

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Kristina N. Radinović

**Elektrohemijska detekcija i određivanje jona As^{3+}
u uzorcima vode pomoću elektroda na bazi legura
i nanokompozita zlata**

doktorska disertacija

Beograd, 2023.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Kristina N. Radinović

**Electrochemical detection and determination of
 As^{3+} ions in water samples using electrodes based
on gold alloys and nanocomposites**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023.

Mentor

dr Biljana Šljukić Paunković, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Članovi komisije:

dr Gordana Ćirić-Marjanović, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

dr Ivana Stojković Simatović, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

dr Nemanja Gavrilov, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

dr Jadranka Milikić, viši naučni saradnik,
Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

dr Dalibor Stanković, docent,
Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet

Datum odbrane

Zahvalnica

Najveću zahvalnost za uspešan tok istraživanja predstavljenog u ovom radu dugujem svojoj mentorki, dr Biljani Šljukić Paunković, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Gordani Ćirić-Marjanović, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, na svim upućenim komentarima i savetima koji su poboljšali kvalitet disertacije.

Posebno se zahvaljujem prof. dr Ivani Stojković Simatović, vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, na podršci, savetima i komentarima tokom celokupne izrade doktorske disertacije.

Dr Nemanji Gavrilovu, vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, dugujem neizmernu zahvalnost na svim savetima, sugestijama i pomoći kako tokom eksperimentalnog rada, tako i tokom pisanja disertacije.

Dr Jadranki Milikić, višem naučnem saradniku Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, zahvaljujem na bezuslovnoj podršci i pomoći tokom izrade ove doktorske disertacije.

Dr Daliboru Stankoviću, docentu Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, zahvaljujem na svim upućenim komentarima i savetima koji su bili značajni za kvalitet ove disertacije.

Završetak doktorskih studija i pisanje ovog teksta bili bi nezamislivi bez podrške mojih roditelja, Nenada i Vesna, i mog najdivnijeg blizanca.

Naslov disertacije

Elektrohemijska detekcija i određivanje jona As^{3+} u uzorcima vode pomoću elektroda na bazi legura i nanokompozita zlata

Sažetak

Prisustvo teških metala u vodi predstavlja aktuelan problem već dugi niz godina, kako u svetu, tako i kod nas. Za razliku od organskih zagađivača koji su biorazgradivi, teški metali nisu biorazgradivi, pa mogu biti prisutni u lancu ishrane više godina. Pri tome su male količine esencijalnih metala, kao što su gvožđe, bakar i cink, neophodne za zdrav život; međutim, postaju kobni po žive organizme kada pređu dozvoljenu koncentracijsku vrednost. Nasuprot esencijalnim metalima, neesencijalni metali, kao što su arsen, olovo, kadmijum i živa, su toksični čak i u tragovima. Iz tog razloga neophodno je poznavati dozvoljene i prisutne količine obe pomenute vrste elemenata u vodi, ali i u namirnicama koje predstavljaju sastavni deo svakodnevnog života.

Arsen je jedan od najštetnijih elemenata za zdravlje ljudi zbog čega se akcenat u sve većoj meri stavlja na njegovu detekciju primenom relativno jednostavnih, a jeftinih, elektrohemijjskih senzora. Elektrohemijjska metoda, anodna "stripping" voltometrija, pokazala se kao dobra metoda za određivanje jona arsena pomoću elektroda na bazi zlata. Ove elektrode su pokazale visoku aktivnost za elektroanalitičko određivanje jona arsena u vodi; no, visoka cena ovog plemenitog metala diktira dalju potragu za elektrodnim materijalima visoke aktivnosti, a niže cene u odnosu na elektrode od zlata. Shodno tome, u okviru ove doktorske disertacije sintetisani su novi elektrodni materijali na bazi legura i nanokompozita zlata u kombinaciji sa drugim metalima, što u velikoj meri smanjuje cenu tih elektroda u odnosu na elektrode od čistog plemenitog metala. Elektrodni materijali su podeljeni u tri grupe: u prvoj grupi se nalaze legure zlata sa elementima retkih zemalja (samarijum, Au-Sm; disprozijum, Au-Dy; holmijum, Au-Ho i itrijum, Au-Y), u drugoj elektrode prevučene kobaltom i zlatom galvanostatskim taloženjem, CoAu elektrode, a u trećoj grupi su elektrokatalizatori dobijeni nanošenjem nanočestica zlata i kobalta na redukovani grafen oksid (Co/rGO, Au/rGO i CoAu/rGO).

Nakon sinteze materijala, izvršena je njihova fizičko-hemijska analiza u cilju dobijanja detaljnih informacija o količini prisutnog metala u datom uzorku, sastavu i morfologiji uzorka. Posle karakterizacije, ispitan je mehanizam elektrooksidacije arsena na datim elektrodnim materijalima i optimizovani su merni parametri anodne „stripping“ voltetrije (vreme i potencijal depozicije i brzina polarizacije) kako bi se dobile što niže vrednosti granice detekcije. Naime, maksimalna dozvoljena koncentracija jona arsena u vodi prema Svetskoj zdravstvenoj organizaciji iznosi samo 10 ppb te elektrode moraju biti dovoljno osetljive da detektuju i tako male količine jona arsena. Au-Ho legura je pokazala najnižu vrednost granice detekcije od $0,8 \pm 0,01$ ppb u opsegu linearnosti 2 - 12 ppb. Ipak, Au-Y legura je uzeta kao bolja jer je pokazala nisku granicu detekcije od $1,6 \pm 0,2$ ppb sa širim opsegom linearnosti (2 - 20 ppb). CoAu elektroda je pokazala granicu detekcije od $2,2 \pm 0,5$ ppb u opsegu linearnosti 4 - 20 ppb. Najviša granica detekcija je dobijena sa CoAu/rGO elektrodom ($4,5 \pm 0,1$ ppb). CoAu/rGO je u spomenutoj trećoj grupi elektroda dala najbolji elektroanalitički odgovor u realnim uzorcima voda (rečnim uzorcima i uzorcima iz gradskog vodovoda). Elektrode drugih grupa su takođe pokazale zapaženu aktivnost u realnim uzorcima; npr. Au-Y elektroda je dala jasan elektrohemijjski odgovor u prisustvu jona arsena kako u rečnim uzorcima (iz reke Drine u Loznici, i reke Begej u Zrenjaninu), tako i u uzorcima vode iz gradskog vodovoda. Svi ovi rezultati pokazuju da se pomenute elektrode mogu koristiti u elektrohemijjskim sensorima za detekciju jona arsena.

Ključne reči: Arsen, anodna “stripping” voltometrija, zlato, retke zemlje, kobalt, redukovan grafen oksid, bakar, elektroanalitika

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija – kontrola i zaštita životne sredine, Fizička hemija materijala i Fizička hemija – elektrohemija

UDK:

Title

Electrochemical detection of As^{3+} ions in water samples using electrodes based on gold alloys and nanocomposites

Abstract

The presence of heavy metals in water and food is a persistent problem for many years, both in the world and in our country. Unlike organic pollutants that are biodegradable, heavy metals are not biodegradable, so they can be present in the food chain for many years. Small amounts of essential metals, such as iron, copper and zinc, are necessary for a healthy life; however, they become fatal to living organisms when they exceed the permissible concentration value. Contrary to essential metals, non-essential metals such as arsenic, lead, cadmium and mercury are toxic even in trace amounts. For this reason, it is necessary to know the permitted and present amounts of both mentioned types of elements in water, but also in food as an integral part of everyday life.

Arsenic is one of the most harmful elements for human health, which is why the increasing attention is focused on its detection using relatively simple and cheap electrochemical sensors. The electrochemical method, anodic stripping voltammetry, proved to be a good method for the detection and determination of arsenic ions using gold electrodes. These electrodes showed high activity for the electroanalytical determination of arsenic ions in water; however, the high price of this precious metal dictates the further search for electrode materials with high activity, and lower prices compared to the gold electrodes. Accordingly, within the framework of this doctoral dissertation, new electrode materials based on alloys and nanocomposites of gold with other metals were synthesized, thus greatly reducing the price of those electrodes compared to electrodes made of pure precious metal. Studied electrode materials are divided into three groups: the first group comprises alloys of gold with rare earth elements (samarium, Au-Sm; dysprosium, Au-Dy; holmium, Au-Ho and yttrium, Au-Y), the second electrodes coated with cobalt and gold by galvanostatic deposition, CoAu electrodes, and the third electrocatalysts obtained by grafting gold and cobalt nanoparticles on reduced graphene oxide (Co/rGo, Au/rGO and CoAu/rGO).

After the synthesis of the mentioned materials, their physico-chemical analysis was carried out to obtain detailed information on the amount of metal present in the given sample, composition and morphology of the sample. Subsequently, the mechanism of arsenic electrooxidation on the studied electrode materials was investigated and operating parameters of anodic stripping voltammetry (deposition time and potential, and polarization rate) were optimized in order to obtain the lowest possible detection limit values. Namely, the maximum allowed value of arsenic in water according to the World Health Organization is as low as 10 ppb. Au-Ho alloy showed the lowest value of the detection limit of $0,8 \pm 0,01$ ppb in the linear range of 2 - 12 ppb. Still, Au-Y alloy was considered as better one due to low limit of detection of $1,6 \pm 0,2$ ppb in a wider linear range (2-20 ppb). The CoAu electrode showed a detection limit of $2,2 \pm 0,5$ ppb in the linear range of 4-20 ppb. The highest limit of detection was obtained with the CoAu/rGO electrode ($4,5 \pm 0,1$ ppb). Within the mentioned third group of materials, CoAu/rGO gave the best electroanalytical response in real water samples (river samples and city water supply samples). Electrodes of other groups also showed noticeable activity in real samples; for example, Au-Y electrode gave a clear and well-defined electrochemical response in the presence of arsenic ions both in river samples (from the Drina river in Loznica and the Begej river in Zrenjanin), as well as in water samples from the city water supply. All these results show that the mentioned electrodes can be used in electrochemical sensors for the detection of arsenic ions.

Keywords: Arsenic, anodic stripping voltammetry, gold, rare-earth, cobalt, reduced graphene oxide, copper, electroanalysis

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry – environmental control and protection, Physical Chemistry of Materials and Physical Chemistry – Electrochemistry

UDC:

Lista simbola i skraćenica

As³⁺ – Arsenit

As⁵⁺ – Arsenat

MB – Morfolin boran

MMA(V) – Monometilarsenova kiselina (*eng. Monomethylarsonic Acid*)

DMA(V) – Dimetilarsenova kiselina (*eng. Dimethylarsinic Acid*)

MMA(III) – Monometilarsenitna kiselina (*eng. Monomethylarsonous Acid*)

DMA(III) – Dimetilarsenitna kiselina (*eng. Dimethylarsinous Acid*)

ATP – Adenozin-3-fosfat (*eng. Adenosine Triphosphate*)

ROS – Reaktivne kiseonične vrste (*eng. Reactive Oxygen Species*)

ASTDR – Agencija za toksične supstance i registrovane bolesti (*eng. Agency for Toxic Substances and Disease Registry*)

LOAEL – Najmanja koncentracija pri kojoj su primećeni štetni akutni efekti (*eng. Lowest observed adverse effect loael*)

IARC – Međunarodna agencija za istraživanje kancera (*eng. International Agency For Research On Cancer*)

USEPA – Američka agencija za zaštitu životne sredine (*eng. United State of Environmental Protection Agency*)

WHO – Svetska zdravstvena organizacija (*eng. World Health Organisation*)

SCE – Zasićena kalomelova elektroda (*eng. Saturated Calomel Electrode*)

SEM-EDX – Skenirajući elektronski mikroskop sa energetske disperzivnom spektroskopijom (*eng. Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive Spectroscopy*)

STEM – Skenirajući transmisioni elektronski mikroskop (*eng. Scanning Transmission Electron Microscope*)

XRD – Difrakcija X-zraka (*eng. X-ray Diffraction*)

XRPD - Difrakcije X-zraka na prahu (*eng. X-Ray Powder Diffraction*)

XPS – Fotoelektronska spektroskopija X-zraka (*eng. X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

ICP-MS – Induktivno spregnuta plazma – masena spektrometrija (*eng. Inductively coupled plasma - mass spectrometry*)

ICP-OES – Induktivno spregnuta plazma – optička emisiona spektrometrija (*eng. Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*)

FAAS – Plamena atomska apsorpciona spektrometrija (*eng. Flame Atomic Absorption Spectrometry*)

ETAAS – Elektrotermijska atomska apsorpciona spektrometrija (*eng. Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*)

AFS – Atomska fluorescentna spektroskopija (*eng. Atomic Fluorescence Spectroscopy*)

HPLC – Tečna hromatografija visokih performansi (*eng. High-Performance Liquid Chromatography*)

DFT – Teorija funkcionala gustine (*eng. Density Functional Theory*)

LDA – Aproksimacija lokalne gustine (*eng. Local Density Approximation*)

LOD – Granica detekcije (*eng. Limit of detection*)

GEA – Gradijentna – ekspanzivna aproksimacija (*eng. Gradient-Expansion Approximations*)

GGA – Aproksimacija generalizovanog gradijenta (*eng. Generalized-Gradient Approximations*)

CV – Ciklična voltometrija (*eng. Cyclic Voltammetry*)

ASV – Anodna “stripping” voltometrija (*eng. Anodic Stripping Voltammetry*)

KSV – Katodna “stripping” voltometrija (*eng. Cathodic Stripping Voltammetry*)

AdSV – Adsorptivna “stripping” voltometrija (*eng. Adsorptive Stripping Voltammetry*)

SWASV – Voltometrija sa pravougaonom promenom potencijala (*eng. Square Wave Anodic Stripping Voltammetry*)

GCE – Elektroda od staklastog ugljenika (*eng. Glassy Carbon Electrode*)

RE – Elemenati retkih zemalja (*eng. Rare Earth Elements*)

j – Gustina struje

j_p – Gustina strujnog pika

E – Elektrodni potencijal

E_d – Depozicioni potencijal

t_d – Vreme depozicije

v – Brzina polarizacije

k – Konstanta brzine reakcije

L – Veličina kristala

K – Bezdimenziona konstanta (faktor oblika)

λ – Talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja

β – Poluširina difrakcionog pika, tj. širina pika na polovini visine pika

θ – Bragov ugao refleksije

E_k – Kinetička energija fotoelektrona

$h\nu$ – Energija ekscitujućih fotona

E_b – Energija veze elektrona u čvrstoj materiji

ϕ – Izlazni rad

σ – Standardna devijacija y -koordinate sa prave najboljeg fitovanja

b – Nagib prave standardnog dodatka

Sadržaj

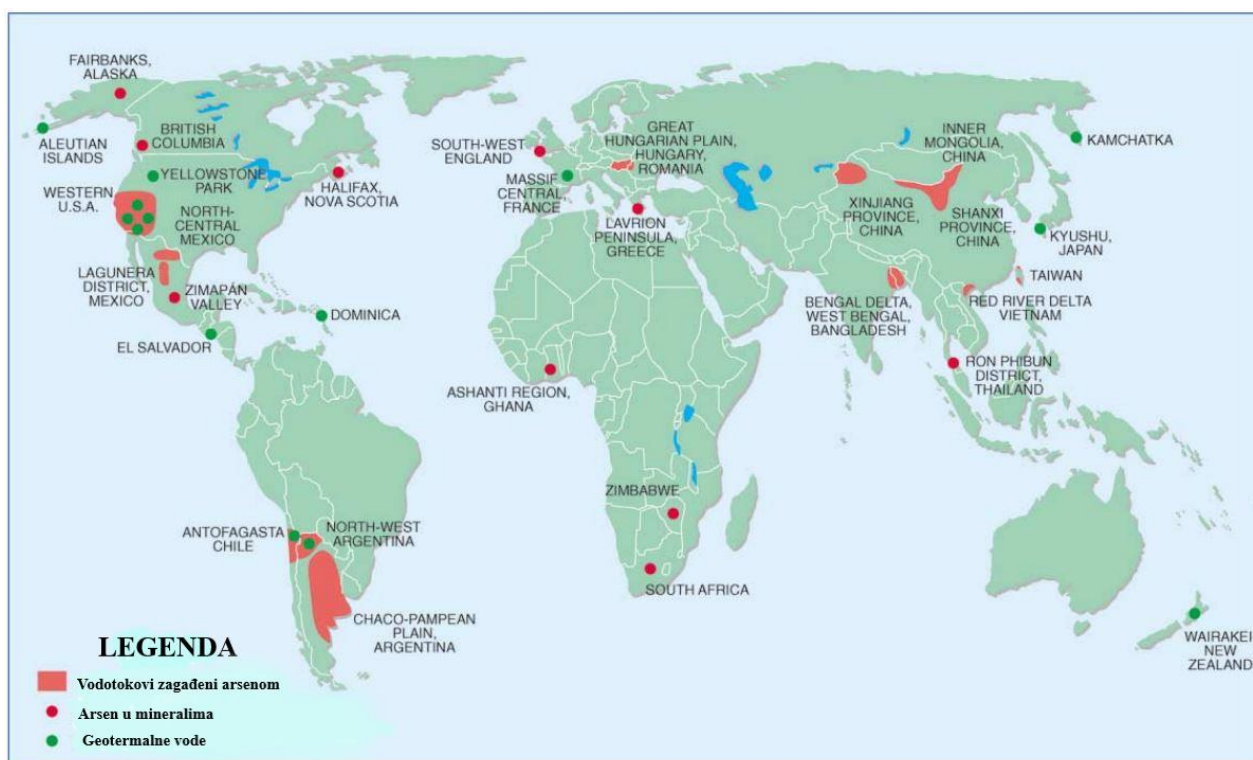
1. PREGLED LITERATURE	1
1.1 Poreklo arsena u životnoj sredini	2
1.1.1 Izvori zagađenja arsenom	4
1.2 Arsen u vodenim resursima	5
1.3 Uticaj arsena na zdravlje ljudi	6
1.4 Metode karakterizacije legura i nanokompozita zlata	10
1.4.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetski disperzivnom spektroskopijom X-zraka.....	10
1.4.2 Transmisioni elektronski mikroskop	11
1.4.3 Rendgenska difrakciona analiza	12
1.4.4 Fotoelektronska spektroskopija X-zraka	13
1.4.5 Induktivno spregnuta plazma – masena spektrometrija.....	14
1.4.6 Teorija funkcionala gustine	15
1.5 Metode za detekciju As^{3+} jona	15
1.5.1 Linearna i ciklična voltametrija	15
1.6. Elektrode na bazi legura i nanokompozita zlata za detekciju As^{3+} jona	17
2. CILJ RADA	19
3. EKSPERIMENTALNI DEO	21
3.1. Au-RE legure (RE = Sm, Dy, Ho, Y).....	22
3.1.1 Sinteza i karakterizacija Au-RE legura.....	22
3.1.2 Priprema radne elektrode	22
3.1.3 Elektrohemijska merenja	23
3.2 CoAu elektrode.....	24
3.2.1 Reagensi i materijali	24
3.2.2 Priprema elektroda.....	24
3.2.3 Karakterizacija CoAu elektroda	24
3.2.4 DFT studije	24
3.2.5 Elektrohemijska merenja	25
3.3 Co/rGO, Au/rGO, i CoAu/rGO elektrokatalizatori	26
3.3.1 Reagensi.....	26
3.3.2 Sinteza Co/rGO, Au/rGO i CoAu/rGO elektrokatalizatora	26
3.3.3 Karakterizacija Co/rGO, Au/rGO i CoAu/GO elektroda	26
3.3.4 Elektroanalitička detekcija As^{3+} jona.....	26
4. REZULTATI I DISKUSIJA	28
4.1 Rezultati i diskusija određivanja As^{3+} jona pomoću Au-RE legura	29
4.1.1 Karakterizacija Au-RE legura.....	29
4.1.2 Elektrohemijska karakterizacija Au-RE legura	31

4.1.3 Elektroanalitička detekcija jona As^{3+} pomoću Au-RE legura	32
4.1.4 Optimizacija uslova merenja	34
4.1.5 Određivanje granice detekcije jona As^{3+}	36
4.1.6 Uticaj interferenata na određivanje jona As^{3+} pomoću Au-RE elektroda.....	37
4.1.7 Elektrohemijska detekcija jona As^{3+} u realnom uzorku pomoću Au-RE legura	37
4.2 Rezultati i diskusija određivanja As^{3+} jona pomoću CoAu elektrode	42
4.2.1 Karakterizacija CoAu elektrode	42
4.2.2 CoAu elektroda za senzor As^{3+}	44
4.2.3 Određivanje granice detekcije As^{3+} jona pomoću CoAu elektrode	48
4.2.4 Uticaj interferenata na određivanje jona As^{3+} pomoću CoAu elektrode	48
4.2.5 Elektrohemijska detekcija jona As^{3+} u realnom uzorku pomoću CoAu elektrode	49
4.3 Rezultati i diskusija detekcije As^{3+} jona pomoću Au/rGO, Co/rGO i CoAu/rGO	50
4.3.1 Karakterizacija Au/rGO, Co/rGO i CoAu/rGO elektroda	50
4.3.2 Elektrohemijsko ispitivanje sintetisanih materijala Co/rGO, Au/rGO i CoAu/rGO u kiseloj sredini.....	54
4.3.3 Elektroanalitički odgovor novosintetisanih materijala u neutralnoj sredini	60
5. ZAKLJUČAK.....	63
6. REFERENCE.....	66
7. BIOGRAFIJA AUTORA.....	75
8. PRILOZI	78

1. PREGLED LITERATURE

1.1 Poreklo arsena u životnoj sredini

Arsen (As) je jedan od najvećih zagađivača životne sredine koji utiče na život nekoliko stotina miliona ljudi u više od sedamdeset zemalja širom sveta (**slika 1**) [1]. Reč arsen potiče od grčke reči *arsenikon*, što znači muški, jak, snažan. Međutim, kroz istoriju je poznat i kao “Otrov kraljeva i kralj među otrovima” pošto je korišćen kao efikasan način za eliminaciju protivnika [2]. Njegovo otkriće pripisuje se nemačkom naučniku Albertu Magnusu 1250. godine [3] ali je ljudima poznat hiljadama godina unazad o čemu svedoči Hipokrat koji je savetovao uzimanje arsena u svrhu lečenja kašlja, čireva i gljivica, dok su ga Grci i Rimljani koristili u svrhu lečenja malarije, tuberkuloze i reumatizma [4]. Navedeni element pripada 15. grupi periodnog sistema elemenata, atomskog broja 33 i atomske mase 74,92 sa elektronskom konfiguracijom [As] $3d^{10}4s^24p^3$ [5]. Klasifikovan je kao teški metaloid s obzirom da njegova pojedina jedinjenja pokazuju toksična svojstva karakteristična za teške metale [6].



Slika 1. Geografski prikaz kontaminacije arsenom širom sveta.

U biosferi arsen je prisutan u organskoj i neorganskoj formi, a u prirodi se najčešće javlja u obliku arsen (III)-oksida ili kao sulfid u rudama bakra, kobalta, olova, nikla i antimona. U zemljinoj kori je zastupljen u malom procentu, svega 0,00005%, zbog čega se po zastupljenosti u litosferi nalazi na dvadesetom mestu, na četrnaestom u morskoj vodi, dok je na dvanaestom mestu kada je u pitanju zastupljenost u ljudskom organizmu. Ulazi u sastav, kao glavni konstituent u preko 200 različitih minerala pri čemu je najzastupljeniji u arsenopiritu (FeAsS), uključujući i orpiment (As_2S_3) i realgar (AsS) čiji su izgledi predstavljeni na **slici 2** [7]. Njegov biogeohemijski ciklus obuhvata nekoliko fizičko hemijskih procesa: oksidaciju-redukciju, precipitaciju-rastvaranje, adsorpciju-desorpciju, ali i biološke mehanizme u kojima mikroorganizmi imaju ključnu ulogu [8].

U životnoj sredini arsen se primarno javlja u organskim i neorganskim jedinjenjima različitih valetnih stanja (-3, 0, +3, +5). Kao organski arsen, javlja se u vidu monometil i dimetil arsenove kiseline, dok se u neorganskim jedinjenjima javlja u vidu trovalentnog arsenita (As^{3+}) i petovalentnog arsenata (As^{5+}) [9]. U kom obliku će se javiti, kao i njegova distribucija i mobilnost, isključivo zavisi od oksidoredukcionih uslova i pH vrednosti sredine. Po pravilu,

redukovani trovalentni arsen se nalazi u podzemnim vodama (u kojima vladaju anaerobni uslovi), dok se oksidovana petovalentna forma arsena javlja u površinskim vodama bogatim kiseonikom (aerobni uslovi) [10–13]. Treba naglasiti da se u pojedinim slučajevima može dogoditi da podzemne vode sadrže samo As^{3+} ili As^{5+} , dok su oba oblika pronađena i u nekim izvorištima. Njihov odnos može značajno da varira a zavisi od prisustva redoks aktivnih materija (organskog ugljenika), aktivnosti mikroorganizma, kao i unosa kiseonika iz atmosfere [14].



Slika 2. Minerali arsena: (a) arsenopirit (FeAsS), (b) orpiment (As_2S_3) i (c) realgar (AsS).

Kako je prisutnost arsena sve veća u životnoj sredini, tako njegova sudbina postaje sve složenija, koja se na pojednostavljen način može predstaviti **slikom 3**. Naime, arsen koji se nalazi u životnoj sredini može da interaguje i ostane adsorbovan na čvrstoj fazi zemljišta, ali i da bude spiran sa zemljišta u vidu drenažne vode. Osim toga, kao rezultat bioloških transformacija može da bude ingestiran od strane vegetacije iz zemlje, čime ulazi u lanac ishrane, dok usled procesa isparavanja, dospeva u atmosferu što ga čini prisutnim u svim sferama [15].



Slika 3. Sudbina arsena u životnoj sredini. Shema preuzeta i adaptirana iz reference [15].

1.1.1 Izvori zagađenja arsenom

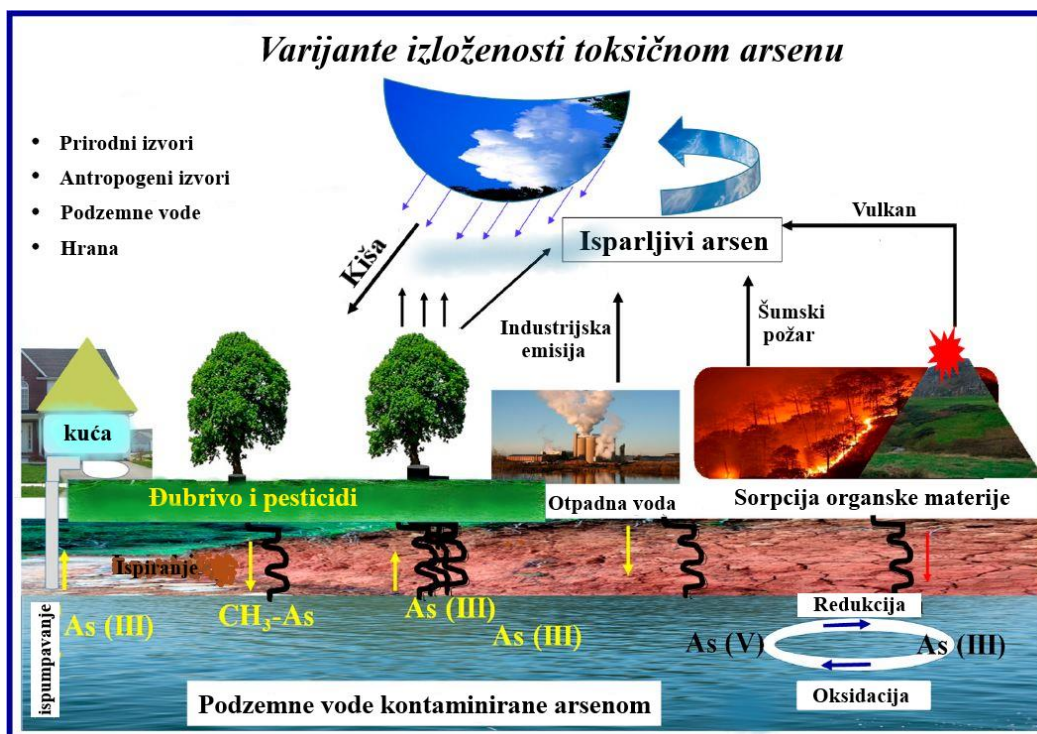
Izvor zagađenja teškim metalom može biti:

a) *Voda* - Kontaminacija vode za piće prvenstveno zavisi od geološkog sastava zemljišta a onda i od mobilizacije štetnih metala sa mesta odlaganja otpada. Najčešći način dospevanja arsena u vodi je iz prirodnih naslaga u zemlji, industrijskih pogona, stena, vulkanskih područja kao i usled primene veštačkih đubriva i insekticida [16].

b) *Vazduh* – Arsen je u vazduhu prisutan u vidu čestica prašine, a oslobađa se iz zemljišta i vulkana. Gasovita jedinjenja arsena biogenim procesima iz zemljišta, koje je tretirano neorganskim jedinjenjima arsena, mogu dospeti u atmosferu i na taj način povećati njegovu koncentraciju [17]. Ovaj teški metal se takođe javlja u uglju i ulju, pa ga fabrike za preradu ovih sirovina oslobađaju u atmosferu u toku prerade. Vazduh koji sadrži arsen poreklom iz fabrika sa pogonom na uglj, uglavnom je zagađen trovalentnim oblikom arsena [18].

c) *Zemljište* – Arsen dospeva u zemljište na isti način kao pri kontaminaciji vode za piće - primenom đubriva i pesticida, iz industrijskog otpada, pepela iz fabrika, itd. Kada se javlja u zemljištu, uglavnom je prisutan u organskim jedinjenjima koja su manje toksična od neorganskih jedinjenja arsena [19].

Iako je u maloj koncentraciji zastupljen u Zemljinoj kori, zbog svoje mobilnosti je arsen široko rasprostranjen svuda oko nas (**slika 4**), pa se u tragovima lako može naći [20]. Prirodan je sastojak stena, ali zbog primene u industriji i agrokulturi njegova koncentracija je mnogostruko uvećana. Zemljište koje se smatra nekontaminiranim, sadrži oko $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ arsena. U različitim regionima sveta prisustvo i raspodela arsena prouzrokovana je nestabilnošću njegovih jedinjenja na visokim temperaturama, kao i sorpcije i desorpcije u zemljištima i sedimentima. Arsen može da bude prisutan u rudama i na vulkanskom zemljištu u količini i do 8 g kg^{-1} , usled čega na takvim mestima dolazi do izumiranja vegetacije i oboljevanja životinja, što je karakteristično za stepe i pustinje gde se arsen ne ispira iz zemljišta. Za razliku od stepa i pustinja, arsen se u vlažnim klimatskim uslovima brzo spira i dolazi do podzemnih voda i vodotokova. Prosečan sadržaj arsena u jezerima je oko $1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, u morima i okeanima oko $1,5 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, dok je u rekama oko $2 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. Posledica izuzetno niske koncentracije arsena u vodenoj sredini jeste njegovo relativno brzo taloženje jedinjenja u vodenim sistemima i akumulacije u sedimentima [21].



Slika 4. Shematski prikaz kruženja As u prirodi. Slika preuzeta i adaptirana iz reference [22].

1.2 Arsen u vodenim resursima

Aktuelan nacionalni i svetski problem predstavlja prisustvo arsena u podzemnim vodama koje čine prirodni izvor pijaće vode. Arsen dospeva u podzemnu vodu različitim prirodnim i antropogenim procesima. Prirodni procesi, koje je teže kontrolisati, uključuju padavine, geološke uslove, prirodne erozije i rastvaranje stenskih masa koje u svom sastavu zadrže arsen, dok je u pogledu antropogenih izvora primena pesticida najodgovornija za povećanu koncentraciju arsena u podzemnim vodama.

U površinskim i podzemnim vodama koncentracija arsena je u funkciji vremena i prostora, a zavisi od njegove dostupnosti iz primarnih i sekundarnih izvora, osobina akvifera (pH vrednosti, redoks potencijala, prisustva drugih jona, jonske jačine, sadržaja organskih materija, itd.) kao i od interakcija između tečne i čvrste faze koje uključuju hemijske procese (precipitacija-rastvaranje), mikrobiološku transformaciju i fizičke procese (adsorpcija-desorpcija) [23]. Za razliku od površinskih voda, podzemne vode su podložnije kontaminaciji ovim metaloidom zbog anoksičnih uslova koji vladaju u ovoj sredini čime povećavaju njegovu mobilnost. Na taj način arsenom kontaminirana podzemna voda, koja se koristi kao resurs vode za piće, ispoljava svoje toksične efekte po ljudsko zdravlje [24].

Transport arsena kroz podzemnu vodu može se kontrolisati procesima sorpcije u sedimentima i zemljištu. Za sorpciju arsena odgovoran je gvožđe oksid, kao i minerali gline, aluminijum-oksidi, aluminijum-hidroksid, kalcijum-karbonat, koji predstavljaju dominantne konstituente zemljišta. Sorpcija arsena na gvožđe oksid i druge minerale gvožđa je najizraženija kada je pH vrednost u intervalu 5-7 jer je površina gvožđe oksida pri ovom pH opsegu pozitivno naelektrisana [25].

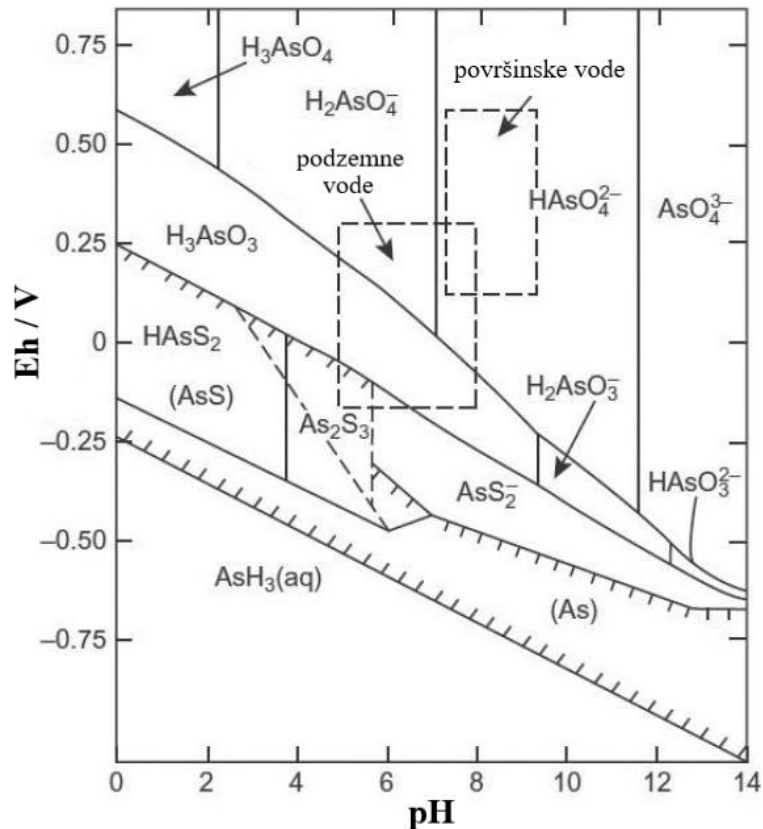
Da li će i u kojoj meri arsen dospeti u podzemne vode zavisi od niza faktora kao što su [26]:

- Brzina protoka vode u akviferu
- Starosti akvifera
- pH vrednosti
- redoks-potencijala sistema

U kom obliku će se arsen pojaviti u prirodnim vodama, prvenstveno zavisi od redoks potencijala (Eh) i pH vode, kao što se može videti na Eh-pH dijagramu (**slika 5**). Petovalentni oblik arsena, koji se javlja u arsenitnoj kiselini i oksianjonskim oblicima (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} i AsO_4^{3-}) predstavljaju dominantnu vrstu u uslovima oksidacije, dok je toksičniji, trovalentni oblik arsena, termodinamički stabilan oblik (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} i AsO_3^{3-}) u anoksičnim uslovima. Stoga je zaključak da su petovalentne vrste arsena dominantne i stabilne u aerobnim sredinama bogatim kiseonikom, za razliku od trovalentnih vrsta koje preovlađuju u anaerobnim uslovima sa umerenom redukcijom kao što su podzemne vode. Upravo, pH vrednost određuje preovlađujuće vrste prisutne u vodi zbog čega se smatra uticajnim parametrom tokom tretmana uklanjanja arsena. Pri uobičajenoj vrednosti pH prirodne vode od 5 do 8, preovlađujuće petovalentne vrste arsenata su H_2AsO_4^- i HAsO_4^{2-} a trovalentna vrsta arsenita je H_3AsO_3 . Odnos As(V) prema As(III) u prirodnoj vodi je oko 4:1. U uslovima oksidacije, HAsO_4^{2-} dominira u oblasti visokog pH, dok H_3AsO_4 , i AsO_4^{3-} dominiraju u ekstremno kiselim i alkalnim uslovima, respektivno. Za pH < 6,9; dominantan oblik arsena je H_2AsO_4^- . Sa druge strane, u uslovima redukcije pri pH manjoj od 9,2 dominantna je nanaelektrisana vrsta H_3AsO_3 , što znači da As(III) ostaje kao neutralni molekul u prirodnoj vodi [21,27,28].

U zemljama jugoistočne Azije (Kini, Indiji, Filipinima, Bangladešu) i jugoistočne Amerike (Meksiku, Argentini, Čileu) zabeležene su najviše koncentracije arsena u vodi i to u intervalu od $400 \mu\text{g l}^{-1}$ do $3400 \mu\text{g l}^{-1}$ i $140 \mu\text{g l}^{-1}$ do $300 \mu\text{g l}^{-1}$, redom. Na području Bangladeša više od 50 miliona ljudi je intoksikovano konzumiranjem vode za piće koja je sadržala arsen u koncentraciji od $1000 \mu\text{g l}^{-1}$ [29]. Kada je u pitanju Evropa, najugroženiju oblast predstavljaju izvori podzemnih voda u Panonskom basenu (Srbiji, Mađarskoj, Rumuniji, Slovačkoj i Hrvatskoj). Na osnovu istraživanja, utvrđeno je da je skoro 500 hiljada ljudi ovog regiona izloženo arsenu u koncentraciji većoj od 10

$\mu\text{g l}^{-1}$, koja je propisana od strane WHO [30]. Grupa naučnika koja je ispitala faktore koji utiču na prisustvo arsena u podzemnim vodama istočne Hrvatske, kao i stepen opterećenosti povišenim koncentracijama došla je do neverovatnih saznanja. Naime, arsen je detektovan u 46 od ukupno 56 ispitana uzorka vode, od čega je u oko 64% uzoraka koncentracija arsena prelazila vrednost od $10 \mu\text{g l}^{-1}$ [31]. Takođe, treba napomenuti da se sa istim problemom susreću i stanovnici na prostoru Vojvodine gde najveći deo podzemnih voda pokazuje nezadovoljavajući hemijski sastav usled geoloških i hidrohemijskih uslova. Pored povećane koncentracije arsena, visok sadržaj organskih materija, mala tvrdoća i visoka alkalnost voda predstavljaju osnovne karakteristike ovih voda [32].



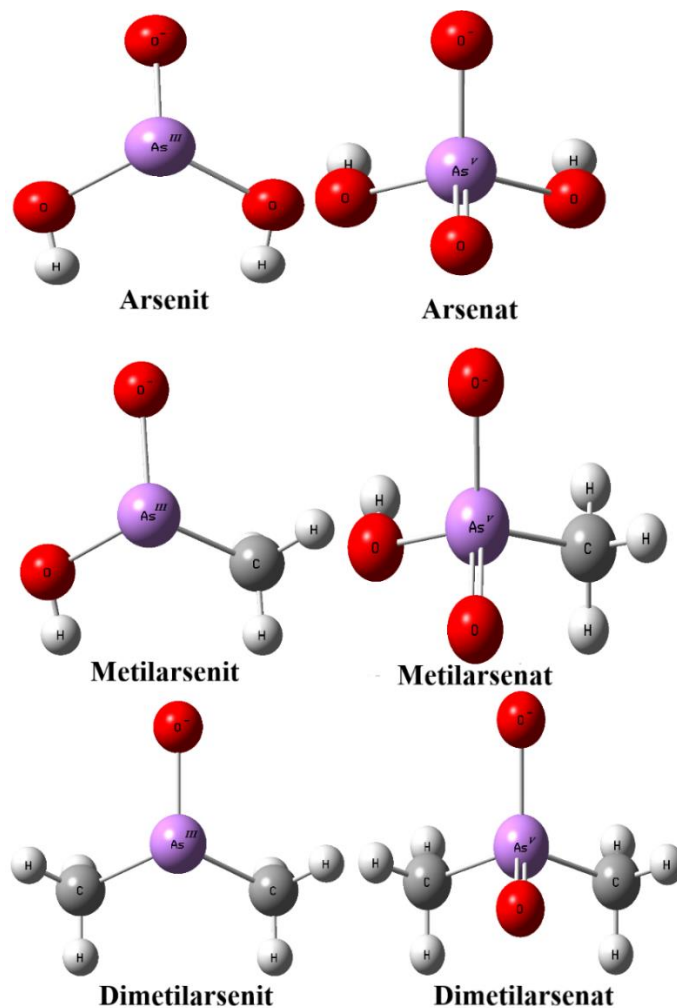
Slika 5. Eh-pH dijagram arsena. Slika preuzeta i adaptirana iz reference [33].

1.3 Uticaj arsena na zdravlje ljudi

Arsen je jedan od najkontroverznijih elemenata periodnog sistema. Njegova toksičnost je poznata još od antičkog doba i obično se vezuje za neorganska jedinjenja (arsenit, As^{3+} i arsenat, As^{5+}) koja su dominantna u vodenim resursima sa manjom količinom jedinjenja metil i dimetil arsena (**shema 1**) [34–37]. U opštem slučaju, toksični efekat arsena na ljudski organizam zavisi od brojnih faktora: koncentracije arsena i njegovih jedinjenja u vodi, dužine izlaganja, valentnog stanja, načina unošenja u organizam, individualne osetljivosti ljudskog organizma, kao i razlike u metabolizmu arsena, uzrasta, pola, pušačkog statusa i stanja uhranjenosti organizma [37].

Ljudi su izloženi različitim oblicima organskih i neorganskih vrsta arsena u vodi, ali i drugim sferama životne sredine. Svaki oblik arsena ima različite biohemijske osobine i biodostupnost, zbog čega je proučavanje njegove kinetike i mehanizma veoma kompleksno. U svom metalnom obliku, arsen nije otrovan ali su otrovna sva njegova jedinjenja rastvorena u vodi [38]. Zbog toga treba napomenuti, da je toksičnost arsena strogo zavisna od oblika u kojem se nalazi u vodi. Neorganski oblici arsena (As^{3+} i As^{5+}), koji se nalazi u vodi za piće, mnogo su toksičniji od organskih oblika koji se prisutni u morskoj hrani. Poznato je da najtoksičniji oblik arsena u vodi za

piće predstavljaju neorganska jedinjenja trovalentnog arsena, i to 60-70 puta od petovalentnog oblika arsena [39]. Kod većine ljudi se nakon ingestije, neorganski oblici arsena vrlo brzo apsorbuju u krvotok i dalje transportuju u različite delove tela: kožu, kosti, bubrege, pluća, mišiće i dr. [40]. Istraživanja sprovedena na ljudima, pokazuju da se rastvorljive soli neorganskog arsena brzo i skoro u potpunosti, oko 95%, apsorbuju nakon ingestije, dok je apsorpcija nerastvorljivih soli arsena znatno manja [6].

