

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Aleksandar Đ. Lolić

**RAZVOJ METODA PROTOČNE
INJEKCIONE ANALIZE SA
AMPEROMETRIJSKOM DETEKCIJOM
ZA ODREĐIVANJE TRAGOVA ARSENA I
BAKRA U REALNIM UZORCIMA**

doktorska disertacija

Beograd, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Aleksandar Đ. Lolić

**DEVELOPMENT OF FLOW INJECTION
METHODS WITH AMPEROMETRIC
DETECTION ON DETERMINATION OF
ARSENIC AND COPPER TRACES IN
REAL SAMPLES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

Mentor:

Dr Snežana Nikolić-Mandić, vanredni profesor

Hemijski fakultet

Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

Dr Živoslav Tešić, redovni profesor

Hemijski fakultet

Univerzitet u Beogradu

Dr Radmila Džudović, vanredni profesor

Prirodno-matematički fakultet

Univerzitet u Kragujevcu

Datum odbrane:

Ova doktorska disertacija je urađena na Katedri za analitičku hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu pod mentorstvom dr Snežane Nikolić-Mandić, vanrednog profesora Hemijskog fakulteta u Beogradu.

Ovom prilikom želim da se zahvalim...

...mentoru Snežani Nikolić-Mandić na prilici koju mi je pružila izborom teme ove doktorske disertacije, na ukazanom poverenju, pomoći i podršci u toku izrade eksperimentalnog rada, kao i prilikom pisanja disertacije.

...dr Živoslavu Tešiću, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta, kao i dr Radmili Džudović, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta iz Kragujevca, na sugestijama i predložima.

...dr Radi Baošić, docentu Hemijskog fakulteta, na nesebičnoj pomoći i podršci u poslednjim fazama izrade disertacije, kada je pomoć i najpotrebnija.

...koleginici Sanji Ilić, čija je pomoć bila od velike važnosti za izradu ove disertacije.

...Marku Spasiću, na pomoći prilikom izrade dela eksperimentata.

...Slavici, Ljilji, na tehničkoj podršci.

...Ceci, Dukiju, Dadi i Cipiju na prijateljstvu i razumevanju.

...mojim roditeljima i familiji na strpljenju i ljubavi.

...zahvaljujem se i Tanji, Sonji, kao i mnogim drugim kolegicama i kolegama.

Saša

Razvoj metoda protočne injekcione analize sa amperometrijskom detekcijom za određivanje tragova arsena i bakra u realnim uzorcima

Izvod:

Cilj ove doktorske disertacije je razvoj i primena protočne injekcione analize sa amperometrijskom detekcijom za određivanje tragova arsena i bakra u različitim realnim uzorcima.

Za određivanje arsena(III) optimizovana je gasno-difuziona protočno injekcionala metoda sa amperometrijskom detekcijom na platinskoj radnoj elektrodi. Ispitivani su i optimizovani parametri koji utiču na visinu signala. Odgovor amperometrijskog detektora je linearan za dva opsega koncentracije, i to od 0,1 do 1,0 i od 1,0 do 10,0 mg/dm³. Relativna standardna devijacija za standardni rastvor arsena(III) koncentracije 1 mg/dm³ je 1,96%. Granica detekcije je 5 µg/dm³ što odgovara apsolutnoj granici detekcije od 100 pg arsena(III) pri ubrizgavanju uzorka zapremine 0,2 cm³. Ova metoda omogućava određivanje 60 analiza na sat. Metoda je uspešno primenjena na određivanje arsena u otpadnim vodama.

Za određivanje bakra razvijena je protočna injekcionala metoda sa amperometrijskom detekcijom na srebrnoj radnoj elektrodi. Odgovor srebrne elektrode je linearan u opsegu koncentracija od 1 do 90 µmol/dm³. Relativne standardne devijacije za standardne rastvore bakra(II) koncentracija 30 µmol/dm³ i 1 µmol/dm³ su 1,47 % i 3,40 %. Granica detekcije metode je 0,32 µmol/dm³, što odgovara 2,44 ng bakra (zapremina petlje za ubrizgavanje je 0,12 cm³). Ovako optimizovanom metodom moguće je odrediti do 60 analiza na sat. Metoda je uspešno primenjena na određivanje bakra u uzorcima česmenske vode, fungicida, tečnih mineralnih đubriva, vina i krvnog seruma.

Ključne reči: protočna injekcionala analiza (FIA), gasna difuzija, amperometrijska detekcija, arsen(III), bakar, realni uzorci

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Analitička hemija

UDK broj: 543

Development of Flow Injection Methods with Amperometric Detection on Determination of Arsenic and Copper Traces in Real Samples

Abstract:

The aim of this dissertation was development and application of flow injection analysis with amperometric detection on determination of traces of arsenic and copper in various real samples.

For arsenic(III) determination a gas-diffusion flow injection method with amperometric detection on platinum working electrode was optimised. Parameters that affect FIA signal height were investigated and optimised. Response of amperometric detector was linear for two ranges: 0.1 – 1.0 and 1.0 – 10.0 mg/dm³ of arsenic(III). Relative standard deviation for 1 mg/dm³ arsenic standard solution was 1.96 % (n = 6). Detection limit was 5 µg/dm³, which corresponds to 100 pg of As(III) for 0.20 cm³ sample volume. Throughput of this method was 60 analyses per hour. The method was successfully applied on arsenic determination in wastewaters.

For copper determination a gas-diffusion flow injection method with amperometric detection on silver working electrode was developed. Silver electrode response was linear in the concentration range of 1 - 90 µmol/dm³ of copper. Relative standard deviations were 1.47 % and 3.40 % for 30 µmol/dm³ and 1 µmol/dm³ copper standard solutions. Detection limit was 0.32 µmol/dm³, which corresponds to 2.44 ng of copper for 0.12 cm³ sample volume. Throughput of this method was 60 analyses per hour. The method was successfully applied on copper determination in tap water, fungicide samples, liquid mineral fertilizers, wine and blood serum samples.

Keywords: flow injection analysis (FIA), gas-diffusion, amperometric detection, arsenic(III), copper, real samples

Scientific field: Chemistry

Field of Academic Expertise: Analytical Chemistry

UDC Number: 543

SADRŽAJ

1	UVOD.....	1
2	OPŠTI DEO.....	5
2.1	Protočna injekcionala analiza	5
2.2	Arsen.....	9
2.3	Bakar.....	21
3	EKSPERIMENTALNI DEO.....	28
3.1	Reagensi i rastvori	28
3.1.1	Priprema uzoraka za određivanje sadržaja arsena	30
3.1.2	Priprema uzoraka za određivanje sadržaja bakra	30
3.1.3	Uklanjanje ometajućih supstanci za određivanje bakra.....	31
3.2	Instrumenti i aparature	34
3.2.1	FIA sistem za određivanje arsena.....	34
3.2.2	FIA sistem za određivanje bakra	36
4	REZULTATI I DISKUSIJA.....	38
4.1	Određivanje arsena FIA metodom sa amperometrijskom detekcijom.....	38
4.1.1	Optimizacija FIA sistema za određivanje arsena	38
4.1.2	Rezultati određivanja arsena u uzorcima otpadnih voda	47
4.2	Određivanje bakra FIA metodom sa amperometrijskom detekcijom.....	49
4.2.1	Cijanidi, njihovo određivanje i kompleksi cijanida i bakra.....	49
4.2.2	Optimizacija FIA sistema za određivanje bakra.....	55
4.2.3	Rezultati određivanja bakra u realnim uzorcima	66
5	ZAKLJUČAK.....	69
6	LITERATURA	72
7	PRILOG	77

1 UVOD

Sve veća potreba za brzim analizama, kao i potreba za kontinualnim praćenjem različitih ispitivanih supstanci u industrijskim procesima i u životnoj sredini je uzrok razvoja automatizovanih analitičkih metoda. Značajno mesto među ovim analitičkim metodama zauzimaju metode koje se izvode pod strogo kontrolisanim hidrodinamičkim uslovima. Ove tehnike se dele na one koje uključuju prethodno odvajanje ispitivane supstance iz uzorka, kao što je tečna hromatografija, i na one za koje nije potrebno prethodno odvojiti ispitivanu supstancu iz uzorka, kao što je protočna injekcionala analiza (*flow injection analysis, FIA*). Kod protočnih injekcionalih analiza se ispitivana supstanca (ili reagens) injektuje u tok inertnog rastvora ili rastvora reagensa pri čemu nastaje proizvod odgovarajuće hemijske reakcije koji se detektuje na odgovarajućem detektoru.

Cilj ove doktorske disertacije je razrada brzih, osetljivih i selektivnih protočnih injekcionalih metoda sa amperometrijskom detekcijom za određivanja arsena i bakra kao i njihova primena na različitim realnim uzorcima.

Jedinjenja arsena dospevaju u prirodu iz različitih izvora kao što su: topionice, korišćenjem pesticida i insekticida i iz rudarske i drvne industrije, gde se koristi za zaštitu drvnog materijala. Rastvoran neorganski arsen(V) javlja se češće pod normalnim uslovima pošto je stabilniji u vodama nego arsen(III). Od velike je važnosti ne samo odrediti tačnu koncentraciju arsena već i izvršiti specijaciju tj. odrediti u kojim oksidacionim stanjima je prisutan u uzorku.

Protočna injekcionala metoda razvijena za određivanje arsena, opisana u ovoj disertaciji, zasniva se na građenju isparljivog arsina iz trovalentnog arsena pomoću natrijum-borhidrida, koji zatim difunduje kroz hidrofobnu mikroporoznu membranu u gasno-difuzionoj jedinici u akceptorski tok joda gde dolazi do njegove oksidacije i

količina nastalog arsena se detektuje amperometrijski na platinskoj radnoj elektrodi. Uz prethodnu redukciju petovalentnog arsena uz kalijum-jodid moguće je odrediti ukupni arsen, arsen(III) i količinu petovalentnog arsena iz razlike.

Ispitane su i smetnje od sledećih ometajućih supstanci: selena(IV), kalaja(II), antimona(III), arsena(V), gvožđa(II), gvožđa(III) i hidrazina.

Selektivnost ove metode zasniva se na primeni hidrofobne teflonske membrane koja ne dozvoljava difuziju jonskih vrsta elektroaktivnih na primjenjenom radnom potencijalu na platinskoj radnoj elektrodi.

Razvijena metoda je primenjena za određivanje arsena u uzorcima otpadnih voda iz termoelektrane "Kolubara" pored Lazarevca. Dobijene vrednosti su upoređene sa referentnom metodom hidridnom tehnikom atomske apsorpcione spektrometrije (HG-AAS).

Bakar je esencijalni element koji ima važnu ulogu u živim organizmima. Pored gvožđa, bakar je važan za biološke procese jer je aktivno mesto mnogih metaloenzima čija je funkcija redukcija molekulskog kiseonika. Dobri izvori bakra u ishrani su školjke, mahunarke, žitarice i meso. Pravilnom ishranom mogu se zadovoljiti potrebe za dnevnim unosom ove hranljive supstance. Nedostatak bakra u ishrani može da izazove anemiju i osteoporozu. Bakar ima široku primenu u poljoprivredi, može da se koristi kao fungicid, u obliku slabo rastvornih neorganskih soli, i kao đubrivo, jer ima važnu ulogu u fotosintezi i važna je komponenta metabolizma ugljenih hidrata i proteina.

Određivanje bakra protočnom injekcionom analizom opisano u literaturi uglavnom se zasniva na spektrofotometrijskoj detekciji, a ređe na elektrohemijskoj, odnosno amperometrijskoj. U radovima koji opisuju amperometrijsku detekciju bakra protočnom injekcionom analizom, uglavnom je opisan razvoj i primena biosenzora. Opisani biosenzori se odlikuju velikom selektivnošću prema bakru, ali ne i niskim granicama detekcije. Pored loše osjetljivosti, vreme pripreme i stabilnost tih biosenzora predstavljaju mane biosenzora kao analitičkog alata. Zato je bio pravi izazov razviti

protočnu metodu sa amperometrijskom detekcijom za određivanje bakra na srebrnoj elektrodi, čije su karakteristike brz odgovor, velika reproduktivnost i osetljivost.

U ovoj disertaciji je opisana indirektna metoda za određivanje bakra. Koncentracija bakra u uzorku računa se iz razlike visine FIA signala koji se dobijaju injektovanjem samo rastvora cijanida i istovremenim injektovanjem rastvora cijanida i rastvora bakra. Protočni injekcioni sistem je opremljen sa dva injekciona ventila, jedan za ubrizgavanje rastvora cijanida i drugi za ubrizgavanje rastvora bakra, jednom petljom za mešanje, gasno-difuzionom jedinicom i protočnim amperometrijskim detektorom sa srebrnom radnom elektrodom. Nosač za rastvor cijanida je rastvor natrijum-hidroksida, a za uzorak bakra hlorovodonična kiselina. Ubrizgavanjem samo rastvora cijanida u petlji za mešanje gradi se isparljivi cijanovodonik, koji difunduje kroz hidrofobnu teflonsku membranu gasno-difuzione jedinice, dolazi u akceptorski tok natrijum-hidroksida u kojem se rastvara i joni cijanida reaguju na radnoj srebrnoj elektrodi pri čemu se javlja anodna struja čiji intenzitet odgovara koncentraciji ubrizganog cijanida. U drugom koraku se pored cijanida, istovremeno ubrizgava i rastvor bakra. U ovom koraku se dešavaju dve reakcije u petlji za mešanje. Pored reakcije nastajanja cijanovodonika dešava se i reakcija građenja cijano kompleksa bakra, smanjuje se koncentracija slobodnog cijanida koji difunduje kroz membranu i struja koja se detektuje je nižeg intenziteta. Razlika u intenzitetu struje odgovara količini ubrizganog bakra.

Pošto su obe reakcije, građenje cijanovodonika i nastajanje kompleksa veoma osetljive na promene pH vrednosti, molski odnos cijanida i bakra, sistem je temeljno ispitana na uticaje ovih parametara, i dobijeni rezultati su detaljno objašnjeni.

Cijano komplekse grade i drugi metali, kadmijum(II), kobalt(II), srebro(I), nikl(II), gvožđe(II), gvožđe(III), živa(II) i cink(II). Pored uticaja tih metala, ispitana je i uticaj anjona koji mogu da ometaju određivanje samih cijanida (sulfiti, tiosulfati i tiocijanati). Primenom odgovarajućih analitičkih tehnika, ometajuće supstance su uklonjene i bakar je određen uz zadovoljavajuću reproduktivnost.

Metoda je primenjena za određivanje bakra u uzorcima česmenske vode, kao i u uzorcima tečnih đubriva, fungicida, uzorcima vina i krvnog seruma. Kao referentne metode korišćene su elektrotermalna i plamena tehnika atomske apsorpcione spektrometrije. Dobijeni rezultati razvijene metode pokazuju dobro slaganje sa rezultatima dobijenim odgovarajućom referentnom metodom.

2 OPŠTI DEO

2.1 Protočna injekciona analiza

Protočna injekciona analiza (FIA, “*flow injection analysis*”) je kontinualna tehnika koja, u svom najjednostavnijem sistemu, podrazumeva injektovanje tačno definisane zapremine tečnog uzorka u kontinualni tok odgovarajućeg rastvora (nosača). Injektovani uzorak formira zonu, koja se kreće nizvodno pri čemu se disperguje u nosaču i tako transportuje do protočnog detektora koji beleži analitički signal. Signal koji se javlja je rezultat dva procesa koji se dešavaju istovremeno, disperzije uzorka i hemijske reakcije između uzorka i reagensa u nosaču. Disperzija uzorka je kontrolisana izborom zapremine injektovanog uzorka, brzinom toka nosača, dužinom reakcione petlje i prečnikom cevčica.

Glavne karakteristike protočnih injekcionih analiza su visoka preciznost i tačnost kao i to što nisu potrebni skupi instrumenti u odnosu na druge automatizovane analitičke metode.

Protočna injekciona analiza se bazira na tri osnovna principa:

- reproduktivno injektovanje uzorka u tok nosača;
- kontrolisana disperzija zone uzorka;
- i reproduktivno vreme analize jednog uzorka (standarda), tj. vreme koje prođe od trenutka ubrizgavanja do trenutka detekcije.

Ukoliko nisu menjane komponente FIA sistema, svaki uzorak je tretiran na identičan način što omogućava poređenje standarda sa nepoznatim uzorkom.

Glavni delovi FIA sistema su peristaltičke pumpe, injekcioni ventili, reakcione petlje, detektori i cevčice. Svaka od ovih komponenti je lako zamenljiva, što omogućava sklapanje različitih konfiguracija FIA sistema u zavisnosti od potrebe. Zato ne

iznenađuje činjenica da je od njenog začetka [1] objavljeno više od 20000 radova, preko 20 monografija, postoji i časopis koji objavljuje radove iz oblasti protočnih injekcionih analiza (“*Journal of Flow Injection Analysis*”) koji objavljuje Japanska asocijacija protočnih injekcionih analiza (“*Japanese Association of Flow Injection Analysis*”) [2], nekoliko baza podataka [3-5] i veliki broj doktorskih disertacija.

Velika prednost protočnih injekcionih analiza je u tome što se može povezivati na različite detektore, koji moraju biti opremljeni odgovarajućom protočnom čelijom. Od detektora najčešće se koriste spektrofotometrijski, fluorescentni, hemiluminiscentni, atomsko apsorpcioni, plameno fotometrijski, potenciometrijski sa jon selektivnim ili modifikovanim elektrodama, amperometrijski sa senzorima i biosenzorima, i voltametrijski opremljeni sa elektrodama različitih oblika.

Protočni elektrohemski detektor se sastoji od detekcione čelije koja je pomoću električnih kola povezana za jedinicu za snimanje i obradu signala. Signal zavisi od elektroanalitičke tehnike koja je izabrana za detekciju.

Postoji nekoliko vrsta protočnih čelija. Svaki tip je okarakterisan parametrima kao što su dužina, prečnik, oblik detekcionog kanala, koji određuje tok tečnosti pod datim eksperimentalnim uslovima (može biti laminaran ili turbulentan). Svi navedeni parametri opisuju udeo čelije u ukupnoj disperziji zone uzorka.

Elektrohemski detektor primjenjen za protočne analitičke tehnike okarakterisan je pomoću sledećih parametara:

- a) Osetljivost (S), definiše se kao promena signala (ΔR) podeljena sa promenom koncentracije analita (ΔC).

$$S = \Delta R / \Delta C \quad (1)$$

ΔR je razlika između primećenog *steady-state* stanja R_{ss} ili prelaznog stanja R_t i šuma R_{bg} kada se koncentracija ispitivane supstance menja sa ΔC ($\Delta R = R_{ss} - R_{bg}$ ili $\Delta R = R_t - R_{bg}$). Osetljivost se dobija sa nagiba linearog dela kalibracione

krive. Za linearne senzore S je jednaka $\Delta R/\Delta C$, a za logaritamske $\Delta R/\Delta \lg C$. Signal šuma može da se javi zbog nečistoća prisutnih u korišćenim rastvorima, signalima izazvanim pojmom vazdušnih mehura u sistemu i jednodimenzionalno pomeranje signala sa vremenom koje se javlja korišćenjem istih rastvora (*drift*).

- b) Granica detekcije (*limit of detection, LOD*), je najmanja detektovana vrednost [6], predstavlja se kao elektrohemijska detekcija pod protočnim uslovima kao koncentracija (C_{LOD}) ili količina (Q_{LOD}) najmanje merljivog signala (R_{LOD}) koji se može odrediti sa odgovarajućom sigurnošću. Definiše se kao koncentracija ispitivane supstance koja daje signal (R_{LOD}) jednak signalu šuma (R_{bg}) plus umnožak (k) standardne devijacije slepe probe s_B ,

$$R_{LOD} = R_{bg} + ks_B \quad (2)$$

Granica detekcije u jedinici koncentracije iznosi

$$C_{LOD} = ks_B/S, \quad (3)$$

k zavisi od prihvaćenog statističkog nivoa poverenja. Ispod granice detekcije, signal je nezavisan od koncentracije ispitivane supstance.

- c) Dinamički koncentracioni opseg, je koncentracioni interval pri kojem promenom koncentracije ispitivane supstance dolazi do promene signala. Ako se zavisnost koncentracije predstavi kao $R = SCx$, dinamički koncentracioni opseg je koncentracioni interval za $x \neq 0$. Linearni dinamički koncentracioni opseg je deo dinamičkog koncentracionog opsega za koji je $x = 1$. Kod linearног dinamičког opseга intenzitet signala je direktno proporcionalan koncentraciji vrsta koje daju signal.
- d) Selektivnost senzora ili detektora predstavlja interval koncentracije supstance koja se ne određuje pri kojem ne ometa određivanje ispitivane supstance. Karakterisana je koeficijentom selektivnosti, koji definiše mogućnost senzora

da razlikuje ispitivanu supstancu od drugih supstanci. IUPAC-ovi tehnički izveštaju opisuju određivanje koeficijenta za jon-selektivne elektrode [7,8], kao i za amperometrijske metode [9,10].

Reprodukтивnost i ponovljivost protočnih detektora se definiše slično kao i za druge senzore prema IUPAC-ovim preporukama [6,7].

Pored potenciometrijskih merenja voltametrijska i amperometrijska merenja u protočnim analizama zauzimaju značajno mesto, ako se uzmu u obzir elektrohemiske metode detekcije. Prednost voltametrijskih tehnika detekcije je u tome što postoje raznovrsne tehnike merenja zasnovane na struji, kao i zbog boljeg dinamičkog odgovora. U hidrodinamičkim uslovima se postižu mnogo niže granice detekcije nego u stacionarnim sistemima, što ima veze sa brzinom donošenja ispitivane supstance na površinu radne elektrode. Hidrodinamičke karakteristike umnogome zavise od dizajna protočnog detektora [11]. U protočnim merenjima velika prednost je i u tome što se površina elektrode stalno ispira i što sam tok rastvora utiče na uklanjanje ometajućih supstanci sa površine elektrode.

Amperometrijska merenja se obavljaju pomoću čvrstih, nemodifikovanih ili modifikovanih, elektroda. Za amperometrijska merenja veoma važnu ulogu je materijal od kojeg je napravljena elektroda, način modifikacije i geometrija protočne celije.

2.2 Arsen

Arsen je metaloid rasprostranjen u Zemljinoj kori i prisutan je u prosečnoj koncentraciji od 2 mg/kg [12]. Javlja se u tragovima u svim stenama, zemljištima, vodi i vazduhu. Arsen postoji u četiri valentna stanja -3, 0 +3 i +5. Pod redukujućim uslovima arsenit (As(III)) je dominantan oblik, a arsenat (As(V)) je stabilan u oksidacionim sredinama. Elementarni arsen je nerastvoran u vodi. Njegove soli pokazuju različitu rastvorljivost u zavisnosti od pH i jonske sile.

Arsen je prisutan u preko 200 minerala, najzastupljeniji je arsenopirit (FeAsS). Jedna trećina arsena prisutnog u atmosferi je prirodnog porekla. Vulkanska aktivnost je najvažniji prirodni izvor arsena. Neorganski arsen geološkog porekla je nađen u podzemnim vodama, koje se koriste kao pijaće vode [13].

Organska arsenova jedinjenja kao što su arsenobetain, arsenoholin, tetrametilarsonijum soli, šečeri i masti koje sadrže arsen su uglavnom nađeni u morskim organizmima.

Elementarni arsen nastaje redukcijom ugljena i arsen-trioksida, koji je sporedni proizvod topionica. Preko 70 % svetske proizvodnje arsena se koristi u drvnoj industriji kao bakar hrom arsenat, 22 % u poljoprivredi, a ostatak u industriji stakla, farmaceutskoj industriji i u legurama koje ne sadrže gvožđe.

Rudarska industrija, topionice ruda bez gvožđa i sagorevanje fosilnih goriva su glavni industrijski procesi koji doprinose antropogenom zagađenju vazduha, vode i zemljišta arsenom. Korišćenje pesticida na bazi arsena uticali su na zagađenje zemljišta, kao i upotreba arsenovih jedinjenja za zaštitu drvnog materijala.

Tri glavna modela biotransformacije arsena se javljaju u prirodi: redoks transformacija između arsenita i arsenata, redukcija i metilacija arsena, i biosinteza organoarsenovih jedinjenja.

Srednja vrednost koncentracije arsena u vazduhu u udaljenim i ruralnim regijama kreće se u opsegu od 0,02 do 3 ng/m³. Srednja ukupna koncentracija u gradskim sredinama je od 3 do 200 ng/m³, mnogo više koncentracije (preko 1000 ng/m³) su izmerene u blizini industrijskih postrojenja. Koncentracija arsena u otvorenim morima je od 1 do 2 µg/dm³. Arsen je rasprostranjen na površinskim vodama, i njegova koncentracija u rekama i jezerima je ispod 10 µg/dm³, iako pored naselja može dostići i 5 mg/dm³. U podzemnim vodama koncentracija arsena je 1 do 2 µg/dm³ osim u sredinama gde postoji vulkanska aktivnost gde može dostići i do 3 mg/dm³. Srednja vrednost koncentracije u sedimentima je od 5 do 3000 mg/kg. U zemljištu je prisutan u koncentraciji od 1 do 40 mg/kg, a u područjima sa većom zagađenošću koncentracija je i do nekoliko grama po 100 cm³ uzorka [12].

Maksimalno dozvoljena koncentracija arsena u piјačoj vodi u Srbiji je 0,01 mg/dm³, a za flaširanu prirodnu vodu 0,05 mg/dm³ [14]. Dozvoljene koncentracije arsena u zemljištu su do 25 mg/kg, i do 0,05 mg/dm³ u vodi koja se koristi za navodnjavanje [15].

