

UNIVERZITET U BEOGRADU

Hemijski fakultet

Dalibor M. Stanković

Primena metil-3,5-bis[(di(2-  
pikolil)amino)metil]benzoata za modifikaciju  
elektrode od staklastog ugljenika

Doktorska disertacija

Beograd, 2012. godina

UNIVERSITY OF BELGRADE

Faculty of Chemistry

Dalibor M. Stanković

Application of methyl-3 ,5-bis [(di (2-pikolil)  
amino) methyl] benzoate for modification of  
glassy carbon electrode

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

**Mentor:**

**vanredni profesor, dr Dragan Manojlović**  
**Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu**

**Članovi komisije:**

**vanredni profesor, dr Goran Roglić**  
**Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu**

**redovni profesor, dr Rastko Vukićević**  
**Prirodno-matematički fakultet,**  
**Univerzitet u Kragujevcu**

Datum odbrane:

*Ova doktorska disertacija urađena je na Katedri za analitičku hemiju hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu pod rukovodstvom dr Dragana Manojlovića, vanrednog profesora Hemijskog fakulteta u Beogradu.*

*Ovom prilikom želim da se zahvalim:*

*Vanr. prof. dr Draganu Manojloviću koji mi je omogućio da se bavim naučno-istraživačkim radom u oblasti elektroanalitičke hemije kao i na ukazanom poverenju, pomoći i podršci u svim fazama izrade ovog rada.*

*Vanr. prof. dr Goranu Rogliću na aktivnom učešću u izradi ovog rada, mnogim korisnim savetima i velikoj pomoći na samom početku bavljenja mojim istraživačkim radom prilikom sinteze jonofore.*

*Red. prof. dr Rastku Vukićeviću na korisnim savetima i sugestijama koji su omogućili da ovaj rad dobije svoj završni oblik.*

*Veliku zahvalnost dugujem i mr Vojinu Krsmanoviću na velikoj pomoći prilikom pisanja radova.*

*Svim kolegama iz laboratorije 538, Hiosu, Branku, Saletu, Bekiju, Bilji, Ivanu, Jeleni Mutić, Dejanu, Jeleni Nešić, Marijani, Sandri, Anđeliji, Milici Sentić, Milici Jović na svestranoj pomoći i mnogim korisnim sugestijama.*

*Svojoj porodici na pomoći i podršci koju su mi pružili tokom trajanja izrade ove disertacije.*

## Primena metil-3,5-bis[(di(2-pikolil)amino)metil]benzoata za modifikaciju elektrode od staklastog ugljenika

Cilj ove doktorske disertacije jeste razvoj novog tipa modifikovane elektrode na bazi staklastog ugljenika i njene optimizacije za određivanje sadržaja mikroelemenata u uzorcima iz životne sredine. Ova elektroda bi se bez prethodne pripreme koristila za određivanja sadržaja mikroelemenata u vodi, kao i u biološkim uzorcima i uzorcima zemljišta nakon mikrotalasne digestije. Razvoj ovakve elektrode unapredio bi današnje elektroanalitičke tehnike koje se zasnivaju na određivanju sadržaja mikroelemenata na visećoj kapi žive kao radnoj elektrodi, kao i na elektrodi od tankog živinog filma, iako ove imaju veoma nisku granicu detekcije i odličnu reproduktivnost. Zbog toksičnosti žive i njenih soli, elektrode od nje sve manje se koristi kao radne elektrode, a u nekim zemljama upotreba žive je potpuno zabranjena. Zbog toga se danas razvija veliki broj različitih tipova modifikovanih elektroda koje bi u budućnosti mogle da zamene živine elektrode, a koje bi imale iste ili bolje karakteristike od ovih, što se pre svega odnosi na granicu detekcije, osetljivost i postizanje veće selektivnosti (zbog specifičnosti modifikovanih elektroda). Najčešći primer modifikovanih elektroda predstavljaju elektrode modifikovane organskim jedinjenjima, koja mogu biti specifične i selektivne jonofore, ugrađene u polimernu matricu. Takve jonofore se mogu koristiti kao senzitivni elementi na radnim elektrodama prilikom elektroanalitičkih merenja. Na ovom principu razvijen je novi tip elektrode gde je kao polimerna matrica korišćen nafion a kao selektivna jonofora za modifikaciju kompleks metil-3,5-bis[(di(2-pikolil)amino)metil]benzoata sa bakrom (Cu-DPABA) na elektrodi od staklastog ugljenika (Cu-DPABA-NA/GCE). U cilju postizanja optimalnih rezultata, prvenstveno u pogledu granice detekcije i selektivnosti, ispitani su sledeći parametri:

- debljina filma,
- potencijal depozicije,
- vreme depozicije i
- pH opseg, elektrolit i stabilnost elektrode.

**Ključne reči:** modifikovane elektrode, jonofora, nafion, ciklična voltometrija, metode sa obogaćivanjem i sukcesivnim rastvaranjem, bakar, olovo, kadmijum.

Naučna oblast: hemija. Uža naučna oblast: analitička hemija

## Application of methyl-3 ,5-bis [(di (2-pikolil) amino) methyl] benzoate for modification of glassy carbon electrode

The aim of this dissertation is the development of a new type of modified electrode based on glassy carbon, and its optimization for the determination of trace elements in environmental samples. This electrode would be used without prior preparation for the determination of trace elements in water, and in biological and soil samples prepared with microwave digestion.

The development of such electrode would improve the present electroanalytical technique, which are based on the determination of trace elements on the hanging mercury drop as working electrode, and thin film of mercury electrode, although these electrodes have very low detection limit and excellent reproducibility.

Because of the toxicity of mercury and its salts, mercury electrodes are less and less is use as working electrodes, and in some countries the use of mercury is completely forbidden. Now is a number of different types of modified electrodes in develop, that may eventually replace mercury electrode, and have the same or better performance, primarily related to the detection limit, sensitivity and greater selectivity (due to the specificificity of modified electrode). The most common example of modified electrodes are electrodes modified with organic compounds, which can be specific and selective ionophore, embedded in the polymer matrix. Such ionophores can be used as sensitive elements of the working electrodes in electroanalytical measurements.

Based on this, a new type of electrode was developed. Nafion was used as polymer matrix, and as a selective ionophore for modification a complex methyl-3 ,5-bis [(di (2-pikolil) amino) methyl] benzoate with copper (Cu-DPABA) on a glassy carbon electrode was used (Cu-DPABA-NA/GCE). In order to achieve optimal results, especially in terms of detection limits and selectivity, following parameters were investigated:

- Thickness of the film,
- The potential of deposition,
- Time of deposition, and
- pH range, the electrolyte and electrode stability.

**Keywords:** modified electrodes, ionophore, Nafion, cyclic voltammetry, methods of enrichment and successive dissolution, copper, lead, cadmium.

**Scientific field:** Chemistry. **Field of Academic Expertise:** Analytical Chemistry

# Sadržaj

<b>1.</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Opšti deo</b>	<b>3</b>
2.1	Poreklo mikroelemenata u životnoj sredini	3
2.2	Biološka aktivnost i toksičnost pojedinih mikroelemenata (Pb, Cd, Cu)	4
2.3	Olovo	6
2.4	Kadmijum	8
2.5	Bakar	9
2.5.1	Biološka uloga bakra	10
2.5.2	Potrebe u ishrani	11
2.6	Metode za određivanje sadržaja bakra, olova i kadmijuma u vodi	12
2.7	Elektrohemijske tehnike	13
2.8	Potencimetrija	19
2.9	Dinamička elektrohemija	26
2.10	Ciklična voltometrija	31
2.10.1	Istorijski razvoj	31
2.10.2	Reverzibilni (Nernstovski) sistem	37
2.10.3	Ireverzibilni sistemi	45
2.10.4	Praktični aspekti CV	48
2.10.4.1	Elektrode i ćelije	48
2.10.4.2	Rastvarači i elektroliti	49
2.10.4.3	Eksperimentalna ograničenja	49
2.11	Pulsne tehnike	51
2.12	Diferencijalna pulsna polarografija	55



2.13	Polarografija sa pravougaonim talasima (Square Wave Voltammetry, SWV)	59
2.14	Metode sa obogaćivanjem i sukcesivnim rastvaranjem	65
2.14.1	Anodna striping voltometrija	65
2.14.2	Adsorpciona striping voltometrija	68
2.14.3	Primeri upotrebe metoda sa obogaćivanjem i sukcesivnim rastvaranjem	71
2.14.4	Instrumentacija	73
2.15	Hemijski modifikovane elektrode	74
2.15.1	Polimerno modifikovane elektrode sa organskim molekulima	74
<b>3.</b>	<b>Eksperimentalni deo</b>	<b>80</b>
3.1	Priprema elektrode	85
<b>4.</b>	<b>Rezultati i diskusija</b>	<b>86</b>
4.1	Ispitivanje elektrohemijskog ponašanja modifikovane elektrode	86
4.2	Potenciometrijsko određivanje bakra	89
4.3	Određivanje bakra metodama sa obogaćivanjem i sukcesivnim rastvaranjem (anodnom striping voltametrijom) pomoću Cu-DPABA-NA/GCE	95
4.4	Primena nove elektrode za određivanje koncentracije bakra u realnim uzorcima DPASV i SWASV	102
4.5	Određivanje olova i kadmijuma metodama sa obogaćivanjem i sukcesivnim rastvaranjem (anodnom striping voltametrijom) pomoću Cu-DPABA-NA/GCE	106
4.6	Primena nove elektrode za određivanje koncentracije olova i kadmijuma u realnim uzorcima DPASV i SWASV	114
<b>5.</b>	<b>Zaključak</b>	<b>119</b>
<b>6.</b>	<b>Literatura</b>	<b>121</b>

## 1. Uvod

Usled permanentne kontaminacije životne sredine kao posledice antropogenih aktivnosti dolazi do stalnog povećanja fona toksičnih mikroelemenata u životnoj sredini. Zbog toga se u većini zemalja u svetu, bez obzira na geografsku lokaciju, posvećuje posebna pažnja sadržaju toksičnih mikroelemenata u akvatičnim sistemima, sedimentima, zemljištu, atmosferskim talozima, hrani i bioti. Pored određivanja ukupnog sadržaja toksičnih mikroelemenata od posebne važnosti je poznavanje njihovih biogeochemijskih ciklusa odnosno uslova pod kojima može doći do njihove mobilizacije iz relativno stabilnih zemljišnih i sedimentnih depoa, a samim tim i njihovog negativnog uticaja na čoveka. Zbog toga je veoma važno raspolagati pouzdanim, brzim i relativno jeftinim analitičkim metodama za njihovo određivanje. Stalno izlaganje većim sadržajima toksičnih metala, odnosno njihov unos u organizam putem vode i hrane, može da izazove niz ozbiljnih posledica po zdravlje, kao što su pigmentacija, hiperkeratoza, rak jetre, pluća, bubrega, bešike ili kože, gastrointestinalna i oštećenja srca kao i hronično trovanje [1]. Uprkos značajnom metodološkom napretku, olovo, kadmijum i bakar ostaju elementi koje je teško analizirati savremenim instrumentalnim tehnikama uz prihvatljivu granicu detekcije, pouzdanost, preciznost, tačnost, vreme trajanja analize i prihvatljivu cenu određivanja po jediničnom određivanju. U ove svrhe se često koriste voltametrijske metode analize koje predstavljaju kompromis između cene instrumenata, vremena određivanja i cene eksploatacije. Voltametrijski instrumenti su neuporedivo jeftiniji od često primenjivanih AAS, ICP i ICP-MS tehnika a kao osnovna ograničenja mogu se navesti vreme trajanja pojedinačne analize i relativno velike smetnje usled interferencije matriksa [2-8]. Za analizu tragova toksičnih elemenata u životnoj sredini voltametrijskim metodama do sada su se veoma uspešno koristile radne elektrode od viseće živine kapi i elektroda od tankog živinog filma (obično na staklastom ugljeniku) [9-11]. Međutim, zbog velike toksičnosti žive kao i njenih soli, upotreba živinih radnih elektroda se sve više izbegava bez obzira na brojne analitičke prednosti koje one imaju. [12]. U ove svrhe se danas koristi veliki broj modifikovanih elektroda koje sa manje ili više uspeha zamenjuju elektrode na bazi žive. Otuda,

poboljšanje već postojećih i razvoj novih modifikovanih elektroda, bez primene žive, ima veliki značaj za razvoj teorijskih osnova elektrohemije, ali i veoma važan praktičan značaj jer bi omogućilo određivanje toksičnih mikroelemenata u životnoj sredini, sa istom selektivnošću i istim ili nižim granicama određivanja u poređenju sa već pomenutim elektrodama na bazi žive.

## 2. Opšti deo

### 2.1 Poreklo mikroelemenata u životnoj sredini

Mikroelementi mogu dospeti na dva načina u životnu sredinu: prirodnim procesima (procesima površinskog raspadanja, fluvijalnim transportom, vulkanskom aktivnošću, atmosferskom depozicijom i erozijom) i kao rezultat aktivnosti čoveka. Sadržaj ovih elemenata u životnoj sredini predstavlja značan indikator njenog kvaliteta [13].

Glavni izvor elemenata u prirodi je Zemljina kora. Deset makroelemenata - kiseonik, silicijum, aluminijum, gvožđe, kalcijum, natrijum, kalijum, magnezijum, titan i fosfor - čine preko 99% ukupnog sadržaja elemenata u Zemljinoj kori. Preostali elementi u periodnom sistemu nazivaju se elementi u tragovima ili mikroelementi i njihove pojedinačne koncentracije obično ne prelaze 1000 mg/kg (0,1%), a za najveći broj elemenata koncentracije su manje od 100 mg/kg.

Sa naglim naučno-tehnološkim razvojem u svim granama privrede, povećana je emisija toksičnih mikroelemenata, koji su na taj način postali značajni zagađivači životne sredine. Sa povećanjem emisije teških metala, povećavaju se i njihove koncentracije u sedimentima, zemljištu i vodi.

Neki od značajnih izvora zagađenja ovim elementima su atmosferski talozi, sagorevanje fosilnih goriva, upotreba mineralnih đubriva i pesticida, organskih đubriva, otpadne vode iz industrije, odlaganje i uništavanje urbanih i industrijskih otpadaka, metalurška industrija, rudnici i topionice obojenih metala (ispušteni otpaci koji dospevaju u vodotokove) i mnogi drugi [14].

Od hemijskih sredstava koji se koriste u biljnoj proizvodnji najznačajniji potencijalni zagađivači okolne sredine su mineralna đubriva i pesticidi (herbicidi, insekticidi, fungicidi). Pesticidima i mineralnim đubrivima se u vodu, zemljište i biljke unose teški metali, koji potom dospevaju u organizam životinja i ljudi. Urbano smeće i mulj iz otpadnih voda, kao i blizina industrijskih pogona za preradu ruda,

topionice metala (Zn, Cu, Pb) i fabrike mineralnih đubriva mogu biti značajni zagađivači okoline, preko vode, zemljišta ili vazduha (gasovi, dim, čađ, izduvni gasovi iz vozila). Rudarska aktivnost je jedan od mnogih zagađivača prirodne sredine. Metali i metaloidi, kao što su Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb i Zn često se oslobađaju u velikim količinama tokom ili nakon rudarske aktivnosti i mogu dovesti do destrukcije vodenih ekosistema [15]. Iako je većina teških elemenata u relativno nedostupnim formama, u interakciji jalovišta sa mikroorganizmima ili kompleksirajućim agensima metali mogu da budu mobilisani u životnu sredinu. U blizini izvora kontaminacije, koncentracija metala može biti višestruko veća, a pH može opasti za nekoliko jedinica, u poređenju sa prirodnim vrednostima [15].

Rezultati analize raspodele i biodostupnosti metala iz zone starog olovnog jalovišta Belt koji je u blizini Velike reke u Misuriju, ukazali su da većina metala postaje bioloski dostupna kao rezultat interakcije jalovišta sa vodenom sredinom. Pokazano je takođe da se teški metali u rečnom sistemu, koji najverovatnije potiču iz jalovišta aktivno transportuju rekom i akumuliraju u životnoj sredini [14].

## **2.2 Biološka aktivnost i toksičnost pojedinih mikroelemenata (Pb, Cd, Cu)**

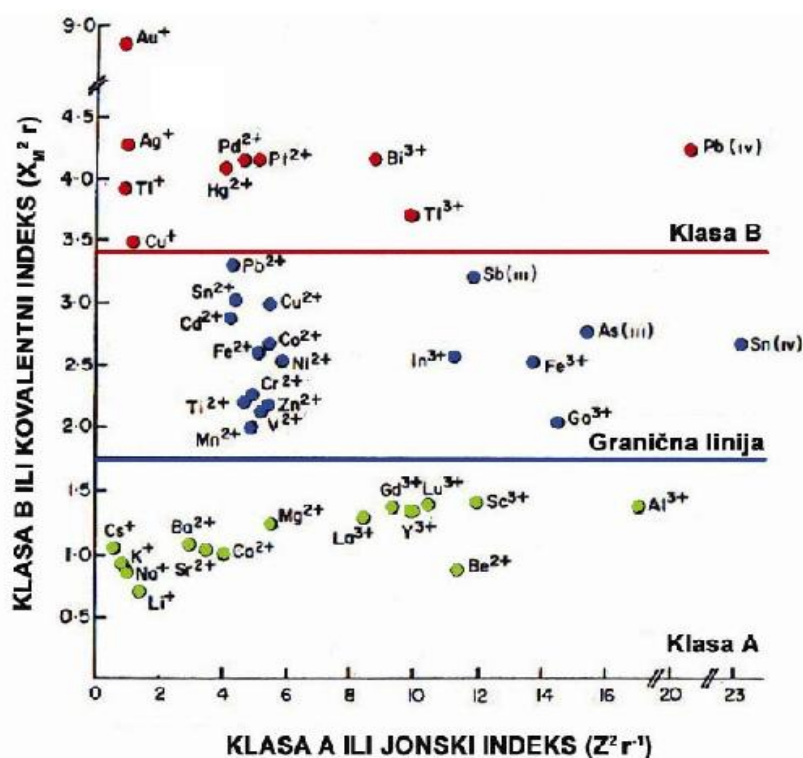
Sa otkrićem da su metali jedan od najčešćih uzroka bolesti koje se javljaju u živim organizmima sve više se obraća pažnja na njihovo određivanje, pošto se dozvoljena donja granica njihove količine u vodama, hrani i drugim stvarima koje imaju dodira sa živim svetom, prvenstveno ljudima, snižava iz godine u godinu. Mehanizam toksičnosti metala može da bude različit. Metali mogu da blokiraju različite biološke funkcije određenih grupa biomolekula (npr. proteina ili enzima), da zamenjuju esencijalne metalne jone kod biomolekula ili da modifikuju aktivnu formu biomolekula. Elektron-donori koji su najčešće dostupni za vezivanje sa metalima su amino-, karboksilna- i sulfidna grupa (aktivna mesta najbitnijih enzima uključena u transport kiseonika i ćelijske energije).

Sličnosti u toksičnosti metala mogu se objasniti u skladu sa klasifikacijom prema reaktivnosti: klasa A, grupa koja ima afinitet prema kiseoniku, klasa B grupa

koja ima afinitet prema azotu ili sumporu i međuklasa (Slika 1.). Prema toksičnosti najtoksičniji su joni klase B, zatim joni međuklase a najmanje toksični su joni klase B.

Najtoksičnija klasa B ima najširi spektar mehanizama toksičnosti. Najefikasniji su kod vezivanja za SH grupe (npr. cistein) i grupa koje sadrže azot (lizin, histidin imidazol i slični) na katalitički aktivnim centrima enzima. Mogu izmestiti endogene jone u graničnoj grupi jona, na primer  $Zn^{2+}$  iz metaloenzima, uzrokujući inaktivaciju enzima kroz konformacione promene. Zajedno sa nekim od graničnih jona mogu formirati lipofilna organometalna jedinjenja uključujući Hg, As, Sn, Tl, Pb, sposobne da prođu kroz ćelijsku membranu i akumuliraju se u ćeliji ili organelama. Neki od njih su redoks aktivni u metaloproteinima ( $Cu^{2+}/Cu^+$ ), što može da dovede do strukturnih i funkcionalnih promena ovih. Granični joni mogu da izmeste druge endogene granične jone ili jone iz klase A iz biomolekula. Toksičnost klase A je u vezi sa zamenom endogenih jona klase A drugim nestabilnim jonom iz iste klase.

Procena ekološkog uticaja metala izvodi se u oblasti posmatranja vodenih sistema koji primaju vodu iz rudnika, mulj, industrijski otpad ili mulj sa visokim sadržajem metala kojima se pripisuje toksičnost. Najinteresantniji su svakako Pb i Cd sa ekotoksikološkog aspekta. Oni nisu esencijalni, nemaju nikakvu poznatu metaboličku ulogu (njihovo prisustvo u organizmu je posledica isključivo kontaminacije), imaju visok odnos antropogenog i prirodnog unosa u organizam i oni su endokrini disruptori i imunosupresori.



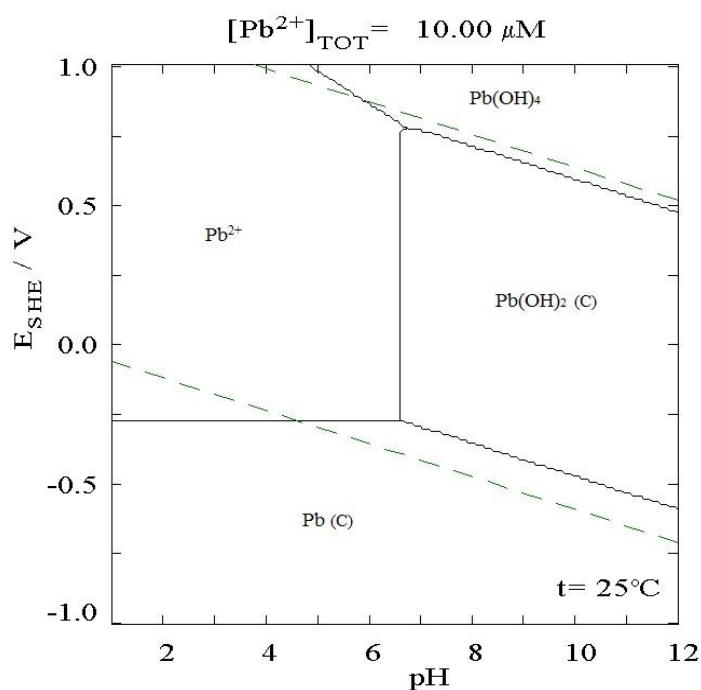
Slika 1. Klasifikacija metala prema toksičnosti

## 2.3 Olovo

Olovo je toksičan metal koji može da ošteti nervne veze (naročito kod dece), a uzrok je poremećaja u krvi i mozgu. Trovanje olovom najčešće je posledica konzumiranja hrane ili vode kontaminirane olovom, ali se može javiti i nakon slučajnog uzimanja kontaminirane prašine ili iz boja. Dugoročna izloženost jedinjenjima olova (naročito dobro rastvorljivim, ili jakim oksidantima kao što je  $\text{PbO}_2$ ) može da izazove nefropatiju ili da dovede do velikih bolova u stomaku. Dejstvo olova je isto bez obira da li ulazi u organizam kroz disajne organe ili gutanjem. Olovo može da deluje na sve organe i sisteme organa u ljudskom telu bez obzira da li je reč o odraslom čoveku ili detetu, a glavna meta mu je nervni sistem [16-18]. Dugotrajna izloženost može da smanji performanse u nekim testovima koji mere funkciju nervnog sistema. To može da dovede do slabosti u prstima, zglobovima ili gležnjevima. Izlaganje olovu može takođe da izazove malo povećanje krvnog pritiska

i da izazove anemiju, kod sredovečnih i starijih ljudi pre svih. Izlaganje većim koncentracijama dovodi do oštećenja mozga i bubrega kod odraslih i kod dece i na kraju da uzrokuje smrt. Kod trudnica visok nivo olova može da dovede do pobačaja.

U ljudskom telu olovo inhibira porfobilinogen sintazu i ferohelatazu, sprečava sintezu oba porfobilinogena i inkorporaciju gvožđa u protoporfirin IX, i na kraju sintezu hema. U slučaju da ne dolazi do pravilne sinteze hema može da dođe do anemije. U nižim koncentracijama ponaša se kao analog kalcijumu i ometa provodljivost jona u nervnim kanalima. Akutno trovanje olovom leči se sa dinatrijum-kalcijum-EDTA [19-21]. Ovaj helatni agens ima veći afinitet prema olovu nego prema kalcijumu, što dovodi do izmene, a nakon toga se izlučuje kroz urin ostavljajući bezopasni kalcijum u organizmu.



Slika 2. Pourbeovi dijagrami olova u nekompleksirajućoj vodenoj sredini (perhlorna kiselina/natrijum hidroksid)



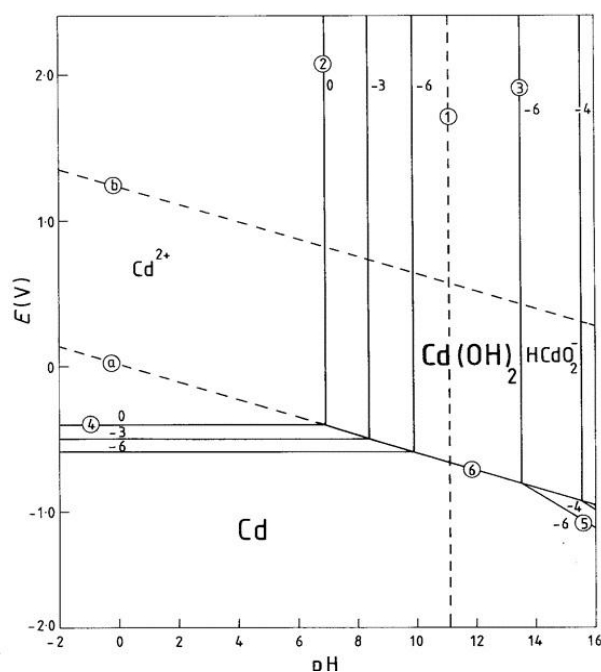
## 2.4 Kadmijum

Kadmijum nema poznatu korisnu ulogu kod viših organizama, ali je kadmijum-zavisna karbon-anhidraza pronađena kod nekih morskih organizama. Ovi organizmi žive u oblasti sa veoma niskim sadržajem cinka tako da kadmijum obavlja njegovu ulogu u različitim anhidrazama. Ovo je otkriveno korišćenjem rendgenske fluorescentne spektroskopije.

Najopasniji oblik izlaganja kadmijumu je udisanje prašine i isparenja koja ga sadrže ili gutanje rastvorljivih soli. Inhaliranjem para koje sadrže kadmijum dovodi do groznice, plućnog edema i na kraju do smrti.

Kadmijum je takođe opasan i po životnu sredinu. Glavni uzroci postojanja kadmijuma u životnoj sredini su sagorevanje fosilnih goriva, fosfatnih đubriva, prirodni izvori, proizvodnja gvožđa i čelika, proizvodnja cementa, proizvodnja obojenih metala kao i spaljivanje komunalnog otpada. Do sada je poznato nekoliko slučajeva trovanja kadmijumom. Deceniju pred drugi svetski rat japanski rudnik je kontaminirao reku Janzu sa kadmijumom i drugim toksičnim metalima. Kao posledica toga kadmijum se akumulirao u usevima pirinča koji se nalaze duž reke nizvodno od rudnika. Kod nekih članova lokalnih zajednica razvila se itai-itai bolest i došlo je do bubrežnih abnormalnosti, uključujući proteinuriju i glukozuriju. Žrtve ovog trovanja su najviše žene u menopauzi sa niskim sadržajem gvožđa i drugih minerala. Upotreba kadmijuma je zabranjena Direktivom Evropske unije o opasnim supstancama, koja zabranjuje upotrebu kadmijuma u elektronskoj i električnoj industriji.

Pušenje duvana je najvažniji pojedinačni izvor izlaganja kadmijumu. Procenjeno je da se oko 10% kadmijuma iz cigareta udahne prilikom pušenja. Apsorpcija kadmijuma kroz pluća je mnogo efikasnija nego kroz creva, a čak 50% udahnutog kadmijuma preko duvanskog dima može da se apsorbuje [22-24].



Slika 3. Pourbeov dijagram kadmijuma u vodi.

U proseku pušačima je 4 do 5 puta veći sadržaj kadmijuma u krvi i 2 do 3 puta veći sadržaj u bubrezima nego kod nepušača. Uprkos visokom sadržaju kadmijuma u duvanskom dimu postoji mala opasnost od izloženosti kadmijumu kod pasivnog pušenja. Malo veći sadržaj kadmijuma je otkriven kod dece prilikom izlaganja pasivnom pušenju.

## 2.5 Bakar

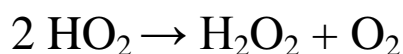
Bakar(II) joni su rastvorljivi u vodi, a u malim koncentracijama deluju antibakterijski, fungicidno i kao konzervansi drveta. U većim koncentracijama soli bakra su otrovne za više organizme, a u takvim uslovima potrebno je pratiti ishranu biljnog i životinjskog sveta. Bakar se u ljudskom organizmu najčešće nalazi u jetri, mišićima i kostima.

## 2.5.1 Biološka uloga bakra

Bogati izvori bakra uključuju ostrige, govedinu, jagnjetinu, brazilski orah, melasu, kakao i crni biber. Dobri izvori su jastozi, orasi, semenke suncokreta, zelene masline, avokado i pšenične mekinje.

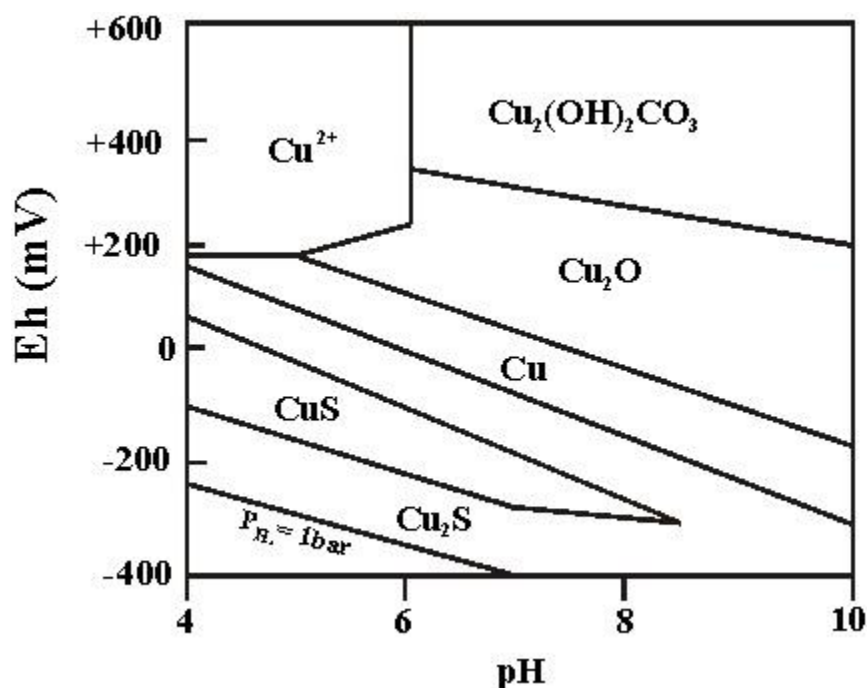
Proteini koji imaju bakar u sebi imaju različitu ulogu u organizmu u transportu elektrona i kiseonika, za procese koji se baziraju na lakom prelazu bakra(I) u bakar(II), tako da je biološka upotreba bakra krenula sa pojavom kiseonika u Zemljinoj kori. Protein hemocijanin je nosilac kiseonika i većini mekušaca i nekih zglavkara poput kraba. Hemocijanin je plave boje tako da ovi organizmi imaju plavu krv a ne crvenu kao kod organizama kod kojih ovu ulogu obavlja hemoglobin [24-26].

Bakar je takođe sastavni deo proteina koji su povezani sa obradom kiseonika u organizmu. Bakar se takođe nalazi u većini superoksid dizmutaza, proteinima koji razgrađuju superokside do kiseonika i vodonik-peroksida.



Neki proteini, kao što je “plavi bakarni protein”, ne reaguju direktno sa supstratom, prvenstveno što oni nisu enzimi. Ovi proteini oslobađaju elektrone u procesu koji se zove prenos elektrona.

Fotosinteza funkcioniše na transportu elektrona unutar tilakoid membrane. Centralna karika u ovom lancu je plastocijanin, plavi bakarni protein.



Slika 4. Purbeov dijagram bakra u vodi

## 2.5.2 Potrebe u ishrani

Bakar je esencijalni mikroelement u biljkama i životinjama ali ne i svim mikroorganizmima. Ljudsko telo sadrži nivo bakra od 1,4 do 2,1 mg po kilogramu telesne težine. Drugačije rečeno, minimalno dnevno unošenje bakra za normalno funkcionisanje tela je 0,97 mg dnevno. Bakar se adsorbuje u crevima, a zatim se transportuje do jetre i veže za albumin. Unosi se u organizam putem plazma proteina koji se zove ceruloplazmin gde se kontroliše njegov mehanizam i izlučuje u žuč [27].

Zbog svoje uloge u olakšanom uzimanju gvožđa, nedostatak bakra može da dovede do simptoma sličnih anemiji, neutropeniji, abnormalnosti u koštanom sistemu, hipopigmentaciji, poremećaja u rastu, povećanu mogućnost infekcija, osteoporozi i abnormalnosti u metabolizmu glukoze i holesterola. Nasuprot tome akumulacija bakra u tkivima naziva se Vilsonova bolest.

Različite soli bakra su uzimane prilikom pokušaja samoubistava i ubistava da bi se proizvela akutna toksičnost kod ljudi, verovatno zbog njegove uloge u redoks

ciklusima u organizmu i generisanja reaktivnih kiseoničnih vrsta koje oštećuju DNK. Odgovarajuća količina soli bakra koja je toksična kod životinja je 30 mg/kg. Minimalna količina koja je potrebna za pravilan rast kunića je najmanje 3 ppm u ishrani. Međutim pokazano je da i veća količina od čak 100, 200 i 500 ppm povoljno utiče na efikasnu proizvodnju, stopu rasta i razmnožavanje [1, 28].

Hronično trovanje bakrom se ne dešava kod ljudi često zbog njihovih transportnih sistema i regulisane adsorpcije i izlučivanja. Autosomske mutacije transportnih proteina bakra mogu da onemoguće ove sisteme i dovedu do akumulacije bakra (Wilsonova bolest) i ciroze jetre što se javlja kod osoba koje su nasledile dva defektna gena.

## **2.6 Metode za određivanje sadržaja bakra, olova i kadmijuma u vodi**

Zbog štetnosti mikroelemenata za životnu sredinu i čoveka, do danas su se razvile razne metode za detekciju njihovih niskih sadržaja. Prema načinu i instrumentaciji po kojoj rade, ove metode možemo podeliti u dve osnovne grupe: klasične metode (volumetrijske tehnike, gravimetrija) i instrumentalne metode.

Bakar se klasičnim postupcima najčešće određuje jodometrijskom metodom, koja se zasniva na oksido-redukcionoj reakciji bakra sa jodidom, a zatim nastalog joda sa natrijum-tiosulfatom [29]. Gravimetrijsko određivanje ovih metala svodi se na gradjenje njihovih soli ili oksida i izračunavanje njihove koncentracije računskim putem [30]. Veoma korisna klasična metoda je kompleksometrijska titracija. Zbog svog trajanja i granice detekcije danas se sve više koriste instrumentalne metode koje omogućuju brže, preciznije, a samim tim i jeftinije određivanje.

Spektrofotometrijski su bakar [31] i kadmijum [32] određivali Jankiewicz i saradnici. Sem ove tehnike dosta korišćena je i metoda atomske apsorpcione spektrometrije [33, 34], kao i indukovano kuplovane plazme sa optičkim emisionom spektrometrijom [35-37]. Od svih poznatih elektroanalitičkih tehnika danas se za određivanje sadržaja mikroelemenata najviše koriste metode sa obogaćivanjem i sukcesivnim rastvaranjem

[37-39] i potenciometrija [40-43]. Pored ovih metoda postoji još veoma veliki broj načina za određivanje sadržaja ovih mikroelemenata u vodi i drugim matriksima.

## 2.7 Elektrohemijske tehnike

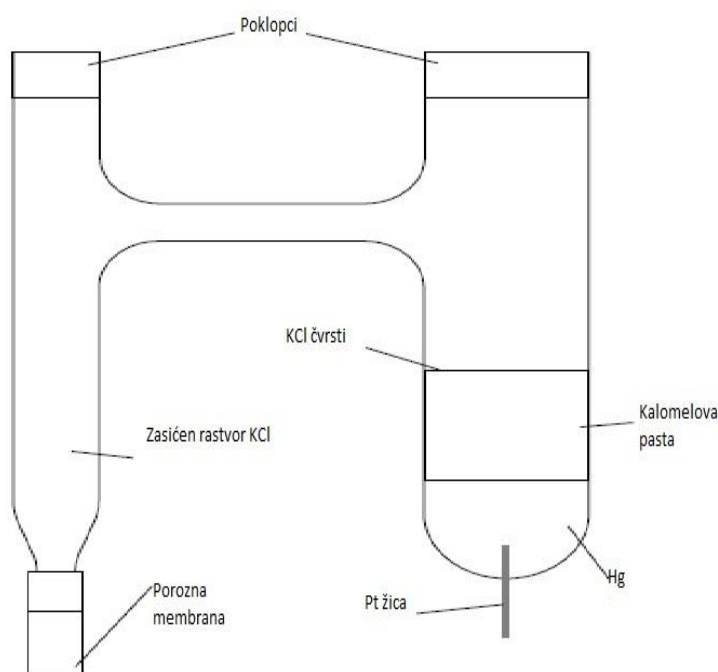
Veliki napredak u razumevanju elektrohemijskih procesa dolazi sa razvojem tehnika i instrumentacije za proučavanje elektrohemijskih reakcija i reakcija na površini elektrode.

Jednostavne elektroanalitičke tehnike se mogu podeliti u tri grupe: potenciometrija, konduktometrija i voltametrijsko/amperometrijske tehnike. Najčešća je upotreba trećeg tipa elektroanalitičkih tehnika, koje se generalno nazivaju i dinamička elektrohemija, mada se sve češće daje značaj potenciometrijskim analizama zbog sve većih napredaka na polju jon selektivnih elektroda (ion selective electrode, ISE) probijajući granicu detekcije ispod pikomolarnog (pM) nivoa [44, 45]. Sem toga potenciometrijske metode se koriste i u skenirajućoj elektrohemijskoj mikroskopiji (SECM) a pojedini biosenzori rade na potenciometrijskom principu.

Elektrohemija je široko polje i obuhvata one procese koji se dešavaju na granici između dve faze. Transfer elektrona sa metalne elektrode na aktivne redoks vrste u rastvoru elektrolita, kao i transfer jona iz vodene faze u organsku fazu, primeri su elektrohemijske reakcije. Prvi slučaj je najčešći primer elektrohemijske reakcije, međutim proces transfera jona je od velikog interesa za mnoga područja ispitivanja, na primer u ćelijskim procesima [46] kao i u transferu elektrona u polimerom modifikovanim elektrodama [47]. Ispitivani sistem je generalno jedna faza ali je važno napomenuti da se takav sistem ne može ispitivati eksperimentalno. Potrebno je ispitati celu elektrohemijsku ćeliju koja uključuje nekoliko različitih faza zajedno. U najjednostavnijem slučaju elektrohemijska ćelija uključuje dve elektrode uronjene u elektrolit. Razlika u elektrodnom potencijalu između njih se meri obično voltmetrima sa velikim otporom. Ukupni ćelijski potencijal predstavlja posebne promene potencijala koje se dešavaju prilikom svakog transfera naelektrisanja u ćeliji. U principu promenu potencijala jedne elektrohemijske ćelije kontrolišu i pravac i kinetika prenosa naelektrisanja. Iz toga sledi da je kontrola i merenje potencijala

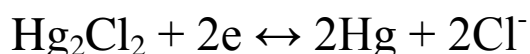
elektrohemijske ćelije veoma važan aspekt u eksperimentima koji obuhvataju dinamičku elektrohemiju.