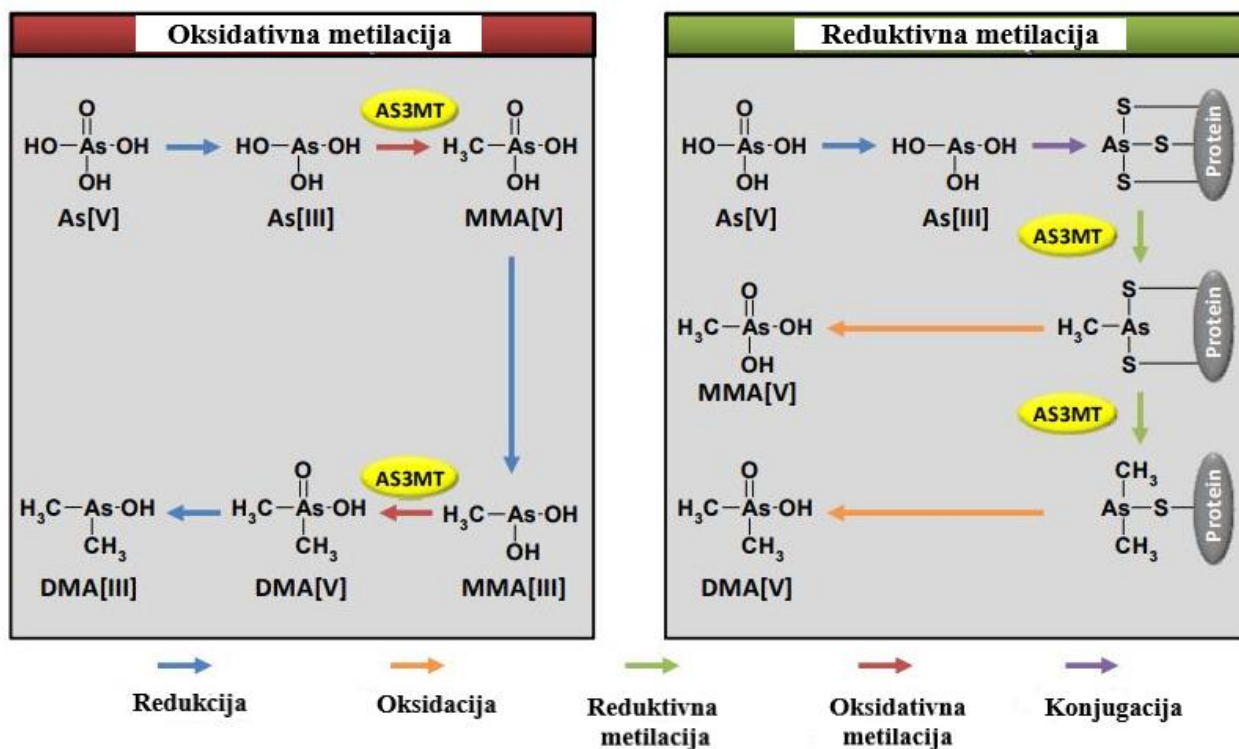


Shema 1. Hemijska struktura prisutnih vrsta arsena u vodi.

Redukcija i oksidativna metilacija su dve hemijske reakcije koje obuhvata metabolički put neorganskog arsena u jetri. Petovalentni neorganski arsen se najpre redukuje do trovalentnog, enzimskim ili neenzimskim reakcijama, a potom podleže reakcijama metilovanja, pri čemu nastaju monometilarsenova kiselina (MMA(V)) odnosno dimetilarsenova kiselina (DMA(V)). Redukcijom MMA(V) i DMA(V), nastaju monometilarsenitna kiselina (MMA(III)) i dimetilarsenitna kiselina (DMA(III)), koje se znatno lakše ekskretuju iz organizma u odnosu na neorganski arsen [6,41]. Oblik u kom se nalazi arsen značajno utiče na brzinu kojom se izlučuje iz organizma. Primarno se deo neorganskog arsena izlučuje iz organizma preko urina u neizmenjenom obliku. Nakon metilacije, ekskretuju se i u metilovanim oblicima kao MMA i DMA. Kod ljudi se najveći deo arsena ekskretuje iz krvi, i to od 50% do 90% u roku od dva do četiri dana. Ostatak se izbacuje 10 – 100 puta sporije [42]. Najzastupljeniji oblik arsena koji je registrovan u urinu humane populacije je DMA(V). Metabolizam neorganskih oblika arsena prikazan je na **slici 6**.

Arsen inhibira više od 200 enzima i utiče na multisistemske zdravstvene efekte putem interferencije enzimske funkcije i regulacije transkripcije [43]. Trovalentni arsen ima veliki afinitet za tiolne grupe jer lako gradi stabilne veze sa sumporom. Prema tome, reakcija As(III) uzrokuje inaktivaciju enzima jer su tiolne grupe važne za funkcionisanje enzima. Za razliku od trovalentnog,

petovalentni arsen ima mali afinitet prema tiolnim grupama, ali je molekularni analog fosfatima i može poremetiti oksidativnu fosforilaciju mitohondrija, čime remeti metabolizam. Zbog hemijske sličnosti sa fosforom, visoka toksičnost arsena pripisuje se činjenici da u organizmu može da ga zameni, čime ometa veliki broj hemijskih reakcija [44]. Naime, As(V) sprečava sintezu adenozin-3-fosfata (ATP-a) tokom glikolize, koja se inače generiše u prisustvu fosfata ali ne i As(V) [45]. Zamena fosfatnog jona u molekulu DNK može da objasni mutagene, teratogene i kancerogene efekte arsena. Intraćelijska redukcija As(V) u As(III) dovodi do formiranja slobodnih radikala odgovornih za oštećenja hromozoma [8,46].



Slika 6. Metabolizam neorganskog arsena. Slika preuzeta i adaptirana iz reference [37].

Izloženost arsenu može biti akutna i hronična. U tipičnim slučajevima akutnog trovanja arsenom prvi znaci se javljaju pola sata do nekoliko sati nakon unošenja u organizam, koji se ispoljavaju u vidu javljanja metalnog ukusa u ustima, zadah na beli luk, akutne gastrointestinalne tegobe (povraćanje, dijareja, jak abdominalni bol), a ponekad i glavobolju i grčenje u mišićima [46,47]. Nakon 24 časa do nekoliko dana od inicijalne ekspozicije, nastaje vaskularni kolaps koji može dovesti do šoka, kome, pa čak i letalnog ishoda. Godinama se smatralo da je akutna toksičnost neorganskog oblika arsena znatno veća od organskog oblika, međutim poslednjih godina je ustanovljeno da su trovalentni metaboliti, MMA(III) i DMA(III), znatno reaktivniji i toksičniji *in vivo* i *in vitro*. Naime, MMA(III) i DMA(III) su znatno toksičniji od As(V), i metilovanih formi petovalentnog arsena, MMA(V) i DMA(V) [47].

Kada je u pitanju hronična izloženost arsenu, mogu se zapaziti negativni efekti na različitim sistemima ljudskog organizma, od nervnog, respiratornog, kardiovaskularnog, i reproduktivnog sistema pa do kože, kao najvećeg sistema organa ljudskog organizma [41]. Prvi simptomi koji se javljaju kao posledica hroničnoj izloženosti arsenu jesu upravo promene na koži, i to u vidu hipopigmentacije (**slika 7a**), hiperpigmentacije (**slika 7b**), i hiperkeratoze [48]. Efekat arsena na kožu prvi put je primećen krajem 19. veka od strane nekoliko lekara, koji su primetili promene na pacijentima koji su lečeni neorganskim arsenom. Međutim, efekti su bili izraženiji i rašireniji kod populacija koje konzumiraju vodu zagađenu arsenom, a najčešća promena koja se javljala bila je hiperpigmentacija [49].



Slika 7. (a) Hipopigmentacija kože [50] (b) hiperpigmentacija kože [51] i (c) vaskularna bolest crnog stopala [52] izazvana hroničnim unosom arsena putem vode za piće.

Dugotrajno konzumiranje vode za piće sa visokom koncentracijom arsena može dovesti do pojave arsenikoze, koja predstavlja zajednički naziv za simptome bolesti izazvane hroničnom ekspozicijom arsena [26], koje se mogu razviti i nakon višegodišnje izloženosti arsenu [53]. Usled hronične izloženosti ovom polutantu otkriveno je da se javlja vaskularna bolest crnog stopala koja izaziva gangrenu donjih ekstremiteta (**slika 7c**), ali i dijabetes tipa 2 (neinsulinska zavisnost) kod odraslih osoba [54].

Prema Agenciji za toksične supstance i registrovane bolesti (*eng. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ASTDR*) akutna letalna doza iznosi 1-3 mg arsena po kg telesne mase, a procenjena najmanja koncentracija pri kojoj su primećeni štetni akutni efekti (*eng. Lowest observed adverse effect loael, LOAEL*) kreću se u opsegu 0,05-0,1 mg arsena po kg telesne mase. Kod dece je tolerancija osetljivosti na prisustvo arsena niža, pa doza od 2 mg arsena po kg telesne mase može biti fatalna [55].

Mnogobrojnim epidemiološkim studijama je dokazano da postoji veza između hronične izloženosti arsenu, preko vode za piće, i razvoja kancera pluća, bubrega, bešike, kože i dr. [41,56]. Na osnovu istraživanja, Međunarodna agencija za istraživanje kancera (*eng. International Agency For Research On Cancer, IARC*) klasifikovala je trovalentni neorganski arsen u Grupu 1 (dokazani kancerogen za ljudsku populaciju), dok je petovalentni neorganski i organski arsen, zajedno sa njihovim jedinjenjima svrstala u toksične supstance (IARC, 2004). Mehanizmi delovanja arsena, koji predstavljaju indikaciju kancerogeneze, uključuju interakcije sa fosforom (dovode do formiranja nestabilnih arsenoestara), interakcije sa sumporom (formiranje stabilnih As-S kompleksa), pojavu oksidativnog stresa (stvaranje reaktivnih kiseoničnih vrsta (ROS)), genotoksičnost (uzrokuju hromozomske aberacije), ćelijsku proliferaciju, inhibiciju DNK reparacije, itd. [41,56].

Američka agencija za zaštitu životne sredine (*eng. United State of Environmental Protection Agency, USEPA*) i Svetska zdravstvena organizacija (*eng. World Health Organisation, WHO*) smanjile su maksimalno dozvoljenu koncentraciju za arsen u vodi za piće sa prethodno definisanih $50 \mu\text{g l}^{-1}$ (ppb) na $10 \mu\text{g l}^{-1}$ (ppb), a sve u cilju unapređenja i zaštite ljudskog zdravlja [57,58]. Ipak, kada se sagledaju činjenice u vidu raspoloživosti različitih tehnika, maksimalno dozvoljena koncentracija arsena od 10 ppb u vodi za piće ne predstavlja standard za sve zemlje u svetu. Naime, većina zemalja uključujući članice Evropske Unije, Jordan, Japan i druge, kao i Srbija, prihvatila je novodonetu vrednost za svoj standard, dok su Bangladeš, Bolivija, Kina, Egipat, Indija, Indonezija,

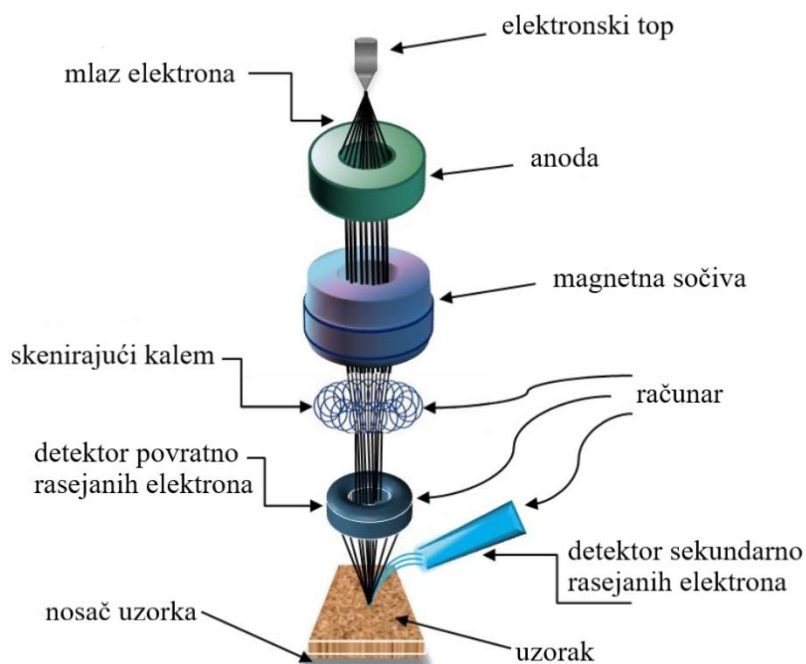
Šri Lanka, Zimbabve i dr. zadržale standard od 50 ppb, zbog poteškoća da ispune uslov od $10 \mu\text{g l}^{-1}$. Za razliku od svih zemalja u svetu, Australija ima najniži standard kada je u pitanju dozvoljena koncentracija arsena u vodi za piće, i iznosi $7 \mu\text{g l}^{-1}$ [59].

1.4 Metode karakterizacije legura i nanokompozita zlata

Kako bi se dobile detaljne informacije o materijalima, neophodno je uraditi njihovu karakterizaciju fizičko-hemijskim metodama. U ovoj doktorskoj disertaciji za karakterizaciju pripremljenih materijala korišćeni su: skenirajući elektronski mikroskop sa energetski disperzivnom spektroskopijom (eng. *Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive Spectroscopy*, SEM-EDX), skenirajući transmisioni elektronski mikroskop (eng. *Scanning Transmission Electron Microscope*, STEM), rendgenska difrakciona (eng. *X-ray Diffraction*, XRD) analiza, fotoelektronska spektroskopija X-zraka (eng. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) i induktivno spregnuta plazma – masena spektrometrija (eng. *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*, ICP-MS). Pored osnovnih fizičko-hemijskih metoda, za određivanje energije adsorpcije arsena korišćena je teorija funkcionala gustine (eng. *Density Functional Theory*, DFT).

1.4.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetski disperzivnom spektroskopijom X-zraka

Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetski disperzivnom spektroskopijom X-zraka služi za određivanje morfologije površine uzorka i njegovog elementarnog sastava uključujući i mapiranje istog.



Slika 8. Shematski prikaz SEM mikroskopa.

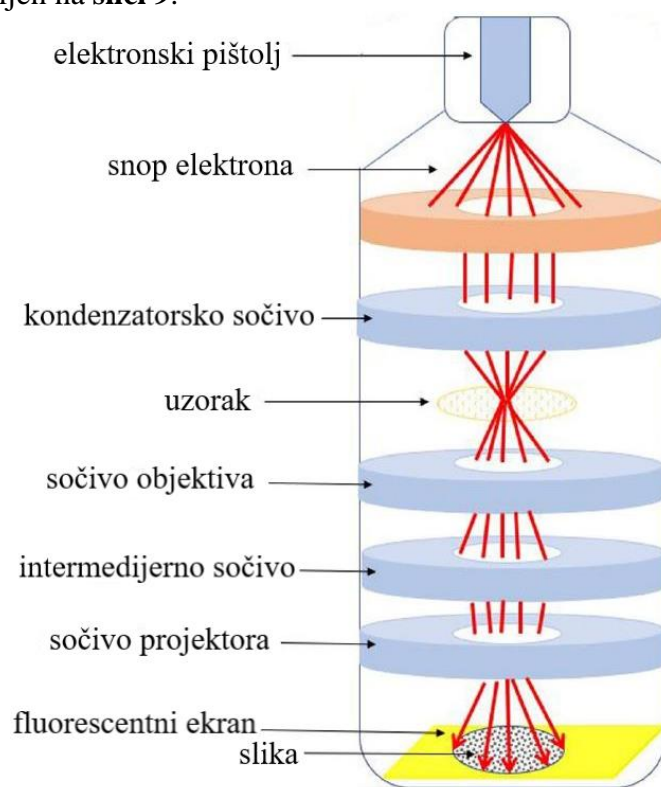
Slika posmatranog uzorka dobija se na osnovu povratno rasejanih elektrona čija je energija približno jednaka energiji upadnih elektrona usled interakcije u dubljim delovima uzorka, od 1 do 2 μm , zbog čega formirana slika reprezentuje i dubinu uzorku. Pored toga, slika uzorka može biti formirana i na osnovu sekundarnih elektrona čija je energija znatno manja, zbog čega imaju i manji domet kroz uzorak (do dubine od 5 nm) ali predstavljaju realniju sliku površine ispitivanog materijala. Pored emisije sekundarnih i povratno rasejanih elektrona, može doći i do emisije rendgenskih zraka nastalih relaksacijom atoma usled interakcije snopa i uzorka. Ovako dobijene

slike mogu se istovremeno iskoristiti za utvrđivanje elementarnog sastava ispitivane površine [60–63].

Svaki SEM mikroskop koji se koristi za određivanje morfologije površine uzorka, sastoji se od osnovnih komponenata koje su prikazane na **slici 8**. Priprema uzorka za snimanje na SEM uređaju nije zahtevna. Osnovni uslov koji mora biti ispunjen jeste da uzorak bude neisparljiv kako bi se mogao postići i održati visoki vakuum unutar mikroskopa, ali i da bude elektroprovodan. Ukoliko uzorak nije provodan, mora se naporavati tankim slojem elektroprovodnog materijala, ugljenikom ili metalima zlata, srebra, platine i dr. [63].

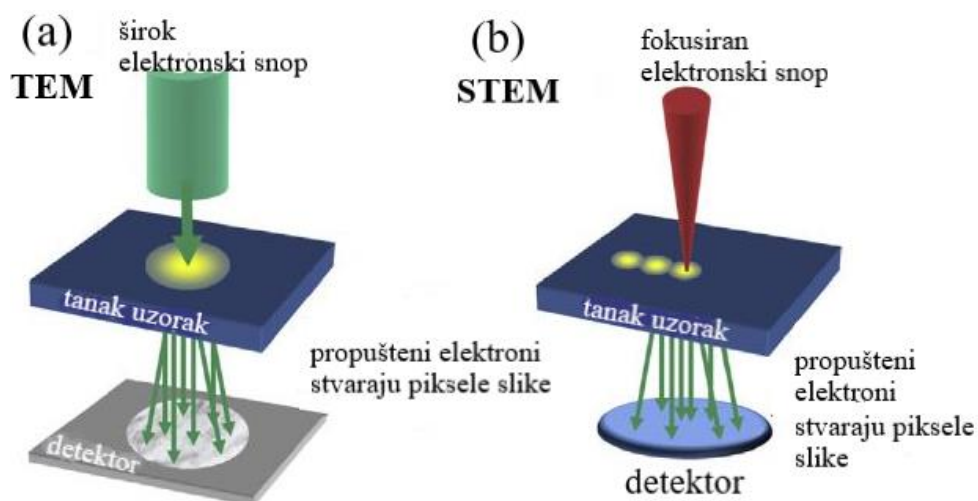
1.4.2 Transmisioni elektronski mikroskop

Godine 1933. prvi put je praktično upotrebljen elektronski mikroskop koji sliku objekta formira analiziranjem elektronskog snopa koji je propušten kroz objekat. Takav tip mikroskopa naziva se transmisioni elektronski mikroskop. Tokom snimanja uzorka, upotrebljavaju se elektroni kratkih talasnih dužina energija između 80-200 kV, koji mogu da prodru do dubine od nekoliko desetina nanometara u zavisnosti od tipa materijala. Izvor elektrona ima ulogu u emitovanju snopa elektrona, koji se sakuplja u magnetnom kondenzatorskom sočivu i usmerava ka uzorku. Nakon prolaska kroz uzorak, elektronski snop prolazi kroz sočivo objektiva i intermedijarno sočivo koja generišu realnu i uvećanu sliku uzorku. Sočivo projektor usmerava uvećanu sliku na fluorescentni ekran koji je konvertuje u format prepoznatljiv ljudskom oku [63–65]. Shematski prikaz TEM mikroskopa je predstavljen na **slici 9**.



Slika 9. Shematski prikaz TEM mikroskopa.

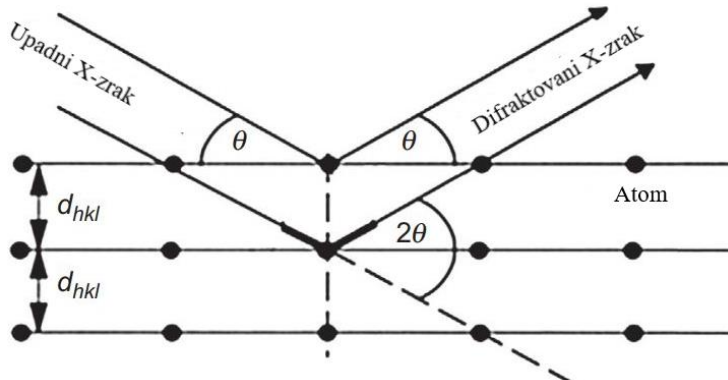
Ukoliko postoji mogućnost programiranog šetanja elektronskog snopa (skanovanja) u cilju posmatranja određene površine uzorka pomoću propuštenih elektrona, onda se radi o unapređenoj verziji mikroskopa, koji se naziva skenirajući transmisioni elektronski mikroskop [63]. Na **slici 10** prikazana je metodologija snimanja slika kod TEM i STEM mikroskopa [66].



Slika 10. Shematski prikaz metodologije snimanja slika kod (a) TEM i (b) STEM mikroskopa. Slika preuzeta i adaptirana iz reference [67].

1.4.3 Rendgenska difrakciona analiza

Rendgenska difrakciona analiza je nedestruktivna metoda koja služi za identifikaciju kristalnih faza prisutnih u materijalu i za određivanje strukturnih svojstava (veličine i oblika kristala, fazni sastav, stanje naprezanja, prioritetne orijentacije i defektne strukture) ovih faza. Rendgeno-strukturna analiza zasniva se na prodiranju X-zraka kroz kristalnu rešetku i difrakciji od strukturnih jedinica kristala (atoma, jona, molekula). Da bi došlo do difrakcije zraka sa određene ravni, prema Bragovom zakonu, mora biti ispunjen uslov konstruktivne interferencije koja podrazumeva da je putna razlika zraka difraktovanih sa ravni koje pripadaju određenom setu Miller-ovih indeksa hkl , jednaka celobrojnom umnošku njegove talasne dužine (λ). **Slika 11** predstavlja geometrijsko tumačenje Bragovog zakona za koji važi **jednačina (1)** [68,69]:



Slika 11. Geometrijski prikaz difrakcije X-zraka od ravni kristalne rešetke Miller-ovih indeksa hkl na međusobnom rastojanju d_{hkl} prema Bragovom zakonu.

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

gde su: d – interplanarano rastojanje; θ – upadni ugao zračenja; n – red difrakcije.

Različite vrednosti refleksije zračenja sa kristalne rešetke dobijaju se merenjem intenziteta difraktovanog zračenja, određenim korakom i ekspozicijom u različitom opsegu ugla 2θ . Svako kristalno jedinjenje ima karakteristične položaje refleksije, na osnovu kojih se može identifikovati iz podataka dobijenih merenjem i upoređivanjem sa bazom podataka.

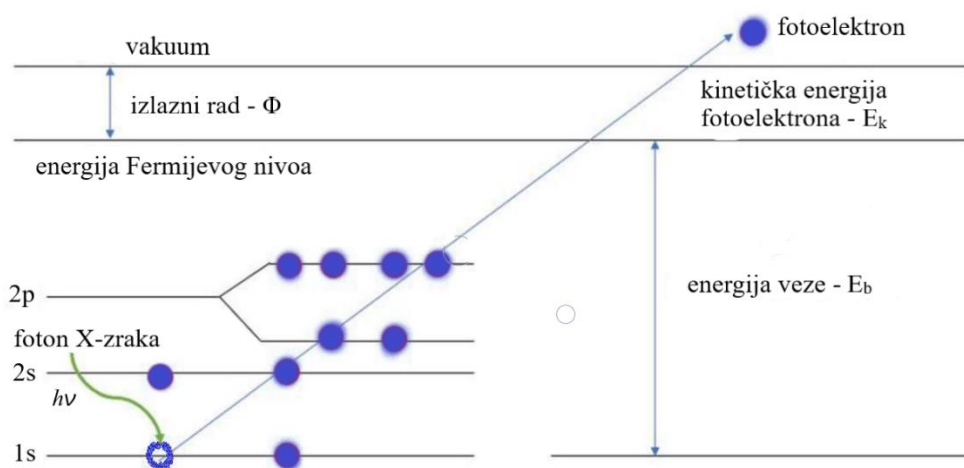
Veličina kristala tj. stepen kristaliniteta se može odrediti iz širine difrakcionih maksimuma na difraktogramu primenom Debye-Scherrer-ove **jednačine (2)**: [70]

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

gde su: L – veličina kristala; K – bezdimenziona konstanta (faktor oblika) (0,9); λ – talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja; β – poluširina difrakcionog pika tj. širina pika na polovini visine pika; θ – Bragov ugao refleksije (ugao koji odgovara maksimalnom intenzitetu pika iz difraktograma).

1.4.4 Fotoelektronska spektroskopija X-zraka

Osnov za razvoj fotoelektronske spektroskopije X-zračenjem predstavlja otkriće fotoelektričnog efekta 1887. godine od strane Hajnriha Rudolfa Herca i Ajnštajново objašnjenje istog 1905. godine [71]. Naime, ova metoda daje detaljan uvid o hemijskim vrstama prisutnim na površini materijala a zasniva se na fotoelektričnom efektu tako što se površina uzorka bombarduje X-zracima koji interaguju sa elektronima iz omotača predajući im svoju energiju i izazivajući emisiju elektrona u vidu fotoelektrona, kao što je prikazano na **slici 12** [72,73].



Slika 12. Shematski prikaz kontakta X-zraka sa materijalom i emisije fotoelektrona putem fotoelektričnog efekta.

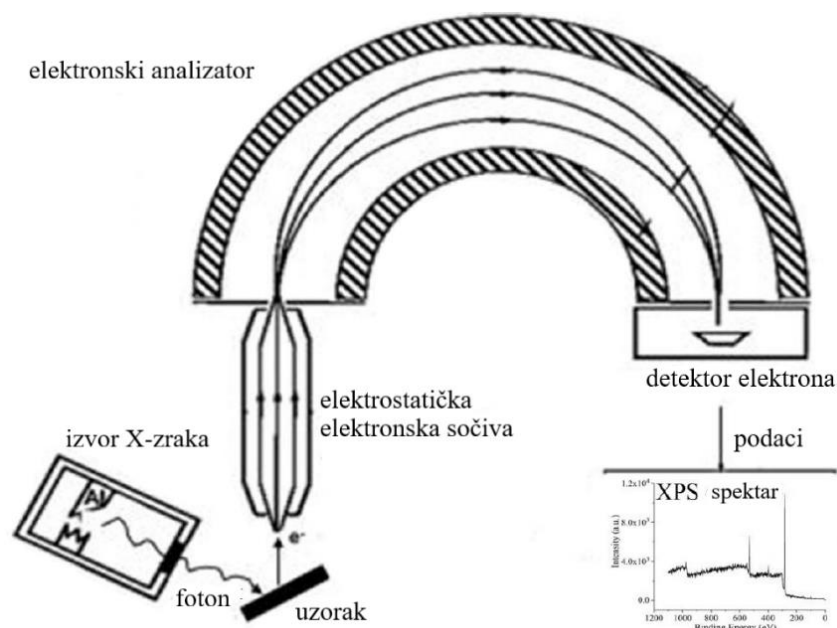
Kinetička energija fotoelektrona E_k , koja se dobija eksperimentalno, diskretna je i određena sledećom **jednačinom (3)** [63]:

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi \quad (3)$$

gde je E_k - kinetička energija fotoelektrona, $h\nu$ - energija ekscitujućih fotona, E_b - energija veze elektrona u čvrstoj materiji i ϕ izlazni rad.

Pošto je energija veze za elektron u određenoj ljusci atoma jedinstvena za svaki element, elementi prisutni na površini materijala mogu se identifikovati uz određivanje relativnog sastava, uz izuzetak vodonika i helijuma. XPS spektralne linije se identifikuju na osnovu nivoa ljuske sa koje je elektron emitovan (1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, itd.). Nivoi koji nisu s, prisutni su u obliku dubleta zbog spin-orbitnog kuplovanja. Na primer 4d nivo je u obliku dubleta pripisanog $4d_{3/2}$ i $4d_{5/2}$. Odnos spin-orbitnog cepanja je 1:2 za p ljusku, 2:3 za d ljusku i 3:4 za f ljusku. Pored kvalitativne analize, tj. identifikacije elemenata na osnovu njihovih karakterističnih raspodela orbitala., a time i položaja XPS pikova, XPS spektar može poslužiti i za kvantitativnu analizu uzorka na osnovu intenziteta spektralnih linija [63,73].

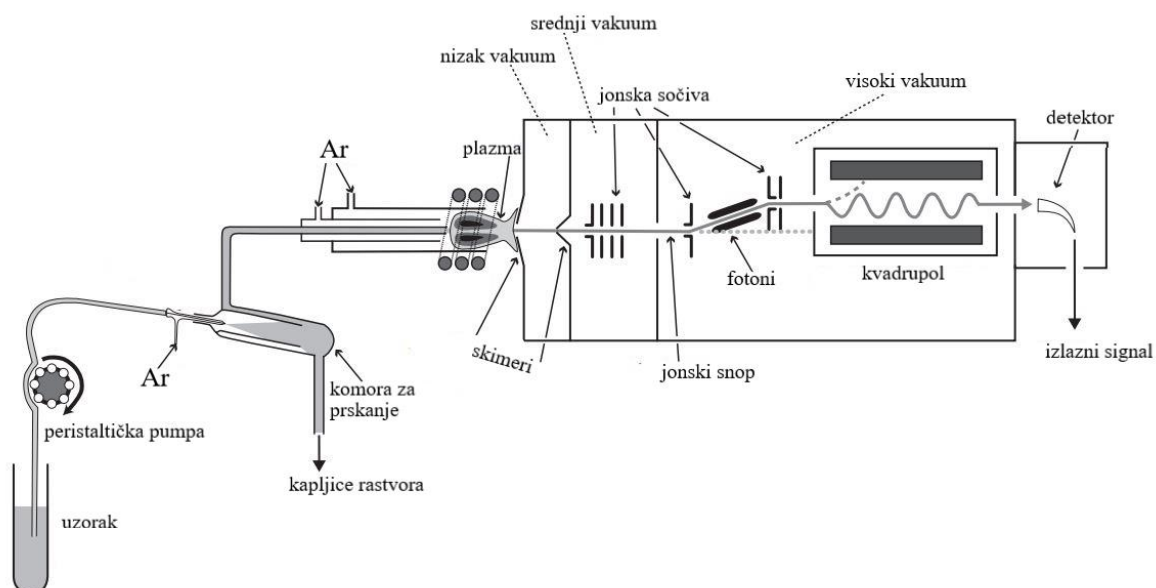
XPS je površinski osetljiva tehnika koja analizira do dubine od 10 nm od gornje površine uzorka. Dubina uzorkovanja se definiše kao dubina na kojoj se 95% svih fotoelektrona rasejava dok dođu do površine. Ova tehnika je nedestruktivna i može biti korišćena za analizu ugljeničnih materijala, polimera, metala, keramike itd, a najveće ograničenje predstavlja njena *ex-situ* priroda. Instrument (**slika 13**) je vrlo skup i kompleksan pri čemu monohromatski izvori X-zraka imaju nizak fluks [63].



Slika 13. Shematski prikaz XPS instrumenta. Slika preuzeta i adaptirana iz reference [66].

1.4.5 Induktivno spregnuta plazma – masena spektrometrija

Induktivno spregnuta plazma (ICP) sa masenom spektrometrijom (MS) objedinjuje pogodnost visokotemperaturske plazme za efikasnu jonizaciju atoma i visoku osjetljivost detekcije jona, koji se u masenom analizatoru razdvajaju prema njihovom odnosu m/z , gde m označava masu jona a z naelektrisanje istog jona. Naime, jonizacija atoma koja se dešava u ICP je termička i nastaje sudarom atoma analita sa visoko energijskim elektronima, atomima i jonima, dok detektor struju jona prevodi u električne signale koji se registruju kao serija pikova u funkciji vrednosti m/z , što upravo predstavlja maseni spektar. Visine pikova tj. maksimuma proporcionalne su broju jona određenog odnosa m/z , odnosno broju jona određene mase m (pošto je u većini slučajeva $z=1$) zbog čega se maseni spektri pored identifikacije jona, uspešno koriste i za njihovu kvantifikaciju u uzorku. Takođe, treba napomenuti da je metoda pogodna za određivanje elemenata u tragovima zbog velike osjetljivosti, koja poseduje i široku dinamičku oblast [74–78]. Shematski prikaz instrumenta prikazan je na **slici 14**.



Slika 14. Shematski prikaz ICP-MS instrumenta. Slika preuzeta i adaptirana iz reference [79]

1.4.6 Teorija funkcionala gustine

Popularan a izuzetno uspešan pristup u nauci o materijalima, a koji je zasnovan na kvantnoj mehanici, predstavlja teorija funkcionala gustine. Kako bi se stekao prvi utisak o načinu funcionisanja teorije funkcionala gustine, neophodno je znati da su u kvantnoj mehanici sve informacije, koje se mogu dobiti o nekom sistemu sadržane u talasnoj funkciji sistema Ψ . DFT se može implementirati na mnogo načina, s toga u osnovi postoje tri tipa aproksimacija. U ovoj doktorskoj disertaciji biće predstavljena aproksimacija generalizovanog gradijenta, koja je korišćena za izračunavanje energije adsorpcije arsena.

Kod aproksimacije lokalne gustine (eng. *Local Density Approximation*, LDA) koristi se poznavanje gustine u tački r . Posmatrajući realni sistem koji je prostorno nehomogen (ima prostorno različitu gustinu $n(r)$), trebalo bi da pruža informacije o brzini variranja u funkcionalu što je pokušano primenom gradijentne – ekspanzivne aproksimacije (eng. *Gradient-Expansion Approximations*, GEA). Ova aproksimacija podrazumeva da se sistematski izračunaju gradijentne korekcije oblika: $|\nabla n(r)|$, $|\nabla^2 n(r)|$ itd. na LDA. Sa druge strane, mogućnost da se eksperimentiše sa generalnijim funkcijama $n(r)$ i $\nabla n(r)$, sledećeg oblika: $E_{xc}^{GGA}[n]=\int d^3r f(n(r),\nabla n(r))$, predstavlja aproksimaciju generalizovanog gradijenta (eng. *Generalized-Gradient Approximations*, GGA) [80], koja omogućava prilagođavanje parametara kako bi se testirali setovi odabranih molekula. Najpopularniji i najpouzdaniji GGA funkcionali su: PBE, koji su predložili Perdus, Ernzerhof i Burke [81] i BLYP koji označava kombinaciju Beckeovog izmenskog funkcionala [82] sa korelacionim funkcionalom od strane Lija, Janga i Para [83]. Za sve tipove hemijskih veza (jonske, kovalentne, metalne i vodonične), GGA pružaju pouzdane rezultate.

1.5 Metode za detekciju As^{3+} jona

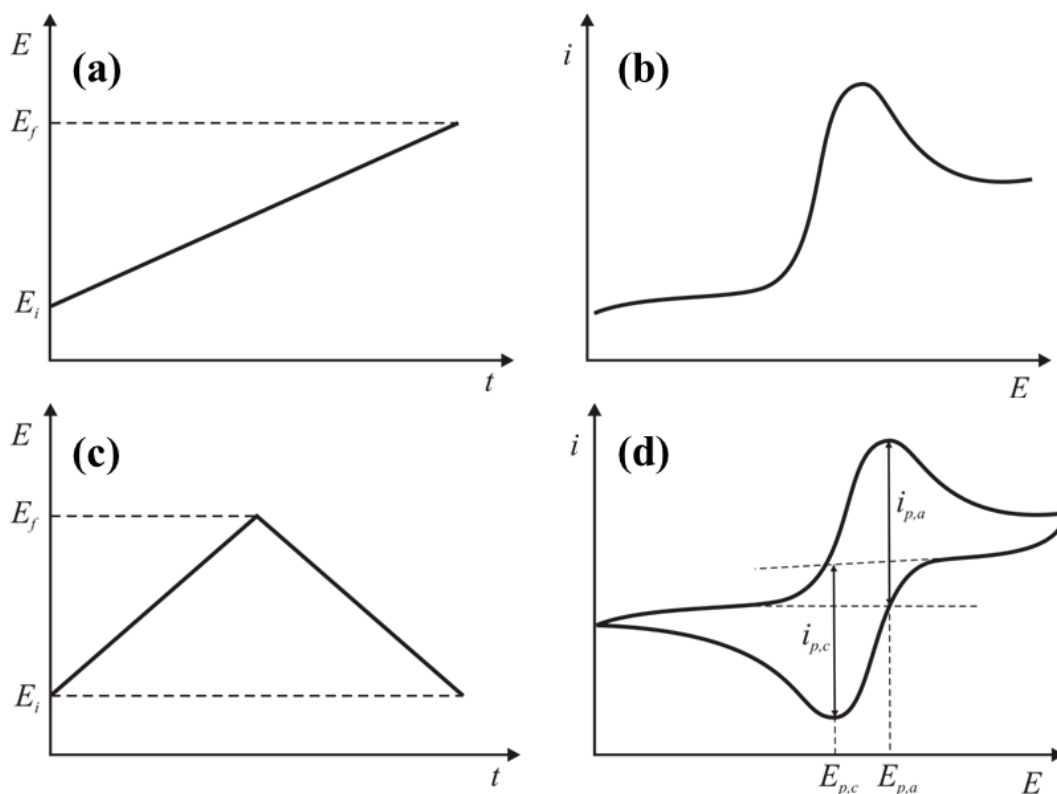
Standardne tehnike koje se koriste za detekciju sadržaja teških metala su induktivno spregnuta plazma – masena spektrometrija (eng. *Inductively coupled plasma - mass spectrometry*, ICP-MS), induktivno spregnuta plazma – optička emisiona spektrometrija (eng. *Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry*, ICP-OES), plamena atomska apsorpciona spektrometrija (eng. *Flame Atomic Absorption Spectrometry*, FAAS), elektrotermijska atomska apsorpciona spektrometrija (eng. *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*, ETAAS), atomska fluorescentna spektroskopija (eng. *Atomic Fluorescence Spectroscopy*, AFS) i tečna hromatografija visokih performansi (eng. *High-Performance Liquid Chromatography*, HPLC) [35,84–87]. Sve ove navedene metode pružaju pouzdan odgovor na prisustvo arsena i drugih teških metala, ali imaju i svoje nedostatke. Naime, pomenute metode su pogodne samo za laboratorijske uslove, imaju izuzetno visoku cenu analize koja je dugotrajna i samim tim nije pogodna za rutinsko praćenje velikog broja uzoraka [84,86,88–91]. Pored toga, tokom analize može doći do oštećenja i promene fizičko-hemijskih svojstava uzoraka [90]. Zbog svega navedenog, standardne metode za detekciju teških metala se zamenjuju elektrohemijskim metodama, koje omogućavaju relativno jednostavno, direktno određivanje jona metala [87,92,93]. Elektrohemijske metode imaju i visoku selektivnost za ispitivane jone metala, visoku osetljivost i mogućnost prilično brze analize uz nižu cenu.

1.5.1 Linearna i ciklična voltametrija

Elektrohemijske metode, linearna i ciklična voltametrija (eng. *Linear Sweep Voltammetry*, LSV, and *Cyclic Voltammetry*, CV), baziraju se na linearnoj promeni potencijala radne elektrode tokom vremena i merenju strujnog odgovora na radnoj elektrodi usled razmene elektrona i povezanih reakcija. Ove metode su poznate pod nazivom potenciodinamičke, upravo zbog te stalne promene potencijala [94]. Brzina promene potencijala tokom snimanja linearne i ciklične

voltometrije je konstantna i može biti u opsegu od mV s^{-1} do nekoliko stotina, pa čak i hiljada V s^{-1} [95]. Treba naglasiti da sa povećanjem brzine polarizacije, raste i kapacitivna struja koja može zamaskirati signal koji potiče od faradejskih procesa, zbog čega bi trebalo pri velikim brzinama polarizacije koristiti mikroelektrode [96]. Ciklična voltometrija je najprimjenjivija metoda za opisivanje elektrohemijskih sistema u smislu elektrohemijske karakterizacije analita u rastvoru ili molekula koji se adsorbuju na elektrodu tokom reakcije, mere reverzibilnosti reakcije, mehanizma kao i kinetike reakcije koja se odvija na elektrodi [94,96–98].

Princip rada linearne voltometrije zasniva se na promeni potencijala radne elektrode od početne vrednosti E_i do krajnje vrednosti E_f , konstantnom brzinom, pri čemu se beleži struja u funkciji primenjenog potencijala. Kod ciklične voltometrije se nakon dostizanje krajnje vrednosti potencijala E_f , nastavlja polarizacija radne elektrode u suprotnom smeru do početne vrednosti potencijala E_i , konstantnom brzinom. Na **slici 15** je prikazan program promene potencijala radne elektrode sa vremenom kod linearne i ciklične voltometrije kao i njihovi odgovarajući voltamogrami. Krive koje se dobijaju prilikom direktne (**slika 15b**) i povratne (**slika 15d**) polarizacije karakterišu odgovarajući strujni pikovi i vrednosti potencijala dobijenih pikova, koji omogućavaju analizu datog elektrohemijskog sistema. Elektroanalitičkim vrstama koje se oksiduju u rastvoru, odgovaraju anodni tj. pozitivni strujni pikovi dok redukcionim vrstama odgovaraju katodni odnosno negativni strujni pikovi [94–97,99].



Slika 15. Program polarizacije radne elektrode u voltometriji sa (a) linearnom i (c) cikličnom promenom potencijala sa odgovarajućim (b) linearnim i (d) cikličnim voltamogramom. Slika preuzeta iz ref [96].

1.5.1.1 "Stripping" voltometrija tj. metoda sa obogaćivanjem i sukcesivnim rastvaranjem

"Stripping" voltometrija je elektroanalitička metoda za određivanje velikog broja metala i organskih molekula prisutnih u izuzetno niskim koncentracijama. Visoka osetljivost i selektivnost ove tehnike čine je najosetljivijom elektroanalitičkom metodom. Sve "stripping" analize sastoje se iz dva koraka: depozicije analita na elektrodu i "stripping" koraka tokom kojeg dolazi do rastvaranja deponovanog analita. Naime, tokom prvog, depozicionog koraka ispitivani analit (jon) se deponuje na površinu elektrode primenom dovoljno negativnog/pozitivnog potencijala u

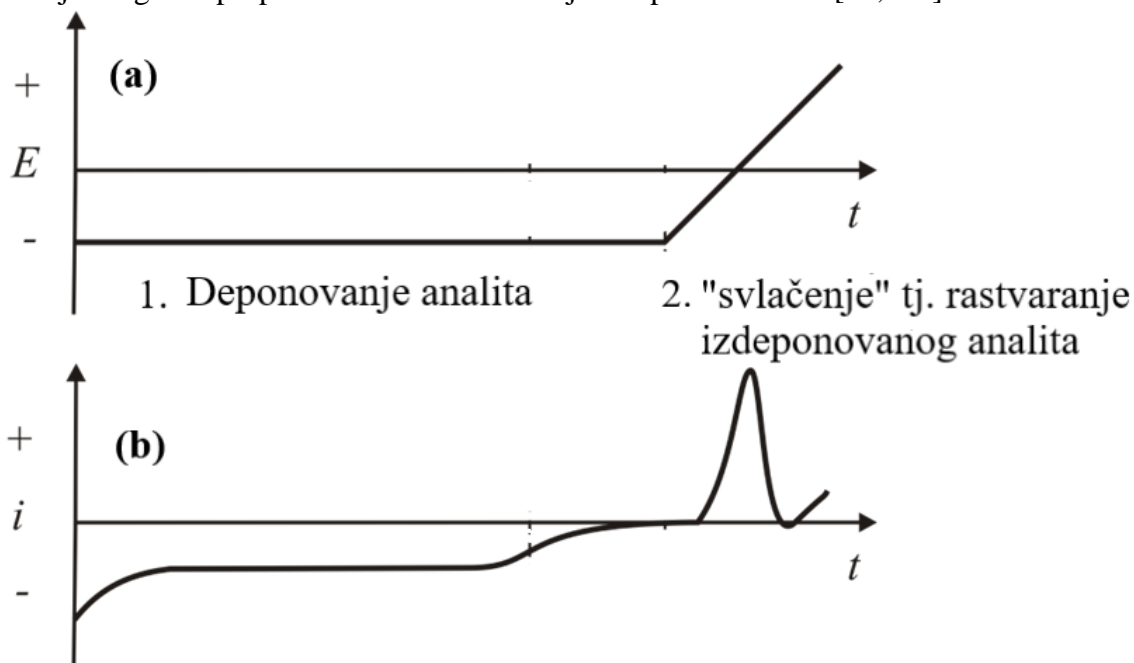
određenom vremenskom intervalu. Zatim, “stripping” korak podrazumeva primenu odgovarajućeg potencijala koji izaziva faradejsku struju, pri kojem dolazi do “svlačenja” tj. rastvaranja deponovanog analita sa elektrode ponovo u rastvor. Dobijeni strujni odgovor je višestruko veći od signala koji bi se dobio primenom ciklične voltametrije, kao i većinom drugih elektrohemijskih metoda [96,100,101].