Čovek je izložen arsenu kroz ishranu. Dnevni unos arsena hranom i pićem je između 20 i 300 µg/dan. Arsen u hrani je uglavnom u organskom obliku koji je manje opasan po zdravlje od neorganskog arsena. Oko jedne četvrtine arsena prisutnog u hrani je u neorganskom obliku, uglavnom u mesu, pecivima, žitaricama i mlečnim proizvodima. Ribe i školjke sadrže najveće količine arsena, ali neorganskog arsena ima ispod 1%. U nekim područjima gde je sadržaj arsena u podzemnim vodama visok, veliki je i sadržaj u piјačoj vodi, gde je arsen prisutan kao toksičniji neorganski arsen.

Količina arsena koju udiše nepušač je 1 µg po danu, a deset puta više arsena udišu pušači.

Ukupna količina apsorbovanog arsena u ljudskom telu iz svih izvora može se naći merenjem koncentracije neorganskog arsena i njegovih metabolita u urinu. Uobičajene koncentracije su u opsegu 5 – 20 µg/dm³ urina, ali mogu se naći i koncentracije od 1000 µg/dm³ [12].

Kada jednom uđe u čovekov organizam, neorganski arsen prolazi dva metabolička puta. Jedan je redukcija petovalentnog u trovalentni oblik, a drugi metilacija, odnosno vezivanje trovalentnog arsena za metil grupu koji se kao takav lakše elimiše iz organizma urinom. Organski arsen se manje metaboliše u organizmu i mnogo se lakše eliminiše iz organizma urinom. Trovalentni neorganski arsen mnogo lakše ulazi u tkiva nego petovalentni, zbog čega je i trovalentni neorganski oblik arsena najtoksičniji.

Kada čovek pije vodu bogatu arsenom tokom dužeg vremenskog perioda dolazi do trovanja arsenom (arsenikoza). Arsenikoza se može javiti posle 5 do 20 godina konzumiranja vode obogaćene arsenom. Simptomi su problemi sa kožom (promena boje i fleke na dlakovima i stopalima otrovanih), rak kože, rak jetre, bubrega i pluća, bolesti krvnih sudova ruku i nogu, kao i mogući dijabetes, visok krvni pritisak i problemi sa reproduktivnim organima.

Apsorpcija arsena kroz kožu je zanemarljiva, pa zbog toga pranje ruku, tuširanje, kao i pranje veša vodom obogaćenom arsenom ne predstavlja opasnost po čovekovo zdravlje.

U Kini je poznat slučaj gde izlaganje zatrovanim vodom izaziva gangrenu ili "bolest crnog stopala" [16]. Ova bolest nije zabeležena u drugim delovima sveta i moguća je njena veza sa lokalnim načinom ishrane.

U Bangladešu je 27 % bunara zatrovano (sadržaj arsena iznad $0,05 \text{ mg/dm}^3$) [16]. Prepostavlja se da 35 do 77 miliona stanovnika od ukupno 125 koristi ovu vodu za piće. A skoro svaki stoti čovek koji pije ovaku vodu u toku dužeg perioda umire od raka izazvanog arsenom.

Za određivanje arsena razvijen je veliki broj instrumentalnih tehnika. Najčešće su HG-AAS (hidridna tehnika atomske apsorpcione spektrofotometrije), AFS (atomska fluorescentna spektroskopija), ICP-AES (indukovano spregnuta plazma sa atomskom emisionom spektroskopijom), ICP-MS (indukovano spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom) i voltametrijske metode. Neke od metoda (ICP-MS) služe kao

specifični detektori kada se povežu sa hromatografskim metodama odvajanja (npr. tečna hromatografija visokih performansi (HPLC) i gasna hromatografija (GC)). Postoje i test kitovi za određivanje arsena, koji se zasnivaju na građenju obojenog proizvoda sa živa bromidom koji se koriste za testiranje podzemnih voda u Bangladešu, čija je osetljivost $50 - 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [17,18].

Grupa autora upoređivala je elektrohemijeske i hemijske procese za generisanje hidrida u protočnom ICP-MS sistemu i oba procesa primenila na određivanje arsena u prirodnim vodama [19]. Sastavljen je sistem koji je omogućavao direktno upoređivanje hemijskog i elektrohemijskog formiranja hidrida (pomoću natrijum-borhidrida). Korišćenjem natrijum-borhidrida kao reagensa za dobijanje hidrida arsena postignuta je veća osetljivost (granica detekcije je $0,05 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) nego elektrohemijskim putem ($0,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Omogućena je analiza 60 uzoraka na sat. Relativna standardna devijacija za rastvor arsena koncentracije $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ je manja od 3%. Arsen je određivan kao As(III) i kao ukupni arsen, odnosno As(V) iz razlike ukupnog arsena i arsena (III). Kao redukciono sredstvo za redukciju As(V) do As(III) korišćena je smeša askorbinske kiseline, kalijum-jodida i tiouree. Arsen je određivan u uzorcima rečne vode.

Ultratragovi As(III) i As(V) u vodama takođe su određivani ICP-MS-om kuplovanom sa FIA tehnikom. Trovalentni arsen je određen kao kompleks sa pirolidin ditiokarbamatom [20]. Ukupni neorganski arsen je određen posle prethodne redukcije As(V) do As(III) pomoću 1% L-cisteina u rastvoru azotne kiseline koncentracije $0,03 \text{ mol}/\text{dm}^3$. Koncentracija As(V) je izračunata iz razlike koncentracije ukupnog arsena i koncentracije As(III). Granica detekcije (određivan kao signal tri puta viši od šuma) je $0,021 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ za As(III) i $0,029 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ za ukupni neorganski arsen. Vreme potrebno za jednu analizu je 200 sekundi. Relativna standardna devijacija za rastvor arsena(III) koncentracije $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ je 2,8% ($n=14$).

Razvijene su i neke kolorimetrijske metode za određivanje arsena, od kojih je jedna primenjena za određivanje tragova arsena u prirodnim vodama [21]. Arsen je pomoću elementarnog cinka u kiseloj sredini preveden u hidrid koji se zatim sakuplja na hartiji impregniranoj živa(II)-bromidom i rozanilin hloridom. Na hartiji se javlja

žuta ili braon-žuta mrlja zavisno od proizvoda reakcije između arsen-hidrida i živa(II)-bromida. Kalijum-jodid služi za redukciju As(V) do As(III). Arsen je određivan posebnom metodom kolorimetrije, takozvanom tristimulisanom kolorimetrijom. Granica detekcije je $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Još jedno kolorimetrijsko određivanje As(III), bazirano na reakciji sa molibdenskim plavim protočno-injekcionom metodom, opisano je u radu Rupasinghe i saradnika [22]. Petovalentni arsen je redukovao do As(III) smešom kalijum-jodida i hlorovodonicične kiseline. Natrijum-borhidrid je korišćen za dobijanje arsina. Nastali arsin je difundovao do akceptorskog rastvora $[\text{I}^{3-}]$ gde je oksidovan do As(V), a zatim redukovao pomoću smeše kalaj-hlorida i hidrazin-sulfata. Reakcija sa molibdenskim plavim daje arsenomolibden-plavo čija je koncentracija praćena fotometrijski na 840 nm. Granica detekcije je $15 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Injektovano je 8 uzoraka na sat. Prisustvo nikla, bakra(II) i gvožđa(II) u koncentracijama do $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3$ nije ometalo određivanje arsena. Metoda je uspešno primenjena na industrijske otpadne vode koje sadrže arsen u koncentracijama od 15 do $250 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Grupa ruskih autora je razvila fotometrijsku metodu za određivanje tragova arsena u uzorcima voda u obliku tetrazolijumskih soli [23]. Metoda se zasniva na prevodenju arsena u arsin pomoću natrijum-borhidrida koji se uvodi u rastvor reagensa (smeša: voda : butanol : dimetil sulfoksid (10 : 3 : 12)). Poznato je da reakcija arsina i tetrazolijumskih soli daje intenzivno obojene redukovane tetrazolijumske soli, koje su nerastvorne u vodi, ali rastvorne u organskim rastvaračima. Apsorbanca je merena na 480 nm. Kalibraciona kriva je linearna u opsegu od $1 - 120 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a granica detekcije $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Za određivanje arsena razvijene su i metode sekvencijalne injekcione analize. Grupa autora je primenila sekvencijalnu injekcionu analizu na određivanje ukupnog neorganskog arsena [24]. Rastvori uzorka arsena, natrijum-borhidrida i smeše hlorovodonicične, askorbinske kiseline i kalijum-jodida su sekvencijalno ubrizgavani u separacionu ćeliju. Nastali arsin je pomoću argona uvođen u atomski fluorescentni spektrometar. Dinamički opseg metode je od $2,5 - 50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, granica detekcije 0,67

$\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (određivana kao signal tri puta viši od šuma), a relativna standardna devijacija je 1,8% ($n=9$) za $0,5 \text{ cm}^3$ rastvora arsena koncentracije $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Moguće je analizirati 33 uzorka na sat.

Najčešće navođena tehnika određivanja arsena je hidridna atomsko-apsorpciona spektrofotometrija (HG-AAS). Grupa brazilskih autora primenila je HG-AAS za direktno određivanje As(III) i As(V), bez prethodne redukcije, u uzorcima voda [25]. Koncentracija natrijum-borhidrida je održavana na 0,1% za određivanje As(III) i 3,0% za određivanje ukupnog arsena. Količina As(V) je određivana iz razlike ukupnog arsena i As(III). Postignute su granice detekcije: za As(III) $0,3 \text{ ng}/\text{cm}^3$ i $0,5 \text{ ng}/\text{cm}^3$ za As(V). Relativne standardne devijacije su 2,3% za $0,1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ As(III) i 2,0% za $0,1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ As(V). Moguće je izvršiti 120 analiza u jednom satu za šta se utroši 30 cm^3 natrijum-borhidrida. Metoda je zadovoljavajuće osetljivosti i preciznosti za određivanje tragova arsena u uzorcima rečne vode.

HG-AAS protočno-injekciona tehnika [26] je optimizovana za određivanje arsena, antimona i selena u reagensu koja se koristi za tretiranje vode, gvožđe hlorosulfatu (FeClSO_4). Tiourea, L-cistein i smeša kalijum-jodida i askorbinske kiseline su korišćeni kao maskirajući agensi da bi se smanjio ometajući efekat gvožđa prisutnog u velikoj količini u uzorcima. Ovi reagensi su ujedno i služili za prethodnu redukciju As(V) i Sb(V). Tiourea i L-cistein nisu uticali na smanjenje signala zbog prisustva gvožđa, ali smeša kalijum-jodida i askorbinske kiseline je eliminisala smetnje i kada je gvožđe prisutno u koncentraciji do $2500 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Granice detekcije u vodenim rastvorima bez gvožđa su $0,037 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ za arsen, $0,121 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ za antimon i $0,131 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ za selen. Relativne standardne devijacije su 2,6% za arsen koncentracije $0,020 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, 4,4% za antimon koncentracije $0,023 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i 2,9% za selen koncentracije $0,014 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Tačnost metode je proverena na dva referentna materijala. Optimizovana metoda je pokazala dobro slaganje sa deklarisanim vrednostima.

Neorganski i organski As(III) i As(V) su određivani HG-AAS u uzorcima voda uzetim u blizini rudnika zlata [27]. Proučavani su efekti nekoliko parametara. Najvažniji je uticaj kiselosti (hlorovodonična kiselina). L-cistein je korišćen za prethodnu

redukciju, a natrijum-borhidrid za dobijanje arsina. Granica detekcije za totalni arsen je $1,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, za As(III) je $0,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a za monometilarsenovu kiselinu (MMA) $1,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, odnosno za dimetilarsenovu kiselinu (DMA) $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Carrero i saradnici su određivali različite oblike arsena, a posebno su ispitivali uticaj koncentracije kiseline u različitim reakcionim sredinama na dobijanje arsina [28]. L-cistein je korišćen za redukciju petovalentnog arsena, a natrijum-borhidrid za dobijanje arsina. Kao rezultat eksperimenata zaključeno je da koncentracija kiseline utiče na dva načina: pri niskim koncentracijama, $0,01\text{--}0,2 \text{ mol}/\text{dm}^3$, tiolatni As(III) kompleksi se brzo konvertuju u arsine pomoću borhidrida, a pri višim koncentracijama $0,2\text{--}10 \text{ mol}/\text{dm}^3$, arsin se dobija pomoću nascentnog vodonika koji nastaje raspadom borhidrida.

Hidridna tehnika atomsko fluorescentne spektrometrije uz specijalne birete sa više slavina i sa višekanalnim selekcionim ventilom je korišćena za određivanje ukupnog neorganskog arsena [29]. Korišćenjem birete sa više slavina i ventila, obezbeđuju se vremenski različita injektovanja koja omogućavaju injektovanje preciznih zapremina uzorka, redukujućeg reagensa (natrijum-borhidrida) i preredučujućeg rastvora (smeša kalijum-jodida i askorbinske kiseline) koji se mešaju u gasno-tečnoj separacionoj ćeliji. Tok argona dovodi arsin do plamena atomsko fluorescentnog spektrometra. Dinamički opseg metode je od $0,25\text{--}12 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a granica detekcije (određivana kao signal tri puta viši od šuma) je $0,07 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Omogućena je analiza 36 uzoraka po satu.

Organski i neorganski arsen su određivani kuplovanom protočno-injekcionom hidridnom tehnikom uz ET-AAS (elektrotermalnu tehniku atomske apsorpcione spektrofotometrije) [30]. Arsenove vrste su određivane u uzorcima morske vode. Ukupni arsen je određivan nakon konverzije svih arsenovih vrsta u neorganski As(V) pomoću alkalnog persulfata. Metoda omogućava koncentrovanje i do 1000 puta što smanjuje granicu detekcije arsena u morskoj vodi. Uz optimalne uslove granica detekcije je $1,5 \text{ ng}/\text{dm}^3$. S obzirom na različit odgovor pojedinih arsenovih vrsta na građenje hidrida, predložena je i metoda za specifikaciju arsena. Ukupni arsen se može odrediti posle termalnog ili UV tretiranja u alkalnom persulfatu. Ukupne vrste podložne

građenju hidrida (As(III), As(V), MMA i DMA) mogu da se odrede pri visokim koncentracijama natrijum-borhidrida i hlorovodončne kiseline zbog sličnih analitičkih odgovora dobijenih za pojedinačne vrste. Trovalentni arsen može da se odredi prevođenjem u hidrid iz uzorka morske vode na pH oko 7-8. Vrste koje nisu podložne građenju hidrida (arsenobetain, arsenocistein i druga organoarsenova jedinjenja) su određivane iz razlike. Arsenove vrste su određivane u priobalnim morskim vodama i vodama sa ušća i dobijeni rezultati su pokazali dobro slaganje sa deklarisanim vrednostima.

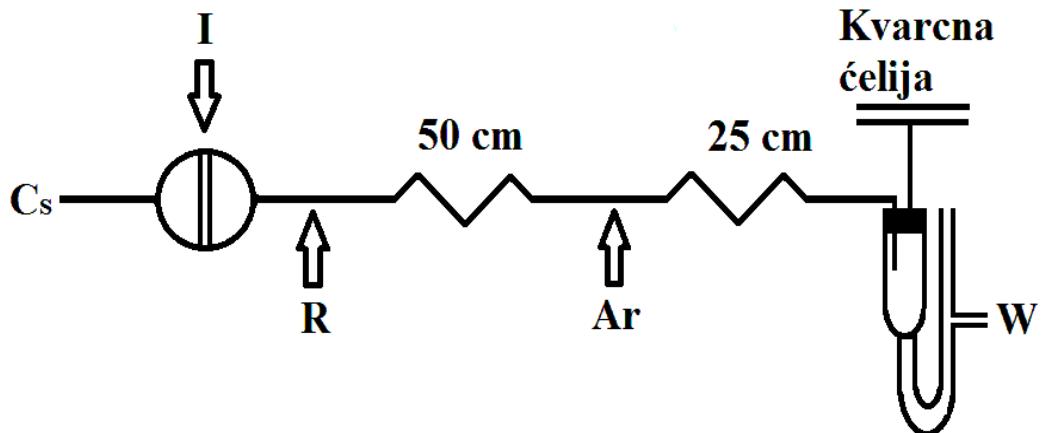
Tragovi As(III) i As(V) u pijaćoj vodi i As(III) u vazduhu su određivani ET-AAS korišćenjem 2,3-dimerkaptopropan-1-sulfonata kao kompleksirajućeg agensa [31]. Petovalentni arsen u pijaćoj vodi je redukovani do As(III) pomoću L-cisteina. Koncentracija As(V) je određivana iz razlike koncentracije As(III) i ukupne koncentracije. Granica detekcije (signal tri puta viši od šuma) je $0,11 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ za As(III) i $0,15 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ za As(V). Najniža koncentracija para arsena koje se mogu odrediti u uzorku vazduha je 2,8 ng.

Ukupni arsen je određivan u uzorcima voda, biološkim uzorcima i uzorcima sedimenata protočnom injekcionom metodom kuplovanom sa hidridnom elektrotermalnom atomsko apsorpcionom spektrometrijom (FI-HG-ETAAS) [32]. Uzorci su razarani mokrom mikrotalasnom digestijom. Smeša natrijum-persulfata, natrijum-fluorida i azotne kiseline je korišćena kao reagens za digestiju. Smeša kalijum-jodida i askorbinske kiseline korišćena je kao prethodno redukciono sredstvo za As(V), a natrijum-borhidrid za prevođenje arsena(III) u arsin. Granica detekcije (signal tri puta viši od šuma) optimizovane metode je $15 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Specijacija arsenovih vrsta izvedena je elektrohemiskom generacijom hidrida uz spektrofotometrijsku detekciju. Grafitna katoda je korišćena za redukciju As(III) do arsina, a As(V) je redukovani žicom napravljenu od legure kalaja i olova. Spektrofotometrijsko određivanje se zasniva na reakciji arsina sa dietiltiokarbamatom koji daje obojeni kompleks koji apsorbuje na 510 nm. Pod optimalnim uslovima kalibracione krive su bile linearne u opsegu $0,1 - 5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ za As(III) i $0,5 - 4,0 \mu\text{g}/\text{cm}^3$

za As(V). Granice detekcije su $0,02$ i $0,06 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ za As(III) i As(V). Relativne standardne devijacije za pet uzastopnih merenja za $3,0 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ As(III) i As(V) su $0,8$ i $7,2\%$. Preciznost metode je proverena na uzorcima pijaće vode spajkovane As(III) i As(V) [33].

Arsen je kvantitativno ekstrahovan iz uzorka morskog sedimenta pomoću hlorovodonične kiseline (20%) [34]. Nakon centrifugiranja ispitivana supstanca je određena u rastvorenom delu pomoću HG-AAS. Pomoću jednostavnog FIA sistema (slika 1) generisan je arsen hidrid, uz $0,5\%$ NaBH₄, kao redukciono sredstvo i 20% HCl, kao nosač. Granica detekcije metode je $1,9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a granica kvantifikacije $1,6 \mu\text{g}/\text{g}$. Analizirani su sertifikovani i nesertifikovani uzorci morskog sedimenta, rezultati su polazali dobro slaganje sa sertifikovanim i dobijenim referentnim vrednostima. HPLC-ICP-MS kvalitativna analiza je pokazala da je u uzorku prisutan samo As(V), i u saglasnosti je sa kvantitativnom FI-HG-AAS analizom, odnosno da je prisutan samo neorganski arsen.



Slika 1: FI-HG-AAS sistem: Cs, nosač za uzorak ($3,5 \text{ cm}^3/\text{min}$); R, reagens, natrijum-borhidrid ($1,5 \text{ cm}^3/\text{min}$); I, injekcioni ventil, zapremina petlje $800 \mu\text{l}$; Ar, gas nosač ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$); W, otpad. (Prema Bentlin et. al [34])

Zanimljiv rad na temu specijacije arsenovih vrsta objavili su Li i saradnici [35]. Arsenit i arsenat su određeni u uzorcima voda pomoću protočno injekcione metode kuplovane sa HG-AFS (tehnika generisanja hidrida kuplovana sa atomskom fluorescentnom spektroskopijom), korišćenjem filtera cigarete kao sorbenta. Selektivno

određivanje arsenovih vrsta bilo je moguće građenjem u liniji i zadržavanjem kompleksa arsena sa pirolidin ditiokarbamatom na filteru, a As(V) je prolazio bez zadržavanja. Nakon redukcije As(V) pomoću L-cisteina, određen je ukupni arsen, a As(V) iz razlike. Analit je desorbovan sa filtera pomoću $1,68 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$. Limit detekcije i relativna standardna devijacija za 11 uzastopnih određivanja rastvora arsena(III) koncentracije $1,0 \text{ ng/cm}^3$ je $7,4 \text{ pg/cm}^3$ i 2,6 %.

Amperometrijsko određivanje tragova arsena u vodenoj sredini je bilo moguće senzorom na bazi nanočestica kobalt oksida. Nanočestice kobalt-oksida nanesene su na površinu elektrode od staklastog ugljenika cikličnom voltametrijom, u opsegu potencijala -1,1 do 1,1 V i u vodenom puferu (pH 7) koji sadrži CoCl_2 . Dobijena elektroda pokazuje odličnu katalitičku aktivnost prema oksidaciji arsena u širokom opsegu pH, od 5 do 11. Odgovor As(III) na modifikovanoj elektrodi je ispitana cikličnom voltametrijom i hidrodinamičkom amperometrijom. Amperometrijsko određivanje arsena izvedeno je na potencijalu od 0,75 V u odnosu na Ag/AgCl referentnu elektrodu u fosfatnom puferu, pH 7. Limit detekcije je 11 nmol/dm^3 , širok linearni opseg (4 reda veličine) i osetljivošću od $111,3 \text{ nA}/\mu\text{mol/dm}^3$. Elektroda je funkcionalisala bez promene u toku 30 dana. Smetnje pri određivanju arsena su zanemarljive [36].

Druga grupa autora je koristila platinske nanočestice za određivanje arsena. Ugljenične *screen-printed* elektrode na koju se nanosi sloj nanočestica platine u sumpornoj kiselini koncentracije 1 mol/dm^3 . Pripremane su depozicijom K_2PtCl_6 . Korišćenjem oksidacionog pika arsena(III) za određivanje nije bilo smetnji od bakra(II) u poređenju sa ostalim metalnim površinama koje se koriste za elektrohemijsko određivanje arsena. As(V) je prethodno redukovana pomoću natrijum-tiosulfata. Granica detekcije je $5,68 \mu\text{g/dm}^3$, preciznost metode je 2,27% za $5 \mu\text{mol/dm}^3 \text{ As(III)}$. Metoda je primenjena na određivanje arsena na sertifikovanim uzorcima vode i spajkovanim uzorcima [37].

Arsen(III) je određivan u uzorcima antičkih kostiju pomoću zlatne rotirajuće disk elektrode i diferencijalne pulsne anodne striping voltametrije. Elektroneaktivni As(V) je redukovana pomoću 30% HCl. Za vreme depozicije od 120 s, granica detekcije

je $1,078 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. optimalni radni uslovi su: potencijal depozicije -1200 mV i vreme depozicije 120 s, $10 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ HCl je bila pomoćni elektrolit, i vreme rotiranja elektrode 2000 obrtaja po minuti. Rezultati dobijeni za elektrohemisko određivanje arsena poređeni su sa rezultatima dobijenim referentnom metodom HG-AAS [38].

Grupa autora je razvila elektrohemisku metodu za određivanje arsena i žive u tabletama ekstazija. Živa je određivana diferencijalno pulsnom anodnom striping voltametrijom na zlatnoj rotirajućoj disk elektrodi, a arsen katodnom striping voltametrijom u diferencijalno pulsnom modu sa kapljućom živinom elektrodom. Ispitano je devet uzoraka ekstazija. Arsen je bio prisutan u koncentracijama od 0,04 do $0,49 \text{ mg}/\text{kg}$ [39].

Kao što je već rečeno, od svih arsenovih vrsta prisutnih u životnoj sredini, arseniti i arsenati su od posebnog značaja zbog njihove rastvorljivosti u vodi i toksičnosti [12]. Povećana je potreba za razvojem osetljive i selektivne metode koja omogućava pouzdana i jeftina određivanja ovih toksičnih hemijskih vrsta gde postoji mogućnost primene u prenosnim analitičkim instrumentima.

Jeftiniji uređaji sa optičkom ili elektrohemiskom detekcijom (konduktometrija i amperometrija) su korišćeni za razvoj protočno injekcionih tehnika za određivanje arsena.

Protočno injekcioni sistemi sa gasnom difuzijom za određivanje arsena razvijenih do sada, zasnivaju se na reakciji As(III) ili As(V) i natrijum-borhidrida u kiseloj sredini pri čemu nastaje arsin. Ovaj gas difunduje kroz hidrofobnu poroznu membranu gasno-difuzione jedinice u akceptorski tok i dolazi do detektora. Jedan od takvih sistema koji se zasnivao na ovoj reakciji korišćen je za određivanje koncentracije natrijum-borhidrida, a ne arsena [40]. U opisanom sistemu, arsin je oksidovan u $0,01 \text{ M}$ sumporne kiseline, tok akceptora na platskoj elektrodi na potencijalu od 0,8 V. Farrell i saradnici [41] su određivali arsen(III) sličnom protočno injekcionom metodom sa granicom detekcije od $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. u ovom slučaju oksidacija arsina se dešavala na zlatnoj elektrodi na potencijalu od 1,2 V. Granica detekcije ove metode je bila $2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

uz konduktometrijski detektor. Pre konduktometrijskog određivanja arsin je oksidovan u akceptorskom toku pomoću broma.

