**УНИВЕРЗИТЕТ У НИШУ**
**ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ**

**Јелена Ђорђевић**

# МЕМБРАНСКА ЕКСТРАКЦИЈА ПЕСТИЦИДА- ПРИМЕНА ЗА КВАНТИТАТИВНУ АНАЛИЗУ У ПРИРОДНИМ ВОДАМА И ЊИХОВО УКЛАЊАЊЕ ИЗ ИНДУСТРИЈСКИХ ВОДА

**-ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА-**

**Ниш, 2012**

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
NIŠ

# KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

| | |
|---|---|
| Redni broj, **RBR**: | |
| Identifikacioni broj, **IBR**: | |
| Tip dokumentacije, **TD**: | монографска |
| Tip zapisa, **TZ**: | текстуални/графички |
| Vrsta rada, **VR**: | Докторска дисертација |
| Autor, **AU**: | Јелена Ђорђевић, Дипл. хем. |
| Mentor | Др Милован Пуреновић |
| Naslov rada, **NR**: | Мембранска екстракција пестицида-примена за квантитативну анализу у природним водама и њихово уклањање из индустријских вода |
| Jezik publikacije, **JP**: | српски |
| Jezik izvoda, **JI**: | српски и енглески |
| Zemlja publikovanja, **ZP**: | Србија |
| Uže geografsko područje, **UGP**: | Србија |
| Godina, **GO**: | 2012. |
| Izdavač, **IZ**: | ауторски репринт |
| Mesto i adresa, **MA**: | Ниш, Вишеградска 33 |
| Fizički opis rada,**FO**:(poglavlja/strana/citata/tabela/slika/grafika/priloga) | 9 poglavlja, 150 strana, 11 tabela, 66 slika, 190 referenci |
| Naučna oblast, **NO**: | Хемија |
| Naučna disciplina, **ND**: | Материјали и хемијске технологије |
| Predmetna odrednica/Ključne reči, **PO**: | мембранска екстракција, пестициди, мембрански контактор, електроде од угљеничне пасте |
| **UDK** | 66.081 + 543.393 : 627.1<br>66.081 : 628.3.03.034.2 |
| Čuva se, **ČU**: | библиотека |

| | |
|---|---|
| Važna napomena, **VN**: | Експериментални део у ове докторске дисертације урађен је у Лабораторији за физику, Института за нуклеарне науке Винча, Универзитета у Београду; Катедри за аналитичку хемију, Технолошко-металушког факултета, Универзитета у Београду; Департмана за хемију, биохемију и заштиту животне средине, Природно-математичког факултета, Универзитета у Новом Саду; Департмана за аналитичку хемију, Факултета за хемијску технологију, Универзитета у Пардубицама, Пардубице, Чешка Република |
| Izvod, **IZ**: | Мембранска екстракција је извођена у дисконтинуалном и континуалном систему. За дисконтинуалну мембранску екстракцију је изабрано шеснаест пестицида који се најчешће користе у Републици Србији. Након подешавања услова екстракције у једнокапиларној микропорозној мембрани при стационарном режиму рада, метода је валидирана и примењена за анализу реалних узорака. Затим је формиран мембрански контактор за континуалну екстракцију и уклањање пестицида из индустријских вода (симулирани процес), који се састоји од већег броја полимерних капилара. У овом делу су коришћени оптимални услови постигнути у претходном делу. У мембранском контактору екстраховани су пестициди са и без рециркулације фаза са 5% TOPO-ом као органском фазом. Електроаналитичке методе, у првом реду волтаметрија, често представљају погодну алтернативу за одређивање различитих загађивача, а у овој докторској дисертацији приказано је по први пут волтаметријско одређивање пестицида линурона и карбендазима у модел растворима и различитим реалним узорцима коришћењем електрода од угљеничне пасте. |
| Datum prihvatanja teme, **DP**: | 24.1.2011. |
| Datum odbrane**, DO**: | |
| Članovi komisije, Predsednik: | |
| Član: | |
| Član, mentor: | |

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
NIŠ

# KEY WORDS DOCUMENTATION

| | |
|---|---|
| Accession number, **ANO**: | |
| Identification number, **INO**: | |
| Document type, **DT**: | Monography |
| Type of record, **TR**: | textual/graphic |
| Contents code, **CC**: | Ph.D. dissertation |
| Author, **AU**: | Jelena Đorđević, MSc |
| Mentor, **MN**: | Milovan Purenović, PhD |
| Title, **TI**: | Membrane extraction of pesticide-application for quantitative analysis in natural waters and their removal from industrial water |
| Language of text, **LT**: | Serbian |
| Language of abstract, **LA**: | Serbian and English |
| Country of publication, **CP**: | Serbia |
| Locality of publication, **LP**: | Serbia |
| Publication year, **PY**: | 2012. |
| Publisher, **PB**: | Author's reprint |
| Publication place, PP: | Niš, Višegradska 33 |
| Physical description, **PD**: (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes) | 9 chapters, 150 pages, 11 tables, 66 pictures, 190 references |
| Scientific field, **SF**: | Chemistry |
| Scientific discipline, **SD**: | Material Science and Chemical Technology |
| Subject/Key words, **S/KW**: | membrane extraction, pesticides, membrane contactor, carbon paste electrode |
| **UC** | 66.081 + 543.393 : 627.1<br>66.081 : 628.3.03.034.2. |
| Holding data, **HD**: | library |

| | | |
|---|---|---|
| Note, **N**: | | Experimental part of dissertation was conducted in the following laboratories: Laboratory of Physics, Vinča Insitute of Nuclear Sciences, University of Belgrade; Department of Analytical Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade; Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Sciences, University of Novi Sad and Department of Analytical Chemistry, University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic |
| Abstract, **AB**: | | Membrane extraction was performed in the discontinuous and continuous system. For discontinuous system the sixteen most commonly used pesticides in the Republic of Serbia were chosen for the analysis. After optimisation of the pesticides extraction in a single hollow fibre, the method was validated and applied for the analysis of real samples. Afterwards, the membrane contactors were formed consisting of 50 hollow fibres, which were prepared for extraction and removal of pesticides from industrial waters (simulated process). This section used the optimal conditions established in previous experiments. Membrane based extraction of the selected pesticides in a hollow fibers contactor was carried out under continuous mode of opearion with 5% TOPO as an organic phase. Electroanalytical methods, voltammetry in the first place, is an alternative method for determination of various pollutants. This dissertation shows voltammetric detection of linuron and carbendazim pesticides for the first time in different model solutions and real samples using carbon paste electrodes. |
| Accepted by the Scientific Board on, **ASB**: | | 24.1.2011. |
| Defended on, **DE**: | | |
| Defended Board, **DB**: | President: | |
| | Member: | |
| | Member, Mentor: | |