Razlikujemo tri tipa “stripping” voltametrije:

➤ *Anodna “stripping” voltametrij*a (eng. *Anodic Stripping Voltammetry, ASV*) – Tokom prvog koraka dolazi do redukcije analita iz rastvora i depozicije na površini elektrode, primenom dovoljno negativnog potencijala, a onda primenom odgovarajućeg potencijala dolazi do oksidacije jona sa elektrode i samim tim porasta anodne struje koja se snima. Oksidacija vrste registruje se kao strujni pik na potencijalu na kome vrsta počinje da se oksiduje. Na **slici 16** prikazani su koraci ASV [96,102,103].

➤ *Katodna “stripping” voltametrij*a (eng. *Cathodic Stripping Voltammetry, CSV*) – Primenom dovoljno pozitivnog potencijala, tokom depozicionog koraka, dolazi do oksidacije analita iz rastvora i formiranja sloja oksida datog metala na površini elektrode. Promenom smera polarizacije, dolazi do rastvaranja sloja oksida sa površine elektrode, vraćanja analita u rastvor, i do porasta katodne struje usled redukcije oksidnog sloja metala [96,104].

➤ *Adsorptivna “stripping” voltametrij*a (eng. *Adsorptive Stripping Voltammetry, AdSV*) – Kod ove metode dolazi do adsorpcije analita na elektrodi u vidu metalnog kompleksa, koji se može ukloniti (vratiti u rastvor) nametanjem potencijala odgovarajuće vrednosti. Pri tome se dobija strujni odgovor proporcionalan koncentraciji kompleksa analita [96,103].



Slika 16. Program polarizacije u ASV (a) i tipičan anodni “stripping” voltammogram (b).

1.6. Elektrode na bazi legura i nanokompozita zlata za detekciju As^{3+} jona

Elektrode na bazi zlata su se pokazale kao dobre za elektroanalitičku detekciju i određivanje jona arsena u vodi. Međutim, visoka cena zlata upućuje na dalju potragu za elektrodnim materijalima dobrih elektroanalitičkih performansi, ali niže cene u odnosu na elektrode od zlata. Jedan od načina da se to postigne jeste legiranja zlata sa odgovarajućim metalima [39]. Osim toga, nanočestice plemenitog metala se mogu nanositi na ugljenične materijale, čime se znatno smanjuje količina plemenitog metala u odnosu na primenu elektrode od čistog zlata, što istovremeno značajno umanjuje i cenu tih elektroda. Na osnovu pregledane literature, može se zaključiti da je veliki broj elektroda na bazi zlata testiran za detekciju As^{3+} u uzorcima vode [105–108], uključujući

i elektrodu staklastog ugljenika (GCE) modifikovanu zlatom ($\text{Au}_{\text{temp}}/\text{GCE}$) pripremljenu elektrodepozicijom zlata [109] kao i analogni šablon pruske plave (PB) na bazi zlata [110]. Dobijena je veoma visoka osetljivost od $1,13 \text{ mA } \mu\text{M}^{-1}$ i granica detekcije od $0,49 \text{ ppb}$ za detekciju As^{3+} u $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ korišćenjem $\text{Au}_{\text{temp}}/\text{GCE}$ [110]. Bimetalne $\text{Au}_{93}\text{Cu}_7$, $\text{Au}_{89}\text{Cu}_{11}$ i $\text{Au}_{79}\text{Cu}_{21}$ elektrode, sintetisane jednostavnim hidrotermalnom metodom, su pokazale visoku aktivnost ka detekciji As^{3+} jona, veću od elektrode od nanočestica zlata (AuNP_s), ali i od komercijalne Au elektrode [36]. Od pomenutih bimetalnih AuCu elektroda, $\text{Au}_{89}\text{Cu}_{11}$ elektroda je pokazala najnižu vrednost granice detekcije (*eng. Limit of detection*, LOD) ($2,09 \text{ ppb}$) kao i visoku osetljivost ($1,63 \mu\text{A ppb}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) sa veoma dobrim performansama u prisustvu interferenata prilikom detekcije ispitivanog jona primenom voltametrijе sa pravougaonom promenom potencijala (SWASV) [36]. Au na redukovanom grafen oksidu (Au-RGO) je takođe ispitan za detekciju As^{3+} jona u kiseloj sredini ($0,2 \text{ M HCl}$) pri čemu je pripremljeni nanokompozit pokazao nisku granicu detekcije od $0,1 \text{ ppb}$ [111]. Au nanočestice na nanolistovima ugljeničnog nitrida dopiranog sumporom na elektrodi od staklastog ugljenika ($\text{AuNPs}@/\text{SCNN}/\text{GCE}$) pokazale su se kao odličan elektrodni materijal za detekciju arsena u opsegu linearnosti $0,2 - 30 \text{ ppb}$, sa granicom detekcije od $0,07 \text{ ppb}$ primenom SWASV metode [112]. Nanokompozitna $\text{AuNPs}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ modifikovana elektroda staklastog ugljenika (LOD = $0,137 \text{ ppb}$) pokazala je bolje performanse za detekciju jona As^{3+} u odnosu na komercijalnu Au elektrodu (LOD = $1,453 \text{ ppb}$) ali i AuNPs modifikovanu elektrodu staklastog ugljenika (LOD = $9,138 \text{ ppb}$) [113]. Shodno navedenim činjenicama, može se reći da ova elektroda sem boljih rezultata, ima i nižu cenu materijala u odnosu na čistu zlatnu elektrodu. Grupa naučnika sintetisala je nanočestica kobalta na redukovanom grafen oksidu (Co-rGO) koji je pokazao aktivnost prema detekciji As^{3+} jona u vodi iz reke. Utvrđeno je da je u uzorku vode, korišćenjem Co-rGO senzora, koncentracija arsena iznosila $9,35 \pm 0,25 \text{ ppb}$ [114].

2. CILJ RADA

Sve veća pažnja savremenog društva posvećena je problemu zagađenja voda teškim metalima, koji nisu biorazgradivi, pa u lancu ishrane mogu biti prisutni dugi niz godina. Arsen, kao jedan od najštetnijih elemenata za zdravlje ljudi, lako menja oksidaciono stanje hemijskim ili biološkim putem, zbog čega se akcenat u sve većoj meri stavlja na njegovu detekciju primenom relativno jednostavnih, jeftinih, brzih, a selektivnih elektrohemijskih senzora u odnosu na standardne laboratorijske tehnike (induktivno spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom, plamena atomska apsorpciona spektrometrija, itd).

Elektrohemijska analiza, primenom anodne "stripping" voltametrije, se pokazala kao dobra metoda za detekciju i određivanje teških metala u tragovima ili ultratragovima. Najbolju aktivnost za elektroanalitičko određivanje jona arsena, pokazale su elektrode od zlata, ali njihova visoka cena dovela je do potrage za jeftinijim, a u istoj meri aktivnim materijalima.

Shodno svemu navedenom, cilj ove doktorske disertacije jeste:

1) Sinteza novih materijala na bazi legura i nanokompozita zlata sa drugim metalima kako bi se snizila cena samih elektroda u poređenju sa elektrodama od čistog zlata, a istovremeno zadržala aktivnost. Novosintetisani uzorci podeljeni su u tri grupe. Prvu grupu obuhvatile su legure zlata sa elementima retkih zemalja (samarijum, disprozijum, holmijum i itrijum), drugu su činile elektrode prevučene kobaltom i zlatom galvanostatskim taloženjem (CoAu), dok su se u trećoj grupi našli elektrokatalizatori dobijeni nanošenjem nanočestica zlata i kobalta na redukovanom grafen oksidu (Co/rGo, Au/rGO i CoAu/rGO). S obzirom da brzina elektrohemijskog procesa u velikoj meri zavisi od katalitičke aktivnosti površine elektrode pri čemu su i katalizator i osnova značajni faktori, razvijene su različite metode sinteze nanočestica metala velike specifične površine. Pri tome direktna sinteza katalitičkog materijala na osnovu/nosač ima prednost jer može obezbediti bolju vezu (kontakt) između ova dva materijala u odnosu na postupke kada se katalizator sintetiše hemijskom metodom i naknadno nanosi na elektrodnu osnovu.

2) Fizičko-hemijska karakterizacija sintetisanih uzoraka kako bi se dobile detaljne informacije o sastavu, morfologiji, veličini čestica kao i količini prisutnog metala u uzorku primenom sledećih tehnika: skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetski disperzivnom spektroskopijom, transmisiona elektronske mikroskopije, difrakcije X-zracima, fotoelektronske mikroskopije X-zracima i induktivno spregnute plazme sa masenom spektroskopijom.

3) Optimizovanje mernih parametara (potencijal depozicije, vreme depozicije, brzina polarizacije) anodne „stripping“ voltametrije i određivanje granice detekcije jona arsena.

4) Ispitati primenu elektroda u realnim uzorcima – rečnim uzorcima (iz reke Drine u Loznici i reke Begej iz Zrenjanina) i uzorcima voda iz gradskog vodovoda (Beograda i Zrenjanina).

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Au-RE legure (RE = Sm, Dy, Ho, Y)

3.1.1 Sinteza i karakterizacija Au-RE legura

Au-RE legure se sastoje od oko 50 at.% Au i elemenata retkih zemalja visoke čistoće. Za legure koje sadrže disprozijum (Dy), holmijum (Ho) i itrijum (Y) polazne količine metala su odmerene i rastopljene u lučnoj peći, dok je legura koja sadrži samarijum (Sm) pripremljena indukcionim topljenjem u zatvorenoj tantalovoj peći kako bi se izbeglo isparavanje navedenog elementa. Korišćenjem obe metode dobijeni su odlivci mase 3 g.

Morfoloska i elektrohemijska karakterizacija legura zlata sa elementima retkih zemalja rađena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom, rendgenostrukturalnom analizom i cikličnom voltametrijom.

U cilju ispitivanja mikrostrukture, identifikacije faza i određivanja sastava napravljenih legura, korišćena je skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM, microscope Zeiss Evo 40, Carl Zeiss SMT Ltd, Cambridge, England) sa energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDXS, Pentafet Link system). Glatke površine legura, radi mikrografskih analiza, dobijene su automatskom mašinom Saphir 520 (ATM GmbH, Germany) i SiC papirom veličine čestica od 600 do 1200, dok je poliranje izvršeno dijamantskim pastama na bazi alkohola sa veličinom zrna od 6 do 1 μm . Na kraju su uzorci očišćeni u ultrazvučnom kupatilu koje je sadržalo petrol-etar.

Rendgenostrukturalna analiza, odnosno analiza difrakcije rendgenskih zraka na prahu (*eng. X-Ray Powder Diffraction, XRPD*) omogućava dobijanje informacija na osnovu kristalne strukture uzorka. Analiza difrakcije X-zraka izvedena je na uređaju Philips X'Pert MPD sa Bragg-Brentano geometrijom (Cu $K\alpha$ zračenje, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Kao nosač praha korišćen je jednokristalni silikonski ravni disk sa malom centralnom šupljinom. Difraktogrami su snimljeni u opsegu 2θ od 10° do 100° sa korakom od $0,03^\circ$ i brzinom snimanja od 3 s po koraku. U cilju poboljšanja kvalitetadifraktograma, za neka merenja su urađena duža snimanja sa korakom od $0,015^\circ$ i vremenom ekspozicije od 8 s po koraku.

Elektrohemijska karakterizacija pomenutih legura zlata urađena je cikličnom voltametrijom na PalmSense EmStat3 Blue potencioštata korišćenjem troelektrodne elektrohemijske ćelije. Platinska folija i zasićena kalomelova elektroda (*eng. Saturated Calomel Electrode, SCE*) su korišćene kao pomoćna kontra, i referentna elektroda pri svim merenjima u ovoj doktorskoj disertaciji, dok su pripremljene legure zlata predstavljale radnu elektrodu. Svi potencijali su predstavljeni u odnosu na SCE. Ciklovoltamogrami su snimljeni u bikarbonatnom ($\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) puferu ($\text{pH} = 9,2$), kao osnovnom elektrolitu, promenom potencijala od $-1,1$ do $0,8 \text{ V}$ i brzinom polarizacije od 50 mV s^{-1} . Pre početka eksperimenta, radni rastvor, koji je napravljen korišćenjem dejonizovane vode (Simplicity® UV Water Purification System, Merck Millipore) je zasićen azotom (N_2) visoke čistoće (99,999 vol.%) kako bi rastvoreni kiseonik iz rastvora bio uklonjen.

3.1.2 Priprema radne elektrode

Radne elektrode su pripremljene tako što su legure Au-Sm, Au-Dy, Au-Ho i Au-Y spojene sa bakarnom žicom pomoću srebrne emulzije (visoke čistoće), i bakarna žica potom zaštićena tankom staklenom cevi. Legure su potom postavljene u epoksidnu smolu (odnos smole i učvršćivača je 5:1, Buehler EpoxiCure Epoxy Resin 20–8130–032 and Hardener 20–8132–008) nakon čega su polirane pomoću SiC papira (Struers) različitih dimenzija čestica (1200, 2400, 4000). Geometrijske površine legura Au-Sm, Au-Dy, Au-Ho, i Au-Y su bile 0,78; 0,42; 0,44 i $0,48 \text{ cm}^2$, respektivno. Radi poređenja korišćena je i komercijalna Au elektroda površine $0,19625 \text{ cm}^2$. Navedene geometrijske površine poslužile su za određivanje gustine struje tako što su izmerene jačine struje podeljene sa naznačenim vrednostima površina legura.

3.1.3 Elektrohemijska merenja

Elektrohemijska merenja su rađena na PalmSense EmStat3 Blue potencijostatu pri čemu su eksperimenti rađeni u staklenoj ćeliji zapremine 25 ml pomoću tri elektrode, dok su svi potencijali predstavljeni u odnosu na SCE elektrodu. Kao osnovni elektrolit za detekciju jona As^{3+} korišćen je $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ pufer (NaHCO_3 , "Zdravlje" Leskovac; Na_2CO_3 , "Zorka" Šabac) čija je pH vrednost 9,2. Rastvor NaAsO_2 (NaAsO_2 , Fisher Chemical) u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ koncentracije 0,05 mM, korišćen je kao osnovni As^{3+} rastvor, dok je CuSO_4 bio osnovni elektrolit tokom ispitivanja uticaja interferenata na detekciju As^{3+} jona. Svi rastvori su pripremljeni pomoću dejonizovane vode (Simplicity® UV Water Purification System, Merck Millipore) i pre svakog eksperimenta bili su zasićeni azotom (15 minuta) radi uklanjanja rastvorenog kiseonika iz rastvora. Tokom pojedinačnih merenja, gas, veoma malog protoka, uvođen je neposredno ispod površine elektrolita za vreme trajanja depozicionog koraka nakon čega je postavljen odmah iznad rastvora. Elektroanaliza navedenog analita izvedena je snimanjem anodnih voltamograma [109] uz optimizaciju eksperimentalnih uslova tj. potencijala taloženja (E_d), vremena depozicije (t_d) i brzine polarizacije (v). Tokom koraka taloženja, rastvori su mešani pomoću magnetne mešalice, brzinom 450 rpm.

Granica detekcija (GD) jona As^{3+} pomoću Au-RE legura određena je statističkom 3 sigma metodom na osnovu podataka dobijenih snimanjem voltamograma. U tu svrhu, koncentracija jona As^{3+} u osnovnom elektrolitu je povećavana od 2 ppb do 20 ppb sa korakom od 2 ppb pri čemu je struja pika zabeležena i prikazana u funkciji koncentracije As^{3+} . Sa grafika zavisnosti struje pika od koncentracije jona As^{3+} izračunata je granica detekcije 3 sigma metodom na osnovu **jednačine (4)** [115,116]:

$$\text{LOD} = 3\sigma/b \quad (4)$$

gde je σ - standardna devijacija y-koordinate sa prave najboljeg fitovanja, a b - nagib iste prave tj. osetljivost predstavlja količnik priraštaja strujnog odziva i odgovarajućeg priraštaja ulaznog signala.

Kako bi se ispitala mogućnost detekcije analita u realnom uzorku, korišćeni su uzorci vode iz reka Drine (u Loznici) i Begej (u Zrenjaninu) kao i iz zrenjaninskog i beogradskog vodovoda. Voda iz Zrenjanina odabrana je za testiranje jer se navodi da je u ovom gradu Srbije najveća koncentracija arsena u vodi [117]. Analiza pomenutih uzoraka rađena je snimanjem voltamograma u odsustvu i prisustvu analita (0,05 mM) nakon čega su ista snimanja urađena i sa uzorcima koji su bili razblaženi sa $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferom u zapreminskom odnosu realan uzorak:pufer = 75%:25%, bez dalje pripreme uzorka.

3.2 CoAu elektrode

3.2.1 Reagensi i materijali

Osnovni rastvor As^{3+} (1 mM) pripremljen je rastvaranjem 3,25 mg natrijum arsenita (NaAsO_2 , Fisher Chemical) u 25 cm^3 dejonizovane vode (Simplicity® UV Water Purification System, Merck Millipore). Natrijum-hidrogen-karbonat (NaHCO_3 , Zdravlje Leskovac) i natrijum-karbonat (Na_2CO_3 , Zorka Šabac) korišćeni su za pripremu $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ pufera. Bakar-sulfat (CuSO_4 , NRK Inženjering Beograd) je korišćen za proučavanje uticaja interferencije na odgovor elektrode u prisustvu As^{3+} jona. Svi rastvori su pripremani korišćenjem dejonizovane vode (Simplicity® UV Water Purification System, Merck Millipore).

3.2.2 Priprema elektroda

Na površini bakarne pločice izvršeno je bezelektrično taloženje Co sa prethodnim korakom aktivacije Pd(II) jonima. Ukratko, pre taloženja Co, pločice Cu (površine $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) su tretirane kalcijum-magnezijum-oksikom, poznatim kao „Bečki kreč” (Kremer Pigments GmbH & Co. KG), a potom su isprane dejonizovanom vodom. Zatim su Cu pločice potopljene u kupatilo sa 0,05 M CoSO_4 ; 0,05 M $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH} \times \text{BH}_3$ i 0,2 M glicin ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) tokom 30 min na temperaturi od $30 \text{ }^\circ\text{C}$ na $\text{pH} = 7$. Zapaženo je da temperatura od $30 \text{ }^\circ\text{C}$ predstavlja optimalnu temperaturu za taloženje Cu. Naime, na nižim temperaturama deponovanje metala je bilo neravnomerno, dok je pri višim narušavana adhezija, koja je prouzrokovala stvaranje pukotina na sloju izdeponovanog metala. Debljina sloja čistog Co određena je gravimetrijski i iznosila je oko 1 mm. Analiza morfologije deponovanog Co izvršena je korišćenjem FEI TECNAI F20 emisionog mikroskopa koji radi na 200 kV.

Nanočestice zlata deponovane su na površinu pripremljene Co/Cu elektrode putem galvanostatskog taloženja Au [118] na temperaturi od $30 \text{ }^\circ\text{C}$ iz 1 mM rastvora hloraaurinske kiseline (HAuCl_4 , $\text{pH} 1,8$), označene kao kiseli rastvor koji sadrži Au, ili iz 1 g l^{-1} $\text{KAu}(\text{CN})_2 + 0,4 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ kompleksa ($\text{pH} 5$) koji je označen kao rastvor slabe kiseline koji sadrži Au. Periodi uranjanja Co/Cu elektroda u rastvore koji sadrže Au su bili 0,5; 1 i 5 min. Nakon toga su uzorci izvađeni, temeljno isprani dejonizovanom vodom i osušeni na vazduhu na sobnoj temperaturi.

3.2.3 Karakterizacija CoAu elektroda

XRD analiza (sa rendgenskim difraktometrom D2 Phaser Bruker AXS) i SEM-EDX analiza (sa skenirajućim elektronskim mikroskopom TM4000Plus Hitachi) sprovedene su da bi se pružile sveobuhvatne informacije o strukturi i disperziji aktivnih komponenti na površini pripremljenih elektroda. Difraktogrami su snimljeni korišćenjem Cu K_α zračenja u opsegu 2θ od 30° do 90° sa korakom od $0,04^\circ$ i vremenom ekspozicije od 1 s po koraku. Sorpciona izoterma CoAu (30 s, $\text{pH} 1,8$) dobijena je sorpcijom azota na 77 K korišćenjem uređaja Quantachrome Instruments NOVA touch 2LX. Pre adsorpcije, gasovi su uklonjeni držanjem uzorka tokom 15 min na $80,0 \text{ }^\circ\text{C}$, zatim 30 min na $120,0 \text{ }^\circ\text{C}$, i na kraju 180 min na $300,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Specifična površina uzorka, S_{BET} , izračunata je korišćenjem Brunauer–Emmett–Teller (BET) metode.

3.2.4 DFT studije

PWscf kod (eng. *Plane Wave self consistent field*) programskog paketa Quantum espresso [119] je korišćen za sve spin-polarizovane DFT proračune, unutar generalizovanih gradijentnih aproksimacija (GGA) korišćenjem funkcionala u Perdew-Burke-Ernzerhofovoj (PBE) formulaciji

[81]. Pseudopotencijali projektora sa proširenim talasom (PAW) korišćeni su za opisivanje interakcija između jonskih jezgara i valentnih elektrona [120]. Valentna elektronska stanja su proširena u bazi ravnih talasa sa graničnom energijom od 35 Ry (476 eV). Energija adsorpcije izračunata je kao $E_{\text{ads}} = E_{\text{mol/surf}} - (E_{\text{surf}} + E_{\text{mol}})$, gde su E_{mol} , E_{surf} , i $E_{\text{mol/surf}}$ ukupne energija H_3AsO_3 molekula/atoma arsena, i zlato/kobalt sloja sa i bez H_3AsO_3 molekula/atoma arsena. Negativnija vrednost E_{ads} znači stabilniju konfiguraciju.

3.2.5 Elektrohemijaska merenja

Elektroanalitička ispitivanja As^{3+} jona obavljena su pomoću uređaja PalmSense EmStat3 Blue Potencioštata u staklenoj ćeliji zapremine 25 ml sa standardnim troelektrodnim sistemom. Svi predstavljeni potencijali dati su u odnosu na SCE elektrodu. $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ pufer (pH 9,2 – 10,6) korišćen je kao osnovni elektrolit za sva elektrohemijaska merenja vezana za detekciju As^{3+} jona. Naime, bazna sredina je odabrana kao pogodna za testiranje CoAu elektroda zbog moguće nestabilnosti istih u kiseljoj sredini. Sva istraživanja sprovedena su na sobnoj temperaturi u atmosferi azota (N_2 , Messer).

Elektrohemijaska karakterizacija CoAu elektrode izvedena je metodom ciklične voltametrije u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferu (pH u opsegu 9,2 – 10,6). Površina od 1 cm^2 CoAu radne elektrode bila je izložena elektrolitu i ta vrednost je korišćena za izračunavanje gustine struje.

Elektroanalitička detekcija As^{3+} jona ispitana je anodnom „stripping“ voltametrijom [109] uz optimizaciju radnih parametara: brzine skeniranja, potencijala deponovanja E_d (0,3 – 0,9 V) i vremena deponovanja t_d (30 – 360 s) analita.

Radi poređenja, čista Au elektroda, geometrijske površine $0,19625 \text{ cm}^2$, je ispitana pod istim uslovima.

Realni uzorci vode iz reke Drine i reke Begej su razblaženi sa $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferom u zapreminskom odnosu uzorak:pufer = 75% : 25%.

3.3 Co/rGO, Au/rGO, i CoAu/rGO elektrokatalizatori

3.3.1 Reagensi

Reagensi korišćeni za elektroanalitičko određivanje jona As^{3+} pomoću novosintetisanih katalizatora uključuju sumpornu (H_2SO_4), hlorovodoničnu (HCl) i perhlornu kiselinu (HClO_4), zatim metanol, 96% etanol, kalijum-dicijanoaurat ($\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$), kobalt(II) – hlorid heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) i natrijum-hidroksid (NaOH). Sve navedene hemikalije isporučene su od kompanije Sigma Aldrich. Sa druge strane, natrijum-arsenit (NaAsO_2) je isporučen od proizvođača Fisher Chemical, dok je natrijum-borohidrid (NaBH_4 , 97 wt%) od proizvođača Scharlau. Komercijalni grafen oksid je kupljen od kompanije Graphenea. Kompanija NRK Inženjering Beograd isporučila je bakar(II) sulfat-5-hidrat ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$). Svi rastvori pripremljeni su korišćenjem dejonizovane vode (Simplicity® UV Water Purification System, Merck Millipore).

3.3.2 Sinteza Co/rGO, Au/rGO i CoAu/rGO elektrokatalizatora

Prvo je odmereno po 15 ml vodene disperzije grafen oksida (GO, 0,4 wt%, Graphenea), i stavljeno na magnetnu mešalicu (30min). Zatim je 20 mg $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, odnosno po 56,17 mg $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ dodato u disperziju GO i mešano 30 min na magnetnoj mešalici na sobnoj temperature da bi se rastvorila dodata so. Smeše su potom držane 20 minuta u ultrazvučnom kupatilu zagrejanom na 50 °C. Zatim je u kapima dodat rastvor (0,1 M, 2 ml) alkalnog natrijum-borohidrida (NaBH_4) kako bi se redukovali joni Au i Co koji formiraju nanokompozite Au/rGO i Co/rGO. Posle dodavanja redukcionog reagensa, mešanje je nastavljeno 30 minuta nakon čega se dobila suspenzija crne boje, koja je dalje centrifugirana i isprana tri puta destilovanom vodom, a onda i metanolom. Dobijeni talog je ostavljen da se suši 12 h na sobnoj temperaturi. Isti postupak je korišćen i za dobijanje CoAu/rGO katalizatora, s tim što je talog (Co/rGO) nakon ispiranja destilovanom vodom prebačen u vodu i stavljen na mešalicu 15 min, nakon čega je ista količina (20 mg) Au soli dodata i ceo postupak sinteze je ponavljen kao za prethodna dva katalizatora.

3.3.3 Karakterizacija Co/rGO, Au/rGO i CoAu/GO elektroda

Kristalna struktura Co/rGO, Au/rGO i CoAu/rGO ispitana je XRD analizom korišćenjem PANalytical Empyrean difraktometra sa Cu K_α zračenjem (40 kV, 15 mA, 1,54051 Å). Morfologija pripremljenih elektrokatalizatora ispitana je transmissionom elektronskom mikroskopijom pomoću FEI Technai G2 Spirit BiO(TWIN) mikroskopa koji radi na 120 kV. Površinska struktura pripremljenih materijala analizirana je primenom XPS-a korišćenjem PECS XP Flexmod instrumenta (Nemačka) sa PHOIBOS hemisferičnim energetskim analizatorom. Za prikupljanje XPS podataka korišćen je izvor monohromatske Al K_α rendgenske ekscitacije ($h\nu = 15 \text{ kV}$, 400 W). Sadržaj metala u elektrokatalizatorima određen je primenom ICP-MS-a pomoću Agilent Technologies 7800 instrumenta.

3.3.4 Elektroanalitička detekcija As^{3+} jona

PalmSense EmStat3 Blue Potenciostat korišćen je za elektroanalitička ispitivanja As^{3+} jona u konvencionalnoj troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji zapremine 25 ml na sobnoj temperaturi. Pripremljeni kompoziti su testirani u obliku tankog filma koji je nanošen na elektrodu od staklastog ugljenika ($0,19625 \text{ cm}^2$) korišćenjem Nafion-a kao veziva [121]. Tokom koraka depozicije, rastvori su mešani pomoću magnetne mešalice. Pre svakog početka merenja, rastvori su zasićeni gasovitim azotom visoke čistoće (N_2 , Messer, 99,9995 vol.%) tokom 15 minuta u cilju ukljanjanja kiseonika iz rastvora, dok je tokom pojedinačnih merenja, vršeno uvođenje gasa veoma malog protoka.

U kiseljoj sredini, aktivnost nanokompozita za detekciju As^{3+} jona ispitivana je korišćenjem tehnike anodne "stripping" voltametrije u 1 mM rastvoru NaAsO_2 u 1 M HCl kao osnovnom elektrolitu i to u opsegu potencijala od 0,1 do 0,35 V, brzinom skeniranja voltamograma od 50 mV s^{-1} . Pre početka snimanja voltamograma, elektrode su držane na potencijalu od -0,3 V tokom 60 s. Ispitan je uticaj radnih parametara, kao što su sastav elektrolita (uticaj različitih kiselina i uticaj koncentracije jedne kiseline), brzina skeniranja, potencijal taloženja, E_d , vreme taloženja, t_d , itd. Za ispitivanje sastava elektrolita, četiri 0,5 M kiseline: H_2SO_4 , HClO_4 , HNO_3 , i HCl, korišćene su kao osnovni elektrolit. Nakon toga, testirane su četiri koncentracije HCl kiseline (0,1; 0,25; 0,5 i 1 M) posle čega je ispitivan uticaj potencijala taloženja (-0,3 do -0,9 V) u 1 M HCl pri konstantnom vremenu taloženja analita od 60 s. Dodatni voltamogrami su snimljeni u istom elektrolitu pri odabranom potencijalu depozicije od -0,3 V za različita vremena taloženja analita: 30, 60, 120, 150, 180, 240, 300, i 360 s, a sve u cilju ispitivanja uticaja vremena deponovanja analita na elektrodu. Kada su svi radni parametri optimizovani, ispitivan je uticaj interferenta Cu^{2+} jona u prisustvu As^{3+} jona. Na kraju analize, ispitani su uzorci vode iz beogradskog i zrenjaninskog vodovoda, kao i iz reke Drine i Begej. Pomenuti uzorci vode su razblaženi sa 1 M HCl u sledećem odnosu realan uzorak: kiselina = 75 : 25 vol %, bez dalje obrade.

Elektrohemijska karakterizacija je rađena metodom ciklične voltametrije primenom potencijala od -0,3 do 1,3 V pri brzini polarizacije od 50 mV s^{-1} u 1 M HCl, kao osnovnom elektrolitu, koji je prethodno zasićen azotom (N_2).

1 mM natrijum-arsenit (NaAsO_2) + bikarbonatni pufer ($\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$), čiji je $\text{pH} = 7$, korišćen je kao osnovni elektrolit za ispitivanje detekcije As^{3+} jona u neutralnoj sredini, uz optimizaciju radnih parametara: potencijala depozicije E_d (od -0,3 do -0,9 V), vremena depozicije, t_d , (od 30 do 360 s) i brzine skeniranja (od 10 do 100 mV s^{-1}). Pod optimizovanim parametrima snimanja, granica detekcije As^{3+} jona pomoću Co/rGO, Au/rGO, i CoAu/rGO elektroda određena je 3 sigma metodom [39].

U alkalnoj sredini, 1 mM NaAsO_2 u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ($\text{pH} = 10$), snimljeni su ciklovoltamogrami u opsegu potencijala od -0,6 V do -0,1 V pri brzini polarizacije od 50 mV s^{-1} sa korakom depozicije od $E_d = -0,9 \text{ V}$ i $t_d = 120 \text{ s}$, ali pripremljeni kompozitni materijali nisu pokazali aktivnost prema As^{3+} jonima.

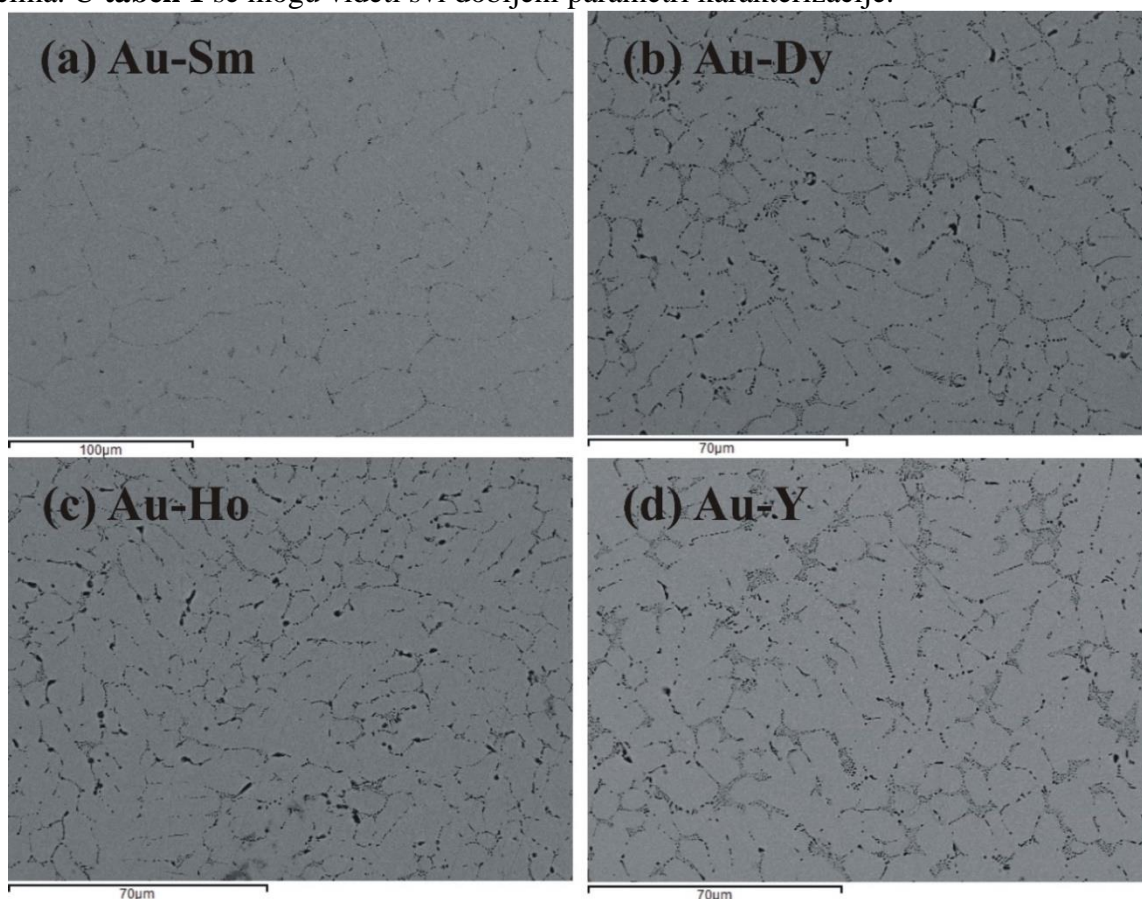
Takođe, ispitana je i detekcija As^{3+} jona u realnom uzorku vode iz zrenjaninskog vodovoda, kao i u prisustvu drugih teških metala, konkretno Cu^{2+} jona, kao modela interferenta.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Rezultati i diskusija određivanja As^{3+} jona pomoću Au-RE legura

4.1.1 Karakterizacija Au-RE legura

SEM snimci prikazani na **slici 17** pokazuju sivu fazu kao glavnu fazu, čija su zrnca okružena malim količinama tamnije faze. Atomski % elemenata (Au i RE) u uzorcima Au-RE legura određen je tehnikom EDXS, **tabela 1**. Pored atomskog % elemenata pripremljenih legura, navedenom analizom je dobijen i atomski % prisutnih faza čime je potvrđena dominantnost sive faze u odnosu na tamnu fazu, **tabela 1**. Sastav tamne faze nije meren zbog izuzetno male količine u svim uzorcima. U **tabeli 1** se mogu videti svi dobijeni parametri karakterizacije.



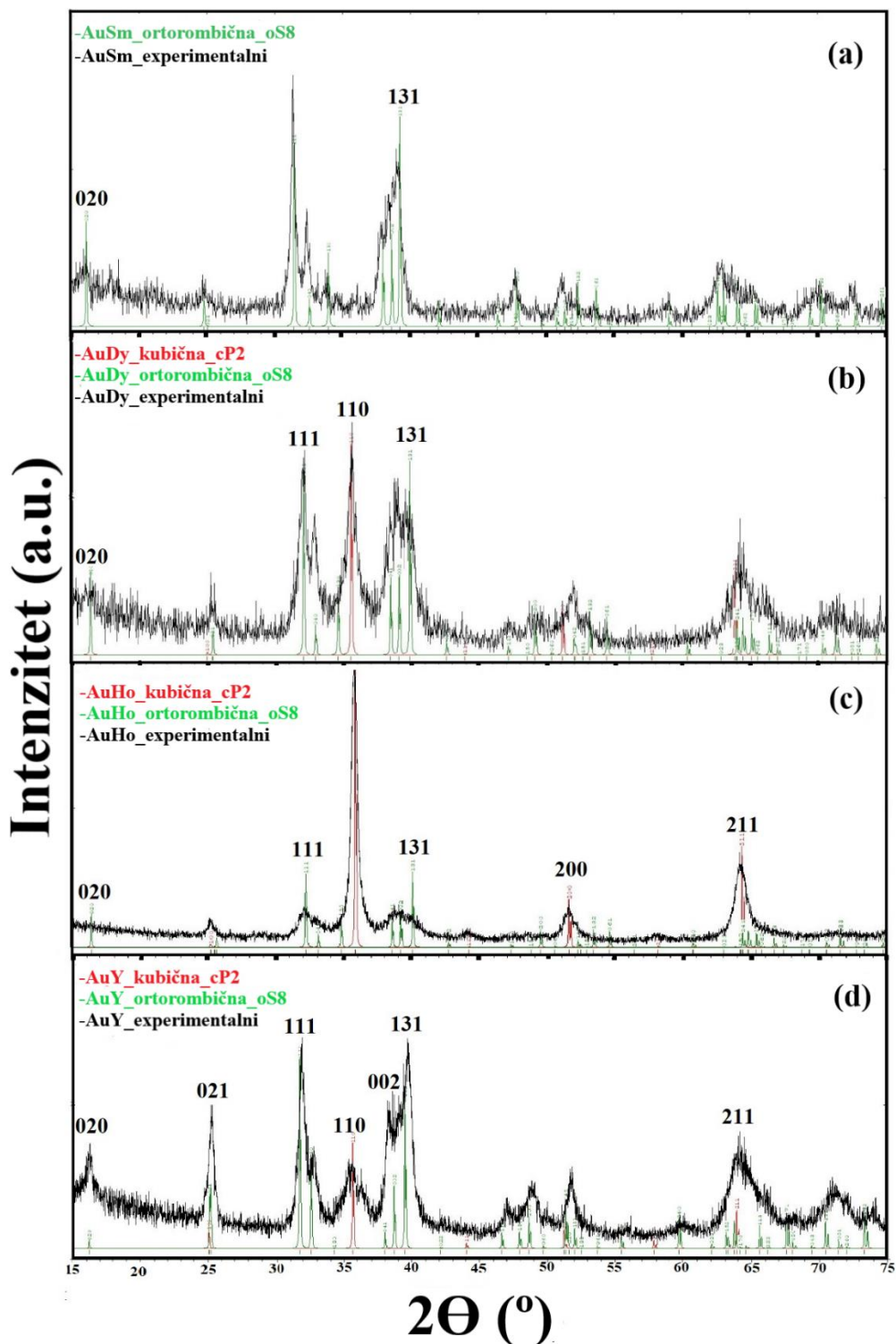
Slika 17. SEM mikrofotografije Au-RE legura: (a) Au-Sm, (b) Au-Dy, (c) Au-Ho i, and (d) Au-Y.

Tabela 1. SEM/EDXS i XRPD karakterizacija Au-Re legura

Sastav uzorka	Ukupni sadržaj Au (EDXS, Au at.%)	Mikrografski izgled (sastav, EDXS)	Faze	Kristalna struktura
$Au_{50}Sm_{50}$	54,3	Siva faza (54,9 at.% Au), Tamna faza*	AuSm	oS8-CrB
$Au_{50}Dy_{50}$	53,4	Siva faza (55,0 at.% Au), Tamna faza*	AuDy	cP2-CsCl i oS8-CrB
$Au_{50}Ho_{50}$	52,4	Siva faza (53,6 at.% Au), Tamna faza*	AuHo	cP2-CsCl i oS8-CrB
$Au_{50}Y_{50}$	50,3	Siva faza (51,2 at.% Au), Tamna faza*	AuY	cP2-CsCl i oS8-CrB

* sastav koji se ne meri zbog male količine faze u svim uzorcima

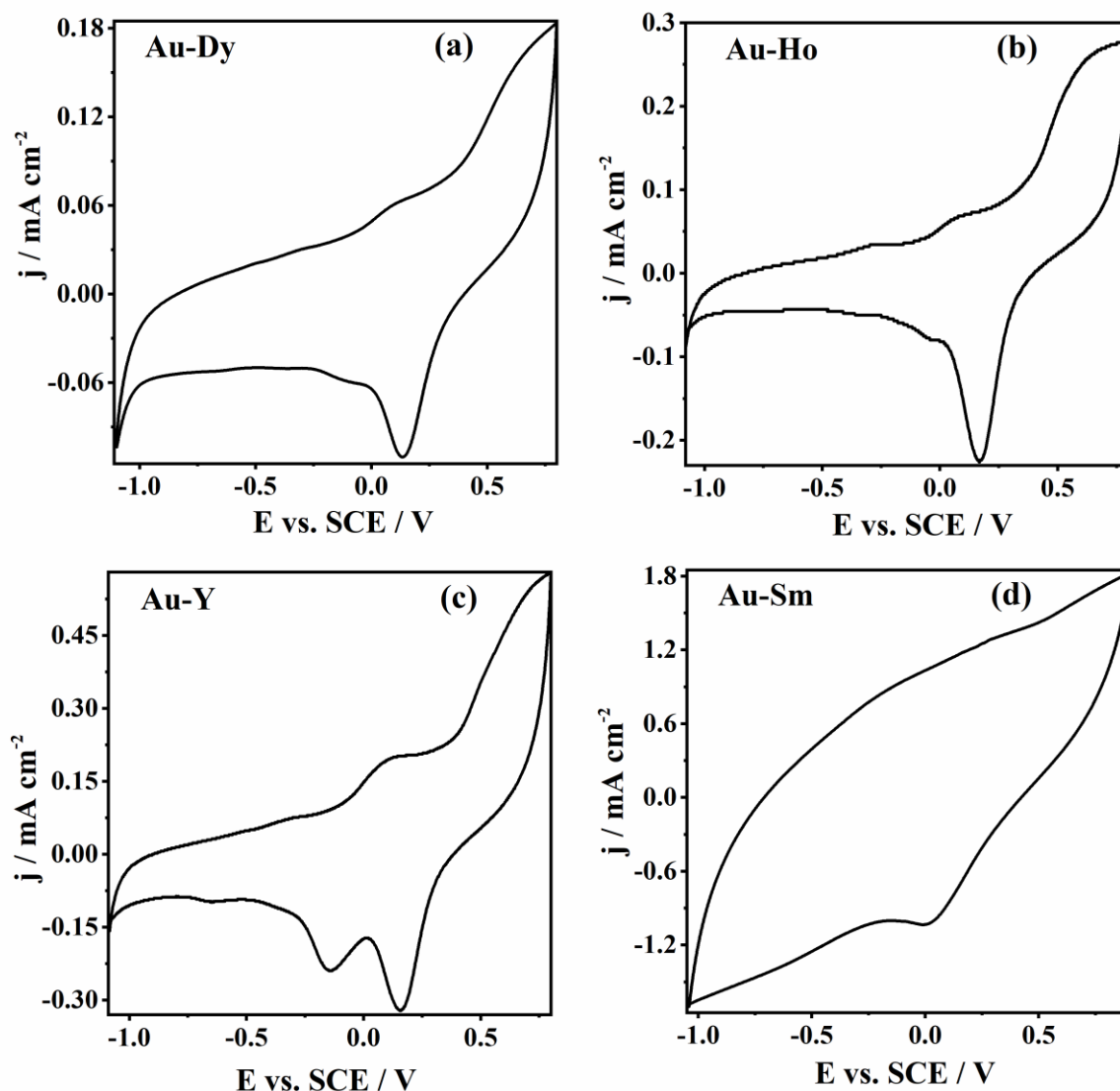
Na **slici 18** prikazani su difraktogrami sve četiri legure. Difraktogrami Au-Dy, Au-Ho, i Au-Y uzorka pokazuju karakteristične pikove dve polimorfne strukture ekviatomske AuRE faze, kubičnu (cP2-CsCl) i ortorombičnu (oS8-CrB) strukturu. cP2-CsCl struktura postoji na visokoj temperaturi, dok se za vreme hlađenja transformiše u oS8-CrB strukturu. Dve koegzistirajuće strukture u ovim legurama nastaju usled delimične transformacije tokom brzog hlađenja nakon topljenja. Za razliku od Au-Dy, Au-Ho, i Au-Y, difraktogram Au-Sm uzorka pokazuje prisustvo samo jedne, ortorombične oS8-CrB strukture. Očekivana oP8-FeB struktura, koja je prijavljena za neka Au-RE jedinjenja [122,123], nije primećena ni u jednom od uzoraka.