2.3 Bakar

Bakar je prelazni metal koji gradi monovalentne i dvovalentne soli. Rastvoren bakar daje pijaćoj vodi svetlo plavu ili plavo-zelenu boju i neugodan metalni ukus. Koncentracija bakra koja može da se oseti u česmenskoj ili demineralizovanoj vodi iznosi 2,4 do 2,6 mg/dm³ (testiran je 61 ispitanik, bakar je prisutan u obliku hlorida ili sulfata) [42].

Bakar ima široku komercijalnu primenu, koristi se u električnim žicama, cevima, vetrilima, kovanom novcu, kuhinjskom posuđu i građevinskom materijalu. Prisutan je u municiji i u legurama (bronza i mesing). Bakarna jedinjenja se koriste i kao fungicidi, algicidi, insekticidi i za konzervans za drveni materijal, petrolejskoj industriji i pirotehničkom materijalu. Dodaju se u đubriva i u životinjsku hranu kao hranljiva materija koji pomaže biljni i životinjski rast [43]. Koriste se i kao aditivi za hranu (kao hranljive materije ili bojeni agensi [44]). Bakar(II)-sulfat se nekad dodaje površinskim vodama za kontrolu rasta algi [44]. Nekad se bakar(II)-sulfat davao kao sredstvo za provočiranje povraćanja, u slučaju trovanja, jer bakar(II)-sulfat iritira nervne završetke u želucu, ali se prestalo sa takvom primenom nakon što su primećeni kontra efekti [45].

Sudbina elementarnog bakra u vodama je kompleksna i zavisi od pH, rastvorenog kiseonika i prisustva oksidujućih reagenasa, kao i jedinjenja koja grade helatne komplekse [44]. Površinskom oksidacijom bakra nastaje bakar(I)-oksid ili hidroksid. Bakar(I)-oksid se dalje oksiduje do bakra(II). Amonijačni i hloridni kompleksi bakra(I) su stabilni u vodenim rastvorima.

U čistoj vodi, bakar(II) jon je najčešće oksidovano stanje bakra [44] i gradi komplekse sa hidroksidima i karbonatnim jonima. U zavisnosti od pH vrednosti preovladavaju sledeće vrste: bakar(II) jon je glavna vrsta do pH 6, na pH vrednostima

od 6,0 do 9,3 prevladava bakar-karbonat, na vrednostima od 9,3 do 10,7 $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ jon je dominatna vrsta [46].

Rastvoren bakar se uklanja iz rastvora sorpcijom na glinama, mineralima i organskim jedinjenjima ili taloženjem. Bakarni jon se čvrsto veže za glinene materijale zavisno od pH sredine, a adsorpcija je povećana u prisustvu organskih jedinjenja [43,47]. Slobodni bakarni joni grade helatne komplekse sa huminskim kiselinama i polivalentnim organskim anjonima [43].

Maksimalno dozvoljena koncentracija bakra u vodi za piće u Srbiji je 2,0 mg/dm³, a za flaširanu prirodnu vodu je 0,1 mg/dm³ [14]. Dozvoljena koncentracija bakra u zemljištu je do 100 mg/kg zemljišta, odnosno do 0,1 mg/dm³ u vodi za navodnjavanje [15].

Bakar je esencijalan element koji ima važnu ulogu u živim organizmima. Ima važnu ulogu, pored gvožđa, u biohemiji jer je aktivno mesto za mnoge metaloenzime, čija je funkcija redukcija molekulskog kiseonika [48]. Dobri izvori bakra u ishrani su školjke, žitarice, mahunarke i meso koje bi trebalo da zadovolji ljudske potrebe za ovom hranljivom materijom (preporučene dnevne doze i za žene i za muškarce su 0,9 mg po danu) [49]. Nedostatak bakra u ishrani može da izazove anemiju i osteoporozu. U medicini su poznati slučajevi Menkesove [50] i Vilsonove bolesti [51]. Menkesova bolest je posledica genetskog poremećaja koji utiče na količinu bakra u organizmu i dovodi do njegovog nedostatka u organizmu. Javlja se češće kod dece muškog pola. Simptomi su retka i lomljiva kosa, usporen rast i problemi sa nervnim sistemom. Leči se donekle uspešno, davanjem injekcija rastvora bakra (acetatnih soli). Od ove bolesti oboli jedna osoba od 250000. Vilsonova bolest je takođe sličaj genetskog poremećaja koji onemogućava organizmu da se osloredi viška bakra. Male količine bakra su dovoljne da organizam ostane zdrav, ali previše bakra može biti otrovno. U tim slučajevima bakar se deponuje u jetri, mozgu, očima i drugim organima. Posle nekog vremena, ti organi počinju da otkazuju. Jedna osoba od 40000 oboli od ove bolesti, podjednako oboljevaju pripradnici oba pola, i javlja se uglavnom između 5 i 35 godine života. Ne postoji lek za ovu bolest, bolesnici moraju da prilagode i paze na ishranu,

naročito na namirnice bogate bakrom. Poželjno je povećano unošenje cinka, kao cink-acetata, jer blokira apsorpciju bakra iz hrane u digestivnom traktu.

Bakar se koristi u poljoprivredi kao fungicid, u obliku slabo rastvornih neorganskih soli i kao đubrivo [52], jer ima važnu ulogu u fotosintezi i u metabolizmu ugljenih hidrata i proteina.

Najčešće primenjene analitičke metode za određivanje bakra su atomska apsorpciona spektrofotometrija sa plamenom ili elektrotermalnom atomizacijom, ICP-MS, ICP-AES i elektrohemiske metode detekcije. Bakar može da se određuje i kolorimetrijski, ali kolorimetrijska određivanja nisu dovoljno osetljiva. Prema US EPA (*United States Environmental Protection Agency*) standardima granica određivanja bakra je $50 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Kombinacijom ovih tehnika sa protočnom injekcijom analizom njihova osetljivost i selektivnost se može značajno poboljšati.

Grupa autora je kombinovala protočnu injekcionu analizu sa plamenom atomskom apsorpcionom spektrometrijom. Koristili su mikroekstrakciju za prekoncentrovanje i određivanje bakra u uzorcima voda. Kalibraciona kriva je bila linearna u opsegu od 1,00 do $25,0 \text{ ng}/\text{cm}^3$ uz korelacioni koeficijent viši od 0,99. Bez prekoncentrovanja linearni opseg metode je $250 - 8500 \text{ ng}/\text{cm}^3$. Preciznost metode je računata kao relativna standardna devijacija deset nezavisnih merenja rastvora bakra koncentracije $10 \text{ ng}/\text{cm}^3$ i iznosi 0,9%. Granica detekcije (3σ) za deset ubrizgavanja slepe probe je $0,4 \text{ ng}/\text{cm}^3$, a granica kvantifikacije (10σ) je $1,1 \text{ ng}/\text{cm}^3$. Metodu su uspešno primenili na uzorce česmenske vode [53].

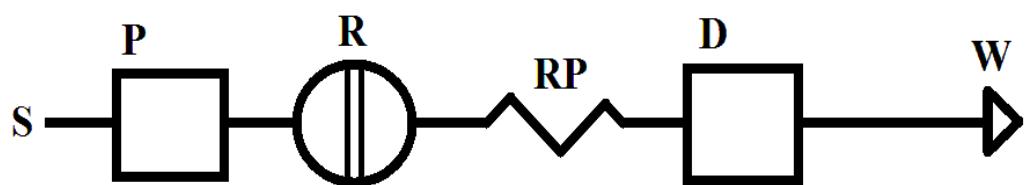
Ista grupa autora je primenila istu tehniku, ali uz prethodnu “*cloud point*” ekstrakciju (CPE, ekstrakcija nejonskih vrsta između tečnih faza zagrevanjem) za određivanje bakra u uzorcima začina. Analitički parametri razvijene metode su: linearni opseg $1,00 - 200 \text{ ng}/\text{cm}^3$, preciznost metode je 1,8 % za rastvor bakra koncentracije $10 \text{ ng}/\text{cm}^3$, granica detekcije $0,3 \text{ ng}/\text{cm}^3$ i granica kvantifikacije $1,0 \text{ ng}/\text{cm}^3$ [54].

Plamena atomska apsorpciona spektrometrija je primenjena na određivanje bakra u uzorcima šećerne trske. Ispitani su efekti srebra, bizmuta, kobalta i nikla kao mogućih internih standarda. Najbolji rezultati su postignuti sa srebrom. Linearni opseg metode je 0,1 do 4,0 mg/dm³. Granica detekcije i granica kvantifikacije definisani su kao trostruko i desetostruko povećanje standardne devijacije za ubrizgavanje slepe probe ($n = 10$) podeljeno sa nagibom krive iznosi 15 µg/dm³ i 51 µg/dm³ [55].

Zhen i saradnici su određivali ultra tragove bakra kombinovanjem protočne injekcije sa ET-AAS i generisanja hidrida. Građenje hidrida bakra je kvanitativnije reakcijom između rastvora uzorka koji sadrži 0,0005 % (m/V) fenantrolina i 1 % mravlje kiseline i rastvora natrijum-borhidrida (1 % natrijum-borhidrid u 0,05 % natrijum-hidroksidu). Granica detekcije optimizovane metode je 100 pg/cm³ za ubrizgavanje jednog mililitra uzorka. Preciznost metode je 4 % za rastvor bakra koncentracije 1 ng/cm³. Metoda je uspešno primenjena na sertifikovanim referentnim uzorcima prirodnih voda i bioloških tkiva [56].

Rumori i Cerdá su razvili dve metode za spektrofotometrijsko određivanje bakra u vodama [57]. Jedna je "reversna" FIA (slika 2), a druga sekvencijalna injekciona analiza. "Reversna" FIA se razlikuje od klasične FIA metode po tome što se uzorak sve vreme propušta kroz sistem, a reaktant se injektuje u određenim vremenskim intervalima. U ovom slučaju peristaltička pumpa upumpava rastvor bakra (rastvor uzorka) kroz sistem, a smeša reagensa kuprizona i pufera se injektuje u određenim vremenskim razmacima. Kuprizon i pufer se injektuju kao smeša da bi se izbeglo razblaženje naknadnim uvođenjem pufera. Kao pufer korišćen je rastvor amonijum-citrata. U reakcionaloj petlji nastaje (vreme reakcije 70 sekundi) plavo obojeni bakarni kompleks koji se detektuje na talasnoj dužini od 590 nm. Takav FIA sistem omogućava veću osetljivost sistema u odnosu na klasičan FIA sistem. Ispitivanja ometajućih supstanci su pokazala da gvožđe, mangan, hrom i olovo nisu smetali određivanje bakra u odnosu 40 : 1, aluminijum u odnosu 30 : 1, a cink, kobalt, kadmijum i nikl u odnosu 20 : 1 u odnosu na rastvor bakra koncentracije 1 µg/cm³. Granica detekcije ($s/n = 3$) za deset ubrizgavanja slepe probe je 0,013 µg/cm³, granica kvantifikacije ($s/n = 10$) je 0,042 µg/cm³. Relativna standardna devijacija za 1 µg/cm³ bakra je 0,38 %. Moguće je

analizirati 48 analiza po satu. Utrošak uzorka iznosi $233 \text{ cm}^3/\text{sat}$, a utrošak pufera $130 \text{ cm}^3/\text{sat}$. Sva merenja su rađena na sobnoj temperaturi, pošto je prethodnim ispitivanjima pokazano da manje varijacije temperature u opsegu od 18 do 30°C nije značajnije uticalo na osetljivost određivanja.



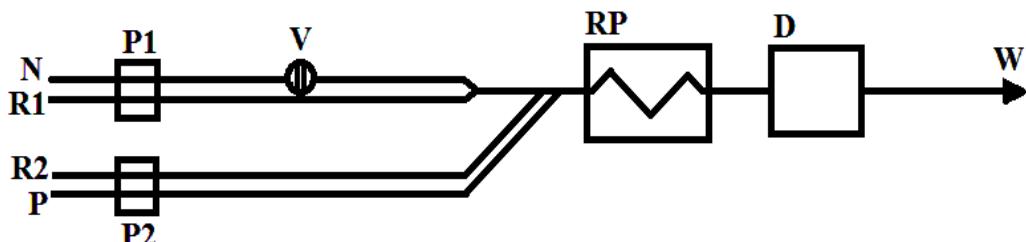
Slika 2: S, uzorak bakra zapremina $40 \mu\text{l}$; P, peristaltička pumpa, brzina toka $4,7 \text{ cm}^3/\text{min}$; R, reagens, kuprizon u puferu ($\text{pH } 9$); RP, reakcionala petlja, $7,75 \text{ m} \times 0,8 \text{ mm}$; D, detektor, W, otpad. (Prema Rumori et. al [57])

Cassella je razvio spektrofotometrijsku metodu za određivanje bakra [58]. Metoda se zasniva na reakciji bakra sa dietilditiokarbamatom (DDTC). Granica detekcije, određen kao signal tri puta viši od šuma za deset ubrizgavanja slepe probe je $23 \text{ ng}/\text{cm}^3$, a granica kvantifikacije (signal 10 puta viši od šuma) je $75 \text{ ng}/\text{cm}^3$. Relativna standardna devijacija za $0,2 \text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^3$ rastvor bakra je $2,1 \text{ \%}$. Metoda omogućava 63 analize po jednom satu. Razvijena metoda je primenjena na određivanje bakra u uzorcima otpadne vode naftne rafinerije. Dobijeni rezultati su upoređeni sa referentnom metodom FAAS, da bi se izbegle smetnje od prisutnih ometajućih supstanci uzorci su kvantifikovani metodom standardnog dodatka.

Protočni injekciona metoda za spektrofotometrijsko katalitičko određivanje tragova bakra razvili su Sekine i saradnici [59]. Metoda se zasniva na oksidaciji tetrametilbenzidina pomoću izopropil benzen hidroperoksida kao organskog oksidansa u kiseloj sredini. Kalibraciona prava je bila linear u opsegu $0,5$ do $3,0 \text{ ng}/\text{cm}^3$. Granica detekcije ($s/n = 3$) je $0,008 \text{ ng}/\text{cm}^3$, a relativna standardna devijacija za šest uzastopnih ubrizgavanja dva rastvora bakra koncentracija $1,0$ i $2,0 \text{ ng}/\text{cm}^3$ je bila ista i iznosi $0,2\%$. Metoda omogućava analizu 30 uzoraka po satu. Određivanje bakra ovom metodom

omenta gvožđe(III) zbog njegovog katalitičkog efekta. Smetnje od gvožđa su uklonjene dodatkom natrijum-fluorida.

Druga metoda za katalitičko spektrofotometrijsko određivanje bakra i gvožđa, kuplovanu sa protočno injekcionom analizom, razvili su Lunvongsa i saradnici [60]. Metoda se bazira na njihovom katalitičkom dejstvu na reakciju oksidacije *N,N*-dimetil-*p*-fenilendiamin (DPD) sa vodonik-peroksidom (slika 3). Za određivanje količine gvožđa i bakra u uzorku, izvode se dva sekvencialna injektovanja, prvo bez trietilentetramina (TETA) za određivanje njihove smeše, a drugo sa TETA-om za određivanje samo gvožđa. TETA služi kao agens za maskiranje bakra. Pod optimalnim uslovima granica detekcije za gvožđe je $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $0,07 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ za bakar. Ispitani su i uticaji ometajućih supstanci, rezultati su pokazali da joni litijuma ($600 \text{ mg}/\text{dm}^3$), natrijuma, kalijuma i magnezijuma ne smetaju određivanje ako su prisutni u koncentracijama od $200 \text{ mg}/\text{dm}^3$, kadmijum, nikl, olovo, cink i kobalt u koncentraciji od $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ i hrom(III) i molibden(VI) u koncentraciji od $0,25 \text{ mg}/\text{dm}^3$ u odnosu na koncentracije gvožđa i bakra od $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Metoda je uspešno primenjena na određivanje bakra i gvožđa u česmenskoj vodi i flaširanoj vodi.



Slika 3: N, nosač, $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ HCl}$; R1, reagens, $0,5 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$; R2, reagens, $0,012 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ DPD}$; P, pufer, $2 \text{ mol}/\text{dm}^3$ amonijum-acetatni pufer pH 5,7; P1, peristaltička pumpa, brzina protoka $0,8 \text{ cm}^3/\text{min}$; P2, peristaltička pumpa, brzina protoka $0,6 \text{ cm}^3/\text{min}$; V, ventil za uzorak, zapremina $500 \mu\text{l}$; RP, reakciona petlja ($400 \text{ cm} \times 0,5 \text{ mm}$), termostatirana na 50°C ; D, spektrofotometrijski detektor; W, otpad. (Prema Lunvongsa et. al [60])

Još jedan organski reagens je primjenjen za spektrofotometrijsko određivanje bakra pomoću protočno injekcione analize. U ovom slučaju to je di-2-piridil keton

beznoilhidrazon u baznoj sredini. Protočni injekcioni sistem se sastoji od dva toka, jedan za uzorak, drugi za reagens, organski reagens koncentracije $0,33 \text{ mmol/dm}^3$ u 10 % etanolu, u fosfatnom puferu n pH 8. Apsorbancija bakarnog kompleksa je merena na 310 nm. Pod optimalnim uslovima granica detekcije sistema je $4,6 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ (izračunat kao $3\text{sb}/\text{m}$, gde je sb standardna devijacija y-odsečka, a m predstavlja nagib kalibracione prave). Odgovor detektora je linearan do koncentracije bakra od 3 mg/dm^3 , omogućava 40 uzoraka po satu, a relativna standardna devijacija za 11 uzastopnih ubrizgavanja $0,1 \text{ mg/dm}^3$ bakra je 2,11 %. Magnezijum(II), aluminijum(III), olovo(II) i srebro(I) su ometali u povećanoj koncentraciji, a mangan(II), cink(II), nikl(II), kobalt(II), kadmijum(II) i živa(II) u nižoj koncentraciji u odnosu na koncentraciju bakra. Dodatkom amonijum-fluorida uklonjene su smetnje od magnezijum, aluminijum i mangana, a natrijum-citrat je bio dobar agens za maskiranje cinka, kadmijuma i nikla [61].

Drugi deo ove disertacije je razvoj i primena indirektne protočno injekcione metode za određivanje bakra. Metoda se zasniva na protočno injekcionoj metodi za određivanje cijanida.

3 EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Reagensi i rastvori

Sve korišćene hemikalije su p.a. stepena čistoće, a svi rastvori su pripremani u deaerisanoj i proceđenoj destilovanoj vodi. Pre snimanja svi rastvori su deaerisani u ultrazvučnom kupatilu.

Kao redukciono sredstvo upotrebljen je natrijum-borhidrid (Riedel-de Haen, Nemačka). Rastvaranjem potrebne količine natrijum-borhidrida pripreman je 0,1 % rastvor svakog dana u 0,1 % rastvoru natrijum-hidroksida (Merck, Darmstadt, Nemačka) od kojeg je daljim razblaživanjem pripreman rastvor odgovarajuće koncentracije.

Osnovni rastvor natrijum-arsenita koncentracije $1,000 \text{ g/dm}^3$ pripreman je rastvaranjem odmerene potrebne količine natrijum-arsenit (Carlo Erba, Italija) u vodi i dodavanjem hlorovodonične kiseline (J.T. Baker, Holandija) koncentracije 6 mol/dm^3 da bi konačna koncentracija kiseline bila $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Tačna koncentracija je proveravana bromatometrijski. Rastvori arsena pripremani su razblaživanjem ovog rastvora i dodavanjem određene zapremine hlorovodonične kiseline.

Osnovni rastvor joda (50 mg/dm^3) (Zorka, Šabac, Srbija) u kalijum-jodidu ($0,05 \text{ mol/dm}^3$) (Zorka, Šabac, Srbija) pripreman je jednom nedeljno, a od njega je dnevno pripreman rastvor potrebne koncentracije. Rastvor kalijum jodida (2 mol/dm^3) pripreman je takođe jednom nedeljno, pa je od njega razblaživanjem pripreman radni rastvor ($0,05 \text{ mol/dm}^3$).

Perhlorna kiselina (Merck, Darmstadt, Nemačka) je korišćena u nekim eksperimentima.

Rastvor kalijum-heksacijanoferata(III) (Kemika, Zagreb, Hrvatska) pripreman je rastvaranjem potrebne količine kalijum-haskacijanoferata(III) u rastvoru natrijum-hlorida (British Drug House, Velika Britanija). Rastvori petovalentnog arsena ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, Carlo Erba, Italija), trovalentnog antimona (SbCl_3 , Fluka, Nemačka), dvovalentnog kalaja ($\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, Fluka, Nemačka) i četvorovalentnog selena (NaHSeO_3 , Schering-Kahlbaum A.G. Berlin, Nemačka) pripremani su rastvaranjem određenih količina supstanci u rastvoru hlorovodonične kiseline koncentracije 6 mol/dm^3 i njihovim razblaživanjem do potrebne koncentracije kiseline.

Svi korišćeni reagensi su prečišćavani filtriranjem, a zatim deaerisani u ultrazvučnom kupatilu.

Standardni rastvor bakra je CertPUR (Merck, Nemačka) koncentracije 1000 mg/dm^3 bakra, kao $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, u $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$. Osnovni rastvor cijanida (KCN, Merck-Alkaloid, Makedonija) pripreman je nedeljno u 2 mol/dm^3 rastvoru natrijum-hidroksida (Carlo Erba, Italija). Koncentracija rastvora cijanida je proveravana volumetrijski [64]. Koncentrovani rastvori natrijum-hidroksida i hlorovodonične kiseline (J.T. Baker, Holandija) su pripremani jednom nedeljno. Radni rastvori su pripremani na dan snimanja.

Za ispitivanje smetnji pri određivanju bakra korišćene su sledeće hemikalije: nikl(II)-sulfat heksahidrat (Zorka, Šabac, Srbija), kobalt(II)-hlorid heksahidrat (Arachem, Beograd), živa(II)-nitrat (Merck, Nemačka), kadmijum(II)-hlorid (Merck, Nemačka), cink(II)-hlorid (Merck, Nemačka), srebro(I)-nitrat (Merck, Nemačka), gvožđe(II)-sulfat heptahidrat (VWR, Austrija) i gvožđe(III) hlorid (Kemika, Zagreb, Hrvatska). Za ispitivanje anjona korišćeni su natrijum-sulfit (Zorka, Šabac, Srbija), natrijum-tiosulfat pentahidrat (Merck-Alkaloid, Skopje, Makedonija) i kalijum-tiocijanat (Merck, Darmstadt, Nemačka). Ovi rastvori su pripremani kao rastvori približne koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$, a tačne koncentracije su određene odgovarajućom volumetrijskom metodom.

3.1.1 Priprema uzorka za određivanje sadržaja arsena

Uzorci otpadne vode iz termoelektrane “Kostolac” u kojima je određivan sadržaj arsena su zakišeljeni hlorovodoničnom kiselinom odgovarajuće koncentracije (0,1 mol/dm³), ostavljeni na ultrazvučnom kupatilu 30 minuta da bi se uklonio ugljenik(IV)-oksid i zatim analizirani bez kompleksnije pripreme.

3.1.2 Priprema uzorka za određivanje sadržaja bakra

Bakar je određivan u uzorcima krvnog seruma (2 uzorka), uzorcima fungicida (4 uzorka), tečnih đubriva (2 uzorka), uzorcima vina (2 uzorka) i uzorcima pijače vode (5 uzoraka).

Uzorci fungicida su: Nordox 75 WG (Nordox AS, Oslo, Norveška, deklarisani sadržaj bakra 75% kao Cu₂O, oznaka F1 u tabeli 5), Blue Bordo WG (United Phosphorus Ltd, Indija, deklarisani sadržaj bakra 200g/kg, oznaka F2 u tabeli 5) i dva uzorka Plavog kamena (Agrosit komerc, Aleksandrovac, oznake F3 i F4 u tabeli 5). Uzorci fungicida su pripremani na sledeći način. Odmeravano je od 100 do 300 mg osušenog uzorka na analitičkoj vagi, u zavisnosti od sadržaja bakra. Odmerena masa uzorka je rastvorena u koncentrovanoj azotnoj kiselini (osim uzorka plavog kamena koji su rastvoren u hlorovodoničnoj kiselini), proceđeni kroz kvantitativni filter papir. Filtrat prenesen u normalne sudove od 500,00 cm³ koji su dopunjeni vodom do crte.

Tečna đubriva su Substral (Substral, Scotts Celaflor, Austrija) mineralno đubrivo (oznaka S1 u tabeli 5), deklarisani sadržaj bakra 0,005 %, gvožđa 0,03 % i mineralno đubrivo za orhideje (oznaka S2 u tabeli 5), deklarisani sadržaj bakra 0,002 %, gvožđa 0,03 %. Uzorci su pripremani tako što je jedan cm³ koncentrovane hlorovodonične kiseline dodat u 10,0 cm³ uzorka. U rastvor je dodavan 5,0 cm³ rastvora amonijaka (1:1, zapremski odnos) da bi se staložilo gvožđe. Talog je odstranjen

filtririranjem, a filtrat prenesen u normalne sudove od $25,00\text{ cm}^3$ koji su dopunjeni do crte vodom.