Za dvoelektrodnu ćeliju, ukupnu reakciju čine dve polureakcije koje uključuju procese na dve elektrode. Obično se jedan od ovih procesa dešava na radnoj (u dinamičkoj elektrohemiji) ili na indikatorskoj elektrodi (u potenciometriji). Druga elektroda, koja se naziva referentna elektroda, služi da obezbedi konstantan sastav tako što održava konstantan-referentni potencijal. Zasićena kalomelova elektroda (ZKE), prikazana na slici 5, u prošlosti je najčešće primenjivana referentna elektroda za vodene rastvore.



Slika 5. Zasićena kalomelova elektroda [47]

Polureakcija koja se odvija na ovoj elektrodi predstavlja se ovako:



Upotreba zasićenog (i čvrstog) KCl u ovoj elektrodi obezbeđuje da koncentracija  $\text{Cl}^-$  ostaje konstantna. Redukcija  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , po gornjoj jednačini (s leva na desno) dovodi do proizvodnje  $\text{Cl}^-$ , ali to ne utiče na njegovu koncentraciju, zbog

dodatog KCl. U istoj reakciji s desna na levo (oksidacija Hg i formiranje  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) dolazi do utroška  $\text{Cl}^-$ , ali se to rešava sa rastvaranjem čvrstog KCl. Potrebno je napomenuti da i  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  i Hg imaju jediničnu aktivnost.

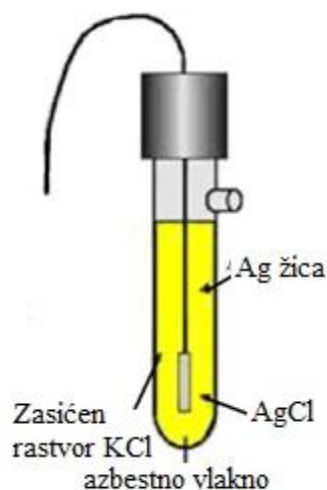
Zbog ovoga je značajno da se razviju notifikacije (oznake) za elektrohemijske ćelije i polućelije. Polućelija se, tada, šematski može prikazati na sledeći način:



Vertikalna linija ovde predstavlja granicu između dve faze. Ako jedna od faza ima više komponenta onda se odvajaju zapetom.

Danas se zbog toksičnosti žive najčešće primenjuje srebro/srebrohloridna elektroda.

Srebro-srebrohloridna elektroda se šematski označava  $\text{Ag}/\text{Ag}^+\text{Cl}^-/\text{K}^+\text{Cl}^-$  ili  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$  i sastoji se od srebrne žice uronjene u rastvor AgCl (presvučene sa AgCl), a kao elektrolit se obično koristi zasićeni rastvor KCl.



Slika 6. Srebro-srebrohloridna elektroda [85]



Osnovu srebro-srebrohloridne elektrode predstavlja srebrna žica uronjena u rastvor srebrnih jona i njen potencijal u svakom slučaju zavisi od koncentracije ovih jona. Međutim, kako je u rastvoru prisutna i teško rastvorna so odnosno srebro-hlorid onda će koncentracija srebrnih jona zavisiti od proizvoda rastvorljivosti srebro-hlorida. Kada se Nernstova jednačina sredi dobija se da potencijal srebro-srebrohloridne elektrode zavisi od koncentracije hloridnih jona.

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log[\text{Ag}^+], \quad K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$E = 0,80 + 0,059 \log \frac{10^{-10}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$E_{\text{AgCl}} = 0,80 + 0,059 \log 10^{-10} - 0,059 \log[\text{Cl}^-]$$

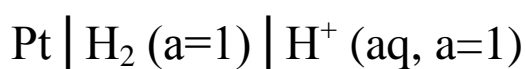
$$E_{\text{AgCl}} = E^0_{\text{AgCl}} - 0,059 \log[\text{Cl}^-]$$

$$E_{\text{AgCl}} = 0,20 - 0,059 \log[\text{Cl}^-]$$

Kao što je već navedeno ova elektroda se uobičajeno koristi kao referentna elektroda pri potenciometrijskim merenjima. Referentna elektroda ima osobinu da ne menja svoj potencijal kada se optereti malim anodnim ili katodnim strujama. Ukoliko se ova elektroda optereti katodno malim gustinama struje (nametne joj se negativniji potencijal od ravnotežnog) doći će do elektrohemijskog izdvajanja srebrnih jona iz rastvora na srebrnu žicu što za posledicu ima smanjenje koncentracije (aktiviteta) srebrnih jona. Na osnovu Nernstove jednačine jasno je da ova promena može dovesti do promene potencijala elektrode. Međutim, kao odgovor na ovu promenu dolazi do rastvaranja nove količine teško rastvornog srebro-hlorida i na taj način se kompenzuje

smanjenje koncentracije srebrnih jona, odnosno elektroda održava konstantan potencijal. Sa druge strane, ako se elektroda optereti anodno malim gustinama struje (polarizuje se pozitivnijim potencijalom) dolazi do anodne oksidacije srebra odnosno do povećanja koncentracije srebrnih jona na šta elektroda reaguje taloženjem nove količine srebro-hlorida i na taj način održava stalni potencijal [85].

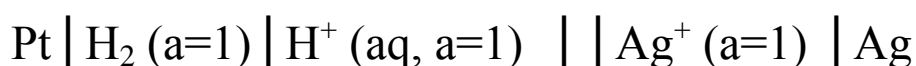
Potrebno je znati da je internacionalna standardna referentna elektroda - standardna vodonična elektroda (SVE), nekada pominjana kao normalna vodonična elektroda (NHE), u kojoj sve komponente imaju jediničnu aktivnost ( $a=1$ ):



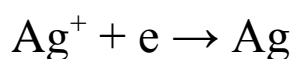
Korišćenje ove elektrode u praksi veoma je teško, ali je njenom potencijalu pripisana vrednost 0, pa se potencijal svih ostalih elektroda striktno daju prema njoj.

Kada se konstruiše ćelija kombinacijom dve polućelije, prema konvenciji se uvek podrazumeva da se na elektrodi prikazanoj na desnoj strani odvija redukcioni (katoda), a na elektrodi prikazanoj na levoj strani oksidacioni proces (anoda).

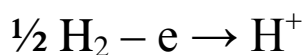
Primer toga je sledeća jednačina:



gde je desna strana redukcija srebra:



a leva strana oksidacija vodonika



U ovom slučaju, ćelijski potencijal je +0,799 V na 298 K. Ta vrednost predstavlja standardni potencijal  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  para, tj., drugim rečima, standardni potencijal redukcije  $\text{Ag}^+$  do  $\text{Ag}$  je 0,799 V prema SVE. Sa druge strane, ako bi ćelija

bila napisana obrnuto, imala bi potencijal od  $-0,799\text{V}$ , što govori da je Ag elektroda negativna i da je  $-0,799\text{ V}$  prema SVE oksidacioni potencijal za prelazak Ag u  $\text{Ag}^+$ . Iz toga sledi da potencijal svake ćelije ( $E_{\text{ćelije}}$ ) iznosi:

$$E_{\text{ćelije}} = E_{\text{DRE}} - E_{\text{LRE}}$$

gde  $E_{\text{DRE}}$  i  $E_{\text{LRE}}$  predstavljaju desnu i levu stranu elektroda (katodu i anodu).

Proces koji se spontano dešava u elektrohemijskoj ćeliji ima pozitivni potencijal.  $E_{\text{ćelije}}$  definiše maksimum slobodne energije  $\Delta G$  koji ćelija može da obezbedi:

$$\Delta G = -nFE_{\text{ćelije}}$$

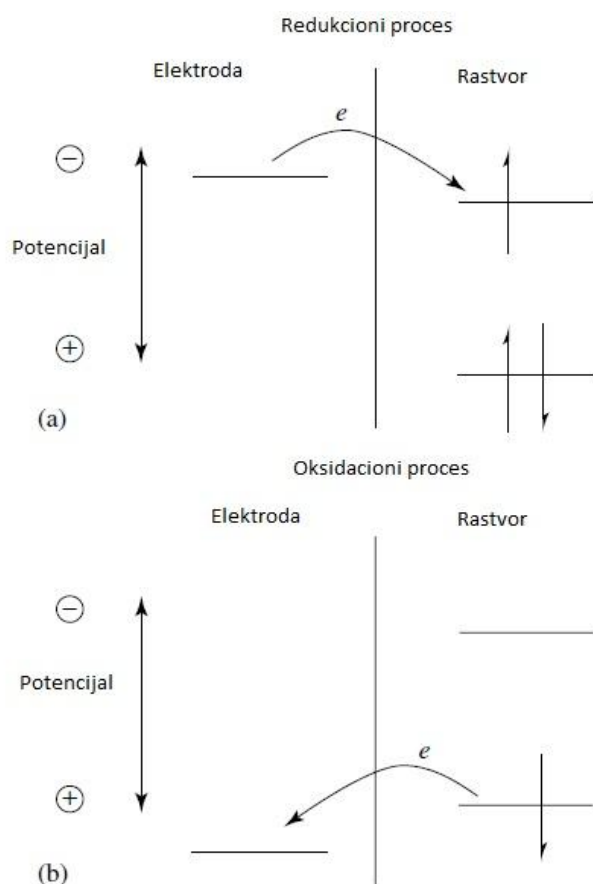
gde je  $n$  broj elektrona koji se razmenjuju u redoks procesu a  $F$  faradejeva konstanta ( $96485\text{ Cmol}^{-1}$ ). Pod standardim uslovima, kada sve supstance imaju jediničnu aktivnost:

$$\Delta G^0 = -nFE_{\text{ćelije}}^0$$

gde je  $E_{\text{ćelije}}^0$  standardni ćelijski potencijal.

Suprotno potenciometriji, gde se meri potencijal elektroda (bez prolaska struje), u dinamičkoj elektrohemiji potencijal radnih elektroda u većini slučajeva je kontrolisan prema referentnoj elektrodi i meri se rezultujuća struja. Ima izuzetaka u novijim metodama koje su se razvile, kao što je hronopotenciometrija [48], u kojoj se generiše konstantna struja a meri promena potencijala radne elektrode. Obzirom da je potencijal referentne elektrode stalan, da bi se saznalo šta se dešava sa promenom potencijala zadatog radnoj elektrodi - potrebno je poznavati strukturu energetske nivoa same elektrode, tzv. Fermijeve nivoa. Na primer, zadavajući elektrodi negativan potencijal povećava se energija elektrona, a Fermijev nivo će biti postignut kada elektroni prelaze sa elektrode na upražnjena mesta jona ili molekula, kao što se vidi sa slike 7a. To znači da teče redukcionni proces. Suprotno, ako se elektrodi zada pozitivan potencijal situacija se menja i elektroni prelaze sa aktivnih mesta jona ili molekula iz

rastvora na elektrodi i tada teče proces oksidacije kao što se vidi na slici 7b. Elektrodni potencijal na kom se ovo dešava trebao bi striktno da bude definisan sa standardnim potencijalom redoks procesa koji se dešava, a dok bi struja koja teče trebalo da odgovara kinetici reakcije.



Slika 7. Shema heterogenog elektron transfera za (a) redukcionu i (b) oksidacionu proces [48]

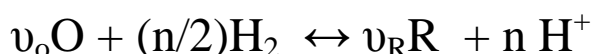
## 2.8 Potenciometrija

Suprotno amperometrijskim metodama, u potenciometriji ne dolazi do promene analita. Glavna uloga potenciometrije je da meri ravnotežnu koncentraciju (pravilnije aktivitet) ciljanog analita u skladu sa Nernstovom jednačinom, gde postoji

relacija između ćelijskog potencijala i koncentracije (aktiviteta). Za ovu svrhu se uzima jednačina desne strane ćelije, sa SVE kao drugom elektrodom i taj proces se može napisati kao:



gde nam  $\nu_i$  ( $i = O$  ili  $R$ ) predstavljaju stehiometrijske koeficijente. Ukupna reakcija u ćeliji se definiše kao:



Slobodna energija ovog procesa je data sledećom jednačinom [49]:

$$\sigma = \exp\left(\frac{nF}{RT} \frac{\Delta E}{2}\right)$$

Obzirom da je aktivitet  $H^+$  i  $H_2$  u SVE jedinična iz prethodnih jednačina sledi:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_R^{\nu_R}}{a_o^{\nu_o}}$$

Nernstova jednačina, opisuje potencijal O/R para kao funkciju aktiviteta O i R. Takođe je možemo napisati i u funkciji koncentracija:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{y_R^{\nu_R}}{y_o^{\nu_o}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]^{\nu_R}}{[O]^{\nu_o}}$$

gde je  $\gamma_i$  ( $i = O$  ili  $R$ ) koeficijent aktiviteta. U uslovima kada je aktivnost konstantna (na primer u sistemima sa visokom koncentracijom pomoćnog elektrolita), možemo da uvedemo formalni potencijal,  $E^{0'}$  O/R para:

$$E^{0'} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{y_R^{v_R}}{y_o^{v_o}}$$

što pojednostavljuje Nernstovu jednačinu:

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]^{v_R}}{[O]^{v_o}}$$

koja može da se napiše i kao logaritamska zavisnost:

$$E = E^{0'} - \frac{2,303RT}{nF} \log_{10} \frac{[R]^{v_R}}{[O]^{v_o}}$$

Analizirajući prelogaritamski deo, vidimo da nam se potencijal ćelije menja sa koncentracijom  $\pm 59/n$  mV (na 298 K) za dekadnu promenu koncentracije bilo O ili R vrste ( za  $v_o = v_R = 1$ ), što predstavlja osnovu analitičke potenciometrije.

Praktičan primer jednog O/R para bi bio sistem  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  u vodenom rastvoru. Da bi se snimio potencijal takvog sistema kao indikatorska elektroda se obično koristi elektroda od nekog inertnog metala kao što je platina.

Postoje brojni drugi primeri potenciometrijskih elektroda, uključujući metal u kontaktu sa rastvorom koji sadrži odgovarajući metalni jon, kao što je slučaj sa  $Ag|Ag^+$  elektrodom. Ova elektroda, koja pripada prvom tipu (redu) elektroda, odgovara na koncentraciju jona  $Ag^+$  u rastvoru. Elektrode drugog tipa imaju dve granice faza. Za njih se kao elektrolit uzima teško rastvorna so tog metala u nekom elektrolitu koji ima isti anjon kao i teško rastvorna so, a drugu vrstu katjona. Najpoznatiji primeri ove vrste elektroda su  $Ag|AgCl|Cl^-$  elektroda, i već ranije pominjana zasićena kalomelova elektroda (ZKE).

Najbolje izučene jon selektivne elektrode (ion-selective electrode, ISE) jesu pH elektrode [50, 51], kod kojih tanka staklena membrana (dimenzije 50  $\mu m$ ) odvaja unutrašnji rastvor poznatog pH od spoljašnjeg čiji se pH određuje [52].

Funkcionisanje ove elektrode je komplikovano, staklena membrana (njen sloj od 50nm) sa svake strane membrane učestvuje u razmeni protona sa jonima  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  [18,19] u zavisnosti od kog stakla je napravljena membrana i promena njihove koncentracije je proporcionalna vrednosti pH rastvora.

Selektivna membrana može biti i pojedinačan kristal, kao što je kod fluoridne elektrode [53, 54] primer kristala  $\text{LaF}_3$  dopovanog sa  $\text{EuF}_2$ . Ova elektroda pokazuje odličnu selektivnost sa  $\mu\text{M}$  granicom detekcije, zasnovanu na veoma niskoj rastvorljivost  $\text{LaF}_3$  u vodi. Jedini ometajući supstrat može da bude  $\text{OH}^-$ .

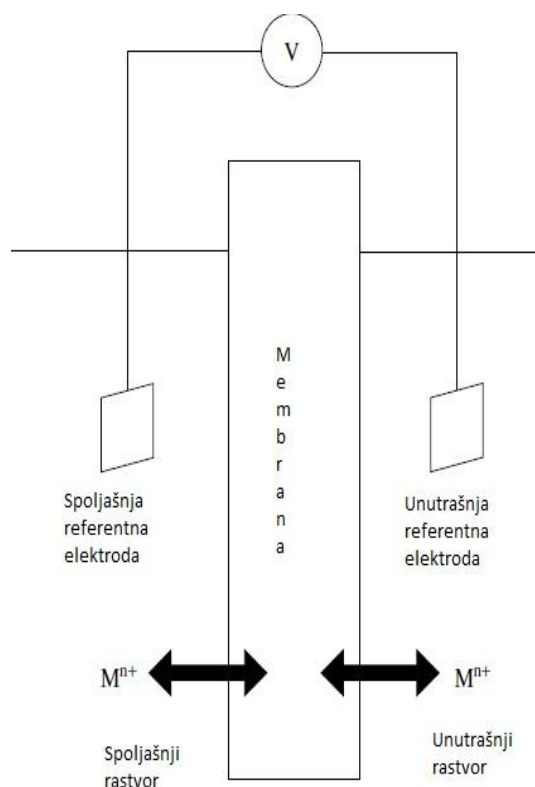
Najsvestraniju klasu potenciometrijskih jon selektivnih elektroda zauzimaju elektrode sa polimernom i tečnom membranom, prilagođene da selektivno reaguju na specifičan primarni jon [54-60]. Polimerne membrane se obično zasnivaju na plastifikatoru polivinil-hloridu ili silikonskoj gumi. Kao i druge membrane one služe da odvoje jon od interesa konstantne koncentracije od spoljašnje tečnosti koja sadrži taj isti jon nepoznate koncentracije koju treba odrediti. Membranski materijal treba da se napravi tako da ima odgovarajuće predispozicije da reaguje selektivno sa jonom od interesa. Odgovorom ovakvih elektroda rukovode dve faze: kinetika i termodinamika vezivanja domaćina (jonofore) i gosta (ispitivanog jona) [57-60]. Aktivne komponente membrane mogu biti i jonoizmenjivačke membrane ili neutralni provodnici, kao što su makrociklična jedinjenja. Različiti aktiviteti kroz membranu proizvode slobodnu energiju a samim tim i potencijalsku razliku:

$$E_m = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^{\text{ext}}}{a_i^{\text{int}}}$$

gde je  $a_i^{\text{ext}}$  i  $a_i^{\text{int}}$  aktivnost jona od interesa,  $z_i$  (naelektrisanja) sa unutrašnje i spoljašnje strane membrane. Prepoznavanje ovog jona sa svake strane membrane generiše razliku potencijala koja se meri sa dve različite referentne elektrode koje se nalaze sa obe strane membrane, kao što je shematski prikazano na slici 8.

U praksi je aktivnost ispitivanog jona u unutrašnjem rastvoru ISE konstantna, tako da potenciometrijski odgovor ćelije poredeći korišćenu ISE i referentnu elektrodu se opisuje izrazom:

$$E_{\text{ćelije}} = \text{const} + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i^{\text{ext}})$$



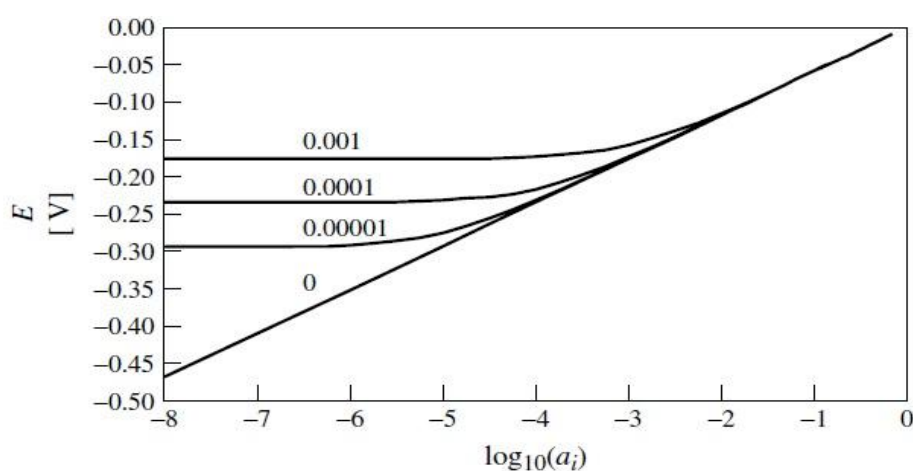
Slika 8. Princip rada membranske ISE. Potencijalska razlika između referentnih elektroda sa obe strane membrane se određuje. U prikazanom slučaju jon koji se određuje je katjon koji selektivno reaguje sa membranom [44].

Konstanta u prethodnoj jednačini obuhvata sve doprinose potencijala ćelije koji su invarijantni i ta vrednost je jedinstvena za svaku ćeliju. Ova jednačina predstavlja idealan slučaj u kome ISE daje selektivan odgovor na samo jedan jon. U praksi, ometajući joni,  $j$  (naelektrisanja  $z_j$ ) mogu da utiču na potencijal ćelije. Pod pretpostavkom da imamo linearan koncentracioni gradijent u membrani, dobijamo Nikolski-Ejmanovu jednačinu [61, 62] za potencijalsku razliku:



$$E_{\text{ćelije}} = \text{const} + \frac{RT}{z_i F} * \ln \left( a_i^{\text{ext}} + \sum_j K_{ij} a_j^{z_i/z_j} \right)$$

gde je  $K_{ij}$  potenciometrijski selektivni koeficijent. Slika 9. Pokazuje nam kako se menja odnos potencijala i aktiviteta (koncentracije) jona koji se određuje,  $a_i$ , u slučaju kada ometajući jon ima isto naelektrisanje. Jasno, sa povećanjem proizvoda  $K_{ij}a_j$  dolazi do odstupanja od Nernstove jednačine na višim koncentracijama a detekcioni limit date ISE opada.



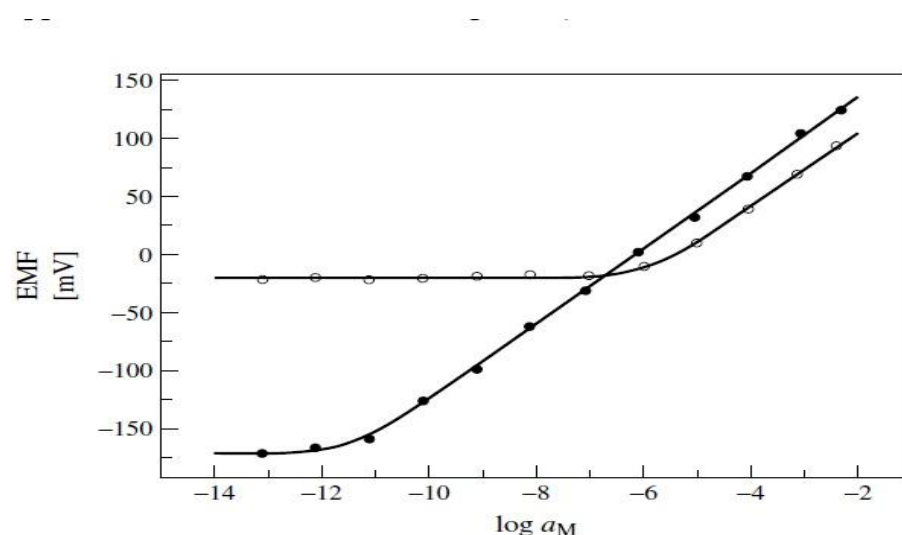
Slika 9. Uticaj ometajućeg jona na odgovor ISE, naelektrisanje jona je isto. Podrazumeva se da ćelijski potencijal ima vrednost nula za jediničnu aktivnost ispitivanog jona [44].

Konvencionalne ISE imaju nernstovski odgovor za opseg koncentracija obično od  $10^{-1}$  do  $10^{-5}$  M, sa odstupanjem od linearnosti obično u opsegu  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  M. Značajan napredak u snižavanju granice detekcije na ispod  $10^{-6}$ , postignut je kada se saznalo da najveći uticaj na detekcioni limit ovakvih elektroda ima difuzija jona iz unutrašnjeg rastvora kroz membranu do spoljašnjeg rastvora [44, 45]. Unutrašnji rastvor je obično imao koncentraciju oko 1 – 10 mM da bi se obezbedila konstantna koncentracija u unutrašnjosti elektrode. Međutim, sa mnogo nižom koncentracijom u

ispitivanom rastvoru, dolazi do velike sile difuzije iz unutrašnjosti elektrode ka ispitivanom rastvoru. Takva "curenja" doprinose mikromolarnom detekcionom limitu i sprečavaju elektrodu da spusti granicu detekcije ispod tog nivoa. Jednostavnim smanjivanjem koncentracije unutrašnjeg elektrolita pokazano je da detekcioni limit može da se spusti na nivo od 10 nM [45].

Da bi se postigao pM detekcioni limit, proces "curenja" se minimizira procesom jonske izmene ("baferovanjem") unutrašnjeg rastvora, uvodeći primarni i sekundarni jon [44], čime se smanjuje koncentracija primarnog jona u unutrašnjem rastvoru ISE. To je stvorilo tok primarnih jona kroz unutrašnji rastvor, a proces izmene jona obezbeđuje konstantnim njegovu koncentraciju u unutrašnjem delu elektrode. Slika 5. nam pokazuje tipičnu potencionetrijsku zavisnost za  $Pb^{2+}$  jon selektivnu elektrodu sa unutrašnjim sastavom elektrolita  $10^{-3}$  M  $PbCl_2$  : 0,1 M  $MgCl_2$  u odnosu 1:1, u odnosu na standardnu elektrodu koja u svom unutrašnjem rastvoru ima 0,1 M  $Pb(NO_3)_2$  u 0,05 M EDTA.

Odavde se vidi da je granica detekcije date elektrode na  $10^{-12}$  M za razliku od druge koja ima granicu detekcije na  $\mu$ M nivou, što se može iskoristiti u nekim drugim poljima elektrohemije kao što su potencionetrijski biosenzori.



Slika 10. Kalibraciona kriva za  $Pb^{2+}$ , za konvencionalnu elektrodu (prazni krugovi) i za elektrodu napunjenu sa jonoizmenjivačkim rastvorom [44].

## 2.9 Dinamička elektrohemija

Kao što je već ranije napomenuto dinamička elektrohemija podrazumeva primenu potencijala radne elektrode, u odnosu na referentnu, da bi se obezbedio transfer elektrona sa elektrode u ispitivani rastvor. Pored tog, postoji varijanta u kojoj se koriste dva različita rastvora elektrolita gde radna elektroda služi da obezbedi redoks reakciju ili protok struje, a istraživanja na ovom polju proširuju opseg vrsta koji se mogu detektovati dinamičkom elektrohemijom [63, 64].

Osnovno pitanje u dinamičkoj elektrohemiji jeste - šta nam predstavlja struja  $I$  koja teče?

Po definiciji struja je:

$$I = dq/dt$$

gde nam  $q$  predstavlja naelektrisanje koje prolazi po jedinici vremena,  $t$ . Naelektrisanje je u prostoj relaciji sa brojem molova reagensa koji se menja pri elektrolizi,  $N$ , po Faradejevom zakonu:

$$N = q/nF$$

Iz toga sledi da je brzina reakcije u direktoj vezi sa strujom:

$$dN/dt = 1/F * dq/dt = I/nF$$

Obzirom da se elektrohemijski proces dešava na površini elektrode,  $A$ , treba brzinu izraziti kao površinski fluks  $j_0$ , ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$$j_0 = 1/A * dN/dt = \bar{i}/nF$$

U ovoj jednačini gustina struje je  $\bar{i} = I/A$ .

Iz ovoga sledi da u dinamičkoj elektrohemiji nametnuti potencijal radne elektrode predstavlja pokretačku snagu za transfer naelektrisanja (obično transfer

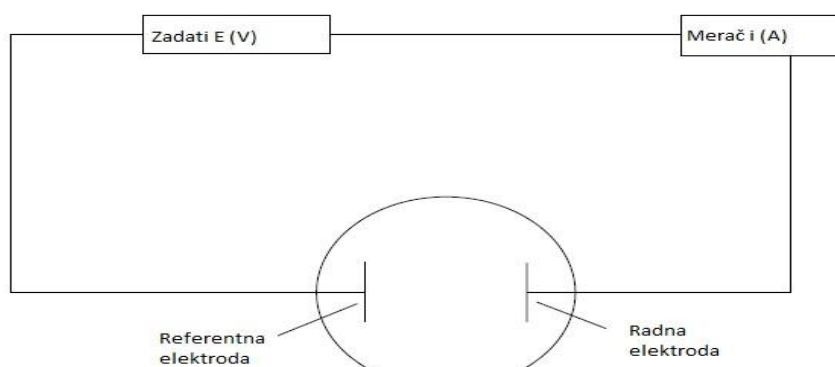
elektrona) i da je struja koja teče mera brzine reakcije. Elektrohemijski eksperimenti ovog tipa klasifikuju se kao voltometrija ili amperometrija i tu imamo neke od najvažnijih tehnika u elektrohemiji. Jedina razlika kod ovih tehnika je u tome kako se potencijal zadaje radnoj elektrodi, režimu transporta masa i kod njih se meri trenutna promena struje. Na primer ciklična voltometrija koristi trouglasti talasni oblik u funkciji vremena a signal koji dobijamo je struja u funkciji od zadanog potencijala.

U najjednostavnijoj situaciji voltometrijska merenja se vrše u ćeliji koja je prikazana na slici 11. Potencijal se zadaje radnoj elektrodi u odnosu na referentnu i meri se struja. Zadati potencijal,  $E_z$ , menja se oštro po granicama faza u ćeliji i može se napisati da je

$$E_z = (\Phi_{we} - \Phi_{sol}) + (\Phi_{sol} - \Phi_{ref}) + iR_{sol}$$

$$E_z = (\Phi_{we} - \Phi_{ref}) + iR_{sol}$$

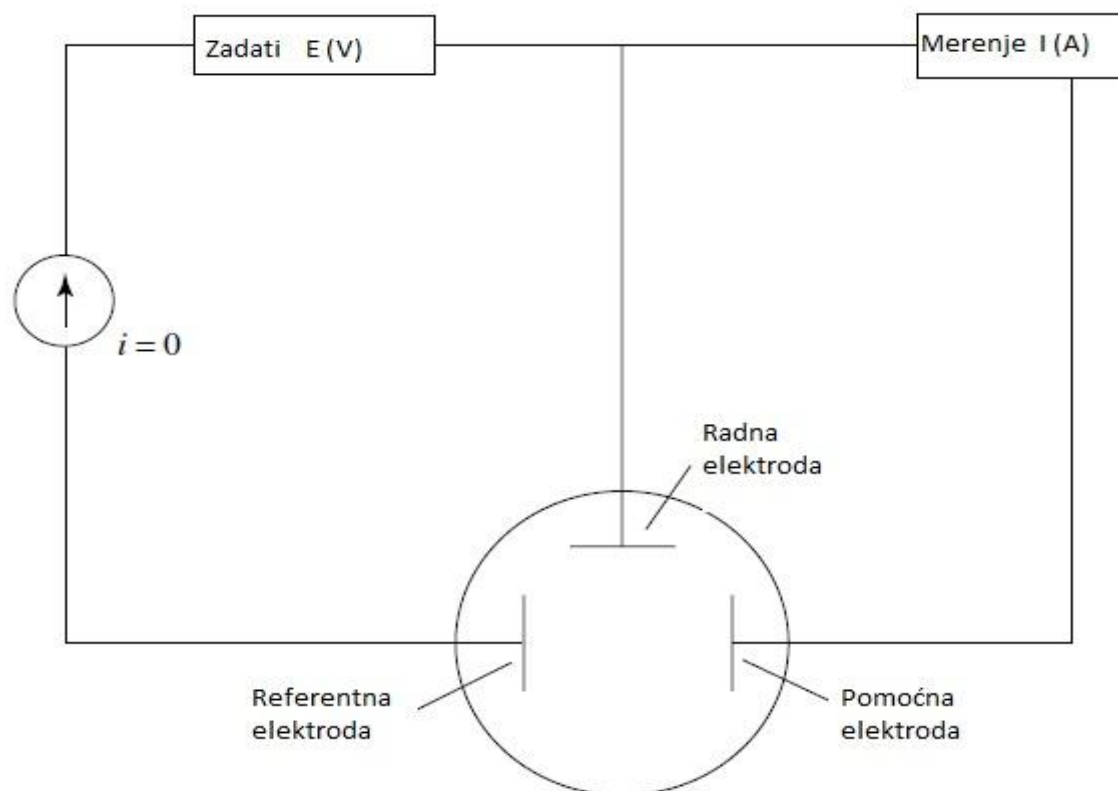
gde nam  $\Phi_{we}$ ,  $\Phi_{sol}$  i  $\Phi_{ref}$  predstavljaju potencijal radne elektrode, rastvora i referentne elektrode, redom. Proizvod  $iR_{sol}$  nam predstavlja term koji se odnosi na otpor koji se stvara pri prolasku struje kroz elektrolit.



Slika 11. Shema jednostavnog dvoelektrodnog sistema za dimaničku elektrohemiju [67].

Ovakav tip aparature kao što je prikazan na slici 11. može se jedino koristiti kada se mere male jačine struje (100 nA i manje), prvenstveno za eksperiment u kojima se koriste mikroelektrode (ili ultramikroelektrode). Zahtev da budu male struje je iz dva razloga, da bi član u jednačini koji odgovara omskom otporu bio zanemarljiv i da bi se osigurale minimalne promene potencijala referentne elektrode, što bi onemogućilo zadržavanje stabilnosti potencijala referentne elektrode. Član u jednačini koji odgovara omskom otporu se može minimizirati smanjivanjem otpora elektrolita što je moguće više, na primer dodatkom pomoćnog elektrolita da bi se povećala provodljivost samog elektrolita. To nam takođe osigurava da se smanji migracija ispitivanog analita kao i da se cela promena potencijala desi na dovoljno kratkoj razdaljini od granice faza površina elektrode/ rastvor.

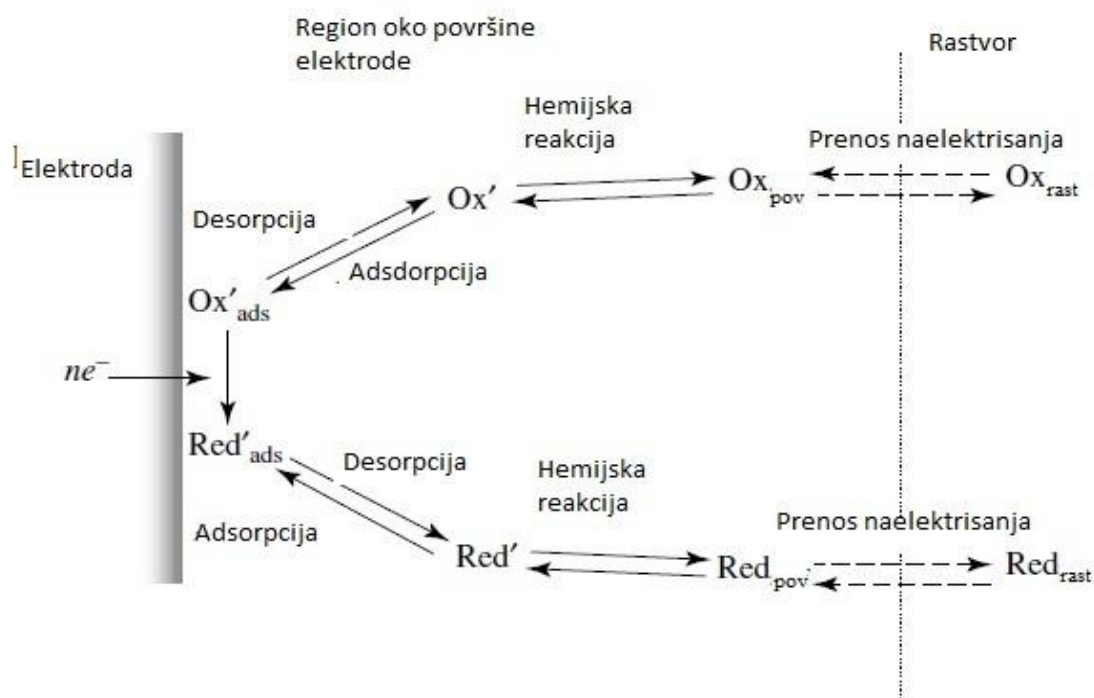
Za eksperimente gde imamo veće intenzitete struja, i kada se koriste elektrode sa većom površinom potrebno je da se koristi troelektrodni sistem kao što je prikazano na slici 12. i potrebna je upotreba potenciostata. Dodatak radnoj i referentnoj elektrodi je pomoćna elektroda. Ona se dodaje da bi kontrolisala zadati potencijal između radne i referentne elektrode i da bi se sprečio prolaz struje kroz referentnu elektrodu tako da struja koja se meri na radnoj elektrodi odgovara samo promeni analita. Proces koji se dešava na pomoćnoj (*counter*) elektrodi je obično elektroliza pomoćnog elektrolita ili rastvarača tako da struja teče bez potrebe za visokim naponom. Uslov za ovo je da pomoćna elektroda ima veliku površinu u odnosu na radnu. Da bi se smanjile greške u zadatom potencijalu zbog nekompensovanog otpora referentna elektroda može da se spoji sa ispitivanom rastvorom preko usle staklene cevi koja se naziva Ludžinova sonda (*Luggin probe*) koja se postavlja blizu površine radne elektrode [65]. Optimalna razdaljina je oko dve širine sonde što smanjuje pad napona zbog nekompensovanog otpora između radne i referentne elektrode [66, 67]. Postavljanje ove sonde bliže i dalje smanjuje ovaj term ali se javljaju problemi sa putem struje i smeta njenoj trenutnoj distribuciji. Ovo je takođe važno da ona ne bi onemogućavala transport masa, što je veoma bitno kod transporta analita do površine elektrode.



Slika 12. Troelektrodni sistem za eksperimente u dimačkoj elektrohemiji [68].

Sem ovoga postoje i razni drugi procesi koji se dešavaju na površini elektrode koji se vide na slici 13. To su sledeći procesi:

1. Transfer masa čestica analita između rastvora i površine elektrode
2. Heterogeni prenos elektrona na dodirnoj površini elektroda/rastvor
3. Hemijska reakcija
4. Reakcije na površini elektrode kao što su adsorpcija, desorpcija i depozicija i rastvaranje.



Slika 13. Proces koji prate reakciju na elektrodi [68].

Najjednostavniji elektrodni proces uključuje samo korake 1 i 2, na primer u slučaju redoks para  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ . Kao što je već ranije napomenuto prenos naelektrisanja je strogo zavisano od potencijala. Prenos mase može da se desava zbog difuzije, migracije i konvekcije. Pošto se svi eksperimenti u dinamičkoj elektrohemiji rade sa pomoćnim elektrolitom u veoma većoj koncentraciji u odnosu na ispitivani analit migracija se ovim smanjuje na minimum [68]. Difuzija je ključni korak prenosa zato što je koncentracioni gradijent uvek uključen u elektrohemijski proces. Konvekcija može da se desi prirodno na maloj vremenskoj skali i pod uslovima u kojima postoji značajan gradijent gustine i temperature, međutim takav efekat je nepoželjan zato što je prenos masa pod takvim uslovima težak za kvantifikaciju. Sa druge strane, dobro karakterisana sila konvekcije može značajno povećati prenos masa do površine elektrode posebno kod hidrodinamičkih merenja [69]. Takve elektrode su ključne za proučavanje heterogenih prenosa naelektrisanja ili kuplovanih

hemijskih reakcija zato što najsporiji korak (na slici 13.) određuje brzinu elektrodne reakcije protoka odgovarajuće struje. Kada prenos mase (ili difuzija) kontroliše brzinu reakcije za takav elektrodni proces se kaže da je prenosno ili difuziono ograničen. Kada je heterogeni prenos elektrona najsporiji za takvu reakciju se kaže da je površinski kontrolisana.

## 2.10 Ciklična voltametrija

### 2.10.1 Istorijski razvoj

Na bazi polarografije [70, 71] koriste se različite metode u instrumentalnoj elektroanalitičkoj hemiji, i njihovo opšte ime je voltametrija [72]. Voltametrijske [73] (volt-ampero-metrijske) metode se bave proučavanjem struje,  $i$ , kroz radnu elektrodu u funkciji vremena, dok se zadati potencijal  $E$  menja linearno sa vremenom. Tokom snimanja elektroda je stacionarna, i elektrolit se ne meša. Signal može da se sastoji od linearnog talasa (koji se često naziva sken) koji se menja od startnog potencijala  $E_{\text{start}}$ , do krajnjeg  $E_{\text{end}}$  (Slika 14a.), iz dva segmenta (dva skena, koji se često naziva ciklus), između početnog i potencijala ‘gašenja’ (Slika 14b), zato što krajnji potencijal ne mora da ima istu vrednost kao i početni), od tri segmenta (Slika 14c.) ili iz nekoliko segmenata (Slika 14d.) koji se naziva višeciklični eksperiment. Ako se potencijal menja kao što je prikazano na slici 14a, to se naziva linearno skenirajuća voltametrija (LSV), dok se slučajevi koji su prikazani na slikama 14b.-14c., zovu ciklična voltametrija, (CV).