Slika 18. Difraktogrami (a) Au-Sm, (b) Au-Dy, (c) Au-Ho i (d) Au-Y uzorka.

4.1.2 Elektrohemijska karakterizacija Au-RE legura

Elektrohemijska karakterizacija Au-RE legura urađena je u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferu (pH 9,2). Dobijeni ciklovoltamogrami Au-Dy, Au-Ho i Au-Y snimljeni u opsegu od -1,1 do 0,8 V, pokazuju tipične karakteristike za komercijalnu Au elektrodu u datom opsegu potencijala, tj. elektrooksidaciju Au na potencijalu od oko 0,25 V sa odgovarajućim redukcionim pikom oko 0,15 V (slika 19a, b, c). U slučaju Au-Y elektrode se može zapaziti i drugi redukcioni pik, na oko -0,15 V (slika 19c). U slučaju Au-Sm elektrode se zapaža odsustvo jasno definisanog anodnog pika, kao i prisustvo malog redukcionog pika (slika 19d), najverovatnije usled brze oksidacije navedene legure i manje elektrohemijske aktivnosti tako oksidovane površine.

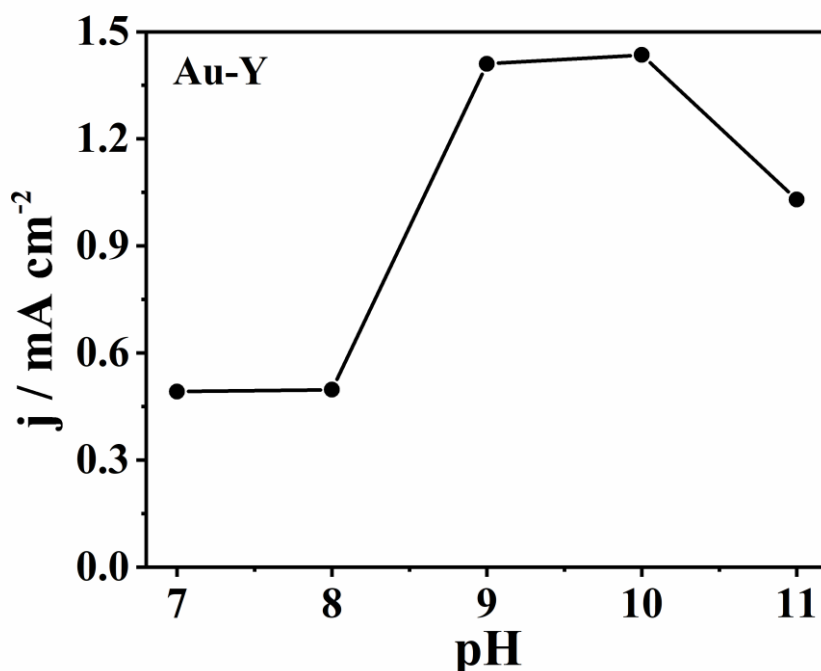


Slika 19. Ciklovoltamogrami (a) Au-Sm, (b) Au-Dy, (c) Au-Ho, i (d) Au-Y elektrode u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferu snimljeni brzinom od 50 mV s^{-1} .

4.1.2.1 Uticaj pH sredine na detekciju As^{3+} jona pomoću Au-Y elektrode

Inicijalna procena aktivnosti legura za elektroanalitičko određivanje As^{3+} jona u uzorcima vode urađena je snimanjem ciklovoltamograma u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferu različitih pH vrednosti (pH 7-11) u odsustvu i prisustvu As^{3+} jona. Tokom koraka deponovanja analita, elektrode su držane na potencijalu od -0,9 V tokom 180 s. Jasan pik koji odgovara elektrooksidaciji deponovanog As^0 u As^{3+} jon, primećen je u puferima svih ispitanih pH vrednosti, pri čemu je najveća gustina struje pika

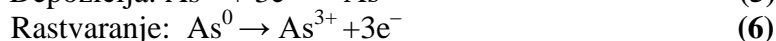
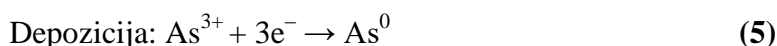
primećena u opsegu pH od 9 do 10 (**slika 20** ilustruje primer Au-Y elektrode). Stoga su sva naredna merenja izvršena u puferu pH vrednosti 9,2.



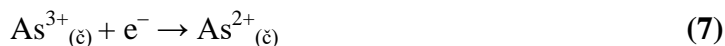
Slika 20. Gustina struje pika snimljena za Au-Y elektrodu u 0,05 mM rastvoru As^{3+} u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferu različitih pH vrednosti (pH 7 - 11) u funkciji pH.

4.1.3 Elektroanalitička detekcija jona As^{3+} pomoću Au-RE legura

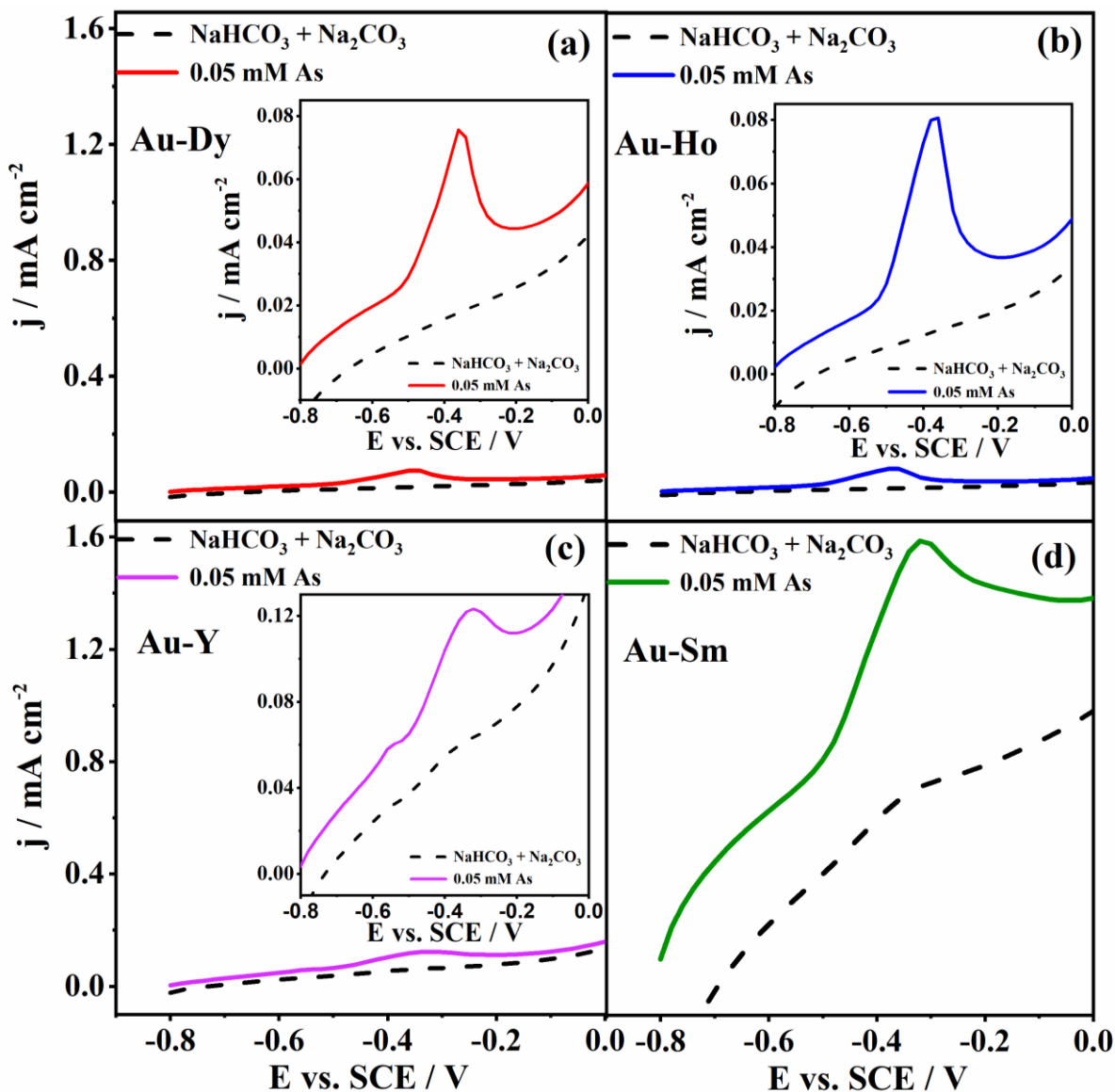
Poznato je da detekcija As^{3+} jona korišćenjem ASV uključuje dva koraka [124]: tokom prvog koraka As^{3+} joni se redukuju u As^0 koji se adsorbuje na površini elektrode (**jednačina (5)**); a potom se nametanjem potencijala depolarizacije adsorbovani As^0 oksiduje do As^{3+} jona koji se uklanjaju sa površine elektrode nazad u rastvor (**jednačina (6)**) [120,125,126].



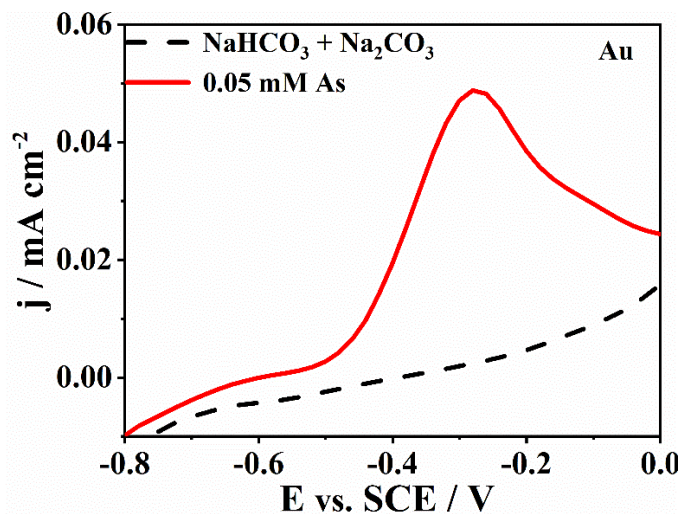
Teorijska razmatranja mehanizma redukcije taloženja As^{3+} jona do elementarnog As^0 koji se adsorbuje na površini elektrode (**jednačine (7) – (9)**) ukazuju na prenos prvog elektrona kao korak koji određuje brzinu [125]:



Ciklovoltamogrami svih ispitanih elektroda u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferu (pH 9,2) u prisustvu As^{3+} jona pokazuju jasan pik koji odgovara elektrooksidaciji As^0 u As^{3+} jon u rasponu potencijala od -0,32 do -0,38 V (**slika 21**). Takođe, sa slike se može videti da u istom rasponu potencijala na ciklovoltamogramima snimljenim u osnovnom elektrolitu bez prisustva As^{3+} jona, nisu zabeleženi anodni pikovi. **Slika 22** ilustruje ponašanje komercijalne Au elektrode pod istim uslovima, pokazujući nižu gustinu struje pika, koja potiče od oksidacije As^0 , nego što je dobijeno sa Au-Y i Au-Sm elektrodom.



Slika 21. Anodni deo ciklovoltamograma (a) Au-Sm, (b) Au-Dy, (c) Au-Ho, i (d) Au-Y u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferu u odsustvu i u prisustvu As^{3+} jona ($0,05 \text{ mM}$) snimljenih pri brzini polarizacije od 50 mV s^{-1} nakon držanja elektrode na potencijalu od $-0,9 \text{ V}$ tokom 180 s .



Slika 22. Anodni deo ciklovoltamograma komercijalne Au elektrode u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferu u odsustvu i u prisustvu As^{3+} jona ($0,05 \text{ mM}$). Voltamogrami snimljeni brzinom polarizacije od 50 mV s^{-1} nakon držanja elektrode na potencijalu od $-0,9 \text{ V}$ tokom 180 s .

Elektrohemijsko određivanje jona As^{3+} pomoću Au-RE elektroda odvija se kroz dva koraka: adsorpcija As na površini elektrode, pri čemu se As^{3+} iz rastvora redukuje u As^0 , nakon čega dolazi do „oslobađanja“ adsorbovanog As^0 sa površine elektrode u rastvor oksidacijom u As^{3+} . Shodno tome, odgovor na prisustvo As^{3+} jona zavisi od količine adsorbovanog As na površini elektrode, tj. što je veća količina adsorbovanog As, veća je stuja anodnog pika. Broj atoma As deponovanog na površinu Au-RE elektrode određen je na osnovu utrošene količine naelektrisanja tokom „rastvaranja“ As^0 sa površine elektrode [127,128]. Naelektrisanje koje odgovara površini ispod anodnog pika iznosi $13,5 \text{ mC cm}^{-2}$ u slučaju Au-Sm elektrode, $0,32 \text{ mC cm}^{-2}$ za Au-Dy, $0,38 \text{ mC cm}^{-2}$ za Au-Ho, i $0,65 \text{ mC cm}^{-2}$ za Au-Y elektrodu. Broj slojeva As deponovanih na površine Au-RE legura procenjen je pretpostavljajući da je jedan deponovani As atom povezan sa površinom jednog Au atoma ($1,5 \times 10^{15}$ Au atoma po cm^2) postupkom taloženja/”rastvaranja” koji uključuje prenos $3 e^-$ [124,127,128]. Poređenje utvrđenih vrednosti sa teoretski izračunatim ($0,27 - 0,37 \text{ mC cm}^{-2}$) sugerise da je površina Au-Dy i Au-Ho elektroda pokrivena jednim slojem As^0 , dok se u slučaju Au-Y i Au-Sm formira više od jednog sloja As.

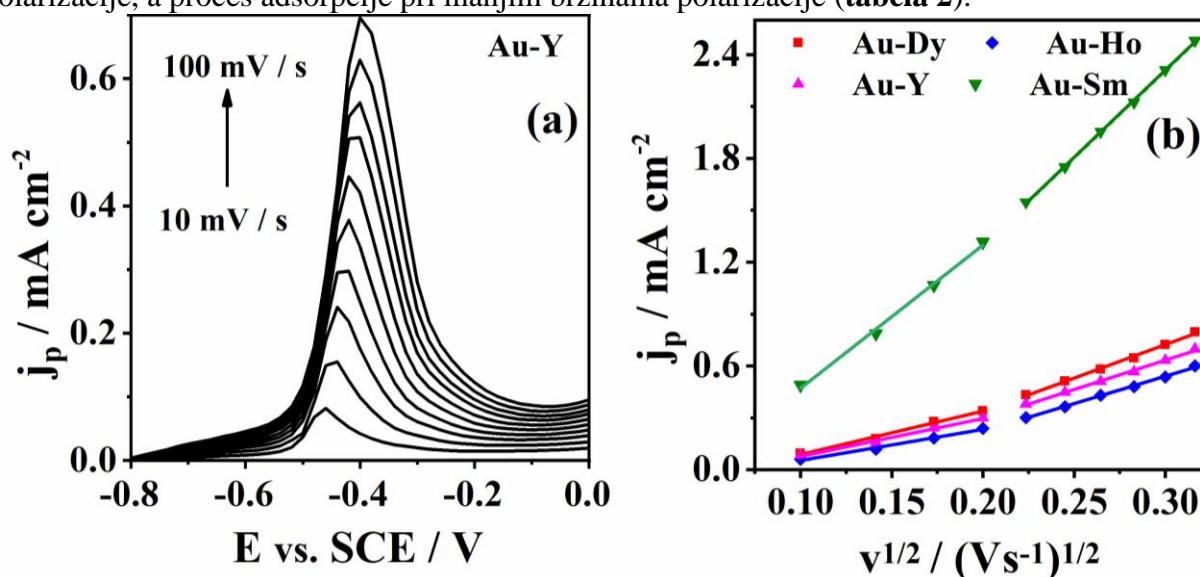
4.1.4 Optimizacija uslova merenja

4.1.4.1 Uticaj brzine polarizacije

Kako bi se dobio dodatni uvid u mehanizam ispitivanja jona As^{3+} pomoću Au-RE elektroda, snimljeni su ciklovoltamogrami za sve četiri legure koristeći različite brzine polarizacije u opsegu od 10 do 100 mV s^{-1} . **Slika 23a** pokazuje anodni deo voltamograma Au-Y elektrode i gustinu struje pika (pri čemu se potencijal pika pomera ka pozitivnijim vrednostima sa povećanjem brzine polarizacije u skladu sa ireverzibilnim procesom) koja odgovara elektrooksidaciji As^0 u As^{3+} u funkciji kvadratnog korena brzine polarizacije po **jednačini (10)**:

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2} \text{ ili } i v^{-1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad (10)$$

Sa povećanjem brzine polarizacije, povećavao se i intenzitet struje pika elektrode pri čemu su uočene dve oblasti linearnosti (**Slika 23b**). Konstanta brzine k_1 , povezana sa procesom adsorpcije, smanjila se za brzine polarizacije veće od 40 mV s^{-1} , dok se konstanta brzine k_2 , povezana sa procesom difuzije, povećala za brzine polarizacije veće od 40 mV s^{-1} . Vrednosti dve konstante ukazuju da proces difuzije određuje ukupnu brzinu procesa pri većim brzinama polarizacije, a proces adsorpcije pri manjim brzinama polarizacije (**tabela 2**).



Slika 23. (a) Anodni deo ciklovoltamograma Au-Y elektrode u $0,05 \text{ mM } As^{3+}$ u $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ puferu snimljeni pri različitim brzinama polarizacije ($10 - 100 \text{ mV s}^{-1}$) i potencijalu depozicije od $-0,9 \text{ V}$ tokom 180 s ; (b) zavisnost gustine struje pika od kvadratnog korena brzine polarizacije za sve pripremljene elektrode.

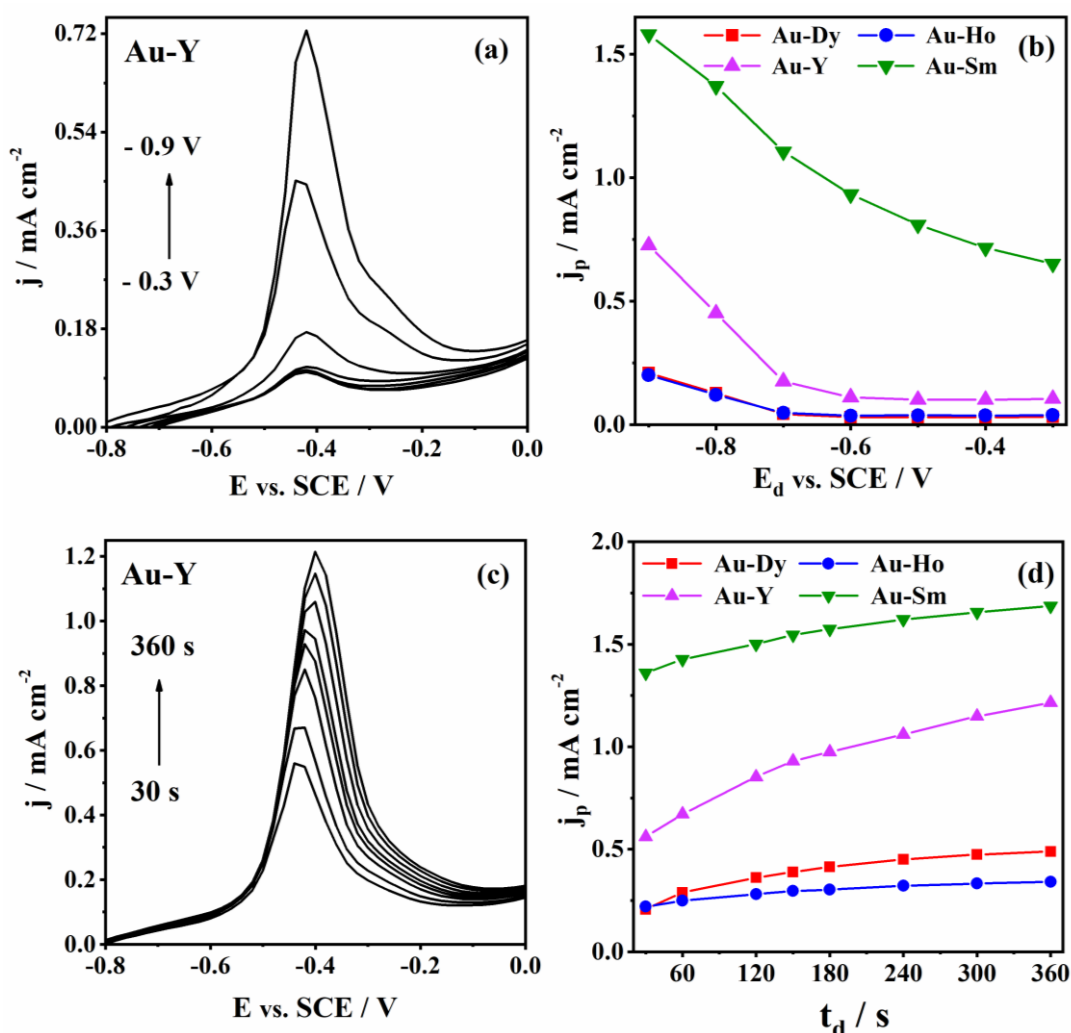
Tabela 2. Vrednosti nagiba za sve četiri elektrode za oba procesa.

Naziv elektrode	b^* za proces adsorpcije	b^* za proces difuzije
Au-Dy	2,50	3,88
Au-Ho	1,79	3,17
Au-Y	2,19	3,39
Au-Sm	8,28	10,08

b^* - nagib

4.1.4.2 Uticaj parametara deponovanja (E_d i t_d) analita na odgovor Au-RE elektroda

Kao što je pomenuto, reakcija detekcije As^{3+} na Au-RE elektrode izvodi se u dva koraka: deponovanje, odnosno taloženje As na elektrodu (As^{3+} se redukuje do As^0) nakon čega sledi korak "rastvaranja" deponovanog As (As^0 se oksiduje do As^{3+}). Shodno tome, ispitan je i uticaj parametara taloženja tj. potencijala depozicije, E_d , i vremena depozicije, t_d , na detekciju As^{3+} pomoću Au-RE elektroda. Ciklovoltamogrami su snimljeni u $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ puferu u prisustvu As^{3+} jona koristeći E_d od -0,9; -0,8; -0,7; -0,6; -0,5; -0,4 i -0,3 V uz održavanje konstantnog t_d od 180 s.



Slika 24. (a) Anodni deo ciklovoltamograma Au-Y elektrode snimljenih pri različitim potencijalima depozicije, E_d , tokom 180 s, sa (b) odgovarajućom gustinom struje pika, j_p , u zavisnosti od E_d za sve četiri elektrode. (c) Anodni deo ciklovoltamograma Au-Y elektrode pri različitim vremenima depozicije, t_d , na potencijalu od -0,9 V sa (d) odgovarajućom gustinom struje pika, j_p , u zavisnosti od t_d za sve četiri elektrode. Sva merenja su izvršena u 0,05 mM As^{3+} u $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ puferu pri brzini polarizacije od $50\ mV\ s^{-1}$.

Slika 24a ilustruje slučaj Au-Y elektrode. Za sve četiri elektrode, najveći intenzitet struje na prisustvo jona As^{3+} zabeležen je primenom potencijala depozicije od -0,9 V, **slika 24b**. Strujni odgovor je bio nešto manji za E_d od -0,8 V, dok je dalje promena E_d ka manje negativnim vrednostima rezultirala značajnim smanjenjem struje pika Au-RE elektroda na prisustvo jona As^{3+} . Zbog toga je potencijal depozicije od -0,9 V korišćen za sva dalja ispitivanja.

Uticaj vremena deponovanja analita procenjen je snimanjem cikličnih voltamograma za sve četiri legure u 0,05 mM As^{3+} u $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ puferu koristeći t_d od 30, 60, 120, 150, 180, 240, 300 i 360 s na potencijalu E_d od -0,9 V. **Slika 24c** pokazuje slučaj Au-Y elektrode na kojoj se opaža porast gustine struje sa povećanjem vremena deponovanja analita. Iako se gustina struje pika povećavala sa produžetkom vremena deponovanja analita, nakon vremena od 180 s dobijene su približno iste vrednosti struje, a slično ponašanje je primećeno i za ostale tri elektrode, **slika 24d**. Shodno tome, vreme depozicije od 180 s je odabrano za sva ostala merenja u cilju trajanja kraće analiza, pri čemu se ne gubi na efikasnosti merenja.

4.1.5 Određivanje granice detekcije jona As^{3+}

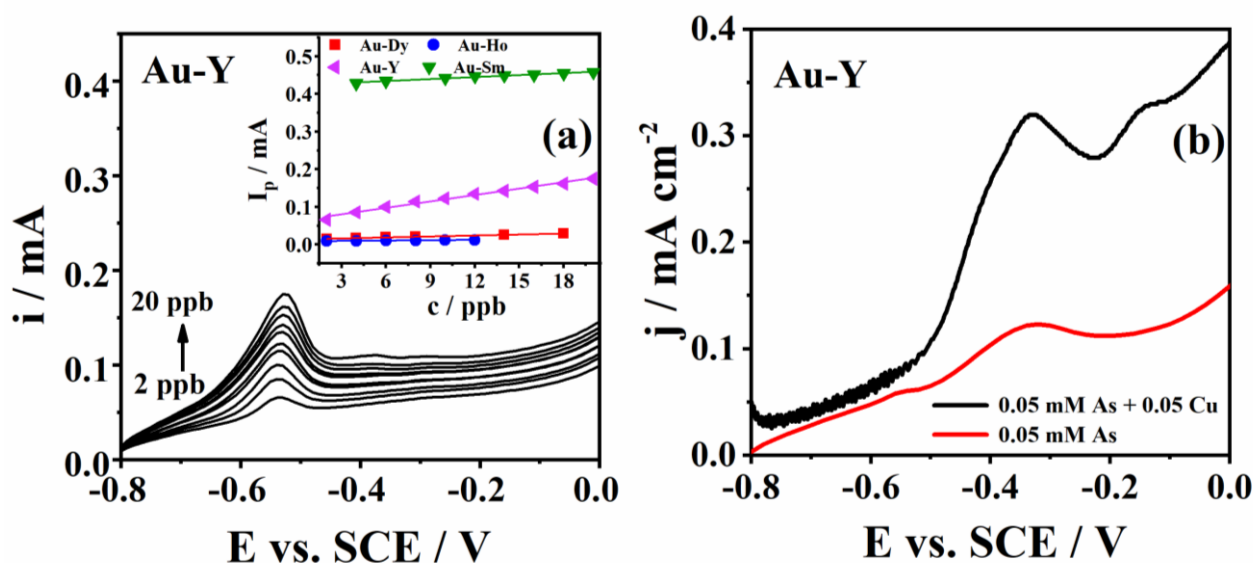
Kako bi se utvrdila mogućnost kvantitativne analize jona As^{3+} upotrebom Au-RE elektroda, za svaku elektrodu su snimani ciklovoltamogrami sa povećanjem koncentracije analita u osnovnom elektrolitu, sa korakom od 2 ppb, za niže koncentracije, a zatim u koracima od 100 ppb za veće koncentracije. Isti set merenja izvršen je tri puta za svaku elektrodu. **Slika 25** prikazaju primer Au-Y elektrode sa umetkom koji pokazuje odgovarajuću gustinu struje pika, j_p , u funkciji koncentracije, c , za sve četiri elektrode sa ispitivanjem nižih koncentracija. Opseg linearnosti za j_p u funkciji c opada u sledećem nizu: Au-Y (2-20 ppb) > Au-Sm (4-20 ppb) > Au-Dy (2-18 ppb) > Au-Ho (2-12 ppb). Za veće koncentracije, uočen je jedan opseg linearnosti za Au-Y (do 3200 ppb) i Au-Dy (do 4000 ppb), dok su dve oblasti linearnosti uočene kod Au-Ho (do 2400 ppb i 2800 – 4000 ppb) i Au-Sm (do 2000 ppb i 2400 – 4000 ppb). Granica detekcije ispitivanog jona As^{3+} pomoću Au-RE elektroda određena je za opseg niskih koncentracija i utvrđeno je da se povećava u sledećem nizu: Au-Ho ($0,81 \pm 0,01$ ppb) < Au-Dy ($1,48 \pm 0,04$ ppb) < Au-Y ($1,6 \pm 0,2$ ppb) < Au-Sm ($2,3 \pm 0,1$ ppb) (vrednosti određene sa relativnom standardnom devijacijom u opsegu 4,7 – 7,3 %). Iako je najniža LOD postignuta pomoću Au-Ho elektrode, linearni opseg ove elektrode je bio najmanji. Dobijene vrednosti su znatno ispod maksimalno dozvoljene koncentracije jona As u vodi koja po Svetskoj zdravstvenoj organizaciji iznosi 10 ppb [129], što ukazuje da su Au-RE legure dobri elektrodni materijali za detekciju jona As^{3+} . Pored toga, ove vrednosti su niže od granice detekcije As^{3+} od 350 ppb za nanoteksturnu zlatnu elektrodu u 0.1 M boratnom puferu ($pH \approx 9,2$) (LOD utvrđena vizuelnom analizom dobijenih voltamograma) [130]. S druge strane, primenom Au nanočestica na CeO_2-ZrO_2 postignuta je niža granica detekcije jona As^{3+} u 0,1 M HAc-NaAc rastvoru ($pH \approx 8,0$) od 0,137 ppb [113]. Razliku u pH vrednostima treba uzeti u obzir pošto su isti autori dobili niže struje u rastvorima pH 9 i 10 [113]. Još niže vrednosti granice detekcije se mogu dobiti kombinovanjem elektrohemijskih metoda sa drugim metodama, naročito u netrulnim pH sredinama. Stoga, ispitivanje multi-ligandskih funkcionalizovanih nanočestica srebra, upotrebom multimodalnih (kolorimetrijskih, UV-Vis i elektrohemijskih) metoda, u pH 7,2 dovodi do granice detekcije As^{3+} od 0,36 ppb [131]. Elektrohemijski biosenzor za određivanje jona As^{3+} korišćenjem nanočestica pruskog plavog na grafen oksidu (GO) kao osnovnoj matrici za pojačavanje signala pokazao je LOD od 0,058 ppb u neutralnoj sredini [132]. Radiometrijski pokazatelj elektrohemiluminiscencije zasnovan na $Ru(bpy)_3^{2+}$ i Au-grafitnim karbon nitrid nanopločicama pokazao je nisku granicu detekcije ispitivanog jona As^{3+} od 0,62 ppb u puferu pH 7,4 [133].

Osetljivost, nagib prave standardnog dodatka, za pripremljene legure zlata je niska i iznosi $0,30 \mu A ppb^{-1}$ za Au-Ho elektrodu, $0,85 \mu A ppb^{-1}$ za Au-Dy, $5,68 \mu A ppb^{-1}$ za Au-Y i $1,76 \mu A ppb^{-1}$ za Au-Sm.

Tokom 25 dana vršeno je ispitivanje stabilnosti elektroda za elektrohemijsku detekciju jona As^{3+} u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferu (pH 9,2) koji je sadržao 0,05 mM As^{3+} . Upotrebom Au-Y, Au-Ho i Au-Dy elektroda, gustina struje anodnih pikova dobijenih usled oksidacije As^0 , bila je približno nepromenjena čime je potvrđena dugoročna stabilnost predloženih legura. Međutim, odgovor Au-Sm elektrode na prisustvo As^{3+} jona bio je u velikoj meri smanjen što je ukazalo na nedostatak stabilnosti ove elektrode.

4.1.6 Uticaj interferenata na određivanje jona As^{3+} pomoću Au-RE elektroda

Kako se u realnim uzorcima očekuje prisustvo različitih jona koji mogu da ometaju detekcije jona As^{3+} , ispitana je mogućnost detekcije jona As^{3+} (0,05 mM) u prisustvu Cu^{2+} jona (0,05 mM) pomoću Au-RE elektroda. Bakar je odabran kao model interferenta zbog potencijala oksidacije Cu^0 do Cu^{2+} , koji je sličan tj. nešto pozitivniji u odnosu na potencijal oksidacije As^0 do As^{3+} . Iz tog razloga Cu se može deponovati a zatim, promenom potencijala radne elektrode "skinuti" u rastvor, paralelno sa As [134]. Dobijeni ciklovoltamogrami za sve četiri elektrode, pokazali su da na strujni odgovor u prisustvu As^{3+} ne utiče prisustvo Cu^{2+} o čemu svedoči pojava dva anodna pika u odnosu na voltamogram snimljen samo u prisustvu As^{3+} jona. **Slika 25b** prikazuje opisan slučaj za Au-Y elektrodu koja je pokazala najbolji odgovor u pogledu odnosa gustina struja oksidacionih pikova As i Cu. Naime, prvi pik na oko -0,32 V odgovara oksidaciji As, dok drugi pik, koji se javlja na oko -0,12 V, odgovara oksidaciji Cu.

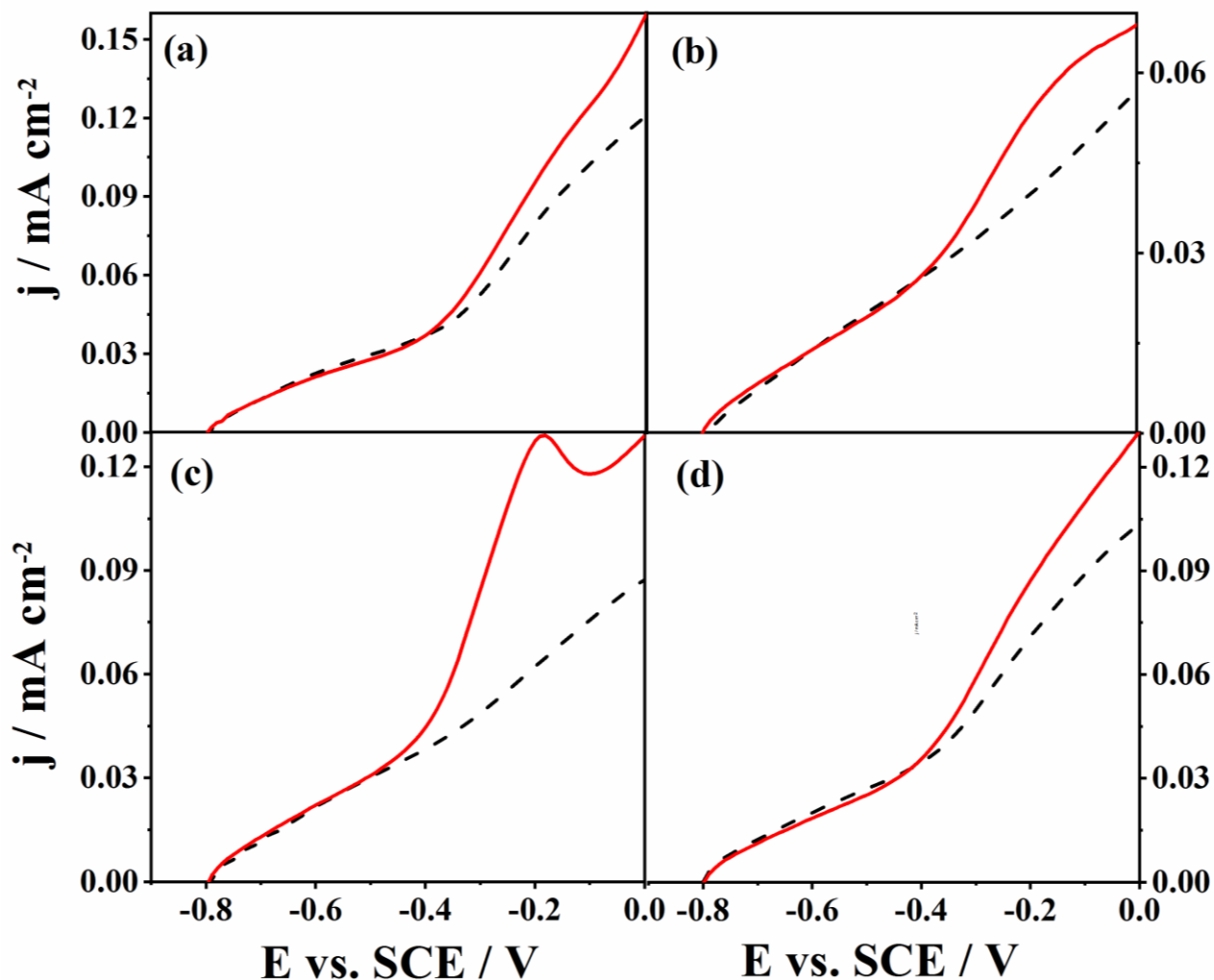


Slika 25. (a) Anodni deo ciklovoltamograma Au-Y elektrode u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ sa povećanjem koncentracije jona As^{3+} od 2 ppb do 20 ppb sa pravom standardnog dodatka za sve četiri Au-RE elektrode u umetku. (b) Anodni deo ciklovoltamograma Au-Y elektrode u As (0,05 mM) + Cu (0,05 mM) u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferu i As^{3+} (0,05 mM) u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferu. Voltamogrami su snimljeni pri brzini polarizacije od 50 mV s^{-1} nakon držanja elektrode na potencijalu od -0,9 V tokom 180 s.

4.1.7 Elektrohemijska detekcija jona As^{3+} u realnom uzorku pomoću Au-RE legura

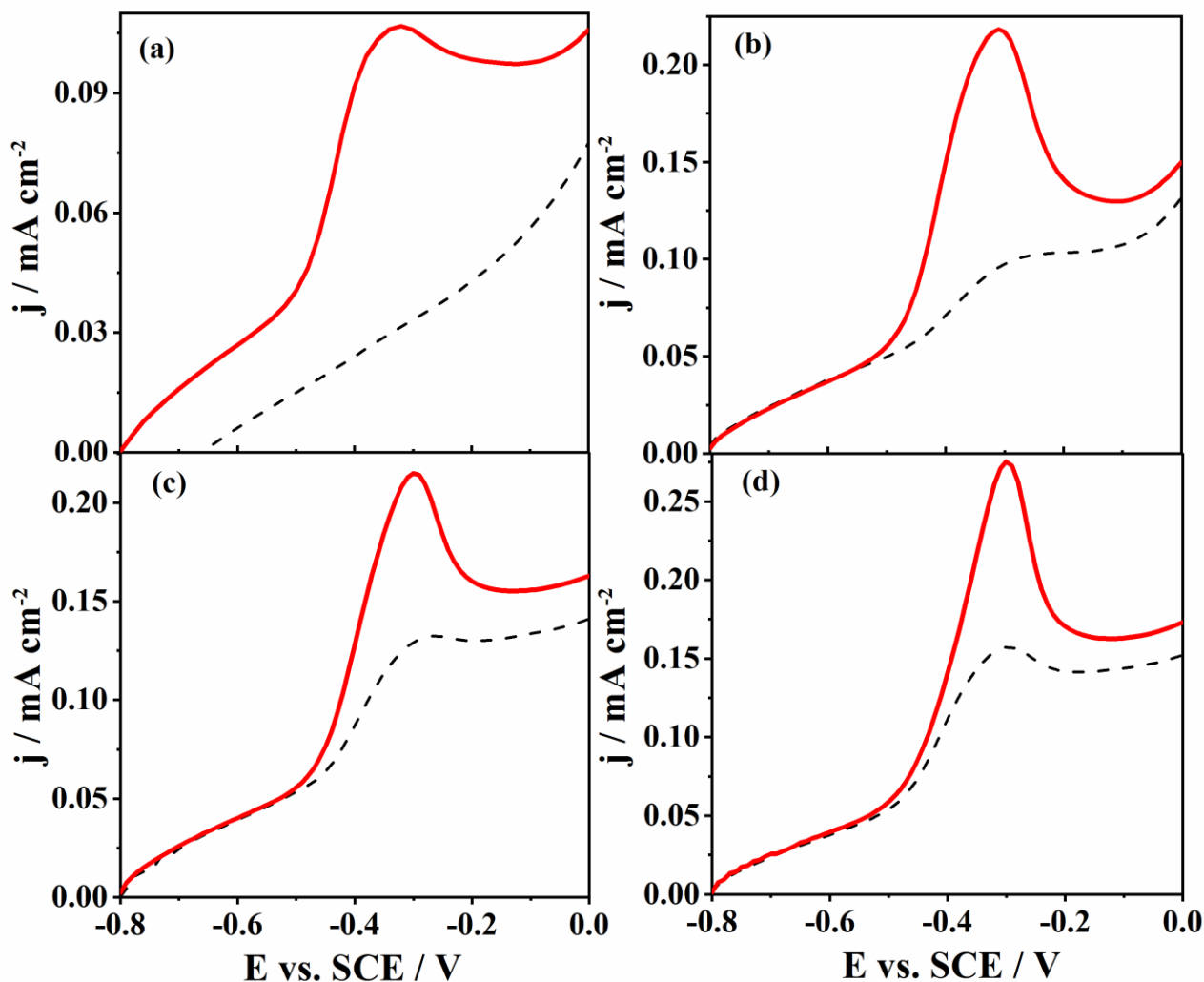
Nakon kompletne analize sve četiri Au-RE elektrode, ispitana je mogućnost njihove upotrebe u realnim uzorcima (nerazblaženim i razblaženim) u odsustvu i prisustvu As^{3+} jona. Dva uzorka su bila iz reka (Drine i Begej), dok su dva uzorka bila iz beogradskog i zrenjaninskog

vodovoda. Elektrode su prvobitno ispitane u pomenutim uzorcima bez ikakve prethodne pripreme, pri čemu nije došlo do pojave oksidacionog pika. Nakon toga, u svaki uzorak je dodata ista koncentracija As^{3+} (1 mM) pri čemu su sve Au-RE elektrode pokazale aktivnost prema ispitivanom katjonu. Tako je npr., analiza uzorka vode iz zrenjaninskog vodovoda pokazala jasno definisan pik koji potiče od elektrooksidacije As^0 u As^{3+} (slika 26 prikazuje slučaj Au-Y elektrode u sva četiri realna uzorka).