Analizirani su su uzorci domaćih crvenih vina: "Navipovo crno rojal" (Navip, Zemun, oznaka V1 u tabeli 5) i "Vranac" (Vino Župa, Aleksandrovac, oznaka V2 u tabeli 5). Uzorak zapremine $50,0\text{ cm}^3$ je odmeren u erlenmajer sa uskim grлом u kojem je kiselom digestijom, uz azotnu kiselinu i vodonik peroksid, razorena organska supstanca [65]. Gvožđe iz ovih uzoraka je uklonjeno na isti način kao i u uzorcima tečnih đubriva.

Uzorci krvnog seruma (oznake KS1 i KS2 u tabeli 5) su pripremani na sledeći način: na $1,00\text{ cm}^3$ uzorka krvnog seruma je dodata hlorovodonična kiselina, tako da je krajnja koncentracija kiseline bila $0,01\text{ mol/dm}^3$, uzorci su proceđeni, a filtrat je prenet u normalne sudove od $10,00\text{ cm}^3$ i dopunjeni vodom do crte.

Uzorci vode za piće zapremine 1 dm^3 su na mestu uzorkovanja zakišeljeni sa $1,0\text{ cm}^3$ koncentrovane azotne kiseline. U slučajevima kada je pH vrednost manja od 2, pažljivo je podešena kiselost rastvorom natrijum-hidroksida koncentracije 2 mol/dm^3 . Uzorci su proceđeni, a u filtratu je određivan bakar.

Svi pripremljeni uzorci su po potrebi razblaživani (osim uzoraka pijaće vode i krvnog seruma) po potrebi, a kiselost je podešena tako da konačna koncentracija hlorovodonične bude $0,01\text{ mol/dm}^3$.

3.1.3 Uklanjanje ometajućih supstanci za određivanje bakra

Za ova ispitivanja pripremene su dve probe. Svaka proba je sadržavala ometajuću supstancu u koncentraciji od $30\text{ }\mu\text{mol/dm}^3$ (ili $60\text{ }\mu\text{mol/dm}^3$ za rastvor gvožđa(III)), a samo jedna i rastvor bakra koncentracije $30\text{ }\mu\text{mol/dm}^3$.

Uklanjanje nikla

Nikl se najefikasnije uklanja taloženjem pomoću zasićenog alkoholnog rastvora dimetilglioksima u prisustvu hlorovodonične kiseline. Nakon dodavanja dimetilglioksima, višak hlorovodonične kiseline se uklanja koncentrovanim amonijakom. Nakon digestije na vodenom kupatilu i posle ceđenja na staklenom guču, talozi su odbačeni, a filtrati kvantitativno preneseni u normalne sudove od 100 cm^3 . U filtratima je podešena pH vrednost, a zatim su dopunjeni do crte i analizirani.

Uklanjanje gvožđa

Gvožđe se najefikasnije uklanja taloženjem pomoću razblaženog rastvora amonijaka iz rastvora zakišeljenih hlorovodoničnom kiselinom. Iz zagrejanih rastvora gvožđe je taloženo amonijakom. Nakon digestije na vodenom kupatilu rastvori su proceđeni, talog je odbačen, a filtrati preneti u normalne sudove od 100 cm^3 , nakon podešavanja pH vrednosti dopunjeni do crte i analizirani. Rastvori su zagrejani do ključanja, a zatim je dodato po 1 cm^3 razblaženog rastvora amonijaka (1:1, zapreminski). Epruvete sa rastvorima su stavljene na vodeno kupatilo u toku sat vremena. Po isteku vremena, rastvori su proceđeni. Talog gvožđe(III)-hidroksida je odbačen, a filtrati su zakišljeni sa po $0,5\text{ cm}^3$ koncentrovane hlorovodonične kiseline. Rastvori su kvantitativno preneti u normalne sudove od 100 cm^3 i dopunjeni do crte.

Uklanjanje žive

Uvođenjem vodonik-sulfida u obe probe staloženi su sulfidi žive i bakra. Nakon uklanjanja viška vodonik-sulfida, rastvor je centrifugiran. Talog je odvojen ceđenjem i rastvori su odbačeni. Nakon ispiranja i ponovnog centrifugiranja talozi su rastvarani sa u azotnoj kiselini. Posle uklanjanja vodonik-sulfida rastvori su opet centrifugirani. Bistar deo rastvora je uparen skoro do suva uz dodatak hlorovodonične kiseline

koncentracije. Rastvori se kvantitativno prebacuju u normalne sudove od 100 cm^3 i dopunjavaju do crte vodom.

Uklanjanje kobalta

U obe probe su nakon podešavanja sredine hlorovodoničnom kiselinom i amonijakom staloženi sulfidi bakra i kobalta. Posle uklanjanja viška vodonik-sulfida, rastvori su centrifugirani, a nakon ispiranja i ponovnog centrifugiranja, talog bakarsulfida je rastvaran u koncentrovanoj azotnoj kiselini. Posle uklanjanja vodonik sulfida, i centrifugiranja, talog β -kobalt(II)sulfida je odbačen, a rastvori su pažljivo uparavani u porcelanskim šoljama skoro do suva, da bi se isterao višak azotne kiseline, uz dodatak hlorovodonične kiseline koncentracije 2 mol/dm^3 . Rastvori su kvantitativno prebačeni u normalne sudove od 100 cm^3 i dopunjeni do crte.

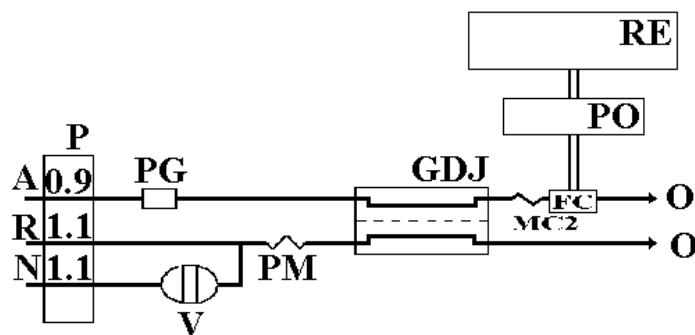
Uklanjanje kadmijuma

Nakon podešavanja sredine dodatkom razblaženog amonijaka i obezbojavanja dodatkom rastvora kalijum-cijanida, staložen je kadmijum uvođenjem vodonik-sulfida. Nakon uklanjanja viška vodonik-sulfida. Posle uklanjanja viška vodonik-sulfida rastvori su centrifugirani i odvojeni su talozi od rastvora. Rastvori su preneseni u čašu, a zatim uklonjen sav cijanid dodatkom koncentrovane hlorovodonične kiseline. Posle toga su rastvori kvantitativno prebačeni u normalne sudove od 100 cm^3 , podešena je sredina i rastvori su dopunjeni do crte.

3.2 Instrumenti i aparature

3.2.1 FIA sistem za određivanje arsena

Za određivanje arsena koristi se protočni injekcioni sistem koji je šematski predstavljen na slici 4.

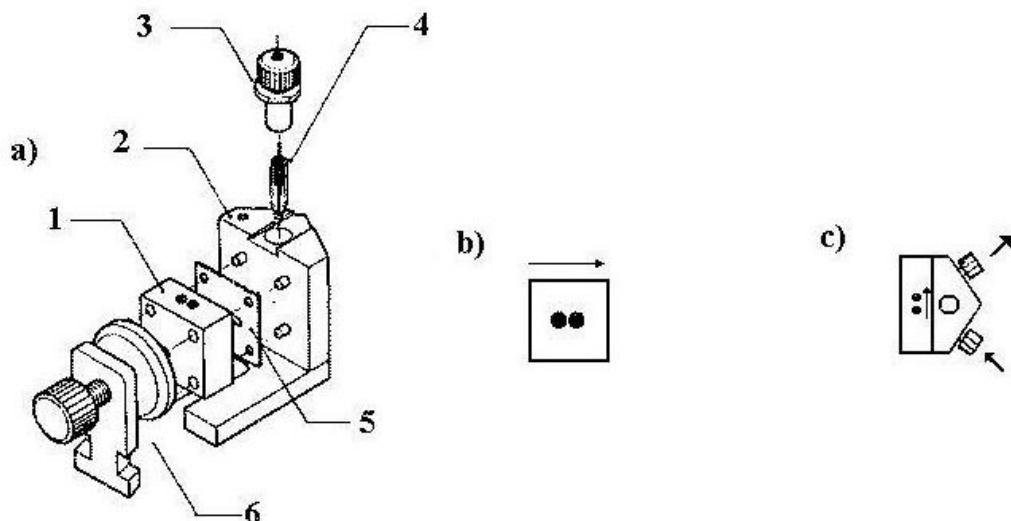


Slika 4. Šema protočnog injekcionog sistema za određivanje arsena: *N*, nosač; *R*, reagens; *A*, akceptorski rastvor; *P*, peristaltička pumpa; *PG*, prigušivač; *V*, ventil za ubrizgavanje; *PM*, petlja za mešanje; *GDJ*, gasno-difuziona jedinica; *MC2*, sporedna petlja; *FC*, elektrohemijjska protočna čelija; *PO*, potenciostat; *RE*, pisač; *O*, izlazni tokovi.

Upotrebljene se tri peristaltičke pumpe. Jedna je model HPB 5400 (Iskra, Kranj, Slovenija) korišćena za tok uzorka i nosača, druga model MS Reglo (Ismatec, Ciriš, Švajcarska), sa mogućnošću fine regulacije protoka akceptorskog rastvora i treća pumpa Mini S-840 (Ismatec, Ciriš, Švajcarska) za rastvor reagensa. Ventil za ubrizgavanje (model 5020, Rheodyne, Cottati, SAD) opremljen je petljom za uzorak zapremine 0,2 cm³.

Korišćena je gasno-difuziona jedinica, sopstvene proizvodnje, napravljena po modelu Shenyang Film Projector Factory (Shenyang, Kina), od nerđajućeg, hromiranog čelika.

Sve cevčice su od teflona unutrašnjeg prečnika 0,5 mm.



Slika 5. Protočna amperometrijska čelija: a) 1 – radna elektroda; 2 – pomoćna elektroda; 3 – sigurnosna gumica; 4 – referentna elektroda; 5 – gasket; 6 – mehanizam za pritezanje; b) geometrija radne platinske elektrode; c) pogled odozgo

Amperometrijska protočna čelija (BASi, model LC-17A, slika 5) sastoji se radne platinske, referentne i pomoćne elektrode. Radna elektroda sastoji se od dve kružne paralelno postavljene platinske elektrode utisnute u polimeru baziranom na fluorougljeniku (BASi, model MF-1012). Blok je otporan na uticaj agresivnih rastvora kao i visokih temperatura. Referentna elektroda je Ag/AgCl ispunjena 3 mol/dm^3 rastvorom natrijum-hlorida, (BASi, model MF-2021). Pomoćna elektroda je blok od nerđajućeg čelika. U sendviču između pomoćne i radne elektrode nalazi se teflonski sloj (gasket) čija debljina definiše zapreminu radnog rastvora. Pomoćna elektroda ima isti prečnik otvora priključka kao prečnik cevi koje dovode, odnosno odvode rastvor iz čelije. Platinska radna elektroda je ispirana vodom, zatim metanolom, a zatim polirana aluminijumskom pastom, ispirana velikom zapreminom destilovane vode i na kraju osušena na vazduhu.

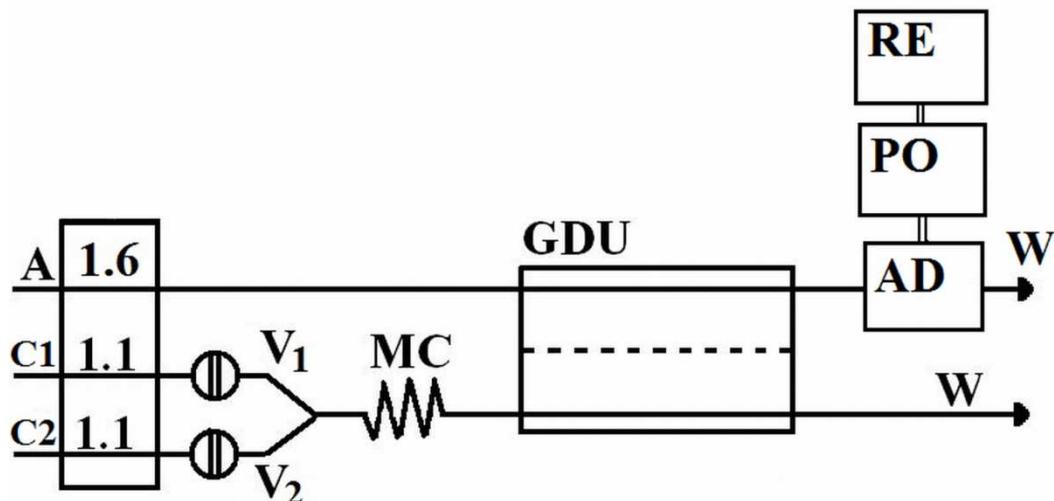
Regulisanje radnog potencijala platinske elektrode i merenje struje je vršeno polarografom MA 5450 (Iskra, Kranj, Slovenija).

Dobijeni FIA signali su beleženi na pisaču model 61 Servograph (Radiometer, Kopenhagen, Danska). Temperatura je regulisana termostatom tipa Messgerate-Werk Lauda, Nemačka.

Rezultati dobijeni optimizovanom protočnom injekcionom metodom su poređeni sa rezultatim dobijenim na atomsko apsorpcionom spektrometru, model Perkin Elmer 2380, opremljen sa jedinicom za generisanje hidrida MHS-20. Merenja su izvedena na 193,7 nm, širina razreza 0,7 nm, struja lampe 10 mA.

Ciklični voltamogrami su snimljeni na elektrohemijskoj jedinici Metrohm 797 VA Computance Instrument (Herisau, Švajcarska), troelektrodni sistem se sastojao od radne elektrode, rotirajuće platinske elektrode, referentne Ag/AgCl elektrode u 3 mol/dm³ kalijum-hloridu i platinske žice kao pomoćne elektrode.

3.2.2 FIA sistem za određivanje bakra



Slika 6. Šematski prikaz protočnog injekcionog sistema primjenjenog za određivanje bakra. C1, C2, nosači; A, akceptor; V₁ i V₂, injekcioni ventili; MC, petlja za mešanje; GDU, gasno-difuziona jedinica; AD, amperometrijski detektor; PO, potenciostat; RE, pisač; W, otpad.

Slika 6 predstavlja FIA sistem korišćen za indirektno određivanje bakra, opremljen sa dva injekciona ventila, gasno-difuzionom jedinicom i amperometrijskim detektorom. Korišćene su dve peristaltičke pumpe, model HPB 5400 (Iskra, Kranj, Slovenija) za uzorce i nosače, i model MS Reglo (Ismatec, Cirih, Švajcarska) sa mogućnošću regulacije protoka akceptorskog rastvora. Injekcioni ventili su model 5020 (Rheodyne, SAD) opremljeni petljama za uzorak zapremine $0,12\text{ cm}^3$. Gasno-difuziona jedinica je ista kao kod određivanja arsena. Sve cevčice su promera 0,5 mm. Protočna amperometrijska čelija (slika 5) se sastoji od radne srebrne elektrode (BASi, model MF-1008), referentne Ag/AgCl elektrode (BASi, model MF-2021) i pomoćne elektrode od nerđajućeg čelika. Srebrna radna elektroda je pre svakog snimanja polirana aluminijumskom pastom (BASi, $0,5\mu\text{m}$) i dobro isprana procedenom vodom i metanolom pre svakog snimanja. Radni potencijal je regulisan polarografom MA 5450 (Iskra, Slovenija). Dobijeni FIA signali su zabeleženi na pisaču marke Servograph Model 61 (Radiometer, Denmark).

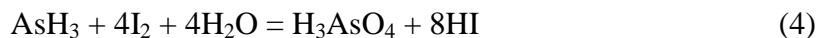
Rezultati dobijeni optimizovanom protočnom injekcionom metodom su poređeni sa rezultatim dobijenim na na atomsko apsorpcionom spektrometru, Perkin Elmer 2380 sa plamenim i elektrotermalnim atomizerom. Merenja su izvedena na 324,8 nm, širina razreza 0,7 nm, struja lampe 10 mA, serija standardnih rastvora za plamen je bila u opsegu $1 - 5\text{ mg/dm}^3$ i za grafitnu kivetu u opsegu $5 - 150\text{ }\mu\text{g/dm}^3$.

Ciklični voltamogrami su snimljeni na elektrohemijskoj jedinici Metrohm 797 VA Computance Instrument (Herisau, Švajcarska), troelektrodni sistem se sastojao od radne elektrode, rotirajuće srebrne elektrode, referentne Ag/AgCl elektrode u 3 mol/dm^3 kalijum-hloridu i platinske žice kao pomoćne elektrode.

4 REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Određivanje arsena FIA metodom sa amperometrijskom detekcijom

Za određivanje arsena razvijena je gasno-difuziona FIA metoda sa amperometrijskom detekcijom (slika 4, strana 31). Princip metode je sledeći: uzorak se ubrizgava ventilom sa petljom zapremine $0,2\text{ cm}^3$ u rastvor nosača, hlorovodonične kiseline (N). Nosač sa uzorkom dolazi do petlje (PM) gde se meša sa reagensom natrijum-borhidridom (R). Pri ovoj reakciji nastaje arsin koji donorskim tokom stiže do gasno-difuzione jedinice (GDJ). Tu molekuli arsina difunduju kroz teflonsku membranu (PTFE) i prelaze u akceptorski tok, rastvor joda u kalijum-jodidu (A). Jod se redukuje do jodida u prisustvu arsena(III) prema sledećoj reakciji:



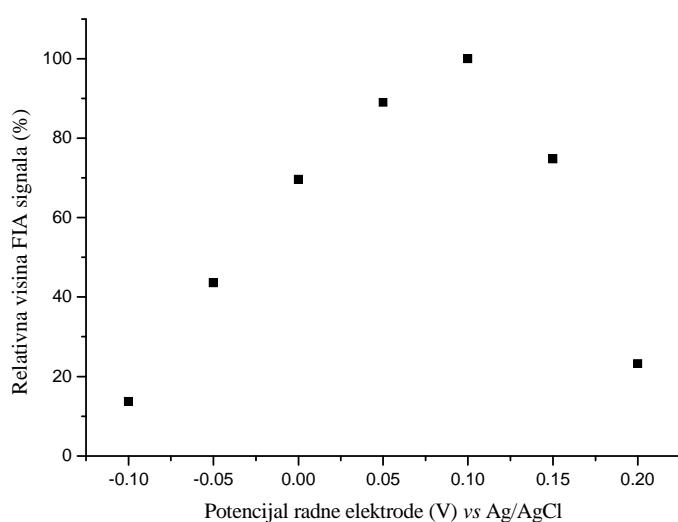
Jodid akceptorskim tokom stiže do amperometrijske ćelije (FC), gde se registruje struja redukcije jod/jodid. Reakcioni proizvodi napuštaju sistem kao otpadni materijal. Kao referentna elektroda koristi se srebro/srebrohloridna elektroda. Izmerena struja je proporcionalna koncentraciji arsena u ubrizgavanom uzorku ili standardu.

4.1.1 Optimizacija FIA sistema za određivanje arsena

U cilju pronalaženja optimalnih uslova za određivanje arsena proučavani su efekti nekoliko parametara.

Efekat potencijala platinske radne elektrode ispitivan je u intervalu od -0,10 do +0,20 V u odnosu na Ag/AgCl referentnu elektrodu. Na slici 7 (tabela P1 u Prilogu)

predstavljen je hidrodinamički voltamogram za standardni rastvor As(III) koncentracije 1 mg/dm^3 u rastvoru hlorovodonične kiseline koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Reagens je rastvor natrijum-borhidrida koncentracije 0,2 % u rastvoru natrijum-hidroksida koncentracije 0,1 %; nosač je rastvor hlorovodonične kiseline koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$; akceptor je rastvor joda koncentracije 1 mg/dm^3 u rastvoru kalijum-jodida koncentracije $0,05 \text{ mol/dm}^3$. Kao što se može videti visoka osetljivost dobijena je pri potencijalu od $+0,10 \text{ V}$. U svim daljim eksperimentima primenjivan je potencijal od $+0,10 \text{ V}$.

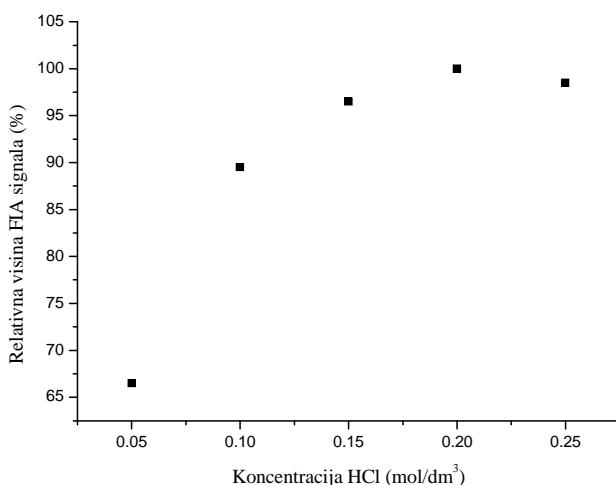


Slika 7. Hidrodinamički voltamogram za određivanje arsena

Ispitivana je mogućnost primene sumporne, perhlorne i hlorovodonične kiseline kao nosača. Tokom eksperimenata u kojima je kao nosač primenjen rastvor sumporne kiseline, zapaženo je da se pri ubrizgavanju slepe probe (rastvor sumporne kiseline koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$) javlja signal, što isključuje njenu primenu kao nosača zbog nedovoljne čistoće. U eksperimentima sa perhlornom kiselom kao nosačem zapaženo je da dolazi do cepanja signala za As(III). Najviši FIA signali se dobijaju primenom hlorovodonične kiseline kao nosača, zbog čega je njen uticaj detaljnije ispitivan.

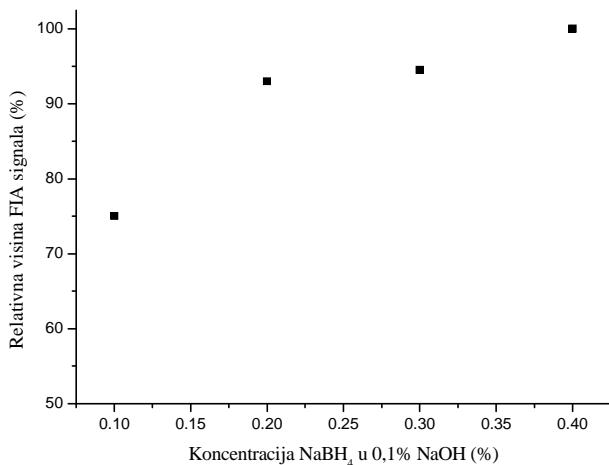
Efekat koncentracije hlorovodonične kiseline kao nosača na visinu signala proučavan je ubrizgavanjem uvek istog standardnog rastvora As(III) koncentracije 1 mg/dm^3 , dok je menjana koncentracija hlorovodonične kiseline u opsegu od 0,05 do

0,25 mol/dm³. Ova zavisnost je prikazana na slici 8 (tabela P2 u Prilogu). Sa povećanjem koncentracije kiseline raste izmerena struja. Sa slike se može videti da se najveća promena postiže kod promene koncentracije hlorovodonične kiseline sa 0,05 mol/dm³ na 0,1 mol/dm³. U svim daljim eksperimentima korišćena je 0,1 mol/dm³ HCl, radi uštede reagensa.



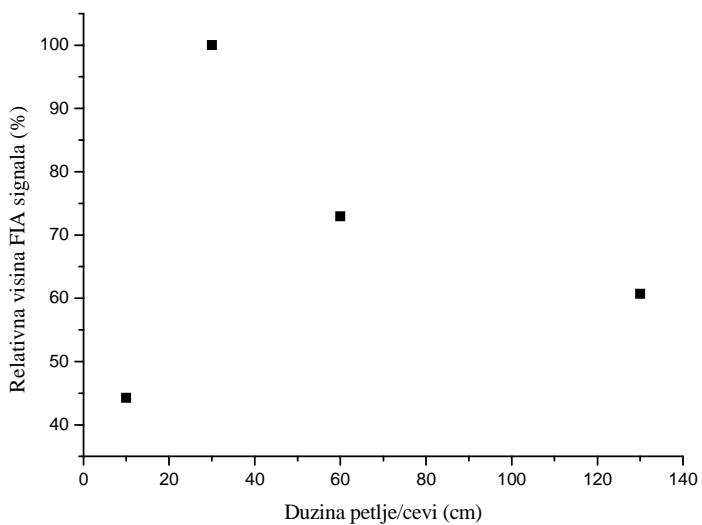
Slika 8. Uticaj koncentracije HCl u nosaču na visinu FIA signala

Efekat koncentracije rastvora natrijum-borhidrida, kao reagensa proučavan je ubrizgavanjem rastvora arsena koncentracije 1 mg/dm³ uz promenu koncentracije natrijum-borhidrida u opsegu od 0,1 do 0,4 %. Ova zavisnost je prikazana na slici 9, tabela P3 u Prilogu. Dovoljno visoki signali se dobijaju sa 0,1 % rastvorom borhidrida (relativna visina signala 75 %), i zbog uštede reagensa optimizacija sistema je urađena sa 0,1 % NaBH₄ u 0,1 % NaOH.