## *Захвалница*

*Ова докторска дисертација је урађена под заједничким менторством* ***проф. др Милована Пуреновића****, ред. проф. у пензији Природно-математичког факултета у Нишу и* ***др Татјане Тртић-Петровић****, вишег научног сарадника ИНН "Винча", при чему је* ***професор Пуреновић*** *ментор на докторским студијама, коме се посебно захваљујем на избору научних области, усмеравању према материјалима и технологијама, физичкој хемији површина и технологији вода, као и на програму и методологији научних истраживања на овој дисертацији. Неизмерну захвалност дугујем* ***др Татјани Тртић-Петровић*** *на менторству, корисним саветима и предлозима, на креирању и реализацији експерименталних истраживања, организацији експеримената у Институту "Винча" и на помоћи у обради и презентацији резултата у овој дисертацији.*

*Захваљујем се* ***вандр. проф. Валерији Гужвањ*** *са Департмана за хемију, биохемију и заштиту животне средине, Природно-математичког факултета, Универзитета у Новом Саду на свестраној помоћи, саветима и показаном интересовању при изради и писању ове докторске дисертације јер је један део експерименталног рада урађен у овој лабораторији.*

*Такође се захваљујем* ***вандр. проф. др Александру Бојићу,*** *шефу Катедре за индустријску и примењену хемију са Природно-математичког факултета, Универзитета у Нишу, који се радо прихватио оцене ове докторске дисертације.*

*Један део експеримента је изведен на Катедри за аналитичку хемију, Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду и овом приликом бих се срдачно захвалила* ***проф. др Мили Лаушевић*** *на несебичној помоћи током експерименталног рада.*

*Посебно се захваљујем* ***др Зорану Лаушевићу****, научном саветнику ИНН "Винча" на свим саветима приликом лабораторијског рада.*

*Поједини делови експерименталног рада урађени су на Департману за аналитичку хемију, Факултета за хемијску технологију, Универзитета у Пардубицама, Пардубице, Чешка Република. Посебну захвалност дугујем* ***проф. др Карелу Витрасу*** *и* ***проф. др Ивану Шванцари*** *на гостопримству и помоћи коју су ми пружили током мог експерименталног рада у њиховим лабораторијама. Хтела бих да се захвалим* ***Амирмансур Асхрафију****,*

*истраживачу са истог Департмана на великој помоћи током мог боравка у овој земљи.*

*Захвалност дугујем и **Николини Дујаковић,** истраживачу сараднику са Катедре за аналитичку хемију, Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду која је урадила HPLC/MS анализу.*

*Захваљујем се **др Жигмонду Папу,** научном сараднику са Департмана за хемију, биохемију и заштиту животне средине, Природно-математичког факултета, Универзитета у Новом Саду, на помоћи и сарадњи.*

*Велику захвалност дугујем и **мр Тањи Станић** и **дипл. хем. Драгици Коловић**, Фитофармација а.д. Земун, Београд које су ми донирале узорке пестицида.*

*Захваљујем се колеги **др Саши Ћирковићу** на несебичној помоћи око обраде текста, **Милану Рајчевићу** на припреми насловне стране, **Игору** на обради појединих слика и графика, **Марку** на инсталацијама програма, **Ксенији** на уступљеним сликама, **Ани** на саветима током писања тезе.*

*Хвала свим осталим **колегама** и **пријатељима** на интересовању и стрпљењу током израде рада.*

*Најзад, највећу захвалност дугујем **мами и тати,** који су били увек уз мене са својом подршком.*

*Дисертација је рађена уз финансијску помоћ пројекта Физика и хемија са јонским сноповима III 45006, Министарства просвете и науке Републике Србије, пројекта Покрајинског секретаријата за науку и технолишки развој, Аутономна покрајина Војводина, Републике Србије (114-451-02011/2007-2) и CEEPUS II пројекта (CII-CZ-0212-04-1011).*