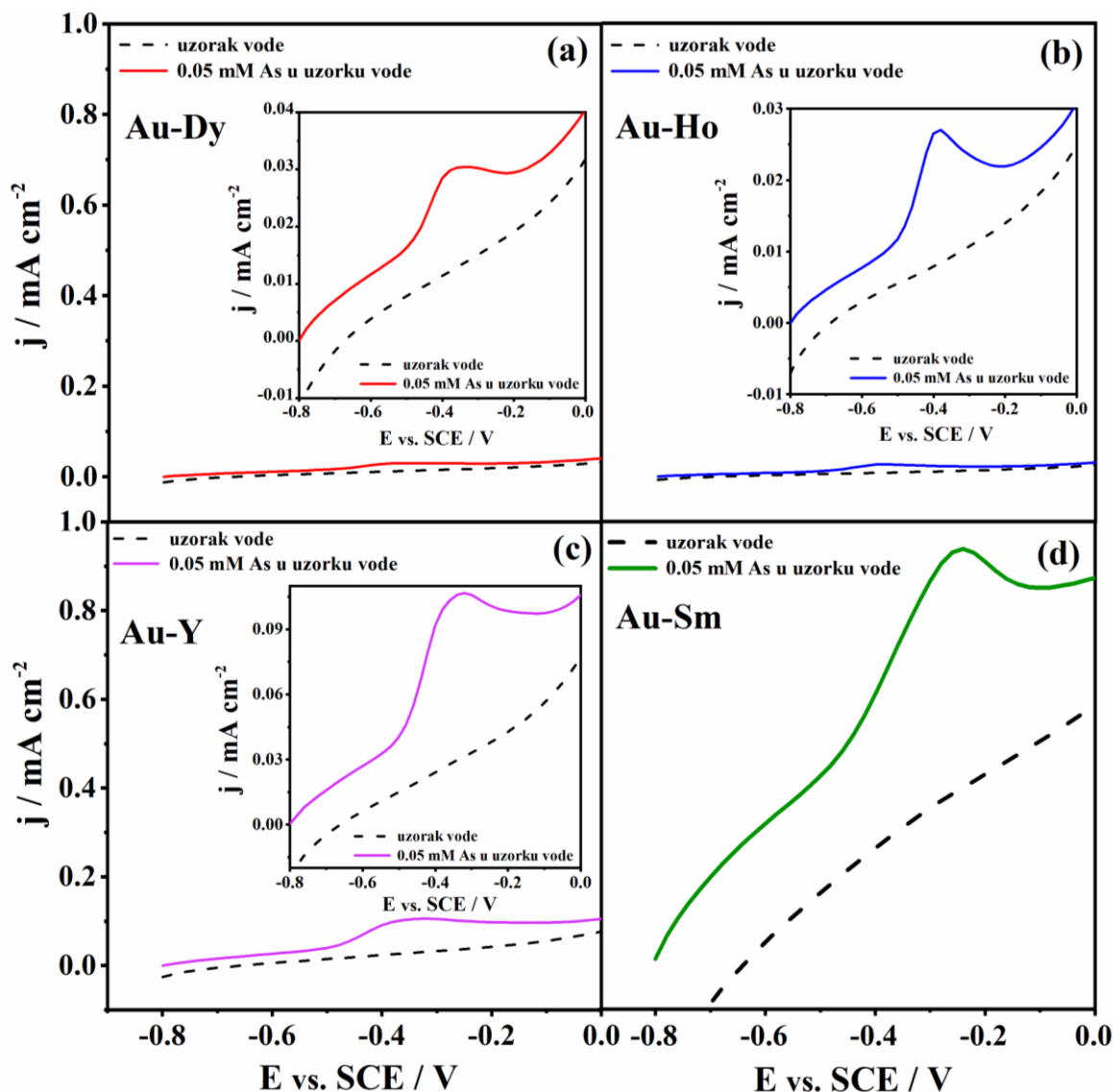
Slika 26. Anodni deo ciklovoltamograma Au-Y elektrode u uzorku vode iz (a) beogradskog vodovoda, (b) reke Drine, (c) zrenjaninskog vodovoda, i (d) reke Begej u odsustvu (---) i u prisustvu (—) jona As^{3+} (0,05 mM) snimljenih brzinom polarizacije od 50 mV s^{-1} nakon držanja elektrode na potencijalu od -0,9 V tokom 180 s.

Međutim, aktivnost Au-RE elektroda je bila znatno bolja u uzorcima razblaženim u zapreminskom odnosu uzorak:puffer = 75%:25% (bez ikakve prethodne obrade), sa jasno definisanim pikom oksidacije As^0 u opsegu od -0,4 do -0,2 V, **slika 27**.

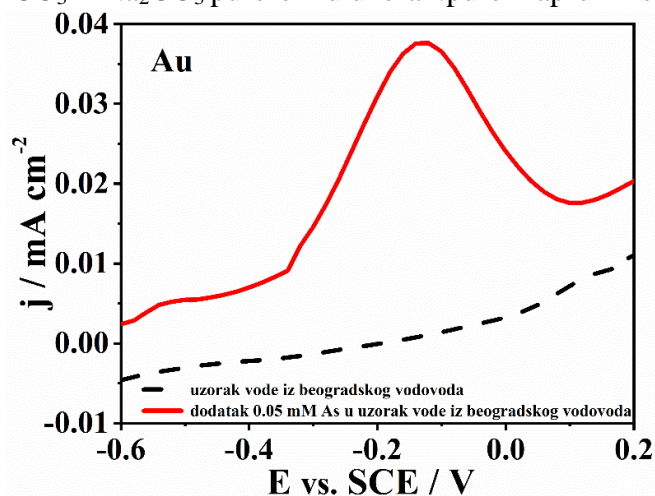


Slika 27. Anodni deo ciklovoltamograma Au-Y elektrode u uzorku vode iz (a) beogradskog vodovoda, (b) reke Drine, (c) zrenjaninskog vodovoda, i (d) reke Begej u odsustvu (---) i u prisustvu (—) As^{3+} jona (0,05 mM). Svi uzorci su razblaženi $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferom u zapreminskom odnosu uzorak:puffer = 75%:25%. Ciklovoltamogrami su snimljeni brzinom polarizacije od 50 mV s^{-1} nakon držanja elektrode na potencijalu od -0,9 V tokom 180 s.

Slika 28. prikazuje slučaj testiranja sve četiri Au-RE elektrode u razblaženom uzorku vode iz beogradskog vodovoda (zapreminski odnos uzorak:puffer = 75%:25%), pri čemu se može videti da su sve elektrode pokazale dobru aktivnost ka detekciji As^{3+} jona. Odgovor komercijalne Au elektrode u prisustvu As^{3+} u uzorku iz beogradskog vodovoda se ogleda u pojavi anodnog pika na potencijalu od -0,12 V (**slika 29**), pri čemu je gustina struje bila znatno niža nego u slučaju elektroda Au-Y i Au-Sm pri istim uslovima. Treba napomenuti da se na osnovu dobijenih rezultata može videti da u ispitivanim uzorcima voda nije bilo As^{3+} (odustvo pika na prikazanim baznim linijama), zbog čega je navedeni analit dodavan u ispitivane uzorke. No, cilj je bio pokazati da li bi se elektrode mogle koristiti u realnim uzorcima, kao i da li bi bio potreban i kakav predtretman prilikom njihovih korišćenja.



Slika 28. Anodni deo ciklovoltamograma Au-RE (RE = Sm, Dy, Ho, Y) elektroda u realnom uzorku (uzorak iz beogradskog vodovoda) u odsustvu i u prisustvu As^{3+} jona (0,05 mM) snimljenih brzinom polarizacije od 50 mV s^{-1} nakon držanja elektrode na potencijalu od -0,9 V tokom 180 s. Uzorak je razblažen $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferom u uzorak:pufer zapreminskom odnosu 75%:25%.



Slika 29. Anodni deo ciklovoltamograma komercijalne Au elektrode u uzorku vode iz beogradskog vodovoda u odsustvu i u prisustvu jona As^{3+} (0,05 mM) snimljeni brzinom polarizacije od 50 mV s^{-1} nakon držanja elektrode na potencijalu od -0,9 V tokom 180 s. Uzorak je razblažen $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferom u uzorak:pufer zapreminskom odnosu 75%:25%.

Legiranje zlata, Au, sa RE (RE = Sm, Dy, Ho, Y) dovodi do sinergetskog efekta i boljih elektroanalitičkih performansi legura Au-RE za ispitivanje As^{3+} u poređenju sa komercijalnim Au, posebno u slučaju Au-Y legure. Naime, testirana Au-Y legura pokazala je nižu granicu detekcije i veću osetljivost za ispitivanje As^{3+} u alkalnim uzorcima vode nego komercijalna Au elektroda. Poboľšanje elektroanalitičkih performansi i sinerģijski efekat mogu da potiču od promene elektronskih i/ili površinskih osobina. Elektronske osobine datih legura čine ih materijalima od interesa za primenu u elektrokatalizi/elektroanalizi zasnovanoj na Brewer-Engel-ovoj valentnoj vezujućoj teoriji [135], koja povezuje broj valentnih elektrona metala i legura sa njihovim kristalnim strukturama. Naime, legiranje Au kao hiper-d-elektronskog elementa sa RE kao hipo-d-elektronskim elementima koji formiraju hidride može dovesti do stvaranja legura sa poboľšanim elektrokatalitičkim/elektroanalitičkim performansama u odnosu na individualne metale što se i pokazalo u ovom radu gde su dobijene bolje performanse legura Au-RE za detekciju As^{3+} u odnosu na Au. U okviru ove doktorske disertacije nisu vršena detaljnija ispitivanja elektronskih osobina legura, ali Brewer-Engel-ova teorija svakako može dati smernice prilikom „dizajniranja“ novih elektrodnih materijala za detekciju jona arsena.

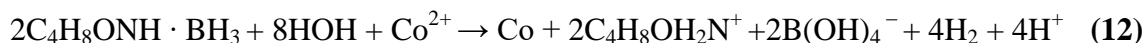
4.2 Rezultati i diskusija određivanja As^{3+} jona pomoću CoAu elektrode

4.2.1 Karakterizacija CoAu elektrode

Početna faza taloženja Co na bakarnu podlogu, anodna oksidacija morfolin-borana ($C_4H_8ONH \cdot BH_3$, MB), može biti predstavljena na sledeći način (**jednačina (11)**) (**Shema 2**):



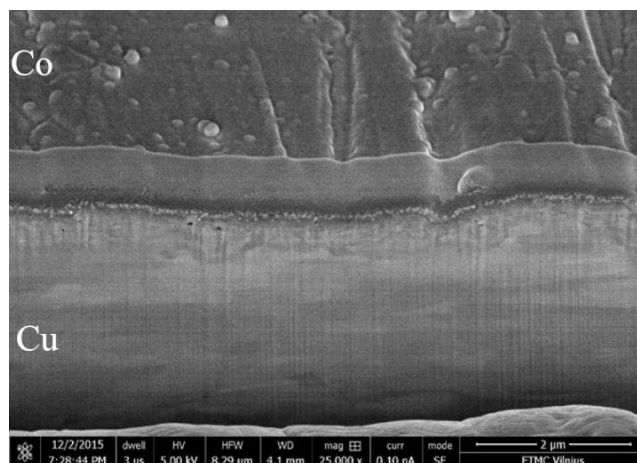
Elektroni oslobođeni u ovoj reakciji se troše za redukciju Co^{2+} jona (**jednačina (12)**) i bora (**jednačina (13)**):



Istovremeno, određena količina morfolin-borana se može dodatno potrošiti u sledećoj reakciji (**jednačina (14)**):



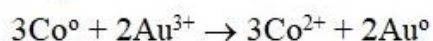
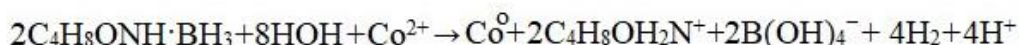
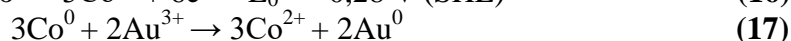
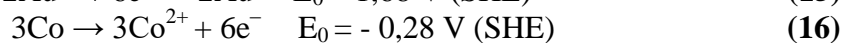
Slika 30 prikazuje TEM sliku poprečnog preseka Co deponovanog na Cu pločicu pod uslovima koji su opisani u eksperimentalnom delu. Zapaženo je da brzina deponovanja Co, kao i sastav deponovanog sloja zavise od pH rastvora i koncentracije MB [136]. Povećanje pH (sa 6 na 8) ubrzava brzinu redukcije Co^{2+} jona najverovatnije usled dejstva OH^- jona na ubrzanje prvog koraka procesa – anodne oksidacije morfolin-borana (**jednačina (11)**). Osim toga, povećanje pH je dovelo do „ugrađivanja“ manje količine bora u Co sloj.



Slika 30. TEM slika poprečnog preseka deponovanog Co na Cu.

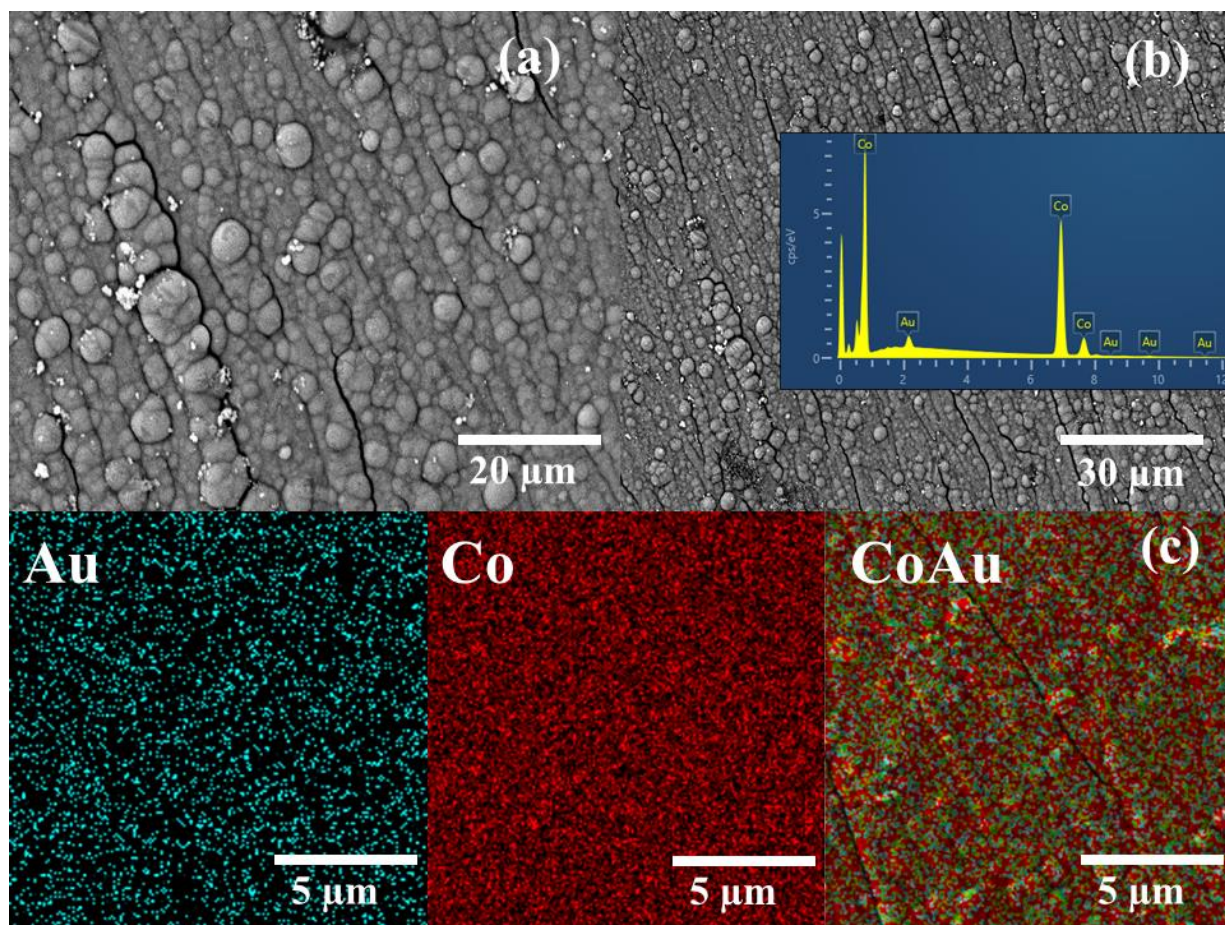
Sa povećanjem koncentracije morfolin-borana u rastvoru ubrzala se i njegova oksidacija, a samim tim je i brzina deponovanja Co značajno porasla. Ovo povećanje brzine taloženja Co sa povećanjem koncentracije MB u rastvoru odrazilo se i na promene u sastavu površinskog sloja, odnosno na smanjenje količine Co u sloju.

Reakcija galvanske izmene predstavlja deponovanje Au čestica uranjanjem u odgovarajući rastvor. Naime, zbog razlike između standardnih potencijala parova Co^{2+}/Co i Au^{3+}/Au (**jednačina (15)**) i **jednačina (16)**, redom, odvija se reakcija (**jednačina (17)**):



Shema 2. Shematski prikaz pripreme CoAu elektroda.

Na **slici 31a** i **31b** su prikazane SEM slike CoAu (30 s, pH 1,8) elektrode pri različitim uvećanjima gde su Au nanočestice vidljive kao svetli kristaliti uglavnom okruglog oblika, ravnomerno raspoređeni po celoj površini elektrode sa deponovanim kobaltom. SEM-EDS mapiranje površine CoAu (30 s, pH 1,8) elektrode, **slika 31c**, pokazuje raspodelu elemenata gde se jasno može videti da su nanočestice Co i Au homogeno dispergovane na površini bakarne pločice.



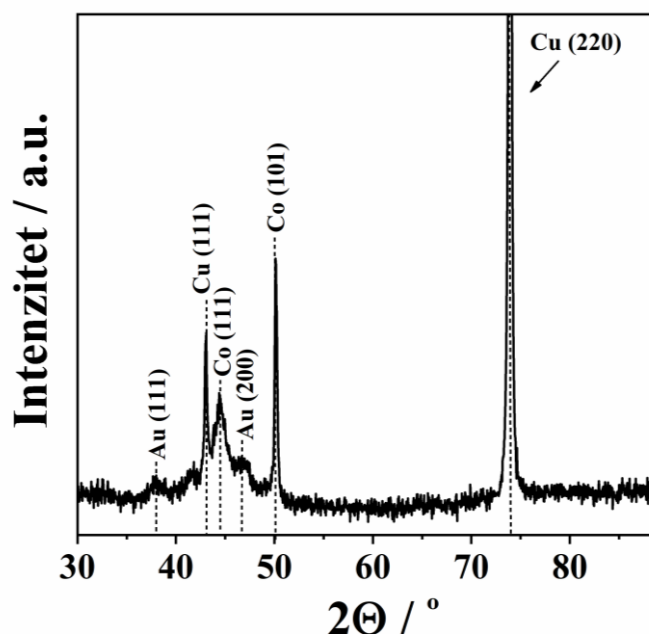
Slika 31. (a i b) SEM slike CoAu (30 s, pH 1,8) elektrode pri različitim uvećanjima sa umetnutim EDS spektrom i (c) SEM-EDS mapiranjem CoAu (30 s, pH 1,8) elektrode.

Količine metala deponovane na površini CoAu (30 s, pH 1,8) elektrode određene su EDX analizom i utvrđeno je da iznose 96,41 i 3,59 masenih procenata (wt%) za Co i Au, redom (**tabela 3**).

Tabela 3. Površinski maseni (%) i atomski (%) sastav CoAu (30 s, pH 1,8) elektrode određen EDX analizom.

	Maseni (%)	Atomski (%)
Co	96,41	98,90
Au	3,59	1,10

Dodatna strukturna karakterizacija CoAu elektrode je urađena XRD analizom (**slika 32**). Refleksije sa (111) i (101) ravni Co uočene su na 2Θ od $44,4^\circ$ i $50,1^\circ$, redom [137]. Refleksije niskog intenziteta na 2Θ od $37,9^\circ$ i $46,5^\circ$ potiču od Au (111) i Au (200) kristalnih ravni, redom [138]. Refleksija najvećeg intenziteta na 2Θ od $73,9^\circ$ i refleksija nižeg intenziteta na 2Θ od $43,1^\circ$ odgovaraju ravni Cu sa indeksima (220) i (111), redom [139,140].

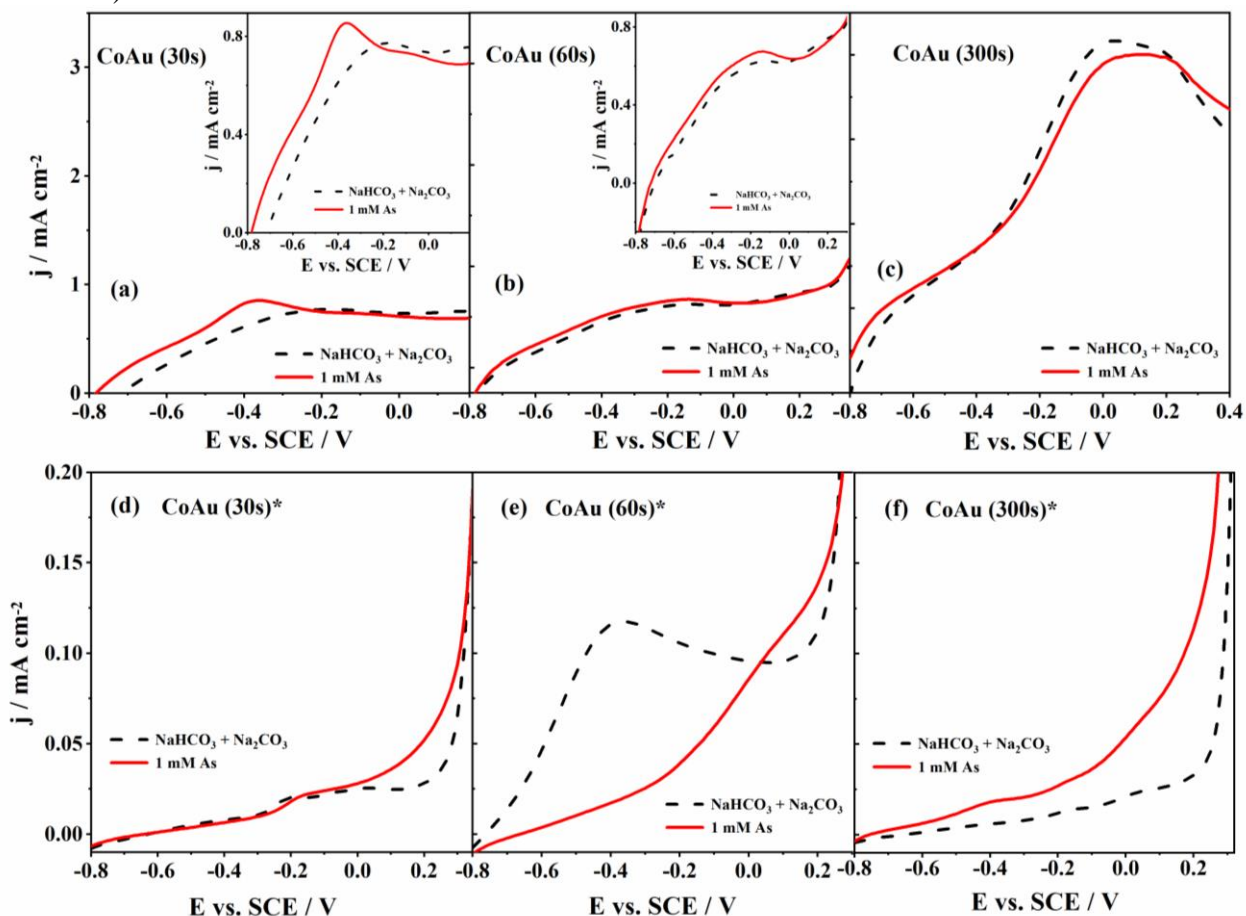


Slika 32. Difraktogram CoAu (30 s, pH 1,8) elektrode.

4.2.2 CoAu elektroda za senzor As^{3+}

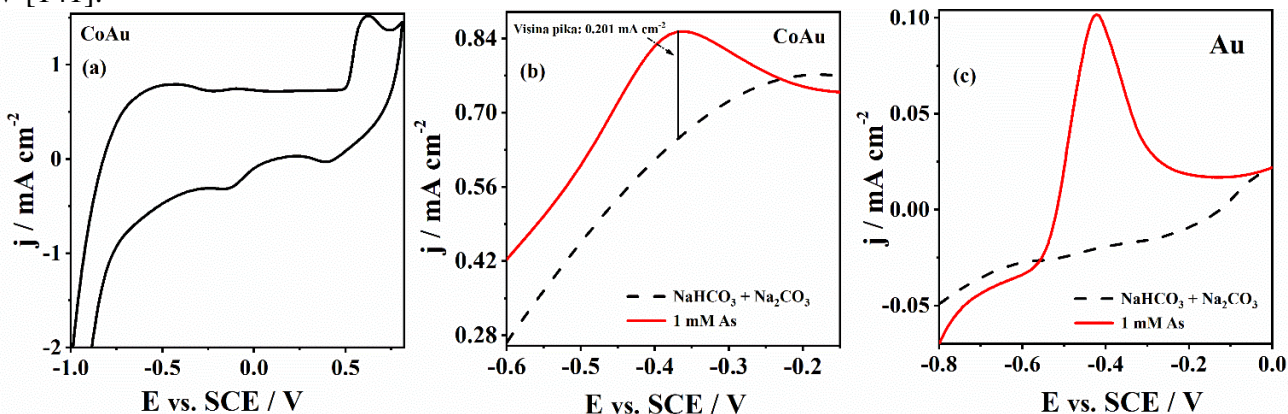
Dva seta CoAu elektroda je testirano za elektroanalitičku detekciju As^{3+} jona u slabo alkalnoj sredini ($NaHCO_3 + Na_2CO_3$ pufer). Prvi set elektroda je pripremljen potapanjem Co/Cu pločica u 1 mM $HAuCl_4$ kiselinu (pH = 1,8) na $30^\circ C$ sa različitim periodima zadržavanja u istoj (30 s, 60 s, i 300 s) i sve tri vrste elektroda bile su aktivne za detekciju As^{3+} jona. Aktivnost za detekciju As^{3+} jona dokazana je pojavom oksidacionog pika pomenutog metala snimanjem cikličnog voltamograma; **Slika 33a** ilustruje slučaj elektrode pripremljene uranjanjem u $HAuCl_4$ kiselinu tokom 30 s. Međutim, elektrode koje su držane 60 s i 300 s u kiselini postale su pasivne nakon izvesnog vremena, o čemu svedoči nestanak prethodno uočenog oksidacionog pika, **slika 33b i 33c**. Drugi set elektroda je pripremljen uranjanjem Co/Cu pločica u 1 g l^{-1} $KAu(CN)_2 + 0,4\text{ M}$ $(NH_4)_2C_6H_6O_7$ kompleksa (pH = 5) na $30^\circ C$ sa različitim periodima zadržavanja (30 s, 60 s, i 300 s) i sve tri vrste elektroda bile su neaktivne za detekciju As^{3+} jona. Naime, pik koji odgovara oksidaciji As nije primećen kada se koriste CoAu elektrode pripremljene na pomenut način, **slika 33d, 33e i 33f**. Stoga je CoAu (30 s, pH = 1,8) elektroda, pripremljena uranjanjem Co/Cu u 1 mM

HAuCl₄ (pH = 1,8) tokom 30 s, detaljno ispitana (u tekstu se dalje navodi samo kao CoAu elektroda).



Slika 33. Anodni “stripping” voltamogrami CoAu elektrode pripremljenih uranjanjem u 1 mM HAuCl₄ kiselinu (pH 1,8) na 30° C tokom (a) 30 s, (b) 60 s, i (c) 300 s, i CoAu elektrode pripremljenih uranjanjem u 1 g l⁻¹ KAu(CN)₂ + 0,4 M (NH₄)₂C₆H₆O₇ kompleks (pH = 5) tokom (d) 30 s, (e) 60 s, i (f) 300 s.

Elektrohemijska karakterizacija CoAu (30 s, pH 1,8) elektrode u puferu NaHCO₃ + Na₂CO₃ (slika 34a) ilustruje oksidaciju zlata na oko 0,6 V sa odgovarajućim redukcionim pikom na oko 0,4 V [141].

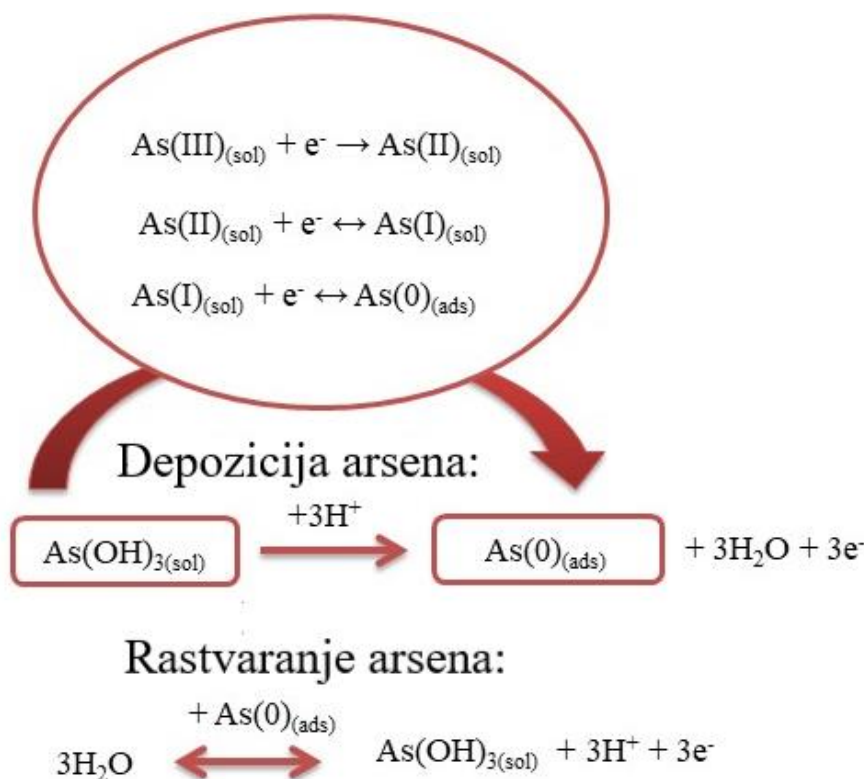


Slika 34. (a) Ciklovoltamogram CoAu elektrode u NaHCO₃ + Na₂CO₃ puferu; i anodni “stripping” voltamogrami (b) CoAu elektrode i (c) komercijalne Au elektrode u NaHCO₃ + Na₂CO₃ puferu u odsustvu i u prisustvu As³⁺ jona (1 mM) snimljeni pri brzini polarizacije od 50 mV s⁻¹ nakon držanja elektrode na potencijalu od -0,7 V tokom 60 s.

Voltamogram CoAu elektrode u prisustvu As³⁺ jona pokazao je jasan pik oksidacije As⁰ u As³⁺, slika 34b. Oksidacija As⁰ pri potencijalu oko 0,36 V uočena je takođe u slučaju Au-RE (RE =

Sm, Ho, Dy, Y) elektroda u istom puferu [39]. Oksidacioni pik je dostigao gustinu struje od $0,20 \text{ mA cm}^{-2}$ (dobijena gustina struje izračunata je kao razlika gustine struje u prisustvu i odsustvu As^{3+} na potencijalu od $0,36 \text{ V}$). **Slika 34c** ilustruje ponašanje komercijalne Au elektrode koja je pokazala oko 8,5 puta manju gustinu struje u prisustvu As^{3+} jona u odnosu na CoAu elektrodu [142].

Na **šemi 3** su predstavljeni koraci i reakcije koje se odvijaju tokom detekcije jona As^{3+} u kiseljoj sredini.



Shema 3. Shematski prikaz elektroanalitičkog određivanja As^{3+} .

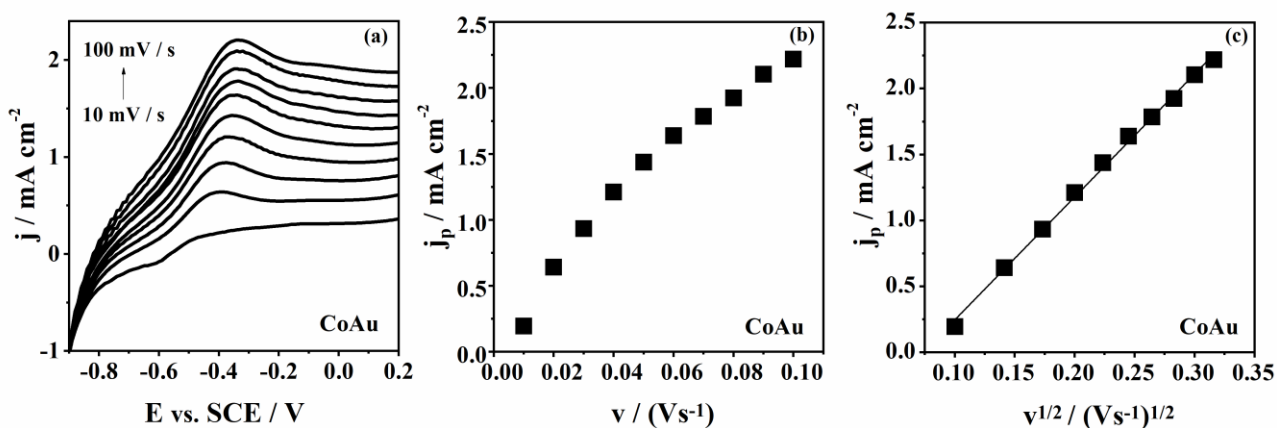
Da bi se stekao uvid u proces adsorpcije, izračunate su energije adsorpcije arsenatne kiseline (H_3AsO_4) i atomskog arsena na (111) i (200) ravnima zlata i (111) i (101) ravnima kobalta, **tabela 4**. Energija adsorpcije arsenatne kiseline odgovara hemisorpciji, dok energija u slučaju atoma arsena odgovara formiranju metalnog sloja na površini.

Tabela 4. Rezultati energije adsorpcije H_3AsO_3 kiseline i atomskog As izračunate DFT metodom.

	$E_{\text{ads}}(\text{H}_3\text{AsO}_3) [\text{kJ mol}^{-1}]$	$E_{\text{ads}}(\text{As})[\text{kJ mol}^{-1}]$
Au (111)	-190	-1259
Au (200)	-147	-1703
Co (111)	-122	-760
Co(101)	-234	-988

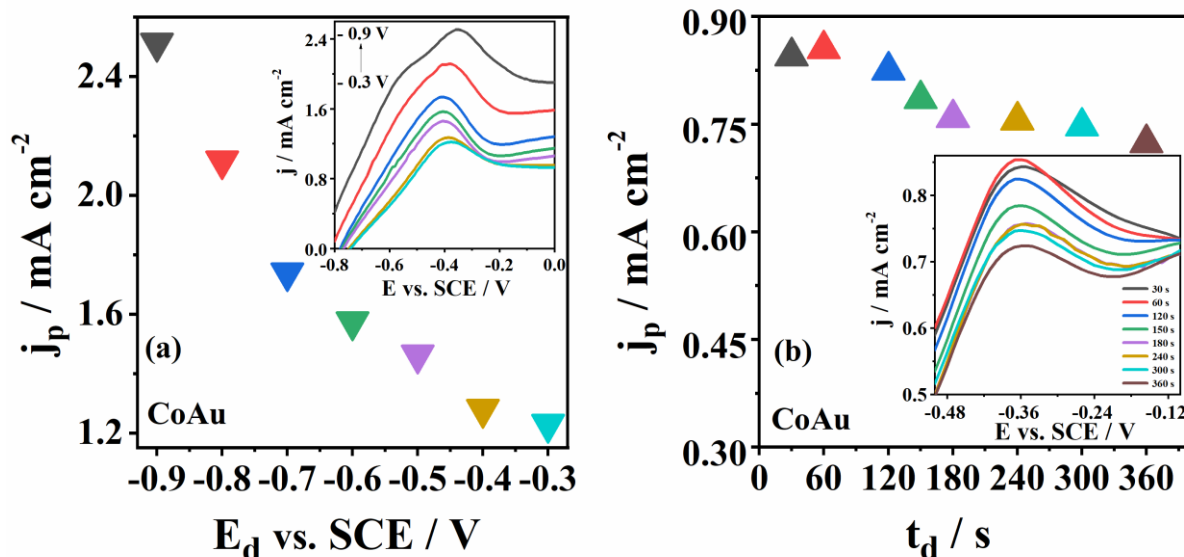
4.2.2.1 Optimizacija uslova merenja – brzine polarizacije i parametara deponovanja

Uticaj brzine polarizacije na oksidaciju arsena primenom CoAu elektrode u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferu (**slika 35**) se ogleda u pomeranju oksidacionog pika ka pozitivnijim vrednostima potencijala sa povećanjem brzine polarizacije. Ovakvo ponašanje CoAu elektrode tokom oksidacije As^0 do As^{3+} jona je tipično za ireverzibilan proces [143]. **Slika 35b** i **35c** pokazuje gustinu strujnog pika (j_p) koja odgovara oksidaciji As^0 u As^{3+} kao funkciju brzine polarizacije i kvadratnog korena brzine polarizacije, redom. Utvrđeno je da koeficijent korelacije (R^2) j_p u odnosu na $v^{1/2}$ iznosi 0,99975 što ukazuje da difuzija aktivnih vrsta (**shema 2**) određuje ukupnu brzinu procesa detekcije jona arsena [144].



Slika 35. (a) Anodni deo ciklovoltamograma CoAu elektrode u 1 mM As^{3+} u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferu pri različitim brzinama polarizacije (10 - 100 mV s^{-1}) nakon držanja elektrode na potencijalu od -0,9 V tokom 180 s; (b) zavisnost gustine struje pika od brzine polarizacije; i (c) zavisnot gustine struje pika od kvadratnog korena brzine polarizacije CoAu elektrode.

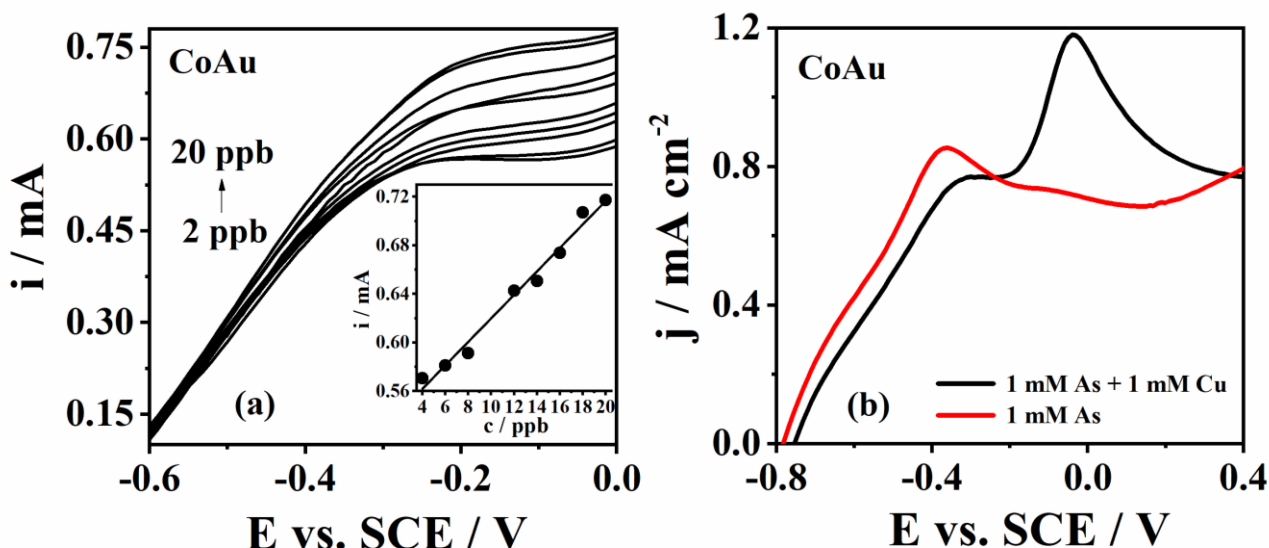
U nastavku su optimizovani parametri taloženja, tj. potencijal i vreme depozicije (E_d i t_d). Najviša gustina struje pika koji odgovara oksidaciji As^0 na CoAu elektrodi dobijena je pri potencijalu depozicije od -0,9 V (slika 36a). Struja je opadala pri manje negativnim vrednostima potencijala. Ipak, potencijal depozicije od -0,7 V je odabran za dalja merenja kako bi se izbeglo izlaganje elektrode visoko negativnim potencijalima. Najveća gustina struje CoAu elektrode od 0,85 mA cm^{-2} dobijena je pri vremenu depozicije od 60 s (slika 36b). Naime, gustine struje za vremena depozicije od 30 s (0,84 mA cm^{-2}) i 60 s (0,85 mA cm^{-2}) su bile slične da bi sa produženjem vremena deponovanja arsena gustina struje počela da opada. Tako je najniža gustina struje od 0,72 mA cm^{-2} dobijena za vreme depozicije od 360 s (slika 36b umetnuto). U cilju provere rezultata, merenja su urađena i sa novom elektrodom za svako vreme depozicije, ali je trend opadanja strujnog pika ostao isti.



Slika 36. (a) Zavisnost gustine struje pika j_p od potencijala depozicije E_d sa anodnim delom ciklovoltamograma CoAu elektrode (snimljenih pri različitim potencijalima depozicije tokom 180 s). (b) Zavisnost gustine struje pika j_p od vremena depozicije t_d sa anodnim delom ciklovoltamograma CoAu elektrode (snimljenih pri različitim vremenima depozicije na potencijalu -0,7 V). Sva merenja su urađena u 1 mM As^{3+} u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferu pri brzini polarizacije od 50 mV s^{-1} .

4.2.3 Određivanje granice detekcije As^{3+} jona pomoću CoAu elektrode

Kriva standardnog dodatka As^{3+} jona dobijena je pod optimizovanim uslovima taloženja analita koristeći CoAu elektrodu. Sa **slike 37a** može se videti povećanje strujnog odziva sa povećanjem koncentracije As^{3+} jona u opsegu od 2 do 20 ppb.



Slika 37. (a) Anodni deo ciklovoltamograma CoAu elektrode u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferu sa povećanjem koncentracije As^{3+} jona od 2 ppb do 20 ppb sa pravom standardnog dodatka (umetnuto). (b) Anodni deo ciklovoltamograma CoAu elektrode u As (1 mM) + Cu (1 mM) u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferu i u As (1 mM) u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferu. Voltamogrami su snimljeni pri brzini polarizacije od 50 mV s^{-1} nakon držanja elektrode na potencijalu od $-0,7 \text{ V}$ tokom 60 s.

Takođe, iz slike umetnute u **slici 37a**, koja predstavlja zavisnost gustine struje pika, j_p , od koncentracije, c , korišćeni su podaci za određivanje granice detekcije statističkom 3 sigma metodom [115]. Tako je utvrđeno da granica detekcije As^{3+} jona pomoću CoAu elektrode iznosi samo $2,2 \pm 0,5$ ppb. Dobijena vrednost je znatno ispod maksimalno dozvoljene koncentracije arsena (10 ppb) u vodi za piće koju je odredila WHO [145], što sugeriše da bi testirana CoAu elektroda mogla biti dobar elektrodni materijal za detekciju As^{3+} jona. Štaviše, dobijena vrednost je daleko niža od granice detekcije, od 25 ± 98 ppb, dobijene pomoću elektrode od staklastog ugljenika koja je modifikovana ljubičastim filmom nano Au-kristala u pH 7 PBS (linearni opseg 259,82 – 2598,2 ppb) metodom diferencijalne pulsne voltametrije pod optimizovanim uslovima [146]. Takođe, dobijena vrednost LOD za CoAu elektrodu je niža nego vrednost LOD za Au-Sm leguru (2,3 ppb) ispitani u istom puferu na pH 9,2 primenom ASV [39]. Sa druge strane, niža LOD od 0,13 ppb je postignuta korišćenjem elektrode od ugljenične paste modifikovane AuNPs i redukovanim grafen oksidom u 0,1 M fosfatnom puferu (pH 7,2) [147]. Upotreba nanokompozita $\alpha\text{-MnO}_2$ sa nanočesticama zlata (AuNPs) uz primenu voltametrije sa pravougaonom promenom potencijala je rezultovala u niskoj vrednosti LOD od 0,019 ppb u pH 9,0 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ puferskog rastvora (0,1 M), dok je pri pH 5 dobijena veća vrednost LOD za istu elektrodu [134]. MnO_x sa AuNPs sintetisan za detekciju As^{3+} u alkalnoj sredini (0,1 M $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ pH 10,0) pokazao je nisku vrednost LOD od 0,057 ppb za određivanje As^{3+} jona [148].