Slika 9. Uticaj koncentracije reagensa NaBH_4 (u $0,1\%$ NaOH) na visinu FIA signala

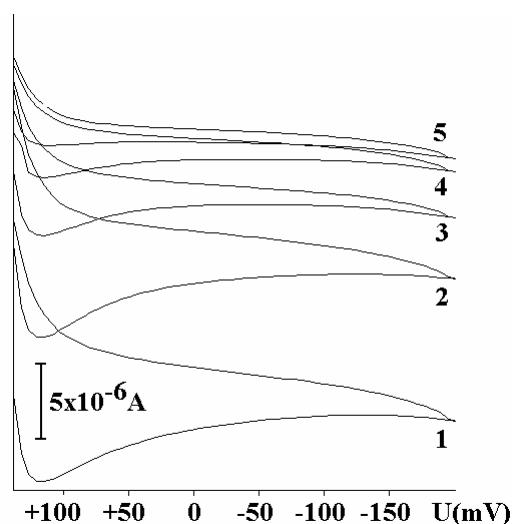
Ispitivan je uticaj dužine petlje za mešanje uzorka i reagensa u donorskem toku pre gasno-difuzione jedinice. Ispitivan je uticaj jednog kratkog voda (dužine 10 cm) i petlji za mešanje različitih dužina (30, 60 i 130 cm). Na slici 10 (tabela P4 u Prilogu) su predstavljeni dobijeni rezultati. Upotrebom kratkog voda nisu postignuti zadovoljavajući rezultati. Zbog same geometrije voda nije došlo do reakcije građenja hidrida. Viši signali su dobijeni korišćenjem petlji za mešanje. Najviši signal je dobijen kada je u sistem uvedena petlja za mešanje dužine 30 cm, daljim povećanjem dužine reakcionog puta značajno se smanjuje osetljivost sistema.



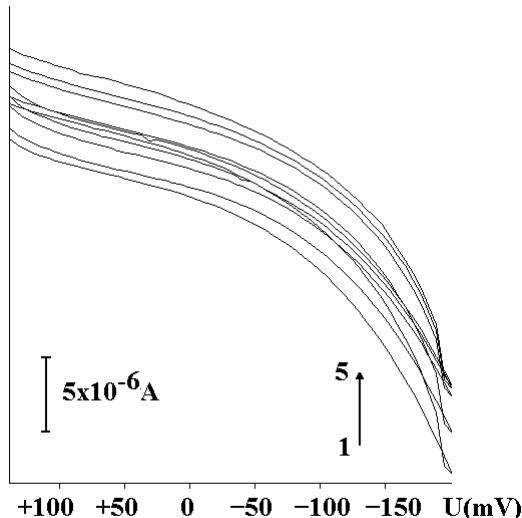
Slika 10. Uticaj dužine kraćeg voda (10 cm) i petlje za mešanje (dužine 30, 60 i 130 cm) i na visinu FIA signala.

Sledeći ispitivani parametar je uticaj različitih akceptorskih rastvora. Rastvor sumporne kiseline, kalijum-heksacijanoferata(III), rastvor joda u kalijum-jodidu i rastvor joda u etanolu korišćeni su kao akceptorski rastvori. Promene struje su zabeležene upotrebom rastvora joda u jodidu. Snimljeni su ciklični voltamogrami da bi se dobila potvrda elektrohemijskih procesa na platinskoj elektrodi. U tu svrhu je sastavljen sistem sličan već opisanom sistemu za određivanje arsena (slika 4). Umesto amperometrijskog detektora povezana je Metrohm-ova elektrohemijska čelija. Ciklični voltamogrami su snimljeni u opsegu +150 do -200 mV u odnosu na srebro/srebro hloridnu referentnu elektrodu, na platskoj radnoj elektrodi prečnika 1 mm i pri brzini skeniranja od 100 mV/s. Snimljeni su voltamogrami u prisustvu različitih akceptorskih rastvora i dobijeni voltamogrami su predstavljeni na slikama 11-13. Voltamogram 1 na slici 11 predstavlja ciklični voltamogram za osnovni elektrolit rastvor joda koncentracije 1 mg/dm^3 u rastvoru kalijum-jodida koncentracije $0,05 \text{ mol/dm}^3$, reagens je rastvor natrijum-borhidrida koncentracije 0,1 % u rastvoru natrijum-hidroksida koncentracije 0,1 %, i rastvor hlorovodonične kiseline koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Na potencijalu od +100 mV javlja se signal koji potiče od redukcije joda do jodida. Intenzitet signala se smanjuje nakon ubrizgavanja rastvora arsena(III) koncentracije 1 mg/dm^3 (2-5). Slike

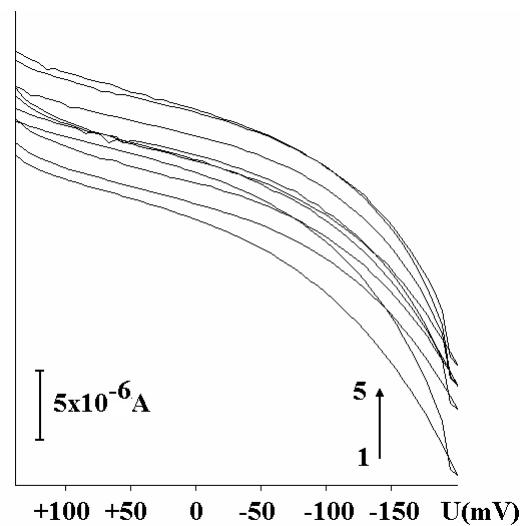
12 i 13 predstavljaju ciklične voltamograme snimljene za rastvor kalijum-heksacijanoferata(III) (slika 12) i sumporne kiseline (slika 13) kao akceptorskog rastvora, na kojim izostaje signal na 100 mV. Važnu ulogu za ovu elektrohemiju reakciju ima prisustvo jodidnog jona, što je dokazano kada je u FIA sistemu kao akceptorski rastvor upotrebljen rastvor joda u apsolutnom etanolu, pri čemu nije došlo do promene intenziteta struje.



Slika 11. Ciklični voltamogrami snimljeni na platinskoj radnoj elektrodi površine 1 mm pri brzini skeniranja od 100 mV/s. Ciklični voltamogrami za 1 mg/dm³ joda u 0,05 mol/dm³ kalijum/jodida, 0,1 % NaBH₄ u 0,1 % NaOH, 0,1 mol/dm³ HCl (1) i posle ubrizgavanja 1 mg/dm³ As(III) (2-5).



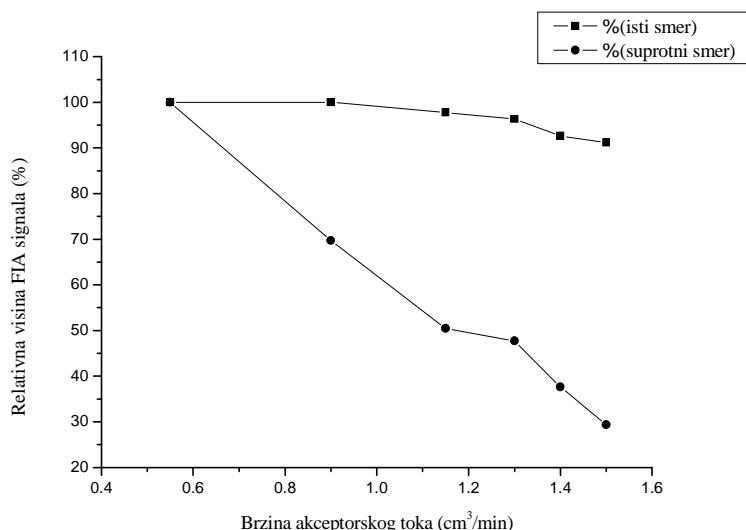
Slika 12. Ciklični voltamogrami snimljeni na platinskoj radnoj elektrodi površine 1 mm pri brzini skeniranja od 100 mV/s. akceptor 1 mg/dm³ kalijum/heksacijanoferat(III) u 0,01 mol/dm³ NaCl, 0,1 % NaBH₄ u 0,1 % NaOH, 0,1 mol/dm³ HCl (1) i posle ubrizgavanja 1 mg/dm³ As(III) (2-5).



Slika 13. Ciklični voltamogrami snimljeni na platinskoj radnoj elektrodi površine 1 mm pri brzini skeniranja od 100 mV/s. akceptor 0,01 mol/dm³ H₂SO₄, 0,1 % NaBH₄ u 0,1 % NaOH, 0,1 mol/dm³ HCl (1) i posle ubrizgavanja 1 mg/dm³ As(III) (2-5).

Efekat radne zapremine uzorka (debljina gasketa) je deo prethodno publikovanog rada za isti tip celijske [66].

Ispitivan je i efekat smera i brzine tokova u gasno-difuzionoj jedinici (slika 14, tabele P5 i P6 u Prilogu). Manje brzine akceptorskog toka ($0,90 \text{ cm}^3/\text{min}$) za isti i suprotni smer su dale najviše signale. U narednim eksperimentima korišćen je isti smer akceptora i donora sa nešto većom brzinom donorskog toka ($1,1 \text{ cm}^3/\text{min}$) jer on omogućava veći broj analiza u jedinici vremena. Brzina donorskog toka je u svim daljim eksperimentima bila $2,7 \text{ cm}^3/\text{min}$. Da bi se smanjio šum koji se javlja pri velikoj osetljivosti sistema (jačina struje od $3 \mu\text{A}$) ubačen je širi vod kao prigušivač, pre unošenja joda u gasno-difuzionu jedinicu.



Slika 14. Uticaj brzine akceptorskog toka na visinu FIA signala.

Efekat temperature ispitivan je u opsegu od $20\text{-}50^\circ\text{C}$. Primećeno je da sa povećanjem temperature ne dolazi do povećanja visine FIA signala što se može objasniti velikom brzinom reakcije građenja arsina i njegovom isparljivošću. Svi dalji eksperimenti su izvođeni na sobnoj temperaturi.

Ispitivane su i potencijalne smetnje koje bi mogle da potiču od antimona, kalaja i selena s obzirom da ovi elementi grade lako isparljive hidride. Ubrizgavani su rastvori koji su sadržavali različite kombinacije koncentracija ometajućih supstanci i arsena(III) (čija je koncentracija bila stalna i to $1 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$). Rezultati su sledeći: ubrizgavanjem $10 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Se(IV)}$, $5 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Sn(II)}$ i $1 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Sb(III)}$ rastvora u optimizovanom FIA sistemu nije bilo promene signala u odnosu na signal koji daje $1 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ As(III)}$.

Ispitivan je i uticaj petovalentnog arsena i dobijeni rezultati su pokazali da petovalentni arsen iste koncentracije (1 mg/dm^3) ne ometa određivanje.

Pored navedenih interferenata ispitivan je uticaj Fe(II), Fe(III) i hidrazina na određivanje arsena. Rastvori gvožđa(II) koncentracije 1 mg/dm^3 i hidrazina iste koncentracije nisu ometali određivanje arsena(III) koncentracije 1 mg/dm^3 . Ubrizgavanjem rastvora gvožđa(III) koncentracije 1 mg/dm^3 signal za arsen je povećan 50%. Kada je koncentracija gvožđa(III) smanjena na $0,5 \text{ mg/dm}^3$ dobijen je signal koji je odgovarao koncentraciji arsena od 1 mg/dm^3 .

Razvijena metoda omogućava razlikovanje arsena(III) i arsena(V). Pripremljeni su sintetički uzorci koji sadrže samo As(III) i As(V) ili njihovu smešu. Svaki od rastvor je prethodno bio tretiran kalijum-jodidom za redukciju As(V) tako što je 1 cm^3 rastvora jodida koncentracije $0,02 \text{ mol/dm}^3$ dodat je u $100,00 \text{ cm}^3$ radnog rastvora arsena 30 minuta pre ubrizgavanja. Po isteku 30 minuta rastvor je ubrizgan i dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 1. Važno je naglasiti da pri ovim određivanjima nisu primećene smetnje od viška jodida ili joda u rastvoru.

Tabela 1. Određivanje As(III) i As(V) u sintetičkim uzorcima.

Dodato As(III) (mg/dm^3)	Dodato As(V) (mg/dm^3)	Nađeno ($\text{mg/dm}^3 \pm$ RSD) ^a	Recovery (%)
10	0	$9,8 \pm 0,2$	98
5	5	$9,9 \pm 0,2$	99
0	10	$9,8 \pm 0,2$	98

^a Rezultati su dati kao srednje vrednosti tri ubrizgavanja \pm RSD

Granica detekcije ove gasno-difuzione FIA metode, pri optimalnim uslovima, iznosi $5 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ arsena (određivan kao signal tri puta viši od šuma), što odgovara apsolutnoj granici detekcije od 100 pg As(III) za uzorak zapremine $0,2 \text{ cm}^3$.

Ispitivana je i reproduktivnost sistema šestostrukim ubrizgavanjem standardnog rastvora arsena. Relativna standardna devijacija za šest uzastopnih ubrizgavanja rastvora As(III) koncentracije 1 mg/dm³ iznosi 2,00 % (tabela P7 u Prilogu).

4.1.2 Rezultati određivanja arsena u uzorcima otpadnih voda

Dinamički linearni opseg metode je proučavan trostrukim ubrizgavanjem standardnih rastvora As(III) i dobijen je za dva opsega koncentracija od 0,1 do 1,0 mg/dm³ i od 1,0 do 10,0 mg/dm³ čime je dobijena linearna zavisnost visine FIA signala od koncentracije (tabele P8 i P9 u Prilogu). Jednačina prave za niži opseg je:

$$I = (0,170 \pm 0,009)c + (0,012 \pm 0,005)$$

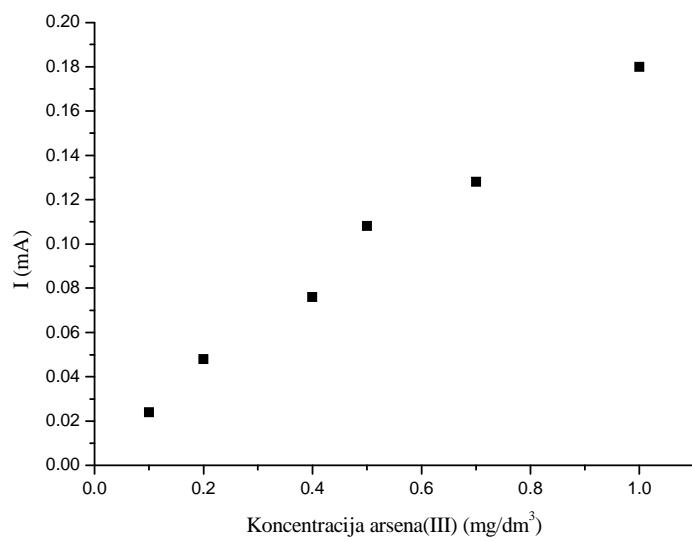
a koeficijent korelacije je 0,994,

a za standarde od 1,0 do 10,0 mg/dm³ jednačina prave je:

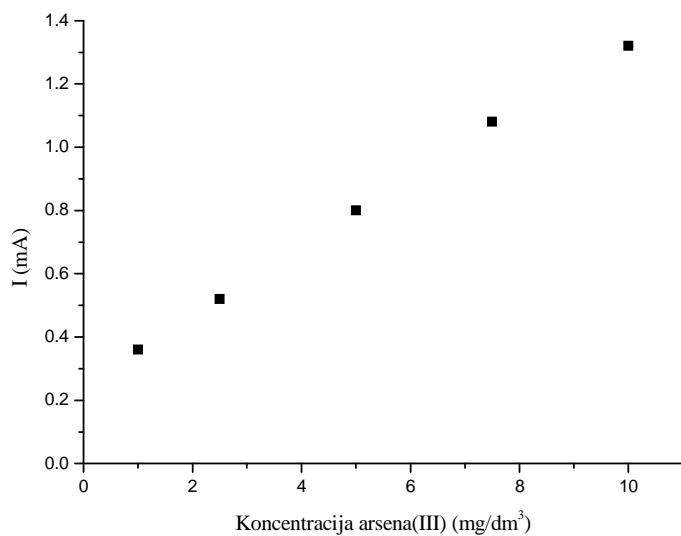
$$I = (0,108 \pm 0,002)c + (0,256 \pm 0,011),$$

a koeficijent korelacije je 0,9996.

Optimizovani sistem primjenjen je na određivanje sadržaja arsena u uzorcima otpadnih voda, rezultati su predstavljeni u tabeli 2. U tabeli su dati i rezultati dobijeni HG-AAS.



Slika 15. Kalibraciona prava za određivanje arsena u opsegu 0,1 do 1,0 mg/dm³



Slika 16. Kalibraciona prava za određivanje arsena u opsegu 1,0 do 10,0 mg/dm³

Tabela 2. Rezultati analize otpadne vode dobijeni ispitivanom metodom i HG-AAS-om.

UZORAK OTPADNE VODE	NAĐENO ARSENA (mg/dm ³) ^a	
	HG-AAS	FIA
1	0,191±0,004	0,195±0,008
2	0,136±0,003	0,130±0,006
3	0,287±0,006	0,280±0,012
4	0,119±0,002	0,120±0,005

^aRezultati su dati kao srednje vrednosti tri ubrizgavanja ± RSD

Kao što se vidi, postoji dobro slaganje predložene FIA metode sa HG-AAS metodom. U svakom od uzoraka je dodata određena količina kalijum-jodida radi redukcije arsena(V). Dobijeni rezultati su pokazali da u uzorcima nije bilo prisutnog arsena(V), intenziteti struja se nisu razlikovali od intenziteta struja dobijenih za uzorce koji nisu prethodno obrađeni kalijum-jodidom.

4.2 Određivanje bakra FIA metodom sa amperometrijskom detekcijom

4.2.1 Cijanidi, njihovo određivanje i kompleksi cijanida i bakra

Natrijum i kalijum cijanid su rastvorni u vodi, pri čemu cijanidni jon hidrolizuje i daje molekulski cijanovodonik prema reakciji:



Cijanovodnik je slaba kiselina ($K_a = 4,89 \times 10^{-10}$) čija disocijacija zavisi od pH vrednosti. Na pH 9,3, polovina cijanida postoji kao slobodni jon. Zbog toga su svi postupci koje uključuju cijanidni jon izvode na pH vrednosti većoj od 10.

U vodenim rastvorima postoje četiri glavne klase jedinjenja cijanida, slobodni cijanid, kompleksi sa metalima, cijanat i tiocijanatne vrste i organocijanidna jedinjenja. Kompleksi cijanida sa metalima se dele u dve grupe. Metali koji grade slabe komplekse (“weak acid dissociable”) koji disosuju na pH vrednosti između 4 i 6, zbog čega su nestabilniji u prirodnim uslovima, a zbog toga i toksičniji. Slabe komplekse cijanidi grade sa srebro(I), kadmijum(II), bakar(I), nikl(II), cink(II) i živa(II) jonima. Stabilnije komplekse cijanidi grade sa fero i feri jonima, zlatom, kobaltom i platinom. Ovi kompleksi disosuju na pH vrednostima ispod 2 [68].

Postoje tri glavne specijacije cijanida koje se mogu odrediti analitičkim metodama. Prva vrsta je ukupni cijanid, koja podrazumeva cijanid prisutan u svim oblicima u rastvoru. Druga vrsta je cijanid rastvoran u slabo kiselim rastvorima, podrazumeva slobodan cijanid i cijanid vezan u slabim kompleksima [69]. I poslednja vrsta je slobodan cijanid koji uključuje samo slobodne oblike cijanida, cijanidni anjon i cijanovodonik [70].

Za analizu slobodnih cijanida koriste se senzori bilo sa srebrnom ili bakarnom elektrodom kao radnom elektrodom. Struja koja se meri je posledica oksidacije metala, pri čemu se gradi rastvorna cijanidna vrsta (reakcija 6), koja je u direktnoj je vezi sa koncentracijom cijanida. Izbor srebrne elektrode kao radne opravdava se time da je oksidacija srebra u rastvoru cijanida manje ometana drugim faktorima nego zlatna ili bakarna i daje dobru reproduktivnost. Elektrohemiska reakcija koja se prati na srebrnoj elektrodi je predstavljena sledećom reakcijom:



Protočno injekciona metoda sa amperometrijskom detekcijom je zvanična metoda za određivanja dostupnog cijanida u vodama i otpadnim vodama [69,71]. U

ovim uzorcima mogu da se određuju cijanidni jon, cijanovodonik i cijanid iz kompleksa sa cinkom, bakrom, kadmijumom, živom, niklom i srebrom. Postupak određivanja je sledeći: uzorak cijanida ponesen rastvorom nosača (rastvor hlorovodonične kiseline koncentracije $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$) se meša sa novom količinom kiseline (hlorovodonična kiselina koncentracija $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$). Cijanovodonik nastao u reakciji difunduje kroz polupropustljivu membranu u tok akceptora (rastvor natrijum-hidroksida koncentracije $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$) koji rastvoren i cijanid dovodi do amperometrijskog detektora koji se sastoji od radne srebrne elektrode, referentne srebro-srebrohloridne elektrode i pomoćne elektrode od nerđajućeg čelika. Potencijal određivanja je $0,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. Da bi bilo moguće odrediti cijanide prisutne u obliku kompleksnih jedinjenja u uzorce je dodavan reagens za izmenu liganada, pomoću kojih je cijanid oslobođen iz kompleksa. Selektivnost metode je povećana uvođenjem gasno-difuzione jedinice, međutim pod opisanim uslovima sulfidi su i dalje ometali određivanje. Pod datim eksperimentalnim uslovima sulfidi grade isparljivi vodonik-sulfid koji difunduje kroz membranu i dolazi do elektrode gde reaguje sa srebrom, a takođe reaguju i sa samim cijanidom gradeći tiocijanat. Sulfidi su uklonjeni iz uzorka taloženjem sa olovo(II)-karbonatom.

Prethodno opisana zvanična metoda za određivanje cijanida se zasniva na metodi koju su razvili Milosavljević i saradnici [69]. Uslovi za određivanje se razlikuju u koncentraciji reagenasa: nosač i reagens, $0,2 \text{ mol}/\text{dm}^3$ hlorovodonočina kiselina; akceptor, $0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3$ natrijum-hidroksid. Ubrizgavanjem kompleksa cijanida sa različitim metalima dobili su sledeće rezultate. Pod optimizovanim uslovima, kompleksi bakra, kadmijuma i cinka dali su signale koji odgovaraju čistom cijanidu, dok kod ubrizgavanja kompleksa cijanida sa srebrom, rastvora gvožđa(II) i gvožđa(III) i zlata, izostali su signali. Kompleksi srednje stabilnosti, živa, srebro i nikl su ometali određivanje u zavisnosti od njihove koncentracije.

Bakar(II) je jak oksidans u prisustvu cijanida zbog građenja stabilnih cijano kompleksa. Ravnoteža bakarnog jona sa cijanidnim može da se predstavi preko sledećih reakcija uz odgovarajuće konstante:





$$K_2 = [\text{Cu}(\text{CN})_2^-]/[\text{CuCN}][\text{CN}^-] \quad (8)$$



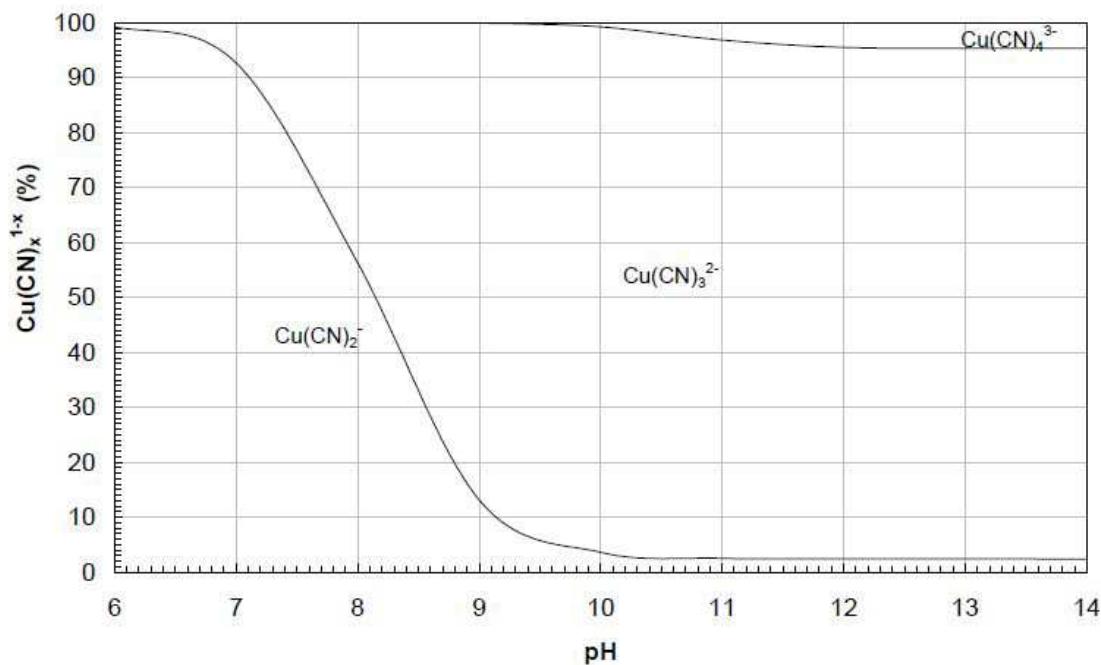
$$K_3 = [\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]/[\text{Cu}(\text{CN})_2^-][\text{CN}^-] \quad (9)$$



$$K_4 = [\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]/[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}][\text{CN}^-] \quad (10)$$

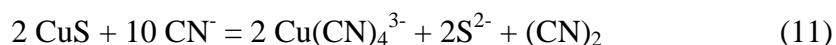
Kumulativne konstante građenja su [72] $\beta_1 = 3,09 \times 10^6$; $\beta_2 = 1,82 \times 10^{15}$; $\beta_3 = 7,01 \times 10^{19}$; $\beta_4 = 3,55 \times 10^{21}$.