Brzina kojom se menja potencijal naziva se brzina skeniranja i definiše se kao:

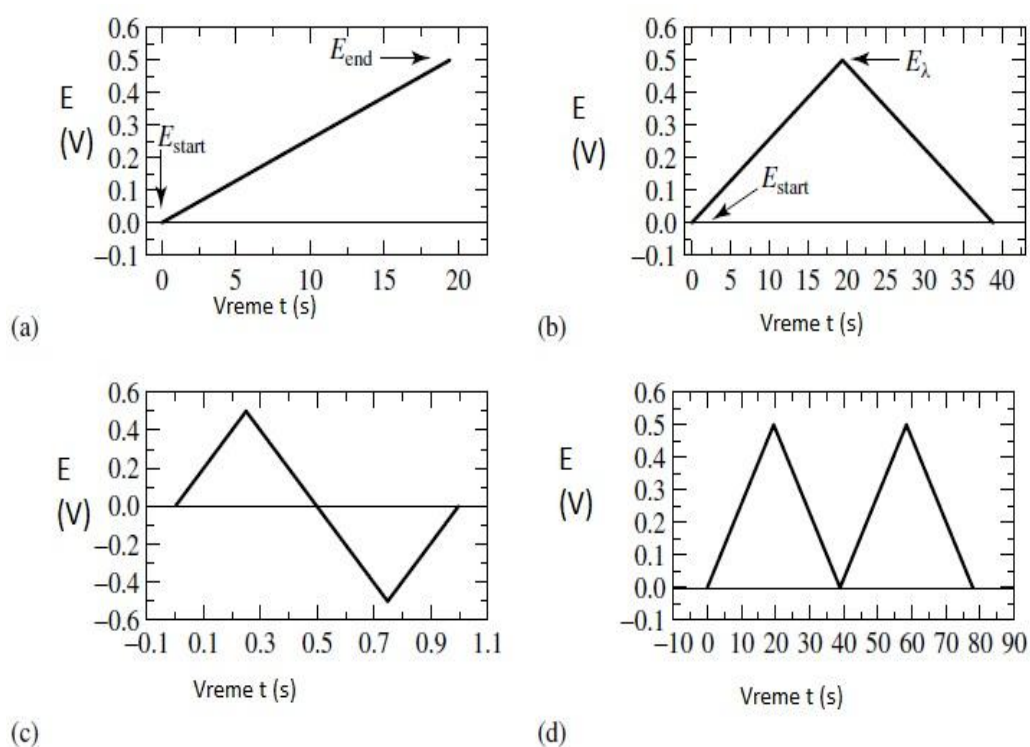
$$v = dE/dt$$

Brzina skeniranja je važna veličina u cikličnoj voltametriji. Sa većom brzinom, koncentracija elektroaktivne vrste se brže smanjuje u difuzionom sloju dajući veću struju jer je i koncentracioni gradijent veći. Sa novijim potenciostatima i korišćenjem ultramikroelektroda brzina koja se postiže može da ima vrednosti i više od million volti po sekundi tako da se mogu pratiti kinetike veoma brzih reakcija kao i da se

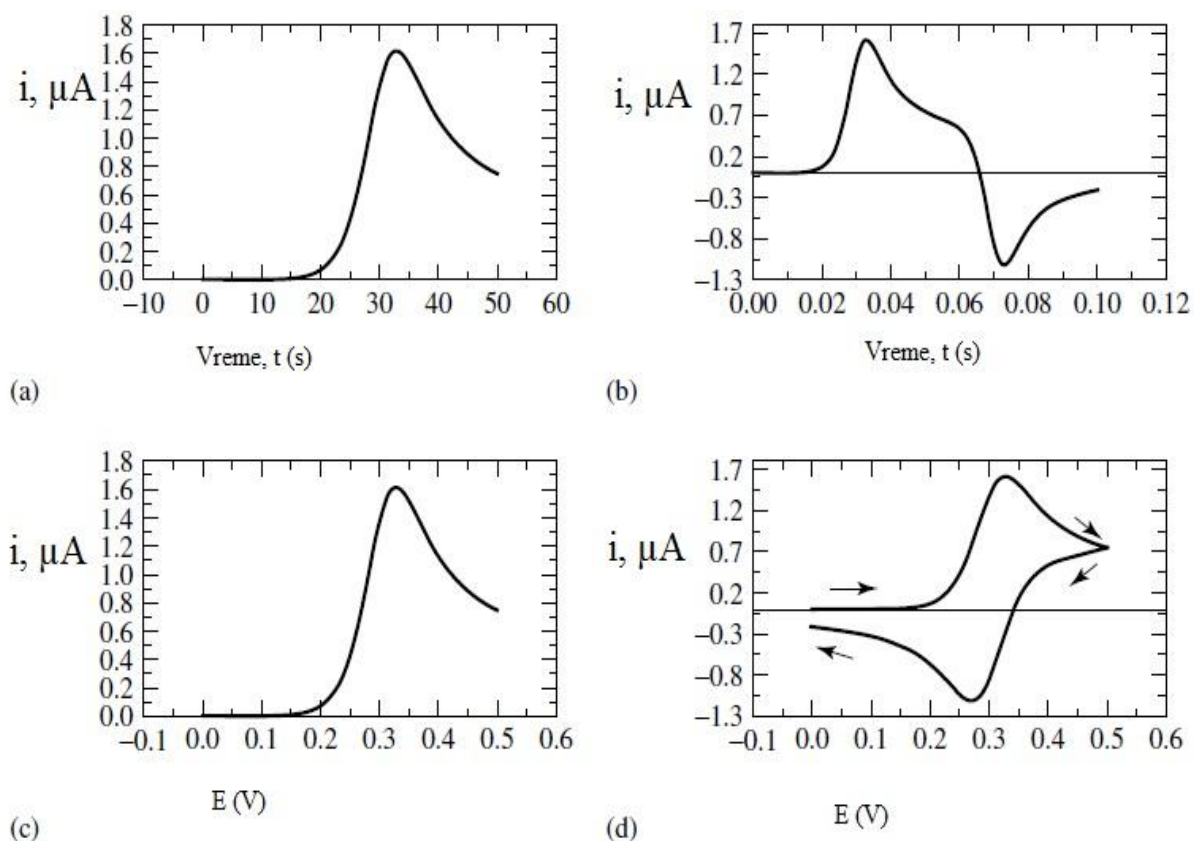


karakterišu različiti elektrodni procesi. U zavisnosti koju brzinu koristimo ista reakcija može da ima različito ponašanje od reverzibilne, preko kvazireverzibilne do ireverzibilne.

Zbog linearne zavisnosti između potencijala i vremena iz jednačine struja može da se prati (snima) u zavisnosti od vremena kao što je prikazano na slikama 15a i 15b ili u odnosu na potencijal (rezultujući voltamogrami su prikazani na slikama 15c i 15d). Takvi voltamogrami se nazivaju ciklični voltamogrami.



Slika 14. Signali potencijala u voltimetriji: a) LSV, b-d) CV [68].



Slika 15. Rezultujući voltamogrami za LSV (levo) i CV (desno) prema vremenu (a,b) i prema potencijalu (c, d) [68].

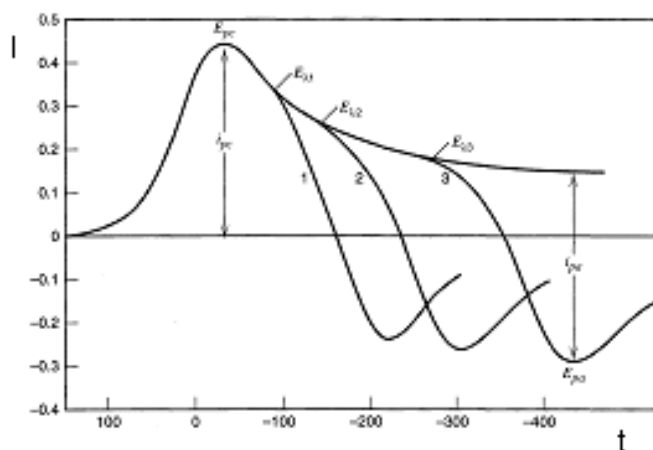
Za ispitivanje elektrohemijskih sistema najkorisnija je ciklična voltometrija (CV). Ova tehnika se sastoji iz reverzne, linearne promene elektrodnog potencijala od početnog potencijala do vrednosti za krajnji potencijal, pa do vrednosti potencijala gašenja (kao što je ranije napomenuto to ne mora da bude potencijal koji je isti kao i početni) odgovarajućom brzinom skeniranja. Na taj način se ispituje reaktivnost elektrohemijskog sistema u širokom opsegu potencijala.

Za proces oksidacije obično se polazi od elektrodnog potencijala na kome nema oksidacije i u toku snimanja elektrodni potencijal se menja prema pozitivnijim vrednostima. Obrnuto, za proces redukcije polazi se od elektrodnog potencijala na kome nema redukcije, a elektrodni potencijal se menja prema negativnijim vrednostima. Elektrodni potencijal u određenom trenutku ima vrednost:

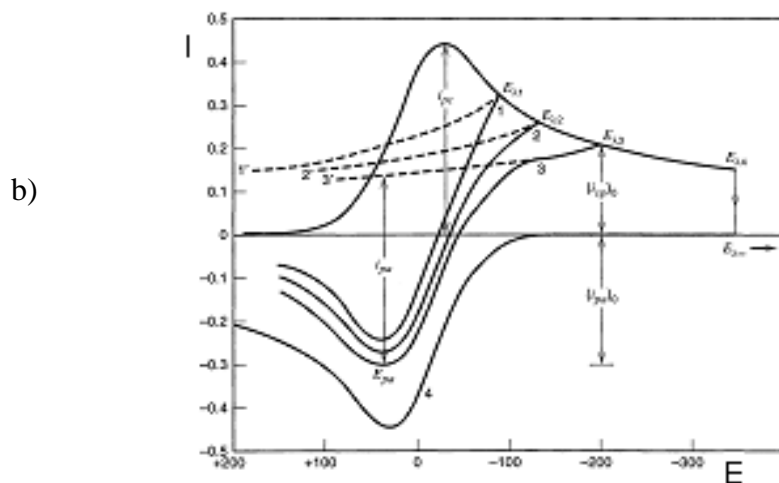
$$E(t) = E_i + vt$$

Nakon postizanja konačne vrednosti elektrodnog potencijala koja se za primer oksidacije obično postavlja na vrednost nešto manju od potencijala oksidacije rastvarača ili osnovnog elektrolita, elektrodni potencijal se vraća do potencijala gašenja.

Prilikom povratka potencijala redukuje se deo vrste koja je oksidovana u direktnom snimanju.  $v$  je brzina promene potencijala tj. brzina polarizacije ili brzina skeniranja i može da se kreće od nekoliko mV/s do nekoliko miliona V/s. Primena brzina od nekoliko miliona V/s zahteva upotrebu mikroelektroda i posebnih instrumenata, kao i Faradejevih kaveza [71]. Ciklični volamogram za reverzibilni sistem dat je na slici 16.



a)



Slika 16. Ciklovoltamogram za primer redukcije u direktnom snimanju za reverzibilan sistem u zavisnosti od: a) vremena; b) potencijala [68].

Prilikom eksperimenta, krive struje se mogu snimati u zavisnosti vremena ili u zavisnosti potencijala, mada se ove druge mnogo češće koriste.

Razmotricemo karakteristike krive struja-potencijal za dva različita slučaja:

- **Reverzibilni procesi**- elektrodna reakcija je tako brza u poređenju s procesom difuzije, da se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja elektrohemijska ravnoteža, i važi Nernstova jednačina.
- **Ireverzibilni procesi**- elektrodna reakcija je spora u poređenju s procesom difuzije i njena kinetika se mora uzeti u obzir.

Između ova dva granična slučaja nalazi se veliki broj takozvanih kvazireverzibilnih procesa, koji su samo delimično ograničeni kinetikom.

## 2.10.2 Reverzibilni (nernstovski) sistem

Razmotrićemo jednostavnu reverzibilnu reakciju redukcije oksidovane vrste A u redukovanu vrstu B, koja se može predstaviti jednačinom:



Izvođenje matematičke formule ciklovoltamograma polazi od drugog Fickovog zakona difuzije za oksidovani A i redukovani B oblik elektroaktivne vrste. Izraz za krivu struja-potencijal se dobija rešavanjem diferencijalnih jednačina:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2}$$

gde su:  $C_A$  i  $C_B$  koncentracije oksidovane vrste A, odnosno redukovane vrste B, a  $D_A$  i  $D_B$  njihovi difuzioni koeficijenti,  $x$  je udaljenost od površine elektrode, a  $t$  vreme proteklo od početka elektrolize.

Odnos koncentracija oba oblika na elektrodi ( $x \geq 0$ ) se može predstaviti Nernstovom jednačinom:

$$C_A/C_B = \exp [ nF/RT(E-E^0) ]$$

zamenom  $E = E_i - vt$  dobija se oblik:

$$C_A/C_B = \exp [ nF/RT(E_i-E^0) ] \exp[ nF/RT(-vt) ]$$

Suma tokova oksidovane i redukovane vrste na površini elektrode ( $x = 0$ ) jednaka je nuli:

$$D \frac{\partial C_A}{\partial x} + D \frac{\partial C_B}{\partial x} = 0$$

Kao rešenje diferencijalne jednačine  $\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}$ , pod pretpostavkom da je difuzija linearna, dobija se:

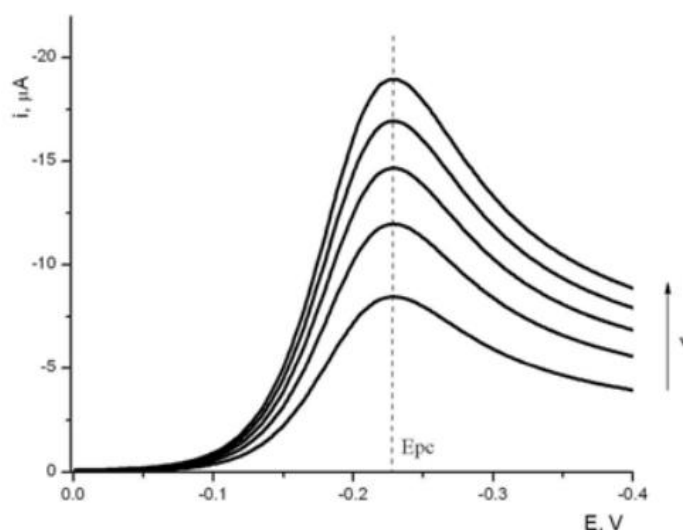
$$I_p = 0,4463nFA(nF / RT)^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} C_0$$

Ovaj izraz se naziva **Randles-Sevčik-ovom** jednačinom koja, uzimajući da je  $T=25^\circ\text{C}$ , prelazi u oblik:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 A n^{\frac{3}{2}} D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} C_0$$

gde je  $I_p$  – struja pika izražena u amperima,  $A$  – površina elektrode izražena u  $\text{cm}^2$ ,  $D$  – difuzioni koeficijent izražen u jedinici  $\text{cm}^2\text{S}^{-1}$ ,  $v$  – brzina promene potencijala izražena u  $\text{Vs}^{-1}$ ,  $C_0$  – koncentracija oksidovanog oblika izražena kao  $\text{molcm}^{-3}$ .

Odavde se vidi da je struja proporcionalna kvadratnom korenu brzine polarizacije i kvadratnom korenu koeficijenta difuzije, što znači da se sa povećanjem brzine polarizacije elektrode povećava i struja pika  $I_p$ , kao što je prikazano na slici 17.



Slika 17. Povećanje intenziteta pika sa povećanjem brzine skeniranja [68]

Iz *Randles-Sevčik-ove* jednačine proizlazi da struja pika zavisi od:

- koncentracije elektroaktivne vrste,
- difuzionog koeficijenta,
- broja izmenjenih elektrona,
- veličine površine elektrode,
- brzine promene potencijala

Od interesa za određivanje su dva merna parametra intenzitet struje odnosno odnos intenziteta pikova struje za anodni i katodni proces  $I_{pa}/I_{pc}$  i razlika između potencijala pikova za iste procese  $E_{pa}-E_{pc}$ . Za reverzibilni sistem odnos  $I_{pa}/I_{pc}$  iznosi 1 i nezavisan je od brzine polarizacije i koeficijenta difuzije. Intenzitet struje anodnog pika ( $I_{pa}$ ) ne meri se u odnosu na osu potencijala već u odnosu na smanjenu katodnu struju kao osnovnu liniju. Razlog tome je što redukovana vrsta koja nastaje u toku redukcionog procesa difunduje od elektrode ka unutrašnjosti rastvora usled postojanja

koncentracionog gradijenta pa se izvesna količina ne može oksidovati u povratnom procesu.

Ako se promena potencijala zaustavi i dozvoli da struja padne na nulu, (Slika 11b), kriva 4), dobijena anodna kriva ima identičan oblik kao katodna kriva samo se nalazi na drugoj strani ose potencijala (tada se intenzitet pika računa u odnosu na osu potencijala). Ovo se dešava zbog toga što sa opadanjem struje u difuzionom sloju dolazi do potpunog smanjenja koncentracije oksidovane vrste i povećanja koncentracije redukovane vrste do koncentracije koja je približna vrednosti početne koncentracije oksidovane vrste pre početka snimanja, tako da je anodno snimanje praktično isto kao da se snima u rastvoru u kome je prisutna samo redukovana vrsta.

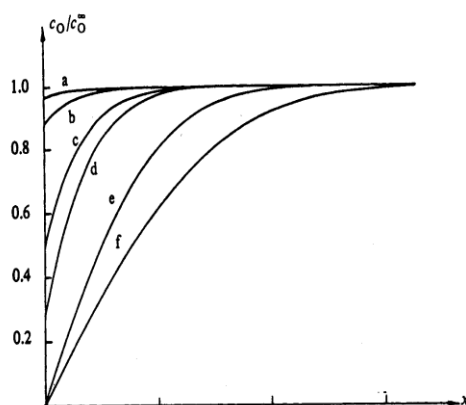
Ukoliko osnovna linija za merenje  $I_{pa}$  ne može da se odredi, odnos  $I_{pa}/I_{pc}$  može da se izračuna iz netačnog anodnog pika  $(I_{pa})_0$  dobijenog u odnosu na E-osu i struje na potencijalu promene polarizacije  $(I_{sp})_0$  (Slika 11 b), kriva 3), na osnovu izraza:

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = \frac{(I_{pa})_0}{I_{pc}} + \frac{0,485(I_{sp})_0}{I_{pc}} + 0,086$$

gde je  $I_{pc}$  kapacitivna struja [73]. Kao i kod svih elektrohemijskih metoda tačnost određivanja je ograničena kapacitivnom strujom. Kapacitivna struja potiče od pada napona kroz otpor osnovnog elektrolita i pada napona kroz kapacitivni otpor dvojnog električnog sloja i najbolje se meri u odsustvu elektroaktivnih vrsta. Ako se u sistemu nalazi i redoks par, faradejska struja se sabira sa kapacitivnom. Nezgodna osobina kapacitivne struje je ta što je direktno proporcionalna brzini polarizacije za razliku od faradejske struje koja je proporcionalna korenu brzine polarizacije. Stoga, pri velikim brzinama polarizacije i malim koncentracijama oksidovane vrste dolazi do distorzije talasa [74]. Ovaj efekat često postavlja ograničenja za maksimalnu brzinu polarizacije i minimalnu koncentraciju. Zbog nepouzdanosti korekcije kapacitivne struje, merenje intenziteta pika ima malu tačnost tako da ciklična voltametrija nije idealna metoda za kvantitativno određivanje.

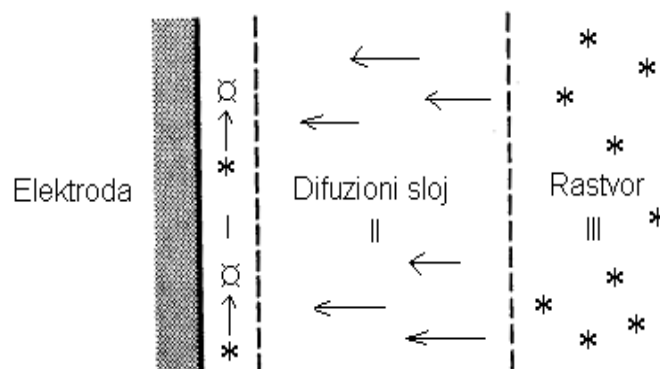


Kada se poveća brzina polarizacije, difuzioni sloj nema dovoljno vremena za relaksaciju do ravnotežnog stanja, on se ne prostire tako duboko u rastvor i koncentracioni profili više nisu linearni kao što se vidi na Slici 18.



Slika 18. Koncentracioni profili elektroaktivne vrste A. Krive odgovaraju potencijalima: a)  $E^0 +90\text{mV}$ ; b)  $E^0 +50\text{mV}$ ; c)  $E^0$ ; d)  $E^0 -28\text{mV}$ ; e)  $E^0 -128\text{mV}$ ; f)  $E^0 -280\text{mV}$  [68].

Na slici 19. je prikazan model granice faza elektroda/rastvor, područje označeno kao I je tanak sloj uz samu elektrodu, debljine nekoliko Å i u ovom sloju se odigrava glavna elektrohemijska reakcija. Područje II je difuzioni sloj kroz koji elektroaktivna vrsta difunduje prema elektrodi zbog koncentracionog gradijenta između rastvora (III) i površine elektrode (I). Područje III označava glavni rastvor, gde elektrodni proces više ne utiče na koncentraciju elektroaktivne vrste, razlog tome je što potencijal opada sa povećanjem udaljenosti od elektrode.



Slika 19. Model granice faza [68]

Kada se postigne potencijal pri kome se komponenta **A** redukuje njena površinska koncentracija opada u odnosu na njenu vrednost u dubini rastvora i dolazi do pojave koncentracionog gradijenta (Slika 18. kriva a) i njemu proporcionalne struje. Postojanje tog gradijenta ne može se naravno smatrati konstantnim jer ga difuzija elektroaktivne vrste **A** smanjuje. Kada površinska koncentracija postane jednaka nuli, koncentracioni gradijent počinje da opada zahvaljujući relaksacionom efektu (Slika 18. krive e i f) i zato mora da dođe i do opadanja vrednosti struje. Što znači da koncentracioni gradijenti na površini elektrode i samim tim dobijene vrednosti struje povećavaju se sa povećanjem brzine promene potencijala elektrode što je posledica kraćeg trajanja merenja i otežane relaksacije sistema.

Vrednosti potencijala  $E_{pa}$  i  $E_{pc}$  nezavisne su od brzine polarizacije. Razlika između  $E_{pa}$  i  $E_{pc}$  se obično predstavlja kao  $\Delta E_p$  i predstavlja koristan dijagnostički test za reakcije Nernstovog tipa.  $\Delta E_p$  za reverzibilne procese treba da iznosi blizu  $2,3RT/nF$  (59/n mV na 25°C).

Potencijal katodnog pika  $E_{pc}$  se može predstaviti izrazom:

$$E_{pc} = E_{1/2} - 1.109RT/n_a F$$

odnosno na 25<sup>0</sup> C :

$$E_{pc} = E_{1/2} - 28.5/n_a$$

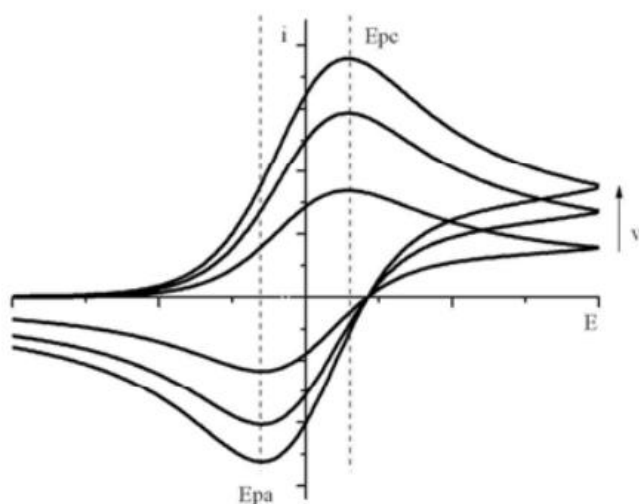
gde je  $E_{1/2}$ -polutaladni potencijal polarografskog talasa istog elektrohemijskog procesa. Određivanje  $E_{pc}$  iz eksperimentalne krive je neprecizno, jer je promena struje u blizini vrha pika minimalna, pa se često kao referentna tačka uzima potencijal koji odgovara polovini visine pika  $E_{p/2}$ .  $E_{p/2}$  je definisan kao potencijal na kojem struja postiže polovinu svoje maksimalne vrednosti, a koji je jednak:

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1.09RT/n_a F$$

odnosno na 25<sup>0</sup> C :

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 28/n_a$$

Izrazi za karakteristične potencijale anodnih pikova su analogni navedenim izrazima za katodne pikove osim što se uzimaju suprotni predznaci drugih sabiraka u jednačinama. Ciklični voltamogrami reverzibilnog procesa za različite brzine skeniranja prikazani su na slici 20.



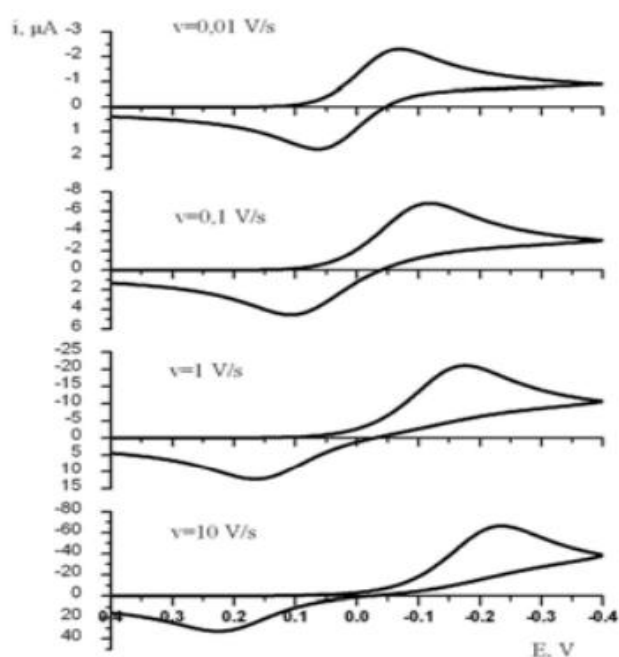
Slika 20. Ciklični voltamogram za različite brzine skeniranja [68].

Osnovni kriterijumi reverzibilnosti elektrodnog procesa:

- razlika potencijala katodnog i anodnog pika je konstantna i na  $T = 25^{\circ}\text{C}$  bliska  $59/n_a$ , mV;
- pri ponovljenim snimanjima (ciklusima) uspostavlja se stacionarno stanje pri kome je razlika potencijala  $58/n_a$  mV;
- apsolutna vrednost razlike  $E_p$  i  $E_{p/2}$  je na navedenoj temperaturi jednaka  $56.5/n_a$  mV;
- struje katodnog i anodnog pika su posle izvesnog broja cikliranja jednake;
- struja pika je proporcionalna  $v^{1/2}$ ;
- potencijal pika je nezavistan od brzine promene potencijala;
- pri potencijalima "iza"  $E_p$ , kvadratni koren recipročne vrednosti struje je srazmeran vremenu [75].

### 2.10.3 Ireverzibilni sistemi

U slučaju reverzibilnog sistema brzina prenosa elektrona pri svim potencijalima je znatno veća od brzine masenog transporta elektroaktivnih vrsta i samim tim na površini elektrode stalno postoji Nernst-ovska ravnoteža. Kada je brzina prenosa elektrona nedovoljna da omogući ovu površinsku ravnotežu i oblik ciklovoltamograma se menja. Pri tom oblik ciklovoltamograma zavisi od brzine polarizacije. Sa porastom brzine polarizacije raste i brzina masenog transporta tako da ove dve veličine postaju uporedive i dolazi do remećenja ravnoteže na površini elektrode. Najvidljiviji efekat ovakvog nereverzibilnog ponašanja je povećanje razlike potencijala katodnog i anodnog pika sa povećanjem brzine polarizacije [76].



Slika 21. Ciklični voltamogram ireverzibilnog procesa za različite brzine promene potencijala pri čemu je  $D=1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $k=1 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$  [68].

Struja pika ireverzibilnog procesa na 25<sup>0</sup> C iznosi:

$$I_p = 2.99 \times 10^5 n_a (\alpha n) \frac{1}{2} A (D_a \nu)^{\frac{1}{2}} C_0$$

Potencijal pika ireverzibilnog procesa dat je sledećom jednačinom:

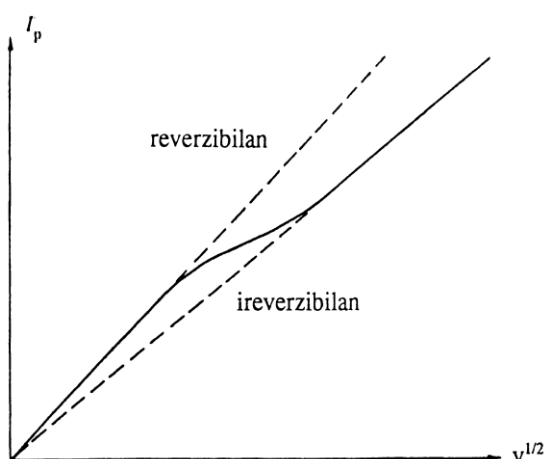
$$E_p = E^0 - (RT / \alpha n_a F) (0.780 - \ln k^0 + \ln(\alpha n_a D_a \nu / RT)^{\frac{1}{2}})$$

i razlika:

$$E_p - E_{p/2} = 1.85 RT / \alpha n_a F$$

što u mV pri 25<sup>0</sup> C iznosi 47.7 /  $\alpha n_a$ .

Moguće je da isti elektrodni proces pri nižim brzinam promene potencijala bude reverzibilan a da pri većim brzinama postaje ireverzibilan. Između ta dva slučaja postoji oblast u kojoj se elektrohenijski proces odvija kao kvazireverzibilan. Kvazireverzibilni procesi se javljaju kada postoji ograničenje u brzini prenosa elektrona. Ovaj prelaz od reverzibilnog preko kvazireverzibilnog do potpuno ireverzibilnog sistema se može zapaziti sa dijagrama koji daje zavisnost  $I_p$  od  $\nu^{1/2}$  (Slika 22).



Slika 22. Dijagram zavisnosti struje pika od kvadratnog korena brzine promene potencijala [68].

Najsigurnija identifikacija ireverzibilnosti nekog elektrohemijškog procesa je odsustvo reverzibilnog ciklovoltametrijskog pika. Međutim, u nekim slučajevima pik se može javiti i to kao posledica neke naknadne i vrlo brze hemijske reakcije te ga ne treba odmah i bez drugih provera pripisati reverzibilnosti elektrohemijškog procesa. Danas, na osnovu Matsudinih parametara postoje opšte prihvaćeni uslovi koje moraju da ispunjavaju vrednosti standardne konstante brzine prenosa elektrona  $k^0$  (izražena u  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) i brzine promene potencijala  $v$  da bi se elektrodni proces svrstao u jednu od grupa reverzibilnosti [76]:

$$\text{za reverzibilne procese} \quad k^0 > 0,3v^{1/2}$$

$$\text{za kvazireverzibilne} \quad 2 \cdot 10^{-5}v^{1/2} \leq k^0 \leq 0,3v^{1/2}$$

$$\text{za ireverzibilne} \quad k^0 < 2 \cdot 10^{-5}v^{1/2}.$$

Kod elektrohemijških ireverzibilnih procesa povratna reakcija je toliko spora da se može zanemariti.

Dakle, reverzibilni ciklovoltamogram može se dobiti jedino ako su u rastvoru prisutne stabilne hemijske vrste i prenos elektrona između elektrodne vrste i elektroda je brz, tako da pri svim potencijalima i brzinama promene potencijala površinske koncentracije hemijskih vrsta prisutnih u rastvoru su u ravnoteži.

## **2.10.4 Praktični aspekti CV**

### **2.10.4.1 Elektrode i ćelije**

Razvoj ove metode pratila je upotreba samo živinih elektroda [74-78] dok je sada u upotrebi čitav niz različitih elektrodnih materijala najčešće platine, zlata, srebra i različitih tipova ugljenika (staklasti ugljenik, grafit i dr.). U početku su oni imali sferičan oblik ali sa saznanjem da sama geometrija elektrode ima veliki uticaj na voltametriju počele su da se prave u raznim oblicima, u obliku diska ili žice. Odabir elektrodnog materijala zavisi od toga za šta se koristi elektroda.

Karakteristična veličina elektroda je uobičajeno nekoliko milimetara (posmatrajući prečnik disk elektrode). Struja koja se meri je obično u nanometarskom regionu disk elektrode [79] gde, međutim može biti problem u reproduktivnosti [80], pre svega zbog sporog uspostavljanja ravnoteže između oksidovanog i redukovano oblika prilikom snimanja na različitim brzinama skeniranja.

Ćelije u voltametrijskim eksperimentima su najčešće snabdevene sa tri elektrode, sa radnom elektrodom i pomoćnom elektrodom dovoljno razdvojenom, dok je referentna elektroda postavljena blizu radne elektrode i sadrži Haber-Ludžinovu kapilaru da bi se smanjio gubitak  $iR$ . Uobičajena zapremina ćelije je do 20 ml, ali se koristi samo mala zapremina ovog prostora tokom eksperimenta (difuzioni sloj). U ćelijama sa dobrim mešanjem posle snimanja u većini slučajeva se može isti rastvor može koristiti za više određivanja bez zamene rastvora i njegove promene. Za potrebe snimanja sa mikroelektrodama ili sa organskim rastvaračima visoke čistoće koriste se ćelije koje imaju poseban dizajn [81, 82].



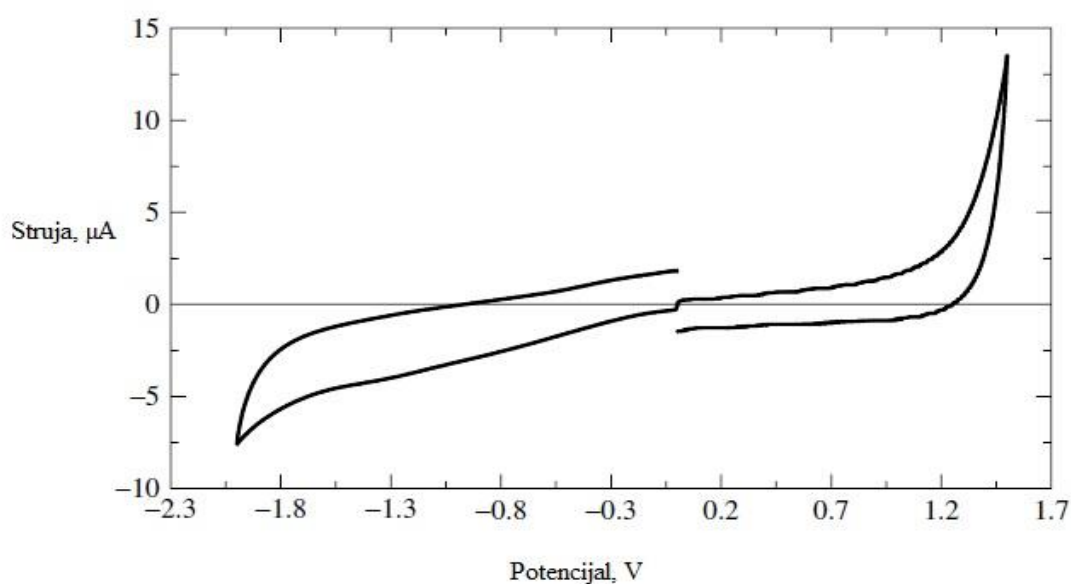
### **2.10.4.2 Rastvarači i elektroliti**

Širok opseg rastvarača (nevodenih i vodenih) i pomoćnih elektrolita (obično koncentracije 0,1 M) uključujući popularne tetraalkilamonijum-soli se koriste za voltametrijska ispitivanja. Ne postoje posebna ograničenja u njihovoj primeni. Treba napomenuti da rastvarači i pomoćni elektroliti treba da budu visoke čistoće. Obzirom da je ispitivana supstanca najčešće u koncentraciji  $10^{-4}$  M ili nižoj čak i tragovi nečistoća mogu imati štetan uticaj na voltametrijska određivanja. Izbor rastvarača i pomoćnog elektrolita zavisi od toga za šta se koristi kao i od rastvaranja ispitivanog analita.

### **2.10.4.3 Eksperimentalna ograničenja**

Upotreba voltametrijskih tehnika u pojedinim slučajevima može biti ograničena sa nekoliko faktora kao što su potencijalski prozor, brzina korišćene elektrode, mogućnosti korišćenog potencioštata i slično.

Verovatno najveća ograničenja u voltametrijskim tehnikama zadaje potencijalski prozor. U realnim sistemima na potencijalski prozor najveći uticaj imaju oksidacija ili redukcija elektrolita ili njegovih komponenti, samog elektrodnog materijala ili oksidacija ili redukcija nečistoća na određenom potencijalu kroz koji se prolazi tokom snimanja. Ovi procesi definišu dostupan potencijalski prozor (Slika 23.) i posmatrana elektrodna reakcija treba da ima potencijale oksidacije i redukcije na potencijalu gde nema pojavljivanja nekih smetnji od nečistoća.



Slika 23. Potencijalski prozor za dihlormetan, pomoćni elektrolit 0,1M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ , potencijal dat prema  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referentnoj elektrodi [68].

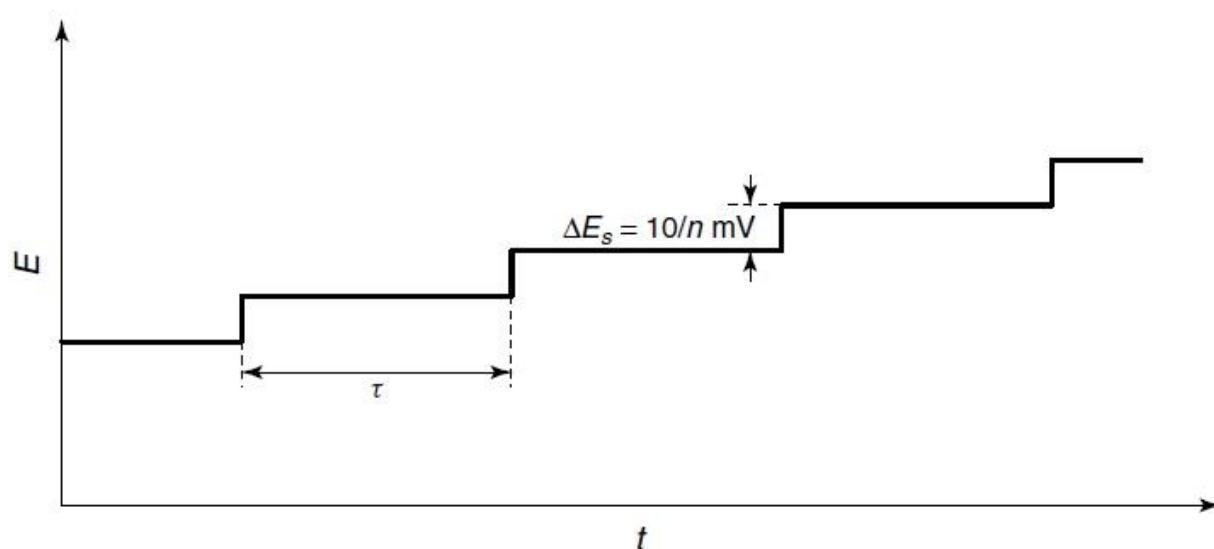
Da bi potencijalski prozor bio odabran što je moguće bolje potrebno je dobro odabrati početni i krajnji potencijal. Startni potencijal treba da bude u tački potencijala gde nema prolaska struje kroz radnu elektrodu i da bude dovoljno udaljen od potencijala na kom se javlja pik od ispitivanog analita tako na nema uticaj na njegov izgled (obično par stotina milivolti pre početka stvaranja tog pika). Odabir krajnjeg (potencijala u kom dolazi do okretanja smeru snimanja) ima uticaj samo na stvaranja reverznog pika i može da se izabere u zavisnosti od toga šta ispitujemo i koliko nam je potreban potencijal povratnog skena. Uglavnom je potencijalski prozor koji se uzima za snimanja onaj koji odgovara vrednosti potencijala ispitivanog analita uvećan za 180 mV.