# *Садржај*


**1. УВОД** **1**

**2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО** **5**

2.1. Карактеристике пестицида 5

*2.1.1. Пестициди - основни појмови и подела* *5*

*2.1.2. Хемијска класификација пестицида и њихово дејство на живи свет* *6*

*2.1.3. Присуство пестицида у површинским и подземним водама* *8*

2.2. Аналитичке методе детекције и анализе пестицида 10

*2.2.1. Припрема узорка* *11*

*2.2.2. Анализа пестицида* *14*

2.3. Електрохемијско одређивање пестицида 15

*2.3.1. Циклична волтаметрија* *16*

*2.3.2. Диференцијално пулсна волтаметрија* *17*

*2.3.3. Адсорптивна стрипинг волтаметрија* *17*

*2.3.4. Електроде од угљеничне пасте* *18*

2.4. Сепарационе методе и процеси 22

2.5. Мембранска екстракција 23

*2.5.1. Класификација мембрана и технике мембранске екстракције* *24*

*2.5.2. Преношење супстанце кроз имобилисане течне мембране* *27*

*2.5.3. Ефикасност екстракције и фактори који на њу утичу* *30*

*2.5.4. Течно-течна дисконтинуална мембранска микроекстракција* *32*

*2.5.5. Уређаји за континуалну мембранску екстракцију - мембрански контактори* 36
*2.5.6. Дизајнирање контактора за мембранску екстракцију* 38
*2.5.7. Предности и недостаци сепарације мембранским контактором* 39
*2.5.8. Примена мембранских контактора у сепарационој хемији* 40
2.6. Пречишћавање отпадних вода 41
**3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО** **45**
3.1. Методологија, предмет, полазне основе и циљеви докторске дисертације 45
3.2. Експерименталне процедуре 47
*3.2.1. Одређивање пестицида течном хроматографијом* 47
*3.2.2. Течна хроматографија високих перформанси са масеном спектроскопијом као детекционом методом* 47
*3.2.3. Течна хроматографија високих перформанси са UV детектором* 49
3.3. Волтаметријско одређивање линурона и карбендазима применом електрода од угљеничне пасте 49
*3.3.1. Припрема електрода од угљеничне пасте* 49
*3.3.2. Апаратура за волтаметријска мерења и процедура мерења* 50
*3.3.3. Припрема узорака за анализу* 51
3.4. Дисконтинуална двофазна мембранска микроекстракција 52
3.5. Континуална мембранска екстракција у контактору на бази микропорозних капилара 54
*3.5.1. Екстракција пестицида у контактору у режиму протока донорске фазе без рециркулације* 55
*3.5.2. Екстракција пестицида у контактору у режиму протока донорске фазе са рециркулацијом* 56
**4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА** **57**
4.1. Анализа пестицида применом мембранске микроекстракције за припрему узорка 57

*4.1.1. Одређивање карактеристика пестицида значајних за екстракцију* 58
*4.1.2. Карактеристике мембране* 61
*4.1.3. Одређивање оптималних услова за екстракцију – избор органске фазе* 62
*4.1.4. Одређивање оптималних услова за екстракцију - pH донора* 66
*4.1.5. Одређивање оптималних услова за екстракцију – утицај полазне концентрације пестицида* 67
*4.1.6. Одређивање оптималних услова за екстракцију - време екстракције* 69
*4.1.7. Валидација двофазне мембранске екстрације за анализу пестицида* 70
*4.1.8. Анализа реалних узорака* 72
4.2. ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ ЛИНУРОНА И КАРБЕНДАЗИМА ПОМОЋУ ЕЛЕКТРОДА ОД УГЉЕНИЧНЕ ПАСТЕ 73
*4.2.1. Циклична и диференцијално пулсна волтаметрија линурона* 73
*4.2.2. DPV линурона - утицај pH електролита* 76
*4.2.3. DPV одређивање линурона на TCP-CPE* 78
*4.2.4. Одређивање линурона у одабраним реалним узорцима применом DPV методе на TCP-CPE* 81
*4.2.5. Циклична волтаметрија карбендазима* 83
*4.2.6. DPSV карбендазима - утицај количине везивног средства* 84
*4.2.7. DPSV карбендазима - утицај pH електролита* 85
*4.2.8. DPSV карбендазима - одређивање депозиционог потенцијала* 85
*4.2.9. DPSV карбендазима - одређивање времена депозиције* 87
*4.2.10. DPSV карбендазима - утицај састава електролита* 89
*4.2.11. Квантитативно одређивање карбендазима применом DPSV методе са TCP-CPE* 90
*4.2.12. Одређивање карбендазима у реалним узорцима применом DPSV методе са TCP-CPE* 92
4.3. КОНТИНУАЛНА ЕКСТРАКЦИЈА ПЕСТИЦИДА У МЕМБРАНСКОМ КОНТАКТОРУ НА БАЗИ МИКРОПОРОЗНИХ КАПИЛАРА У РЕЖИМУ РАДА БЕЗ РЕЦИРКУЛАЦИЈЕ 94
*4.3.1. Карактеристике контактора* 94
*4.3.2. Систем за континуалну екстракцију пестицида у мембранском контактору при протоку донора без рециркулације* 95

*4.3.3. Утицај протока водене фазе на екстракцију пестицида у мембранском контактору* *96*
*4.3.4. Одређивање степена екстракције испитиваних пестицида* *100*
*4.3.5. Одређивање укупног коефицијента преношења линурона и тебуфенозида у контактору на бази микропорозних полимерних капилара* *101*
*4.3.6. Одређивање отпора преношењу линурона и тебуфенозида у контактору на бази микропорозних полимерних капилара* *105*
*4.3.7. Одређивање флукса линурона и тебуфенозида* *106*
*4.3.8. Одређивање дужине јединица преноса* *107*
4.4. КОНТИНУАЛНА ЕКСТРАКЦИЈА ПЕСТИЦИДА У МЕМБРАНСКОМ КОНТАКТОРУ НА БАЗИ МИКРОПОРОЗНИХ КАПИЛАРА У РЕЖИМУ РАДА СА РЕЦИРКУЛАЦИЈОМ 108
*4.4.1. Систем за континуалну екстракцију пестицида у мембранском контактору при протоку водене фазе са рециркулацијом* *109*
*4.4.2. Утицај протока водене фазе на екстракцију пестицида у мембранском контактору са рециркулацијом донора* *110*
*4.4.3. Одређивање степена екстракције испитиваних пестицида у екстракционом систему са рециркулацијом донора* *113*
*4.4.4. Одређивање укупног коефицијента преношења супстанце у екстракционом систему са рециркулацијом донора* *117*
*4.4.5. Одређивање средњег флукса испитиваних пестицида у екстракционом систему са рециркулацијом водене фазе* *121*
4.5. ЕКСТРАКЦИЈА ПЕСТИЦИДА ИЗ КОМЕРЦИЈАЛНИХ ФОРМУЛАЦИЈА СА РЕЦИРКУЛАЦИЈОМ ДОНОРА У МЕМБРАНСКОМ КОНТАКТОРУ 124
**5. ЗАКЉУЧАК** **127**
**6. ПРИЛОГ** **131**
**7. РЕЗИМЕ / SUMMARY** **133**
**8. ЛИТЕРАТУРА** **137**
**9. БИОГРАФИЈА И БИБЛИОГРАФИЈА** **145**

# 1. УВОД

Пестициди су бројна и хемијски хетерогена група једињења која се користе за заштиту биљака од корова, болести и штетних инсеката. У природне водотокове (надземне и подземне воде) пестициди доспевају испирањем земљишта које је њима третирано[1]. Одређивање пестицида у природним водотоковима је веома значајно, с обзиром да је велики број пестицида, као и производа њиховог распада, токсичан, канцероген, мутаген, и дуго време остаје у природи. Савремена истраживања која се баве пестицидима су окренута према побољшању аналитичких метода за одређивање пестицида тј. снижењу лимита детекције и квантификације, као и према развоју и унапређењу сепарационих метода за третман отпадних вода у циљу уклањања пестицида.