Zastupljenost kompleksnih vrsta zavisi od koncentracije cijanida. Za višu koncentraciju cijanida značajna količina CuCN_3^{2-} i CuCN_4^{3-} su uvek prisutne u rastvoru, a u slučaju nižih koncentracija CuCN_3^{2-} i CuCN_2^- su dominantne vrste. Sa slike 17 se vidi da je za više pH vrednosti (10 do 13) CuCN_3^{2-} je dominantna vrsta, ali su i CuCN_2^- i CuCN_4^{3-} prisutne u rastvoru. Raspodela kompleksa zavisi od pH vrednost kao i od koncentracije i odnosa koncentracije bakra i slobodnog cijanidnog jona u rastvoru. Kompleksi višeg reda su stabilniji pri višim pH vrednostima i koncentracijama cijanidnog jona.



Slika 17. Dijagram raspodele bakar-cijanidnih kompleksa u funkciji od pH, za koncentraciju slobodnog cijanida od 10^{-3} mol/dm³. Izvor: www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/ST2002-004-00.pdf. Pristup 23.10.2012.

Indirektna određivanja cijanida u prisustvu bakra koja se zasnivaju na redoks reakciji ove dve jonske vrste nisu nepoznata. Haj-Hussein i saradnici [73] su određivali cijanide spregnutom protočno injekcionom analizom sa atomskom apsorpcionom spektrometrijom. Protočni sistem se sastojao od jednog toka, iza injekcionog ventila postavljena je mikrokolona ispunjena bakar-sulfidom. Rastvor cijanida u kalijum-hidroksidu (pH 11,0) je ubrizgan u sistem, prolaskom kroz kolonu cijanidi su rastvarali bakar gradeći rastvorne komplekse. Rastvoren bakar je određen na atomskom apsorpcionom spektrometru u plamenu na 324,7 nm. Kao nosači ispitivani su 2 % amonijak, 1 % azotna kiselina, acetatni pufer (pH 5,0), boratni pufer (pH 9,2) i kalijum hidroksid (pH 11,0). Rezultati su pokazali da su povećanjem pH vrednosti (preko 9,2) smanjene pozadinske smetnje, a ujedno je i povećan signal za koncentraciju cijanida. Korišćenjem kiselijih rastvori povećano je rastvaranje bakar-sulfida. Ispitivali su i uticaj prisustva drugih anjona na ovo određivanje. Rezultati su pokazali da prisustvo acetata, sulfata, borata, oksalata, fosfata, tiocijanata, bromida, hlorida, jodida, nitrata, nitrita, fluorida i karbonata u dvadeset puta većoj koncentraciji nisu ometali određivanje. Jedine smetnje imali su u prisustvu citratnog jona. Autori su izračunali i molski odnos bakra i cijanida, računanjem disperzionog koeficijenta D. Našli su da je za ovaj sistem molski odnos bakar(I) : cijanid = 1 : 1,15, predviđeni odnos je 1 : 5 prema stehiometrijskoj reakciji



To ukazuje da je efikasnost konverzije pod uslovima reakcije i protočnog sistema oko jedne trećine. Zaključili su da je efikasnost određena kinetičkim faktorima i menja se sa uslovima određivanja.

Safavi i saradnici [74] su indirektno određivali cijanidni jon i cijanovodonik adsorptivnom striping voltametrijom na živinoj elektrodi, koristeći efekat cijanida na katodnom adsorptivnom piku bakar-adenina. Metoda se bazira na kompetitivnom građenju kompleksa bakra sa cijanidom i bakra sa adeninom. Kao osnovni elektrolit korišćen je Briton-Robinsonov pufer (smeša borne, ortofosforne i glacijalne sirćetne kiseline, pH 6,42). Postupak je sledeći: prvo je snimana struja za bakar-adenin

kompleks pri pH 6,42, zatim je pH povećan na 8-9 i u rastvor je dodan cijanid i snimljena je odgovarajuća struja u prisustvu cijanida. Smanjenje struje sa i bez prisustva cijanida odgovara koncentraciji cijanida. Promena pH ima veliki uticaj na ovo određivanje. Autori su merili relativno sniženje struje bakra na vrednostima pH od 3 do 11, kao i uticaj uvođenja argona u sistem. Zaključili su da na pH = 6,5 postižu najveće sniženje struje i da se na toj pH vrednosti najmanja količina cijanida uklanja tokom uvođenja argona. Ispitivan je i uticaj drugih jona. Najveće smetnje su izazvali prisustvo hroma(VI), tiosulfata i površinski aktivnih supstanci. Smetnje su uklanjali ili primenom negativnijeg potencijala akumulacije (jodidi), dodatkom interferentna osnovnom elektrolitu (hloridi, citrati, kobalt(II)), povećanjem koncentracije adenina ili metodom standardnog dodatka (ako su prisutni površinski aktivne supstance u nižim koncentracijama, za više koncentracije neophodno ih je prethodno ukloniti razaranjem).

U slučaju određivanje cijanida u realnim uzorcima, koji često sadrže znatne količine sulfida i tiocijanata, poželjno je odvajanje cijanida iz kompleksnog matriksa uzorka. Uvođenjem gasno-difuzione jedinice razvijene su metode za odvajanje cijanida [75]. Cijanidi se odvajaju u obliku cijanovodonika iz kiselog rastvora koji difunduje kroz hidrofobnu poroznu membranu i rastvara se u baznom akceptorskom toku sa druge strane membrane. Gasno-difuziona jedinica odvaja cijanide od ostalih jonskih vrsta prisutnih u uzorku, osim od sulfida, koji takođe u kiseloj sredini kao vodonik-sulfid difunduju u bazni akceptorski rastvor i ometaju određivanje zavisno od vrste detekcije.

Nikolić i saradnici [76] su razvili protočno injekcioni sistem za amperometrijsko određivanje cijanida na modifikovanoj srebrnoj elektrodi bez gasno-difuzione jedinice. FIA sistem se sastojao od dva toka, tok uzorka (rastvor cijanida) i rastvor nosača (boratni pufer pH 8,0). Za mešanje rastvora služila je jedna petlja za mešanje (dužine 30 cm i prečnika 0,5 mm). Nastali cijanovodonik je direktno dolazio do radne srebrne elektrode. Radna elektroda je modifikovana smešom holesterola, stearinske kiseline i hloroformu koji sadrži L- α -fosfatidilholin. Nastali cijanovodonik difunduje kroz lipidnu membranu i detektuje se na elektrodi dajući odgovarajuću anodnu struju. Kao nosač korišćena je destilovana voda, a kao reagens ispitivan je uticaj četiri rastvora, 0,1 mol/dm³ hlorovodonična kiselina, acetatni pufer (pH 4,5), 0,1 mol/dm³ kalijum-nitrat i

boratni pufer (pH 8,0). Najviši signali dobijeni su uz boratni pufer i kratku petlju za mešanje, što ukazuje na to da je reakcija građenja cijanovodonika dovoljno brza. Iako se cijanidi amperometrijski određuju na potencijalu od 0,0 V vs. Ag/AgCl, uz modifikaciju elektrode viši signali su dobijeni na potencijalu radne elektrode od +0,1 V. Autori su obavili i opsežno ispitivanje smetnji. Rezultati su pokazali da prisustvo bromida, hlorida, tiocijanata i tiosulfata ne ometaju određivanja cijanida, iako su elektroaktivne vrste na čistoj srebrnoj elektrodi. Jodidi su uzrokovali značajno povećanje anodne struje kada su bili prisutni u dvadeset puta većoj koncentraciji, kada je njihova koncentracija smanjena deset puta, nisu ometali određivanje. Ovako modifikovanom elektrodom nije bilo moguće odrediti cijanide u prisustvu sulfida, sulfidi pod datim uslovima grade vodonik-sulfid koji prolazi kroz lipidni sloj i dolazi do površine elektrode. Smetnje od sulfida su uklonjene taloženjem sa olovo(II)-acetatom.

4.2.2 Optimizacija FIA sistema za određivanje bakra

Prethodno opisani FIA sistemi se sastoje od jednog toka nosača (najčešće hlorovodonična kiselina), u koji je ubrizgavan cijanid. Cijanid u kiseloj sredini hidrolizuje i nastali cijanovodonik je ili direktno ili preko gasno-difuzione jedinice dolazio do amperometrijskog detektora. U slučaju sistema opremljenih sa gasno-difuzionom jedinicom kao akceptorski rastvor korišćen je rastvor natrijum-hidroksida. Prepostavili smo da bi manjom modifikacijom takvog sistema bilo moguće odrediti i bakar. Prvi korak je bio uvođenje još jednog toka koji bi uvodio bakar u sistem. Uslovi koji su morali da se zadovolje su sledeći:

- Poželjno je da je nosač za rastvor cijanida bude jaka baza;
- Nosač za bakar je morao biti neutralan ili kiseo rastvor, da bi se sprečilo taloženje bakra kao hidroksida, ili nekih nerastvornih soli;
- pH rastvora u smeši bi trebao da bude u opsegu 9 – 10.

Pravom kombinacijom navedenih parametara moraju se obezbediti uslovi za odvijanje dve kompetitivne reakcije, jedna je hidroliza cijanida, pri čemu mora biti dovoljno slobodnog cijanidnog jona za građenje cijano kompleksa bakra (pH preko 9, da bi bio zastavljen $[Cu(CN)_3]^{2-}$), a sa druge strane, da nastane dovoljna količina cijanovodonika koja difunduje kroz gasno-difuzionu jedinicu i koja se detektuje na amperometrijskom detektoru.

Sistem je morao biti opremljen gasno-difuzionom jedinicom, da bi se smanjile smetnje od onih jonskih vrsta koje bi reagovale na srebrnoj elektrodi. Pošto je u pitanju indirektno određivanje, postoje ometajuće supstance koje će da utiču na kvantitativnost građenja cijano kompleksa i cijanovodonika.

Protočni sistem sa kojim je započeto istraživanje se sastojao od jednog ventila za ubrizgavanje kiselog rastvora bakra u tok cijanida, petlje za mešanje u kojoj su se odvijale dve reakcije, nastajanje kompleksa i cijanovodonika, gasno-difuzione jedinice i akceptorskog rastvora. Bazna linija je predstavljala anodnu struju oksidacije srebra u prisustvu cijanidnog jona, a sa ubrizgavanjem bakra dobijeni signali su predstavljali smanjenje intenziteta anodne struje. Veliki problem kod ovakvog sistema je rastvaranje srebrne elektrode, koje je posle nekog vremena bilo uočljivo golinom okom [77]. Zbog toga je morao biti ubačen još jedan injekcioni ventil, za injektovanje rastvora cijanida.

Uz dva ventila za ubrizgavanje i jednu petlju za mešanje u kojoj se odvijala reakcija između cijanida i bakra, ubačena je još jedna petlja pred gasno-difuzionu jedinicu u kojoj je dodatni tok unosio rastvor hlorovodonične kiseline. Takav sistem nije davao zadovoljavajuće rezultate. Dodatni tok kiseline je uticao na disocijaciju kompleksa (nestabilnost kompleksa u kiselim rastvorima), a i zbog povećane disperzije sistem nije bio dovoljno osetljiv (niske vrednosti anodne struje za rastvor cijanida).

Uklanjanjem dodatnog toka hlorovodonične kiseline i petlje za mešanje, FIA sistem je izgledao kao što je predstavljeno na slici 6 (strana 37). Uzorak cijanida se ubrizgava ventilom za ubrizgavanje (V1) zapreme 0,12 cm³ u rastvor nosača, natrijum-hidroksida (C1). U petlji za mešanje (MC) se rastvor meša sa drugim nosačem

(C2), rastvorom hlorovodonicične kiseline pri čemu se gradi isparljivi cijanovodonik. Proizvod te reakcije dolazi do gasno-difuzione jedinice (GDU) gde difunduje u akceptorski tok, rastvor natrijum-hidroksida (A). Cijanovodonik se rastvara, i cijanidni jon dolazi na radnu srebrnu elektrodu gde pri odgovarajućem radnom potencijalu dolazi do rastvaranja srebrne elektrode i detektuje se anodna struja (I_{CN}), kao proizvod redukcije srebra u prisustvu cijanidnog jona. U drugom koraku, istovremeno je pored injektovanja rastvora cijanida, ubrizgan rastvor bakra ventilom za ubrizgavanje, opremljen petljom za uzorak zapremine $0,12\text{ cm}^3$ u rastvor nosača (C2). U petlji za mešanje (MC) dolazi do reakcije građenja cijano kompleksa bakra i reakcije građenja isparljivog cijanovodonika. Cijanovodonik u manjoj količini dolazi do gasno-difuzione jedinice (GDU), difunduje u akceptorski tok (A) i dolazi do amperometrijskog detektora gde se detektuje anodna struja smanjenog intenziteta (I_{CN+Cu}). Smanjenje intenziteta struje odgovara razlici $\Delta I = I_{CN} - I_{CN+Cu}$, što odgovara koncentraciji ubrizganog rastvora bakra. Optimizacija opisanog sistema je podrazumevala, izbor nosača i koncentracije nosača za rastvor cijanida i za rastvor bakra, dužina petlje za mešanje, izbor akceptorskog rastvora i brzina njegovog protoka.

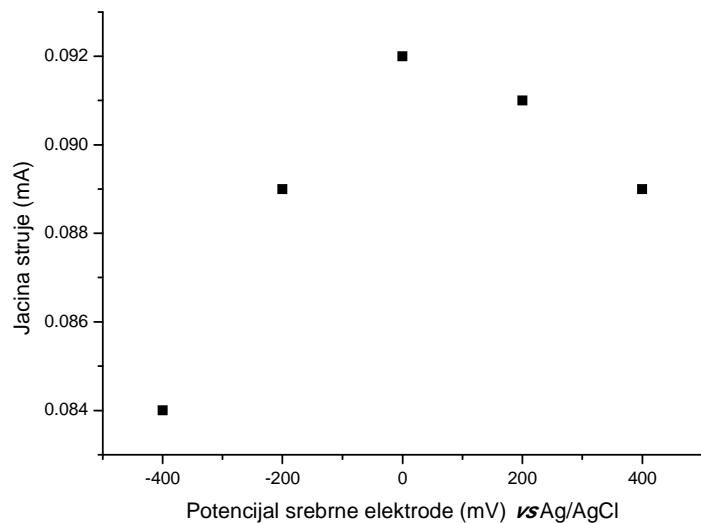
Tokom optimizacije sistema posmatrao se relativno sniženje intenziteta struje ($\Delta I_{Cu} = I_{CN+Cu} / I_{CN} (\%)$) i optimalni uslovi su oni za koje se dobijalo najveće smanjenje signala. Otpadni tokovi su sakupljeni u zasićeni rastvor natrijum-hidroksida koji je nakon završenih eksperimenata uklonjen na odgovarajući način.

Pre svakog snimanja srebrna elektroda je optimizovana injektovanjem rastvora cijanida koncentracije 1 mmol/dm^3 dok se nije postigla reproduktivnost sistema, bolja od 95%, za šta je bilo dovoljno 10 uzastopnih injektovanja rastvora cijanida.

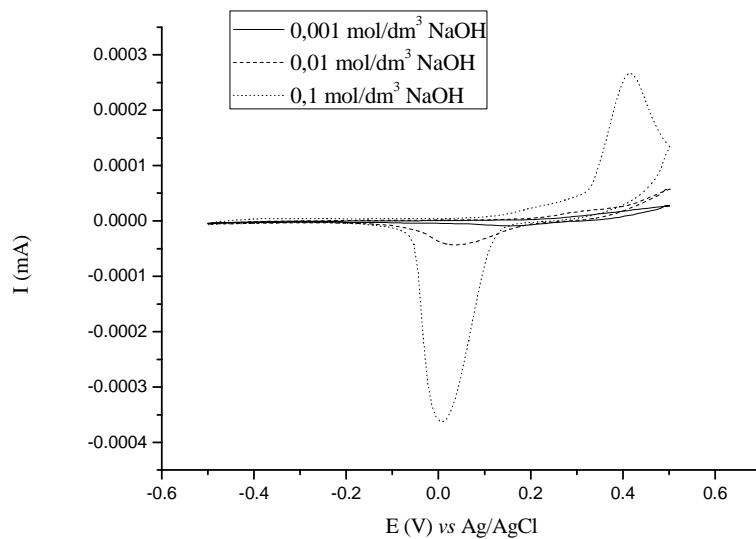
Prvi korak optimizacije protočnog sistema je snimanje hidrodinamčkog voltamograma. Svi eksperimenti su izvedeni na sobnoj temperaturi.

Hidrodinamički voltamogram je snimljen za rastvor cijanida koncentracije $100\text{ }\mu\text{mol/dm}^3$ u opsegu od -400 do +400 mV u odnosu na Ag/AgCl referentnu elektrodu. Najviši FIA signal dobijen je na 0,0 V (slika 18, tabela P10 u Prilogu). Radni potencijal

za sva snimanja je 0,0 V u odnosu na Ag/AgCl. Ovo je potvrđeno i snimanjem cikličnih voltamograma (slika 19).



Slika 18. Hidrodinamički voltamogram za određivanje bakra.



Slika 19. Ciklični voltamogrami za $500 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ cijanide u natrijum-hidroksidu različitih koncentracija ($0,001, 0,01$ i $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{NaOH}$).

Efekat radne zapremine uzorka (debljina gasketa) je deo prethodnog ispitivanja [66].

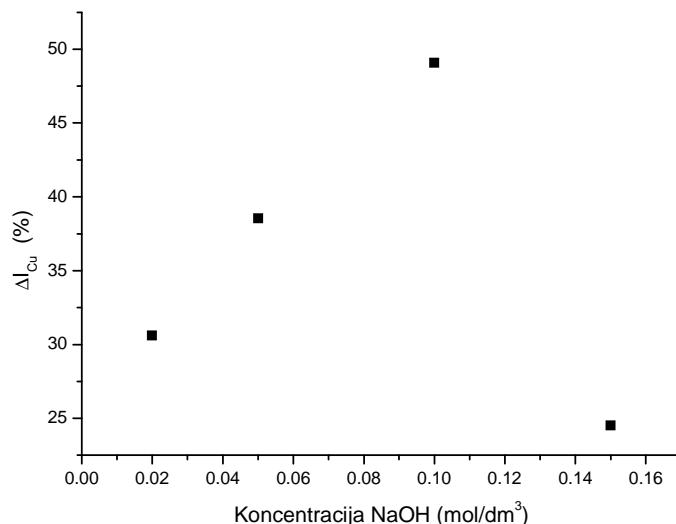
Kao što je spomenuto dve konkurentske reakcije se dešavaju u jednoj petlji za mešanje. Jedna reakcija je građenje cijano kompleksa bakra, a druga je nastajanje isparljivog cijanovodonika. Obe reakcije su osetljive na promenu pH vrednosti, i stroga kontrola pH vrednosti unutar petlje je obavezna. U vodenim rastvorima moguće je nastajanje sledećih kompleksa CuCN, $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ i $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ [78]. Raspodela ovih kompleksa zavisi od molarnog odnosa cijanida i bakra kao i pH vrednosti rastvora. Na pH vrednostima višim od 10, najzastupljenija vrsta je $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, i tu još uvek postoji prisutan slobodan HCN ($\text{pK}_{\text{HCN}} = 9,21$) [79]. Nakon istovremenog injektovanja rastvora cijanida koncentracije $100 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ u rastvoru natrijum-hidroksida koncentracije $0,02 \text{ mol}/\text{dm}^3$ i rastvora bakra(II) koncentracije $30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ bakra(II) u rastvoru hlorovodonične kiseline koncentracije $0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3$ uočeno je značajno sniženje signala u odnosu na signal dobijen za rastvor cijanida. Ako su koncentracije nosača bile $0,2 \text{ mol}/\text{dm}^3$ za natrijum-hidroksid i $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ hlorovodonične kiseline, sniženje signala je izostalo. U prvom slučaju pH vrednost je oko 11, a u drugom skoro 13. Dok je nosač za rastvor cijanida morao biti kalijum ili natrijum hidroksid [80], ali je uticaj prirode nosača za rastvor bakra morao biti ispitati. Sirćetna kiselina, acetatni pufer (pH 4-5), fosfatni pufer (različite pH vrednosti) čak i sumporna kiselina nisu obezbedili uslove za očekivano sniženje signala. Koncentrovani hlorovodonična kiselina, od $0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3$ uticala je na stabilnost kompleksa [81], a manje koncentrovana kiselina utiče na količinu nastalog cijanovodonika u petlji.

Uloga akceptora u protočnom sistemu sa gasno-difuzionom jedinicom je da rastvori cijanovodonik i donese nastali cijanidni jon na površinu srebrne elektrode gde se odvija elektrohemiska reakcija. Ispitivan je uticaj rastvora natrijum-acetata, natrijum-hidroksida i boratnog pufera (pH 9) kao akceptorskih rastvora. Kada su korišćeni rastvori natrijum-acetata i boratnog pufera, intenziteti struja su bili niži u odnosu na struje dobijene uz rastvor natrijum hidroksida kao akceptora. Sledeći korak je uticaj koncentracije natrijum-hidroksida na FIA signal. Snimani su signali cijanida za sledeće koncentracije natrijum-hidroksida: $0,02$, $0,05$, $0,10$ i $0,15 \text{ mol}/\text{dm}^3$ natrijum-hidroksida (Slika 20) (tabela P11 u Prilogu). Najintenzivnije smanjenje signala je postignuto za $0,10 \text{ mol}/\text{dm}^3$ natrijum-hidroksid. Sa povećanjem koncentracije hidroksida primećeno i povećanje signala za rastvor cijanida u prisustvu bakra. Moguće

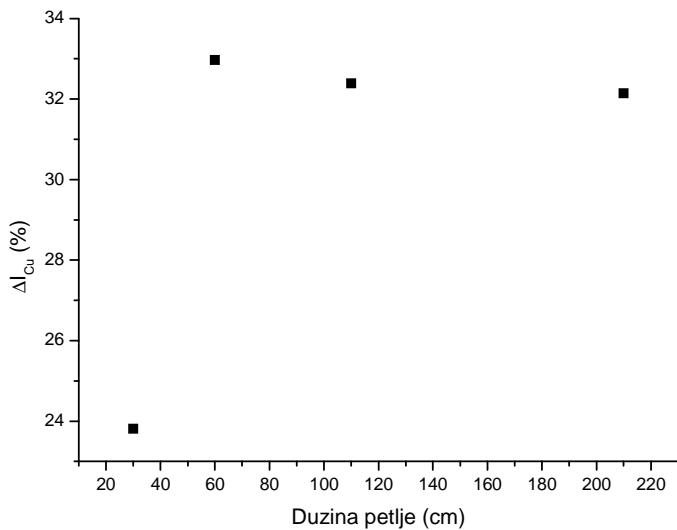
objašnjenje je u tome što je nastajanje cijano kompleksa oksido-redukciona reakcija pri kojoj se izdvaja gas dicijan (12), koji takođe difunduje kroz hidrofobnu membranu i koji je rastvoran u baznim rastvorima [82].



Promena smanjena signala sa daljim povećanjem koncentracije baze može se objasniti povećanim rastvaranjem dicijana u jakoj bazi i nastanjem novih količina cijanida.



Slika 20. Relativno sniženje signala za rastvor cijanida ($100 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$) u prisustvu bakra ($30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$) za različite koncentracije rastvora natrijum-hidroksida kao akceptorskog rastvora ($0,02, 0,05, 0,10$ i $0,15 \text{ mol}/\text{dm}^3$).

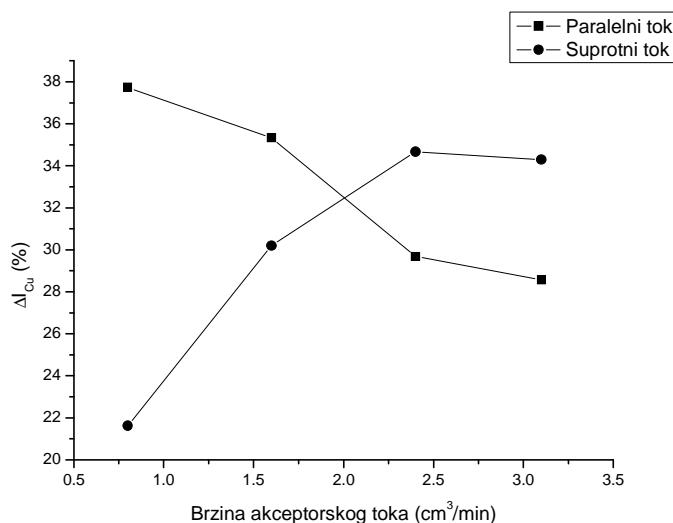


Slika 21. Uticaj dužine petlje na relativno sniženje signala cijanida ($100 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$) u prisustvu bakra ($30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$) za različite dužine petlje za mešanje (30, 60, 105 i 210 cm).