## 2.11 Pulsne tehnike

Pulsne tehnike čine danas jedne od najvažnijih metoda u armiji tehnika u elektrohemiji. Ove tehnike poznate su veoma dugo ali u početku je postojao problem u instrumentaciji za razvoj nekih komplikovanijih sistema u zadavanju pulsnog koraka što je prvi put prevaziđeno sa nastankom tehnike sa pravouganim talasima 1950-ih godina [83]. Sa razvojem različitih načina za snimanje struja u vezi sa kapljućom živinom elektrodom i njene sinhronizacije sa porastom kapi, počele su da nastaju nove tehnike kao što su normalna pulsna i diferencijalna pulsna polarografija koje su se razvile 1970-ih godina, koje su bile prve široko dostupne pulsne tehnike [84]. Ipak tada je instrumentacija davala malu fleksibilnost u menjanju eksperimentalnih uslova.

Razvoj mikroprocesora u potpunosti menja situaciju. Sada, skoro svi komercijalno dostupni instrumenti - potencioštati i galvanostati - digitalizovani su, što znači da je programiranje bilo koraka potencijala ili oblika talasa relativno lako. Ovo nam otvara mnogo više mogućnosti za eksperimentisanje, obzirom da može da se adaptira zadati oblik talasa kinetici i mehanizmu reakcije koja se ispituje.

Pulsne tehnike se zasnivaju na sukcesivnom povećanju potencijalskog koraka (metod stepenica, Slika 24.) različite visine u pozitivnom ili negativnom smeru, sa uzorkovanjem struje [84, 85].



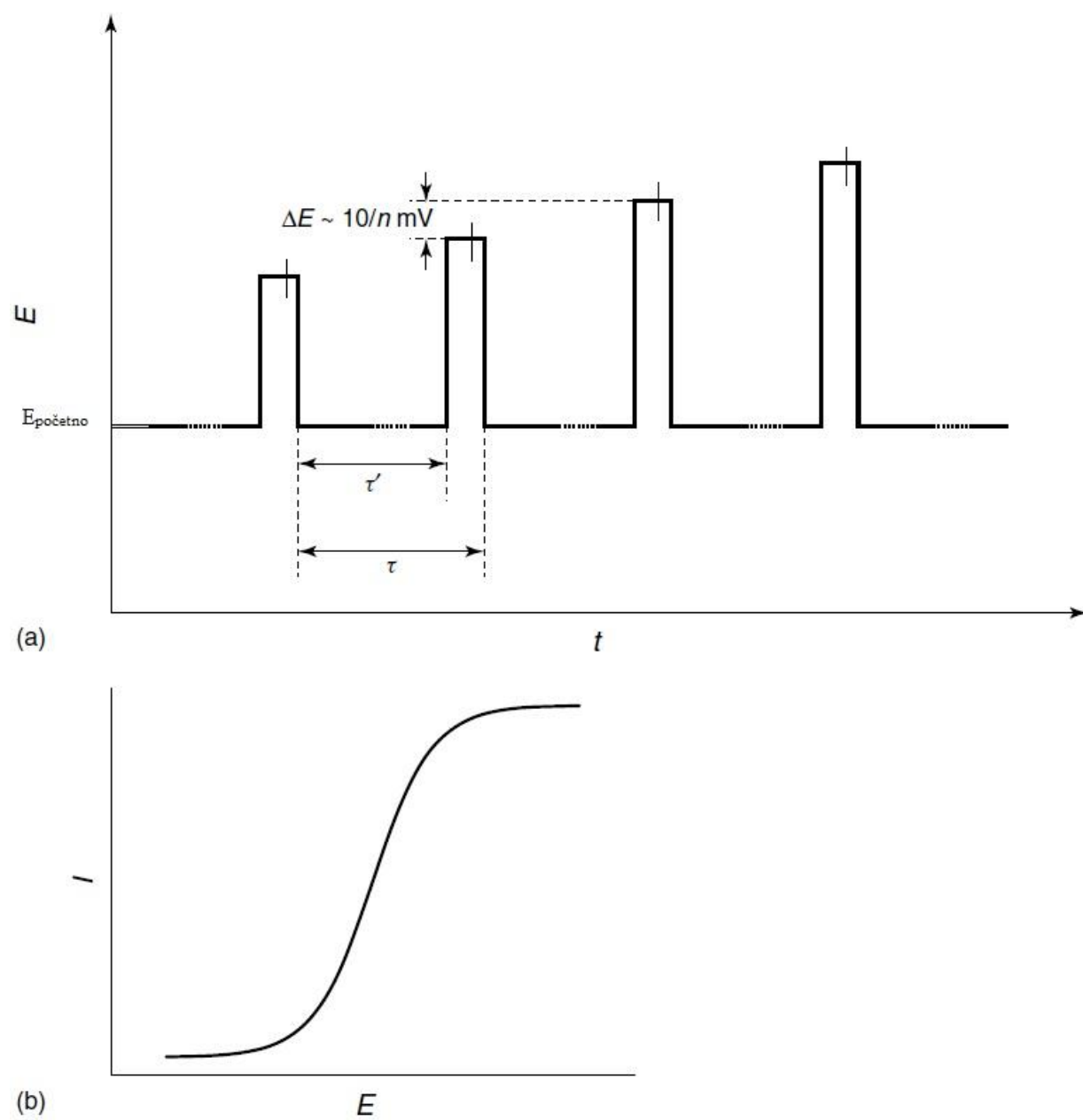
Slika 24. Voltametrij sa uzorkovanjem [83].

Odgovor na ovakav korak potencijala je puls koji daje struja, a koji opada sa vremenom zato što se troše elektroaktivne vrste blizu površine elektrode i sastoji se iz faradejske struje  $I_f$ , i kapacitivnog doprinosa,  $I_c$ . Prednost većine pulsni tehnika je u merenju pulsa koji daje struja na samom kraju potencijalskog koraka kada faradejska struja pada na difuziono ograničenu vrednost i kada je kapacitivna struja zanemarljiva. Širina pika se zadaje tako da se maksimalno smanje ove pojave. Tako se dobija mnogo bolji odnos signal/šum (osetljivost), u poređenju sa drugim tehnikama i mnogo bolja selektivnost. Detekcioni limit ovih metoda je mnogo niži od  $10^{-7}$  M. Sem toga, u analitičke svrhe, izgled signala koji se dobija za odnos struja/potencijal ima oblik mnogo lakši za tumačenje recimo DC voltamograma i drugih konvencionalnih voltametrijskih tehnika.

Najčešće pulsne tehnike koje se koriste u elektrohemiji su normalna pulsna voltametrij (NPV) i diferencijalna pulsna voltametrij (DPV). Voltametrij sa pravouganim talasima (Square wave voltammetry, SWV) ima probleme sa ne faradejskim doprinosima pojedinačnoj struji ali se sa strategijom "uzorkovanja" struje ovo eliminiše. SWV je prvi razvio Barker [84] 1950 godine ali su se

instrumenti za njenu upotrebu u ispitivanjima u analitici, kinetici i mehanizmima reakcija razvila tek 40 godina kasnije.

U normalnoj pulsnoj voltametriji (NPV) potencijal se ne menja linearno rastućim potencijalom nego sa pulsevima pravougaonih talasa sa rastućom visinom superponiran na početni potencijal, što je sinhronizovano sa nastajanjem kapi pri čemu svaka kap ima jedan puls potencijalasa vremenom pulsa od oko 50 ms primenjen na nju. Amplitude raste sa od jedne kapi do sledeće i za konstantnu veličini i postiže maksimum od 1000 mV. Struja se meri na kraju života kapi oko 10 do 15 ms pre završetka vremena impulsa  $t_p$  [85]. Ova tehnika ima osetljivost od oko  $10^{-7}$  M, pa se zbog toga slabije koristi za analitička određivanja.



Slika 25. Normalna pulsna voltometrija (NPV): a) shema zadavanja potencijala u odnosu na vreme i b) izgled voltamograma koji se dobija [84]

## 2.12 Diferencijalna pulsna polarografija

Najefikasnija pulsna metoda je diferencijalna pulsna polarografija (voltometrija, DPV). Kod nje se meri razlika između dve struje, prve koja se meri odmah posle završetka zadavanja pulsa i druge koja se meri nekoliko milisekundi pre početka zadavanja pulsa. Prvi instrumenti koji su nudili ovu tehniku sabirali su zadati puls sa linearnim povećanjem potencijala. Međutim sa razvojem digitalne instrumentacije i savremenijih potenciostata postalo je jednostavnije da se pulsevi preklope u talas koji ima oblik stepeništa (slika 24.). Stoga se početni potencijal povećava i dobija oblik stepenica i puls konstantne visine je 10 ili više puta manji nego ‘stepenica’ talasa (slika 26). Iz ovoga sledi da je širina koraka (‘stepenice’) generalno ista kao i kod NPV, tako da je i ovde efektivna brzina skeniranja između 1 i 10 mV s<sup>-1</sup>.

Razlika između dve merene struje ( $I_2 - I_1$ ) koja je prikazana na slici 26. dovodi do drugačijeg pika nego kod NPV a njegov izgled je prikazan na slici 27.

Pik za reverzibilan sistem se javlja na potencijalu:

$$E_p = E_{1/2} - \Delta E/2$$

gde je  $\Delta E$  amplituda pulsa ( predznak je uključen). Razlika između  $E_p$  i  $E_{1/2}$  za brze kinetičke procese je u struji koja se daje kao funkcija početnog potencijala a ne kao funkcija potencijala na polovini pulsa.

Struja koja odgovara piku je data izrazom:

$$I_p = \frac{nFAD^{1/2}c_\infty}{(\pi t_m)^{1/2}} \left( \frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) = I_{Cot} \left( \frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right)$$

gde nam je

$$\sigma = \exp\left(\frac{nF}{RT} \frac{\Delta E}{2}\right)$$

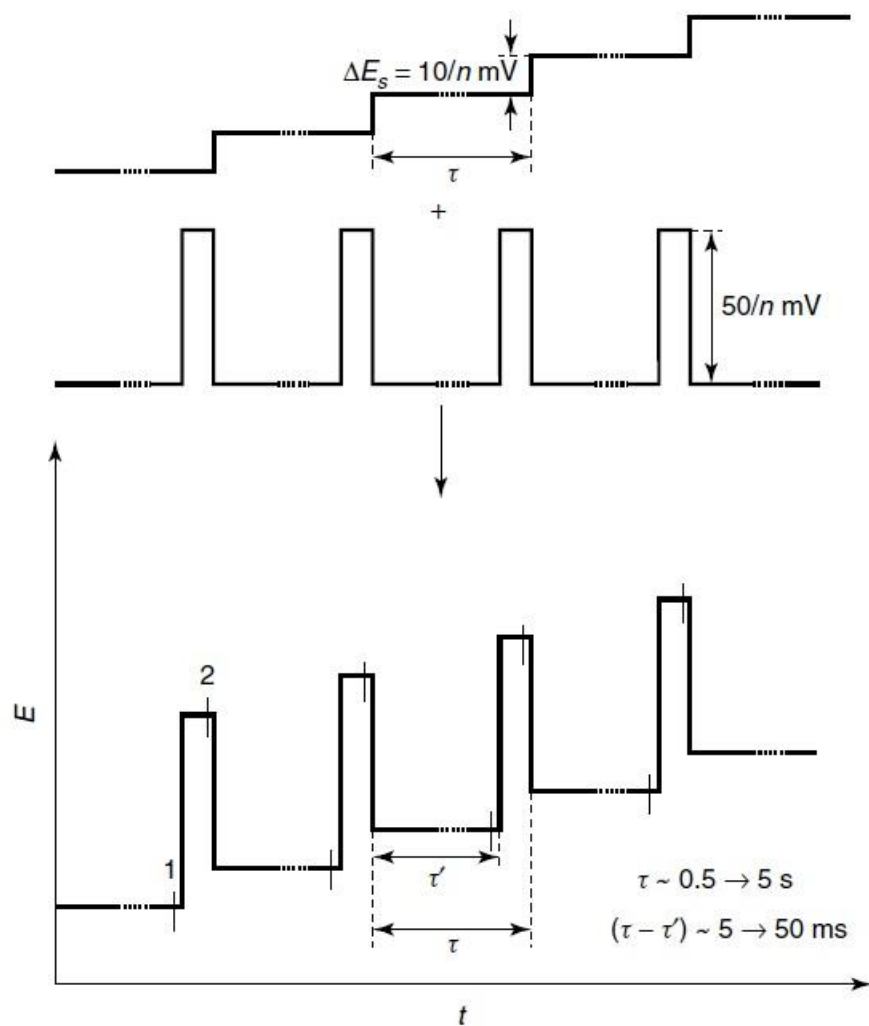
Ove jednačine važe kada je  $\Delta E$  manje od  $2RT/nF$  ali se dešava da može da se upotrebljava i kada to nije slučaj.

Poluširina pika se računa na sledeći način:

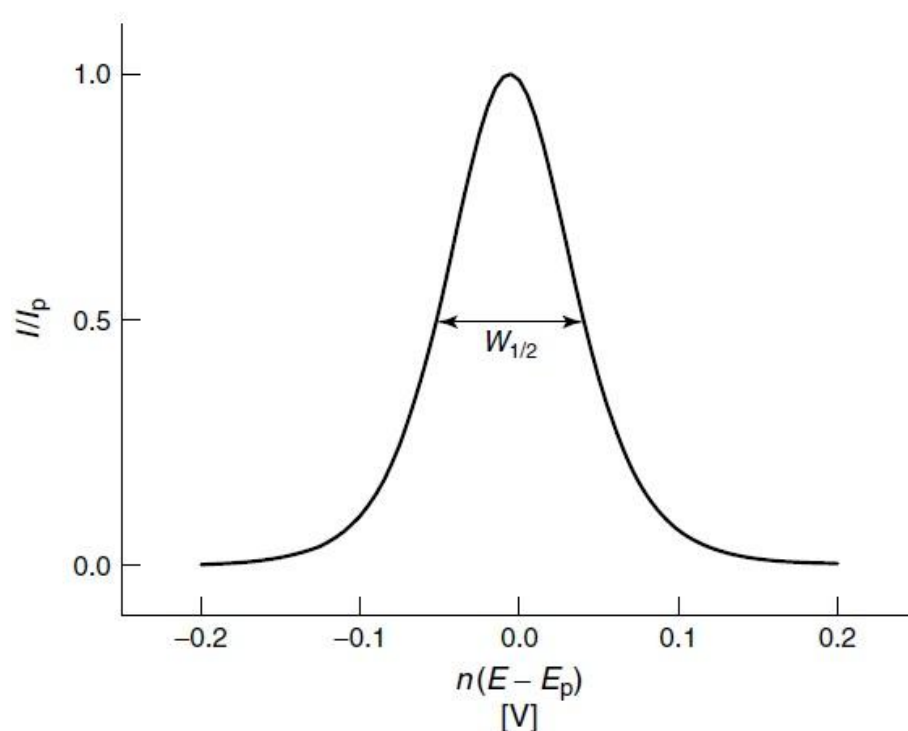
$$W_{1/2} = 3.52RT / nF$$

i treba da ima vrednost  $90,4/n$  mV na  $25^\circ\text{C}$ , što nam govori da pikovi razdvojeni sa  $50/n$  mV treba da se vidno razlikuju odnosno da mogu da se posmatraju posebno.





Slika 26. Diferencijalna pulsna voltometrija: način zadavanja pulsa i mesta na kojima se snima struja [84].



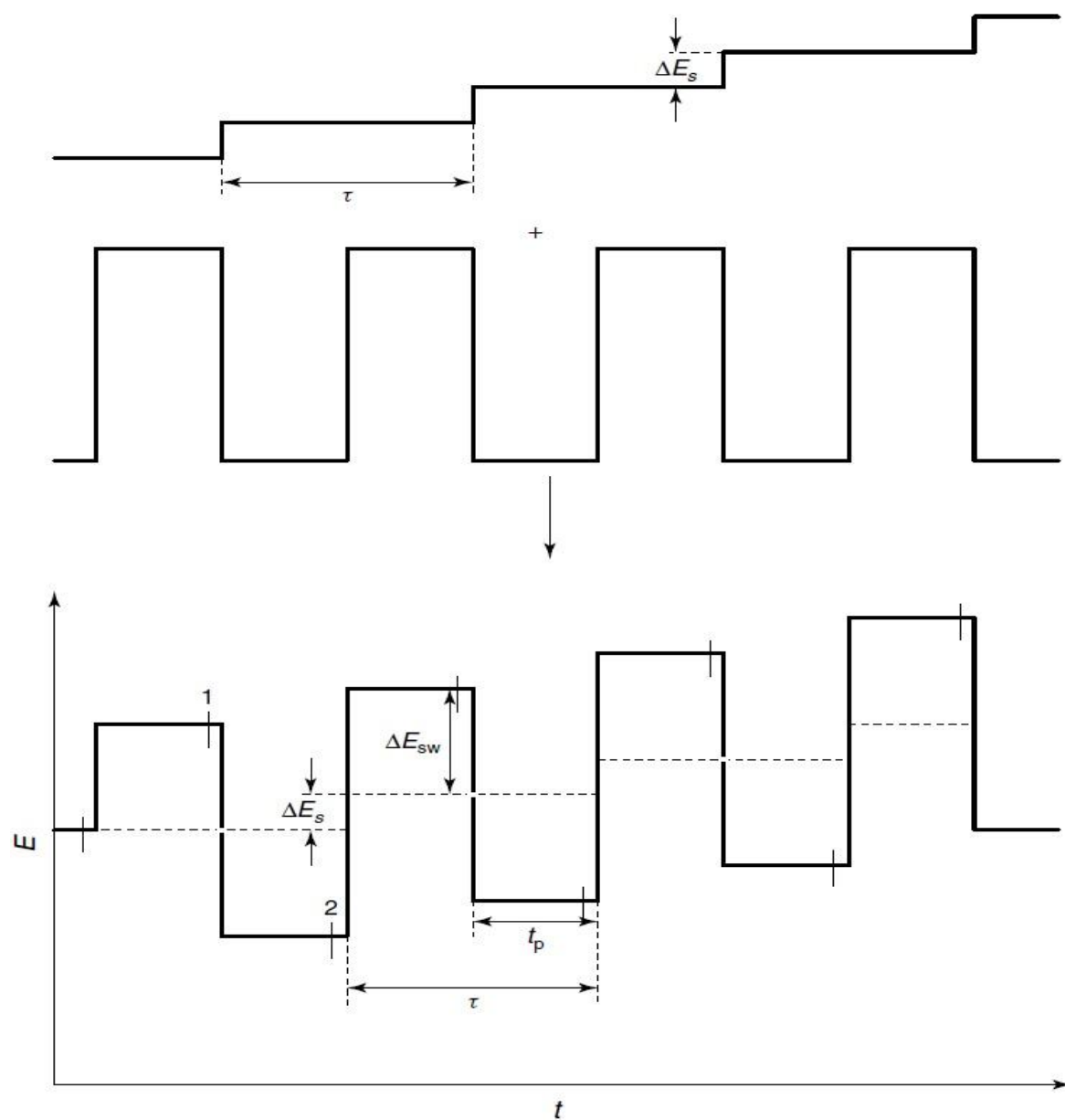
Slika 27. Oblik pika u diferencijalnoj pulsnoj polarografiji [84]

Kako sistem postaje ireverzibilniji, razlika između  $E_{1/2}$  za reverzibilne sisteme i  $E_p$  se povećava, pik postaje širi a njegova visina se smanjuje. Za vrednosti  $\Delta E$  veće od 100 mV se ne koriste zato što se širina pika povećava sa amplitudom pika. U literaturi su opisane mnoge primene DPV [86]. Interesantan je primer oksidacija baza u jednom lancu DNK, u kojoj oksidacioni proces praćen sa redukcionim skenom diferencijalne pulsne polarografije pokazuje adsorpciju i blokiranje površine elektrode [86]; relativno spora vremenska skala DP skena se koristi za ovakve slučajeve.

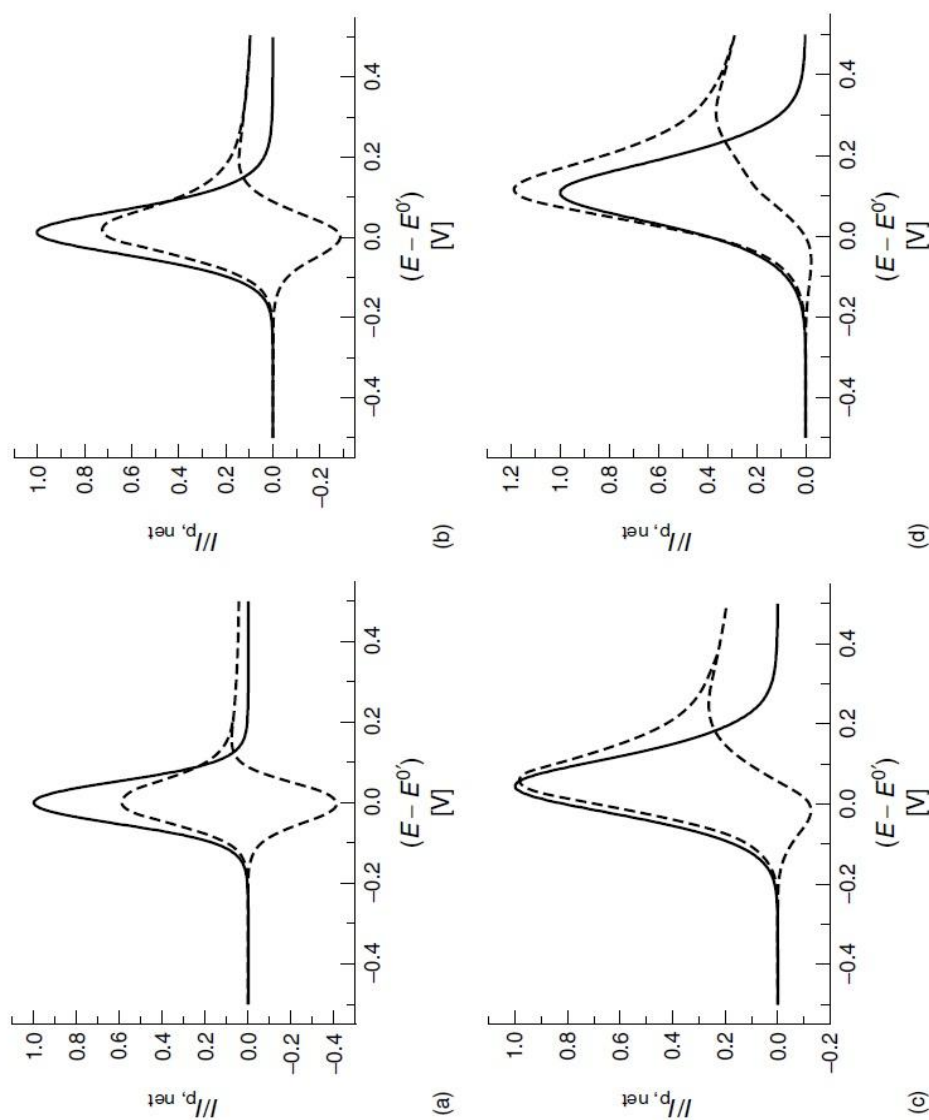
## 2.13 Polarografija sa pravougaonim talasima (Square Wave Voltammetry, SWV)

SWV voltametriju koju elektrohemijari danas najviše koriste nastala je 1969 [87] i razvijena je od strane Osteryoung-a i saradnika. Oni su koristili velike amplitude pulsa [88, 89] tako da se ne postiže stabilno stanje. SWV je kao takva preuzela dosta upotreba za koje se do sada koristila DPV.

Oblik talasa zadatog potencijala se sastoji od kvadratnog pulsa koji se superponira tako da ima oblik stepenica (Slika 28.). Struja na samom kraju zadatog pulsa,  $I_f$ , i struja na kraju reversnog pulsa,  $I_b$ , se beleže kao funkcija potencijala, što je sredina puta koji se nalazi između ova dva koraka potencijala. Krivu koja nastaje kao talas tog analita obično čini struja koja je razlika između ove dve struje  $I_{net} = I_f - I_b$ , koja se posmatra u odnosu na potencijal,  $E$ . Pošto  $I_f$  i  $I_b$  obično imaju različit predznak njihova razlika  $I_{net}$  je veća od pojedinačnih komponenti u regionu pika čiji je vrh centriran na polutalasnem potencijalu redoks para. Na potencijalu koji odgovara difuziono ograničenoj struji ta razlika je jednaka 0. Primer voltamograma koji se dobijaju kod polarografije sa pravougaonim talasima se vide na slici 29.



Slika 28. Talasi potencijala koji se zadaju u vremenu kod polarografije sa pravougaonim talasima: suma "stepenica" i sinhronizovanih pravougaonih talasa [88]



Slika 29. Izgled voltamograma kod SW voltimetrije za sistem  $R \rightarrow O + e^-$  a) za reverzibilan sistem i kada je  $k_0 = 0,3$  b);  $k_0 = 0,1$  c)  $k_0 = 0,03$  d),  $\Delta E_{sw} = 50$  mV,  $\nu = 50$  Hz,  $\alpha_c = 0,5$ . Isprekidane linije predstavljaju  $I_f$  i  $I_b$ , a puna linija je njihova razlika,  $I_{net}$  [88].

Tokom malih opsega potencijala između prvog i drugog pulsa, kapacitativna struja koja se javlja je skoro uvek konstantna tako da računanje razlike između

odgovora koji se mere na krajevima ova dva pulsa, kao što je ranije napomenuto, efektivno poništava doprinos koji daje kapacitativna struja. Nije potrebno čekati da se smanji kapacitativna struja, što je prednost ove tehnike u odnosu na druge, kao što je brzo skenirajuća ciklična voltometrija. Iz toga zaključujemo da se u SWV mogu koristiti velike brzine skeniranja pošto ona uklanja doprinos pozadinske struje iz merenja. Ovo nam znači za ispitivanja kinetike sistema kod kojih se elektrodne reakcije dešavaju veoma brzo. Mogu da se dobiju voltamogrami za tri različite struje  $I_f$ ,  $I_b$  i  $I_{net}$  i da se daju rezultujući voltamogrami, kao na slici 29. odakle mogu da se računaju kinetika i pretpostavi mehanizam reakcije [90].

Polarografiju sa pravougaonim talasima karakterišu četiri glavna parametra: period pravougaonog talasa,  $\tau$ , širina pulsa  $t_p = \tau / 2$ , visina koraka,  $\Delta E_s$  i visina pulsa  $\Delta E_{sw}$ . širina zadatog pulsa je u relaciji sa frekvencijom,  $\nu = 1 / (2t_p)$ , i kako je korak na početku svakog ciklusa  $\Delta E_s$ , to znači da je efektivna brzina skeniranja  $\nu = \Delta E_s / (2t_p) = \nu \Delta E_s$ .

Pravougaoni talas može da bude opisan jednačinom

$$E = - (-1)^m \Delta E_{sw}$$

Zbog postojanja efekta pamćenja (memori efekat) između svakog koraka potencijala, struja koja se daje za svaku vrednost  $m$  u vremenu  $t_p$ , nakon zadatog pulsa ima vrednost:

$$I_m = I_{cot} \sum_{i=1}^m \frac{Q_i - Q_{i-1}}{(m-i+1)1/2} = I_{cot} \psi_p$$

gde nam je  $Q_i = \Theta_i / (1 + \Theta_i)$ , i podrazumeva jednak difuzioni koeficijent između oksidovanog i redukovano oblika.

Oduzimanjem dve susedne struje,  $I_m$  dobija se različita struja. Struja pika ima vrednost:

$$I_p = I_{Cot} \Delta\Psi_p$$

Za reverzibilne reakcije, struja pika treba da ima istu vrednost za potencijal pika odnosno da ima istu struju na polupotencijalu pika u oba smera. Kod ovakvih sličajeva dobija se pravilan pik sa jasno izraženim ‘vrhom’. Neke vrednosti za  $\Psi_p$  su date u tabeli 1.

Tabela 1. Tabela faktora  $\Psi_p$  koji utiče na struju pika kod SW voltometrije [90]

$n\Delta E_{sw}[mV]$	$n\Delta E_s[mV]$			
	1	5	10	20
0	0.0053	0.0238	0.0437	0.0774
10	0.2376	0.2549	0.2726	0.2998
20	0.4531	0.4686	0.4845	0.5077
50	0.9098	0.9186	0.9281	0.9432
100	1.1619	1.1643	1.1675	1.1745

Širina pulsa u vremenu,  $t_p$ , obično varira u širokom opsegu od 1 do 500 ms, a frekvencija  $\nu = 1$  do 500 Hz, i ova vrednost definiše vremensku skalu ekperimenta, ali treba napomenuti da je  $\Delta E_s$  mnogo manje od  $\Delta E_{sw}$ . Preporučena vrednost za  $\Delta E_s$  je  $\Delta E_s = 10 / n$  mV za visinu koraka i  $\Delta E_{sw} = 50 / n$  mV za visinu pulsa. Stoga pulsevi mogu biti kraći i opseg brzina koji se primenjuje može biti mnogo veći nego što je to slučaj sa NPP i DPP. Obzirom da je efektivna brzina skeniranja kod DPP od 1 do 10  $mV s^{-1}$ , kada se u SW voltometriji primeni brzina od 1  $V s^{-1}$  dobijaju se podaci koji su primenljiviji u objašnjenju kinetike i mehanizama pojedinih reakcija a i sami analitički podaci koje dobijamo su značajniji. Sem toga, zbog veće brzine dolazi do manje potrošnje elektroaktivne vrste u vremenu pa je samim tim smanjena mogućnost adsorpcije i blokiranja površine elektrode.

Međutim kod eksperimenata sa ovom tehnikom mora se obratiti pažnja na interpretaciju rezultata, što se vidi sa slike 28. Slika 28 a) nam pokazuje struje  $I_f$ ,  $I_b$  i  $I_{net}$  za reverzibilnu reakciju. Ako je kinetika elektrodne reakcije spora, onda se struja gornjeg potencijala povećava na veće potencijale u odnosu na povratni (donji) talas struje, koja postaje relativno manja a u isto vreme i širina pika postaje veća. Ovo se vidi na slikama 29 b) do 29 d).

U višefaznim reakcijama ako se odredi da je kvazireverzibilan proces može da dodje do pojavljivanja dva pika. U tom slučaju ako se ne prate oba profila struje i  $I_f$  i  $I_b$  može da se dodje do pogrešnog zaključka da postoje dve vrste koje reaguju. Slično, ako dolazi do apsorpcije u toku reakcije postoji mnogo nijansi koje treba ispitati da bi se došlo do pravog zaključka [91-94] i tada uticaj na pikove postaje očigledan, što može dovesti do iščezavanja povratnog signala. Na sreću postoje softveri za simulaciju i fitovanje koji pomažu u rešavanju kinetičkih problema kao i problema u rešavanju mehanizama složenih sistema i njihove analitičke primene [95, 96].

Veoma važna prednost SW voltometrije u odnosu na ostale elektroanalitičke tehnike je u tome što njena upotreba u negativnoj oblasti potencijala ne zahteva prethodno uklanjanje kiseonika iz rastvora osim ako ne reaguje direktno sa vrstom koja nastaje u u elektrodnoj reakciji, i to iz dva razloga. Prvo u regionu potencijala gde dolazi do redukcije kiseonika struje koje dobijamo  $I_f$  i  $I_b$  imaju istu vrednost tako da nam je ukupna struja  $I_{net}$  nula. Drugo, prilikom skeniranja iz pravca negativnog potencijala ka pozitivnom, zbog velike brzine skeniranja aktivne kiseonične vrste nemaju vremena da difunduju iz rastvora elektrolita da površine elektrode. Stoga je vreme eksperimenta skraćeno jer ne mora da se provodi azot ili argon kroz rastvor. Ovo je veoma značajno kod metoda sa obogaćivanjem i sukcesivnim rastvaranjem, pošto one predstavljaju najosetljivije metode za određivanje, zahtevaju malu cenu opreme, jedino što je problem je dužina trajanja analize [97]

SW voltometrija takođe daje velike mogućnosti u širokom dinamičkom opsegu što joj omogućava rad i sa visokim i sa niskim koncentracijama elektroaktivne vrste. Ovo znači da se ova tehnika može koristiti da se dobiju voltamogrami i



voltametrijski profil za analizu eluenata nakon tečne hromatografije sa visokim pritiskom.

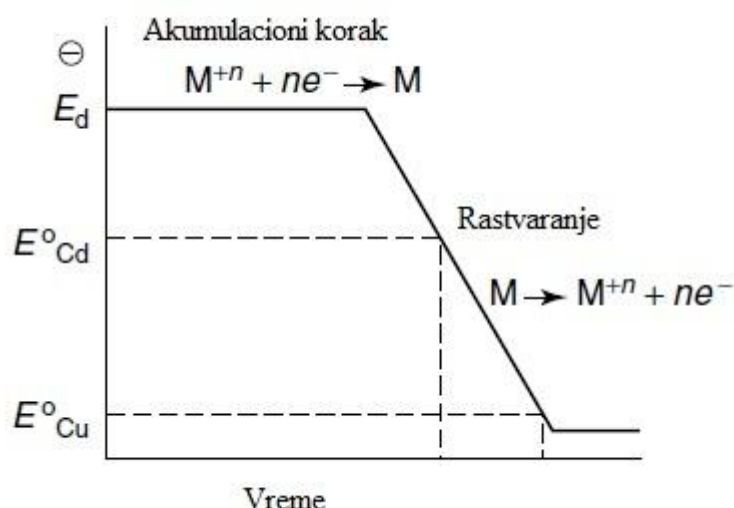
## 2.14 Metode sa obogaćivanjem i sukcesivnim rastvaranjem

Metode sa obogaćivanjem i sukcesivnim rastvaranjem predstavljaju moćnu elektroanalitičku tehniku za određivanje tragova metala [98]. Njena velika osetljivost nastaje zbog prekoncepcionog koraka, tokom kog se ciljani analit akumulira na površini radne elektrode. Kombinacija prekoncepcionog koraka sa unapređenim elektrohemijskim merenjima akumuliranog analita generiše odličan odnos signal/šum, i dovodi do ekstremno niske granice detekcije, u nekim sličajevima ispod pikomolarnog nivoa. Druge prednosti metoda sa obogaćivanjem uključuje multielementarnu analizu i spacijacione mogućnosti, nisku cenu instrumentacije kao i njenu upotrebu in situ. Pored toga imamo i različite načine određivanja, sa različitom prirodom prekoncepcionog koraka (elektrolitički ili adsorpcioni) kao i u načinu detekcije (npr. voltametrijski ili potenciometrijski) [99].

### 2.14.1 Anodna stripping voltametrija

Anodna stripping voltametrija (ASV) je najstarija metoda sa obogaćivanjem i sukcesivnim rastvaranjem ali i dalje tehnika koja se najviše koristi [100]. Ova tehnika se primenjuje za metalne jone koji mogu da se deponuju na površini elektrode, najčešće onih metala koji se rastvaraju u živi. Metal se akumulira (vrši se depozicija) u maloj zapremini živine elektrode (tanak film žive ili viseća živina kap) ili na površini drugih elektroda koje nisu od žive (Slika 30.). Ovo se postiže katodnom depozicijom na kontrolisanom potencijalu i vremenu. Formiranje amalgama je na sledeći način:

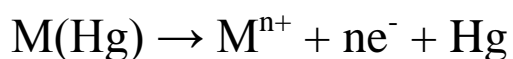




Slika 30. Akumulacioni korak i korak sukcesivnog rastvaranja u anodnoj stripping voltametriji [100].

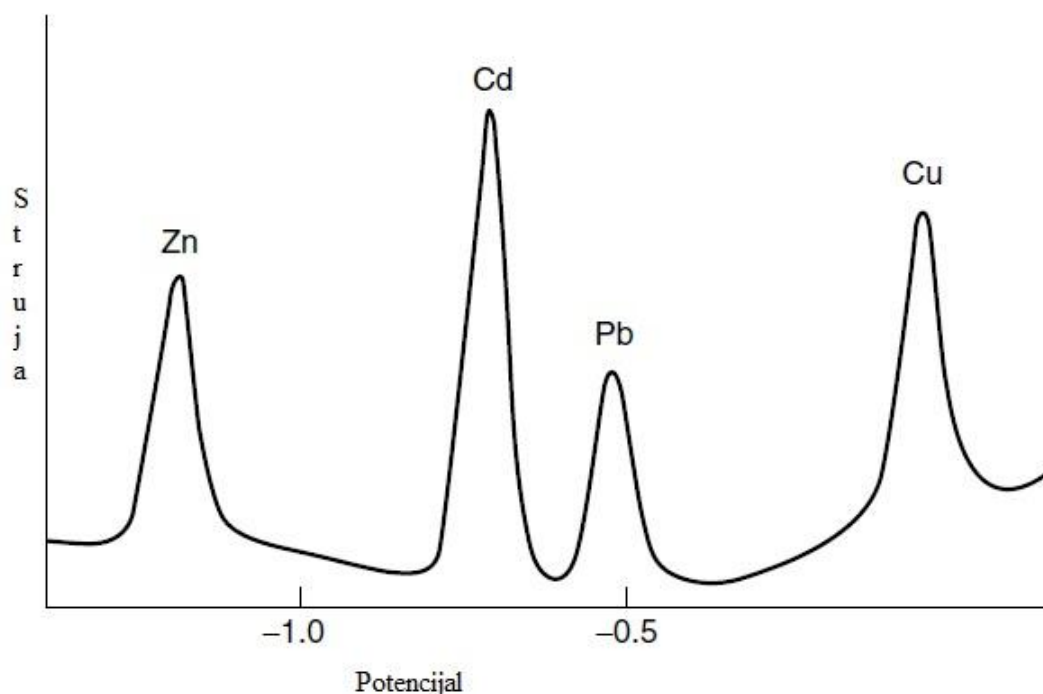
Depozicioni potencijal bi trebalo da bude negativniji oko 0,3 do 0,4 V od potencijala redukcije analiziranog metala. Obzirom da osetljivost ovih metoda zavisi od vremena akumulacije, ono treba da bude izabrano u odnosu na koncentraciju koja se određuje, u rasponu od 0,5 min za koncentraciju od  $10^{-7}$  M do 10 min za koncentracije  $10^{-10}$  M i niže. Sem toga postoji zavisnost od difuzije analita iz rastvora elektrolita do površine elektrode. To se podpomaže mešanjem unutrašnjeg rastvora praćenog sa rotiranjem radne elektrode (samo za čvrste elektrode). Samo mali deo rastvorenog metala se deponuje na elektrodi.

Kada se završi deo deponovanja elektroaktivne vrste zaustavlja se mešanje rastvora, potencijal kreće ka pozitivnom i tada se amalgamisani metali reoksiduju i ‘odlaze sa površine elektrode:



Potencijalski signal koji se koristi tokom ovog koraka je obično jedan od signala koji se zadaju u pulsnoj polarografiji. Striping voltamogrami koji se dobijaju tokom procesa određivanja, sastoje se od više pikova struje koji odgovaraju reoksidaciji amalgamisanih metala, i njihovom ‘skidanju’ sa elektrode (Slika 31).

Takvi rezultati daju nam kvalitativne i kvantitativne podatke koji mogu da se vide iz visine pikova i potencijala na kom se nalaze. Anodna stripping voltametrija nam daje mogućnost simultanog snimanja četiri do šest različitih jona u tragovima.



Slika 31. Tipičan izgled voltamograma za smešu katjona koncentracije  $10^{-8}$  M, cinka, kadmijuma, olava i bakra [100].