Најчешће аналитичке методе које се користе за одређивање пестицида су гасна хроматографија (енгл. GC - gas chromatography), течна хроматографија високих перформанси (енгл. HPLC - high performance liquid chromatography) и електрохемијске методе[2]. Последњих година се све више користе поларнији и мање испарљиви пестициди, па је повећана примена течне хроматографије за анализу пестицида, посебно са масеном спектроскопијом као детекционом методом (HPLC-MS)[3].

Поред најчешће примењиваних, али материјално и временски захтевнијих, хроматографских метода за одређивање пестицида, постоји потреба за развојем алтернативних, једноставних и брзих начина детекције и одређивања ових једињења. Електроаналитичке методе, у првом реду волтаметрија, често представљају погодну алтернативу за одређивање различитих загађивача. Предност волтаметријских метода су: висока осетљивост, селективност према електроактивним супстанцама, широк линеарни опсег, лако преносна апаратура, широк избор електрода што омогућава мерења у веома различитим окружењима, као и нижа цена електрохемијских инструмената у односу на хроматографске. Електроде на бази угљеника су у веома широкој употреби у електроаналитичкој хемији, пре свега због широког прозора потенцијала, ниске резидуалне струје, хемијске инертности и ниске цене. Управо из наведених разлога, један од задатака ове дисертације је био да се испита примена електроде од угљеничне пасте (енгл. CPE - carbon paste electrode) за електрохемијско одређивање изабраних пестицида (линурона и карбендазима).

Волтаметријско одређивање хербицида линурона и фунгицида карбендазима испитивано је применом електрода од угљеничне пасте са трикрезил фосфатом, TCP-CPE електрода (енгл. TCP - tricresyl phosphate). У овој докторској дисертацији први пут је примењена TCP-CPE електрода за анодну оксидацију линурона у диференцијално пулсној волтаметрији и карбендазима у диференцијално пулсној стрипинг волтаметрији. Испитиван је утицај pH електролита (Бритон-Робинсонов пуфер pH 2,0 – 8,0) за оба пестицида, као и утицај циклодекстрина на електрохемијско понашање карбендазима. Након оптимизације, ове волтаметријске методе су примењене за одређивање линурона и карбендазима у реалним узорцима.

Анализа пестицида у природним узорцима је веома комплексна што потиче од њихове хемијске разноликости, ниске концентрације и сложеног састава природних узорака. Пре примене аналитичких метода за квантитативно одређивање пестицида у природним узорцима неопходно је припремити узорак тј. одвојити га од компоненти које би могле да сметају у анализи и концентровати га. Течно-течна екстракција и екстракција на чврстој фази су најчешће коришћене методе за припрему узорака[4]. Развој нових метода за припрему узорака је усмерен на брзе, једноставне и јефтине методе које могу бити изведене у врло малим системима тако да је и потрошња органских растварача минимална. Мембранска екстракција у минијатуризованим системима је алтернативна метода за припрему узорака у којој се истовремено узорак и пречишћава и концентрује[5]. Један од циљева ове докторске дисертације био је развој двофазне мембранске екстракције у једној капиларној, микропорозној, полимерној мембрани при стационарном режиму рада, као методе за припрему узорка пре HPLC-MS одређивања пестицида у узорцима природне воде.

Мембранска екстракција је недисперзивна течно-течна екстракција у којој долази до размене масе између две немешљиве течности раздвојене микропорозном мембраном[6]. Мембрана је само посредник у преносу масе између две фазе и она омогућава формирање и одржавање велике међуфазне површине[7,8]. Постоје два начина примене мембранске екстракције: двофазна мембранска екстракција (енгл. MMLLE - microporous membrane liquid-liquid extraction) и трофазна мембранска екстракција тзв. пертракција (енгл. SLME - supported liquid membrane extraction)[9,10]. Двофазна мембранска екстракција се углавном користи за екстракцију неполарних једињења, док је трофазна погоднија за екстракцију поларних једињења. У двофазној мембранској екстракцији, водена и органска фаза су раздвојене микропо-

розном мембраном која може бити хидрофобна или хидрофилна. За екстракцију из водене фазе користи се хидрофобна мембрана. У трофазној мембранској екстракцији истовремено се одвија екстракција и реекстракција, а органска фаза је имобилисана у порама хидрофобне мембране. Органска фаза која се користи у мембранској екстракцији треба да има следеће карактеристике: висок коефицијент расподеле и селективност у односу на једињење које се екстрахује, ниску растворљивост у води, као и ниску вискозност која одговара високим коефицијентима дифузије кроз течну мембрану.

Предности мембранске екстракције у односу на друге екстракционе технике за припрему узорака су: елиминација свих проблема који настају као последица дисперзије, добијање високих концентрационих фактора што омогућава одређивање ниских концентрација аналита, велика, потпуно дефинисана површина између фаза, ниска потрошња органског растварача, лака аутоматизација процеса и ниска цена мембрана.

У оквиру ове докторске дисертације двофазна мембранска екстракција у једној микропорозној, полимерној капилари, при стационарном режиму рада, коришћена је као метода за припрему узорака пре HPLC-MS/MS за анализу 16 пестицида који се најчешће користе у нашем подручју. С обзиром на то да се ради о хемијски веома хетерогеној групи једињења, применом комерцијалног програма (ACD/Labs Phys Chem Suite v12) одређени су коефицијенти расподеле (logD) и коефицијенти дисоцијације (pKa) за испитиване пестициде, на основу којих су предложени услови за истовремену екстракцију пестицида. Испитиван је утицај састава органске фазе, pH полазног раствора, времена екстракције, полазне концентрације пестицида и дужине мембране на степен екстракције и фактор концентровања пестицида. Метода је валидирана за 10 од 16 испитиваних пестицида и примењена за анализу пестицида у реалним узорцима.