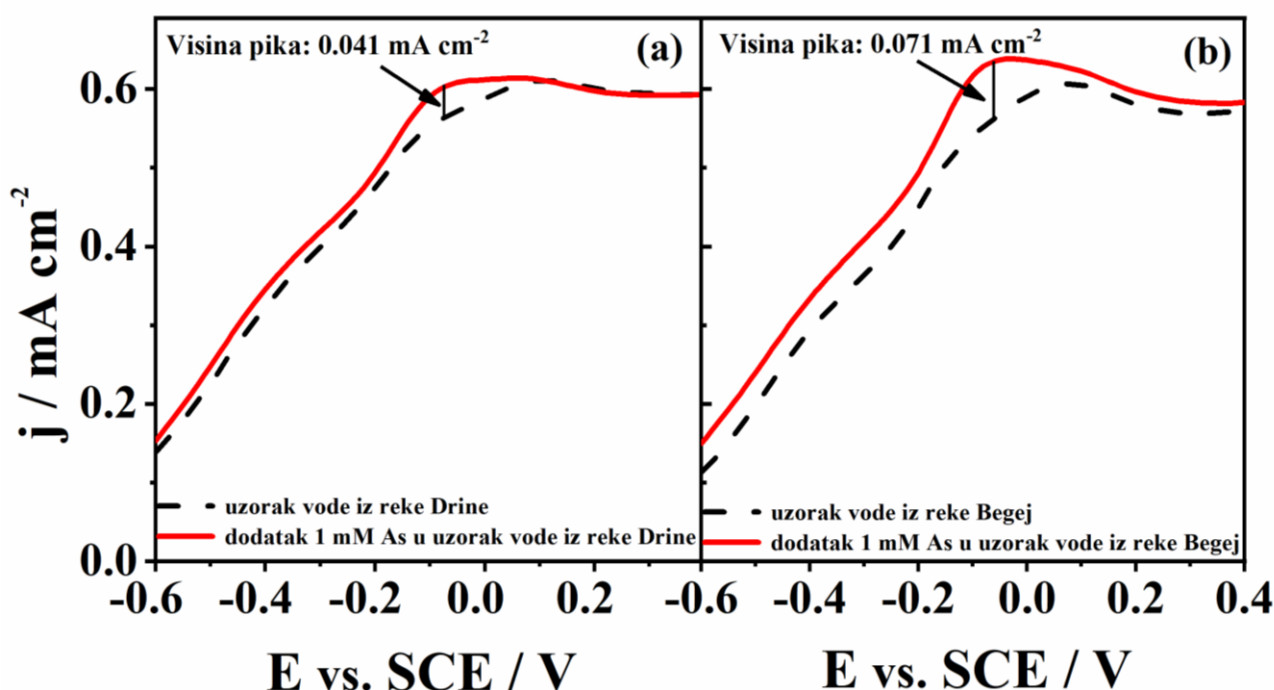
4.2.4 Uticaj interferenata na određivanje jona As^{3+} pomoću CoAu elektrode

Realni uzorci, kao što su voda iz vodovoda i voda iz reka, mogu da sadrže različite jone uključujući Na(I) , K(I) , Mg(II) , Cu(II) , Sb(III) , NO_3^- , F^- , Cl^- , pri čemu je Cu(II) glavni jon koji stvara smetnje, u pogledu interferencije, tokom detekcije jona arsena [92]. Oksidacioni pik Cu^{2+}

jona pojavljuje se na nešto pozitivnijem potencijalu u poređenju sa oksidacionim pikom As^{3+} [92]. Stoga je odgovor CoAu elektrode ispitan u prisustvu As^{3+} i Cu^{2+} jona kao modela interferenta. Sa **slike 37b** se može videti da je voltamogram ispitane elektrode u prisustvu oba katjona pokazao dva oksidaciona pika. Na ovaj način je pokazano da prisustvo Cu^{2+} katjona u $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ puferu ne utiče na odgovor elektrode u pogledu prisustva As^{3+} . Naime, prvi oksidacioni pik na oko $-0,3$ V odgovara oksidaciji As, dok je drugi oksidacioni pik na oko $-0,04$ V vezan za oksidaciju Cu [108].

4.2.5 Elektrohemijaska detekcija jona As^{3+} u realnom uzorku pomoću CoAu elektrode

Ispitana je i potencijalna primena CoAu elektrode za detekciju arsena u realnom uzorku vode. Pomenuta elektroda je pokazala aktivnost za detekciju As^{3+} u dva uzorka vode iz reka (uzorak vode iz reke Drine i reke Begej), **slika 38**. Pik koji odgovara oksidaciji As^0 primećen je u razblaženim uzorcima (bez bilo kakvog prethodnog tretmana) na oko $-0,1$ V. Gustina struje uzorka iz reke Drine dostigla je vrednost od $0,041$ mA cm^{-2} , dok je gustina struje uzorka iz reke Begej dostigla $0,071$ mA cm^{-2} .

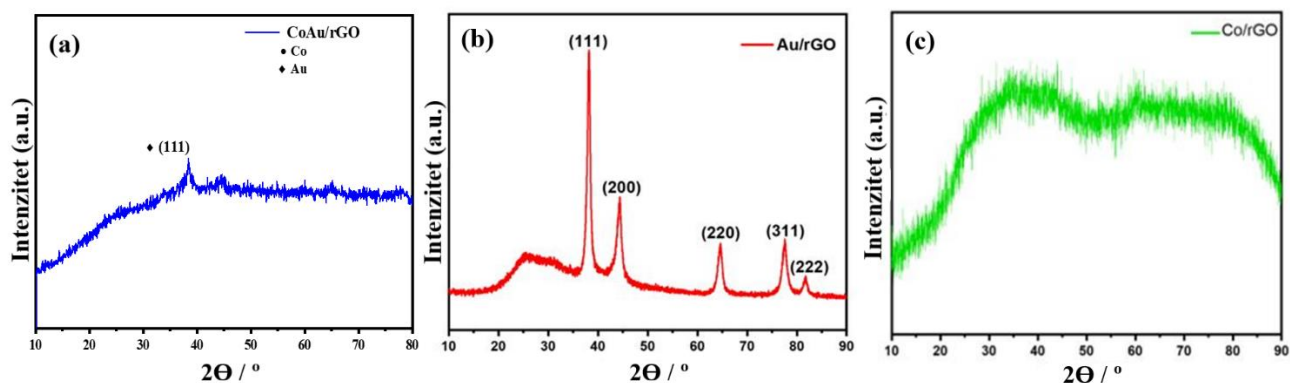


Slika 38. Anodni deo ciklovoltamograma CoAu elektrode u uzorku vode iz (a) reke Drine i (b) reke Begej u odustvu i u prisustvu As^{3+} jona (1 mM) snimljeni brzinom polarizacije od 50 mV s^{-1} nakon držanja elektrode na potencijalu od $-0,7$ V tokom 60 s.

4.3 Rezultati i diskusija detekcije As^{3+} jona pomoću Au/rGO, Co/rGO i CoAu/rGO

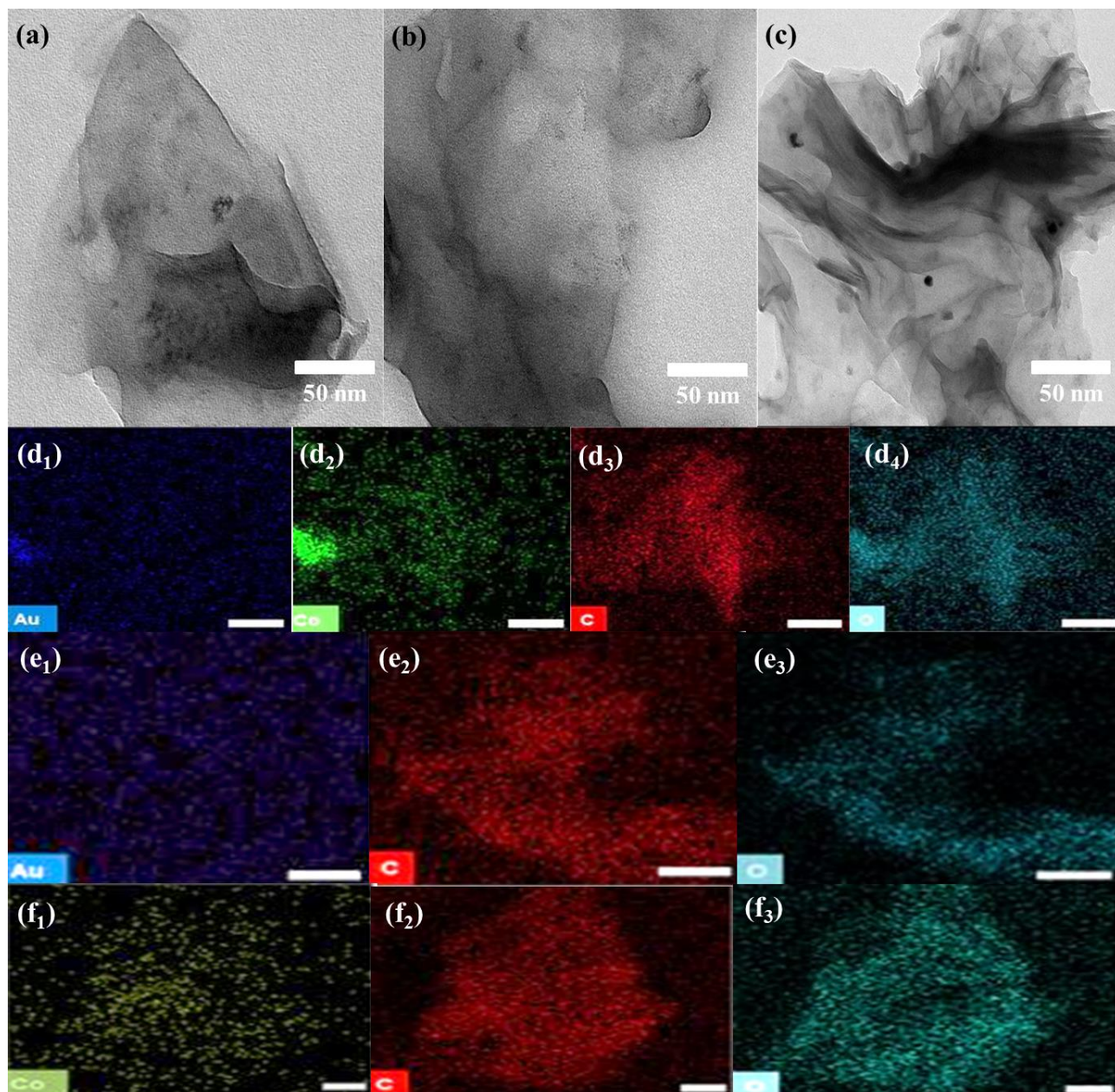
4.3.1 Karakterizacija Au/rGO, Co/rGO i CoAu/rGO elektroda

Na **slici 39a**, **39b** i **39c** prikazani su difraktogrami sintetisanih materijala Au/rGO, Co/rGO i CoAu/rGO. Zajednička karakteristika difraktograma Au/rGO i CoAu/rGO je prisustvo širokog maksimuma vrlo malog intenziteta na oko 25° , što ukazuje na prisustvo neuređene ugljenične faze. Difraktogram CoAu/rGO uzorka (**slika 39a**) pokazuje refleksiju na 38° koja odgovara Au ravni indeksa (111). Za razliku od CoAu/rGO uzorka koji je pokazao jednu refleksiju Au, Au/rGO uzorak pokazao je pet karakterističnih refleksija kubične strukture na 2Θ od 38° , 44° , 64° , 77.5° , i 82° (**slika 39b**), a koji odgovaraju indeksima (111), (200), (220), (311), i (222) ravni rešetke, respektivno. Refleksije Co se ne mogu uočiti (**slika 39c**) zbog bliskih linija sa Cu koji je korišćen za pobuđivanje. 3d elemente bi trebalo snimati korišćenjem drugih cevi kako bi se njihove refleksije videle jer se u suprotnom povećava šum.



Slika 39. Difraktogrami CoAu/rGO (a), Au/rGO (b) i Co/rGO (c) katalizatora.

TEM slike pripremljenih katalizatora Au/rGO, Co/rGO i CoAu/rGO pokazale su sive listove koji odgovaraju redukovanom grafen-oksidu (**slika 40**) [149]. Na svim TEM slikama primećeni su sferični oblici metalnih nanočestica. Slike mapiranja CoAu/rGO katalizatora pokazale su grupisane nanočestice Au i Co, dok su C i O homogeno raspoređeni. Sa druge strane, mapping slike Au/rGO i Co/rGO elektrode, pokazale su homogeno prisustvo metalnih nanočestica.



Slika 40. TEM slike Au/rGO (a), Co/rGO (b) i CoAu/rGO (c) elektrode sa odgovarajućim slikama mapiranja za CoAu/rGO elektrodu (d₁-d₄), Au/rGO (e₁-e₄) i Co/rGO (f₁-f₄).

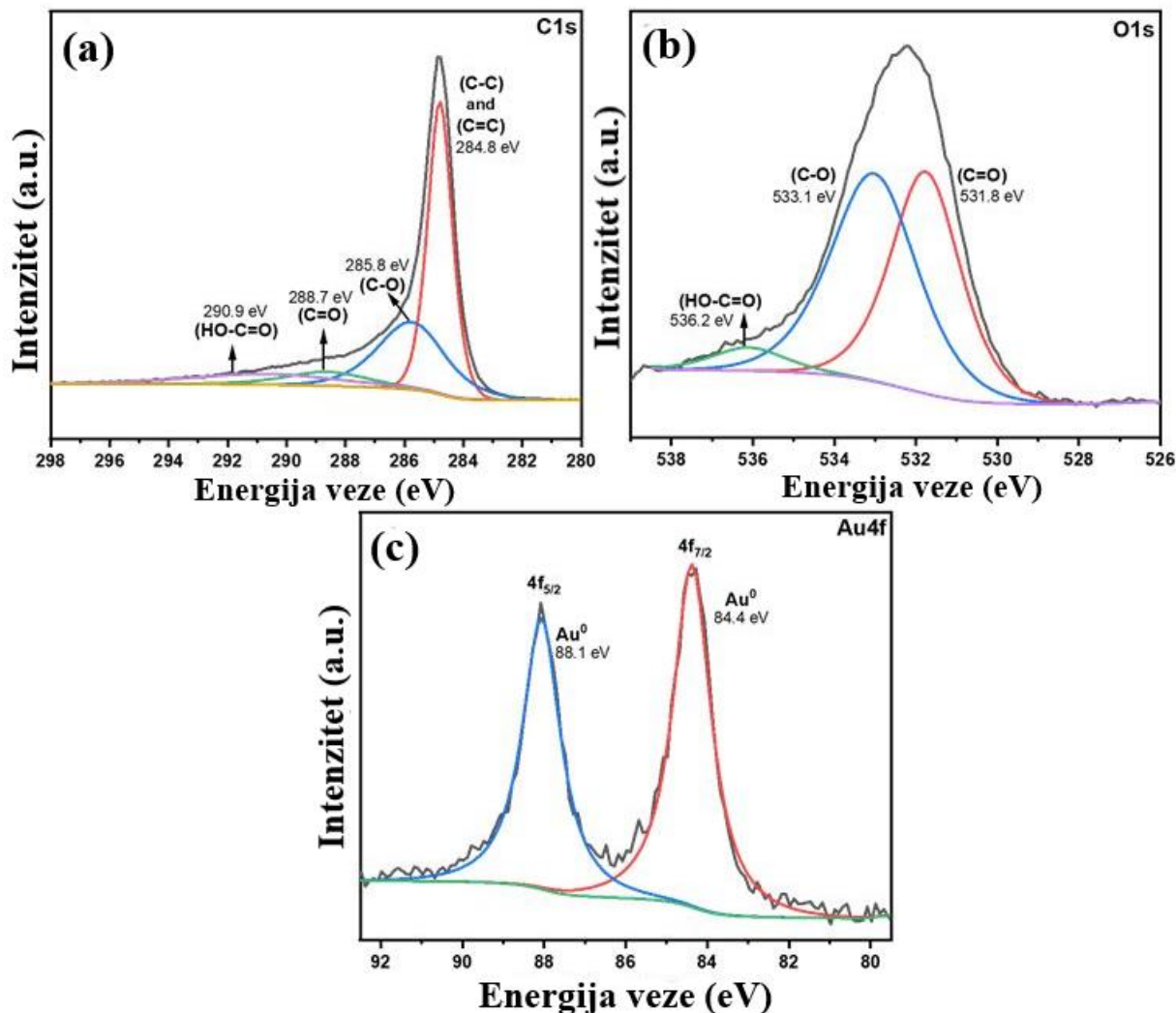
ICP-MS analizom je za uzorke Au/rGO i Co/rGO utvrđeno prisustvo 11,88 i 17,55 masenih % Au i Co, redom, dok je za CoAu/rGO elektrodu dobijeno 6,67 i 33,29 masenih % Au i Co (tabela 5).

Tabela 5. Maseni % Co i Au u sintetisanim uzorcima dobijeni ICP-MS analizom.

	Au/rGO	Co/rGO	CoAu/rGO
% Co	-	17,55	33,289
% Au	11,88	-	6,67

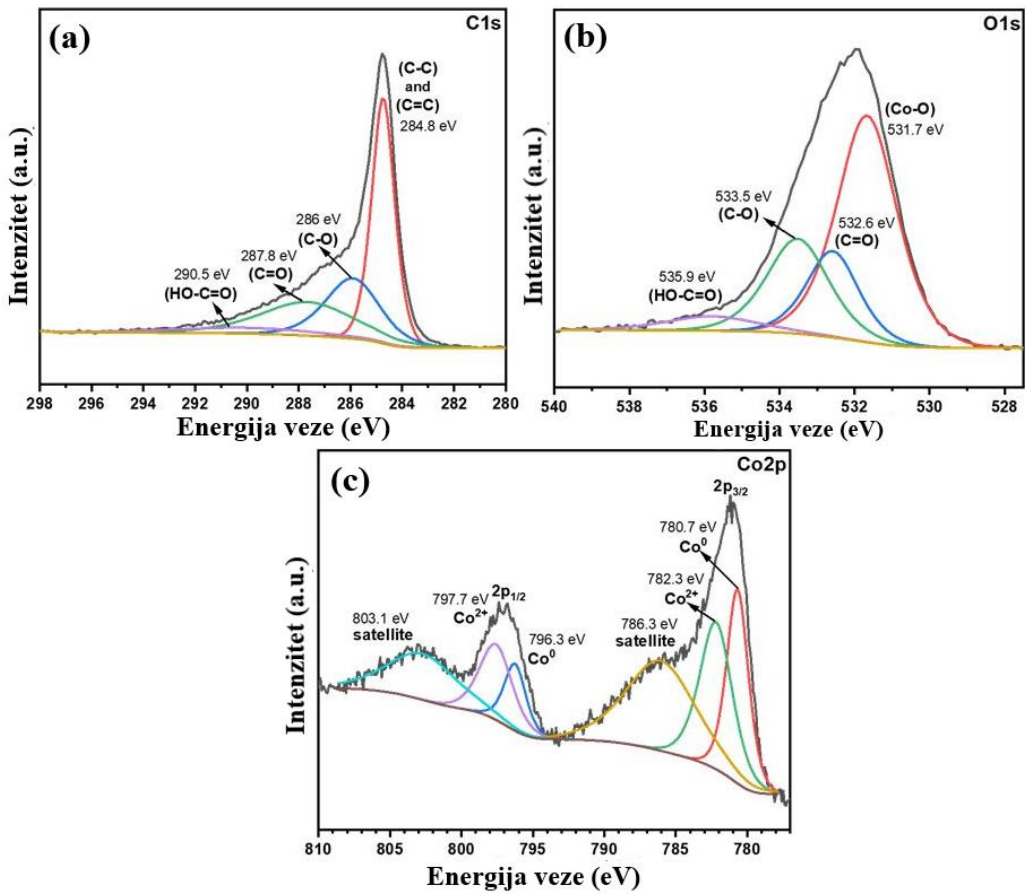
Zajednička komponenta u svim testiranim uzorcima Au/rGO, Co/rGO i CoAu/rGO je rGO čije stanje se može proceniti dekonvolucijom C1s i O1s signala iz njihovih XPS spektara (slike 41, 42 i 43). Glavni doprinos C1s dolazi od C-C i C=C veza, za koje se očekuje da su dominantne u rGO. Pored toga, prisutni su i oksidi na površini, uglavnom kao epoksidne grupe, pri čemu su

prisutne i aldehidne i karboksilne grupe (**slika 41a**). Sadržaj kiseonika se odražava u O1s dekonvoluciji u kojoj dominiraju epoksidna (pik na 533 eV) i aldehidna grupa (pik na 532 eV) (**slika 41b**). Što je još važnije, potvrđeno je prisustvo zlata u njegovom elementarnom stanju sa maksimumima na 84 i 88 eV (**slika 41c**), što ukazuje na potpunu redukciju tretmanom borhidridom.

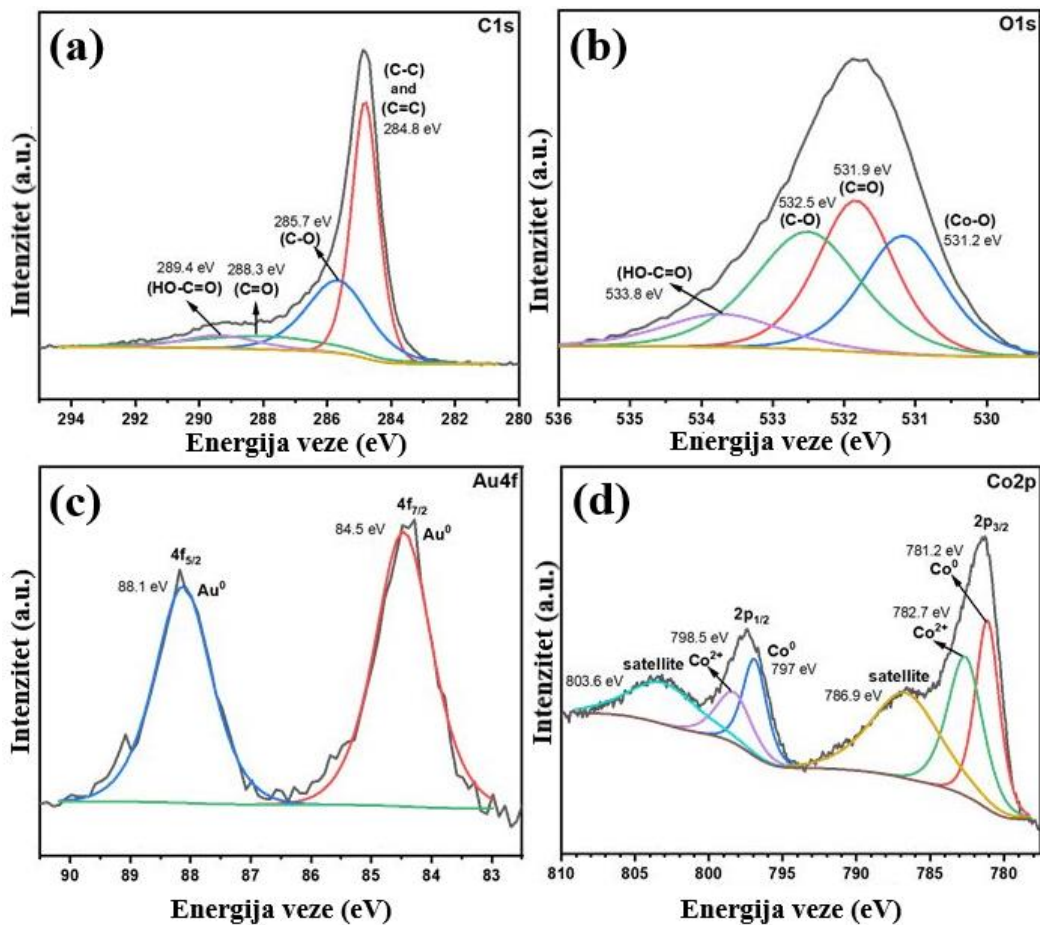


Slika 41. XPS spektar visoke rezolucije pika C1s (a), O1s (b) i Au 4f (c).

Za Co/rGO su detektovani 2p maksimumi na 781 i 796 eV koji se mogu dekonvoluirati u delove koji potiču od elementarnog Co i one od kobalta u +2 oksidacionom stanju, što ukazuje da je približno polovina kobalta potpuno redukovana, dok je ostatak u obliku CoO₂ (**slika 42**). U uzorku CoAu/rGO i dalje dominiraju epoksid i aldehid. U O1s signalu možemo videti neke veze između Co-O što se reflektuje u Co signal koji ima značajan doprinos Co²⁺ (verovatno od CoO₂). XPS je potvrdio prisustvo zlata u njegovom elementarnom obliku kao i prisustvo kobalta u dva stanja (0 i +2) kao i u uzorcima sa samo jednim metalom. Može se zaključiti da redukcija Co i Au ide nezavisno jedna od druge (**slika 43**).



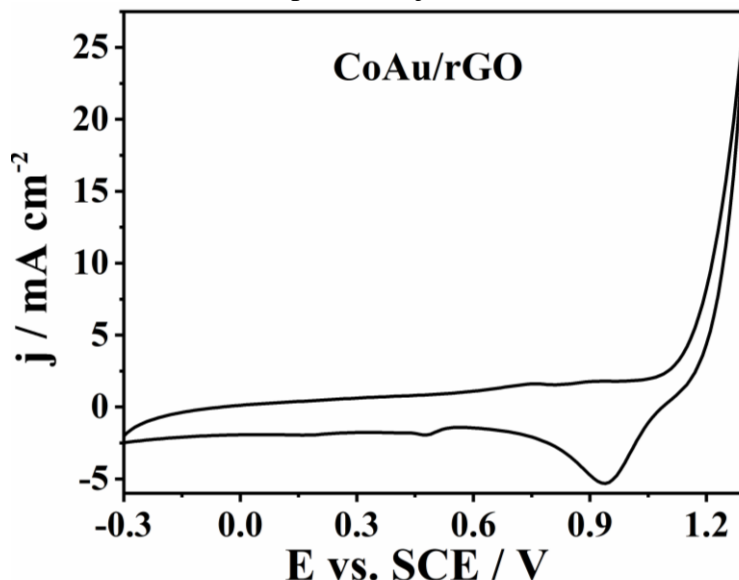
Slika 42. XPS spektar visoke rezolucije pika C1s (a), O1s (b) i Co 2p(c).



Slika 43. XPS spektar visoke rezolucije pika C1s (a), O1s (b), Au 4f (c) i Co2p (d).

4.3.2 Elektrohemijsko ispitivanje sintetisanih materijala Co/rGO, Au/rGO i CoAu/rGO u kiselj sredini

Na slici 44 prikazana je elektrohemijska karakterizacija CoAu/rGO nanokompozita, tj. voltamogram snimljen u opsegu potencijala od -0,3 V do 1,3 V u 1 M HCl. Na slici se zapaža tipičan oblik ciklovoltamograma elektrode na bazi zlata, sa katodnim pikom na 0,9 V koji odgovara redukciji oksida formiranih tokom anodne polarizacije elektrode [150].

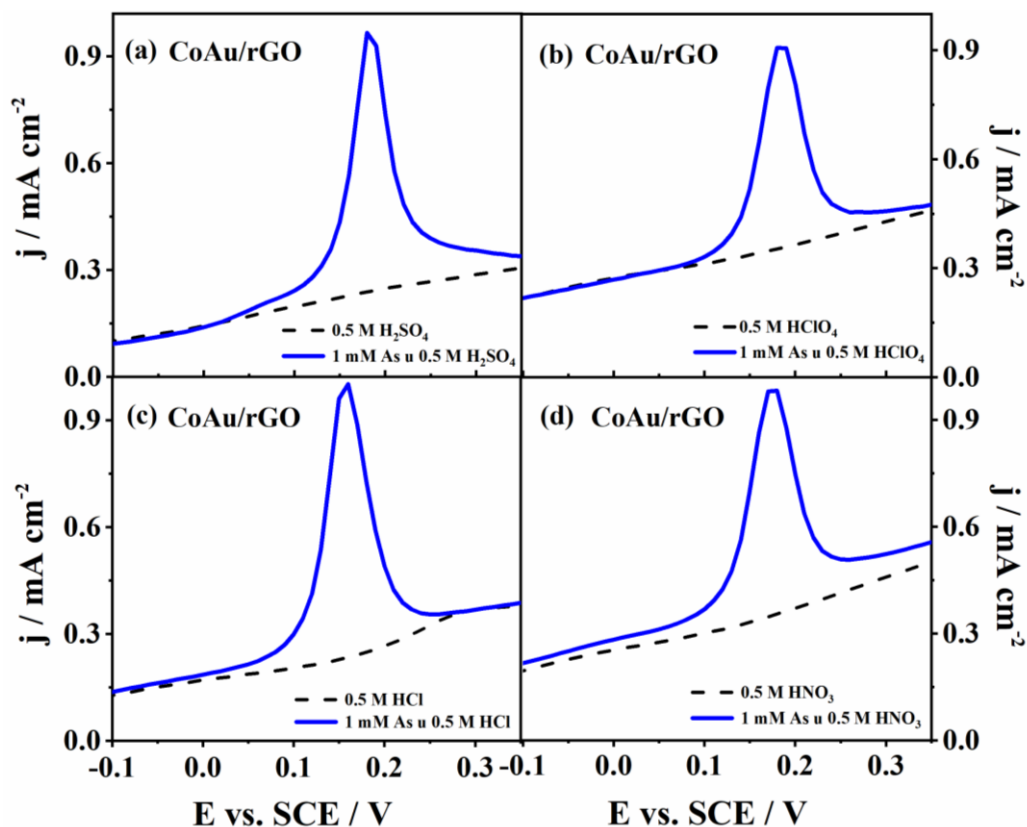


Slika 44. CV CoAu/rGO elektrode snimljen u 1 M HCl zasićenj sa N₂, pri brzini polarizacije od 50 mV s⁻¹.

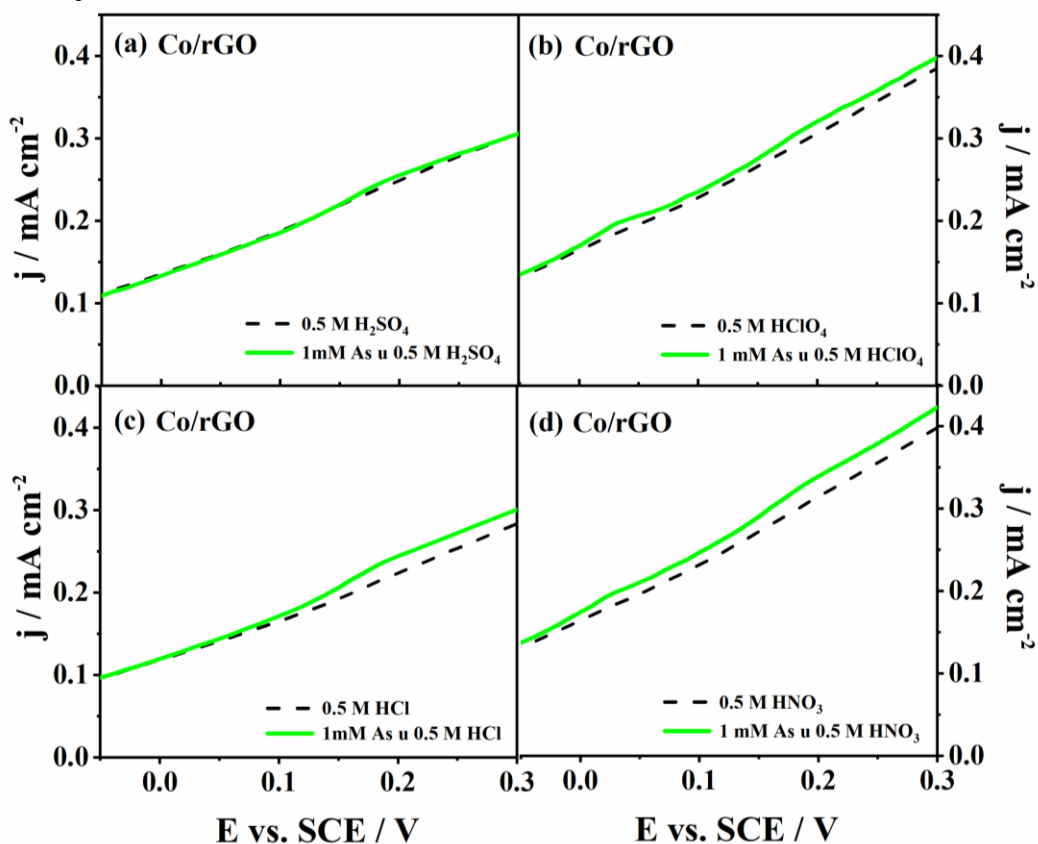
4.3.2.1 Optimizacija uslova merenja – sastav elektrolita, brzina polarizacije i parametri deponovanja

Merni uslovi, kao što su sastav elektrolita, potencijal i vreme taloženja, i brzina skeniranja, su optimizovani kako bi se postigla najniža granica detekcije i najveća osetljivost na prisustvo As³⁺ jona [151].

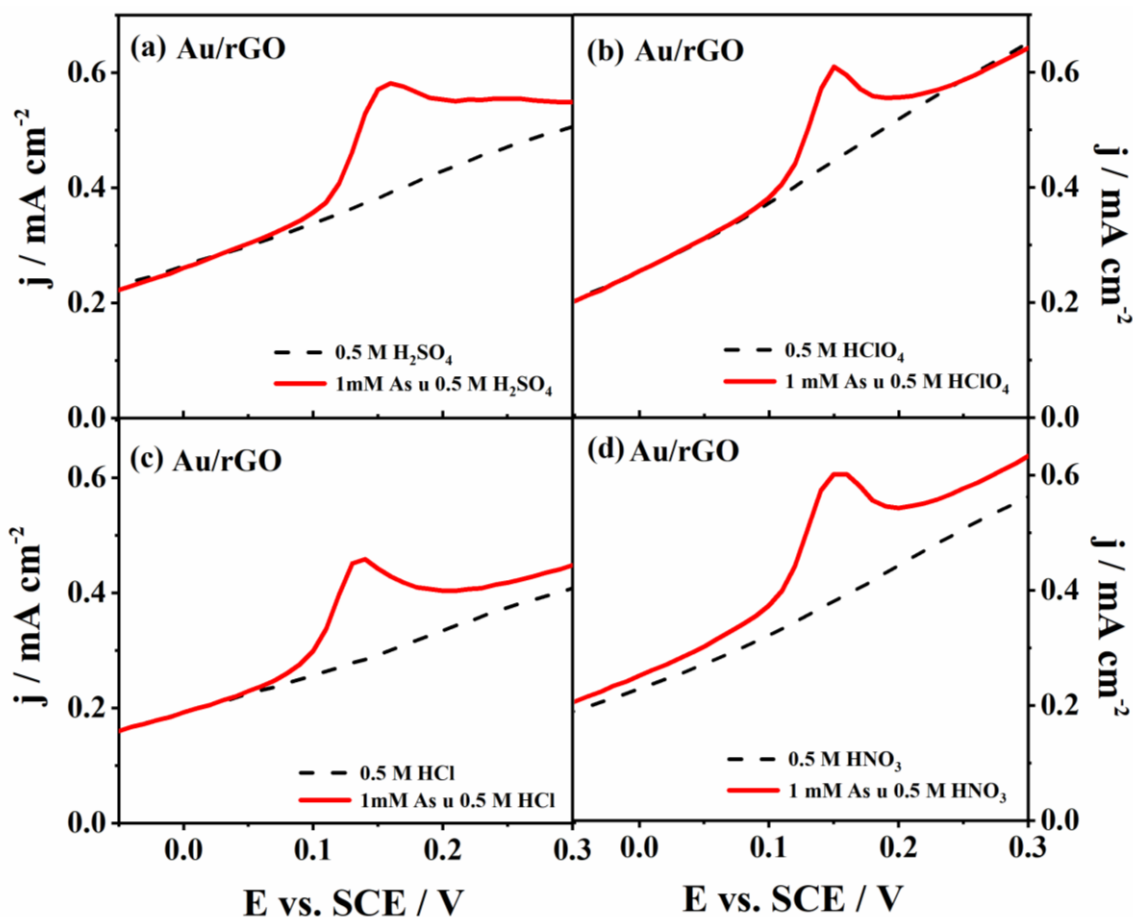
Pripremljene elektrode (Co/rGO, Au/rGO i CoAu/rGO) ispitane su za detekciju As³⁺ jona u rastvorima različitih kiselina iste koncentracije (0,5 M H₂SO₄, HClO₄, HCl i HNO₃). **Slika 45** prikazuje anodni deo ciklovoltamograma CoAu/rGO elektrode u sve četiri pomenute 0,5 M kiseline u odsustvu i prisustvu 1 mM As³⁺. Kao što se može videti sa slike, najveću gustinu struje (j_p) (razlika gustine struje u prisustvu i odsustvu As³⁺ jona na potencijalu od oko 0,2 V) elektrooksidacije As⁰ pokazao je CoAu/rGO katalizator u HCl (0,77 mA cm⁻²). Za isti katalizator su dobijene manje vrednosti gustine struje od 0,73 mA cm⁻², 0,63 mA cm⁻² i 0,55 mA cm⁻² za H₂SO₄, HNO₃ i HClO₄, respektivno. U slučaju Co/rGO strujni odgovor na prisustvo As³⁺ jona je opadao sledećim redom: HCl (0,022 mA cm⁻²) > HNO₃ (0,019 mA cm⁻²) > HClO₄ (0,015 mA cm⁻²) > H₂SO₄ (0,003 mA cm⁻²) (**slika 46**), dok je u slučaju Au/rGO gustina strujnog pika (j_p) opadala u sledećem nizu: HCl (0,198 mA cm⁻²) > HNO₃ (0,189 mA cm⁻²) > H₂SO₄ (0,179 mA cm⁻²) > HClO₄ (0,170 mA cm⁻²) (**slika 47**). Elektrohemijska detekcija As³⁺ jona pomoću elektroda na bazi nanokompozita zlata sa provodnim polimerom (Au@PPy) sprovedena je u istim kiselinama koja je rezultirala dobro definisanim i najvišim oksidacionim pikom As⁰ u 0,5 M HCl, kao osnovnom elektrolitu [125], kao i grafitna elektroda (EG) modifikovana kompozitom od nanočestica kobalta i redukovano grafena oksida (Co-rGO) u studiji Jamina i saradnika, koji su testirali elektrodu u tri elektrolita - HCl, HNO₃, i H₂SO₄ [114]. Sa druge strane, nanoteksturna zlatna elektroda testirana je u HNO₃, H₂SO₄ i HCl kiselini, 0,5 M koncentracije, i najveći strujni odziv pokazala je u azotnoj kiselini [130].



Slika 45. Anodni deo ciklovoltamograma CoAu/rGO elektrode u 0,5 M rastvorima različitih kiselina u odsustvu (---) i prisustvu (—) As^{3+} (1 mM) pri brzini polarizacije od 50 mV s^{-1} nakon držanja potencijala na $-0,3 \text{ V}$ tokom 60 s.

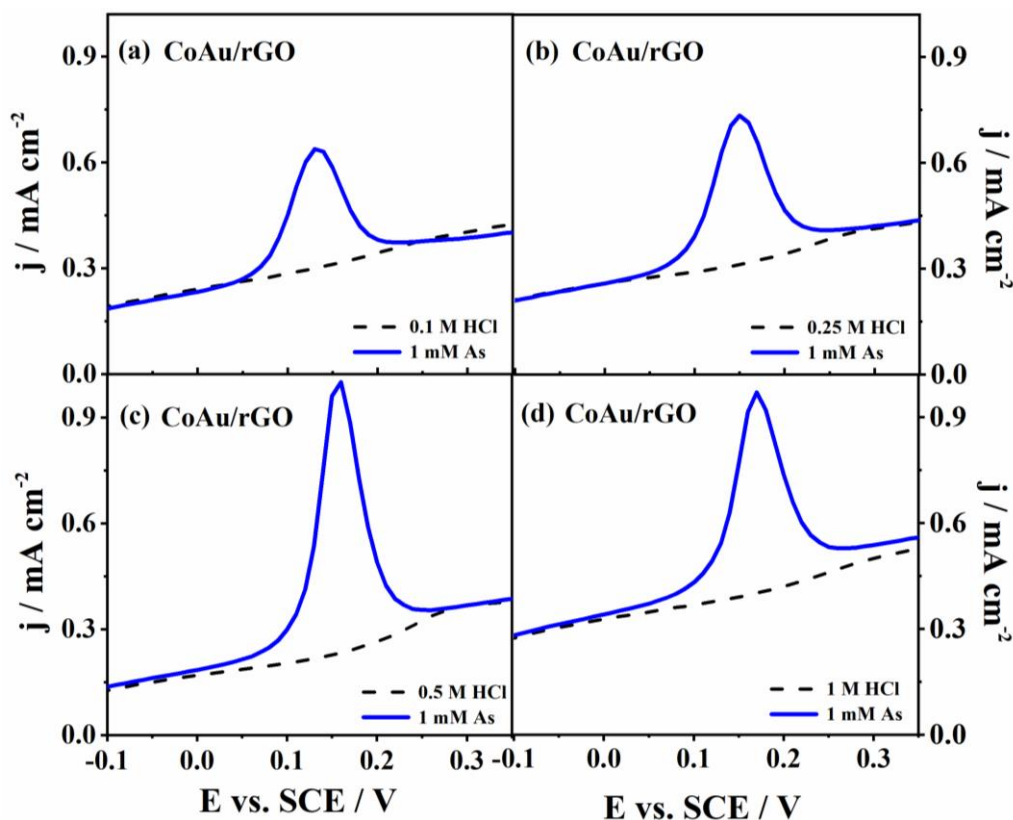


Slika 46. Anodni deo ciklovoltamograma Co/rGO elektrode u 0,5 M rastvorima različitih kiselina u odsustvu (---) i prisustvu (—) As^{3+} (1 mM) pri brzini polarizacije od 50 mV s^{-1} nakon držanja potencijala na $-0,3 \text{ V}$ tokom 60 s.



Slika 47. Anodni deo ciklovoltamograma Au/rGO elektrode u 0,5 M rastvorima različitih kiselina u odsustvu (---) i prisustvu (—) As^{3+} (1 mM) pri brzini polarizacije od 50 mV s^{-1} nakon držanja potencijala na $-0,3 \text{ V}$ tokom 60 s.

Kada je odabran optimalan elektrolit (HCl) za detekciju As^{3+} , ispitivanje je nastavljeno u pomenutom elektrolitu različitih koncentracija (0,1 M, 0,25 M, 0,5 M, i 1 M) korišćenjem sva tri novosintetisana nanokompozita. Anodni deo ciklovoltamograma u različitim koncentracijama hlorovodonične kiseline CoAu/rGO elektrode predstavljen je na **slici 48**, gde se može primetiti da su dobijene vrednosti gustine struje približne za 0,5 M i 1 M koncentraciju ($0,77 \text{ mA cm}^{-2}$ i $0,60 \text{ mA cm}^{-2}$, respektivno), dok su za razblaženije rastvore, koncentracije od 0,1 M i 0,25 M, zabeležene oko 1,5 do 2 puta niže vrednosti i to $0,33 \text{ mA cm}^{-2}$ i $0,42 \text{ mA cm}^{-2}$, respektivno. Međutim, za druga dva katalizatora, najveća razlika u gustini strujnog pika arsena i osnovne (bazne) linije, dobijena je pri koncentraciji od 1 M. Apsolutna vrednost gustine strujnog pika, j_p , se povećavala sledećim redosledom za Co/rGO elektrodu: 0,1 M ($0,005 \text{ mA cm}^{-2}$) < 0,25 M ($0,020 \text{ mA cm}^{-2}$) < 0,5 M ($0,017 \text{ mA cm}^{-2}$) < 1 M ($0,070 \text{ mA cm}^{-2}$). Istim redosledom, vrednost j_p se povećavala i za Au/rGO elektrodu: $0,123 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,168 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,171 \text{ mA cm}^{-2}$, and $0,302 \text{ mA cm}^{-2}$. Na osnovu dobijenih rezultata, za dalju analizu odabran je 1 M rastvor HCl kiseline. Različite studije izveštavaju o različitim efektima sastava elektrolita – na primer, Au@polimer elektroda je pokazala najbolju aktivnost u 0,5 M HCl, a testirana je pri istim koncentracijama kao i elektrode predstavljene u ovoj doktorskoj disertaciji [125].

