагујевцу представља *оригинално ауторско дело* настало као резултат *сопственог истраживачког рада*.

Овом Изјавом такође потврђујем:

- да сам *једини аутор* наведене докторске дисертације,
- да у наведеној докторској дисертацији *нисам извршио/ла повреду* ауторског нити другог права интелектуалне својине других лица,
- да умножени примерак докторске дисертације у штампаној и електронској форми у чијем се прилогу налази ова Изјава садржи докторску дисертацију истоветну одбрањеној докторској дисертацији.

У Крагујевцу, 27.5.2021. године,

Јелена Степановић
потпис аутора

ИЗЈАВА АУТОРА О ИСКОРИШЋАВАЊУ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Ја, Јелена М. Степановић,

дозвољавам

не дозвољавам

Универзитетској библиотеци у Крагујевцу да начини два трајна умножена примерка у електронској форми докторске дисертације под насловом:

„Примена природних минерала као сензора за електрохемијска
одређивања различитих једињења у воденој и неводеној средини”

која је одбрањена на Природно-математичком факултету

Универзитета у Крагујевцу, и то у целини, као и да по један примерак тако умножене докторске дисертације учини трајно доступним јавности путем дигиталног репозиторијума Универзитета у Крагујевцу и централног репозиторијума надлежног министарства, тако да припадници јавности могу начинити трајне умножене примерке у електронској форми наведене докторске дисертације путем *преузимања*.

Овом Изјавом такође

дозвољавам

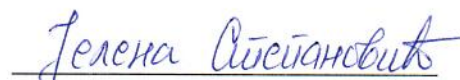
не дозвољавам¹

¹ Уколико аутор изабере да не дозволи припадницима јавности да тако доступну докторску дисертацију користе под условима утврђеним једном од *Creative Commons* лиценци, то не искључује право припадника јавности да наведену докторску дисертацију користе у складу са одредбама Закона о ауторском и сродним правима.

припадницима јавности да тако доступну докторску дисертацију користе под условима утврђеним једном од следећих *Creative Commons* лиценци:

- 1) Ауторство
- 2) Ауторство - делити под истим условима
- 3) Ауторство - без прерада
- 4) Ауторство - некомерцијално
- 5) Ауторство - некомерцијално - делити под истим условима
- 6) Ауторство - некомерцијално - без прерада²

У Крагујевцу _____, 27.5.2021. године,


потпис аутора

² Молимо ауторе који су изабрали да дозволе припадницима јавности да тако доступну докторску дисертацију користе под условима утврђеним једном од *Creative Commons* лиценци да заокруже једну од понуђених лиценци. Детаљан садржај наведених лиценци доступан је на: <http://creativecommons.org.rs/>