Осим примене двофазне мембранске екстракције за припрему узорака у аналитичкој хемији, један од циљева ове докторске дисертације био је испитивање континуалне мембранске екстракције у контактору на бази микропорозних полимерних капилара за уклањање пестицида из отпадних, индустријских вода. У поређењу са класичним течно-течним екстракторима, мембрански екстрактори имају неколико предности, а то су: велика контактна површина по запремини, могућа је екстракција са веома малим запреминама и водене и органске фазе, нема цурења из једне фазе у другу што се регулише протоком фаза. Оптимални услови екстракције који су

одређени за екстракцију смеше пестицида у једној полимерној, микропорозној капилари коришћени су и за екстракцију пет изабраних пестицида у контактору на бази микропорозних капилара. Мембрански контактор је направљен од 50 капиларних, полипропиленских микропорозних мембрана, и рађена је трофазна екстракција: донор је протицао кроз лумен капилара, органска фаза је била имобилисана у порама мембрана, а акцептор се налазио у телу контактора. Трофазна мембранска екстракција изабраних пестицида у контактору рађена је у континуалном режиму рада са и без рециркулације донорске фазе. Одређени су параметри екстракције као што су степен екстракције, коефицијент преношења пестицида, отпор преношењу пестицида, средњи флукс преношења пестицида кроз контактну површину, итд. На крају је испитана и могућност примене мембранске екстракције у контакторима на бази микропорозних капилара за уклањање пестицида из отпадних индустријских вода. На основу добијених експерименталних резултата, дошло се до најповољнијих процесних параметара, који обезбеђују потребну детекцију и квантитативну анализу, с једне стране, као и до могућности извођења непосредног процеса екстракције пестицида у отпадним и другим водама. Такође, на основу добијених резултата изведени су закључци теоријског и практичног карактера.

# 2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

## 2.1. Карактеристике пестицида

### 2.1.1. *Пестициди - основни појмови и подела*

Пестициди су веома хетерогена и бројна група једињења. Употребљавају се за сузбијање узрочника биљних болести, штетних инсеката, грињa, стонога, пужева и глодара, за уништавање корова или за регулисање раста биљака. Одређивање пестицида у природним узорцима је веома значајно, с обзиром да је велики број пестицида, као и производа њиховог распада, токсичан, канцероген, мутаген и дуго времена остаје у природи.

Пестициди представљају веома значајну компоненту модерне пољопривредне индустрије. И поред употребе пестицида, услед дејства штетних организама скоро једна трећина светских засада годишње буде уништена. Процене су да око 10 000 различитих врста микроорганизама и организама су одговорни за велике економске губитке. Покушај да се губици сведу на што мању меру довели су до развоја широког спектра једињења која се данас употребљавају као пестициди. Према подацима америчке Агенције за заштиту животне средине (енгл. EPA - Enivironmental protection agency), више од 1180 једињења је регистровано као пестицид, од чега 435 хербициди, 335 инсектициди и 410 су фунгициди. А сви они се на тржишту могу наћи у облику 32 800 формулација[11].

Пестициди се могу поделити на разне начине. У литератури се сусрећу поделе према намени, тј. према групи живих организама које сузбијају, према начину и карактеру деловања, према токсичности, канцерогености, мутагености, перзистентности, припадности хемијској групи једињења и механизму деловања[12].

Основна подела пестицида извршена је према њиховом дејству на[12]:

- **хербициде** - једињења за уништавање корова и других биљака,
- **инсектициде** - средства за сузбијање инсеката,
- **фунгициде** - једињења за сузбијање и превенцију појаве фитопатогених гљивица,
- **бактерициде** - једињења за сузбијање фитопатогених бактерија,

- **рапеленте и атрактанте** - рапеленти су средства за одбијање инсеката, грињa, птица и глодара, а атрактанти су средства за њихово примамљивање, како би се они концентрисано скупљали и тако успешно сузбили,
- **хемостерилизанте** - средства за изазивање стерилности мушких и женских индивидуа штетних организама, како би се смањила њихова популација,
- **физиотропе** - једињења која у малим дозама успоравају или модификују поједине физиолошке процесе код биљака.

Пестициди су отровне супстанце које унете у организам човека могу изазвати разне болести, па и смрт. Управо због тога проучавању токсиколошких особина придаје се велики значај и улажу се огромна средства.

Параметар који се односи на унос пестицида у организам човека је дозвољена дневна доза (ДДД) која се изражава у mg/kg телесне масе човека на дан, а представља количину остатака пестицида који при дуготрајном уношењу у организам не представља опасност за здравље човека. ДДД је вредност одређена на основу истраживања на животињама узимајући у обзир тзв. ″фактор сигурности″ према којем се резултати добијени на животињама умањују за 50 до 500 пута. ДДД вредности се усклађују на основу вредности које прописује Светска здравствена организација.

## 2.1.2. *Хемијска класификација пестицида и њихово дејство на живи свет*

Пестициди се деле на органске и неорганске, а група органских је већа и чине је карбамати, органофосфати, триазини, бензимидазоли, неоникотиноиди, диалкилхидразини, фенолурее, метилурее и други. Карбамати и органофосфати су најчешће коришћени инсектициди.

У групу карбамата спадају карбофуран, карбарил и други. Ово је група контактних инсектицида која се углавном користи за сузбијање кромпирове златице. Своју активност испољавају на нервни систем, проузрокујући иреверзибилну блокаду постсинаптичких никотинергичних ацетилхолних рецептора[12]. Карбамати се врло брзо излучују из организма, тако да је ризик по топлокрвне животиње мали, али неки од њих као што су карбофуран и карбарил, када доспеју у организам животиња и човека у реакцији са појединим једињењима могу проузроковати канцероген ефекат. Веома су токси-

чни за неке корисне инсекте као што су пчеле радилице. Карбофуран спада у групу екстремно токсичних пестицида приликом дејства на људски организам[13].

У групу органофосфата спада ацефат, монокротофос, диметоат, малатион и други. Ово је група контактних пестицида широког спектра деловања (лисне ваши, купусна стеница, гриње и др.). Они реагују иреверзибилно са ензимом ацетилхолинестеразом који је одговоран за активирање ацетилхолина који делује на средишњи и периферни нервни систем. Неки од органофосфатних пестицида као што је монокротофос према класификацији Светске здравствене организације, спадају у групу екстремно токсичних пестицида. Диметоат, по истој класификацији, спада у умерено токсичне пестициде, док ацефат и малатион спадају у благо токсичне пестициде[13].