Struja pika zavisi od dosta parametara koji određuju akumulacioni korak i korak u kom se vrši skidanje i određivanje. Stvarno ponašanje pika reguliše i tip elektrode koji se koristi kao i način zadavanja pulsa prilikom skidanja analita. U svim slučajevima struja pika je proporcionalna vremenu akumuliranja i koncentraciji metalnog jona:

$$I_p = KCt_{\text{dep}}$$

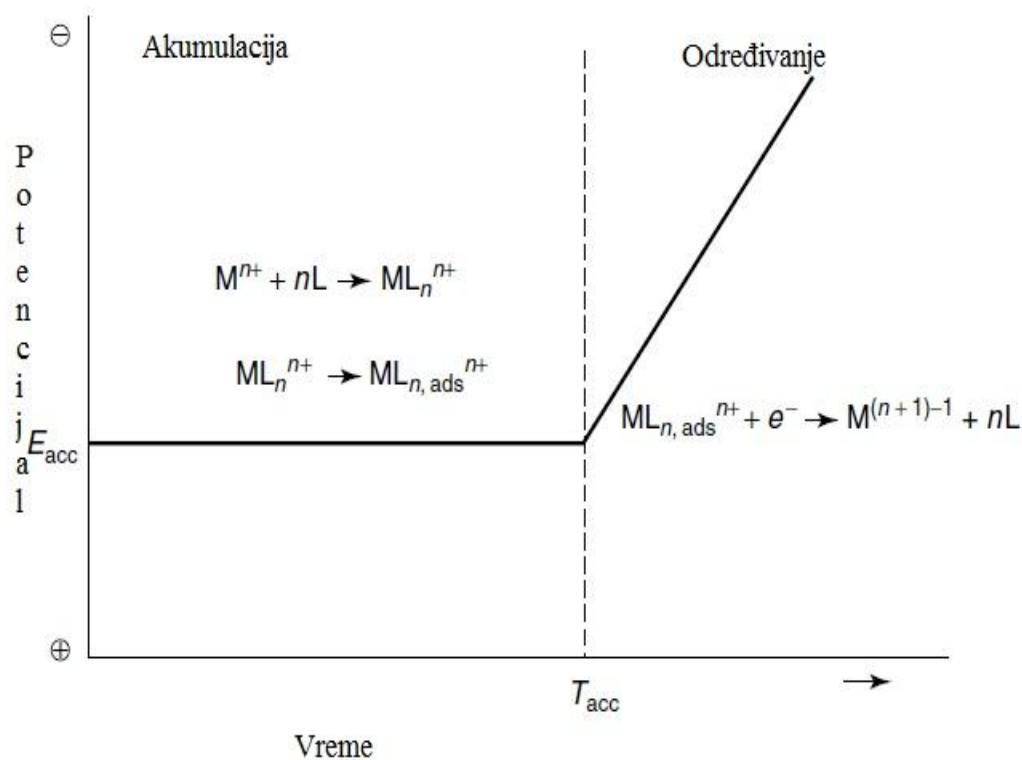
gde K predstavlja konstantu koja uključuje površinu elektrode (A), brzinu skeniranja ( $v$ ), broj razmenjenih elektrona ( $n$ ) i difuzioni koeficijent (D). Na primer, za pik struje za elektrodu od tankog filma žive (MFE) struja je jednaka:

$$I_p = 1.1157 \times 10^6 n^2 A C_R L_v$$

gde je L debljina filma, a  $C_R$  koncentracija metala na elektrodi, koja je kako je ranije rečeno proporcionalna koncentraciji analita u rastvoru i vremenu depozicije  $t_{dep}$ .

### **2.14.2 Adsorpciona stripping voltometrija**

Veoma moćna stripping tehnika koja je svoj nagli razvoj doživela u poslednje dve decenije prošlog veka je adsorpciona stripping voltometrija [101-102]. Upotreba adsorpcione akumulacije je omogućila određivanje tragova elemenata koji ne mogu tako lako da se deponuju (npr. Cr, Al, U, Fe, Ti, V, Mo). Proces ovakvog određivanja se sastoji u formiranju površinski aktivnog kompleksa ispitivanog metala i njegove akumulacije na kapi žive ili elektrodi od tankog filma zive (Slika 32). Većina procesa uključuje redukciju metala u adsorbovanom kompleksu tokom zadavanja negativnog potencijala (tokom promene potencijala ka negativnijim vrednostima). Kvantifikacija ekstremno niskih koncentracija ispitivanog metala ( $10^{-10}$  M) može da se postigne za kratko vreme akumulacije (3-5 min). Čak i niže koncentracije, ispod  $10^{-12}$  M, mogu da se određuju kombinovanjem adsorpcione stripping voltometrije sa katalitičkim efektom [103, 104]. Ove analize uključuju katalitički ciklus u prisustvu hemijskog oksidanta (kao što su bromati, nitriti ili vodonik peroksid). Različiti tipovi katalitičkih sistema zavise od reakcionog mehanizma [105].



Slika 32. Koraci u adsorpcionoj stripping voltametriji: formiranje metalnog kompleksa, adsorpciona akumulacija, i redukcija adsorbovanog kompleksa [105].

Osim upotrebe ove tehnike za određivanje metala koje je teško akumulirati klasičnom ASV (Tabela 2), adsorpciona stripping voltametrija se koristi i za određivanje velikog broja organskih molekula, farmaceutskih proizvoda, i biološki aktivnih jedinjenja (uključujući hormone i nukleinske kiseline).

Tabela 2. Najčešće procedure za određivanje tragova metala sa AdsV.

<b>Metal</b>	<b>Kompleksirajući agens</b>	<b>Pomoćni elektrolit</b>	<b>Detekcioni limit (M)</b>	<b>Referenca</b>
Al	Dihidroantrahinon sulfonska kiselina	BES pufer	$1 \times 10^{-9}$	[114]
Co	Nioksim	HEPES pufer	$6 \times 10^{-12}$	[115]
Cr	Dietilentriamin pentasirćetna kiselina	Acetatni puffer	$4 \times 10^{-10}$	[116]
Fe	Solohrom ljubičasto RS	Acetatni pufer	$7 \times 10^{-10}$	[117]
Mo	Oksim	HCl	$1 \times 10^{-10}$	[118]
Ni	Dimetilglioksim	Amonijačni pufer	$1 \times 10^{-10}$	[119]
Pt	Formazon	Acetatni pufer	$1 \times 10^{-12}$	[120]
Sn	Tropolon	Acetatni puffer	$2 \times 10^{-10}$	[121]
Ti	Bademova kiselina	KClO <sub>3</sub>	$7 \times 10^{-12}$	[122]
U	Oksim	PIPES pufer	$2 \times 10^{-10}$	[123]
V	Katehol	PIPES pufer	$1 \times 10^{-10}$	[124]

### **2.14.3 Primeri upotrebe metoda sa obogaćivanjem i sukcesivnim rastvaranjem**

Postoje razni radovi na temu praktične upotrebe stripping analize za rešavanje problema određivanje metala u prirodi, medicini ili industriji. Sem toga, ove metode se koriste dosta za određivanje tragova metala u prirodnim i morskim vodama [98, 106, 107, 108]. Veoma se koriste i hemijsku specijaciju oblika metala [109]. Merenje oksidacionih stanja, kapaciteta kompleksiranja, konstantni stabilnosti predstavljaju tipične specijacione primere upotrebe stripping analize. Zbog fundamentalno različitog detekcionog principa AdsV daje različite specijacione informacije u poređenju sa konvencionalnim ASV. U poslednje vreme su se pojavile elektrode manje površine (ultramikroelektrode) koje omogućuju in-situ praćenje koncentracije metala u živom svetu [110]. Ove tehnike su još uvek neprevaziđene u određivanju tragova elemenata u sedimentima, pepelu, kiši ili česticama vazduha (Tabela 3).

Stripping analiza se dosta koristi za merenje tragova metala u biološkim tečnostima. Upotreba ove metode za određivanje olova u krvi dece se i danas u nekim zemljama koristi [111]. Određivanje žive u ribama [112], antimona u parafinskoj rukavici posle pucnja iz vatrenog oružja [113] ili kadmijuma u postrojenjima za elektrolizu različitih metala su primeri za upotrebu stripping tehnika u hrani, forenzici i industrijskim postrojenjima (Tabela 3).

Tabela 3. Primeri upotrebe striping tehnika za određivanje tragova metala u različitim uzorcima

<b>Metal</b>	<b>Matriks</b>	<b>Striping mod</b>	<b>Radna elektroda</b>	<b>Referenca</b>
Sb	Ostaci pucnja	ASV	MFE	[113]
Cd	Kiša	ASV	MFE	[125]
Cr	Zemljište	AdsV	HMDE	[126]
Co	Morska voda	AdsV	HMDE	[115]
Cu	Čelik	ASV	HMDE	[127]
Jodidi	Morska voda	CSV	HMDE	[128]
Fe	Vino	AdsV	HMDE	[129]
Pb	Krv	SP	MFE	[130]
Mg	Otpadna voda	SP	MFE	[131]
Hg	Riba	ASV	Au	[112]
Ni	Aerosoli	AdsV	HMDE	[132]
Pt	Goriva	AdsV	HMDE	[133]
Se	Zemljište	CSV	HMDE	[134]
Tl	Mokraća	ASV	HMDE	[135]
Ti	Morska voda	AdsV	HMDE	[136]
U	Podzemna voda	AdsV	HMDE	[137]
Zn	Tkivo oka	ASV	HMDE	[138]



## 2.14.4 Instrumentacija

Pravilan izbor radne elektrode je jedna od glavnih stvari za uspešan rad striping metoda. Idealna radna elektroda treba da da efektivnu prekoncentraciju, favorizuje redoks reakciju ispitivanog metala, reproduktivnu površinu, malu pozadinsku struju i širok potencijalski prozor. Najčešće korišćena elektroda je živina elektroda. Najviše upotrebljivane elektrode od žive su viseća živina elektroda (HMDE) i elektroda od tankog filma žive (MFE). HMDE elektroda omogućava reproduktivnu kap na vrhu tanke staklene kapilare. Elektroda od staklastog ugljenika, karbonska vlakna i mikrodisk od iridijuma se najčešće koriste kao podloga za formiranje živinog filma. MFE omogućava veći odnos površina elektrode/zapremine (u poređenju sa HMDE) i nudi veće mogućnosti u prekoncentracionom koraku [138]. U poslednje vreme zbog toksičnosti žive sve je manja njena upotreba i počinje razvoj drugih elektroda na bazi zlata, ugljenika, srebra, bizmuta. Veoma se mnogo razvijaju elektrode od tankog filma bizmuta koje takodje pokazuju odlične performanse u akumulaciji analita a izbegava se toksičnost žive [139]. Zlatna elektroda nudi širi potencijalski prozor (u poređenju sa živom) i omogućava laku detekciju niskih koncentracija veoma bitnih metala kao što su arsen, selen i živa. Modifikacija konvencionalnih elektroda omogućava različite upotrebe striping analiza, a dovodi do povećanja osetljivosti, selektivnosti i stabilnosti. Različiti površinski aktivni polimeri sprečavaju dolazak nečistoća iz rastvora i omogućavaju određivanje samo potrebnog analita.

Elektrohemijska striping analiza se obično radi u standardnim ćelijama (tipa pehar) koje su opremljene sa troelektrodnim sistemom (zapremine od 5 do 50ml). Sem toga postoje i otvori kroz koje prolaze cevčice za uvođenje gasa za uklanjanje kiseonika iz rastvora. U poslednje vreme su atraktivne ćelije od tankog sloja, u kojima se ceo uzorak nalazi na tankom filmu (debljine do 10  $\mu\text{m}$ ) na površini elektrode [140].

Adaptacija striping tehnika u protočne sisteme daje nekoliko prednosti, uključujući veliku propusnu moć, kontinualni monitoring analita, visoku preciznost, smanjeni rizik kontaminacije. Razvijen je veliki broj striping detektora za on-line monitoring metala.

## 2.15 Hemijski modifikovane elektrode

Istraživanja na polju hemijski modifikovanih elektroda počela su pre oko trideset godina od strane Hubbard-a [141, 142], Murray-a [143], i Millar-a [144, 145] i njihovih saradnika. Ova oblast se razlikuju veoma od tradicionalne adsorpcije na elektrodama [145], u smislu da one namerno nastoje da imobilizuju čestice na površini elektrode tako da ona pokazuje hemijske, elektrohemijske, optičke i druge osobine adsorbovanog molekula. Posle razvoja ovog polja elektrohemije klasično shvatanje definicije elektrode je prošireno. U širem smislu, svaka jonska provodna faza u kontaktu sa elektronski provodnom fazom se smatra elektrodom. Prema tome elektroda (sistem) se sastoji iz sledećih faza: 1. Elektrodne faze (elektronsko provodne faze), 2. Sloja u kome se vrši transport, 3. Difuzionog duplog sloja, 4. Difuzionog sloja, 5. Osnovnog rastvora. Faze 2 i 3 se zajedno nazivaju električni dvosloj, a faze od 2 do 5 zajedno čine jonsku provodnu fazu.

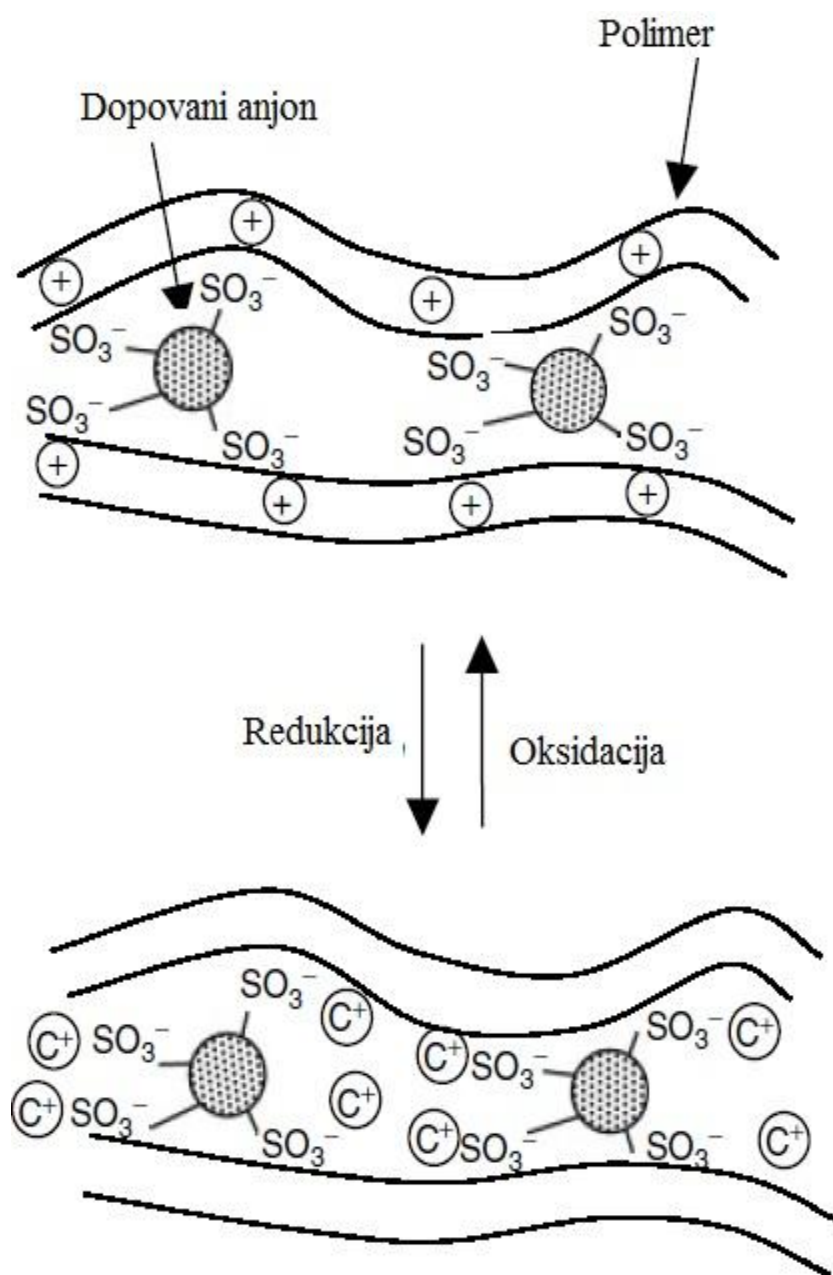
Ne samo funkcionalne varijacije nego i hemijske varijacije u oblasti modifikovanih elektroda imaju sve veću primenu. Atomske modifikovane elektrodne površine [146] postaju popularne sa razvojem elektrohemije na površini monokristala [147, 148]. Funkcionalnost modifikovanih elektroda se povećava upotrebom različitih polimera [149, 150] i samo-napravljenih monoslojeva (self-assembled monolayers, SAMs), u početku od različitih tiola i disulfida vezanih za zlatnu elektrodu [151, 152].

### 2.15.1 Polimerno modifikovane elektrode sa organskim molekulima

Provodni polimeri, kao na primer polipirol, politiofen, polianilin i njihovi derivati su veoma popularni za pravljenje modifikovanih elektroda, pre svega zbog njihove lake pripreme oksidativnom polimerizacijom odgovarajućih monomera. Za njihovu polimerizaciju koristi se ili elektrohemijska ili hemijska oksidacija monomera nekim povoljnim oksidacionim sredstvom kao što je Fe(III). Kada krene polimerizacija, rezultujući polimer ima pozitivno naelektrisanje, koje omogućava spontano dopovanje sa anjonima prisutnim u reakcionom sudu gde se vrši polimerizacija da bi se kompenzovalo pozitivno naelektrisanje polimera. Dopovani anjon može lako da izađe iz polimera redukcijom ako je anjon malih dimenzija. Ako

je anjon velik, on se zadržava i prilikom redukcije polimera. Izgled polimerne membrane na elektrodi prikazan je na slici 33. Ove osobine anjona u polimernom filmu su osnova za polimerne elektrode. Ovakva način pravljenja elektroda prvi put je iskorišćen za kobalt-porfirin dopovan polipirolni film, elektrohemijском polimerizacijom pirola u prisustvu kobalt porfirin sulfonata [153, 154]. Ova elektroda je pokazala aktivnost u elektrohemijскоj redukciji kiseonika. Elektrohemijска polimerizacija je iskorišćena i za pripremu provodnih polimera dopovanih sa neorganskim jonima [155-158], organskim jedinjenjima [159, 160], heteropolianjonima [161-163], i metalnim kompleksima [164-172] da bi se dobila specijalna funkcija dopanta u provodnom polimeru, koje se vide u tabeli 4.

Anjoni velike mase, kao što su poli(stirensulfonat) [173-184], poli(vinilsulfat) [172, 184-188], i Nafion [188-195], koji se nazivaju polielektroliti se takodje koriste za dopovanje polimera. Elektrohemijска polimerizacija monomera u prisustvu polielektrolita u polimernom sudu vodi do stvaranja polimernog filma koji sadrži anjonski polielektrolit. Obzirom da ovi anjoni zauzimaju velik deo dopovanog filma, taj polimerni material može da se smatra kao kompozit. Redoks reakciona shema ovog kompozita je ista kao na slici 32.



Slika 33. Shema redoks reakcije provodnog polimera dopovanog sa velikim anjonom [172].

Tabela 4. Provodni polimeri dopovani sa različitim anjonima koji imaju specifičnu funkciju

Provodni polimer	Dopant	Funkcija	Referenca
Polipirol i njegovi derivati	Porfirin	Elektrokatalitička aktivnost	[153,154]
	Ftalocijanin	Elektrokatalitička aktivnost	[196, 197, 165,167]
	Antrahinon-1-sulfonat	Redoks aktivnost	[159]
	Kaliksaren	Jon selektivnost	[160]
	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	Redoks aktivnost	[168-170]
	Heteropolianjon	Elektrokatalitička aktivnost	[161]
	Prusko plavo	Redoks aktivnost, pH osetljivost	[171-173]
	MoS <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , MoS <sub>3</sub>	Redoks aktivnost	[155-158]
Poli-3-metiltofен	Heteropolianjon	Elektrokatalitička aktivnost	[163]
Polianilin	Heteropolianjon	Elektrokatalitička aktivnost	[161-163]

Modifikovane elektrode se dobijaju i kada se anjonski polielektrolit koristi kao film koji pokriva elektrodu kao anodu [198-203]. Ovaj tip elektroda se lako priprema, zato što se polielektrodni film lako formira kao tanak film na provodnom delu elektrode. Polimerni film ovako napravljen ima istu provodljivost kao i polimerni film koji sadrži osnovne anjone ali ima veliku mehaničku otpornost, i omogućava im da površine elektroda ostanu stabilne i nepromenjene i pod ekstremnim uslovima.

Veliki broj biomolekula kao što su enzimi može da se imobilizuje u provodni polimer elektrohemijском polimerizacijom monomera u prisustvu biomolekula, zato što dosta biomolekula ima negativnu šaržu u neutralnoj sredini gde se većina polimerizacija odvija. Najčešći primer ovakve upotreba modifikovanih elektroda je u imobilizaciji glukozooksidaze u nekoliko tipova polimera da bi se dobio amperometrijski biosensor za određivanje glukoze a koji je male veličine [204-238].

Prilikom pravljenja modifikovane elektrode mora se voditi računa o više faktora. Najvažniji faktor, koji ima najveći značaj za odgovor elektrode, način rada i

dužinu života elektrode, je struktura formiranog filma i njegova morfologija. Sem toga veoma je značajna i debljina samog filma i uslovi pod kojima se formira. Na sam rad modifikovanih elektroda najveći uticaj ima izbor elektrolita u kom se radi, njegova koncentracija i temperatura na kojoj se vrši merenje. Danas postoje različite mikroskopske tehnike kojima se snima površina elektrode [239-248]. Prati se razlika između makropora i nanopora koje nastaju sa različitim formiranjem polimera. Unutar makropora termodinamičke i transportne osobine jona i molekula rastvarača se ne razlikuju od onih u kontaktnoj fazi rastvarača sa elektrodom. Električni dvosloj se formira na granici između polimera i rastvora čija je debljina mnogo manja nego veličina makrojedinjenja.

Prema teoriji o metastabilnoj adsorpciji de Gennes-a [249], kada je sloj adsorbovanog polimera u kontaktu sa čistim rastvaračem, gustina sloja se povećava idući od površine elektrode (na primer metala). Ponašanje nekoliko film polimernih elektroda ( poli(vinil-ferocena) [171, 250], polipirola [251], i polianilina [186, 252] je objašnjemo sa pretpostavkom da se gustina filma smanjuje sa debljinom filma, odnosno od površine metalne elektrode do granice elektroda- rastvarač.

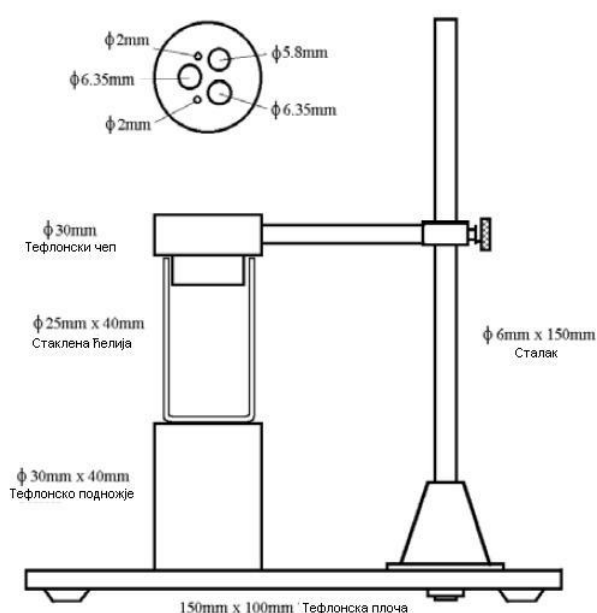
Kako način pravljenja polimera utiče na modifikaciju elektrode vidi se na primeru polipirola. Prilikom elektrohemijske sinteze polipirola ključni parameter je gustina struje. Na malim gustinama struje, u strukturi polipirola dominira jednodimenzionalni lanac, dok se pri višim gustinama struje formira dvodimenzionalna mikroskopska struktura. Visoko provodna 2-D ostrva koja nastaju spojena su sa malim 1-D lancima i ponašaju se kao tunel barijera [203]. Sem toga, region blizu površine elektrode pokazuje više-manje dobro definiranu strukturu i generalno se može smatrati kao amorfna struktura.

Zbog osobina koje pokazuju, i koje mogu da se optimizuju njihovim različitim pravljenjem, modifikovane elektrode imaju veoma široku primenu, i danas se veoma ulaže u njihov razvoj. Našle su primenu u biohemijskim instrumentima kao detektori za određivanje raznih parametara, kao što je količina šećera u krvi, jer je njihova fabrikacija jeftina i snižava cenu analize. Moguće je u polimernu matricu vezati različite molekule tako da elektroda koja se napravi ima veoma visoku selektivnost i

osetljivost. Sem toga, koriste se i u elektrokatalizi, za različite oksidacione ili redukcionne procese koji nisu bili mogući sa konvencionalnim elektrodama zbog njihove smanjene selektivnosti. Veoma važna je i njihova upotreba u elektroanalitičkim tehnikama gde modifikovane elektrode sve više zamenjuju konvencionalne, zbog štetnosti žive u životnoj sredini, a i velike cene klasičnih elektroda koje se prave od platine, zlata ili srebra, a same modifikovane elektrode postižu iste ili bolje performanse od njih.

### 3. Eksperimentalni deo

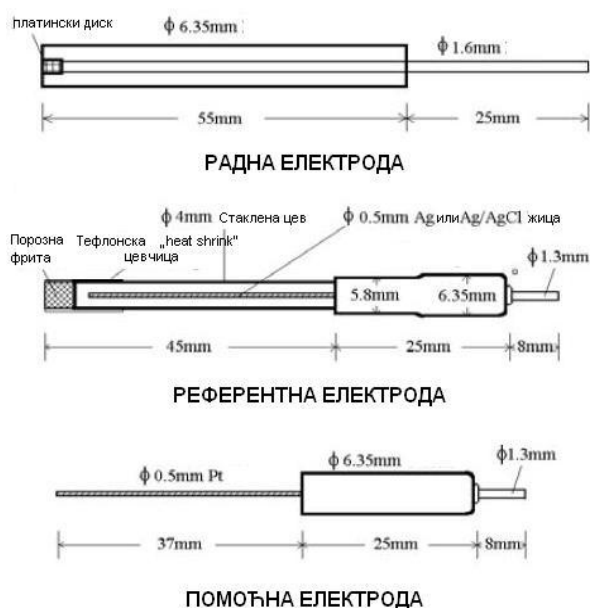
Ciklični voltamogrami snimani su na bipotencijostatu CHI 760b Austin TX, US ([www.chinstruments.com](http://www.chinstruments.com)). Korišćena je originalna troelektrodna ćelija (slika 34). Kao radna elektroda za voltametrijska (polarografska) i potenciometrijska merenja korišćena je originalna elektroda od staklastog ugljenika (Glassy Carbon electrode, GC) proizvođača Metrohm AG Switzerland ([www.metrohm.com](http://www.metrohm.com)) modifikovana sa smešom nafiona i DPABA.



Slika 34. Ćelija za voltametrijska merenja

Kao referentna elektroda za snimanje voltametrijskog ponašanja modifikovane elektrode u rastvoru bakra korišćena je srebro/srebrohloridna elektroda proizvođača CHInstruments, model CHI111, u koju je kao unutrašnji rastvor dodavan 3M KCl. Kao pomoćna elektroda korišćena je pomoćna platinska elektroda velike površine (platinska žica), istog proizvođača model CHI221 (Slika 35.).





Slika 35. Elektrode korišćene za voltametrijska ispitivanja

Promene potencijala prilikom praćenja potenciometrijskog odziva elektrode na pojedine jone snimana je takođe prema srebro/srebrohloridnoj elektrodi, sa unutrašnjim rastvorom 3M KCl, a kao radna je korišćena modifikovana elektroda od staklastog ugljenika. Promene su praćene na aparatu milivoltmetru, proizvođača JENCO electronics ltd. 6071 pH/mV metru. Prilikom praćenja promene potencijala rastvor u koji su uronjene elektrode je mešan konstantnom brzinom korišćenjem magnetne mešalice.

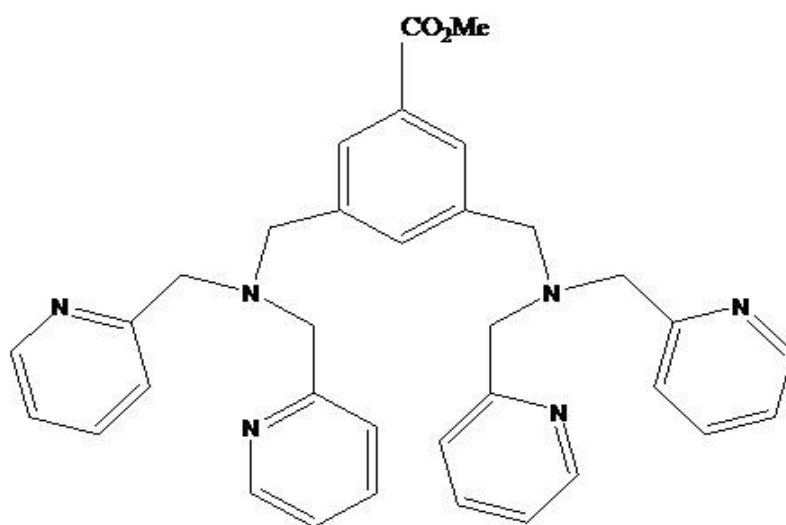
Za polarografska određivanja korišćen je rotator i potenciostat proizveden od firme Methrom AG Switzerland model Methrom 797 VA Computrace (oznaka 6.1246.000). Troelektrodna ćelija je sadržavala kao radnu elektrodu rotirajuću modifikovanu elektrodu od staklastog ugljenika, kao referentnu srebro/srebrohloridnu a kao pomoćnu platinsku elektrodu velike površine (platinsku žicu), istog proizvođača.

Kao elektroliti su korišćeni HCl, acetatni pufer i KCl, p.a čistoće (Merck) koji su korišćeni bez prethodnog prečišćavanja, da bi se obezbedila različita pH sredina. Svi pripremani elektroliti su bili koncentracije 0,1M. Pre svakog modifikovanja elektrode, radna elektroda od staklastog ugljanika je polirana alumunijumskim prahom veličine čestice 0,05 mikrona, potom isprana i uronjena u ultrazvučno kupatilo (J. P. Selecta s.a. Spain) da bi se odstranio zaostali prah sa radne površine. Sva snimanja su vršena na sobnoj temperaturi.

Puferi (pH3, pH3,5, pH4, pH4,5 i pH5) su pravljeni rastvaranjem potrebne količine CH<sub>3</sub>COONa u sirćetnoj kiselini i razblaživani do 100 mL sa destilovanom vodom. Elektroliti pH vrednosti 1 i 2 su pravljeni korišćenjem hlorovodonične kiseline analitičke čistoće, zbog izbegavanja nečistoća koje bi ometale određivanje. Elektrolit pH 7 je pravljen rastvaranjem kalijum-hlorida analitičke čistoće u destilovanoj vodi.

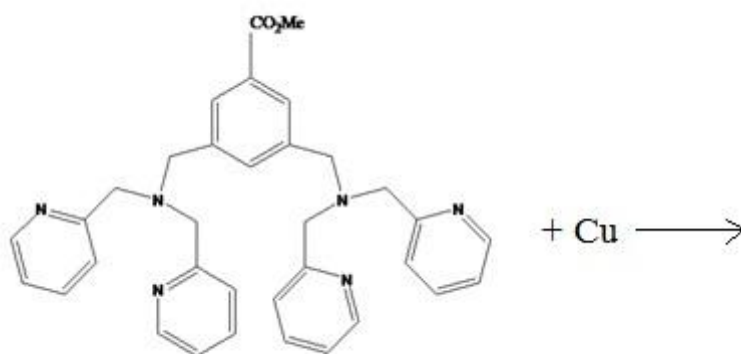
Rastvori soli katjona (bakar, olovo i kadmijum) koji su pravljeni kao štok rastvori koncentracije  $1 \times 10^{-3}$ , su bili analitičke čistoće proizvođača Merck. Rastvori su pravljeni odmeravanjem na analitičkoj vagi i oni su korišćeni za dalja razblaženja sa osnovnim elektrolitima. Razblaženja su pravljena korišćenjem različitih mikropipeta firme Eppendorf.

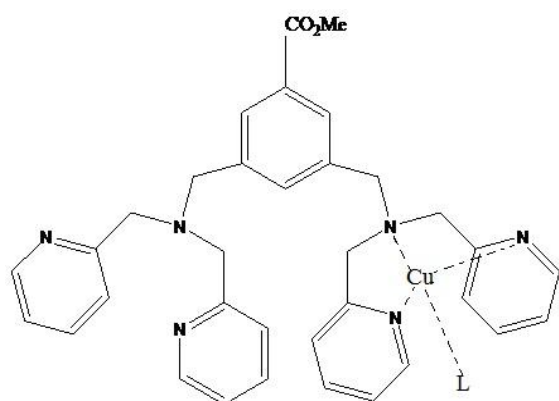
Metil-3,5-bis{bis-[(piridin-2-il)metil]amino}metilbenzoat ili metil-3,5-bis[(di(2-pikolil)amino)metil]benzoat, DPABA (slika 36.) je korišćen kao bakarni kompleks za modifikaciju elektroda u različitim koncentracijama.



Slika 36. Metil-3,5-bis[(di(2-pikolil)amino)metil]benzoat

Bakar- metil-3,5-bis[(di(2-pikolil)amino)metil]benzoat kompleks ili Cu-DPABA je sintetisan prema shemi sa slike 37 [253]. Za komplekse koje formira ovaj ligand je karakteristično da budu dinuklerni. Izuzetak toga je bakar koji jedini formira mononuklerne komplekse u kojima je jedna grupa pikolil amina slobodna. Sem ovoga za bakar je karakteristično lako formiranje dinuklearnih kopleksa sa drugim katjonima [253].



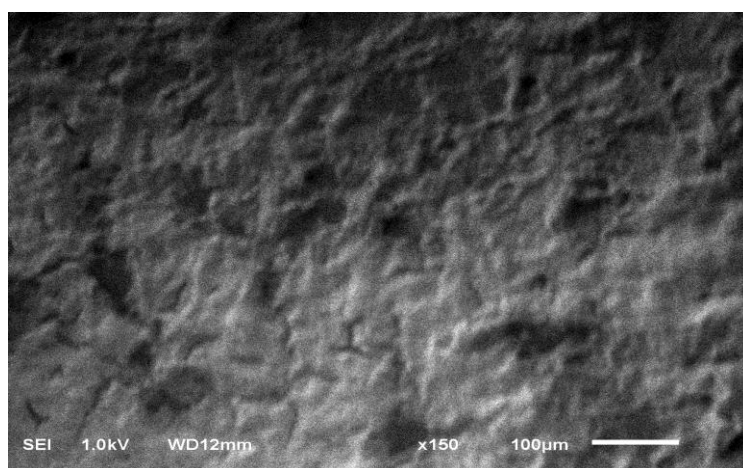


Slika 37. Shema formiranja kompleksa između bakra i metil-3,5-bis[(di(2-pikolil)amino)metil]benzoata [253].

Nafion koji je korišćen kao učvršćivač DPABA na površini elektrode je bio 2% i 5% rastvor u etanolu i kupljen od firme Merck, i kao takav je korišćen.

### 3.1 Priprema elektrode

Pre svakog eksperimenta elektroda je očišćena sa aluminijumskim prahom, isprana destilovanom vodom i držana u ultrazvučnom kupatilu 3 minuta. Modifikujuća smeša je pripremana mešanjem različitih zapremina 2% i 5% rastvora nafiona u etanolu sa 5  $\mu\text{L}$  rastvora Cu-DPABA u metanolu, koncentracije 15mg/mL, i nanošenjem na suhu površinu elektrode, nakon čega je elektroda ostavljena da se suši na vazduhu 2 sata. Nakon toga se elektroda ispere vodom i koristi za dalja merenja. Slika površine elektrode od staklastog ugljenika modifikovanoj sa polimernim filmom od Nafiona i metil-3,5-bis[(di(2-pikolil)amino)metil]benzoata (Cu-DPABA-NA/GCE elektroda) snimljena na skenirajućem elektronskom mikroskopu (Scanning Electron Microscopy, SEM-u) je prikazana na slici 38.



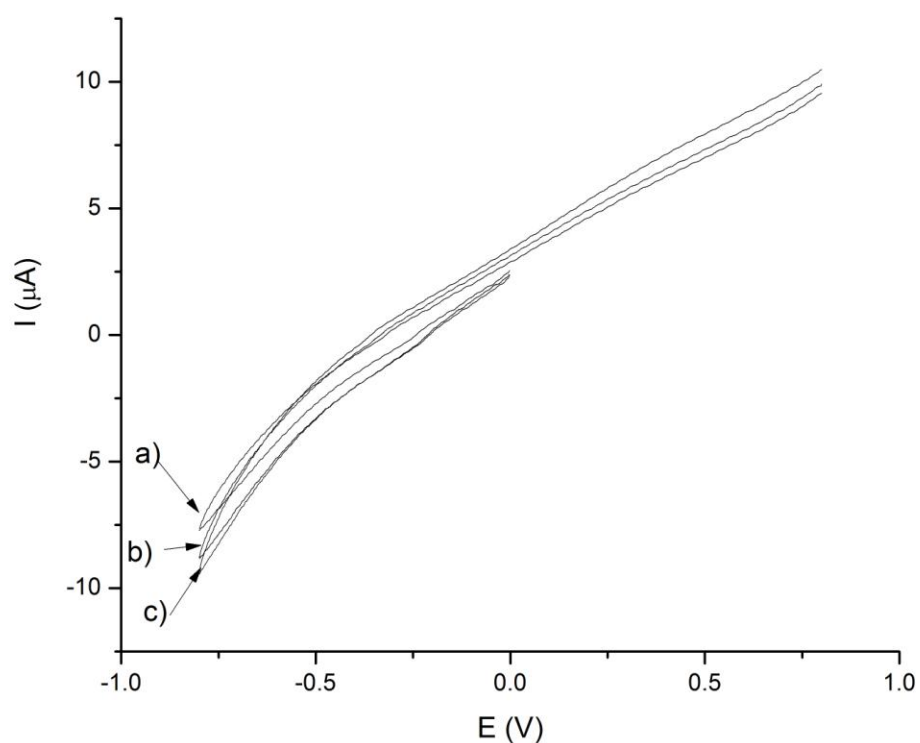
Slika 38. SEM slika površine modifikovane elektrode od staklastog ugljenika.

## 4. Rezultati i diskusija

### 4.1 Ispitivanje elektrohemijskog ponašanja modifikovane elektrode

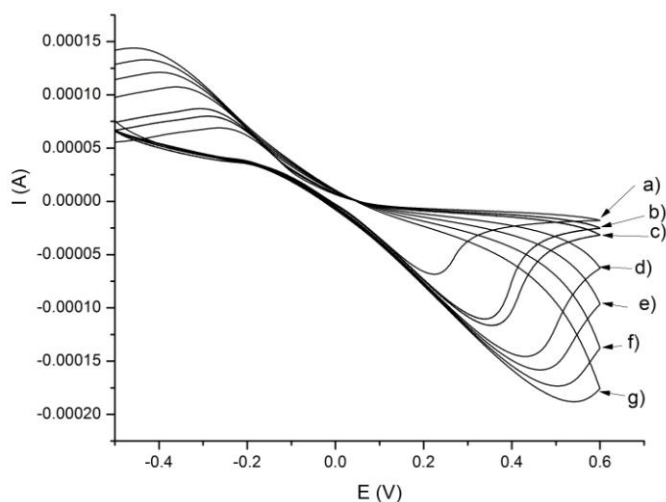
Da bi se ispitalo elektrohemijsko ponašanje modifikovane elektrode potrebno je odabrati pogodan elektrolit koji neće davati signale u oblasti u kojoj ispitivana elektroda daje signale katjona od interesa i koji mogu da pokrivaju opseg pH koji je potreban, odnosno da ispitivani sistem daje dovoljno širok potencijalski prozor. Kao elektroliti u ovom radu su korišćeni hlorovodonična kiselina, acetatni pufer i kalijum hlorid kao jedni od najčešćih elektrolita koji se koriste prilikom elektrohemijskih merenja, koji imaju odličnu provodljivost i koji su dovoljno inertni u širokom opsegu potencijala a pri tom i jeftini. Svi ispitivani elektroliti su bili koncentracije 0,1 mol/L u vodenom rastvoru pošto je ispitivana elektroda korišćena za određivanje koncentracije mikroelemenata u vodi.