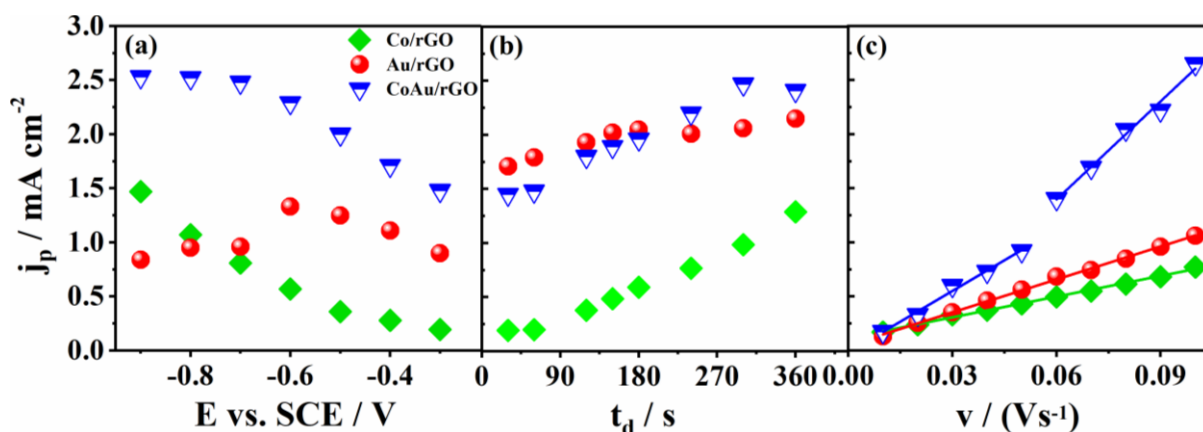


Slika 48. Anodni deo ciklovoltamograma CoAu/rGO elektrode u rastvorima HCl kiseline različitih koncentracija (0,1; 0,25; 0,5 i 1 M) u odsustvu (---) i prisustvu (—) As^{3+} (1 mM) pri brzini polarizacije od 50 mV s^{-1} nakon držanja potencijala na $-0,3 \text{ V}$ tokom 60 s.

Određivanje depozicionog potencijala, kao neophodnog parametra za postizanje što bolje osetljivosti određivanog analita, vršeno je snimanjem ciklovoltamograma u 1 mM As + 1 M HCl koristeći E_d od $-0,9$; $-0,8$; $-0,7$; $-0,6$; $-0,5$; $-0,4$ i $-0,3 \text{ V}$ pri konstantnom depozicionom vremenu od 60 s. **Slika 49a** ilustruje zavisnost gustine strujnog pika (j_p) od depozicionog potencijala za sva tri elektrokatalizatora i, kao što se može videti, vrednost j_p u slučaju CoAu/rGO i Co/rGO je opadala pri manje negativnim vrednostima potencijala. U slučaju Au/rGO je j_p najpre rasla sa promenom potencijala od $-0,9 \text{ V}$ do $-0,6 \text{ V}$, a onda je počela da opada. Ipak, E_d od $-0,3 \text{ V}$, je odabran za sva naredna merenja. Glavni razlog zbog čega je izabran depozicioni potencijal na kom je dobijena najniža gustina struje jeste što se na pomenutom negativnom potencijalu nisu pojavili dodatni pikovi, odnosno oksidacija površine same elektrode nije uticala na izgled pika arsena ni za jedan od ispitanih materijala. Na $E_d = -0,3 \text{ V}$ dobijen je jedan, jasno definisan pik koji potiče od oksidacije As.

Efekat depozicionog vremena, takođe bitan za detekciju analita, ispitan je snimanjem ciklovoltamograma za sve tri elektrode u 1 mM As + 1 M HCl koristeći t_d od 30, 60, 120, 150, 180, 240, 300, i 360 s pri E_d od $-0,3 \text{ V}$. Tokom analize, vreme depozicije treba da bude što je moguće kraće, ali dovoljno dugo da se što više analita deponuje na površinu elektrode, što bi rezultiralo većim intenzitetom struje. Međutim, pored ovoga, važna je i pojava oksidacionog pika. Stoga, iako se sa **slike 49b** može videti da su najveći intenziteti struje dostignuti pri 300 i 360 s, izabrano vreme deponovanja analita je 60 s pošto je za sva tri nanokompozita dobijen jasno definisan anodni pik, pri kojem nije dolazilo do oksidacije površine elektrode što bi rezultiralo pojavom dodatnih pikova.

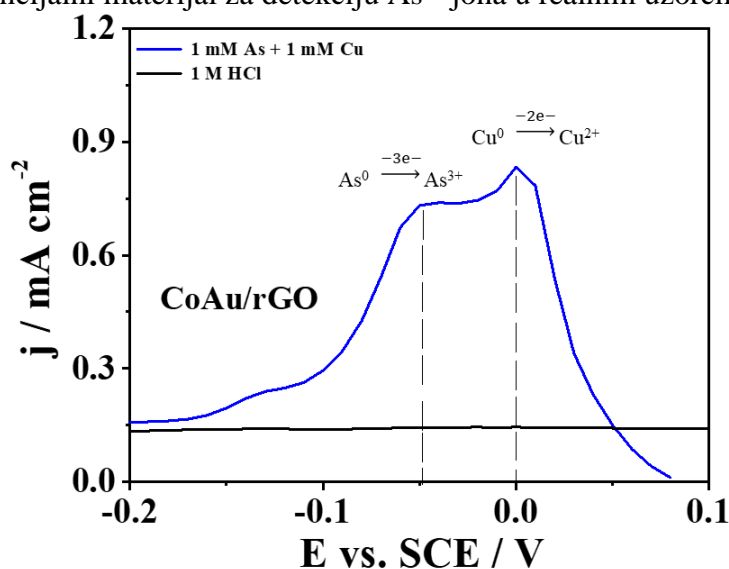
Na **slici 49c** prikazana je zavisnost j_p za sve tri elektrode od brzine skeniranja u opsegu od 10 do 100 mV s^{-1} koja je dobijena korišćenjem ciklične voltametrije nakon držanja potencijala na $-0,3 \text{ V}$ tokom 60 s. Gustina struje oksidacionog pika se linearno povećavala sa povećanjem brzine polarizacije ($R^2 = 0,996$ za Co/rGO, $R^2 = 0,998$ za Au/rGO, i $R_1^2 = 0,991$ i $R_2^2 = 0,990$ za CoAu/rGO sa dva regiona, **slika 49c**) što sugeriše da proces adsorpcije određuje ukupnu brzinu procesa.



Slika 49. Gustina struje pika oksidacije As^0 za Co/rGO, Au/rGO, i CoAu/rGO elektrodu u 1 mM NaAsO_2 u 1 M HCl u zavisnosti od različitih depozicionih potencijala ($-0,9$ V, $-0,8$ V, $-0,7$ V, $-0,6$ V, $-0,5$ V, $-0,4$ V i $-0,3$ V) pri vremenu depozicije od 60 s (a), zavisnost j_p od različitih vremena depozicije (30, 60, 120, 150, 180, 240, 300 i 360 s) pri depozicionom potencijalu od $-0,3$ V (b) pri brzini polarizacije od 50 mVs^{-1} , i zavisnost j_p od različitih brzina polarizacije (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 i 100 mV s^{-1}) nakon držanja potencijala na $-0,3$ V tokom 60 s za sve tri elektrode.

4.3.2.2 Uticaj interferencije: selektivna detekcija As^{3+} i Cu^{2+}

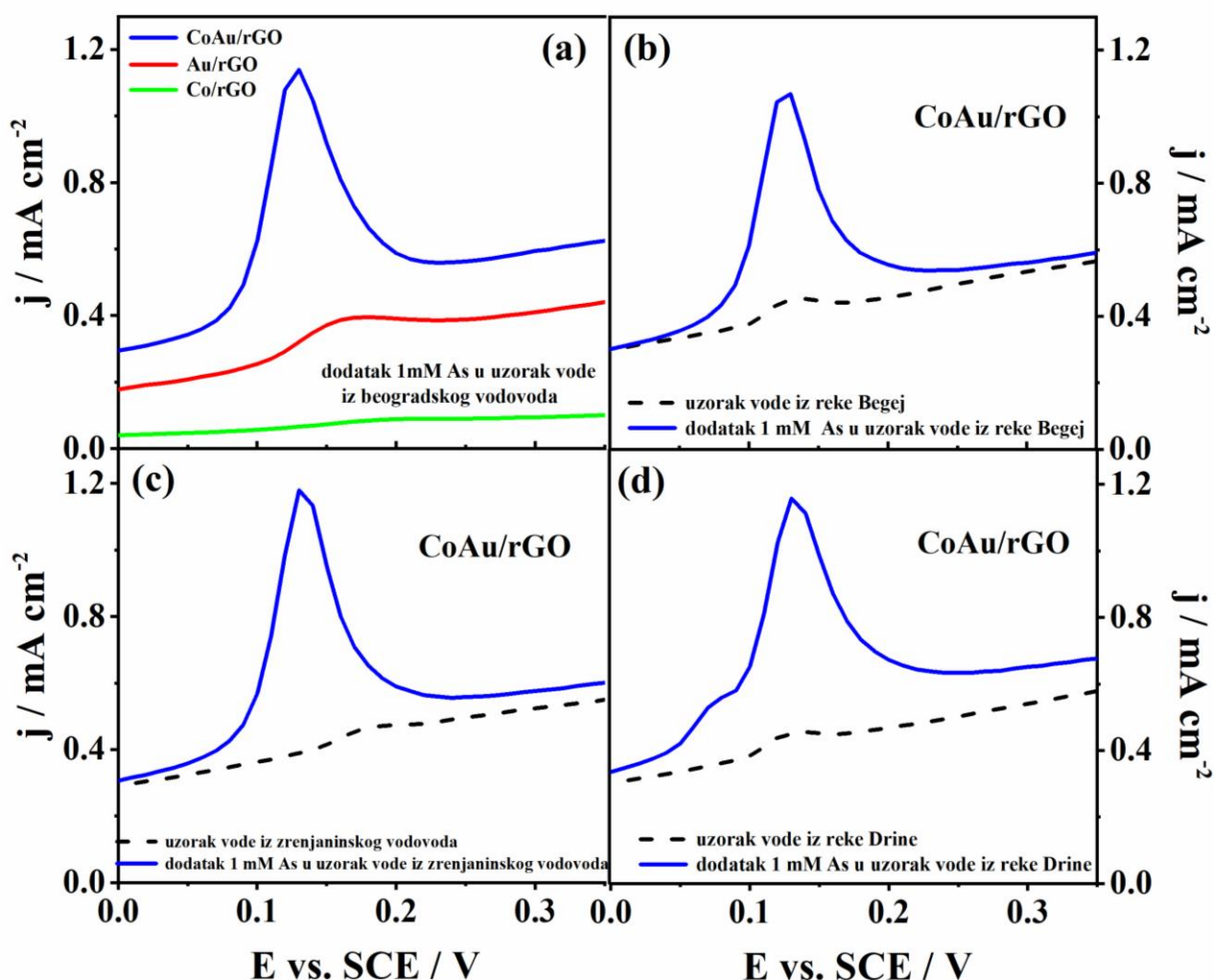
Jedan od ozbiljnih problema koji se sreću u elektrohemijskoj analizi realnih uzoraka je interferencija postojećih jona u ispitivanim uzorcima. Problem nastaje kada se drugi joni mogu lakše redukovati od arsena tokom koraka depozicije, a zatim se anodno zajedno sa njim rastvoriti. Takav jon je uglavnom bakar. Interferencija bakra se može manifestovati smanjenjem gustine struje arsena usled borbe za mesto na površini elektrode tokom koraka depozicije, ili potpunim prekrivanjem oksidacionog pika arsena, usled formiranja intermetalnih jedinjenja. Kako bi se ovaj problem prevažishao, snimljen je ciklovoltamogram CoAu/rGO elektrode u 1 M HCl u prisustvu 1 mM Cu pod optimizovanim uslovima za detekciju As. Oksidacioni pik Cu^{2+} jona detektovan je na oko 0 V. Zatim je snimanje ciklovoltamograma za istu elektrodu urađeno u 1 M HCl u prisustvu 1 mM Cu + 1 mM As, i kao što se može videti sa **slike 50**, pik koji potiče od oksidacije Cu se javlja na oko 0 V, dok se pik usled oksidacije As javlja na nešto negativnijem potencijalu od oko $-0,05$ V. Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da Cu nije uticao na detekciju jona As, već je samo došlo do blagog pomeranja položaja pika. Stoga, treba istaći da bi ova ispitivana elektroda mogla biti dobar potencijalni materijal za detekciju As^{3+} jona u realnim uzorcima.



Slika 50. Anodni deo ciklovoltamograma CoAu/rGO elektrode u rastvoru As (1 mM) + Cu (1 mM) u 1 M HCl snimljen brzinom polarizacije od 50 mV s^{-1} nakon držanja potencijala od $-0,3$ V tokom 60 s.

4.3.2.3 Analiza realnog uzorka

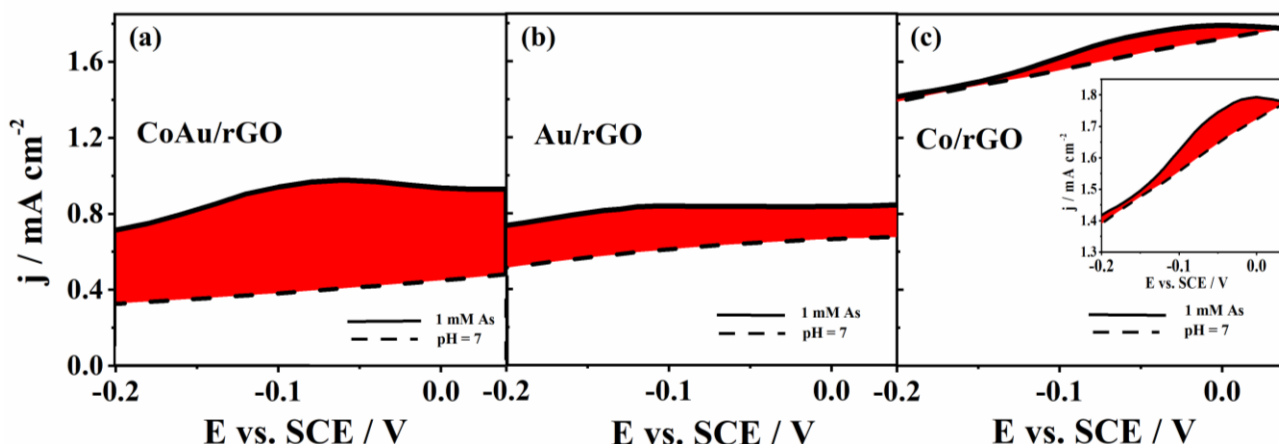
Konačno, najvažniju mogućnost predstavlja primena sintetisanih materijala u realnom uzorku. Sve tri elektrode ispitane su u uzorku vode iz gradskog vodovoda Beograda dodavanjem As^{3+} . Realan uzorak nije obuhvatao nikakve prerade pre primene, samo je razblažen sa 1 M HCl (odnos uzorak: kiselina = 3:1). **Slika 51a** pokazuje da je najbolju aktivnost, u smislu jasno definisanog oksidacionog pika arsena i gustine struje, pokazala CoAu/rGO elektroda. Za razliku od CoAu/rGO elektrode, Au/rGO katalizator je pokazao aktivnost prema detekciji As^{3+} u pripremljenom uzorku, ali sa blago rastegnutim oksidacionim pikom arsena, dok Co/rGO elektroda nije pokazala aktivnost prema As^{3+} . Zbog najbolje aktivnosti u pogledu detekcije jona arsena, CoAu/rGO elektroda je ispitana u još tri realna uzorka – jedan uzorak iz gradskog vodovoda (Zrenjanin) i dva uzorka iz reke (Drine i Begej). Pomenuti uzorci su takođe razblaženi u istom odnosu (uzorak: kiselina = 3:1) i dodavanje 1 mM As u svaki od njih. Odziv katalizatora u sva tri realna uzorka bio je jasno definisan pik koji odgovara oksidaciji As^0 u As^{3+} na potencijalu oko 0,13 V sa približno istim vrednostima gustine struje od oko $1,15 \text{ mA cm}^{-2}$ u sva četiri pomenuta realna uzorka za CoAu/rGO elektrodu.



Slika 51. Anodni deo ciklovoltamograma za CoAu/rGO, Au/rGO, i Co/rGO elektrodu u uzorku vode iz beogradskog vodovoda (a), i anodni deo CV-e CoAu/rGO elektrode iz reke Begej (b), zrenjaninskog vodovoda (c) i reke Drine (d) u odsustvu (---) i prisustvu (—) As^{3+} (1 mM). Svi uzorci su razblaženi sa 1 M HCl u odnosu uzorak:kiselina = 75%:25%. CV su snimani pri brzini polarizacije od 50 mV s^{-1} nakon držanja potencijala od $-0,3 \text{ V}$ tokom 60 s.

4.3.3 Elektroanalitički odgovor novosintetisanih materijala u neutralnoj sredini

Elektrohemijsko ponašanje sintetisanih CoAu/rGO, Au/rGO i Co/rGO nanokompozita ispitano je u pravcu oksidacije As^0 u 1 mM NaAsO_2 + pH = 7, **slika 52a, 52b i 52c**. Sve tri elektrode pokazale su aktivnost za detekciju As^{3+} , sa slabo definisanim pikom. Najveća gustine struje, u smislu razlike gustine struje u prisustvu i odsustvu As^{3+} , dobijena je u slučaju CoAu/rGO elektrode ($0,583 \text{ mA cm}^{-2}$), zatim Au/rGO ($0,239 \text{ mA cm}^{-2}$), pa Co/rGO elektrode ($0,095 \text{ mA cm}^{-2}$).



Slika 52. Anodni deo ciklovoltamograma CoAu/rGO (a), Au/rGO (b) i Co/rGO elektrode (c) u pH = 7 u odsustvu (---) i prisustvu (—) As^{3+} (1 mM) snimljen pri brzini polarizacije od 50 mV s^{-1} nakon držanja potencijala od $-0,9 \text{ V}$ tokom 180 s, $-0,3 \text{ V}$ tokom 180 s, i $-0,7 \text{ V}$ tokom 180 s, za Co/rGO, Au/rGO, i CoAu/rGO elektrodu, respektivno.

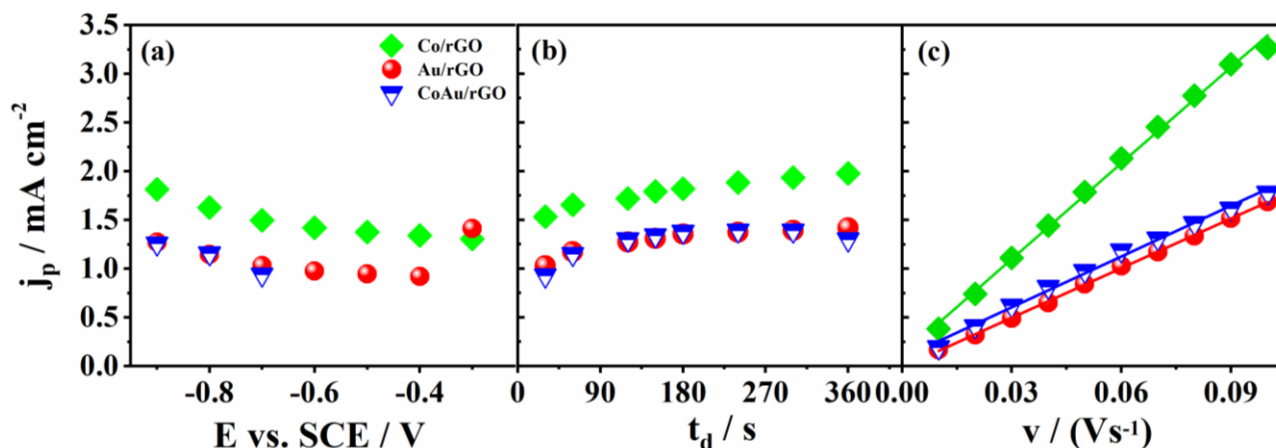
4.3.3.1 Optimizacija uslova merenja – brzine polarizacije i parametara deponovanja analita

Kao u kiseljoj sredini, i u neutralnoj je bilo neophodno ispitati uticaj depozicionog potencijala i vremena depozicije, s obzirom da odgovarajuće vrednosti ovih parametara poboljšavaju količinu adsorbovanog analita na površini elektrode, zatim poboljšavaju osetljivost njegovog određivanja, ali i utiču na snižavanje vrednosti granice detekcije određivanog analita. Zbog toga je uticaj potencijala depozicije najpre ispitano snimanjem voltamograma u prisustvu 1 mM As u puferu $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, pH = 7. Na osnovu snimljenih ciklovoltamograma, nacrtana je zavisnost j_p u odnosu na depozicioni potencijal (**slika 53a**) za testirane vrednosti potencijala. Najveći strujni odgovor na prisustvo As^{3+} zabeležen je pri E_d od $-0,9 \text{ V}$, $-0,3 \text{ V}$, i $-0,9 \text{ V}$ za Co/rGO, Au/rGO, i CoAu/rGO elektrode, respektivno. Međutim, za CoAu/rGO elektrodu nije izabran potencijal sa najvećom vrednošću j_p zbog pojave dodatnog pika koji potiče od oksidacije površine elektrode, a koji se javlja na potencijalu bliskom potencijalu pika As^{3+} . Iz navedenih razloga, za dalja merenja odabran depozicioni potencijal od $-0,7 \text{ V}$. Takođe, vrlo bitno je napomenuti da se pik od oksidacije As^0 do As^{3+} nije zabeležio pri sledećim potencijalima depozicije: $-0,6$; $-0,5$; $-0,4$ i $-0,3 \text{ V}$ za CoAu/rGO elektrodu.

Naredni korak bio je određivanje optimalnog vremena deponovanja analita u cilju dobijanja najvećeg intenziteta struje radi njegovog daljeg određivanja. Sa **slike 53b**, može se videti da su sva tri elektrokatalizatora pokazala slično ponašanje, odnosno da se gustina struje povećavala kako je vreme deponovanja analita na elektrodu bilo duže. t_d od 180 s je odabrano za sva naredna merenja kao kompromis između vremena trajanja analize i zabeležene gustine strujnog pika.

Efekat brzine skeniranja ciklovoltamograma takođe je ispitano u neutralnoj sredini. Gustina struje oksidacionog pika se postepeno povećavala sa povećanjem brzine polarizacije ($10 - 100 \text{ mV s}^{-1}$). Kao što je prikazano na **slici 53c**, gustina struje oksidacionog pika raste linearno sa brzinom polarizacije i pokazuje dobru linearnost za sve tri elektrode ($R^2 = 0,997$; $0,999$ i $0,995$ za

Co/rGO, Au/rGO, i CoAu/rGO, redom) što sugerirše da proces adsorpcije određuje ukupnu brzinu procesa.



Slika 53. Gustina strujnog oksidacionog pika As j_p od Co/rGO, Au/rGO, i CoAu/rGO elektrode u 1 mM NaAsO₂ u pH = 7 pri različitim potencijalima depozicije (−0,9 V, −0,8 V, −0,7 V, −0,6 V, −0,5 V, −0,4 V i −0,3 V) pri konstantnim vremenom depozicije od 180 s (a), j_p u odnosu na različita vremena deponovanja analita (30, 60, 120, 150, 180, 240, 300 i 360 s) pri potencijalu depozicije od −0,9 V (b) pri brzini polarizacije od 50 mV s^{−1}, i j_p u odnosu na različite brzine polarizacije nakon držanja potencijala od −0,9 V tokom 180 s, −0,3 V tokom 180 s, and −0,7 V tokom 180 s, za Co/rGO, Au/rGO, i CoAu/rGO elektrode, redom.

4.3.3.2 Uticaj interferencije: selektivna detekcija As³⁺ i Cu²⁺

Iz istih razloga, koji su već prethodno navedeni, uticaj interferencije jona bakra je istražen i u neutralnoj sredini. Postupak analize je bio isti kao i u kiseljoj sredini. Prvo, ciklovoltamogram je snimljen u 1 mM Cu u pH = 7, pri čemu se oksidacioni pik Cu⁰ u Cu²⁺ javio na 0,12 V (slika 54a). Nakon snimanja ciklovoltamograma u prisustvu Cu + As (1 mM), može se videti da je pik koji potiče od Cu²⁺ jona na istom potencijalu, dok je oksidacioni pik As³⁺ na oko 0 V (slika 54b). Prisustvo Cu²⁺ jona nije imalo uticaj na detekciju As³⁺ jona, čak ni u pogledu pomeranja pozicije oksidacionih pikova, što ukazuje da je CoAu/rGO elektroda dobar izbor katalizatora za analizu realnih uzoraka koji sadrže pomenuti katjon.

4.3.3.3 Analiza realnog uzorka

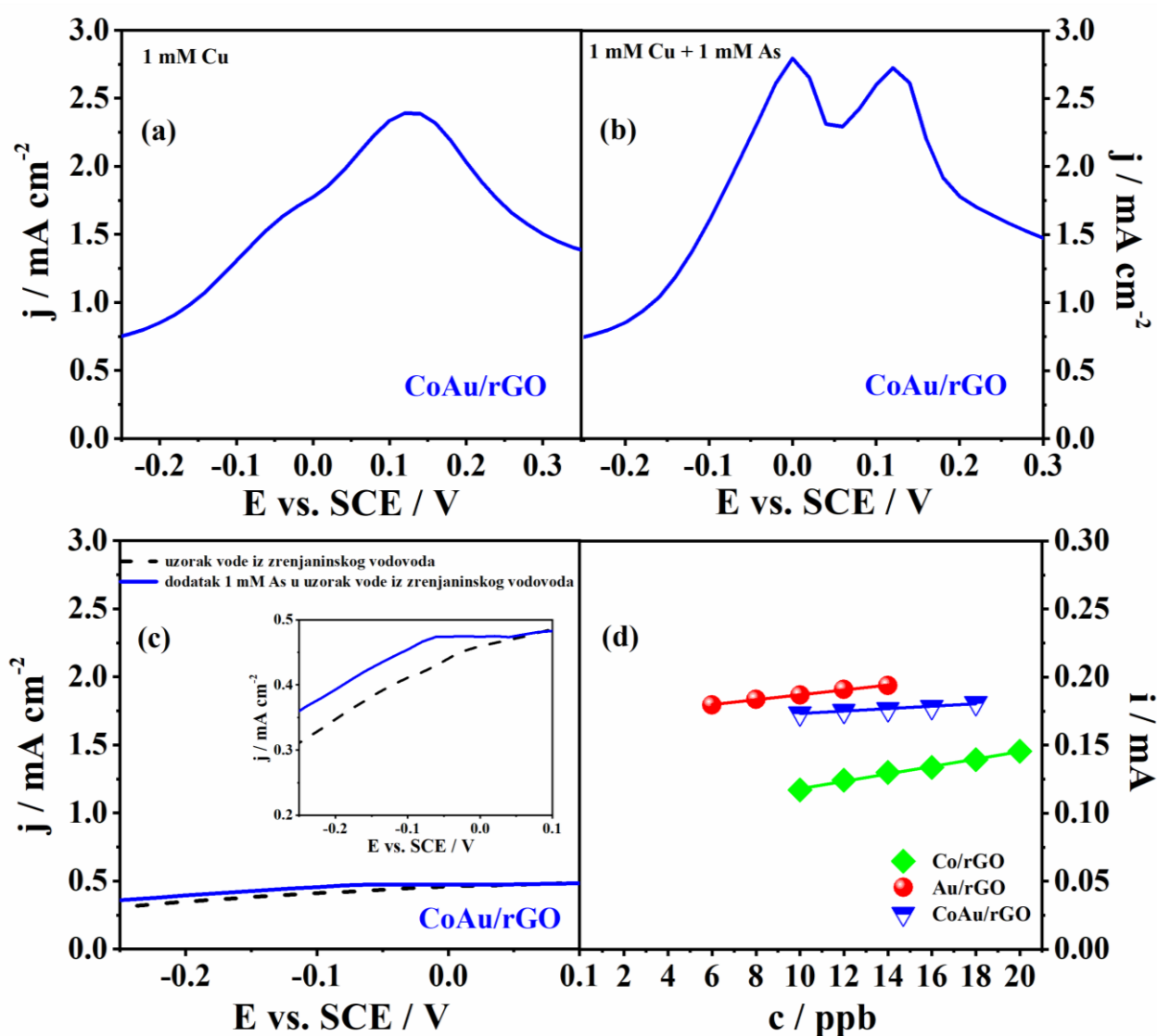
Za procenu praktične primene CoAu/rGO elektrode uzet je uzorak vode iz zrenjaninskog vodovoda. Dodavanjem As³⁺ ovom uzorku dovelo je do blagog povećanja gustine struje bez pojave dobro definisanog pika. Zatim je 1 mM NaAsO₂ dodat realanom uzorku iz zrenjaninskog vodovoda koji je razblažen puferom NaHCO₃ + Na₂CO₃ (pH = 7) u odnosu 3:1 (bez ikakvog prethodnog tretmana), pri čemu je jasan oksidacioni pik uočen na oko 0 V (slika 54c) što sugerirše da je ovaj materijal pogodan za As³⁺ senzore.

Razlika u izgledu i intenzitetu pikova na slikama 54b i 54c ukazuje na efekat matriksa na elektrohemijski odgovor CoAu/rGO elektrode u prisustvu As³⁺.

4.3.3.4 Određivanje granice detekcije As³⁺ jona pomoću Co/rGO, Au/rGO, i CoAu/rGO elektroda

Određivanje granice detekcije As³⁺ jona pomoću Co/rGO, Au/rGO, i CoAu/rGO elektroda sprovedeno je povećavanjem koncentracije As³⁺ u osnovnom elektrolitu (puferu, pH = 7) u koracima od 2 ppb u opsegu koncentracija 2-20 ppb. Slika 54d prikazuje zavisnot struje pika, i_p , u odnosu na koncentraciju primenjenog analita, c , za sve tri testirane elektrode. Na osnovu prikazanih pravi određene su vrednosti osetljivosti i koeficijenta korelacije (R^2). Osetljivost i koeficijent korelacije za Co/rGO je 2,73 μ A i $R^2 = 0,993$, za Au/rGO materijal 1,79 μ A i 0,996, dok je za

CoAu/rGO elektrodu osetljivost iznosila $0,89 \mu\text{A}$, a koeficijent korelacije $R^2 = 0,97$. LOD As^{3+} jona pomoću ovih elektroda je izračunata i utvrđeno je da se povećava u sledećem nizu: Au/rGO ($1,09 \pm 0,06$ ppb) < Co/rGO ($1,9 \pm 0,1$ ppb) < CoAu/rGO ($4,5 \pm 0,1$ ppb). Sve dobijene vrednosti granice detekcije su znatno ispod maksimalno dozvoljene vrednosti koncentracije arsena u vodi za piće, koja iznosi 10 ppb, a koju je odredila Svetska zdravstvena organizacija [151], što sugerise da bi ovi elektrokatalizatori bili dobar izbor za primenu u sensorima pri detekciju As^{3+} . Au/rGO elektroda pokazala je nižu vrednost granice detekcije u odnosu na funkcionalizovane nanočestice zlata (AuNPs) čija je vrednost LOD iznosila 5 ppb i koja je određena kolorimetrijskom metodom [152]. Detekcija As^{3+} u opsegu od 1 ppb do 10 ppb pomoću nanočestica zlata prekrivenih svilenim sericinom (SS-AuNPs), izvršena je primenom iste metode i dobijena vrednost LOD od 2,94 ppb [153]. Sa druge strane, laka sinteza nanočestica zlata sa kompozitom redukovano grafen oksida modifikovanim ugljeničnom pastom (AuNPs/rGO), pokazala se kao dobar izbor za detekciju As^{3+} u neutralnoj sredini. Vrednost LOD, dobijena primenom anodne stripping voltametrije, iznosi $0,13 \mu\text{g L}^{-1}$ pri vremenu depozicije od 300 s i depozicionom potencijalu od $-0,8 \text{ V}$ [147].



Slika 54. Anodni deo ciklovoltamograma CoAu/rGO elektrode u rastvoru (pH = 7) Cu (1 mM) (a), As (1 mM) + Cu (1 mM) u rastvoru pH = 7 (b), uzorak vode iz zrenjaninskog vodovoda u odsustvu (---) i prisustvu (—) As^{3+} (1 mM) (c), prave standardnog dodatka As^{3+} za sve tri elektrode (d).

5. ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije ispitana je elektroanalitička detekcija i određivanje jona As^{3+} u vodenim uzorcima pomoću elektroda na bazi legura i nanokompozita zlata radi dobijanja što jeftinijih, a jednako dobrih, ili boljih, materijala u odnosu na čisto zlato.

U tu svrhu sprovedena su detaljna ispitivanja novosintetisanih materijala koja su podeljena u tri grupe. Prvu grupu materijala obuhvatale su legure zlata sa elementima retkih zemalja (samarijum (Au-Sm), disprozijum (Au-Dy), holmijum (Au-Ho) i itrijum (Au-Y)), drugu su činile elektrode prevučene kobaltom i zlatom galvanostatskim taloženjem (CoAu), dok je treća grupa obuhvatala elektrokatalizatore dobijene nanošenjem nanočestica zlata i kobalta na redukovani grafen oksid (Co/rGO, Au/rGO i CoAu/rGO).

Prvi korak analize svake grupe materijala podrazumevao je njihovu fizičko-hemijsku karakterizaciju kako bi se dobile detaljne informacije o količini prisutnog metala, sastavu, strukturi, i morfologiji uzorka primenom sledećih tehnika: skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetski disperzivnom spektroskopijom, transmisione elektronske mikroskopije, difrakcije X-zraka, fotoelektronske mikroskopije X-zracima i induktivno spregnute plazme sa masenom spektrometrijom. U nastavku, u cilju postizanja što niže vrednosti granice detekcije As^{3+} i mogućnosti primene sintetisanih elektrodnih materijala za detekciju As^{3+} u realnim uzorcima, izvršeno je detaljno ispitivanje mernih parametara anodne "stripping" voltametrije. Optimizacija mernih parametara podrazumevala je primenu potencijala depozicije E_d u opsegu od $-0,9$ V do $-0,3$ V sa korakom od $0,1$ V, potom vremena depozicije t_d od 30, 60, 120, 150, 180, 240, 300 i 360 s, i na kraju brzine polarizacije u opsegu od 10 do 100 $mV s^{-1}$ sa korakom od 10 $mV s^{-1}$. Pri optimalnim vrednostima mernih parametara, određena je granica detekcije statističkom 3 sigma metodom na osnovu podataka snimanjem ciklovoltamograma dobijenih sa povećanjem koncentracija jona As^{3+} u osnovnom elektrolitu od 2 ppb do 20 ppb sa korakom od 2 ppb. S obzirom da se u realnim uzorcima očekuje prisustvo različitih jona koji mogu da ometaju detekciju jona As^{3+} , ispitana je i mogućnost detekcije As^{3+} u prisustvu Cu^{2+} jona. Bakar je odabran kao model interferenta zbog potencijala oksidacije Cu^0 do Cu^{2+} , koji je sličan tj. nešto pozitivniji u odnosu na potencijal oksidacije As^0 do As^{3+} . Mogućnost primene sintetisanih materijala za detekciju As^{3+} jona u realnim uzorcima ispitana je u dva rečna uzorka, iz reke Drine u Loznici i reke Begej u Zrenjaninu, i dva uzorka iz gradskog vodovoda Beograda i Zrenjanina.

Primenom induktivno spregnute plazme sa masenom spektrometrijom određen je sadržaj metala u uzorcima. Tako je u rGO uzorcima sadržaj metala bio sledeći: 11,88 masenih % Au u Au/rGO, 17,55 masenih % Co u Co/rGo, dok je u CoAu/rGO uzorku bilo 33,29 masenih % Co i samo 6,67 masenih % Au. Istom metodom je dobijena informacija da se u CoAu elektrodi nalazi 96,41 masenih % Co i samo 1,10 masenih % Au. Sadržaj zlata u četiri legure sa elementima retkih zemalja je određen energetski disperzivnom spektroskopijom i iznosio je oko 50 atomskih %.

Za sve četiri legure Au sa elementima retkih zemalja, Au-RE (Au-Ho, Au-Sm, Au-Y i Au-Dy) testirane u bikarbonatnom puferu ($pH = 7$) vreme depozicije od 180 s je odabrano za ostala merenja jer je primećeno da povećanje intenziteta struje pika sa daljim produženjem vremena nije značajno. Slično ponašanje, u istom puferu ($pH = 7$), pokazala je grupa elektroda sa rGO (Co/rGo, Au/rGO i CoAu/rGO) zbog čega je isto vreme (180 s) odabrano za naredna ASV merenja. Katalizatori sa rGO su pokazali nešto drugačije ponašanje u 1 M HCl. Iako je intenzitet strujnog pika bio u porastu sa povećanjem vremena deponovanja analita, dolazilo je do oksidacije površine elektroda što je rezultovalo pojavom dodatnih pikova. Zbog navedenog problema, za kiselu sredinu je odabrano vreme depozicije od 60 s pri kojem nije dolazilo do oksidacije površine samih elektrokatalizatora. Kada je u pitanju treća grupa elektroda, CoAu, koja je takođe ispitana u bikarbonatnom puferu ($pH = 7$), najbolji strujni odgovor je dobijen pri vremenu depozicije od 60 s, koje je i korišćeno za sva sledeća merenja.

Au-RE elektrode i Co/rGo elektroda, ispitane u bikarbonatnom puferu ($pH = 7$), pokazale su najbolji strujni odgovor pri potencijalu depozicije od $-0,9$ V, dok su CoAu i CoAu/rGO elektrode testirane u istom elektrolitu dale najbolji strujni odgovor pri nešto manje negativnoj vrednosti E_d ($-0,7$ V). Au/rGO elektroda je pri istim uslovima pokazala najviši intenzitet struje pika pri E_d od $-0,3$ V. Elektrode sa rGO ispitane u kiseljoj sredini (1 M HCl) psu dale najbolji strujni

odgovor pri vrednosti potencijala depozicije od -0,3 V. Naime, samo pri ovoj vrednosti nije došlo do oksidacije površine same elektrode, koja bi dovela do ometanja pojave oksidacionog pika As^{3+} jona.

Brzina polarizacije ciklovoltamograma je optimizovana za svaku grupu materijala s namerom da se dobije što veći intenzitet struje tako da se izbegne dominantnost kapacitivne struje.

Optimizovane vrednosti parametara za svaku elektrodu iskorišćene su za dalja merenja u cilju određivanja granice detekcije As^{3+} jona na gore opisan način, pri čemu je utvrđeno da vrednost granice detekcije raste u sledećem nizu: $0,81 \pm 0,01$ ppb (Au-Ho, oblast linearnosti 2-12 ppb) < $1,09 \pm 0,06$ ppb (Au/rGO, 6-14 ppb) < $1,48 \pm 0,04$ ppb (Au-Dy, 2-18 ppb) < $1,6 \pm 0,2$ (Au-Y, 2-20 ppb) < $1,9 \pm 0,1$ ppb (Co/rGO, 10-20 ppb) < $2,2 \pm 0,5$ ppb (CoAu, 2-20 ppb) < $2,3 \pm 0,1$ ppb (Au-Sm, 4-20 ppb) < $4,5 \pm 0,1$ ppb (CoAu/rGO, 10-18 ppb). Treba istaći da su za sve elektrode, testirane u bikarbonatnom puferu (pH = 7) primenom ASV, dobijene niže vrednosti granice detekcije u odnosu na maksimalnu dozvoljenu koncentraciju arsena u vodi propisanu od strane Svetske zdravstvene organizacije (10 ppb) zbog čega sve ove legure predstavljaju potencijalne elektrodne materijale za elektrohemijske senzore za svakodnevna ispitivanja uzoraka voda.

Kako se u realnim uzorcima očekuje i prisustvo drugih jona, ispitani su i uticaj interferirajućih (konkurentskih) jona, konkretno jona Cu^{2+} . Analizom ciklovoltamograma snimljenih u prisustvu iste koncentracije Cu^{2+} i As^{3+} jona u bikarbonatnom puferu, donet je zaključak da su svi sintetisani materijali pokazali mogućnost selektivne detekcije As^{3+} i Cu^{2+} jona što potvrđuje pojava dva oksidaciona pika pri ispitivanju svake elektrode. Au-RE elektrode pokazale su pik od oksidacije As na oko -0,32 V, dok se pik usled oksidacije Cu pojavio na oko -0,2 V. Istu poziciju oksidacionog pika As pokazala je i CoAu elektroda, s tim što se pik od oksidacije Cu pomerio ka pozitivnijoj vrednosti potencijala (-0,04 V). CoAu/rGO elektrokatalizator pokazao je oksidacione pikove na pozitivnijim vrednostima potencijala: pik oksidacije As^0 na oko 0 V, a pik oksidacije Cu^0 na oko 0,12 V.

Među ispitivanim Au-RE elektrodama, Au-Y elektroda je pokazala jasno definisane pikove usled oksidacije As^0 pri analizi realnih uzoraka, rečnih i uzoraka iz vodovoda. Treba napomenuti da sami uzorci nisu sadržali arsen (što se vidi na osnovu odsustva pika na snimljenim baznim linijama), pa je dodata određena koncentracija (0,05 i/ili 1 mM) As^{3+} jona. CoAu/rGO elektroda je takođe pokazala dobar elektroanalitički odgovor u sva četiri realna uzorka, za razliku od Au/rGO elektrode koja je pokazala blago razvučen pik oksidacije As^0 i to u uzorku vode iz beogradskog vodovoda, dok Co/rGO elektroda nije bila aktivna. Elektroanalitički odgovor u rečnim uzorcima pokazala je i CoAu elektroda, ali sa manje izraženijim oksidacionim pikom u odnosu na Au-Y i CoAu/rGO elektrodu.

Na kraju, uspešnost detekcije i određivanja arsena u vodenim uzorcima, koja se ogleda u niskim vrednostima granice detekcije As^{3+} jona (LOD < 10 ppb) i u dobrom elektroanalitičkom odgovoru elektroda u realnim uzorcima (posebno Au-Y i CoAu/rGO), govori o tome da bi se njihovom primenom sem dobrog odgovora senzora, postigla i znatno niža cena u odnosu na senzore sa elektrodama od čistog zlata. Zbog svega navedenog može se reći da se elektrode ispitane u ovoj doktorskoj disertaciji, Au-RE (prvenstveno Au-Y), CoAu/rGo i CoAu, mogu koristiti u senzorima za detekciju As^{3+} jona pri svakodnevnim analizama uzoraka voda.