Групи триазина припада атразин, симазин, пропазин и други. Ово је група хербицида за сузбијање широколисног корова и травнатог корова у кукурузу, памуку, шећерној трсци, соји и др. Апсорбују се кореном и инхибирају фотосинтезу при чему долази до заустављања раста биљке. Потврђено је да атразин може изазвати канцерогена обољења и код људи и код животиња. Европска комисија прихватила је 2006. године директиву за заштиту површинских вода од загађења, према којој се атразин налази на листи приоритетних супстанци које угрожавају животињски и биљни свет, као и здравље људи. Одлуком републичке Управе за заштиту биља атразин и симазин су од 2008. године забрањени за употребу у Републици Србији.

Најчешће коришћени пестицид из групе бензимидазола је карбендазим. Овај фунгицид је регистрован за сузбијање узрочника болести коштуњавог воћа, сунцокрета, шећерне репе и пшенице. На листи Европске Комисије означен је као пестицид за који постоји основана сумња да утиче на рад хормона. У огледима са глодарима примећено је да доводи до оштећења репродуктивних органа уништавајући ћелијску структуру ткива, што представља механизам којим карбендазим делује као фунгицид. Показује значајну стабилност у површинским и отпадним водама, земљишту и храни[14]. У Европској Унији употреба карбендазима је под ревизијом и одлука о његовом будућем статусу још увек није донесена[15].

У групу метилуреа спада диурон, користи се за заштиту пољопривредних култура као што су воће, памук, шећерна трска и пшеница. Диурон је благо токсичан за сисаре и не показује мутагене ефекте. Такође, показује слабу токсичност за пацове и пчеле.

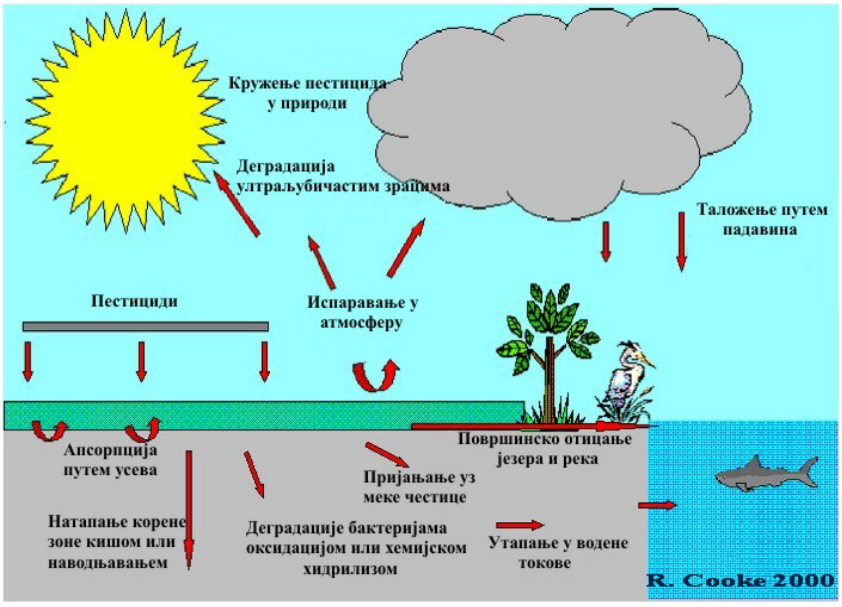
У групу диалкилхидразина спада тебуфенозид и други, користе се за заштиту биљака. Тебуфенозид је благо токсичан за инсекте и сисаре и тек у великим количинама показује штетно дејство, нпр. изазива анемију код паса јер показује кумулативан ефекат или утиче на лучење хормона естрогена код сисара приликом дужег излагања већим дозама овог пестицида.

У групу неоникотиноида убрајају се ацетамиприд, имидаклоприд и други. Неоникотиноиди се користе као инсектициди за сузбијање штеточина кромпира, дувана, хмеља, паприке, парадајза, воћа и винове лозе. На крају вегетације може се наћи у полену кукуруза и сунцокрета који скупљају пчеле па тако долази до њиховог тровања. Према класификацији Светске здравствене организације сврстани су у умерено и благо токсичне пестициде[13].

У групу фенилуреа спадају линурон, монурон и други. Представљају групу једињења која се користе као средства за заштиту биљака. Монурон се користи за спречавање раста корова. Његова токсичност је велика и забележена су тровања пацова и паса, а код човека изазива иритацију очију, носа, грла и коже. Линурон, је један од најчешће коришћених хербицида из групе уреа[16]. Време полураспада линурона у земљишту је од 38 до 67 дана[17], а у подземним водама може да се задржи у милиграмским концентрацијама, више дана и недеља у зависности од температуре и pH.

### 2.1.3. *Присуство пестицида у површинским и подземним водама*

Вода је највиталнији ресурс на Земљи без које се живот не би одржао. Пораст броја становника, праћен побољшањем животног стандарда, довео је до повећања потребе за водом, али и до пораста загађења вода које као последицу има смањење њене количине. До загађења воде у природи долази појавом многих загађивача - отпадне воде насеља и индустрије, депоније отпадних материја, пестициди, минерална ђубрива итд. Материје које загађују воду доспевају у њу директним и индиректним путем. Директни облици загађивања подразумевају формирање посебних отпадних вода у које човек убацује штетне материје и које излива у речне токове. Када штетне материје долазе из индустрије, говоримо о индустријским отпадним водама, а када долазе из домаћинства и урбаних средина, говоримо о комуналним отпадним водама.




**Слика 2-1. Шематски приказ кружења пестицида у природи.**

Вода се индиректно загађује у процесу спирања штетних хемијских материја у земљиште. На том путу штетне материје лагано прелазе у подземне воде, одакле процесом природног кружења доспевају у надземне воде (реке, језера и мора). На слици 2-1 приказано је кружење пестицида у природи[18].