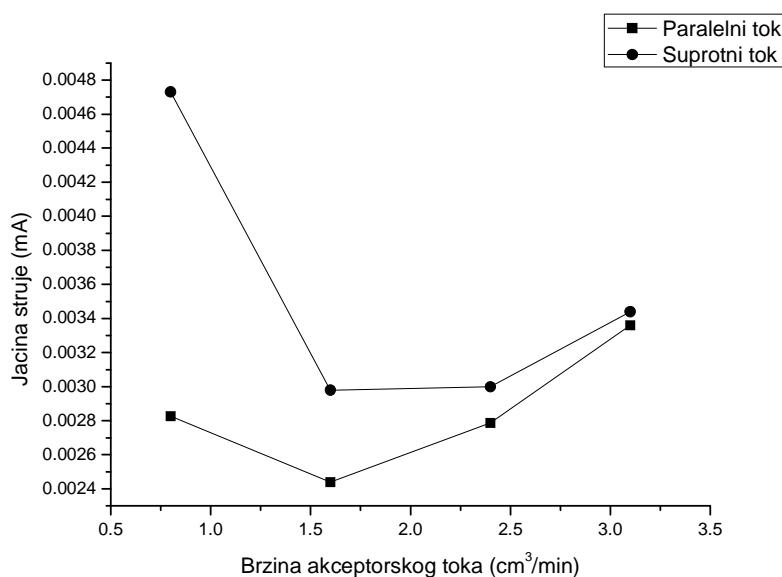
Brzina reakcije je ispitivana uticajem dužine petlje za mešanje. Ispitivane su petlje od 30, 60, 105 i 210 cm dužine. Slika 21 (tabela P12 u Prilogu) predstavlja dobijene rezultate. Najintenzivnije smanjenje signala dobijeno je za petlju od 60 cm, dalje povećanje dužine nije uticalo na FIA signal.

Poslednji ispitivani parametar je efekat smera i brzine donorskog i akceptorskog toka. Brzina akceptorskog toka utiče na vreme koje akceptorski rastvor provede u kontaktu sa membranom, a time i na količinu molekula cijanida koji difunduju kroz nju. Sa smanjenjem brzine će veća količina cijanida difundovati kroz membranu i stizati do amperometrijskog detektora [75]. Kao što se vidi sa slika 23 i 24 (tabele P13 i P14 u Prilogu) sa povećanjem brzine akceptorskog toka dolazi do značajnog smanjenja FIA signala cijanida (promena brzine sa $0,8$ na $1,6 \text{ cm}^3/\text{min}$) da bi zatim došlo da blagog povećanja signala sa povećanjem brzine, kako za paralelne tako i za suprotne tokove. Međutim, kad se posmatraju relativna sniženja FIA signala (slika 22, tabele P13 i P14 u Prilogu) najveća sniženja signala se dobijaju pri paralelnom toku za niže brzine protoka

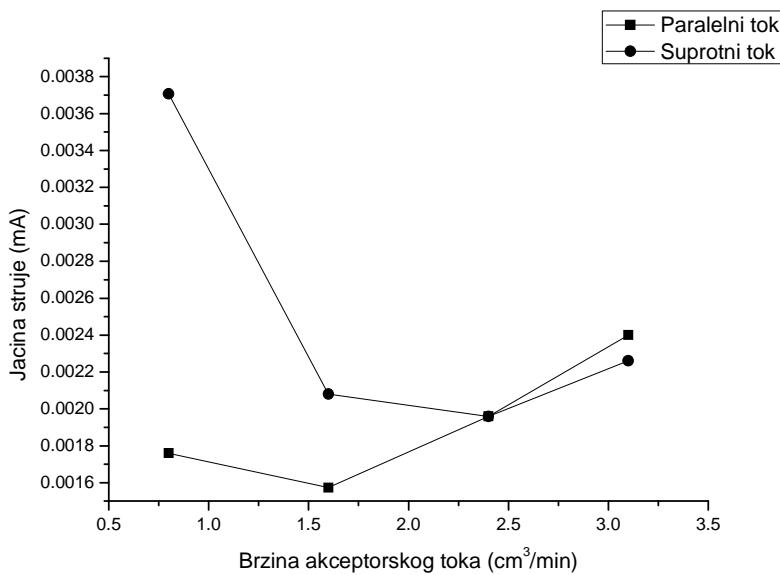
akceptora. Da bi se našao kompromis između brzine i osetljivosti analize izabran je protok akceptorskog toka od $1,6 \text{ cm}^3/\text{min}$ za dalja ispitivanja.



Slika 22. Efekat paralelnog i suprotnog smera pri različitim brzinama akceptorskog toka ($0,8, 1,6, 2,4$ and $3,1 \text{ cm}^3/\text{min}$) uz konstantnu brzinu donorskog toka ($1,1 \text{ cm}^3/\text{min}$) na relativno sniženje signala cijanida ($100 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$) u prisustvu bakra ($30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$).



Slika 23. Efekat paralelnog i suprotnog smera pri različitim brzinama akceptorskog toka ($0,8, 1,6, 2,4$ and $3,1 \text{ cm}^3/\text{min}$) uz konstantnu brzinu donorskog toka ($1,1 \text{ cm}^3/\text{min}$) na visinu signala cijanida ($100 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$).



Slika 24. Efekat paralelnog i suprotnog smera pri različitim brzinama akceptorskog toka (0,8, 1,6, 2,4 and 3,1 cm³/min) uz konstantnu brzinu donorskog toka (1,1 cm³/min) na visinu signala cijanida (100 µmol/dm³) u prisustvu bakra (30 µmol/dm³).

Selektivnost sistema je poboljšana uvođenjem gasno-difuzione jedinice u sistem. Polupropustljiva hidrofobna membrana unutar jedinice omogućava gasovitim molekulima poput cijanovodonika da prođe kroz membranu i stigne do detektora. Količina cijanida koja stiže do detektora može se značajno smanjiti u prisustvu katjona koji grade stabilne cijano komplekse. Zbog toga su ispitivane smetnje nastale prisustvom sledećih katjona: kadmijuma(II), kobalta(II), nikla(II), gvožđa(III), gvožđa(II), srebra(I), žive(II) i cinka(II). Uz rastvor cijanida koncentracije 100 µmol/dm³ ubrizgavani su rastvori čistog bakra koncentracije 30 µmol/dm³ kao i rastvori koji su sadržavali smešu bakra i ispitivanih katjona u istoj koncentraciji. Od ispitivanih katjona, srebro(I), cink(II), gvožđe(II) i gvožđe(III) nisu uticali na signal bakra(II). Kada je gvožđe(III) bilo prisutno u dvostruko većoj koncentraciji (60 µmol/dm³) ometalo je određivanje bakra. Iz takvog rastvora gvožđe je uklonjeno taloženjem sa amonijakom iz kisele sredine. Talog gvožđe hidroksida je uklonjen cedenjem, u filtratu je nakon podešavanja pH sredine dodatkom hlorovodonične kiseline određivan bakar. Dobijene FIA signali su odgovarali signalima dobijenim za čist rastvor bakra.

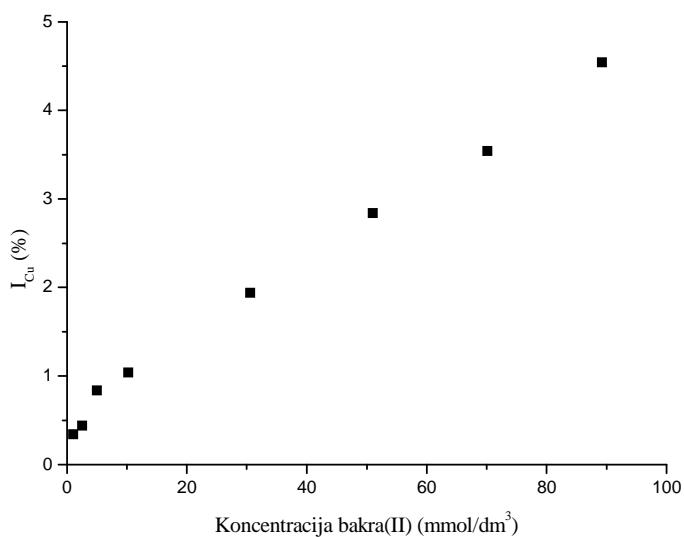
Određivanje bakra pod ovim uslovima ometali su nikl(II), živa(II), kobalt(II) i kadmijum(II). Isti katjoni nisu ometali određivanje bakra kada je njihova koncentracija bila deset puta niža u odnosu na bakar ($3 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$).

Ispitivane su i smetnje od sulfita, tiosulfata i tiocijanata. Ubrizgavani rastvori su sadržavali bakar u koncentraciji $30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ i jedan od anjona u 20 puta i 10 puta većoj koncentraciji. Snimljeni FIA signali pokazuju da tiocijanat ne ometa određivanje kad je prisutan u dvadeset puta višoj koncentraciji, a sulfit i tiosulfat ne ometaju kada su prisutni u deset puta višoj koncentraciji.

Tabela 3. Poređenje rezultata dobijenih za određivanje bakra u prisustvu drugih jona (svi uzorci su sadržavali $30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ bakra(II) i istu koncentraciju ispitivanih jona, uz $100 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ cijanida)

Interferent	Koncentracija $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	Procenat prinosa bakra (%)	
		Pre uklanjanja	Posle uklanjanja
Katjoni:			
Co(II)	30	37,08	101,95
Fe(II)	30	97,26	/
Fe(III)	30	100,10	/
Fe(III)	60	23,62	95,31
Ag(I)	30	100,35	/
Cd(II)	30	83,96	102,15
Ni(II)	30	32,00	103,12
Hg(II)	30	59,91	102,50
Zn(II)	30	102,38	/
Anjoni:			
CNS ⁻	20x	100,96	/
S ₂ O ₃ ²⁻	10x	99,04	/
S ₂ O ₃ ²⁻	20x	66,67	/
SO ₃ ²⁻	10x	101,35	/
SO ₃ ²⁻	20x	56,98	/

Zanimljivi su rezultati uticaja prisustva drugih metala na određivanje bakra. Prisustvo gvožđa koje gradi stabilne cijano komplekse ne ometa određivanje bakra kada je prisutan u istoj koncentraciji. Objašnjenje za ovakav rezultat je brzina građenja kompleksa, iako su kompleksi cijanida sa gvožđem mnogo stabilniji brzina njihovog nastajanja je mnogo manja nego brzina građenja cijano kompleksa bakra.



Slika 25. Kalibraciona prava za određivanje bakra ($1 - 90 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$).

Kalibraciona kriva je bila linearna u opsegu $1 - 90 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ bakra(II), uz koeficijent korelacijske kvadratne vrijednosti $r^2 = 0,993$, jednačina prave je $I = (0,0455 \pm 0,0015)c + (0,4611 \pm 0,0671)$ (slika 25, tabela P15 u Prilogu), gde je I je I_{Cu} u μA , a c je koncentracija u $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$. Preciznost metode je ispitivana šestostrukim ubrizgavanjem rastvora bakra koncentracije $30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ i $1 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ i odgovarajuće relativne standardne devijacije su $1,47\%$ i $3,40\%$ (tabele P16 i P17 u Prilogu). Granica detekcije (određena kao $3s_b/m$, gde je s_b standardna devijacija 9 ubrizgavanja slepe probe, a m nagib prave) metode je $0,32 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$, što odgovara $2,44 \text{ ng}$ bakra (zapremina petlje za ubrizgavanje je $0,12 \text{ cm}^3$). Ovako optimizovanom metodom moguće je odrediti do 60 analiza na sat.

4.2.3 Rezultati određivanja bakra u realnim uzorcima

Predložena protočno injekcionalna metoda sa amperometrijskom detekcijom za određivanje bakra je primenjena na uzorke česmenske vode (Tabela 4). Uzorci vode su spajkovani standardnim rastvorom bakra, koncentracije 100 i 150 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$. Sadržaj bakra je proveren referentnom metodom GF-AAS. Vrednosti dobijene predloženom FIA metodom se dobro slažu sa rezultatima referentne metode i vrednosti procentnog prinosa od oko 100% ukazuju na to da je određivanje bakra dovoljno precizno. Razvijena metoda je primenjena i na različitim realnim uzorcima (fungicidi, tečna mineralna đubriva, vina i krvni serum) čiji su rezultati prikazani u tabeli 5. Dobijene vrednosti su u saglasnosti sa vrednostima dobijenim referentnom metodom, plamenom atomskom apsorpcionom spektrometrijom. Dobijeni rezultati se u saglasnosti sa referentnom metodom. Prinosi standardnog dodatka (“*recovery*”) su u opsegu od 97 do 103 %.

Tabela 4. Rezultati određivanja bakra u uzorcima česmenske vode.

Uzorak	Dodato $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Nađeno Cu $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ^a	Prinos standardnog dodatka %	GF-AAS $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
Uzorak br. 1	0	103 \pm 3	/	105,0 \pm 0,6
	100	205 \pm 7	102,00	
	150	250 \pm 8	98,00	
Uzorak br. 2	0	107 \pm 4	/	106,0 \pm 0,6
	100	210 \pm 7	103,00	
	150	261 \pm 9	102,67	
Uzorak br. 3	0	73 \pm 2	/	74,0 \pm 0,3
	100	170 \pm 6	97,00	
	150	228 \pm 8	103,33	
Uzorak br. 4	0	127 \pm 4	/	132,0 \pm 1,0
	100	230 \pm 8	103	
	150	275 \pm 9	98,67	
Uzorak br. 5	0	33 \pm 1	/	32,0 \pm 0,1
	100	132 \pm 4	99,00	
	150	181 \pm 6	98,67	
Uzorak br. 6	0	71 \pm 2	/	70,0 \pm 0,3
	100	169 \pm 6	98,00	
	150	223 \pm 8	101,33	

^a Rezultati su dati kao srednje vrednosti tri ubrizgavanja \pm RSD

Tabela 5. Rezultati određivanja bakra u različitim realnim uzorcima.

Uzorak	Odmerena masa (u odnosu na bakar)	Deklarisana vrednost	Predložena metoda ^a	Referentna metoda ^a
Čvrsti fungicidi				
F1	0,3399 g	75%	0,3241±0,0064 g	0,3203±0,0032 g
F2	0,0267 g	200 g/kg	0,0223±0,0004 g	0,0213±0,0002 g
F3	0,0498 g	250 g/kg	0,0519±0,0010 g	0,0490±0,0005 g
F4	0,1149 g	250 g/kg	0,1179±0,0024 g	0,1111±0,0011 g
Tečna đubriva				
S1		50 mg/kg	42,3±0,6 mg/kg	41,5±0,4 mg/kg
S2		20 mg/kg	23,8±0,4 mg/kg	22,9±0,2 mg/kg
Vina				
V2			105±2 µg/dm ³	113±1 µg/dm ³
V2			313±3 µg/dm ³	326±2 µg/dm ³
Krvni serum				
KS1			980±9 µg/dm ³	1040 ± 6 µg/dm ³
KS2			1361±13 µg/dm ³	1342 ± 8 µg/dm ³

^a Rezultati su dati kao srednje vrednosti tri ubrizgavanja ± RSD

5 ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji su razvijene dve gasno-difuzione protočno injekcione metode sa amperometrijskom detekcijom za direktno određivanje arsena i indirektno određivanje bakra u realnim uzorcima.

Metoda za određivanje arsena se zasniva na reakciji nastajanja arsina iz trovalentnog arsena. Nastali arsin difunduje kroz hidrofobnu teflonsku membranu u akceptorski tok joda i biva određivan amperometrijski na platinskoj radnoj elektrodi.

Za optimalne parametre predložene metode nađeni su:

- potencijal radne platske elektrode: +0,10 V (vs Ag/AgCl);
- nosač: rastvor hlorovodonične kiseline koncentracije 0,1 mol/dm³;
- reagens, 0,1 % rastvor natrijum-borhidrida u 0,1 % natrijum-hidroksidu;
- akceptor, rastvori joda koncentracije 0,5 i 1 mg/dm³ u rastvoru kalijum-jodida koncentracije 0,05 mol/dm³;
- paralelni smer donorskog i akceptorskog toka;
- sobna temperatura.

Određivanje arsena ovom metodom ne ometa prisustvo 1 mg/dm³ Sb(III), 5 mg/dm³ Sn(II), 10 mg/dm³ Se(IV) i 1 mg/dm³ As(V) pri ubrizgavanju trovalentnog arsena koncentracije 1 mg/dm³, kao ni 1 mg/dm³ Fe(II), 1 mg/dm³ hidrazina i 0,5 mg/dm³ Fe(III).

Pri ovim uslovima postignuta je granica detekcije od 5 µg/dm³ As(III) što odgovara apsolutnoj granici detekcije od 100 pg As(III) pri ubrizgavanju uzorka zapremine 0,2 cm³. Relativna standardna devijacija za ubrizgavanje standardnog

rastvora As(III) koncentracije 1 mg/dm^3 ($n=6$) iznosi 2,00 %. Ova metoda omogućava određivanje 60 analiza na sat.

Metoda je uspešno primenjena na analizu arsena u uzorcima otpadnih voda, što je potvrđeno upoređivanjem rezultata dobijenih HG-AAS.

Indirektno određivanje bakra zasniva se na reakciji oksidacije cijanida u prisustvu bakra i detekcije viška cijanida na srebrnoj radnoj elektrodi. Razlika u visini FIA signala dobijenog za ubrizgavanje rastvora cijanida i FIA signala dobijenog za istovremeno ubrizgavanje rastvora cijanida i rastvora bakra odgovarala je koncentraciji rastvora bakra.

Za indirektno određivanje bakra optimalni parametri su:

- potencijal radne srebrne elektrode: +0,00 V (vs Ag/AgCl);
- nosač: rastvor hlorovodonične kiseline koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$ za rastvor bakra(II);
- nosač: rastvor natrijum-hidroksida koncentracije $0,02 \text{ mol/dm}^3$ za rastvor cijanida;
- reagens, rastvor cijanida koncentracije $100 \mu\text{mol/dm}^3$ u rastvoru natrijum-hidroksida koncentracije $0,02 \text{ mol/dm}^3$;
- akceptor, rastvor natrijum-hidroksida koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$;
- paralelni smer donorskog i akceptorskog toka, brzina akceptorskog toka $1,1 \text{ cm}^3/\text{min}$, brzina donorskog toka $1,6 \text{ cm}^3/\text{min}$;
- sobna temperatura.

Određivanje bakra ometali su kobalt, kadmijum, nikl i živa, kada su prisutni u istoj koncentraciji kao i bakar. Kada je njihova koncentracija deset puta niža, nije bilo promene u intenzitetu struje za rastvor bakra koncentracije $30 \mu\text{mol/dm}^3$. Joni gvožđa(II), gvožđa(III), srebra(I) i cinka(II) nisu ometali određivanje bakra kada su prisutni u istoj koncentraciji kao i bakar. Gvožđe(III) jon u višoj koncentraciji ($60 \mu\text{mol/dm}^3$) je uticao na visinu FIA signala. Primenom odgovarajućih analitičkih tehnika

uspešno su uklonjene smetnje izazvane prisustvom ovih metala u uzorcima. Ispitivan je i uticaj tiosulfata, sulfita i tiocijanata.

Preciznost metode je 1,47% i 3,40% za rastvore bakra koncentracije $30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ i $1 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ za šestostruko uzastopno ubrizgavanje. Granica detekcije otpimizovanog sistema je $0,32 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$, što odgovara 2,44 ng bakra(II) za zapreminu petlje od $0,12 \text{ cm}^3$. Moguće je odrediti oko 60 analiza na sat.

6 LITERATURA

- 1.** J.Ružička, E.H. Hansen, *Anal.Chim.Acta*, 78 (1975) 145-157
- 2.** Journal of Flow Injection Analysis. <http://aitech.ac.jp/~jafia/english/jfia/index.html> (Pristupljeno 23.10.2012.)
- 3.** S.J. Chalk, *Talanta*, 45 (1998) 591-599
- 4.** The Flow Analysis Database at the University of North Florida.
<http://www.fia.unf.edu> (Pristupljeno 23.10.2012.)
- 5.** Flow Injection Database by E.H. Hansen at FIALab Instruments site.
http://www.fialab.com/database1_interface/fia_database/results_page.asp (Pristupljeno 23.10.2012.)
- 6.** J. Inczedy, T. Lengyel, A. M. Ure. IUPAC Analytical Chemistry Division
Compendium of Analytical Nomenclature (the IUPAC “Orange Book”), 3rd ed.,
Blackwell Science Ltd, Oksford , Velika Britanija, 1998
- 7.** R.P. Buck, E. Lindner., *Pure Appl.Chem.*, 66 (1994) 2527-2536
- 8.** Y. Umezawa, P. Bühlmann, K. Umezawa, K. Tohda, S. Amemiya, *Pure Appl.Chem.*, 72 (2000) 1851-2082
- 9.** J. Wang, *Talanta*, 41 (1994) 857-863
- 10.** J. Wang, L. Chen, H. Wu, *Anal.Chim.Acta*, 300 (1995) 127-132
- 11.** K. Toth, K. Stulik, W. Kutner, Z. Feher, E. Lindner, *Pure Appl.Chem.*, 76 (2004) 1119–1138
- 12.** Arsen and arsenic compounds, 2nd Edition, Environmental Health Criteria 224,
World Health Organization, Geneve 2001
- 13.** A.H. Smith, E.O. Lingas, M. Rahman, Bull. World Health Organization 78(9)
(2000) 1093
- 14.** Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Sl. list SRJ, br. 42/98 i 44/99)
- 15.** Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja (Sl. glasnik RS, br. 23/94)
- 16.** Arsenic in drinking water, WHO Fact Sheet No. 210, Revised May 2001

- 17.** S.B. Rasul, A.K.M. Munir, Z.A. Hossain, A.H. Khan, M. Alauddin, A. Hussam, *Talanta*, 58 (2002) 33-43
- 18.** M. Karim, *Water Res.*, 34(1) (2000) 304-310
- 19.** L.F.R. Machado, A.O. Jacintho, A.A. Menegario, E.A.G. Zagatto, M.F. Gine, *J.Anal.At.Spectrom.*, 13 (1998) 1343-1346
- 20.** X.P. Yan, R. Kerrich, M.J. Hendry, *Anal.Chem.*, 70 (1998) 4736-4742
- 21.** M. Rahman, K. Fujinaga, Y. Seike, M. Okumura, *Anal.Sci.*, 20 (2004) 165-170
- 22.** T. Rupasinghe, T.J. Cardwell, R.W. Cattrall, M.D. Luque de Castro, S.D. Kolev, *Anal.Chim.Acta*, 445 (2001) 229-238
- 23.** L.N. Moskvin, A.V. Bulatov, G.L. Grigor'ev, G.I. Koldobskii, *J.Anal.Chem.*, 58(9) (2003) 852-855
- 24.** N.V. Semenova, F.M. Mirabo, R. Forteza, V. Cerda, *Anal.Chim.Acta*, 412 (2000) 169-175
- 25.** N.M.M. Coelho, A.C. da Silva, C.M. da Silva, *Anal.Chim.Acta*, 460 (2002) 227-233
- 26.** T. Nayyki, P. Peramaki, J. Kujala, A. Mikkonen, *Anal.Chim.Acta*, 439 (2001) 229-238
- 27.** A. Shraim, B. Chiswell, H. Olszowy, *Talanta*, 50 (1999) 1109-1127
- 28.** P. Carrero, A. Malave, J.L. Burguera, M. Burguera, C. Rondon, *Anal.Chim.Acta*, 438 (2001) 195-204
- 29.** N.V. Semenova, L.O. Leal, R. Forteza, V. Cerda, *Anal.Chim.Acta*, 455 (2002) 277-285
- 30.** J.Y. Cabon, N. Cabon, *Anal.Chim.Acta*, 418 (2000) 19-31
- 31.** C.J. Hsieh, C.H. Yen, M.S. Kuo, *Anal.Sci.*, 15 (1999) 669-673
- 32.** S. Ringmann, K. Boch, W. Marquardt, M. Schuster, G. Schlemmer, P. Kainrath, *Anal.Chim.Acta*, 452 (2002) 207-215
- 33.** M.H. Arbab-Zavar, M. Chamsaz, T. Heidari, *Anal.Sci.*, 26 (2010) 107-110
- 34.** F.R.S. Bentlin, F.A. Duarte, V.L. Dressler, D. Pozebon, *Anal.Sci.*, 23 (2007) 1097-1101
- 35.** N. Li, G. Fang, H. Zhu, Z. Gao, S. Wang, *Microchim.Acta*, 165 (2009) 135-141
- 36.** A. Salimi, H. Mamkhezri, R. Hallaj, S. Soltanian, *Sensors and Actuators B*, 129 (2008) 246-254