6. REFERENCE

- [1] K.R. Peter Ravenscroft, Hugh Brammer, Arsenic Pollution: A Global Synthesis, The first, John Wiley & Sons., 2009.
- [2] A. Vahidnia, G.B. Van Der Voet, F.A. De Wolff, Arsenic neurotoxicity - A review, *Hum. Exp. Toxicol.* 26 (2007) 823–832. <https://doi.org/10.1177/0960327107084539>.
- [3] D. Mohan, C.U. Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 1–53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>.
- [4] V. Petrak, G. Pavlovi, Ekotoksikologija arsena, *Int. Interdiscip. J. Young Sci. from Fac. Text. Technol.* 5 (2015) 86–98.
- [5] P.A. O'Day, Chemistry and mineralogy of arsenic, *Elements.* 2 (2006) 77–83. <https://doi.org/10.2113/gselements.2.2.77>.
- [6] M.F. Hughes, B.D. Beck, Y. Chen, A.S. Lewis, D.J. Thomas, Arsenic Exposure and Toxicology: A Historical Perspective, *Toxicol. Sci.* 123 (2011) 305–332. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfr184>.
- [7] A.B.M.R. Islam, J.P. Maity, J. Bundschuh, C.Y. Chen, B.K. Bhowmik, K. Tazaki, Arsenic mineral dissolution and possible mobilization in mineral-microbe-groundwater environment, *J. Hazard. Mater.* 262 (2013) 989–996. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.022>.
- [8] D. Lièvreumont, P.N. Bertin, M.C. Lett, Arsenic in contaminated waters: Biogeochemical cycle, microbial metabolism and biotreatment processes, *Biochimie.* 91 (2009) 1229–1237. <https://doi.org/10.1016/j.biochi.2009.06.016>.
- [9] V. Sele, J.J. Sloth, A.K. Lundebye, E.H. Larsen, M.H.G. Berntssen, H. Amlund, Arsenolipids in marine oils and fats: A review of occurrence, chemistry and future research needs, *Food Chem.* 133 (2012) 618–630. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.004>.
- [10] R.A. Yokel, S.M. Lasley, D.C. Dorman, The speciation of metals in mammals influences their toxicokinetics and toxicodynamics and therefore human health risk assessment, *J. Toxicol. Environ. Heal. - Part B Crit. Rev.* 9 (2006) 63–85. <https://doi.org/10.1080/15287390500196230>.
- [11] B. Dalmacija, what determines the water quality, *J. Eng. Process. Manag.* 2 (2010) 49–66.
- [12] J.F. Ferguson, J. Gavis, A review of the arsenic cycle in natural waters, *Water Res.* 6 (1972) 1259–1274. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(72\)90052-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(72)90052-8).
- [13] Q. Fernando, A review of arsenic (III) in groundwater1, *Crit. Rev. Environ. Control.* 21 (1991) 1–39. <https://doi.org/10.1080/10643389109388408>.
- [14] K. Sasaki, H. Nakano, W. Wilopo, Y. Miura, T. Hirajima, Sorption and speciation of arsenic by zero-valent iron, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 347 (2009) 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.10.033>.
- [15] P.B. Ravi Naidu, Euan Smith, Gary Owens, *Managing Arsenic in the Environment: From Soil to Human Health*, CSIRO, Collingwood, Australia, 2006.
- [16] M.Š. Dragica Stojiljković, Desanka Tošić, Sadržaj arsena i kvalitet voda, *Letop. Naučnih Rad.* 28 (2004) 195–202.
- [17] S. Tamaki, W.T.F. Jr, *Environmental Biochemistry of Arsenic*, Rev. Od Environ. Contam. Toxicol. 124 (1992) 79–110.
- [18] J. Pacyna, Atmospheric emissions of arsenic, cadmium, lead and mercury from high temperature processes in power generation and industry, in: K. Hutchinson TC; Meema (Ed.), *Lead, Mercur. Cadmium Arsen. Environ.*, John Wiley & Sons, New York, NY, 1987: pp. 69–87.
- [19] V. Novaković, A. Tomić, N. Nikolić, D. Petrović, *Zagađenje i zaštita zemljišta i podzemnih voda*, Novi Sad, 2018.
- [20] D.L. Branislava Jovanović, Uklanjanje arsena iz vode adsorpcijom na nekonvencionalnim materijalima, *Vodoprivreda.* 43 (2011) 127–150.
- [21] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of

- arsenic in natural waters, *Appl. Geochemistry*. 17 (2002) 517–568.
- [22] H. Kolya, K. Hashitsume, C.W. Kang, Recent advances in colorimetric detection of arsenic using metal-based nanoparticles, *Toxics*. 9 (2021) 1–17. <https://doi.org/10.3390/toxics9060143>.
- [23] J. Bundschuh, M.I. Litter, F. Parvez, G. Román-ross, H.B. Nicolli, J. Jean, C. Liu, D. López, M.A. Armienta, L.R.G. Guilherme, A. Gomez, L. Cornejo, L. Cumbal, R. Toujaguez, C. Rica, Science of the Total Environment One century of arsenic exposure in Latin America : A review of history and occurrence from 14 countries, *Sci. Total Environ.* 429 (2012) 2–35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.024>.
- [24] K. Kim, S. Bang, Y. Zhu, A.A. Meharg, P. Bhattacharya, Arsenic geochemistry , transport mechanism in the soil – plant system , human and animal health issues, *Environ. Int.* 35 (2009) 453–454. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.001>.
- [25] L.O.K. Iren Varsanyi, Arsenic , iron and organic matter in sediments and groundwater in the Pannonian Basin , Hungary, *Appl. Geochemistry*. 21 (2006) 949–963. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.03.006>.
- [26] M.A. Halim, R.K. Majumder, S.A. Nessa, Y. Hiroshiro, M.J. Uddin, J. Shimada, K. Jinno, Hydrogeochemistry and arsenic contamination of groundwater in the Ganges Delta Plain, Bangladesh, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1335–1345. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.046>.
- [27] I.A. Katsoyiannis, A.I. Zouboulis, Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters, *Water Res.* 38 (2004) 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.09.011>.
- [28] T. Viraraghavan, K.S. Subramanian, J.A. Aruldoss, Arsenic in drinking water - Problems and solutions, *Water Sci. Technol.* 40 (1999) 69–76. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00432-1](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00432-1).
- [29] D.N.G. Mazumder, 6. Health Effects Chronic Arsenic Toxicity, Elsevier Inc., 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-418688-0.00006-X>.
- [30] H.A.L. Rowland, E.O. Omoregie, R. Millot, C. Jimenez, J. Mertens, C. Baciú, S.J. Hug, M. Berg, Geochemistry and arsenic behaviour in groundwater resources of the Pannonian Basin (Hungary and Romania), *Appl. Geochemistry*. 26 (2011) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.10.006>.
- [31] M. Ujević, Ž. Duić, C. Casiot, L. Sipos, V. Santo, Ž. Dadić, J. Halamić, Occurrence and geochemistry of arsenic in the groundwater of Eastern Croatia, *Appl. Geochemistry*. 25 (2010) 1017–1029. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.04.008>.
- [32] I.T. Dalibor Marinković, Milka Vidović, Nikola Maldenović, ELIMINATION OF ARSENIC FROM THE UNDERGROUND WATERS IN THE REGION OF WEST BACKA, in: *Water Supply Sewerage Syst.*, 2007: pp. 118–124.
- [33] R. Zakhar, J. Derco, F. Čacho, An overview of main arsenic removal technologies, *Acta Chim. Slovaca*. 11 (2018) 107–113. <https://doi.org/10.2478/acs-2018-0016>.
- [34] Z. Zhao, Z. Zhang, C. Li, H. Wu, J. Wang, Y. Lu, MOF derived iron oxide-based smart plasmonic Ag/Au hollow and porous nanoshells “ultra-microelectrodes” for ultra-sensitive detection of arsenic, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 16164–16169. <https://doi.org/10.1039/c8ta05093g>.
- [35] S. Kempahanumakkagari, A. Deep, K.H. Kim, S. Kumar Kailasa, H.O. Yoon, Nanomaterial-based electrochemical sensors for arsenic - A review, *Biosens. Bioelectron.* 95 (2017) 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.04.013>.
- [36] M. Yang, Z. Guo, L.N. Li, Y.Y. Huang, J.H. Liu, Q. Zhou, X. Chen, X.J. Huang, Electrochemical determination of arsenic(III) with ultra-high anti-interference performance using Au-Cu bimetallic nanoparticles, *Sensors Actuators, B Chem.* 231 (2016) 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.009>.
- [37] T. Agusa, J. Fujihara, H. Takeshita, H. Iwata, Individual Variations in Inorganic Arsenic Metabolism Associated with AS3MT Genetic Polymorphisms, *Int. J. Mol. Sci.* (2011) 2351–

2382. <https://doi.org/10.3390/ijms12042351>.
- [38] B.K. Mandal, K.T. Suzuki, Arsenic round the world : a review, *Talanta*. 58 (2002) 201–235.
- [39] K. Radinović, J. Milikić, D.M.F. Santos, A. Saccone, S. De Negri, B. Šljukić, Electroanalytical sensing of trace amounts of As(III) in water resources by Gold–Rare Earth alloys, *J. Electroanal. Chem.* 872 (2020) 114232. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114232>.
- [40] Y. Hong, K. Song, J. Chung, Health Effects of Chronic Arsenic Exposure, *J. Prev. Med. Public Heal.* (2014) 245–252.
- [41] A. Abdul, K.S.M., Jayasinghe, S.S., Chandana, E.P.S., Jayasumana, C., Silva, P.M.C.S.D., Arsenic and human health effects: A Review, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* (2015) 828–846. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.09.016>.
- [42] J.C. Saha, A.K. Dikshit, A. M. Bandyopadhyay, K.C. Saha, Critical Reviews in Environmental Science and Technology A Review of Arsenic Poisoning and its Effects on Human Health A Review of Arsenic Poisoning and its Effects on Human Health, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* (1999) 281–313.
- [43] C.R. Lage, A. Nayak, C.H. Kim, Arsenic ecotoxicology and innate immunity, *Integr. Comp. Biol.* 46 (2006) 1040–1054. <https://doi.org/10.1093/icb/icl048>.
- [44] F. Wolfe-simon, P.C.W. Davies, A.D. Anbar, Did nature also choose arsenic?, *Int. J. Astrobiol.* 8 (2009) 69–74. <https://doi.org/10.1017/S1473550408004394>.
- [45] R.N. Ratnaïke, Arsenic in health and disease, in: P.B. and P.N. Ravi Naidu, Euan Smith, Gary Owens (Ed.), *Manag. Arsen. Environ. From Soil to Hum. Heal.*, CSIRO, Australia, Collingwood, 2006: pp. 297–311.
- [46] P.B. Tchounwou, J.A. Centeno, A.K. Patlolla, Arsenic toxicity , mutagenesis , and carcinogenesis – a health risk assessment and management approach, *Mol. Cell. Biochem.* 255 (2004) 47–55.
- [47] R. Singh, S. Singh, P. Parihar, V. Pratap, Ecotoxicology and Environmental Safety Arsenic contamination , consequences and remediation techniques : A review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 112 (2015) 247–270. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.009>.
- [48] B.E. Obinaju, Mechanisms of arsenic toxicity and carcinogenesis, *J. Microbiol. Res.* 2017 (2017).
- [49] R.A. Schwartz, Arsenic and the skin, *Int. J. Dermatol.* 36 (1997) 241–250.
- [50] D.G. Mazumder, Chronic Arsenic Toxicity and Human Health Chronic arsenic toxicity & human health, *Indian J. Med. Res.* . 128 (2008) 436–447.
- [51] S. V Rajiv, M. George, G. Nandakumar, Dermatological manifestations of arsenic exposure, *J. Ski. Sex. Transm. Dis.* 5 (2023) 14–21. <https://doi.org/10.25259/JSSTD>.
- [52] M. Rahman, M. Yunus, S. Yeasmin, Detecting arsenic-related skin lesions : Experiences from a large community- based survey in Bangladesh Detecting arsenic-related skin lesions : Experiences from a large community-based survey in Bangladesh, *Int. J. Environ. Health Res.* 17 (2007) 141–149. <https://doi.org/10.1080/09603120701219154>.
- [53] B. Petrusevski, S. Sharma, W.G. Van Der Meer, F. Kruis, M. Khan, M. Barua, J.C. Schippers, Four years of development and field-testing of IHE arsenic removal family filter in rural Bangladesh, *Water Sci. Technol.* (2008) 53–59. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.335>.
- [54] C. Chen, S. Wang, J. Chiou, C. Tseng, H. Chiou, Y. Hsueh, S. Chen, M. Wu, M. Lai, Arsenic and diabetes and hypertension in human populations : A review, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 222 (2007) 298–304. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2006.12.032>.
- [55] I. Plavšić, F. , Žuntar, *Uvod u analitičku toksikologiju*, Školska knjiga, Zagreb, 2006.
- [56] M.F. Hughes, B.D. Beck, Y. Chen, A.S. Lewis, D.J. Thomas, Arsenic Exposure and Toxicology : A Historical Perspective, *Toxicol. Sci.* 123 (2011) 305–332. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfr184>.
- [57] U. United State of Environmental Protection Agency, Drinking water standards for arsenic, (2001).

- [58] Background document for preparation of WHO, Guidelines for Drinking-water Quality(4th ed.), Vol. 1 (2011).
- [59] S. Yamamura, Drinking water guidelines and standards., United Nations Synth. Rep. Arsen. Drink. Water (Draft Report),. (2001).
- [60] K D Vernon-Parry, Scanning Electron Microscopy: an introduction, *Analysis*. 13 (2000) 40–44.
- [61] W. Zhou, R. Apkarian, Z.L. Wang, D. Joy, Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM), *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.* (2007) 1–40. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1.
- [62] A. Abdullah, A. Mohammed, Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review, *Proc. 2018 Int. Conf. Hydraul. Pneum. - HERVEX*. (2019) 77–85.
- [63] L.D. Slavko Mentus, Fizičko-hemijska analiza, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2015.
- [64] C.Y. Tang, Z. Yang, Transmission Electron Microscopy (TEM), Elsevier B.V., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5>.
- [65] G.H. Michler, S. Martin-luther-, *Electron Microscopy in Polymer Science*, *Appl. Spectroscopy Rev.* 28 (1993) 327–384. <https://doi.org/10.1080/05704929308018116>.
- [66] A.H. Khoja, A. Muchtar, A Review of X-ray Photoelectron Spectroscopy Technique to Analyze the Stability and Degradation Mechanism of Solid Oxide Fuel Cell Cathode Materials, *Materials (Basel)*. 15 (2022) 2540.
- [67] B.J. Inkson, Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, Elsevier Ltd, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>.
- [68] H. Khan, A.S. Yerramilli, A. D’Oliveira, T.L. Alford, D.C. Boffito, G.S. Patience, Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD, *Can. J. Chem. Eng.* 98 (2020) 1255–1266. <https://doi.org/10.1002/cjce.23747>.
- [69] J. Epp, X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization, Elsevier Ltd, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>.
- [70] A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi, Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD, *World J. Nano Sci. Eng.* 02 (2012) 154–160. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>.
- [71] Vukoman Jokanović, Fotelektronska spektroskopija rendgenskih zraka, in: *Instrum. Metod. Ključ Za Razumevanje Nanotehnologije i Nanomedicine*, Inženjerska akademija Srbije i Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd, 2014: p. 9.
- [72] S. Oswald, X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Analysis of Surfaces, *Encycl. Anal. Chem.* (2013) 1–35. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2517.pub2>.
- [73] F.A. Stevie, C.L. Donley, Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 38 (2020) 063204. <https://doi.org/10.1116/6.0000412>.
- [74] M.J. Tomlinson, L. Lin, J.A. Carusot, Plasma Mass Spectrometry as a Detector for Chemical Speciation Studies *, *Analyst*. 120 (1995) 583–589.
- [75] J.A. Caruso, Elemental Speciation with Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 65 (1993) 585–597.
- [76] G.K. Zoorob, J.W. Mckiernan, J.A. Caruso, ICP-MS for Elemental Speciation Studies, *Mikrochim. Acta*. 128 (1998) 145–168.
- [77] Steve J. Hill, Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications, Sheffield Academic Press, Sheffield, UK, 1999.
- [78] A. Antić-Jovanović, *Atomska spektroskopija*, Srbija, Beograd, 1999.
- [79] K.L. Linge, K.E. Jarvis, Back to Basics Review Quadrupole ICP-MS: Introduction to Instrumentation , Measurement Techniques and Analytical Capabilities, *Geostand. Geoanalytical Res.* 33 (2009) 445–467.
- [80] J.P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B*. 33 (1986) 8822–8824.

- [81] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [82] P. Perdew, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A.* 38 (1988) 3098–3100.
- [83] C. Lee, C. Hill, N. Carolina, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 785–789.
- [84] M.M. Rahman, M.A. Hussein, K.I. Aly, M. Abdullah, Thermally stable hybrid polyarylidene (azomethine-ether) s polymers (PAAP): an ultrasensitive arsenic (III) sensor approach, *Des. Monomers Polym.* 21 (2018) 82–98. <https://doi.org/10.1080/15685551.2018.1471793>.
- [85] Y. Yuan, X. Zhu, S. Wen, R. Liang, L. Zhang, J. Qiu, Electrochemical assay for As (III) by combination of highly thiol- rich trithiocyanuric acid and conductive reduced graphene oxide nanocomposites, *J. Electroanal. Chem.* (2018) 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.039>.
- [86] W. Jin, G. Maduraiveeran, Electrochemical detection of chemical pollutants based on gold nanomaterials, *Trends Environ. Anal. Chem.* 14 (2017) 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2017.05.001>.
- [87] K. Pungjunun, S. Chaiyo, I. Jantrahong, S. Nantaphol, W. Siangproh, O. Chailapakul, Anodic stripping voltammetric determination of total arsenic using a gold nanoparticle-modified boron-doped diamond electrode on a paper-based device, *Microchim. Acta.* 185 (2018) 324. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2821-7>.
- [88] M.B. Gumpu, M. Veerapandian, U.M. Krishnan, J.B.B. Rayappan, Electrochemical sensing platform for the determination of arsenite and arsenate using electroactive nanocomposite electrode, *Chem. Eng. J.* 351 (2018) 319–327. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.097>.
- [89] S. Kumar, G. Bhanjana, N. Dilbaghi, R. Kumar, A. Umar, Fabrication and characterization of highly sensitive and selective arsenic sensor based on ultra-thin graphene oxide nanosheets, *Sensors Actuators, B Chem.* 227 (2016) 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.11.101>.
- [90] Z.G. Liu, X.J. Huang, Voltammetric determination of inorganic arsenic, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 60 (2014) 25–35. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.04.014>.
- [91] M.B. Gumpu, G.K. Mani, N. Nesakumar, A.J. Kulandaisamy, K.J. Babu, J.B.B. Rayappan, Electrocatalytic nanocauliflower structured fluorine doped CdO thin film as a potential arsenic sensor, *Sensors Actuators, B Chem.* 234 (2016) 426–434. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.011>.
- [92] P. Carrera, P.J. Espinoza-Montero, L. Fernández, H. Romero, J. Alvarado, Electrochemical determination of arsenic in natural waters using carbon fiber ultra-microelectrodes modified with gold nanoparticles, *Talanta.* 166 (2017) 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.01.056>.
- [93] M. Zaib, M.M. Athar, A. Saeed, U. Farooq, Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic-A review, *Biosens. Bioelectron.* 74 (2015) 895–908. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.07.058>.
- [94] L.R.F. Allen J. Bard, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, NY, 2000.
- [95] Slavko Mentus, *Elektrohemija*, 3. izdanje, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2008.
- [96] N.G. Biljana Šljukić Paunoković, Ivana Stojković Simatović, *Elektroanalitička hemija*, 1. izdanje, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2022.
- [97] A.J. Bard, C.G. Zoski, Allen J. Bard, *Anal. Chem.* (2000) 346–352.
- [98] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ.* 95 (2018) 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.
- [99] J.F. Rusling, S.L. Suib, Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry, *Adv. Mater.* 6 (1994) 922–930. <https://doi.org/10.1002/adma.19940061204>.
- [100] S.E. Ward Jones, F.G. Chevallier, C.A. Paddon, R.G. Compton, General theory of cathodic

- and anodic stripping voltammetry at solid electrodes: Mathematical modeling and numerical simulations, *Anal. Chem.* 79 (2007) 4110–4119. <https://doi.org/10.1021/ac070046b>.
- [101] K.Z. Brainina, N.A. Malakhova, N.Y. Stojko, Stripping voltammetry in environmental and food analysis, *Fresenius. J. Anal. Chem.* 368 (2000) 307–325. <https://doi.org/10.1007/s002160000525>.
- [102] T.R. Copeland, Anodic Stripping Voltammetry, *Anal. Chem.* 46 (1974) 1257–1268.
- [103] R. Kalvoda, M. Kopanica, J. Heyrovskij, INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY ANALYTICAL CHEMISTRY DIVISION SUBCOMMITTEE ON ENVIRONMENTAL ANALYTICAL CHEMISTRY “ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRY IN TRACE ANALYSIS”, *J. Jordan (USA)*; R. Kalvoda (Czechoslovakia J. Tarradellas (Switzerl. 6187 (1989) 97–1.
- [104] V. Mirčeski, S. Skrzypek, M. Lovrić, Cathodic stripping voltammetry of uracil. Experimental and theoretical study under conditions of square-wave voltammetry, *Electroanalysis*. 21 (2009) 87–95. <https://doi.org/10.1002/elan.200804392>.
- [105] S. Dutta, G. Strack, P. Kurup, Gold nanostar electrodes for heavy metal detection, *Sensors Actuators, B Chem.* 281 (2019) 383–391. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.111>.
- [106] A. Buffa, D. Mandler, Arsenic(III) detection in water by flow-through carbon nanotube membrane decorated by gold nanoparticles, *Electrochim. Acta.* 318 (2019) 496–503. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.114>.
- [107] T. Mushiana, N. Mabuba, A.O. Idris, G.M. Peleyeju, B.O. Orimolade, D. Nkosi, R.F. Ajayi, O.A. Arotiba, An aptasensor for arsenic on a carbon-gold bi-nanoparticle platform, *Sens. Bio-Sensing Res.* 24 (2019) 100280. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2019.100280>.
- [108] C. Sullivan, D. Lu, E. Brack, C. Drew, P. Kurup, Voltammetric codetection of arsenic(III) and copper(II) in alkaline buffering system with gold nanostar modified electrodes, *Anal. Chim. Acta.* 1107 (2020) 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.02.015>.
- [109] X. Dai, O. Nekraseova, M.E. Hyde, R.G. Compton, Anodic stripping voltammetry of arsenic(III) using gold nanoparticle-modified electrodes, *Anal. Chem.* 76 (2004) 5924–5929. <https://doi.org/10.1021/ac049232x>.
- [110] L. Chao, X. Xiong, J. Liu, A. Xu, T. Huang, F. He, Q. Xie, Preparation of a porous Au electrode with a sacrificed Prussian blue analogue template for anodic stripping voltammetric analysis of trace arsenic(III), *Sensors Actuators, B Chem.* 253 (2017) 603–611. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.150>.
- [111] W.W. Li, F.Y. Kong, J.Y. Wang, Z.D. Chen, H.L. Fang, W. Wang, Facile one-pot and rapid synthesis of surfactant-free Au-reduced graphene oxide nanocomposite for trace arsenic (III) detection, *Electrochim. Acta.* 157 (2015) 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.150>.
- [112] S. Ebrahimi, A. Afkhami, T. Madrakian, Z. Amouzegar, Self-supporting porous S-doped graphitic carbon nitride as a multifunctional support of Au catalyst: Application to highly sensitive and selective determination of arsenic (III) in a wide range of pH, *Electrochim. Acta.* 437 (2023) 141496. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141496>.
- [113] M. Yang, P.H. Li, W.H. Xu, Y. Wei, L.N. Li, Y.Y. Huang, Y.F. Sun, X. Chen, J.H. Liu, X.J. Huang, Reliable electrochemical sensing arsenic(III) in nearly groundwater pH based on efficient adsorption and excellent electrocatalytic ability of AuNPs/CeO₂-ZrO₂ nanocomposite, *Sensors Actuators, B Chem.* 255 (2018) 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.204>.
- [114] A. Jimana, M.G. Peleyeju, L. Tshwenya, K. Pillay, O.A. Arotiba, Voltammetric analysis of As(III) at a cobalt nanoparticles/reduced graphene oxide modified exfoliated graphite electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 10127–10140. <https://doi.org/10.20964/2018.11.09>.
- [115] J. Milikić, I. Stoševski, J. Krstić, Z. Kačarević-Popović, Š. Miljanić, B. Šljukić, Electroanalytical Sensing of Bromides Using Radiolytically Synthesized Silver Nanoparticle Electrocatalysts, *J. Anal. Methods Chem.* 2017 (2017) 1–9.

<https://doi.org/10.1155/2017/2028417>.

- [116] B. Šljukić, R. Baron, C. Salter, A. Crossley, R.G. Compton, Combinatorial electrochemistry using metal nanoparticles: From proof-of-concept to practical realisation for bromide detection, *Anal. Chim. Acta.* 590 (2007) 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.03.021>.
- [117] A. Laboratorija, Z.A. Ispitivanje, A.D. “BIO-EKOLOŠKI CENTAR” za istraživanje u industrijskoj proizvodnji i zaštiti životne sredine ZRENJANIN, (n.d.).
- [118] X. Liu, Y. Yao, Y. Ying, J. Ping, Recent advances in nanomaterial-enabled screen-printed electrochemical sensors for heavy metal detection, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 115 (2019) 187–202. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.021>.
- [119] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [120] D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 59 (1999) 1758–1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- [121] K. Radinović, D. Mladenović, J. Milikić, M. Alsaiani, F.A. Harraz, D.M.F. Santos, B. Šljukić, Tuning Electrocatalytic Activity of Gold Silver Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide for Oxygen Reduction Reaction, *J. Electrochem. Soc.* 169 (2022) 054501. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac67b7>.
- [122] A. Saccone, D. MacCì, S. Delfino, R. Ferro, Phase diagram of the terbium-gold alloy system, *Intermetallics.* 8 (2000) 229–237. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00099-0](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00099-0).
- [123] A. Saccone, D. Macciò, S. Delfino, R. Ferro, The neodymium-gold phase diagram, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 30 (1999) 1169–1176. <https://doi.org/10.1007/s11661-999-0266-7>.
- [124] C. Zhou, M. Yang, S.S. Li, T.J. Jiang, J.H. Liu, X.J. Huang, X. Chen, Electrochemically etched gold wire microelectrode for the determination of inorganic arsenic, *Electrochim. Acta.* 231 (2017) 238–246. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.184>.
- [125] K. Radinović, J. Milikić, V. Vodnik, M. Otoni, S. Škapin, B. Šljukić, Tailoring gold-conducting polymer nanocomposites for sensors applications : Proof of concept for As (III) sensing in aqueous media, *Synth. Met.* 278 (2021) 116834. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116834>.
- [126] A. Salimi, H. Mamkhezri, R. Hallaj, S. Soltanian, Electrochemical detection of trace amount of arsenic(III) at glassy carbon electrode modified with cobalt oxide nanoparticles, *Sensors Actuators, B Chem.* 129 (2008) 246–254. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.08.017>.
- [127] Z. Jia, A.O. Simm, X. Dai, R.G. Compton, The electrochemical reaction mechanism of arsenic deposition on an Au(1 1 1) electrode, *J. Electroanal. Chem.* 587 (2006) 247–253. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.11.017>.
- [128] M. Khairy, N.A. Choudry, M. Ouasti, D.K. Kampouris, R.O. Kadara, C.E. Banks, Gold nanoparticle ensembles allow mechanistic insights into electrochemical processes, *ChemPhysChem.* 11 (2010) 875–879. <https://doi.org/10.1002/cphc.200900825>.
- [129] <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>, Accessed on April 20, 2020, (n.d.).
- [130] N.U.A. Babar, K.S. Joya, M.A. Tayyab, M.N. Ashiq, M. Sohail, Highly Sensitive and Selective Detection of Arsenic Using Electrogenerated Nanotextured Gold Assemblage, *ACS Omega.* 4 (2019) 13645–13657. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00807>.
- [131] S.H. Wen, R.P. Liang, L. Zhang, J.D. Qiu, Multimodal Assay of Arsenite Contamination in Environmental Samples with Improved Sensitivity through Stimuli-Response of Multiligands

- Modified Silver Nanoparticles, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 6223–6232. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04934>.
- [132] S.H. Wen, Y. Wang, Y.H. Yuan, R.P. Liang, J.D. Qiu, Electrochemical sensor for arsenite detection using graphene oxide assisted generation of prussian blue nanoparticles as enhanced signal label, *Anal. Chim. Acta.* 1002 (2018) 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.11.057>.
- [133] R.P. Liang, L.D. Yu, Y.J. Tong, S.H. Wen, S.P. Cao, J.D. Qiu, An ultratrace assay of arsenite based on the synergistic quenching effect of Ru(bpy)₃²⁺ and arsenite on the electrochemiluminescence of Au-g-C₃N₄ nanosheets, *Chem. Commun.* 54 (2018) 14001–14004. <https://doi.org/10.1039/c8cc08353c>.
- [134] M. Yang, X. Chen, T.J. Jiang, Z. Guo, J.H. Liu, X.J. Huang, Electrochemical Detection of Trace Arsenic(III) by Nanocomposite of Nanorod-Like α -MnO₂ Decorated with ~5 nm Au Nanoparticles: Considering the Change of Arsenic Speciation, *Anal. Chem.* 88 (2016) 9720–9728. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02629>.
- [135] M.M. Jakšić, Towards the reversible electrode for hydrogen evolution in industrially important electrochemical processes, *Int. J. Hydrogen Energy.* 11 (1986) 519–532. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(86\)90019-4](https://doi.org/10.1016/0360-3199(86)90019-4).
- [136] R. Tarozaitė, A. Sudavičius, Z. Sukackienė, E. Norkus, Electroless cobalt deposition from a glycinate solution using morpholine borane as a reducing agent, *Trans. Inst. Met. Finish.* 92 (2014) 146–152. <https://doi.org/10.1179/0020296714Z.000000000172>.
- [137] V. da R. Caffarena, J.L. Capitaneo, R.A. Simão, A.P. Guimarães, Preparation of electrodeposited cobalt nanowires, *Mater. Res.* 9 (2006) 205–208. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000200017>.
- [138] J. Milikić, U. Stamenović, V. Vodnik, S.P. Ahrenkiel, B. Šljukić, Gold nanorod-polyaniline composites: Synthesis and evaluation as anode electrocatalysts for direct borohydride fuel cells, *Electrochim. Acta.* 328 (2019) 135115. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135115>.
- [139] A. Alshareef, K. Laird, R.B.M. Cross, Chemical synthesis of copper nanospheres and nanocubes and their antibacterial activity against *Escherichia coli* and *Enterococcus sp.*, *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* 30 (2017) 29–35. <https://doi.org/10.1007/s40195-016-0518-7>.
- [140] S. Elzey, J. Baltrusaitis, S. Bian, V.H. Grassian, Formation of paratacamite nanomaterials via the conversion of aged and oxidized copper nanoparticles in hydrochloric acidic media, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3162–3169. <https://doi.org/10.1039/c0jm03705b>.
- [141] S. Hebić, K.B. Kokoh, K. Servat, T.W. Napporn, Shape-dependent electrocatalytic activity of free gold nanoparticles toward glucose oxidation, *Gold Bull.* 46 (2013) 311–318. <https://doi.org/10.1007/s13404-013-0119-4>.
- [142] A. Lu, D. Peng, F. Chang, Z. Skeete, S. Shan, A. Sharma, J. Luo, C. Zhong, Composition- and Structure-Tunable Gold–Cobalt Nanoparticles and Electrocatalytic Synergy for Oxygen Evolution Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 20082–20091. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06087>.
- [143] V. Poza-Nogueiras, M. Pazos, M.Á. Sanromán, E. González-Romero, Double benefit of electrochemical techniques: Treatment and electroanalysis for remediation of water polluted with organic compounds, *Electrochim. Acta.* 320 (2019) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134628>.
- [144] A. Karthika, S. Selvarajan, P. Karuppasamy, A. Suganthi, M. Rajarajan, A novel highly efficient and accurate electrochemical detection of poisonous inorganic Arsenic (III) ions in water and human blood serum samples based on SrTiO₃/β-cyclodextrin composite, *J. Phys. Chem. Solids.* 127 (2019) 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.11.008>.
- [145] A.O. Idris, J.P. Mafa, N. Mabuba, O.A. Arotiba, Nanogold modified glassy carbon electrode for the electrochemical detection of arsenic in water, *Russ. J. Electrochem.* 53 (2017) 170–177. <https://doi.org/10.1134/S1023193517020082>.
- [146] M. Rajkumar, S. Thiagarajan, S.M. Chen, Electrochemical detection of arsenic in various

- water samples, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 3164–3177.
- [147] S. Sahoo, P.K. Sahoo, A.K. Satpati, Gold Nano Particle and Reduced Graphene Oxide Composite Modified Carbon Paste Electrode for the Ultra Trace Detection of Arsenic (III), *Electroanalysis*. 29 (2017) 1400–1409. <https://doi.org/10.1002/elan.201600676>.
- [148] S. Wu, Q. Zhao, L. Zhou, Z. Zhang, Stripping analysis of trace arsenic based on the MnOx/AuNPs composite film modified electrode in alkaline media, *Electroanalysis*. 26 (2014) 1840–1849. <https://doi.org/10.1002/elan.201400219>.
- [149] S. Yasmin, S. Cho, S. Jeon, Electrochemically reduced graphene-oxide supported bimetallic nanoparticles highly efficient for oxygen reduction reaction with excellent methanol tolerance, *Appl. Surf. Sci.* 434 (2018) 905–912. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.199>.
- [150] R. Baron, B. Šljukić, C. Salter, A. Crossley, R.G. Compton, Electrochemical detection of arsenic on a gold nanoparticle array, *Russ. J. Phys. Chem. A.* 81 (2007) 1443–1447. <https://doi.org/10.1134/S003602440709018X>.
- [151] K. Radinović, J. Milikić, A. Balčiūnaitė, Z. Sukackienė, M. Bošković, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, B. Šljukić, Low Au-content CoAu electrodes for environmental applications, *RSC Adv.* 12 (2022) 26134–26146. <https://doi.org/10.1039/d2ra04828k>.
- [152] R.B. Bijoy Sankar Boruah, Selective detection of arsenic (III) based on colorimetric approach in aqueous medium using functionalized gold nanoparticles unit, *Mater. Today Proc.* 213 (2018) 352–361. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa661>.
- [153] K.S. Harisha, B. Narayana, Y. Sangappa, Highly selective and sensitive colorimetric detection of arsenic(III) in aqueous solution using green synthesized unmodified gold nanoparticles, *J. Dispers. Sci. Technol.* 44 (2021) 132–143. <https://doi.org/10.1080/01932691.2021.1931286>.

7. BIOGRAFIJA AUTORA

Kristina Radinović je rođena 05. marta 1993. godine u Loznici, Republika Srbija. Osnovnu i srednju školu, kao nosilac Vukove diplome, završila je u Loznici. Osnovne akademske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2012/2013. godine. Diplomirala je 2016. godine sa srednjom ocenom 8,54 i ocenom 10 na odbrani diplomskog rada. Tema diplomskog rada bila je *Tragovi u forenzičkom ispitivanju*. Školske 2016/2017. godine upisala je master akademske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, koje je završila 2017. godine sa prosečnom ocenom 9,50 i ocenom 10 na odbrani master rada. Tema master rada bila je *Identifikacija nukleotidnih sekvenci molekula DNK zasnovana na hidrolizi fluorescentno obeleženih proba*. Eksperimentalni deo master rada urađen je u DNK laboratoriji na Institutu za Sudsku medicinu „Milovan Milovanović“ Medicinskog fakulteta u Beogradu. Tokom osnovnih i master studija bila je stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Doktorske akademske studije upisala je školske 2017/2018 godine na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Od maja 2018. do novembra 2019. godine bila je stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekta br. 172043: „Elektroprovodni i redoks-aktivni polimeri i oligomeri: sinteza, struktura, svojstva i primena“. Po osnovu istog projekta je zaposlena na Fakultetu za fizičku hemiju kao istraživač-pripravnik od decembra 2019. godine, a od januara 2021. godine kao istraživač-saradnik.

U periodu 2020-2021. godine bila je član tima bilateralnog projekta Srbija-Portugal pod nazivom „Primena ugljeničnih materijala na biološkoj osnovi i pravljenje njihovih kompozita sa oksidima/sulfidima metala za primenu u superkondenzatorima visokih performansi“, kojim je rukovodio dr Nemanja Gavrilov, vanredni profesor Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Angažovana je na projektu „IDEJE“ (2022-2024.) Fonda za nauku Republike Srbije „Napredni provodni materijali na bazi polimera za elektrohemijsku konverziju i skladištenje energije, senzore i zaštitu životne sredine“, pod rukovodstvom dr Gordane Ćirić-Marjanović, redovnog profesora Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

Odlukom Veća naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu, na sednici održanoj 02. jula 2020. godine, data je saglasnost na predlog teme za izradu doktorske disertacije pod nazivom *Elektrohemijska detekcija i određivanje jona As^{3+} u uzorcima vode pomoću elektroda na bazi legura i nanokompozita zlata*, mentora dr Biljane Šljukić Paunković, redovnog profesora Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

Publikacije proistekle iz doktorske disertacije

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu M21:

1. **Kristina Radinović**, Jadranka Milikić, Diogo M. F. Santos, Adriana Saccone, Serena De Negri, Biljana Šljukić, *Electroanalytical Sensing of Trace Amounts of As(III) in Water Resources by Gold-Rare Earth Alloys*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 872, (2020), 114232.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114232>

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu M22:

1. **Kristina Radinović**, Jadranka Milikić, Aldona Balčiūnaitė, Zita Sukackienė, Marko Bošković, Loreta Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė and Biljana Šljukić, *Low Au-content CoAu electrodes for environmental applications*, RSC Advances, 12 (2022), 26134.
<https://doi.org/10.1039/D2RA04828K>

Saopštenje sa međunarodnog naučnog skupa štampan u izvodu M34:

1. **Kristina Radinović**, Jadranka Milikić, Aldona Balčiūnaitė, Zita Sukackienė, Loreta Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė and Biljana Šljukić, *Arsenic detection by cobalt gold electrodes in aqueous media*, 64th International conference for students of physics and natural science, Open readings 2021, 16-19 March, Vilnius, Lithuania.

Ostali naučni radovi i saopštenja kandidata

Rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti M21:

1. **Kristina Radinović**, Dušan Mladenović, Jadranka Milikić, Mabkhoot Alsaiani, Farid A. Harraz, Diogo M.F. Santos and Biljana Šljukić, *Tuning Electrocatalytic Activity of Gold–Silver Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide for Oxygen Reduction Reaction*, Journal of The Electrochemical Society, 169 (2022) 054501. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/ac67b7>

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu M21:

1. **Kristina Radinović**, Jadranka Milikić, Una Stamenović, Vesna Vodnik, Mojca Otoničar, Srečo Škapin, Biljana Šljukić, *Tailoring Gold-Conducting Polymer Nanocomposites for Sensors Applications: Proof of concept for As(III) Sensing in Aqueous Media*, Synthetic Metals 278 (2021) 116834. doi: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116834>

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu M22:

1. Anup Paul, **Kristina Radinović**, Susanta Hazra, Dušan Mladenović, Biljana Šljukić, Rais Ahmed Khan, M. Fátima C. Guedes da Silva, Armando J. L. Pombeiro, *Electrocatalytic Behavior of an Amide Functionalized Mn(II) Coordination Polymer on ORR, OER and HER*, *Molecules*, 27(21), (2022), 7323. <https://doi.org/10.3390/molecules27217323>
2. Filipe Gusmão, Dušan Mladenović, **Kristina Radinović**, Diogo M.F. Santos, Biljana Šljukić, *Polyoxometalates as electrocatalysts for electrochemical energy conversion and storage*, *Energies*, 15(23) (2022), 9021. <https://doi.org/10.3390/en15239021>
3. Aldona Balčiūnaitė, Kush K. Upadhyay, **Kristina Radinović**, Diogo M. F. Santos, M. F. Montemor and Biljana Šljukić, *Steps towards highly-efficient water splitting and oxygen reduction using nanostructured b-Ni(OH)₂*, *RSC Advances*, 12 (2022), 10020. <https://doi.org/10.1039/D2RA00914E>

Saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini M33:

1. Jadranka Milikić, **Kristina Radinović**, Una Stamenković, Vesna Vodnik, S. P. Ahrenkiel, Biljana Šljukić, *Au-PANI sensors for detection of arsenic in aqueous media*, Physical Chemistry 2018, September 24-28, 2018, Belgrade, The Book of Abstracts, proceeding Volume I p. 391-394.

- Ivan Skadrić, **Kristina Radinović**, Oliver Stojković, *Analysis of cytochrome P450 2D6 functional variants in Serbian human population*, First Congress of Molecular Biologists of Serbia - CoMBoS (with international participation), September 20-22, 2017, Belgrade, Serbia.

Saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu M34:

- Ana Nastasić, Jadranka Milikić, **Kristina Radinović**, Aldona Balčiūnaitė and Biljana Šljukić, *Iron and copper nanoparticles deposited on reduced graphene oxide for oxygen reduction reaction*, 66th International conference for students of physics and natural science, Open readings 2023, 18-21 April, Vilnius, Lithuania
- Jadranka Milikić, Ana Nastasić, **Kristina Radinović**, Aldona Balčiūnaitė and Biljana Šljukić, *Iron and copper nanoparticles deposited on reduced graphene oxide for oxygen evolution reaction*, 66th International conference for students of physics and natural science, Open readings 2023, 18-21 April, Vilnius, Lithuania.
- Teodora Đurić, Filipe M. B. Gusmão, Jadranka Milikić, Sara Knežević, Dalibor Stanković, **Kristina Radinović**, Diogo M. F. Santos, Nemanja Gavrilov, Biljana Šljukić, *Catalysts Toward Highly Efficient Rechargeable Metal-air Batteries: Polyoxometalates with Reduced Graphene Oxide*, COIN2022, Contemporary batteries and supercapacitors international symposium 2022, 1-2 June, Belgrade, Serbia.
- Jadranka Milikić, **Kristina Radinović**, and Biljana Šljukić, *Sodium borohydride oxidation at gold silver nanoparticles on reduced graphene oxide*, 65th International conference for students of physics and natural science, Open readings 2022, 15-18 March, Vilnius, Lithuania.
- Kristina Radinović**, Dušan Mladenović, Jadranka Milikić, Diogo M. F. Santos, Biljana Šljukić, *Catalytic Performance of AuAg/rGO Electrodes for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Medium*, 72st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry 29 August - 3 September 2021 Hybrid Meeting - Jeju Island, Korea/Online.
- Kristina Radinović**, Jadranka Milikić, Nikola Cvjetičanin, Tanja Barudžija, Biljana Šljukić, *Electrochemical Detection of Arsenic³⁺ on Gold α -K₀₁₅MnO₂, α -K₀₁₈MnO₂ and β -MnO₂ Electrodes*, Solid-State Science & Research Meeting, 10 & 11 June 2021, Zagreb, Croatia.
- J. Rmuš, **K. Radinović**, S. Dimitrijević, Ž. Mravik, I. Milanović, I. Stojković Simatović, S. Kurko, *Effects of morphology on electrochemical performance of mechanochemically milled molybdenum disulfide*, Solid-State Science & Research Meeting, 10 & 11 June 2021, Zagreb, Croatia.
- Kristina Radinović**, Jadranka Milikić, Nikola Cvjetičanin, Tanja Barudžija, Biljana Šljukić, *Electroanalytical Detection of Trace Arsenic(III) in Aqueous Media Using AgMnO₂ Electrode*, 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry 30 August - 4 September 2020 Belgrade, Serbia.

8. PRILOZI

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана Кристина Радиновић

Број индекса 2017/0313

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Електрохемијска детекција и одређивање јона As^{3+} у узорцима воде помоћу електрода на бази легура и нанокompозита злата

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора Кристина Радиновић

Број индекса 2017/0313

Студијски програм Докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада Електрохемијска детекција и одређивање јона As^{3+} у узорцима воде помоћу електрода на бази легура и нанокмпозита злата

Ментор др Биљана Шљукић Паунковић, редовни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

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

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Електрохемијска детекција и одређивање јона As^{3+} у узорцима воде помоћу електрода на бази легура и нанокмпозита злата

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.