Доспевши у воду, пестициди неко време остају углавном непромењени али испољавају приметно дејство на органолептичке карактеристике воде. Као што је напоменуто, пестициди доспевају у воде спирањем са површина, подземним водама, атмосферским падавинама што представља примарно загађивање, као и десорпцијом из водених организама и седимента што се сматра секундарним загађењем.

Тровање и масовно угинуће риба и других водених организама најтеже су последице загађења воде токсичним материјама. Понекад је за враћање на предходно (природно) стање потребно дуго време. Загађивање воде токсичним материјама и патогеним организмима има и индиректне последице на човека. Јако загађена вода не може да се користи за пиће, а ни за наводњавање пољопривредних површина. Да би могла да се користи потребна су велика улагања (енергетска и новчана) за њено пречишћавање. Максимална дозвољена концентрација пестицида у пијаћој води регулисана је

правилником Европске Уније за пијаћу воду и износи 0,1 μg $dm^{-3}$ за појединачан пестицид и 0,5 μg $dm^{-3}$ за укупну концентрацију пестицида[19].

Стабилност пестицида доспелих у воду зависи од физичко-хемијских особина препарата, доза и технологија њихове примене, типа земљишта, метеоролошких услова, брзине протицања, присуства површински-активних супстанци у води и др. Према постојаности у воденој средини, пестициди се деле на четири класе: постојани мање од 5 дана, од 5 до 10 дана, од 11 до 30 дана и више од 30 дана.

Повећање температуре воде по правилу убрзава разлагање пестицида. Исто се може рећи и за повећање pH вредности, као и количине кисеоника раствореног у води. Треба напоменути да на разлагање петицида утичу микроорганизми али и физичко-хемијске особине пестицида.

## 2.2. Аналитичке методе детекције и анализе пестицида

Присуство пестицида и њихових деградационих производа у животној средини и намирницама представља веома озбиљан проблем због све веће употребе пестицида. Из тог разлога неопходне су аналитичке методе које су погодне за њихову идентификацију и одређивање. Основни захтеви које једна аналитичка метода мора да испуњава су[20]:

- висок принос (минимум 70%),
- ниска граница детекције (енгл. LOD - Limit of Detection),
- ниска граница квантификације (енгл. LOQ - Limit of Quantification),
- висока репродуктивност тј. ниска релативна стандардна девијација (RSD, %).

Аналитички поступци се углавном састоје из следећих корака:

- припреме узорка,
- сепарације и квантификације аналита,
- анализе података.

Сваки од ових корака је подједнако важан за добијање тачних и репродуктивних резултата. Припрема узорка је најчешће неопходна да би се издвојиле компоненте од интереса, као и да се аналити пречисте и концентрују. Одређивање пестицида у узорцима у којима је њихова концентрација веома ниска, као што су узорци природних вода, захтева осетљиве инструменте и припрему узорака која омогућава концентровање аналита. Модерне инструменталне технике, као што је гасна хроматографија (енгл. GC - Gas Chromatography) и течна хроматографија високих перформанси (енгл. HPLC - High Performance Liquid Chromatography) са селективним детекторима данас доминирају у анализи пестицида.

## 2.2.1. *Припрема узорка*

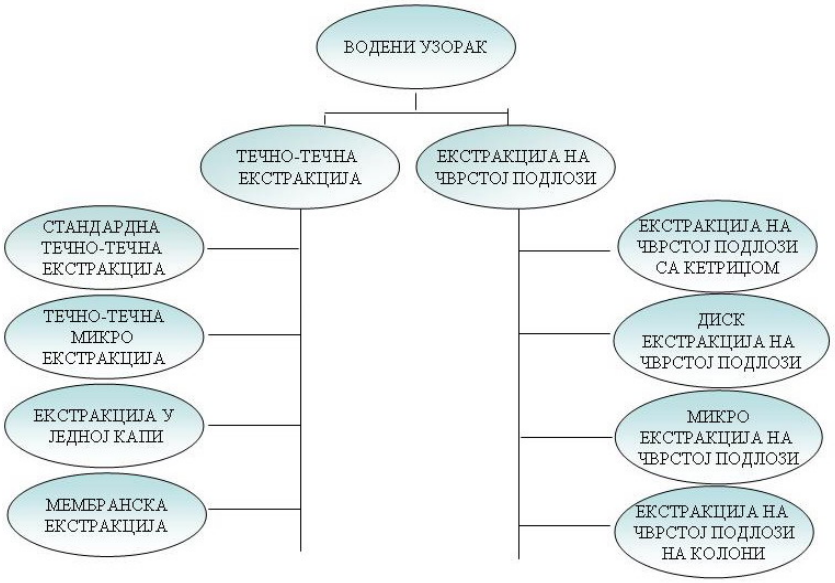
Припрема узорка је корак који је неопходан уколико се узорак не може директно испитивати због врсте узорака (нпр. храна) или примеса који се налазе у њему и сметали би у анализи, и када је концентрација испитиваног аналита испод границе детекције коришћеног инструмента.

Методе припреме узорака за одређивање ниских концентрација аналита углавном обухватају следеће кораке[20]:

- **хомогенизација узорка**,
- **екстракција** - испитивано једињење се преноси из узорка у растварач који може бити унет у мерни инструмент. Под условима блиским идеалним аналит се селективно екстрахује из узорка, а све непожељне компоненте заостају. Најчешће се користи екстракција на чврстој подлози (енгл. SPE - solid phase extraction), и варијанте дисперзивне и не дисперзивне течно-течне екстракције које је могуће применити у минијатуризованом облику,
- **концентровање** - повећање концентрације екстрахованих аналита и на тај начин повећање укупне осетљивости анализе. Концентровање аналита који се налази у растварачу може се постићи разним техникама упаравања, а у савременим методама микроекстракције истовремено се одвија и екстракција и концентровање,
- **пречишћавање** - изоловање аналита од интереса од осталих садржаја узорка који су коекстраховани и могу да буду ометајући фактор приликом одређивања аналита. Већина техника пречишћавања користи класично гравитационо пролажење екстракта узорка

кроз колону за течну хроматографију паковану одговарајућим адсорбентима (нпр. алуминијум-оксид, силика-гел, флорисил и разне смоле за пречишћавање).

На слици 2-2 дат је дијаграм који показује методе припреме узорака за анализу пестицида у води[21].