Da bi se videlo ponašanje modifikovane elektrode u vodenom rastvoru bakra (II) potrebno je pokazati da u potencijalskom prozoru u kome se snima nema signala koji bi poticali od provodne soli ili vode a koji bi uticali na položaje i intenzitet pikova bakra (II). Kao najbolji elektrolit se pokazao acetatni pufer pH 4,5 dok su ostali elektroliti davali manje struje. Opseg pH u kome je snimano je od 1 do 7, jer je u baznijem pH slaba rastvorljivost hidroksida metala koji se ispituju. Izgled voltamograma elektrolita acetatnog pufera u sistemu u kome se kao radna elektroda koristi elektroda od staklastog ugljenika modifikovana sa smešom Cu- metil-3,5-bis[(di(2-pikolil)amino)metil]benzoata i nafiona u odnosu 1:1 (Cu-DPABA-NA/GCE elektroda), kao referentne srebro-srebrohloridna elektroda ( 3M kalijum-hlorid, kao unutrašnji rastvor) a kao pomoćna elektroda platinska žica prikazan je na slici 39.

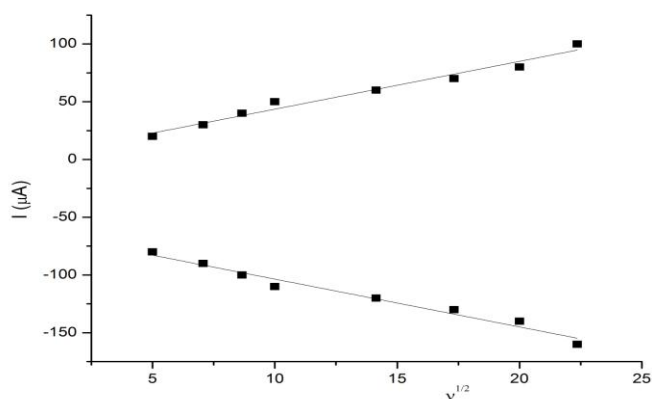


Slika 39. Ciklični voltamogram osnovnog elektrolita na različitim brzinama (50, 100, 200 mV/s; a, b, c redom), osnovni elektrolit acetatni pufer, radna elektroda Cu-DPABA-NA/GCE, referentna srebro-srebrohloridna (3M KCl), pomoćna elektroda platinska žica velike površine.

Nakon izbora najoptimalnijeg elektrolita snimljen je rastvor bakra (II) u osnovnom elektrolitu i na različitim brzinama da bi se videlo elektrohemijско ponašanje elektrode odnosno položaj anodnog i katodnog pika bakra kao i polutaladni potencijal i dobijeni rezultati uporedili sa standardnim vrednostima.



Slika 40. Izgled cikličnog voltamograma rastvora bakra (II) koncentracije  $5 \times 10^{-4} \text{M}$ , u osnovnom elektrolitu (acetatni pufer) na različitim brzinama (25, 50, 75, 100, 200, 300 i 500 mV/s; a, b, c, d, e, f, g redom); radna elektroda Cu-DPABA-NA/GCE, referentna srebro-srebrohloridna (3M KCl), pomoćna elektroda platinska žica velike površine.

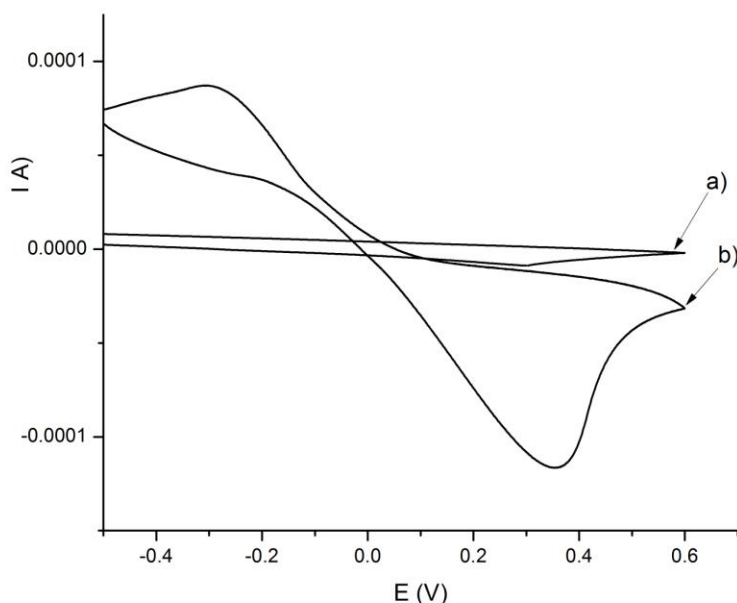


Slika 41. Zavisnost intenziteta struje katodnog i anodnog pika bakra (II) koncentracije  $5 \times 10^{-4} \text{M}$  od korena brzine za različite brzine, radna elektroda Cu-DPABA-NA/GCE, referentna srebro-srebrohloridna (3M KCl), pomoćna elektroda platinska žica velike površine.  $R=0,9711$  za anodni pik i  $R=0,9711$  za katodnu zavisnost pikova.



Sa slike 40. se vidi da je polutaladni potencijal bakra na modifikovanoj elektrodi  $-0,15$  V što se odlično slaže sa tabelarnom vrednošću za polutaladni potencijal bakra ( $-0,2$ V). Kada se prikaže zavisnost intenziteta struje katodnog i anodnog pika u zavisnosti od kvadratnog korena brzine skeniranja (Slika 41.) zaključuje se da je reakcija koja se dešava na elektrodi difuziono kontrolisana, jer postoji linearna zavisnost a za sam proces se može reći da je ireverzibilan [48, 67].

Iz ovoga se može zaključiti da se ovakvo modifikovana elektroda može koristiti za elektrohemijska određivanja standardnih sistema i da se kao takva može koristiti kao zamena za standardne elektrode koje su u upotrebi (Slika 42.) .

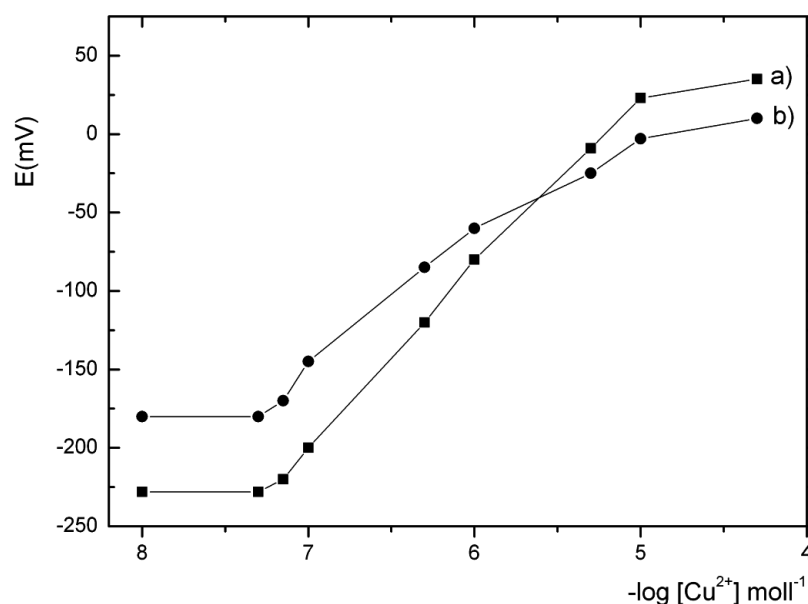


Slika 42. Ciklični voltamogram bakra (II) koncentracije  $5 \times 10^{-4}$  M, u acetatnom puferu kao osnovnom elektrolitu, radna elektroda Cu-DPABA-NA/GCE, referentna srebro-srebrohloridna (3M KCl), pomoćna elektroda platinska žica velike površine. Kriva a) predstavlja osnovni elektrolit a kriva b) ciklični voltamogram rastvora bakra.

## 4.2. Potenciometrijsko određivanje bakra

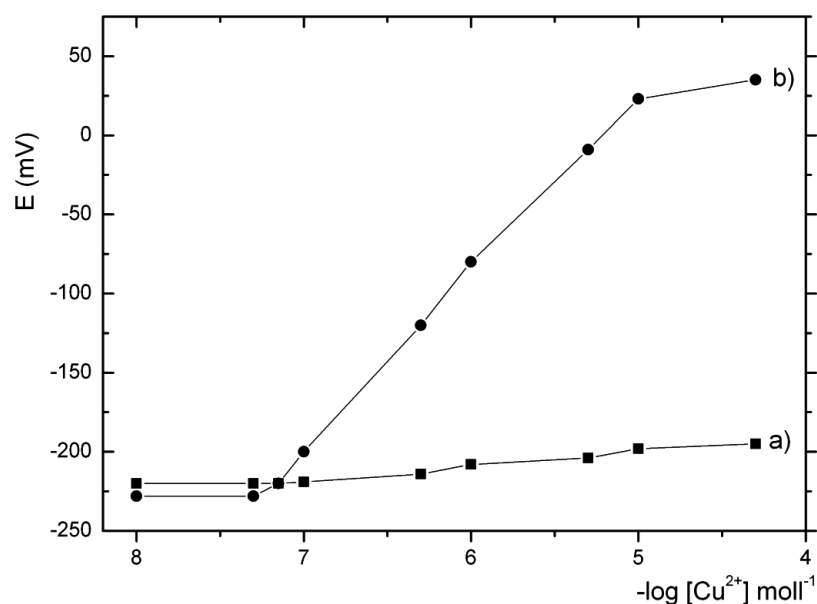
Potenciometrijsko određivanje bakra na elektrodi od staklastog ugljenika modifikovanoj smešom nafiona i kompleksa bakra sa metil-3,5-bis[(di(2-pikolil)amino)metil]benzoatom je optimizovano različitim parametrima da bi se dobila elektroda što boljih performansi pre svega zbog cene aparature i brzine određivanja. Ispitivana je količina modifikatora na elektrodi, pH sredina kao i ometajući joni koji su najčešći zagađivači voda. Nakon toga je ispitana analitička primena predložene elektrode u realnim uzorcima.

Ispitivanje uticaja količine modifikatora na potenciometrijski odgovor predložene elektrode je rađeno dodavanjem različite zapremine smeše za modifikaciju na površinu elektrode od staklastog ugljenika koja je prethodno polirana sa aluminijumskim prahom, isprana destilovanom vodom i osušena.



Slika 43. Potenciometrijska kalibraciona kriva zavisnosti modifikovane elektrode od količine modifikatora. a) 10  $\mu\text{L}$  nafiona i 10  $\mu\text{L}$  modifikatora; b) 5  $\mu\text{L}$  nafiona i 10  $\mu\text{L}$  modifikatora. Referentna elektroda srebro-srebrohloridna elektroda.

Poređenjem rezultata dobijenih sa modifikovanom elektrodom sa elektrodom od staklastog ugljenika vidi se da čista elektroda od staklastog ugljenika ne daje potenciometrijsku zavisnost u opsegu koncentracija od  $10^{-7}$  M do  $10^{-5}$  M i da se Cu-DPABA-NA/GCE može koristiti kao zamena (slika 44).

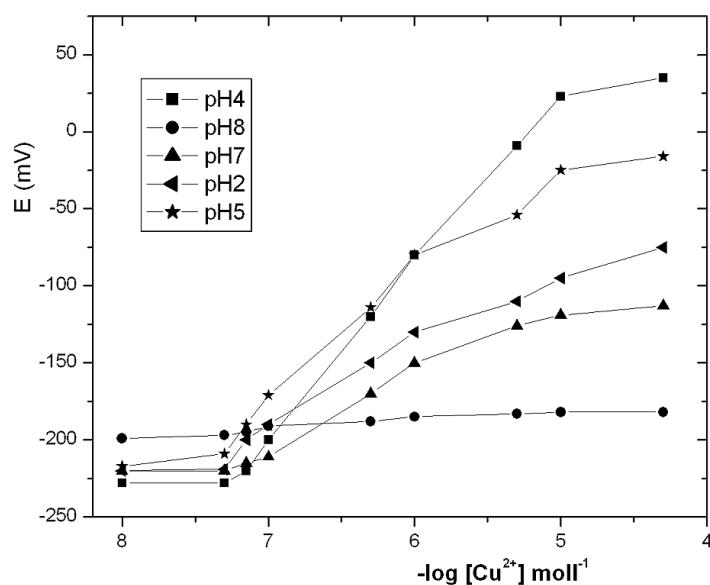


Slika 44. Potenciometrijska zavisnost modifikovane elektrode i čiste elektrode od staklastog ugljenika. Referentna elektroda srebro-srebrohloridna elektroda.

Kriva ima veći nagib kada se kao modifikator koristi 2% nafion zapremine 10  $\mu$ L i 10  $\mu$ L kompleksa Cu-DPABA koncentracije 15 mg/ml. Funkcija nafiona je da fiksira kompleks na površini elektrode kao i da služi kao barijera za sprečavanje interferirajućih jona da dođu do površine elektrode. Kada se kao očvršćivač koristi 5 % nafion jonofora koja nastaje na elektrodi je previše krta i u vodi prilikom merenja dolazi do otpadanja sa površine elektrode. Ovakvo pripremljena elektroda ima vreme odgovora 3s i opseg linarnosti od  $1 \times 10^{-7}$  -  $5 \times 10^{-5}$  mol/L. Granica detekcije date elektrode je  $7 \times 10^{-8}$ M. Kada se koristi veća količina modifikatora (30 $\mu$ L i veće) debljina sloja na površini elektrode se povećava tako da dolazi do povećanja vremena odgovora (8s) i smanjanja opsega linearnosti. Najbolji rezultati su postignuti kada je

zapremina modifikatora bila 20  $\mu\text{L}$  (10  $\mu\text{L}$  nafiona i 10  $\mu\text{L}$  kompleksa Cu-DPABA) i ta elektroda je korišćena za dalja merenja (Slika 43.).

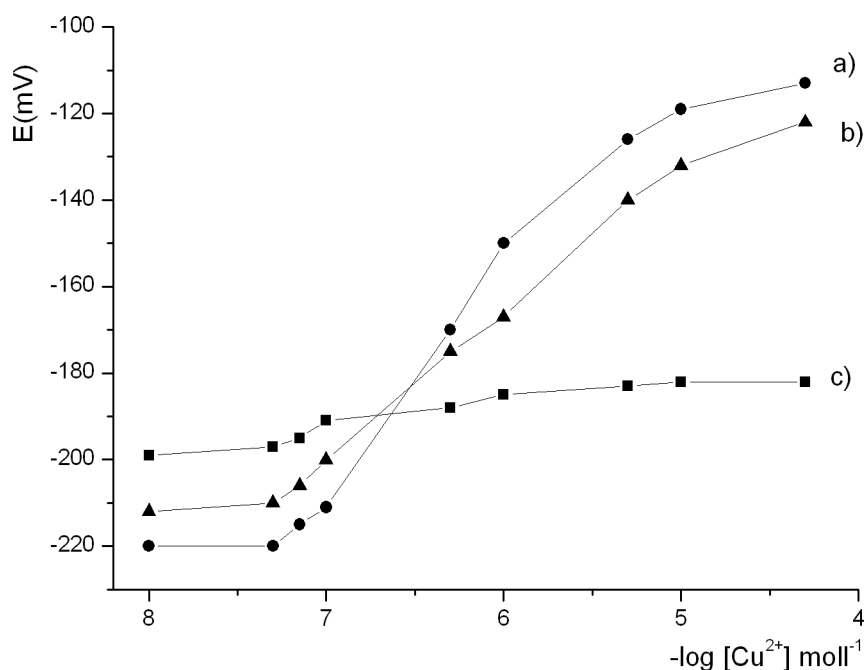
Potenciometrijski odgovor modifikovane elektrode na jone bakra ispitivan je u različitim elektrolitima, koji pokrivaju opseg pH od 1 do 7. Uticaj razlicitog pH je prikazan na slici 45. Za pH 1 i 2 je korišćena hlorovodonočna kiselina, za više vrednosti pH je korišćen acetatni pufer a za pH 7 je korišćen kalijum hlorid, dok je za pH 8 korišćen fosfatni pufer. Svi elektroliti su bili koncentracije 0,1M . Najveća osetljivost i najširi opseg linearnosti elektrode (10  $\mu\text{L}$  Nafion, 10  $\mu\text{L}$  of Cu-DPABA) je postignut sa acetatnim puferom kao pomoćnim elektrolitom pH 4, koncentracije 0,1M. Više pH vrednosti (od 8) nisu uzimane u obzir zbog niske rastvorljivosti hidroksida bakra kao i ispitivanih ometajućih katjona.



Slika 45. Potenciometrijski odgovor predložene elektrode na jone bakra u zavisnosti od pH. (Elektroliti HCl, acetatni pufer, KCl i fosfatni pufer razlicitog pH, koncentracije 0,1 M); Radna elektroda Cu-DPABA-NA/GCE, referentna elektroda srebro-srebrohloridna.

Uticaj razlicitih ometajućih katjona na odgovor modifikovane elektrode je prikazan na slici 46. Ispitivani metali su izabrani kao najčešći pratioci bakra u

otpadnim i drugim vodama. Sa slike se vidi da katjoni kao što su  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  imaju uticaj na odgovor modifikovane elektrode u koncentraciji od  $1 \times 10^{-6}$  M. Detekcioni limit i opseg linearnosti je isti kada su kao ometajući katjoni prisutni  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Co}^{2+}$  ali je nagib kalibracione krive manji. Kada je cink prisutan u rastvoru kao smetnja elektroda nema dobar odgovor na bakar. To je i očekivano obzirom da metil-3,5-bis[(di(2-pikolil)amino)metil]benzoat (DPABA) ne kompleksira jone gvožđa i kobalta dok kompleksiranje bakra sa ovim ligandom može biti u potpunosti sprečeno u prisustvu jona  $\text{Zn}^{2+}$  [253].



Slika 46. Uticaj ometajućih jona na potenciometrijski odgovor bakra: a)  $\text{Fe}^{3+}$ , b)  $\text{Co}^{2+}$ , c)  $\text{Zn}^{2+}$ ; Radna elektroda Cu-DPABA-NA/GCE, referentna elektroda srebro-srebrohloridna, pomoćni elektrolit 0,1 M acetatni pufer pH 4.

Optimalni uslovi za pripremu elektrode kao i najbolji parametric su prikazani u tabeli 5.

Tabela 5. Optimalni uslovi za pripremanje elektode

Zapremina DPABA	10 $\mu$ L
Zapremina nafiona	10 $\mu$ L
Koncentracija DPABA	15mg/ml
Pomoćni eletrolit	AcOH-NaOAc puffer, pH 4
Detekcioni limit	$7 \times 10^{-8}$ mol/l Cu (II)
Opseg linearnosti	$1 \times 10^{-7}$ - $5 \times 10^{-5}$ mol/L
Vreme odgovora	3s
Vreme sušenja	2h

Modifikovana elektroda je ispitivana u realnim uzorcima vode kao jedan od glavnih zahteva da bi se uradila njena validacija. Koncentracija je ispitivana direktnim potenciometrijskim merenjima iz kalibracione krive napravljene sa istom elektrodom. Urađeni su i rikaveri ekpserimenti (Tabela 6). Iz rezultata se moze zakljuciti da predložena elektroda ima veoma dobre rezultate a sam vek trajanja elektrode (preko 100 merenja) kao i njena laka priprema pokazuju da se ova elektroda može koristiti kao zamena standardnim elektrodama za potenciometrijsko određivanje bakra.

Tabela 6. Rezultati određivanja bakra u uzorcima realne vode

Uzorak	Koncentracija u uzorku	Cu <sup>2+</sup> -dodato mol/L	Cu <sup>2+</sup> -nađeno mol/L	Rikaveri %
1.	ND	5x10 <sup>-6</sup>	5,01 x10 <sup>-6</sup>	100,2
2.	ND	5x10 <sup>-6</sup>	4,97 x10 <sup>-6</sup>	99,4
3.	ND	5x10 <sup>-6</sup>	5,02 x10 <sup>-6</sup>	100,4
4.	ND	5x10 <sup>-6</sup>	5,00 x10 <sup>-6</sup>	100
5.	ND	5x10 <sup>-6</sup>	4,95 x10 <sup>-6</sup>	99

ND- Nije detektovano

### **4.3. Određivanje bakra metodama sa obogaćivanjem i sukcesivnim rastvaranjem (anodnom stripping voltametrijom) pomoću Cu-DPABA-NA/GCE**

Upotreba ovako pripremljene elektrode za potenciometrijsko određivanje bakra za određivanje diferencijalnom pulsnom anodnom stripping voltametrijom (DPASV) i polarografijom sa pravougaonim talasima (square wave anodna stripping voltametrija, SWASV) pokazuje osobine koje su slične rezultatima konvencionalnih elektroda.

Za diferencijalnu pulsnu anodnu stripping voltametriju (DPASV) uticaj količine modifikatora na površini elektrode od staklastog ugljenika je prikazan u Tabeli 7. Najveći intenzitet struje je dobijen kada je količina smeše za modifikaciju bila 10 µL, koja je sadržala 5µL 2 % etanolnog rastvora nafiona i 5 µL kompleksa Cu-DPABA. Funkcija nafiona je bila da fiksira kompleks na elektrodi i da služi kao barijera da

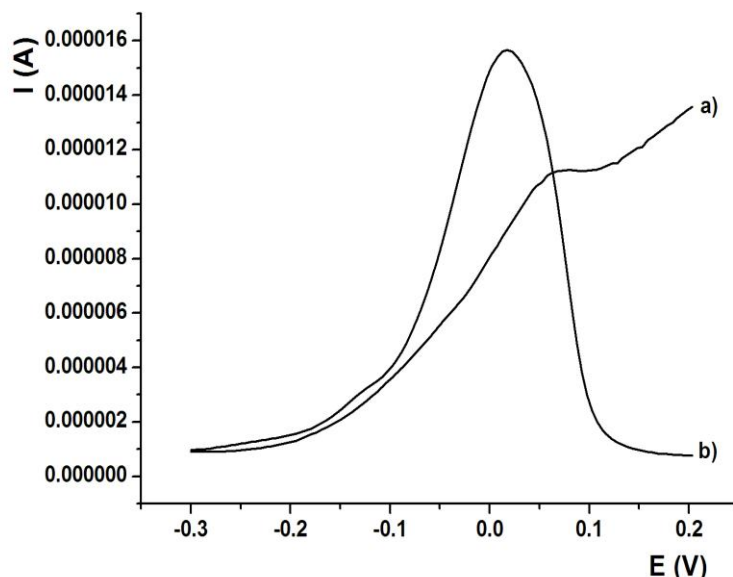
spreči prilazak smetnji do površine elektrode. Kada se koristi veća količina od 10  $\mu\text{L}$  smeše za modifikaciju debljina sloja na površini elektrode se povećava što dovodi do povećanja vremena vremena akumulacije i do smanjenja intenziteta struje pika [254, 255]. Prilikom upotrebe manje količine smeše za modifikaciju signali koji se dobijaju su manjeg inteziteta a sama površine elektrode se ubrzano troši tako da ovako pripremljena elektroda nema dug životni vek. Upotrebom 5 % etanolnog rastvora nafiona sloj koji se dobija na elektrodi ima više plastičnu strukturu tako da se dosta kraće zadržava na elektrodi i dovodi do otpadanja sloja modifikatora sa površine elektrode.

Tabela 7. Uticaj različite količine modifikatora na granicu detekcije i opseg linaernosti prilikom određivanja bakra DPASV.

No.	V Cu- DPABA ( $\mu\text{L}$ )	V 2% nafiona ( $\mu\text{L}$ )	V 5% nafiona ( $\mu\text{L}$ )	Granica detekcije za bakar $\text{molL}^{-1}$ ( $\times 10^{-9}$ )	Opseg linearnosti za Cu $\text{molL}^{-1}$
1.	5	2		3,1	$8,3 \times 10^{-9} - 5,8 \times 10^{-5}$
<b>2.</b>	<b>5</b>	<b>5</b>		<b>3,0</b>	<b><math>7,0 \times 10^{-9} - 5,0 \times 10^{-5}</math></b>
3.	5	10		4,2	$8,3 \times 10^{-9} - 5,7 \times 10^{-5}$
4.	5	15		4,9	$9,8 \times 10^{-9} - 5,9 \times 10^{-5}$
5.	5		2	3,3	$7,5 \times 10^{-9} - 5,8 \times 10^{-5}$
6.	5		5	3,3	$7,4 \times 10^{-9} - 5,5 \times 10^{-5}$
7.	5		10	4,6	$8,3 \times 10^{-9} - 6,0 \times 10^{-5}$
8.	5		15	5,2	$9,1 \times 10^{-9} - 5,8 \times 10^{-5}$

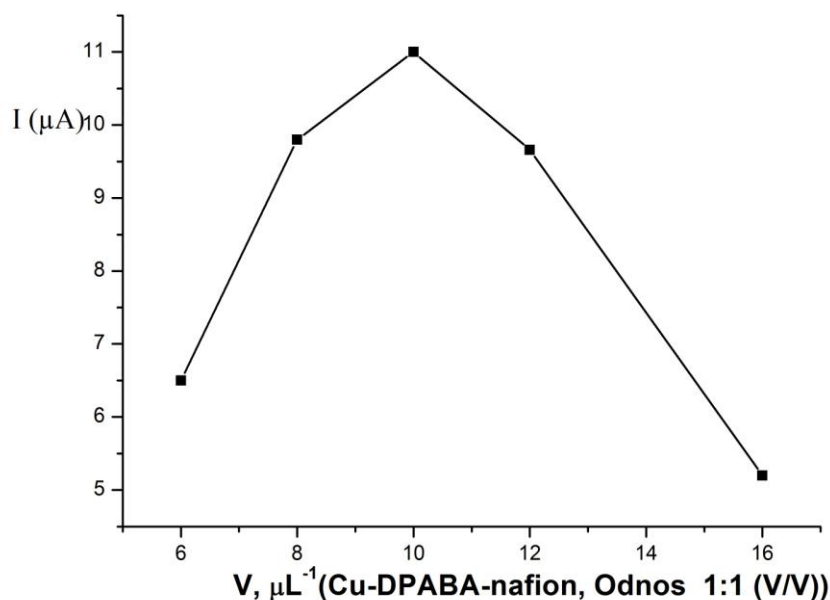


Prilikom upotrebe ovako modifikovane elektrode za određivanje bakra diferencijalnom pulsnom anodnom stripping voltametrijom primećuje se znatna razlika u obliku pika i intenzitetu struje (Slika 47).



Slika 47. Razlika između izgleda pika prilikom određivanja bakra DPASV; Radna elektroda Cu-DPABA-NA/GCE, referentna elektroda srebro-srebrohloridna elektroda, pomoćna elektroda platinska žica velike površine. Kriva a) čista elektroda od staklastog ugljenika; kriva b) elektroda modifikovana sa Cu-DPABA.

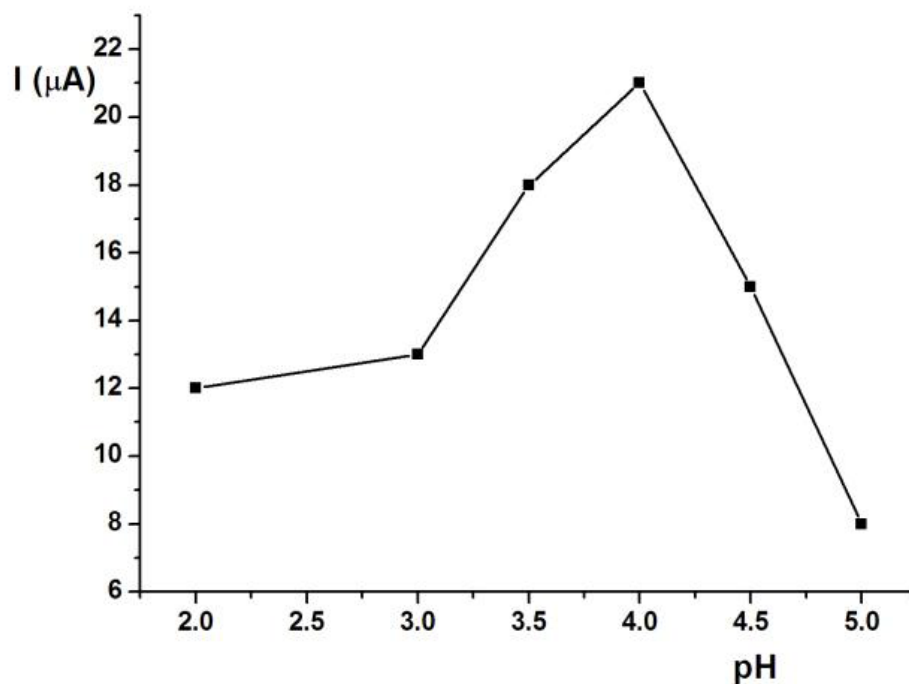
Za određivanje bakra anodnom stripping voltametrijom korišćen je samo 2 % etanolni rastvor nafiona koji je mešan sa kompleksom Cu-DPABA u odnosu 1:1. Količine nafiona i kompleksa koje su mešane su bile 3, 4, 5, 6 i 8  $\mu\text{L}$ . Najbolji rezultati su postignuti sa ukupnom količinom smeše za modifikaciju od 10  $\mu\text{L}$  (5+5) dok se sa drugim količinama intenzitet struje pika isto ponaša kao i kod DPASV (Slika 48). Povećanjem količine modifikatora na 16  $\mu\text{L}$  dolazi do povećanja vremena akumulacije kao i smanjenja opsega linearnosti. Smanjenje količine modifikatora na 8  $\mu\text{L}$  i povećanje na 12 dovodi skoro istih intenziteta struje ali je reproduktivnost takve elektrode smanjena kao i njen životni vek. Smanjenje zapremine smeše za modifikaciju na 6  $\mu\text{L}$  dovodi do naglog smanjenja struje kao i nereproduktivnih rezultata.



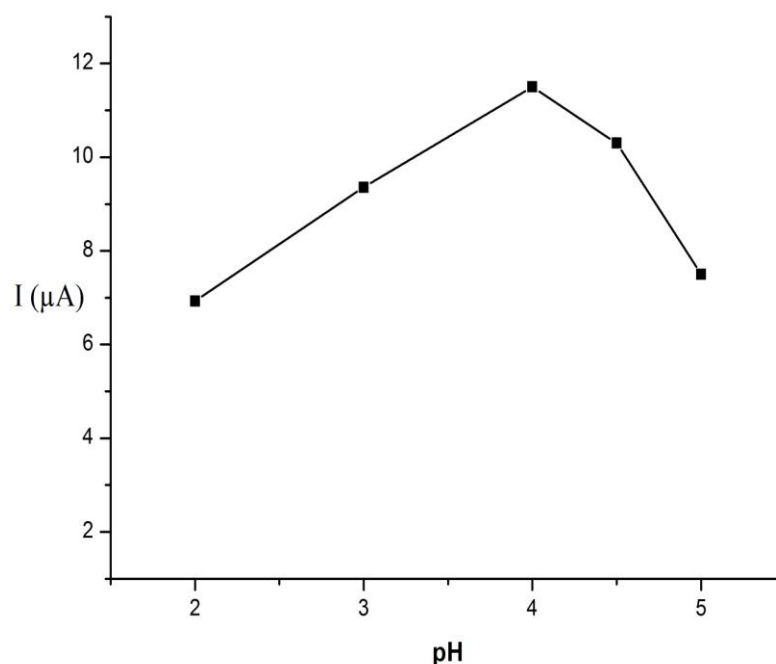
Slika 48. Zavisnost intenziteta struje od količine smeše za modifikaciju prilikom određivanja bakra SWASV; Radna elektroda Cu-DPABA-NA/GCE, referentna elektroda srebro-srebrohloridna elektroda, pomoćna elektroda platinska žica velike površine.

Ispitivanje najboljeg pH za određivanje bakra DPASV i SWASV korišćen je opseg pH vrednosti od 2 do 5. Koncentracija bakra koja je ispitivana je bila  $1 \times 10^{-7}$  M. Da bi se postigle te vrednosti kao elektrolit su korišćeni različiti rastvori hlorovodonočne kiseline i acetatnog pufera. Za pH 2 je korišćena hlorovodonična kiselina, dok se za više vrednosti 3, 4 i 5 koristio acetatni pufer. Svi elektroliti su bili iste koncentracije  $1 \times 10^{-3}$  M. Nađeno je da su najbolji rezultati, najbolje definisan pik i sa najvećim intenzitetom struje, sa optimalnom vrednošću za pripremu elektrode (5  $\mu\text{L}$  nafiona i 5  $\mu\text{L}$  kompleksa Cu-DPABA), postignuti kada je kao pomoćni elektrolit korišćen acetatni pufer. Isti rezultat je i za DPASV i za SWASV, s tim što je za SWASV intenzitet struje na najboljem pH manji nego kod DPASV (Slike 49, 50). Za niže i više pH vrednosti struje koje se dobijaju za istu koncentraciju bakra imaju nižu

vrednost što se najbolje vidi kod pH 5. Osim niže struje za vrednosti pH ispod 4, najviše kod pH 2 dolazi do bržeg narušavanja strukture jonofore na površini elektrode tako da takva elektroda ima kraći vek trajanja.



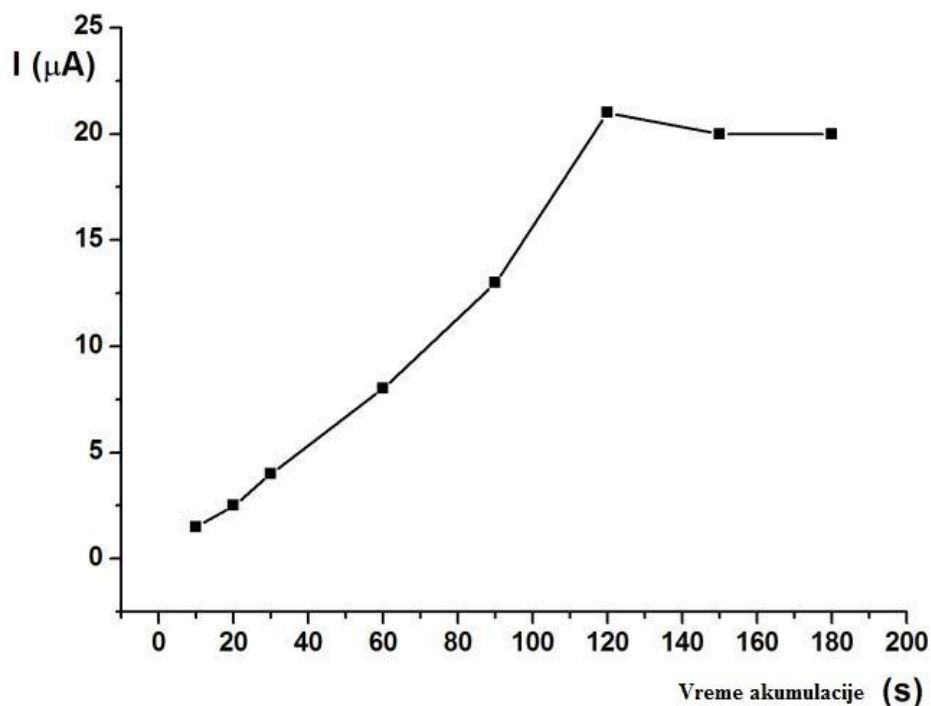
Slika 49. Uticaj pH na intenzitet struje pika prilikom određivanja bakra koncentracije  $1 \times 10^{-7}$  M DPASV. Radna elektroda Cu-DPABA-NA/GCE, referentna elektroda srebro-srebrohloridna elektroda, pomoćna elektroda platinska žica velike površine.



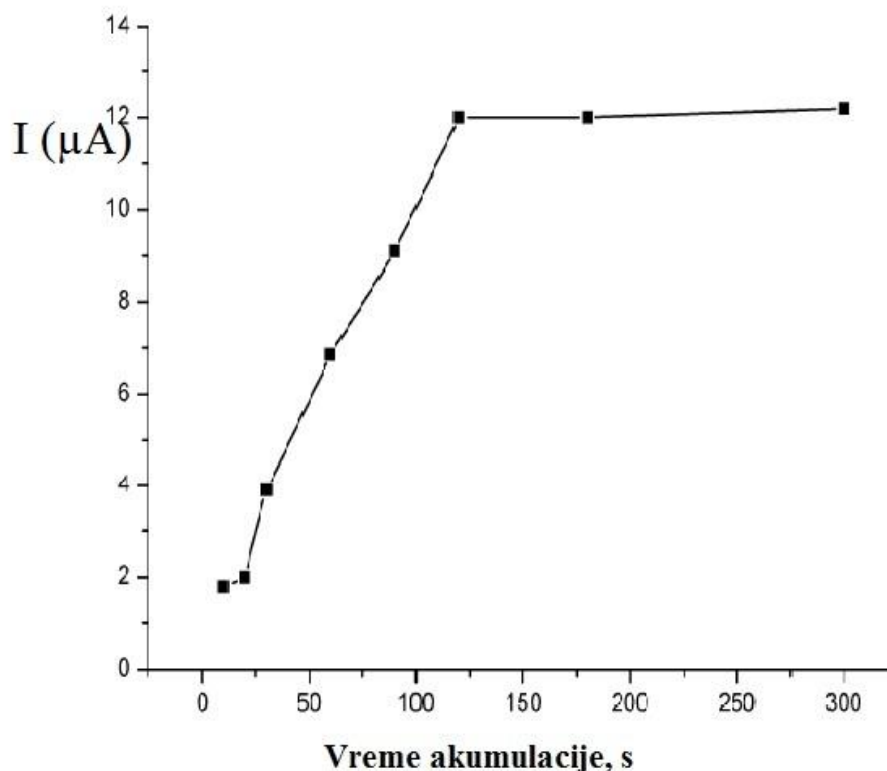
Slika 50. Uticaj pH na intenzitet struje pika prilikom određivanja bakra koncentracije  $1 \times 10^{-7}$  M SWASV. Radna elektroda Cu-DPABA-NA/GCE, referentna elektroda srebro-srebrohloridna elektroda, pomoćna elektroda platinska žica velike površine.

Kao što se očekuje zavisnost struje u DPASV i SWASV se povećava sa povećanjem vremena akumulacije analita na površini elektrode (Slike 51 i 52). Do povećanja kod DPASV dolazi sve do 120 s kada struja postaje konstantna i dalje povećanje struje ne dovodi do povećanja inteziteta struje već do njenog smanjenja. Kod SWASV nakon 120 s dolazi do blagog povećanja struje pika nakon duže akumulacije analita ali ta promena je zanemarljiva a osim toga utiče na produženje vremena analize a pošto je vreme analize veoma bitan faktor za svaku analitičku tehniku kao najbolje vreme za akumulaciju analita je uzeto 120 s. Obzirom da prekoncentraciono vreme zavisi od koncentracije analita, potrebno je duže vreme za akumulaciju nižih koncentracija metalnih jona. Sa druge strane kada je prisutna veća koncentracija analita vreme akumulacije se smanjuje jer dolazi do bržeg zasićenja slobodnih mesta na površini joinofore. Stoga se vreme merenja može kontrolisati

pravilnim izborom vremena akumulacije analita. Za analizu bakra u opsegu koncentracija od  $7,0 \times 10^{-9}$  do  $5,0 \times 10^{-5}$  M izabrano vreme akumulacije i za DPASV i za SWASV je 120 s.



Slika 51. Uticaj vremena akumulacije na intenzitet signala prilikom snimanja bakra koncentracije  $1 \times 10^{-7}$  M DPASV; Radna elektroda Cu-DPABA-NA/GCE, referentna elektroda srebro-srebrohloridna elektroda, pomoćna elektroda platinska žica velike površine.



Slika 52. Uticaj vremena akumulacije na intezitet signala prilikom snimanja bakra koncentracije  $1 \times 10^{-7}$  M SWASV; Radna elektroda Cu-DPABA-NA/GCE, referentna elektroda srebro-srebrohloridna elektroda, pomoćna elektroda platinska žica velike površine.