- 37.** S. Sanllorente-Mendez, O. Dominguez-Renedo, M.J. Arcos-Martinez, *Electroanalysis*, 21(3-5) (2009) 635-639
- 38.** N. Dirilgen, F. Dogan, H. Ozbal, *Anal.Lett.*, 39 (2006) 127-143
- 39.** I. Fierro, L. Deban, R. Pardo, M. Tascon, D. Vazquez, *Forensic Toxicol.*, 24 (2006) 70-74
- 40.** S.D. Nikolic, E.B. Milosavljevic, J.L. Hendrix, J.H. Nelson, *Talanta*, 40 (1993) 1283-1287
- 41.** J.R. Farrell, P.J. Iles, Y.J. Yuan, *Anal.Chim.Acta*, 334 (1996) 193-197
- 42.** I. Zacarias, C.G. Yanez, M. Araya, C. Oraka, M. Olivares, R. Uauy, *Chem.Senses*, 26(1) (2001) 85-89
- 43.** L. Landner, R. Reuther, *Metals in society and in the environment. A critical review of Current knowledge on fluxes, speciation, bioavailability and risk of adverse effects of copper, chromium, nickel and zinc*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holandija, 2004, p. 26
- 44.** Copper in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, World Health Organization, Geneva, 2004
- 45.** S.C. Wang, H.L. Borison, *Am.J.Physiol.*, 164(2) (1951) 520-526
- 46.** W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic chemistry*, Wiley Interscience, New York, NY, 1996
- 47.** D.G. Barceloux, *Clin.Toxicol.*, 37(2) (1999) 217–230
- 48.** E.I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S.K. Lee, A.E. Palmer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, (2001) 4570-4590
- 49.** P. Trumbo, A. Yates, S. Schlicker, M. Poos, *J.Am.Diet.Assoc.*, 101 (2001) 294-301
- 50.** T.J. Goka, R.E. Stevenson, P.M. Hefferson, R.R. Howell, *Proc.Nat.Acad.Sci. USA*, 73(2) (1976) 604-606
- 51.** T. Lech, P. Hydzik, B. Kosowski, *Clin.Toxicol.*, 45 (2007) 688-694
- 52.** W. Xiaorong, S. Mingan, H. Mingde, *Geoderma*, 138 (2007) 213-220
- 53.** C.A. Şahin, I. Tokgöz, *Anal.Chim.Acta*, 667 (2010) 83-87
- 54.** C.A. Şahin, I. Tokgöz, S. Bektaş, *J.Hazard.Mater.*, 181 (2010) 359-365
- 55.** K. Miranda, A.G.G. Dionisio, E.R. Pereira-Filho, *Microchem.J.*, 96 (2010) 99-101
- 56.** C. Zheng, R.E. Sturgeon, X. Hon, *J.Anal.Atom.Spectrom.*, 25 (2010) 1159-1165
- 57.** P. Rumori, V. Cerda, *Anal.Chim.Acta*, 486 (2003) 227-235

- 58.** R.J. Cassella, *Microchem.J.*, 72 (2002) 17-26
- 59.** Y. Sekine, I. Shitanda, M. Itagaki, K. Watanabe, S. Nakano, T. Kawashima, *Microchim.Acta*, 170 (2010) 113-119
- 60.** S. Lunvongsa, T. Tsuboi, S. Motomizu, *Anal.Sci.*, 22 (2006) 169-172
- 61.** J.J. Pinto, C. Moreno, M. Garcia-Vargas, *Talanta*, 64 (2004) 562-565
- 62.** M. Lehmann, K. Riedel, K. Adler, G. Kunze, *Biosens.Bioelectron.*, 15 (2000) 211-219
- 63.** K. Tag, K. Riedel, H.J. Bauer, G. Hanke, K.H.R. Baronian, G. Kunze, *Sensor Actuat. B-Chem.*, 122 (2007) 403-409
- 64.** G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney, *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5th Ed., Longman Group UK Ltd, Velika Britanija, p.309-310
- 65.** R. Kunno, C. Ruangviriyachai, S. Chanthai, *Walailak J.Sci.&Tech.*, 6 (2009) 243-254
- 66.** A. Lolić, S. Nikolić-Mandić, P. Polić, *J.Serb.Chem.Soc.*, 66 (2001) 637-646
- 67.** D. Compagnone, A.S. Lupu, A. Ciucu, V. Magearu, C. Cremisini, G. Palleschi, *Anal.Lett.*, 34 (2001) 17-27
- 68.** D.A. Dzombak, R.S. Ghosh, G.M. Wong-Chong, *Cyanide in Water and Soil, Chemistry, Risk and Management*, Taylor and Francis Group, Boca Raton, Florida, 2006
- 69.** E.B. Milosavljević, Lj. Solujić, J.L. Hendrix, *Environ.Sci.Technol.*, 29 (1995) 426-430
- 70.** O. Alonso-Gonzales, F. Nava-Alonso, A. Uribe-Salas, *Miner.Eng.*, 22 (2009) 324-329
- 71.** United States Environmental Protection Agency, Method OIA-1677, Available Cyanide by Flow Injection, Ligand Exchange, and Amperometry
- 72.** J.N. Butler, *Ionic Equilibrium: A Mathematical Approach*, Addison-Wesley Publishing Company, Menlo Park, Kalifornija, SAD, 1964, p.275
- 73.** A.T. Haj-Hussein, G.D. Christian, J. Ruzicka, *Anal.Chem.*, 58 (1986) 36-42
- 74.** A. Safavi, N. Maleki, H.R. Shahbaazi, *Anal.Chim.Acta*, 502 (2004) 213-221
- 75.** K. Nagashima, H. Horie, S. Suzuki, *Anal.Sci.*, 2 (1986) 271-274

- 76.** S.D. Nikolić, E.B. Milosavljević, J.L. Hendrix, J.L. Nelson, *Analyst*, 117 (1992) 47-50
- 77.** Lj. Solujic, E.B. Milosavljevic, M.R. Straka, *Analyst*, 124 (1999) 1255-1260
- 78.** G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, S.T. Huntington, R.L. Chowdhury, D.C. Shallcross, *Hydrometallurgy*, 53 (1999) 233-244
- 79.** X. Dai, M.I. Jeffrey, P.L. Breuer, *Hydrometallurgy*, 76 (2005) 87-96
- 80.** S. Dadfarnia, A.M.H. Shabani, F. Tamadon, M. Rezaci, *Microchim.Acta*, 158 (2007) 159-163
- 81.** E. Miralles, D. Prat, R. Compano, M. Granados, *Analyst*, 123 (1998) 217-220
- 82.** S.C. Cheng, M. Gattrell, T. Guena, B. Macdougall, *J.Appl.Electrochem.*, 36 (2006) 1317-1326

7 PRILOG

Tabela P1 Podaci za hidrodinamički voltamogram za određivanje arsena

Uslovi snimanja: uzorak, 1 mg/dm³ As(III) u 0,1 mol/dm³ HCl; nosač, 0,1 mol/dm³ HCl; reagens, 0,2% NaBH₄ u 0,1% NaOH; akceptor, 1 mg/dm³ I₂ u 0,05 mol/dm³ KI

Radni potencijal u odnosu na Ag/AgCl (V)	Struja (μA)	Relativna visina signala (%)
-0,10	1,32	13,70
-0,50	4,20	43,61
0,00	6,70	69,57
0,05	8,57	89,00
0,10	9,63	100,00
0,15	7,20	74,77
0,20	2,24	23,26

Tabela P2 Podaci za uticaj koncentracije HCl u nosaču na visinu FIA signala

Uslovi snimanja: uzorak, 1 mg/dm³ As(III) u 0,1 mol/dm³ HCl; reagens, 0,2% NaBH₄ u 0,1% NaOH; akceptor, 1 mg/dm³ I₂ u 0,05 mol/dm³ KI

Koncentracija HCl (mol/dm ³)	Struja (μA)	Relativna visina signala (%)
0,05	0,267	66,50
0,10	0,360	89,50
0,15	0,388	96,50
0,20	0,402	100,00
0,25	0,395	98,50

Tabela P3 Podaci za uticaj koncentracije NaBH₄ u reagensu na visinu FIA signala
 Uslovi snimanja: uzorak, 1 mg/dm³ As(III) u 0,1 mol/dm³ HCl; nosač, 0,1 mol/dm³ HCl; akceptor, 1 mg/dm³ I₂ u 0,05 mol/dm³ KI

Koncentracija natrijum-borhidrida (%)	Struja (μA)	Relativna visina signala (%)
0,1	0,290	75,00
0,2	0,360	93,00
0,3	0,366	94,50
0,4	0,387	100,00

Tabela P4 Uticaj dužine petlje za mešanje i ubačenog toka na visinu FIA signala.
 Uslovi snimanja: uzorak, 1 mg/dm³ As(III) u 0,1 mol/dm³ HCl; nosač, 0,1 mol/dm³ HCl; akceptor, 1 mg/dm³ I₂ u 0,05 mol/dm³ KI

Dužina petlje/toka (cm)	Struja (μA)	Relativna visina signala (%)
10	0,54	44,26
30	1,22	100
60	0,89	72,95
130	0,74	60,66

Tabela P5 Podaci za uticaj brzine tokova na visinu FIA signala, za paralelne tokove, snimani pod optimalnim uslovima, brzina donorskog toka $2,7 \text{ cm}^3/\text{min}$

Uslovi snimanja: uzorak, 1 mg/dm^3 As(III) u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl; nosač, $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl; reagens, $0,1\%$ NaBH₄ u $0,1\%$ NaOH; akceptor, 1 mg/dm^3 I₂ u $0,05 \text{ mol/dm}^3$ KI

Brzina protoka (cm^3/min)	Struja (μA)	Relativna visina signala (%)
0,55	0,00136	100,00
0,90	0,00136	100,00
1,10	0,00133	97,79
1,25	0,00131	96,32
1,35	0,00126	92,65
1,45	0,00124	91,18

Tabela P6 Podaci za uticaj brzine tokova na visinu FIA signala, za suprotne tokove, snimani pod optimalnim uslovima, brzina donorskog toka $2,5 \text{ cm}^3/\text{min}$

Uslovi snimanja: uzorak, 1 mg/dm^3 As(III) u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl; nosač, $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl; reagens, $0,1\%$ NaBH₄ u $0,1\%$ NaOH; akceptor, 1 mg/dm^3 I₂ u $0,05 \text{ mol/dm}^3$ KI

Brzina protoka (cm^3/min)	Struja (μA)	Relativna visina signala (%)
0,60	0,00109	100,00
0,95	0,00076	69,72
1,20	0,00055	50,46
1,35	0,00052	47,71
1,45	0,00041	37,61
1,55	0,00032	29,36

Tabela P7 Podaci za izračunavanje relativne standardne devijacije

Uslovi snimanja: uzorak, 1 mg/dm³ As(III) u 0,1 mol/dm³ HCl; nosač, 0,1 mol/dm³ HCl; reagens, 0,1% NaBH₄ u 0,1% NaOH; akceptor, 1 mg/dm³ I₂ u 0,05 mol/dm³ KI

Broj ubrizgavanja	Visina FIA signala (mm)
1	13,0
2	13,5
3	13,0
4	13,0
5	13,5
6	13,0

Tabela P8 Podaci za kalibracionu krivu (0,1 – 1,0 mg/dm³ As(III))

Uslovi snimanja: uzorak, 1 mg/dm³ As(III) u 0,1 mol/dm³ HCl; nosač, 0,1 mol/dm³ HCl; reagens, 0,1% NaBH₄ u 0,1% NaOH; akceptor, 1 mg/dm³ I₂ u 0,05 mol/dm³ KI

Koncentracija As(III) (mg/dm ³)	Struja (μA)
0,1	0,024
0,2	0,048
0,4	0,076
0,5	0,108
0,7	0,128
1,0	0,180

Tabela P9 Podaci za kalibracionu krivu ($1,0 - 10,0 \text{ mg/dm}^3 \text{ As(III)}$)

Uslovi snimanja: uzorak, $1 \text{ mg/dm}^3 \text{ As(III)}$ u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$; nosač, $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$; reagens, $0,1\% \text{ NaBH}_4$ u $0,1\% \text{ NaOH}$; akceptor, $1 \text{ mg/dm}^3 \text{ I}_2$ u $0,05 \text{ mol/dm}^3 \text{ KI}$

Koncentracija As(III) (mg/dm^3)	Struja (μA)
1,0	0,36
2,5	0,52
5,0	0,80
7,5	1,08
10,0	1,32

Tabela P10 Podaci za hidrodinamički voltamogram za određivanje bakra

Uslovi snimanja: reagens, $100 \mu\text{mol/dm}^3 \text{ KCN}$ u $0,02 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$; nosač za cijanid, $0,02 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$; akceptor, $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$

Radni potencijal u odnosu na Ag/AgCl (mV)	Jačina struje (mA)
-400	0,084
-200	0,085
0	0,092
200	0,091
400	0,089

Tabela P11 Uticaj koncentracije NaOH kao akceptora na FIA signal

Uslovi snimanja: uzorak: 30 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ Cu(II) u 0,01 mol/dm³ HCl; nosač za bakar, 0,01 mol/dm³ HCl; reagens, 100 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ KCN u 0,02 mol/dm³ NaOH; nosač za cijanid, 0,02 mol/dm³ NaOH.

Koncentracija NaOH (mol/dm ³)	$I_{\text{CN}} (\mu\text{A})$	$I_{\text{CN+Cu}} (\mu\text{A})$	Relativno sniženje FIA signala (%)
0,02	1,176	0,816	30,61
0,05	1,152	0,708	38,54
0,10	0,978	0,498	49,08
0,15	1,224	0,924	24,51

Tabela P12 Uticaj dužine petlje na FIA signal

Uslovi snimanja: uzorak: 30 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ Cu(II) u 0,01 mol/dm³ HCl; nosač za bakar, 0,01 mol/dm³ HCl; reagens, 100 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ KCN u 0,02 mol/dm³ NaOH; nosač za cijanid, 0,02 mol/dm³ NaOH; akceptor, 0,1 mol/dm³ NaOH

Dužina petlje (cm)	$I_{\text{CN}} (\text{mA})$	$I_{\text{CN+Cu}} (\text{mA})$	Relativno sniženje (%)
30	0,0042	0,0032	23,81
60	0,00364	0,00244	32,47
105	0,00352	0,00238	32,39
210	0,0028	0,00188	32,14

Tabela P13 Uticaj paralelni smera tokova na FIA signal

Uslovi snimanja: uzorak: 30 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ Cu(II) u 0,01 mol/dm³ HCl; nosač za bakar, 0,01 mol/dm³ HCl; reagens, 100 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ KCN u 0,02 mol/dm³ NaOH; nosač za cijanid, 0,02 mol/dm³ NaOH; akceptor, 0,1 mol/dm³ NaOH

Brzina akceptora (cm³/min)	I_{CN} (mA)	I_{CN+Cu} (mA)	Relativno sniženje signala (%)
0,8	0,00283	0,00176	37,74
1,6	0,00244	0,00157	35,33
2,4	0,00279	0,00196	29,68
3,1	0,00336	0,00240	28,57

Tabela P14 Uticaj suprotnog smera na FIA signal

Uslovi snimanja: uzorak: 30 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ Cu(II) u 0,01 mol/dm³ HCl; nosač za bakar, 0,01 mol/dm³ HCl; reagens, 100 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ KCN u 0,02 mol/dm³ NaOH; nosač za cijanid, 0,02 mol/dm³ NaOH; akceptor, 0,1 mol/dm³ NaOH

Brzina akceptora (cm³/min)	I_{CN} (mA)	I_{CN+Cu} (mA)	Relativno sniženje FIA signala (%)
0,8	0,00473	0,003707	21,63
1,6	0,00298	0,00208	30,20
2,4	0,00300	0,00196	34,67
3,1	0,00344	0,00224	34,30

Tabela P15 Podaci za kalibracionu pravu $1 - 90 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ bakar(II)

Uslovi snimanja: uzorak: $30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ Cu(II) u $0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3$ HCl; nosač za bakar, $0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3$ HCl; reagens, $100 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ KCN u $0,02 \text{ mol}/\text{dm}^3$ NaOH; nosač za cijanid, $0,02 \text{ mol}/\text{dm}^3$ NaOH; akceptor, $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ NaOH

Koncentracija bakra ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)	Visina FIA signala (μA)
1,02	0,34
2,55	0,44
5,00	0,84
10,20	1,04
30,60	1,94
51,00	2,84
70,125	3,54
89,25	4,54

Tabela P16 Podaci za relativnu standardnu devijaciju za $30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ bakar(II)

Uslovi snimanja: uzorak: $30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ Cu(II) u $0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3$ HCl; nosač za bakar, $0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3$ HCl; reagens, $100 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ KCN u $0,02 \text{ mol}/\text{dm}^3$ NaOH; nosač za cijanid, $0,02 \text{ mol}/\text{dm}^3$ NaOH; akceptor, $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ NaOH

Broj ubrizgavanja	Visina FIA signala (mm)
1	62
2	62
3	61
4	60
5	61
6	60

Tabela P17 Podaci za relativnu standardnu devijaciju za $1 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ bakar(II)

Uslovi snimanja: uzorak: $1 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ Cu(II) u $0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3$ HCl; nosač za bakar, $0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3$ HCl; reagens, $100 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ KCN u $0,02 \text{ mol}/\text{dm}^3$ NaOH; nosač za cijanid, $0,02 \text{ mol}/\text{dm}^3$ NaOH; akceptor, $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ NaOH

Broj ubrizgavanja	Visina signala (mm)
1	37
2	34
3	35
4	35
5	37
6	36

BIOGRAFIJA

Aleksandar Đ. Lolić je rođen 22. novembra 1971. godine u Zadru, Republika Hrvatska. Osnovnu i srednju Hemijušku školu završio je u Zadru, sa odličnim prosekom. Na Hemijuški fakultet Univerziteta u Beogradu upisao se 1991. godine, a diplomirao 1999. godine na Katedri za primenjenu hemiju, smer Hemija životne sredine sa prosečnom ocenom 8,07 i ocenom 10 na diplomskom ispitu.

Poslediplomske studije upisao je na Katedri za analitičku hemiju Hemijuškog fakulteta Univerziteta u Beogradu školske 2000/2001. godine.

Zaposlen je na Katedri za analitičku hemiju Hemijuškog fakulteta Univerziteta u Beogradu od 2003. godine kada je biran za asistenta-pripravnika, a od 2007. godine je u zvanju asistenta.

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

Aleksandar Đ. Lolić je do sada koautor osam naučnih radova i 16 saopštenja od kojih su dva naučna rada i jedno saopštenje proistekla iz rezultata ove doktorske disertacije.

M 22 – Radovi objavljeni u istaknutim časopisima međunarodnog značaja

N. Aburas, **A. Lolic**, N. Stevanovic, T. Tripkovic, S. Nikolic-Mandic, R. Baosic; Electrochemical behavior and antioxidant activity of tetradentate Schiff bases and their copper(II) complexes; J. Iran. Chem. Soc. DOI: 10.1007/s13738-012-0102-7 (2012)

Aleksandar Lolic, Snezana Nikolic and Jelena Mutic; Optimization of a Flow Injection System with Amperometric detection for Arsenic Determination; Anal. Sci; 24(7) (2008) 877

M 23 – Radovi objavljeni u časopisima međunarodnog značaja

A. Lolić, T. Tripković, R. Baošić, S. Nikolić-Mandić, B. Stanimirović; Development of flow injection method for indirect copper determination with amperometric detection in drinking water samples; J.Serb.Chem.Soc. DOI: 10.2298/JSC120616090L (2012)

J. Mutic, D. Manojlovic, D. Stankovic, **A. Lolic**; Development of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry for Arsenic Determination in Wine; Polish J. of Environ.Stud. 20(1) (2011) 133-139

J.J. Mutic, S.D. Nikolic-Mandic, **A.Dj. Lolic**, D.D. Manojlovic; Determination of Iodide and Bromide by Flow Methods with Amperometric Detection; J. Anal. Chem. 63(9) (2008) 907-913

J. Mutic, S. Nikolic-Mandic, **A. Lolic**, D. Manojlovic; Bromide determination in pharmaceutical preparations using indirect gas-diffusion flow injection method with amperometric detector; Polish J.of Environ.Stud. 16 (2007) 751-756

Snežana D. Nikolic, Jelena J. Mutic, **Aleksandar Đ. Lolic**, Dragan D. Manojlovic; Sensitive flow-injection amperometric detection of iodide using Mn³⁺ and As³⁺; Anal.Sci. 21 (2005) 525-529

Aleksandar Lolić, Snežana Nikolić-Mandić, Predrag Polić; Optimization and application of the gas-diffusion flow injection method for the determination of chloride; J.Serb.Chem.Soc. 66(9) (2001) 637-646

M 34 – Radovi saopšteni na skupu od međunarodnog značaja štampani u izvodu

A.Vatazević, T.Tripković, **A. Lolić**, S. Nikolić-Mandić, M. Savić, Chemical analysis of mortars from the archaeological site Felix Romuliana in Eastern Serbia, 8th Aegean Analytical Chemistry Days, Izmir, Turkey, 16-20 September 2012, P3-09

A.Lolić, N. Aburas, T. Tripković, S. Nikolić-Mandić, R. Baošić, effect of structure on electrochemical behavior of schiff bases and their complexes with copper(II) by cyclic voltammetry, 16th European Conference on Analytical Chemistry (Euroanalysis 2011), Belgrade, Serbia, 11-15 September 2011, Session A, EC28

T.Tripković, C.Charvy, S.Alves, **A. Lolić**, R.Baošić, S. Nikolić-Mandić, Identification of protein binders in artist's paints by matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry, 16th European Conference on Analytical Chemistry (Euroanalysis 2011), Belgrade, Serbia, 11-15 September 2011, Session B, AH14

Snezana Nikolic, Vesna Jovanovic, Ljuba Mandic, Jelena Mutic and **Aleksandar Lolic**; Determination of L-cysteine in urine with flow-injection method with amperometric detection, 6th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD 2008), Pamukkale, Denizli, Turkey, October 9-12, 2008, PPI-052

Aleksandar Lolić, Snežana Nikolić, Jelena Mutić, Copper determination by gas-diffusion flow injection analysis (FIA) with amperometric detection, 6th Aegean

Analytical Chemistry Days (AACD 2008), Pamukkale, Denizli, Turkey, October 9-12, 2008, PPII-044

Dragan Manojlović, Snežana Nikolić-Mandić, Jelena Mutić, **Aleksandar Lolić**, Iodide and Bromide Determination by Flow Injection Methods with Amperometric Detection, 11th International Conference on Electroanalysis, Bordeaux, France, June 11-15, 2006

S. D. Nikolić-Mandić, Z. Stojanović, **A. Lolić**, M. Tomašević, “Determination of Heavy Metal Concentration in Phosphorous Mineral Feed By FAAS”, 8th FECS Conference on Chemistry and the Environment: Chemistry for a Sustaining World, August-September, 31-4, 2002, Athens, Greece, p. 257-258

A. Đ. Lolić, S. D. Nikolić-Mandić, “Chloride determination by flow injection analysis (FIA) with amperometric detection”, 2nd International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries, Halkidiki, Greece, June 6-9 2000, Abstracts, Vol. I, PO035

S. D. Nikolić-Mandić, J. J. Rakičević, M. Aleksić, **A. Đ. Lolić**, “Bromide determination by gas-diffusion flow injection analysis (FIA) with amperometric detection”, 2nd International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries, Halkidiki, Greece, June 6-9 2000, Abstracts, Vol. I, PO048

T. Tripković, S. D. Nikolić-Mandić, P. S. Polić, **A. Đ. Lolić**, “Determination of the heavy metals (Zn, Pb and Cd) in soil, plant material and river water samples by FAAS”, 2nd International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries, Halkidiki, Greece, June 6-9 2000, Abstracts, Vol. I, PO072

S. D. Nikolić-Mandić, J. J. Rakičević, **A. Đ. Lolić**, “Iodide determination by FIA with amperometric detection”, 2nd International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries, Halkidiki, Greece, June 6-9 2000, Abstracts, Vol. II, PO668

M 64 – Radovi saopšteni na skupu od nacionalnog značaja štampani u izvodu

Danica Perušković, Nikola Stevanović, **Aleksandar Lolić**, Dragana Dabić, Maja Natić, Živoslav Tešić and Rada Baošić, Determination of lipophilicity and antioxidant activity of some antidepressants and structure-acitivity relationship by partial least square method, L Conference of Serbian Chemical Society, June 2012, Beograd, Srbija, AH P2, p. 15

D. Manojlović, P. Osmokrović, M. Pavlović, A. Nikolić, **A. Lolić**, J. Mutić, Chemical method for safely degradation of PCB in soil, 5th Symposium Chemistry and Environmental Protection with international participation, Tara, Serbia, May 27-30 2008, p. 226

S. D. Nikolić-Mandić, **A. Đ. Lolić**, J. J. Mutić, B. Lazić, “Iodide determination by flow injection analysis with amperometric detection” II Regional Symposium “Chemistry and the Environment” June 18-22, 2003, Kruševac, Serbia and Montenegro, Proceedings, p. 57-58

A. Đ. Lolić, S. D. Nikolić-Mandić, P. S. Polić, “Određivanje sadržaja teških metala (Zn, Pb i Cd) u uzorcima zemljišta, biljnog materijala i vode na teritoriji Beograda plamenom AAS”, IV Yugoslav Symposium “Chemistry and Environment” with the international participation, September, 23-26, 2001, Zrenjanin, Yugoslavia, Proceedings, p.112-114

S. D. Nikolić, **A. Đ. Lolić**, P. S. Polić, “Determination of arsenic by gas-diffusion FIA method with amperometric detection”, XL Conference of Serbian Chemical Society, Novi Sad, Yugoslavia, 18-19 January 2001, Paper excerpts, AH-6u

Изјава о ауторству

Потписани Александар Ђ. Лолић

број индекса 34/2008

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Развој метода проточне инјекционе анализе са амперометријском детекцијом за

одређивање трагова арсена и бакра у реалним узорцима

- 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 ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 19.10.2012.



Прилог 2.

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

Име и презиме аутора Александар Ђ. Лолић

Број индекса 34/2008

Студијски програм Доктор хемијских наука

Наслов рада Развој метода проточне инјекционе анализе са амперометријском
детекцијом за одређивање трагова арсена и бакра у реалним узорцима

Ментор др Снежана Николић-Мандић

Потписани АЛЕКСАНДАР ЈОЛИЋ

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

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског
звана 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, 19.10.2012.



Изјава о коришћењу

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

Развој метода проточне инјекционе анализе са амперометријском

за одређивање трагова арсена и бакра у реалним узорцима

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао 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

У Београду, 19.10.2012.



1. Ауторство - Дозвољавате 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. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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 лиценцима, односно лиценцима отвореног кода.