Veoma bitan činilac prilikom razvoja nove elektroanalitičke tehnike je uticaj ometajućih supstanci na odziv elektroda. Bilo koji metalni katjon koji može da se kompleksira sa DPABA smeta tačnom određivanju koncentracije bakra. Katjoni koji ne smetaju određivanju su Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Mn, Pb, Co, Fe i Cd. U prisustvu žive i bizmuta dolazi do smanji prilikom određivanja bakra pošto pomenuti katjoni daju signale u ASV na sličnom potencijalu kao i bakar što dovodi do povećanja inteziteta struje bakra i dobija se pogrešan uvid u koncentraciju.

#### 4.4 Primena nove elektrode za određivanje koncentracije bakra u realnim uzorcima DPASV i SWASV

Kalibraciona kriva za određivanje nepoznate koncentracije bakra u realnim uzorcima vode na Cu-DPABA-NA/GCE kao radnoj elektrodi kao i izgled voltamograma snimljenih diferencijalnom pulsnom ASV su prikazani na slici 52. Jednačina koja se dobija ovom pravom je:

$$I = 1,243 + 0,248 C$$

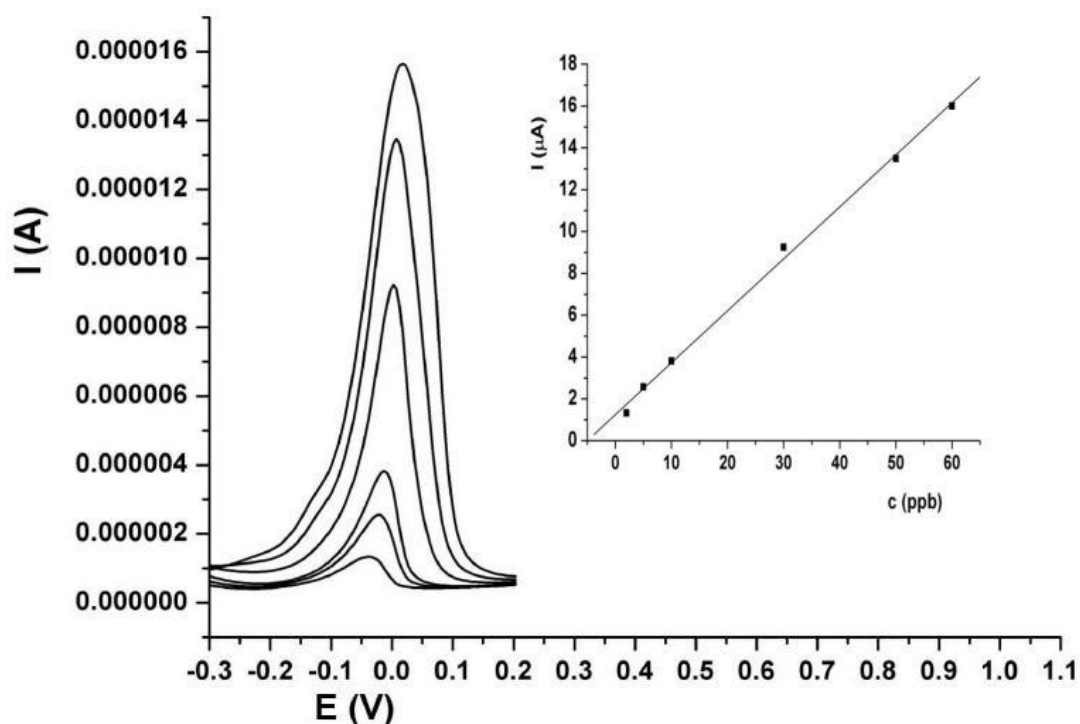
gde je C koncentracija bakra u  $\mu\text{g/L}$  a I struja u  $\mu\text{A}$ . Korelacioni koeficijent ove prave iznosi  $r = 0,9985$ . Rezultujuća kalibraciona kriva je linearna u opsegu  $7,0 \times 10^{-9}$  do  $5,0 \times 10^{-5}$  M. Detekcioni limit je  $3,0 \times 10^{-9}$  M. Reproductivnost elektrode je proverena snimanjem 10 ponovljenih merenja iste koncentracije jona bakra. Relativna standardna devijacija ovih 10 merenja je 1,95 % za koncentraciju od  $40 \mu\text{g/L}$  bakra što se vidi iz tabele 8. Ovi rezultati pokazuju da predložena elektroda ima zadovoljavajuću osetljivost i reproductivnost i da se kao takva može koristiti kao zamena standardnim elektrodama za polarografska određivanja.

Tabela 8. Reproductivnost predložene elektrode

Broj merenja	10
Koncentracija, $\mu\text{g/L}$	40
Srednja vrednost struje, $\mu\text{A}$	45,8
Standardna devijacija, $\mu\text{A}$	1,68
Standardna devijacija, %	3,7

Ovako pripremljena elektroda je upotrebljena za merenje koncentracije tri različita realna uzorka vode. Za sve uzorke je dodavan standardni dodatak od  $5,0 \times 10^{-7}$  M da

bi kod uzoraka kod kojih nije detektovan bakar došlo do povećanja struje i da bi se izračunao rikaveri za svaki uzorak. Rezultati su izračunati sa kalibracione krive prikazane na slici 53. Iz rezultata se vidi da se sadržaj bakra u ovim uzorcima dobijen novom elektrodom slaže sa pripremljenim rastvorima što se vidi iz tabele 9.



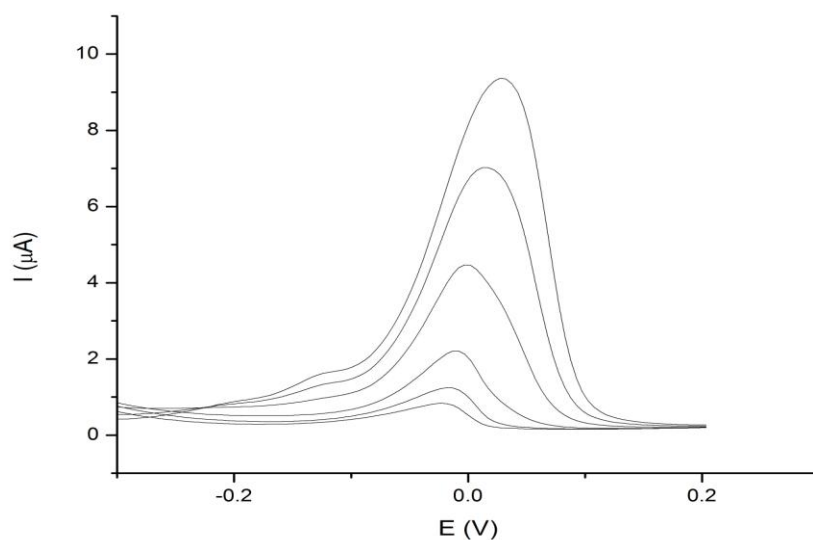
Slika 53. Voltamogrami dobijeni za različite koncentracije bakra DPASV: 2, 5, 10, 30, 50 i 60 ppb i kalibraciona prava za iste; Radna elektroda Cu-DPABANA/GCE, referentna elektroda srebro-srebrohloridna elektroda, pomoćna elektroda platinska žica velike površine, pomoćni elektrolit acetatni pufer pH 4, vreme akumulacije 120 s, potencijal akumulacije -1,4V.



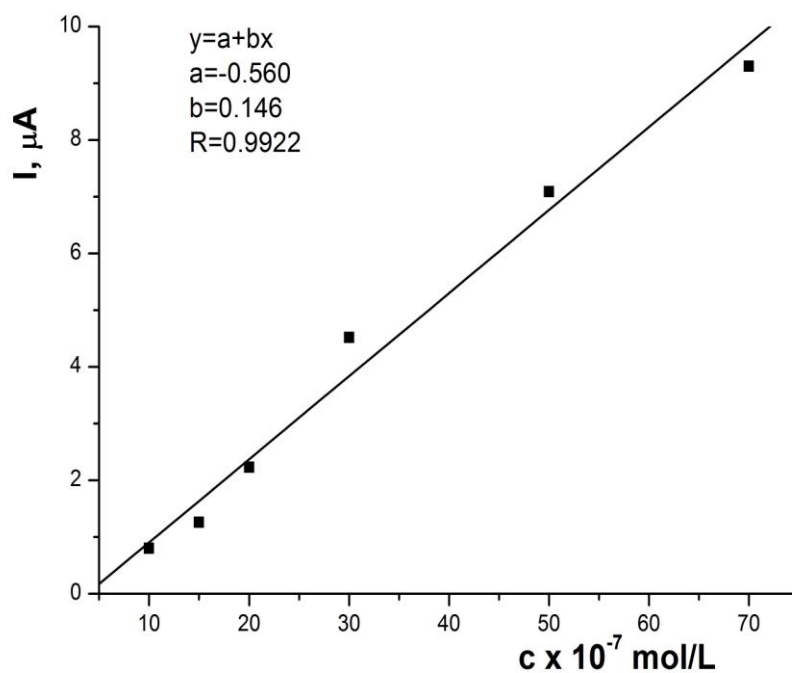
Tabela 9. Rezultati određivanja bakra u uzorcima vode DPASV.

Broj uzorka	Dobijena konc. $\times 10^{-7}$ mol/L	Dodata konc. $\times 10^{-7}$ mol/L	Nađena konc. $\times 10^{-7}$ mol/L	Rikaveri %
1.	0,01	5,00	5,03	100,4
2.	ND	5,00	4,95	99
3.	0,04	5,00	5,06	100,4

Voltamogrami dobijeni prilikom određivanja koncentracije nepoznatog uzorka metodom SWASV kao i kalibraciona prava kao i parametri prave su prikazani na slikama 54 i 55.



Slika 54. Voltamogrami dobijeni za različite koncentracije bakra SWASV: 10, 15, 20, 30, 50, 70  $\times 10^{-7}$  M; Radna elektroda Cu-DPABA-NA/GCE, referentna elektroda srebro-srebrohloridna elektroda, pomoćna elektroda platinska žica velike površine, pomoćni elektrolit acetatni pufer pH 4, vreme akumulacije 120 s, potencijal akumulacije -1,4V.



Slika 55. Kalibraciona prava za voltamograme dobijene SWASV korišćenjem nove elektrode za različite koncentracije bakra.

Rezultati tri određivanja realnih uzoraka vode sa standardnim dodatkom polarografijom sa pravougaonim talasima kao i rikaveri vrednosti prikazani su u tabeli 10.

Tabela 10. Određivanje nepoznate koncentracije bakra u uzorcima vode SWASV.

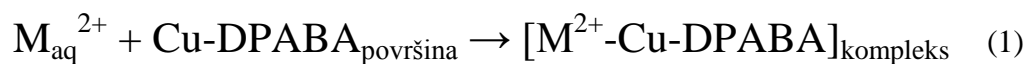
Uzorak	Koncentracija u uzorku. mol/L X10 <sup>-7</sup>	Cu(II)-dodato mol/L X10 <sup>-7</sup>	Cu(II)-nađeno mol/L X10 <sup>-7</sup>	Rikaveri %
1.	ND	15,00	15,06	100,4
2.	ND	15,00	14,95	99,67
3.	ND	15,00	15,04	100,27

#### **4.5 Određivanje olova i kadmijuma metodama sa obogaćivanjem i sukcesivnim rastvaranjem (anodnom stripping voltametrijom) pomoću Cu-DPABA-NA/GCE**

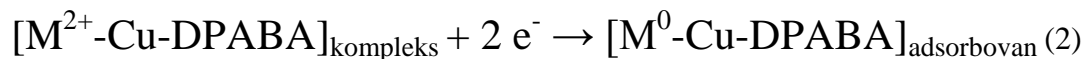
1

Nakon ispitivanja i optimizovanja parametara određivanja bakra metodama sa obogaćivanjem i sukcesivnim rastvaranjem ista elektroda je korišćena za određivanje nepoznate koncentracije olova i kadmijuma u uzorcima vode DPASV i SWASV tehnikom i optimizacijom parametara određivanja da bi se postigle što bolje performanse za predloženu elektrodu.

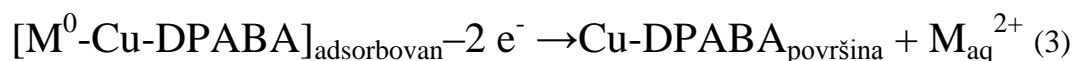
Diferencijalna pulsna anodna stripping voltometrija rastvora koji sadrži 30 µg/L kadmijuma i olova u acetatnom puferu (pH4) nakon akumulacionog koraka od 120 s na potencijalu od -1,4 V na cistoj elektrodi od staklastog ugljenika, modifikovanoj samo sa ligandom i modifikovanoj sa kompleksom je prikazana na slici 56. Upoređivanjem ovih voltamograma može se zaključiti da se najveći intezitet struje pika dobija sa elektrodom modifikovanom sa kompleksom i nafionom [12, 254, 255]. Reakcije koje se dešavaju na površini elektrode mogu se opisati u sledeća tri koraka:



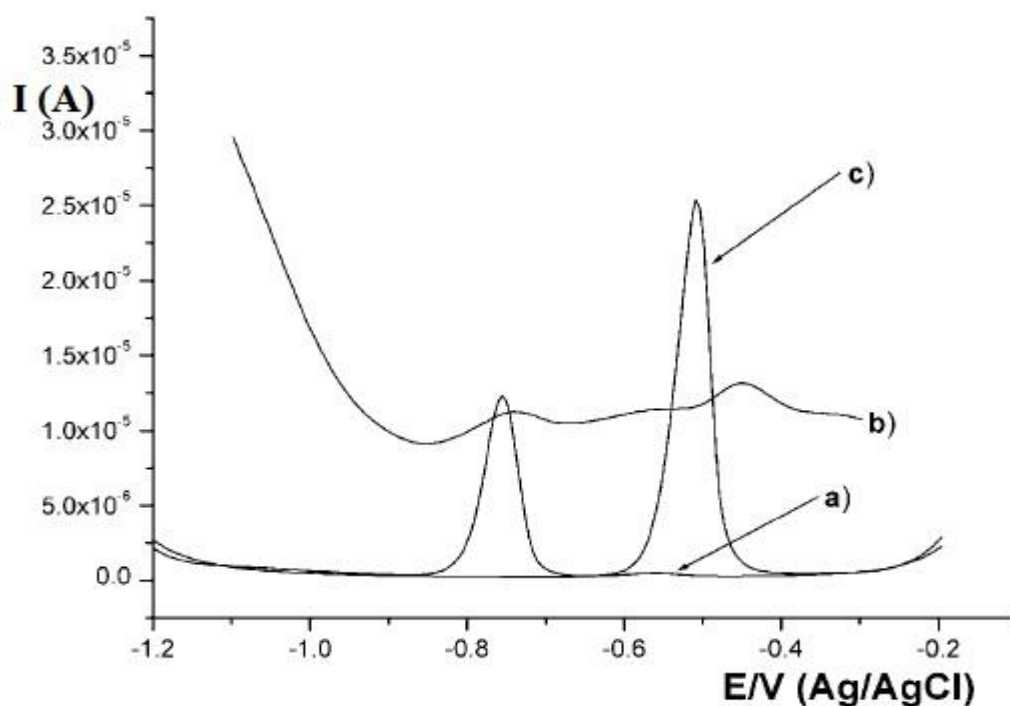
Adsorpcioni korak



Redukcioni korak



korak određivanja



Slika 56. Razlika u intenzitetu i obliku pikova prilikom određivanja olova i kadmijuma DPASV a) čistim elektrodom od staklastog ugljenika, b) modifikovana elektroda sa ligandom, c) elektroda modifikovana sa kompleksom Cu-DPABA.

Kod određivanja olova i kadmijuma DPASV ispitivan je uticaj količine modifikatora na odziv elektrode i kao očvršćivač je korišćen i 2 % i 5 % nafion.

Prilikom korišćenja 5 % nafiona dolazilo je do istih problema kao i prilikom određivanja bakra. Jonofora koja se dobijala imala je previše plastičnu strukturu tako da je sa mesanjem prilikom akumulacije analita na njenoj površini dolazilo do skraćanja vremena trajanja elektrode jer je otpadala jonofora sa površine elektrode od staklastog ugljenika. Takva elektroda je mogla da služi samo do 10-15 merenja, za razliku od elektrode pripremane sa 2 % nafionom koje imaju vek trajanja od preko 100 merenja. Zbog ovoga prilikom ispitivanja uticaja na određivanje olova i kadmijuma SWASV u obzir je uziman samo 2 % nafion. Najbolji rezultati su prostignuti sa ukupnom količinom smeše za modifikaciju od 10  $\mu\text{L}$ , odnosno 5  $\mu\text{L}$  nafiona i 5  $\mu\text{L}$  kompleksa Cu-DPABA (Tabele 11 i 12). LOD predstavlja granicu detekcije za ispitivane katjone. Najbolje elektrode su obeležene sa crnom bojom.

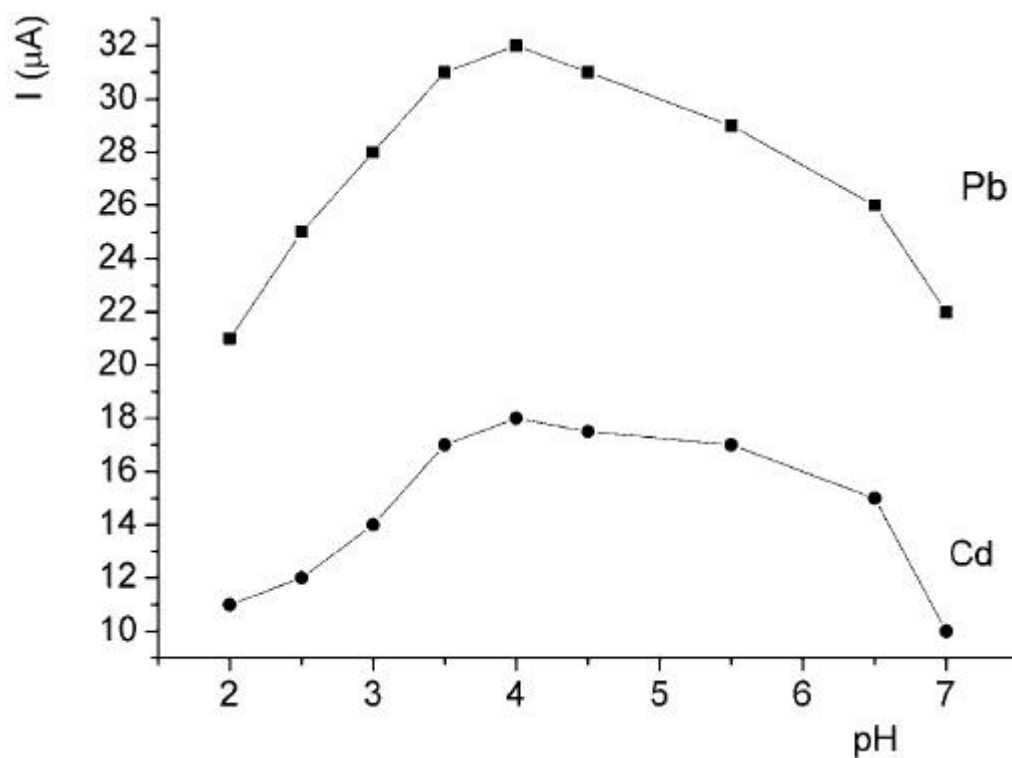
Tabela 11. Granice detekcije i opsezi linearnosti za određivanje olova i kadmijuma različito pripremljenim elektrodama matodom DPASV

No.	V Cu-DPABA ( $\mu\text{L}$ )	V 2% nafiona ( $\mu\text{L}$ )	V 5% nafiona ( $\mu\text{L}$ )	LOD (Pb) $\text{molL}^{-1}$ ( $\times 10^{-9}$ )	LOD (Cd) $\text{molL}^{-1}$ ( $\times 10^{-9}$ )	Opseg linearnosti (Pb) $\text{molL}^{-1}$	Opseg linearnosti (Cd) $\text{molL}^{-1}$
1.	5	2		2,2	1,3	$5,5 \times 10^{-9}$ – $5,6 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-9}$ – $5,8 \times 10^{-5}$
<b>2.</b>	<b>5</b>	<b>5</b>		<b>1,8</b>	<b>1,2</b>	<b><math>4,8 \times 10^{-9}</math> – <math>5,0 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>5,0 \times 10^{-9}</math> – <math>5,0 \times 10^{-5}</math></b>
3.	5	10		1,8	1,4	$4,8 \times 10^{-9}$ – $5,0 \times 10^{-5}$	$8,3 \times 10^{-9}$ – $5,0 \times 10^{-5}$
4.	5	15		3,2	1,9	$6,9 \times 10^{-9}$ – $5,6 \times 10^{-5}$	$9,8 \times 10^{-9}$ – $5,3 \times 10^{-5}$
5.	5		2	2,1	1,5	$5,4 \times 10^{-9}$ – $5,0 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-9}$ – $5,0 \times 10^{-5}$
6.	5		5	1,9	1,1	$5,3 \times 10^{-9}$ – $5,3 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^{-9}$ – $5,0 \times 10^{-5}$
7.	5		10	2,0	2,0	$6,0 \times 10^{-9}$ – $5,9 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-9}$ – $6,0 \times 10^{-5}$
8.	5		15	3,4	2,5	$7,3 \times 10^{-9}$ – $6,0 \times 10^{-5}$	$8,6 \times 10^{-9}$ – $5,8 \times 10^{-5}$

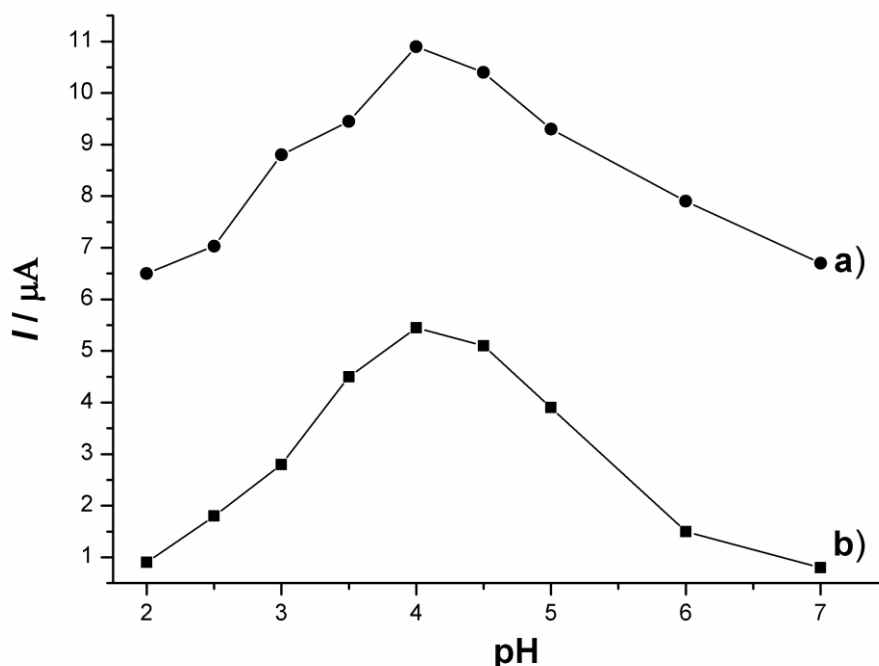
Tabela 12. Granice detekcije i opsezi linearnosti za određivanje olova i kadmijuma različito pripremljenim elektrodama metodom SWASV

No.	V Cu-DPABA ( $\mu\text{L}$ )	V 2% Nafion ( $\mu\text{L}$ )	LOD (Pb) $\text{molL}^{-1}$ ( $\times 10^{-9}$ )	LOD(Cd) $\text{molL}^{-1}$ ( $\times 10^{-9}$ )	Opseg linearnosti (Pb) $\text{molL}^{-1}$	Opseg linearnosti (Cd) $\text{molL}^{-1}$
1.	5	2	2,5	1,8	$6,2 \times 10^{-9} - 5,6 \times 10^{-5}$	$7,1 \times 10^{-9} - 5,8 \times 10^{-5}$
<b>2.</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>2,1</b>	<b>1,6</b>	<b><math>6,1 \times 10^{-9} - 5,4 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>6,9 \times 10^{-9} - 5,2 \times 10^{-5}</math></b>
3.	5	10	2,4	1,9	$6,9 \times 10^{-9} - 5,4 \times 10^{-5}$	$8,3 \times 10^{-9} - 5,2 \times 10^{-5}$
4.	5	15	3,3	2,1	$7,8 \times 10^{-9} - 5,6 \times 10^{-5}$	$9,6 \times 10^{-9} - 5,3 \times 10^{-5}$

Ispitivanje najoptimalnijeg pH je rađeno u intervalu od 2 do 7 sa korakom od 0,5 jedinica do 4,5 a zatim sa povećanjem od 1 pH jedinicu. Bazniji pH nisu ispitivani zbog slabe rastvorljivosti hidroksida metala. Da bi se postigao ispitivani pH korišćeni su hlorovodonočna kiselina, acetatni puferi i kalijum hlorid za pH 7. Najoptimalniji pH kod koga su pikovi bili najbolje definisani i najvećeg inteziteta struje je pH 4,0 i za DPASV i za SWASV. Kod određivanja kadmijuma diferencijalnom pulsnom ASV tehnikom i za pH 3,5 i 4,5 su postizani približno isti rezultati kao i za pH 4,0 ali je struja koja se dobijala za olovo bila znatno manja tako da je najoptimalniji pH za određivanje oba metala 4,0. Zavisnost određivanja olova i kadmijuma sa DPASV i SWASV je prikazana na slikama 57 i 58.



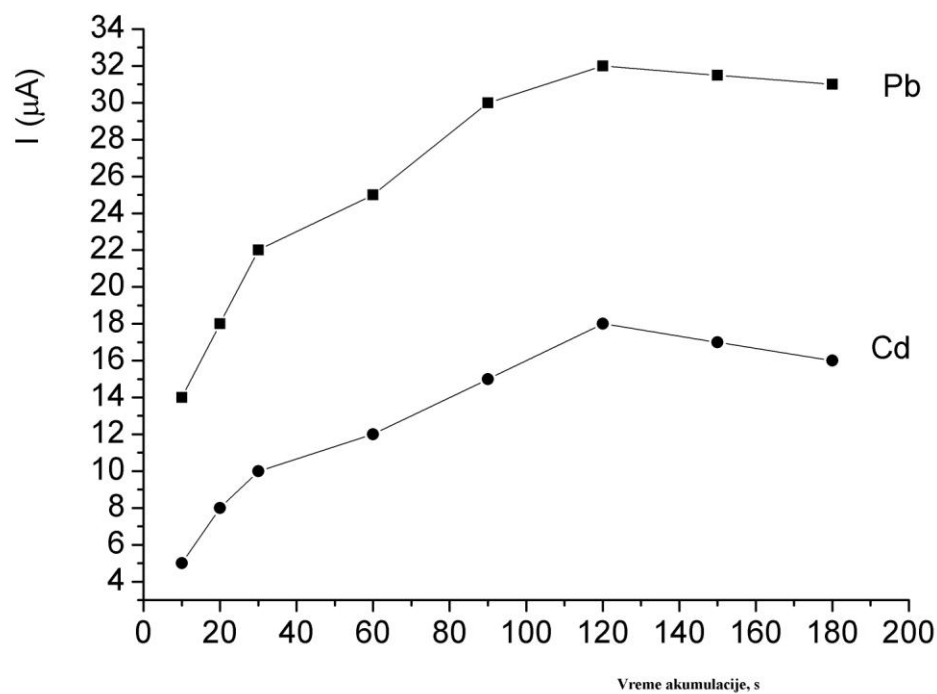
Slika 57. Zavisnost određivanja olova i kadmijuma od pH DPASV; Radna elektroda Cu-DPABA-NA/GCE, referentna elektroda srebro-srebrohloridna elektroda, pomoćna elektroda platinska žica velike površine, pomoćni elektrolit acetatni pufer pH 4.



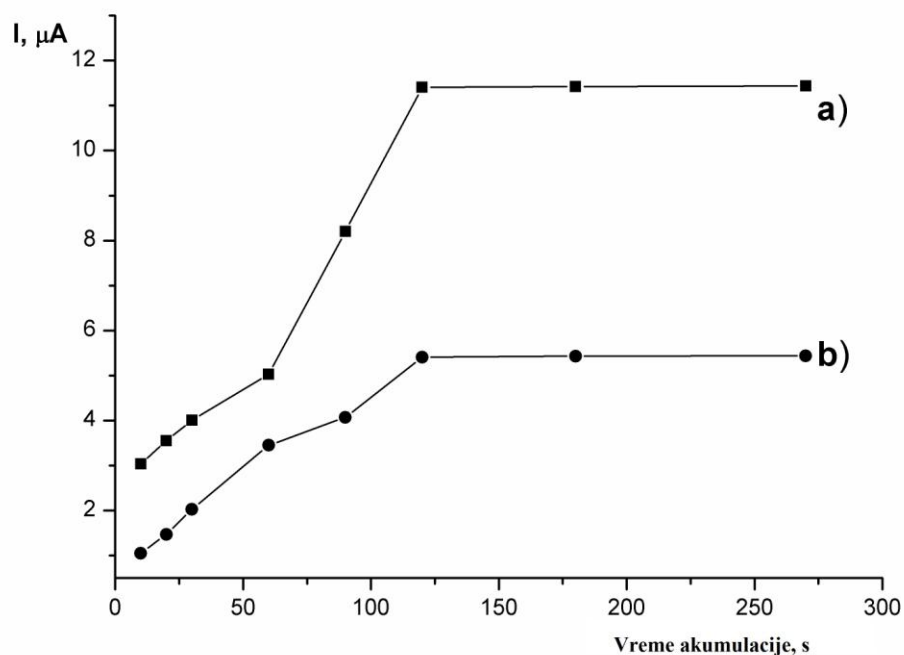
Slika 58. Zavisnost određivanja olova i kadmijuma od pH SWASV; Radna elektroda Cu-DPABA-NA/GCE, referentna elektroda srebro-srebrohloridna elektroda, pomoćna elektroda platinska žica velike površine, pomoćni elektrolit acetatni pufer pH 4.

Uticaj vremena akumulacije na odgovor elektrode ispitivan je povećanjem vremena od 10 do 150 s prilikom određivanja DPASV i od 10 do 250 s prilikom određivanja olova i kadmijuma SWASV. Povećanjem vremena depozicije kao što se i očekuje dolazi do povećanja intenziteta struje do vremena od 120 s i kod određivanja DPASV i SWASV. Nakon tog vremena daljim produženjem vremena depozicije kod određivanja diferencijalnom pulsnom ASV dolazi do smanjivanja intenziteta signala (Slika 59). Prilikom produženja vremena depozicije kod određivanja polarografijom sa pravougaonim talasima nakon 120 s intezitet signala postaje konstantan tako da se i nakon 250 s akumuliranja jačina struje koja se dobija ne menja (Slika 60). Najoptimalnije vreme koje je uzeto za dalja određivanja i DPASV i SWASV je 120 s za koncentracije metala u tragovima. Za veće koncentracije vreme depozicije može da bude kraće zbog bržeg zasićenja površine elektrode ispitivanim jonima.





Slika 59. Uticaj vremena akumulacije olova i kadmijuma koncentracije 30 ppb na intenzitet struje prilikom određivanja DPASV; Radna elektroda Cu-DPABANA/GCE, referentna elektroda srebro-srebrohloridna elektroda, pomoćna elektroda platinska žica velike površine, pomoćni elektrolit acetatni pufer pH 4.



Slika 60. Uticaj vremena akumulacije olova i kadmijuma koncentracije 30 ppb na intenzitet struje prilikom određivanja SWASV; Radna elektroda Cu-DPABA-NA/GCE, referentna elektroda srebro-srebrohloridna elektroda, pomoćna elektroda platinska žica velike površine, pomoćni elektrolit acetatni pufer pH 4.

Optimizovanje potencijala akumulacije ispitano je prilikom određivanja olova i kadmijuma DPASV. Ispitivano je prema ranije optimizovanim uslovima: 10  $\mu\text{L}$  jonofore, acetatni pufer pH 4 i vreme akumuliranja 120 s. Smanjenjem potencijala akumulacije od -0,8 do -1,4 V dovelo je do povećanja struje i kod olova i kod kadmijuma (Tabela 13). Dalje snižavanje potencijala dovelo je do smanjenja intenziteta struje i do izdvajanja vodonika što je dovelo do oštećenja sloja koji se formira na elektrodi tako da struja određivanja nije bila stabilna a signali nereproduktivni. Optimalan potencijal je obeležen crnom bojom.

Tabela 13. Uticaj potencijala akumulacije na odgovor elektrode za Pb i Cd: elektrolit acetatni pufer pH 4, vreme akumulacije 120 s.

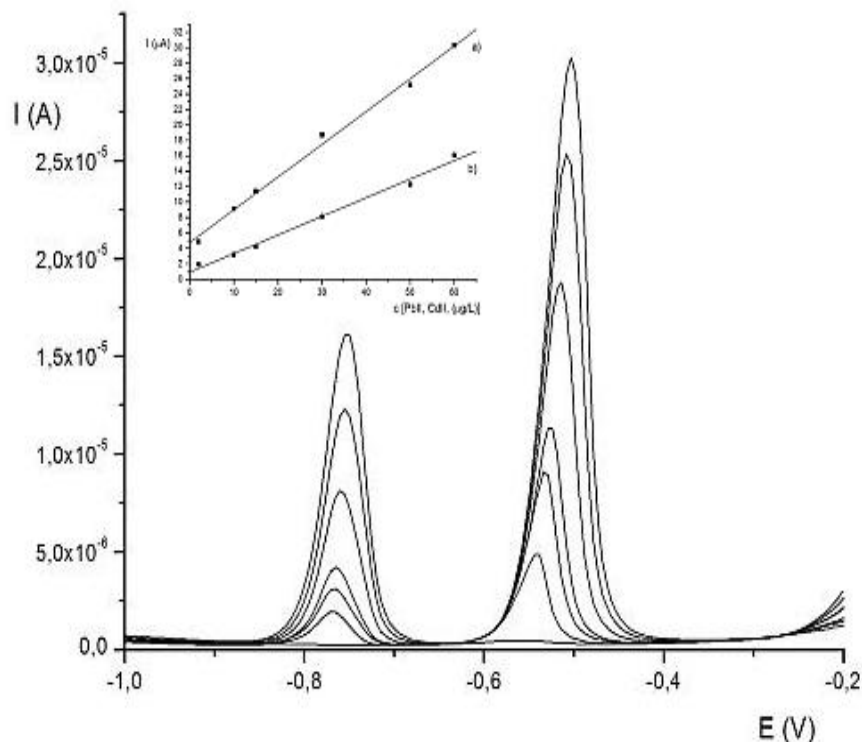
Potencijal (V)	$I_{Cd}$ ( $\mu A$ )	$I_{Pb}$ ( $\mu A$ )
-0,8	9	18
-0,9	11	20
-1,0	13	21
-1,1	16	26
-1,2	16	29
-1,3	17	30
<b>-1,4</b>	<b>18</b>	<b>32</b>
-1,5	18	31

Smetnje koje utiču na reproduktivnost signala za određivanje olova i kadmijuma i kod DPASV i kod SWASV su iste. Joni koji ne smetaju za određivanje su sledeći: Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Mn, Zn, Hg, Cr, Ni i Cu. U prisustvu gvožđa i kobalta dolazi do stvaranja lažne slike pošto pomenuti joni daju signale na sličnom potencijalu pa prilikom njihovog prisustva u rastvoru dolazi do povećanja signala olova i kadmijuma što dovodi do pogrešnog zaključka o njihovoj koncentraciji u rastvoru.

#### 4.6 Primena nove elektrode za određivanje koncentracije olova i kadmijuma u realnim uzorcima DPASV i SWASV

Kalibraciona kriva za određivanje olova i kadmijuma sa Cu-DPABA-NA/GC elektrodom snimljena je pod optimalnim uslovima koji su ranije ispitani. Izgled voltamograma za različite koncentracije Cd i Pb i kalibraciona prava su dati na slici 61. Odgovarajuće jednačine prave i korelacioni koeficijenti su:  $I=4,77+0,42 C$ ,  $r = 0,9972$  za Pb i  $I=0,93+0,24 C$ ,  $r = 0,9957$  za Cd, gde je C koncentracije u  $\mu gL^{-1}$  a I, struja u  $\mu A$ . rezultujuće ktrive su linearne u opsegu koncentracija od  $4,8 \times 10^{-9} - 5,0 \times 10^{-5}$  i  $5,0 \times 10^{-9} - 5,00 \times 10^{-5} molL^{-1}$  za olovo i kadmijum redom. Granica detekcije je  $1,8 \times 10^{-9} mol/L$  za Pb and  $1,2 \times 10^{-9} molL^{-1}$  za kadmijum. Relativna standardna devijacija je 1,9 % i 1,6 % za koncentraciju od 30 ppb, za olovo i kadmijum redom. Rezultati su zasnovani na 10 ponovljenih određivanja Pb i Cd. Rezultati pokazuju da

se predložena elektroda može koristiti kao zamena standardnim elektrodama pošto poseduje osobine kao i one.



Slika 61. Voltamogrami dobijeni za različite koncentracije olova i kadmijuma DPASV: 2, 10, 15, 30, 50 i 60 ppb i kalibraciona prava za iste; Radna elektroda Cu-DPABA-NA/GCE, referentna elektroda srebro-srebrohloridna elektroda, pomoćna elektroda platinska žica velike površine, pomoćni elektrolit acetatni pufer pH 4, vreme akumulacije 120 s, potencijal akumulacije  $-1,4$ V.

Validacija predložene metode za određivanje Pb i Cd je uradjena ispitivanjem sertifikovanog referentnog materijala Groundwater CRM 610 (BCR, Community Bureau of Reference, Brussels, Belgium)(Tabela 14).

Tabela 14. Rezultati dobijeni određivanjem olova i kadmijuma u sertifikovanom materijalu predloženom metodom.

Sertifikovani referentni materijal	Pb koncentracija		Cd koncentracija	
	Predložena metoda	Sertifikovana vrednost	Predložena metoda	Sertifikovana vrednost
Groundwater BCR 610	$7,82 \pm 0,10$	$7,78 \pm 0,13$	$2,88 \pm 0,05$	$2,94 \pm 0,08$

Osim ove potvrde za validaciju ispitana je i primena elektrode za određivanje u realnim uzorcima. Rezultati su uzimani sa kalibracione krive. Standardnim dodatkom od 5 ppb oba metala obezbeđeno je povećanje struje da bi ispitivani uzorci ušli u granicu detekcije. Rezultati određivanja dva uzorka su prikazani u tabeli 15.

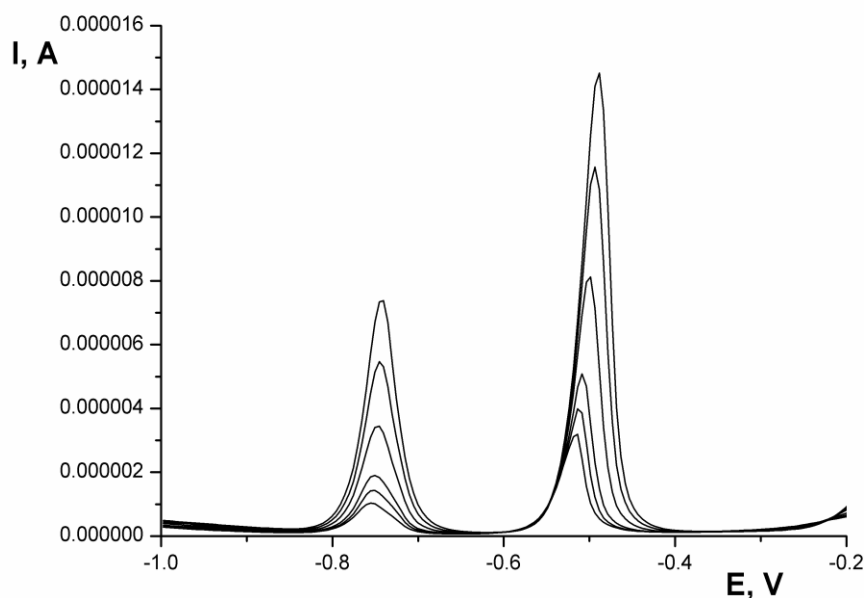
Tabela 15. Rikaveri testovi za određivanje Pb i Cd u uzorcima vode

Pb					Cd			
Uzorak	U Uzorku $\mu\text{gL}^{-1}$	dodato $\mu\text{gL}^{-1}$	Nađen o $\mu\text{gL}^{-1}$	Rikaver i %	U Uzorku $\mu\text{gL}^{-1}$	Dodat o $\mu\text{gL}^{-1}$	Nađen o $\mu\text{gL}^{-1}$	Rikaver i %
1.	ND[a]	5,00	5,02	100,4	ND	5,00	4,97	99,4
2.	2,1	5,00	7,10	100,0	ND	5,00	4,99	99,8

ND- nije detektovano

Iz ovih rezultata se vidi da se naša elektroda može primeniti za određivanje olova i kadmijuma metodom DPASV. Performanse elektrode su slične ili bolje u odnosu na druge predložene i standardne elektrode a naša elektroda ima veoma laku pripremu koja ne zahteva posebnu aparaturu, a sem toga i veoma dug vek trajanja od preko 100 merenja nakon čega se lako čisti i priprema za novu upotrebu.

Kalibraciona kriva za zajedničko određivanje olova i kadmijuma na Cu-DPABA-NA/GCE metodom SWASV je prikazana na slici 62, a odgovarajuće struje za različite koncentracije olova i kadmijuma su prikazane u tabeli 16. Odgovarajuće jednačine prave kao i korelacioni koeficijenti su  $I=3,21+0,20 C$ ,  $r = 0,9922$  za Pb i  $I=0,95+0,11 C$ ,  $r = 0,9972$  za Cd, gde je  $C$  koncentracija u  $\mu\text{gL}^{-1}$  a  $I$ , struja u  $\mu\text{A}$ . rezultujuće kalibracione krive su linearni u opsegu  $6,1 \times 10^{-9} - 5,4 \times 10^{-5}$  i  $6,9 \times 10^{-9} - 5,2 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  za Pb i Cd, redom. Granica detekcije iznosi  $2,1 \times 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$  za Pb i  $1,6 \times 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$  za Cd. Reproductivnost predložene elektrode je radjena ponavljenjem 10 merenja iste koncentracije 40 ppb. Relativna standardna devijacija je iznosila 1,8 % i 2,3 % za olovo i kadmijum redom.



Slika 62. Voltamogrami dobijeni za različite koncentracije olova i kadmijuma DPASV: 2, 10, 15, 30, 50 i 60 ppb; Radna elektroda Cu-DPABA-NA/GCE, referentna elektroda srebro-srebrohloridna elektroda, pomoćna elektroda platinska žica velike površine, pomoćni elektrolit acetatni pufer pH 4, vreme akumulacije 120 s, potencijal akumulacije -1,4V.

Tabela 16. Intenziteti struja za različite koncentracije olova i kadmijuma metoda SWASV

Broj Linije	C (Pb, Cd), $\mu\text{g/L}$	$I_{\text{Cd}}$ $\mu\text{A}$	$I_{\text{Pb}}$ $\mu\text{A}$
1.	2	0,97	3,17
2.	5	1,4	4,03
3.	10	1,95	5,13
4.	20	3,46	8,13
5.	40	5,5	11,5
6.	60	7,4	14,5

Primena elektrode na realnim uzorcima prirodne vode je urađena na tri različite prirodne vode i rezultati su prikazani u tabeli 17.

Tabela 17. Određivanje olova i kadmijuma metodom SWASV

Pb					Cd			
Uzorak	U uzorku $\mu\text{gL}^{-1}$	Dodato $\mu\text{gL}^{-1}$	Nađeno $\mu\text{gL}^{-1}$	Rikaveri %	U uzorku $\mu\text{gL}^{-1}$	Dodato $\mu\text{gL}^{-1}$	Nađeno $\mu\text{gL}^{-1}$	Rikaveri %
1.	1,2	5,00	6,22	100,4	ND	5,00	4,99	99,8
2.	2,1	5,00	7,10	100,0	ND	5,00	5,01	100,2
3.	1,8	5,00	6,81	100,2	ND	5,00	4,98	99,6

## 5. Zaključak

Na osnovu do sada izloženog može se zaključiti:

-Razvijen je novi tip elektrode za određivanje sadržaja mikroelemenata u tragovima elektroanalitičkim tehnikama u uzorcima iz životne sredine. Razvijena elektroda radi na principu polimerne matrice za koju je korišćen nafion dok je kao selektivna jonofora za modifikaciju korišćen metil-3,5-bis[(di(2-pikolil)amino)metil]benzoat kompleks sa bakrom (Cu-DPABA). U cilju postizanja optimalnih uslova varirano je više parametara da bi se postigli što bolji rezultati, najniža granica detekcije i najširi opseg linearnosti.

-Prilikom potenciometrijskog određivanja sadržaja bakra u prirodnim vodama optimalna priprema elektrode je vršena sa 10  $\mu\text{L}$  etanolnog rastvora nafiona i 10  $\mu\text{L}$  jonofore koji su mešani u odnosu 1:1 i nanošeni na elektrodu. Najbolji rezultati su postizani kada je kao elektrolit korišćen acetatni pufer pH 4, a koncentracija elektrolita je bila 0,1 M. predložena elektroda je imala detekcioni limit  $7 \times 10^{-8}$  mol/L jona bakra i opseg linearnosti od  $1 \times 10^{-7}$  -  $5 \times 10^{-5}$  mol/L.

-Za određivanja sadržaja tragova bakra u prirodnim vodama diferencijalnom pulsnom anodnom stripping voltametrijom (DPASV) i polarografijom sa pravougaonim talasima (SWASV), kao jonofora je korišćen etanolni rastvor 2 % nafiona i metil-3,5-bis[(di(2-pikolil)amino)metil]benzoat kompleks sa bakrom (Cu-DPABA) koji su umešavani u odnosu 1:1, 5  $\mu\text{L}$  nafiona i 5  $\mu\text{L}$  metil-3,5-bis[(di(2-pikolil)amino)metil]benzoat kompleksa sa bakrom. Najoptimalniji pH za određivanje tragova bakra je pH 4 za obe tehnike, prilikom čega je za postizanje tog pH korišćen acetatni pufer koncentracije 0,1 M. Vreme akumulacije za koje je postizan najveći intenzitet struje je 120 s, na potencijalu od -1,4 V. Predložena elektroda je imala granicu detekcije  $3,0 \times 10^{-9}$  M i opseg linearnosti od  $7,0 \times 10^{-9}$  do  $5,0 \times 10^{-5}$  M kada je kao tehnika za određivanje korišćena DPASV. Kada se snima SWASV tehnikom granica detekcije elektrode je  $8,9 \times 10^{-8}$  M dok je opseg linearnosti od  $15 \times 10^{-8}$  do  $5,6 \times 10^{-5}$  M. Ova elektroda je uspešno primenjena za određivanje tragova bakra u realnim



uzorcima vode i pokazala da može da se koristi kao zamena standardnim elektrodama koje se koriste za elektroanalitička određivanja.

-Za određivanja sadržaja tragova olova i kadmijuma u prirodnim vodama diferencijalnom pulsnom anodnom stripping voltametrijom (DPASV) i polarografijom sa pravougaonim talasima (SWASV), kao jonofora najbolji rezultati su postignuti kada je elektroda pravljena na isti način kao i za određivanje bakra, etanolni rastvor 2 % nafiona i metil-3,5-bis[(di(2-pikolil)amino)metil]benzoat kompleks sa bakrom (Cu-DPABA) koji su umešavani u odnosu 1:1, 5  $\mu\text{L}$  nafiona i 5  $\mu\text{L}$  metil-3,5-bis[(di(2-pikolil)amino)metil]benzoat kompleksa sa bakrom i nanošeno na površinu elektrode od staklastog ugljenika. Najbolji osnovni elektrolit za određivanje je acetatni pufer pH 4, vreme akumulacije 120 s na potencijalu od  $-1,4$  V. predložena elektroda ima opseg linearnosti  $4,8 \times 10^{-9} - 5,0 \times 10^{-5}$  i  $5,0 \times 10^{-9} - 5,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  za olovo i kadmijum redom. Granica detekcije je  $1,8 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$  za Pb and  $1,2 \times 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$  za kadmijum prilikom snimanja DPASV tehnikom. Za snimanje SWASV tehnikom ovi parametric iznose: opseg linearnosti od  $6,1 \times 10^{-9} - 5,4 \times 10^{-5}$  i  $6,9 \times 10^{-9} - 5,2 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  za Pb i Cd, redom, granica detekcije iznosi  $2,1 \times 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$  za Pb i  $1,6 \times 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$  za Cd. Ova elektroda je uspešno primenjena za određivanje olova i kadmijuma u uzorcima vode i pokazale je veoma dobro slaganje sa vrednostima koje su date u sertifikovanom referentnom materijalu Groundwater CRM 610 (BCR, Community Bureau of Reference, Brussels, Belgium).

## 6. Litetatura:

1. A. Biurrun, L. Caballero, C. Pelaz, E. León, A. Gago, *Infection Control and Hospital Epidemiology*. **1999**, 20, 426
2. J. Wang *Stripping Analysis Principles, Instrumentation and Application*. VCH Publisher, Deerfield Beach DL, 1985
3. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 3rd ed., Wiley and Sons Inc., Hoboken, NJ, 2006
4. IM. Stinberg, A. Lobnik, OS. Wolfbies, *Sensors Actuators B*. **2003**, 90, 230
5. N. Mahedra, P. Gangaiya, S. Sotheeswaran, R. Narayanaswamy, *Sensors Actuators B*. **2002**, 81, 196
6. B. F. Reis, M. Knochen, G. Pignalosa, N. Cabrera, J. Giglio, *Talanta*. **2004**, 64, 1220
7. S. Nelms, *Am Biotechnol Lab*. **2003**, 21, 3
8. G. Herzog, D. W. M. Arrigan, *Anal Chem* **2005**, 75, 319
9. B. Bas', *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 156
10. B. Bas', R. Piech, E. Niewiara, M. Ziemnicka, L. Stobierski, W. Kubiak, *Electroanalysis*. **2008**, 20, 1655
11. R. P. Saneto, Y. C. Awasthi, S. K. Srivastava, *Biochem. J.* **1980**, 11, 191
12. D. Stankovic, D. Manojlovic, G. Roglic, S. Kostic-Rajacic, I. Andjelkovic, B. Dojcinovic, J. Mutic, *Electroanalysis*. **2011**, 23, 1928
13. D. S. Manta, A. Bellanca, R. Neri, M. Sprovieri, *Sci. Total Environ.* **2002**, 300, 229
14. S. Sakan Ekohemijsko ispitivanje reke Tise: teški metali u vodi i sedimentu. Magistarska teza, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, **2006**
15. P. Gundersen, E. Stienes, *Water Res.* **2003**, 37, 307
16. S. Golub, Mari, ed. *Metals, fertility, and reproductive toxicity*. Boca Raton, Fla.: Taylor and Francis. **2005**, p. 153.
17. H. Hu, *American Journal of Public Health* **1991** 81, 1070

18. United States National Institute for Occupational Safety and Health. Retrieved **2007**.
19. H. Schoeters, E. Den Hond, W. Dhooze, N. Van Larebeke, M. Leijts, *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*. **2008**, *102*, 168
20. H. Needleman, A. Schell, D. Bellinger, A. Leviton, E. N. Allred, *New England Journal of Medicine* 1990, *322*, 83
21. L. L. Bergeson, *Environmental Quality Management*. **2008**, *18*, p. 79.
22. K. Nogawa, E. Kobayashi, Y. Okubo, Y. Suwazono, *Biometals*. **2005**, *17*, 581
23. L. Friberg, "Cadmium". *Annual Review of Public Health*, **1983**, *7*, 367
24. L. Jarup, *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, **2004**, *7*, 11
25. *Copper*. In: *Recommended Dietary Allowances*. Washington, D.C.: National Research Council, Food Nutrition Board, NRC/NAS. 1980. pp. 151
26. S. J. Adelstein, B. L. Vallee, *New England Journal of Medicine*. **1961**, *265*, 892
27. M. Bonham, *et al. British Journal of Nutrition* **2002**, *87*, 393
28. Copper Touch Surfaces. Retrieved on 2011-11-08.
29. Day and Underwood, "Quantitative Analysis", 6th Edition
30. Jugoslovenski zavod za standardizaciju: SRPS C.A1.121:1966
31. B. Jankiewicz, B. Ptaszyński, A. Turek *Polish Journal of Environmental Studies*. **1999**, *8*, 35
32. B. Jankiewicz, B. Ptaszyński, M. Wiczorek *Polish Journal of Environmental Studies*. **2000**, *9*, 83
33. S. Saracoglu, U. Divirkli, M. Soylak, L. Elci *Journal of Food and Drug Analysis*. **2000**, *9*, 188
34. G. Bortoleto, G. Macarowscha, S. Cadore *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 505
35. M. Zeiner, I. Juranovic Cindric, M. Kroppl, G. Stinger, *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58*, 3617
36. H. Cho, S. Myung, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 158

37. J. A. Salonia, R. G. Wuilloud, J. A. Ga´squez, R. A. Olsina and L. D. Martinez, *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, *14*, 1239
38. G. Capodaglio, G. Toscano, C. Barbante, A. Gambaro, G. Scarponi, P. Cescon, *Ann Chim.* **2002**, *3*, 163
39. L. Carvalho, P. Nascimiento, A. Koschinsky, M. Bau, R. F. Stefanello, C. Spengler, D. Bohrer, C. Jost, *Electroanalysis.* **2007**, *19*, 1719
40. Y. Bon, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, *Analytica Chimica Acta.* **1999**, *387*, 85
41. P. Ostapczuk, *Clin Chem.* **1992**, *38*, 1995
42. V. W. Meloche, Lee. Kalbus, *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 1047
43. F. Ladislaus, U. Norbert, *Anal. Chem.* **1948**, *20*, 236
44. T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickl, E. Pretsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 347
45. S. Mathison, E. Bakker, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 303
46. R. B. Gennis, *Biomembranes: Molecular Structure and Function*, Springer, New York, 1989.
47. R. W. Murray, (Ed.), *Molecular Design of Electrode Surfaces in Techniques in Chemistry Founding* (Ed.: A. Weissberger), Wiley-Interscience, New York, 1992, Vol. XXII.
48. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001, pp. 305–330, Chap. 8.
49. E. B. Smith, *Basic Chemical Thermodynamics*, 4th ed., Oxford University Press, Oxford, 1991.
50. A. Evans, *Potentiometry and Ion Selective Electrodes*, Wiley, New York, 1987.
51. D. Amman, *Ion Selective Microelectrodes: Principles, Design and Application*, Springer, Berlin, Germany, 1986.
52. R. G. Bates, *Determination of pH*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1973.
53. M. S. Frant, J. W. Ross Jr., *Science (Washington, DC)* **1966**, *154*, 1553
54. J. J. Lingane, *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 881
55. A. Guindilis, P. Atanasov, E. Wilkins, *Electroanalysis* **1997**, *9*, 661

56. C. Henry, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 594
57. W. E. Morf, *The Principles of Ion-Selective Membranes and of Membrane Transport*, Elsevier, New York, 1981.
58. E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3083
59. P. Bühlmann, E. Pretsch, E. Bakker, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1593
60. E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Electroanalysis* **1999**, *11*, 915
61. E. Bakker, E. Pretsch, P. Bühlmann, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1127
62. B. P. Nicolosky, *Zh. Fiz. Khim.* **1937**, *10*, 495
63. J. W. Ross Jr., *Science (WashingtonDC)* **1967**, *156*, 1378
64. D. J. Fermin, R. Lahtinen in *Liquid Interfaces in Chemical, Biological and Pharmaceutical Applications* (Ed.: A. G. Volkov), Marcel Dekker, New York, 2001, pp. 179–227, Chap. 8.
65. H. H. Girault, D. J. Schiffrin in *Electroanalytical Chemistry* (Ed.: A. J. Bard), Marcel Dekker, New York, 1988, pp. 1–141, Vol. 15.
66. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001, p. 27.
67. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2nd ed., Wiley-VCH, New York, 2000, p. 105.
68. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001, pp. 137–155, Chap. 4.
69. C. M. A. Brett, A. M. C. F. Oliveira Brett, *Comp. Chem. Kinet.* **1986**, *26*, 355.
70. J. Heyrovský, *Chem. Listy* **1922**, *16*, 254
71. J. Heyrovský, *Recl. Trav. Chim.* **1925**, *44*, 488
72. J. C. Eklund, A. M. Bond, J. A. Alden et al., *Adv. Phys. Org. Chem.* **1999**, *32*, 1
73. D. H. Evans in *Microelectrodes: Theory and Applications*, (Eds.: M. I. Montenegro et al.), NATO ASI Ser., Ser. E, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991, pp. 17–32, Vol. 197.
74. L. A. Matheson, N. Nichols, *Trans. Electrochem. Soc.* **1938**, *73*, 193
75. J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 322
76. J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 327

77. A. Sevčik, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1948**, *13*, 349
78. R. M. Penner, M. J. Heben, T. L. Longin et al., *Science* **1990**, *250*, 1118
79. W. R. Fawcett, M. Opallo, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2239; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2131
80. H. Kiesele, *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1952
81. G. C. Barker, I. L. Jenkins, *Analyst* **1952**, *77*, 685
82. J. B. Flato, *Anal. Chem.* **1972**, *44*, 75A
83. J. Osteryoung, J. J. O’Dea, in *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances* (Ed.: A. J. Bard), Marcel Dekker, New York, 1986, pp. 209–308, Vol. 14.
84. J. G. Osteryoung, M. M. Schreiner, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1988**, *19*, S1
85. *Osnovi elektroanalitičke hemije (II) izdanje*. Dragan Manojlović, Jelena Mutić, Dejan Segan, Beograd 2010
86. C. M. A. Brett, A. M. Oliveira Brett, S. H. P. Serrano, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *366*, 225
87. L. Ramaley, M. S. Krause Jr., *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1362
88. J. J. O’Dea, J. Osteryoung, R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 695
89. J. J. O’Dea, J. Osteryoung, T. Lane, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2761
90. H. A. Heering, M. S. Mondal, F. A. Armstrong, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 174
91. M. Lovrić, S. Komorsky Lovrić, R. W. Murray, *Electrochim. Acta* **1988**, *33*, 739
92. J. J. O’Dea, A. Ribes, J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *345*, 287
93. J. H. Reeves, S. Song, E. F. Bowden, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 683
94. S. Komorsky-Lovrić, M. Lovrić, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *384*, 115
95. S. P. Kounaves, J. J. O’Dea, P. Chandreskhar et al., *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 3199
96. B. A. Brookes, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *102*, 5289; 9020

97. F.-M. Matysik, S. Matysik, A.M. Oliveira Brett et al., *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1651
98. J. Wang, *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications*, VCH Publishers, Deerfield Beach, Fla., 1985, p. 160.
99. A. Fogg, J. Wang, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 891
100. T. R. Copeland, R. K. Skogerboe, *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 1257A
101. C. M. G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta* **1991**, *250*, 265
102. J. Wang, *Voltammetry after nonelectrolytic preconcentration in Electroanalytical Chemistry* (Ed.: A. J. Bard), Marcel Dekker, New York, 1989, pp. 1–88, Vol. 16.
103. M. Paneli, A. Voulgaropoulos, *Electroanalysis* **1993**, *5*, 355
104. M. Czae, J. Wang, *Talanta* **1999**, *50*, 921
105. A. Bobrowski, J. Zarebski, *Electroanalysis* **2000**, *12*, 1777
106. M. Tercier, J. Buffle, *Electroanalysis* **1993**, *5*, 187
107. C. Yarnitzky, J. Wang, B. Tian, *Talanta* **2000**, *51*, 333
108. E. P. Acheterberg, C. Braungradt, *Anal. Chem. Acta* **1999**, *400*, 381
109. T. M. Florence, *Talanta* **1982**, *29*, 345
110. J. Wang, B. Tian, J. Lu et al., *Anal. Chim. Acta* **1999**, *385*, 429
111. P. Ostapczuk, *Clin. Chem.* **1992**, *38*, 195
112. J. Golimoski, I. Gustavsson, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1984**, *317*, 484
113. N. Komanur, G. van Loon, *Talanta* **1977**, *24*, 184
114. C. M. G. van den Berg, K. Murphy, J. Riley, *Anal. Chim. Acta* **1986**, *188*, 177
115. J. Donat, K. Bruland, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 240
116. J. Golimowski, P. Valenta, H. W. N<sup>o</sup>urnberg, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1985**, *322*, 315
117. J. Wang, J. Mahmoud, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1987**, *327*, 789
118. C. M. C. van den Berg, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1532
119. B. Pihlar, P. Valenta, H. W. N<sup>o</sup>urnberg, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1981**, *307*, 337
120. J. Wang, J. Zadeii, M. S. Lin, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *237*, 281
121. J. Wang, J. Zadeii, *Talanta* **1987**, *34*, 909

122. K. Yokoi, C. M. C. van den Berg, *Anal. Chim. Acta* **1991**, 245, 167
123. C. M. G. van den Berg, N. Nimmo, *Anal. Chem.* **1987**, 59, 269
124. C. M. G. van den Berg, *Anal. Chem.* **1984**, 56, 2383
125. H. Emons, A. Baede, M. Schoning, *Electroanalysis* **2000**, 12, 1171
126. J. Wang, J. Lu, J. K. Olsen, *Analyst* **1992**, 117, 1913
127. S. Gottesfeld, M. Ariel, *J. Electroanal. Chem.* **1965**, 9, 112
128. G. Luther, C. Swartz, W. Ullman, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1721
129. 45. J. Wang, S. Mannino, *Analyst* **1989**, 114, 643
130. G. Scollary, G. Chen, T. Cardwell et al., *Electroanalysis* **1995**, 7, 386
131. M. Nimmo, G. Fones, *Anal. Chim. Acta* **1994**, 291, 321
132. K. Hoppstock, M. Michulitz, *Anal. Chim. Acta* **1997**, 350, 135
133. S. Porbes, G. Bound, T. West, *Talanta* **1979**, 26, 473
134. D. L. Levit, *Anal. Chem.* **1973**, 45, 1291
135. J. Wang, R. Setiadji, L. Chen et al., *Electroanalysis* **1992**, 4, 161
136. T. Williams, O. Foy, C. Benson et al., *Anal. Chim. Acta* **1975**, 75, 250
137. 55. A. M. Bond, *Anal. Chim. Acta* **1999**, 400, 333
138. T. M. Florence, *J. Electroanal. Chem.* **1970**, 27, 273
139. J. Wang, J. Lu, S. Hocevar et al., *Anal. Chem.* **2000**, 72, 3218
140. T. DeAngelis, R. Bond, E. Brook et al., *Anal. Chem.* **1977**, 49, 1792
141. R. F. Lane, A. T. Hubbard, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 1401
142. R. F. Lane, A. T. Hubbard, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 1411
143. P. R. Moses, L. Wier, R. W. Murry, *Anal. Chem.* **1975**, 47, 1882
144. B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3549
145. R. W. Murray, in *Electroanalytical Chemistry* (Ed.: A. J. Bard), Marcel Dekker, New York, 1984, pp. 191–368, Vol. 13.
146. J. F. Rusling, in *Electroanalytical Chemistry* (Ed.: A. J. Bard), Marcel Dekker, New York, 1994, pp. 1–88, Vol. 18.
147. J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 107, 205
148. A. Hamelin, in *Modern Aspect of Electrochemistry* (Eds.: B. E. Conway, R. H. White, J. O. M. Bockris), Plenum, New York, 1985, pp. 1–101, Vol. 16.



- 
149. R. Murray (Ed.), *Molecular Design of Electrode Surfaces*, in *Techniques of Chemistry* (Eds.: A. Weissberger, W. H. Saunders Jr.), John Wiley & Sons, New York, 1992, Vol. 22.
150. G. Inzelt, in *Electroanalytical Chemistry* (Ed.: A. J. Bard), Marcel Dekker, New York, 1994, pp. 89–241, Vol. 18.
151. R.G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481
152. L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437
153. K. Okabayashi, O. Ikeda, H. Tamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 684
154. O. Ikeda, K. Okabayashi, N. Yoshida et al., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1985**, *191*, 157
155. D. Belanger, G. Laperriere, L. Gravel, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 365
156. F. Girard, S. Ye, G. Laperriere et al., *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *334*, 35
157. S. Ye, F. Girard, D. Belanger, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12373
158. B.Garcia, F.Roy, D.Belanger, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 226
159. H. Yoneyama, Y. Li, S. Kuwabata, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 28
160. G. Bidan, M.-A. Niel, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1387
161. G. Bidan, E. M. Genies, M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *251*, 297
162. M. Lapkowski, G. Bidan, M. Fournier, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 411
163. G. Bidan, E. M. Genies, M. Lapkowski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 533
164. M. Hasik, A. Pron, I. Kulszewicz-Bajer et al., *Synth. Met.* **1993**, *55*, 972
165. R. A. Bull, F. R. Fan, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 1636
166. D. J. Walton, C. E. Hall, A. Chyla, *Synth. Met.* **1991**, *45*, 363
167. V. Vijayanathan, S. Venkatachalam, V. N. Krishnamurthy, *Polymer* **1993**, *34*, 1095
168. M. Zagorska, A. Pron, S. Lefrant et al., *Synth. Met.* **1987**, *18*, 43
169. M. Zagorska, H. Wycislik, J. Przyluski, *Synth. Met.* **1987**, *20*, 259

170. M. Tolgyesi, A. Szucs, C. Visy et al., *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 1127
171. O. Ikeda, H. Yoneyama, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, *265*, 323
172. A. A. Karyakin, M. F. Chaplin, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *370*, 301
173. R. Koncki, O. S. Wolfbeis, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 2544
174. T. Iyoda, A. Ohtani, T. Shimidzu et al., *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 687
175. L. A. Prezyna, G. E. Wnek, Y. J. Qiu et al., *Synth. Met.* **1991**, *41*, 979
176. F. Li, W. J. Albery, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 2949
177. T. Osaka, T. Momma, K. Nishimura, *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 1787
178. Y. Kang, M. H. Lee, S. B. Rhee, *Synth. Met.* **1992**, *52*, 319
179. T. Amemiya, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4192
180. T. Momma, K. Nishimura, T. Osaka et al., *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2326
181. P. Caglar, G. E. Wnek, *J. Macromol. Sci.* **1995**, *Pure Appl. Chem.* 349
182. X. Ren, P. G. Pickup, *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 1877
183. X. Ren, P. G. Pickup, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *420*, 251
184. D.-K. Kim, J.-M. Jin, Y. Lee et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **1997**, *294*, 233
185. M. Morita, S. Miyazaki, H. Tanoue et al., *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 1409
186. T. Iyoda, A. Ohtani, T. Shimidzu et al., *Synth. Met.* **1987**, *18*, 747
187. T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1415
188. T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda et al., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *224*, 123
189. T. Shimidzu, A. Ohtani, K. Honda, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *251*, 323
190. C. Barbero, M. C. Miras, O. Haas et al., *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 4170
191. G. Bidan, B. Ehui, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1568

192. S. Kuwabata, K. Mitsui, H. Yoneyama, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1990**, 281, 97
193. S. Kuwabata, K. Mitsui, H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 1824
194. E. K. W. Lai, P. D. Beattie, F. P. Orfino et al., *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 2559
195. T. Momma, S. Kakuda, H. Yarimizu et al., *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 1766
196. M. Velazquez Rosenthal, T. A. Skotheim, C. A. Linkous, *Synth. Met.* **1986**, 15, 219
197. C. S. Choi, H. Tachikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1757
198. F. R. F. Fan, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133, 301
199. P. Aldebert, P. Audebert, M. Armand et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1636
200. T. Hirai, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 135, 1132
201. D. Orata, D. A. Buttry, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, 257, 71
202. F. Endres, G. Schwitzgebel, *Synth. Met.* **1997**, 88, 73
203. C. Bala, G. L. Radu, D. E. Gheorghe et al., *J. Med. Biochem.* **1997**, 1, 47
204. G. Fortier, D. Belanger, *Biotechnol. Bioeng.* **1991**, 37, 854
205. M. Umana, J. Waller, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 2979
206. P. N. Bartlett, R. G. Whithker, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, 224, 37
207. D. Belanger, J. Nadreau, G. Fortier, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, 274, 143
208. S. Yabuki, H. Shinohara, M. Aizawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 945
209. G. Fortier, E. Brassard, D. Belanger, *Biosens. Bioelectron.* **1990**, 5, 473
210. D. Belanger, E. Brassard, G. Fortier, *Anal. Chim. Acta* **1990**, 228, 311

211. D. R. Yaniv, L. McCormick, J. Wang et al., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, 314, 353
212. D. Belanger, J. Nadreau, G. Fortier, *Electroanalysis (New York)* **1992**, 4, 933
213. M. Marchesiello, E. M. Genies, *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 1987
214. A. Begum, H. Tsushima, T. Suzawa et al., *Sens. Actuators, B* **1993**, 14, 576
215. E. M. Genies, M. Marchesiello, *Synth. Met.* **1993**, 57, 3677
216. J. M. Cooper, D. Bloor, *Electroanalysis (New York)* **1993**, 5, 888
217. M. Marchesiello, E. Genies, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 358, 35
218. N. F. Almeida, E. J. Beckman, M. M. Ataii, *Biotechnol. Bioeng.* **1993**, 42, 1037
219. M.-C. Shin, H.-S. Kim, *Anal. Lett.* **1995**, 28, 1017
220. K. Kojima, H. Nasu, M. Shimomura et al., *Synth. Met.* **1995**, 71, 2245
221. P. Gros, A. Bergel, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 386, 65
222. M.-C. Shin, H. C. Yoon, H.-S. Kim, *Anal. Sci.* **1996**, 12, 597
223. K. Ramanathan, S. Annapoorni, A. Kumar et al., *J. Mater. Sci. Lett.* **1996**, 15, 124
224. P. J. H. J. van Os, A. Bult, C. G. J. Koopal et al., *Anal. Chim. Acta* **1996**, 335, 209
225. G. E. De Benedetto, F. Palmisano, P. G. Zambonin, *Biosens. Bioelectron.* **1996**, 11, 1001
226. A. Griffith, A. Glidle, G. Beamson et al., *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2092
227. S. Cosnier, A. Senillou, M. Gratzel et al., *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 469, 176
228. M. Hiller, C. Kranz, J. Huber et al., *Adv. Mater.* **1996**, 8, 219
229. T. Oubda, P. Zhao, G. E. Nauer, *Polym. News* **1998**, 23, 331
230. H. Shinohara, T. Chiba, M. Aizawa, *Sens. Actuators* **1987**, 13, 79
231. S. Mu, H. Xue, B. Qian, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, 304, 7

232. D. T.Hoa, T.N. S. Kumar, N. S. Punekar et al., *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 2645
233. J. C. Cooper, E. A.H. Hall, *Biosens. Bioelectron.* **1992**, *7*, 473
234. J. C. Cooper, E. A.H. Hall, *Electroanalysis (New York)* **1993**, *5*, 385
235. S.-Y. Lu, C.-F. Li, D.-D. Zhang et al., *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *364*, 31
236. S. Mu, J. Kan, *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 241
237. J. Dumont, G. Fortier, *Biotechnol. Bioeng.* **1996**, *49*, 544
238. N. G. Skinner, E. A. H. Hall, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *420*, 179
239. P. C. Pandey, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1988**, *84*, 2259
240. C. Caix, S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *434*, 163
241. S. Hamar-Thibault, J.-C. Moutet, S. Tingry, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 31
242. S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, R. Ziessel et al., *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444*, 253
243. P. N. Bartlett, A. C. Benniston, L. Y. Chung et al., *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 1377
244. H. K. Youssoufi, M. Hmyene, F. Garnier et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1550
245. H. Korri Youssoufi, M. Hmyene, A. Yassar et al., *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *406*, 187
246. C. Armengaud, P. Moisy, F. Bedioui et al., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1990**, *277*, 197
247. F. Bedioui, M. Voisin, J. Devynck et al., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *297*, 257
248. I. Taniguchi, K. Matsushita, M. Okamoto et al., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1990**, *280*, 221
249. P. Baeuerle, G. Goetz, M. Hiller et al., *Synth. Met.* **1993**, *61*, 71
250. Y. Kajiya, H. Yoneyama, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *341*, 85
251. M. J. Marsella, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9347

252. R. D. McCullough, S. P. Williams, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2001
253. S. Foxon, J. Xu, S. Turba, M. Leibold, F. Hampel, F. Heinmann, O. Walter, C. Würtele, M. Holthausen, S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem* **2007**, 3, 429
254. D. Stankovic, G. Roglic, J. Mutic, I. Andjelkovic, M. Markovic, D. Manojlovic, *Int. J. Electrochem. Sci* **2011**, 6, 5617
255. D. Stankovic, G. Roglic, I. Andjelkovic, S. Skrivanj, J. Mutic, D. Manojlovic, *Anal. Bioanal. Electrochem* **2011**, 3, 556

## **Biografija**

Kandidat Dalibor M. Stanković je rođen u Kujavici 12. jula 1985. godine. Osnovnu školu je završio u Kujavici i Vladimircima, a gimnaziju u Šapcu. Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu upisao je školske 2004/05. godine (smer diplomorani hemičar za istraživanje i razvoj). Diplomirao je juna 2008. godine sa prosečnom ocenom 8,50 (osam 50/100) i ocenom 10 na diplomskom radu.

Posle diplomske studije na Hemijskom fakultetu u Beogradu upisao je školske 2008/2009. godine na Katedri za analitičku hemiju.

Zaposlen je na Inovacionom centru Hemijskog fakulteta od novembra 2009. godine kao istraživač pripravnik a od decembra 2010. godine kao istraživač saradnik. U tom zvanju se i sada nalazi.

Kandidat je do sada bio angažovan na dva projekta Ministarstva za prosvetu i nauku.

Dalibor M. Stanković je do sada koautor šest naučnih radova i devet saopštenja od čega su tri naučna rada i pet saopštenja proistekla iz rezultata ove doktorske disertacije.

## **M 22 - Radovi objavljeni u istaknutim časopisima međunarodnog značaja**

**Dalibor Stanković**, Goran Roglić, Jelena Mutić, Ivan Anđelković, Marijana Marković and Dragan Manojlović, *Determination of Copper in Water by Anodic Stripping Voltammetry Using Cu-DPABA-NA/GCE Modified Electrode*, Int. J . Electrochem. Sci., 6 **2011** 5617-5625

**Dalibor Stanković**, Dragan Manojlović, Goran Roglić, Sladjana Kostić-Rajačić, Ivan Anđelković, Biljana Dojčinovic, Jelena Mutić, *Simultaneous Determination of Pb and Cd Traces in Water Samples by Anodic Stripping Voltammetry Using a Modified GC Electrode* , Electroanalysis, 8 **2011** 1928-1933

Milica Stavić, Ljubiša Ignjatović, Gordana Ćirić Marjanović, Svetlana Stanišić, **Dalibor Stanković**, Jiri Zima, *Voltammetric Behaviour and Determination of 8-Hydroxyquinoline Using a Glassy Carbon Paste Electrode and the Theoretical Study of its Electrochemical Oxidation Mechanism*, Int. J . Electrochem. Sci., 6 **2011** 2509-2525

Milica S. Jovic, Dragan Manojlovic, **Dalibor M. Stanković**, Anđelija Milić, Milica Sentić, Goran Roglić, *Voltammetric behavior of mesotrione using Silver/Amalgam electrode*, International Journal of Environmental Research, in press



**M 23 - Радови објављени у часописима међународног значаја**

- J. Mutić, D. Manojlović, A. Lolić, **Dalibor Stanković**, *Development of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry for Arsenic determination in wine*, Polish J. of Environ. Stud. 20 **2011** 131-137

**M53 – Рад објављен у научном часопису**

**Dalibor Stanković**, Goran Roglić, Ivan Anđelkovic, Sandra Škivanj, Jelena Mutić, Dragan Manojlović, *SW Anodic Stripping Voltammetry Determination of Copper with New Type of Modified Electrode*, Anal. Bioanal. Electrochem. Vol. 3, No. 6. **2011**

**M 34 - Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja štampani u izvodu**

Milica Stević, Ljubiša Ignjatović, Gordana Ćirić Marjanović, **Dalibor Stanković**, Jiri Zima, *Voltammetric Behaviour and Determination of 8-Hydroxyquinoline Using a Glassy Carbon Paste Electrode and the Theoretical Study of its Electrochemical Oxidation Mechanism* Euroanalysis XVI, Beograd, Septembar 11-15, 2011, pp 16

Rada Krgović, Jelena Mutić, Dragan Manojlović, **Dalibor Stanković**, *Applicarion of sequential extraction and the icp-aes method for study of the distribution of metals in filter ashes* Euroanalysis XVI, Beograd, Septembar 11-15, 2011, pp 78

Andelija Milić, Goran Roglić, Ivan Anđelković, Jelena Nešić, **Dalibor Stanković**, Jelena Mutić *Microwawe-assisted phosphorus sequential extraction using BCR procedure* Euroanalysis XVI, Beograd, Septembar 11-15, 2011, pp 78

**Dalibor Stanković**, Dragan Manojlović, Goran Roglić *New tape of modified GC electrode for potentiometric detrmination of copper* Second regional symposium on electrochemistry, Beograd, Jun 6-10, 2010, pp 108

Goran Petković, **Dalibor Stanković**, Dragan Manojlović, Goran Roglić, Ivan Anđelković, Aleksandar Nikolić, Jelena Mutić, *Određivanje bakra u vodi ASV koristeći elektrodu od staklastog ugljenika modifikovanj sa Cu- metil-3,5-bis{bis-[(piridin-2-il)metil]amino}metil)benzoate kompleksom (DPABA)* IX simpozijum savremene tehnologije i privredni razvoj, Leskovac, Oktobar 21-22, 2011, pp 155

**Dalibor Stanković**, Dragan Manojlović, Goran Roglić, Nešo Šojić *New type of modified GC electrode for potentiometric determination of copper* The 61st annual meeting of the international society of electrochemistry, Nica, Septembar 26- Oktobar 1, 2010, pp 206

**M 63 – Radovi saopšteni na skupu nacionalnog značaja štampani u celini**

Tatjana Verbić, Mire Zloh, **Dalibor Stanković**, Milica Sentić, Dragan manojlović, Inav Juranić, *Proučavanje keto-enolne tautomerije arildiketo kiselina u vodenoj sredini upotrebom NMR spektroskopije i cikline voltametrije* XLIX savetovanje Srpskog hemijskog društva, Kragujevac, Maj 13-14, pp 8

**M64 – Radovi saopšteni na skupu od nacionalnog značaja štampani u izvodu**

**Dalibor Stanković**, Dragan Manojlović, Goran Roglić, Ivan Anđelković, Biljana Dojčinović, Jelena Mutić, *Simultano određivanje Pb i Cd u uzorcima vode Anodnom Striping Voltametrijom korišćenjem modifikovane GC electrode*, XLIX savetovanje Srpskog hemijskog društva, Kragujevac, Maj 13-14, pp 34

**Dalibor Stanković**, DraganManojlović, Goran Roglić, Novi tip modifikovane elektrode za potenciometrijsko određivanje bakra, XLVIII savetovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, April 17-18, pp 42

**Прилог 1.**

**Изјава о ауторству**

Потписани Далибор Станковић

број уписа 7/2008

**Изјављујем**

да је докторска дисертација под насловом

"Примена метил-3,5-бис[(ди(2-пиколил)амино)метил]бензоата за модификацију електроде од стакластог угљеника"

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

**Потпис докторанда**

У Београду, 10. 5. 2012

Далибор Станковић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Далибор Станковић

Број уписа 7/2008

Студијски програм доктор хемијских наука

Наслов рада "Примена метил-3,5-бис[(ди(2-пиколил)амино)метил]бензоата за модификацију електроде од стакластог угљеника"

Ментор Драган Манојловић

Потписани Далибор Станковић

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 10. 5. 2012

Далибор Станковић

### Прилог 3.

#### Изјава о коришћењу

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

"Примена метил-3,5-бис[(ди(2-пиколил)амино)метил]бензоата за модификацију електроде од стакластог угљеника"

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда

*Светозар Марковић*

У Београду, 10. 5. 2012

1. Ауторство - Дозвољавање 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. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање 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. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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.