**Слика 2-2. Дијаграм метода припреме узорака за анализу пестицида у води.**

Екстракција на чврстој фази (SPE) је метода раздвајања аналита коришћењем течне и чврсте фазе где се истовремено одвија екстракција, предконцентровање и пречишћавање. SPE је моћна метода за припрему узорка и користи је око половина истраживача који се баве хроматографијом. Ова метода има велике могућности и широк опсег примене, као што је анализа узорака из човекове околине (земља, вода, ваздух), у фармацеутским и биохемијским анализама, у органској хемији и анализи намирница.

Ова техника екстракције се изводи између течне (мобилне) и чврсте (стационарне) фазе или сорбента[22]. Сорбенти, па тим и екстракција на чврстој подлози могу бити:

- **нормалнофазни** - имају поларне функционалне групе и омогућавају задржавање поларних једињења,

- **реверзнофазни** - се заснивају на одвајању аналита у зависности од поларности. Због неполарних и хидрофобних интеракција, само ће се неполарна и слабо поларна једињења апсорбовати,
- **јоноизмењивачки** - имају или катјонске или анјонске функционалне групе, па привлаче јоне супротног наелектрисања. За јоноизмењивачку екстракцију на чврстој подлози стационарна фаза и узорак морају да буду на pH на којој је аналит наелектрисан[23].

SPE колоне (или кетриџи) који су развијени специјално за екстракцију на чврстој фази, омогућује брз, економски прихватљив и ефикасан систем за припрему узорака. Оне се користе за припрему узорка за HPLC, GC, UV (енгл. UV - Ultra Violet) или IR (енгл. IR - Infra Red) спектроскопију итд[22]. Највећи значај примене SPE за припрему узорака је постизање веома ниских лимита детекције, нпр. применом микроекстракције на чврстој подлози у анализи триазина из воде добијен је лимит детекције од 15 ng $dm^{-3}$ [24,25]. Анализом триазина из воде за чију припрему узорка је коришћена HF-LPME добијен је лимит детекције 7 ng $cm^{-3}$.

Екстракција у једној капи (енгл. SDME – single drop micro extraction) и мембранска екстракција у једној полимерној капиларној мембрани (енгл. HF-LPME - hollow fiber liquid phase micro extraction) представљају савремене облике течно-течне екстракције. Мембранска екстракција биће детаљније описана у поглављу 2.5. Органофосфати представљају групу пестицида која је највише проучавана применом ове две методе за припрему узорака[26,27,28]. Применом SDME методе за припрему узорка из водених раствора постигнут је лимит детекције 0,01 μg $dm^{-3}$. У случају HF-LPME лимит детекције је још нижи и износи 0,001 μg $dm^{-3}$. HF-LPME показује бољу линеарност и прецизност.

Карбамати, а посебно карбофуран су такође проучавани коришћењем HF-LPME[29]. Оптимизовани параметри за водене узорке су показали добру осетљивост а добијен лимит детекције је 0,072 μg $dm^{-3}$.

Фунгициде, а међу њима значајно место заузима карбендазим проучавали су Jönsson и сарадници[30,31] коришћењем трофазне мембранске екстракције (енгл. SLME - supported liquid membrane extraction) и двофазне мембранске екстракције (енгл. MMLLE - microporous membrane liquid-liquid extraction) као методе за припрему узорака. Детекциони лимити за анализу

карбендазима у води су износили за SLME 0,1 mg $dm^{-3}$, а за MMLLE прецизност је била већа за 5%.

## 2.2.2. *Анализа пестицида*

Најзначајније методе које се користе за анализу пестицида су хроматографске методе (гасна и течна хроматографија) и електрохемијске методе (које су посебно обрађене у следећем поглављу). Врло је важно нагласити да се природа пестицида мењала током година, од оних који су стабилнији и неполарни (нпр. органохлоридни инсектициди) до поларних, слабо испарљивих и понекад термо-лабилних једињења (нпр. хербициди – сулфонурее, триазини, фенилурее). Управо због овог дошло је до повећаног коришћења течне у односу на гасну хроматографију у анализи пестицида. У табели 2_1 дат је преглед најчешће коришћених хроматографских метода за анализу пестицида у води. Дато је и рангирање у односу на осетљивост, селективност, применљивост и могућност идентификације структуре као и сузбијање матрикс ефекта[32]. Матрикс ефекат представља утицај матрице односно различитих органских и неорганских једињења из узорка на детекциони сигнал мереног једињења. Овај ефекат се манифестује тако што може да појачава или смањује сигнал мереног једињења. Из табеле се јасно види да најбоље особине показују GC-MS, GC-MS/MS и LC-MS/MS у односу на друге специфичне методе. Метода се одређује и на основу групе пестицида које желимо да анализирамо али и по цени, приступачности и вештини руковања истраживача на изабраном инструменту. У овој докторској дисертацији коришћена је HPLC-MS/MS и HPLC-UV/VIS за детекцију пестицида из водених узорака.

Масена спектрометрија (MS) је метода која се заснива на јонизовању испитиваног узорка и раздвајању формираних јона на основу односа њихове масе и наелектрисања (m/z). Основне карактеристике масене спектрометрије су висока осетљивост и могућност да се једним снимањем масеног спектра узорка одреди присуство великог броја компоненти[33].

Најчешће коришћен тип детектора је UV детектор а његове карактеристике су: осетљивост, широк опсег линеарности, показује стабилност у случају температурних промена. Он може детектовати једињења која се апсорбују у UV области светла.

**Табела 2_1. Карактеристике GC и LC метода са различитим детекторима за анализу пестицида, као и приказ рангирања у односу на осетљивост, применљивост, сузбијање матрикс ефекта и идентификациону способност[32]**

| Детекциона метода | Осетљивост | Применљивост | Сузбијање матрикса | Идентификациона способост |
|---|---|---|---|---|
| **(GC)** | | | | |
| **GC-FID** | * | *** | * | * |
| **GC-NPD** | ** | * | * | * |
| **GC-ECD** | *** | * | ** | ** |
| **GC-FPD** | ** | * | * | * |
| **GC-MS (SIM)** | * | *** | *** | *** |
| **GC-MS (CI)** | **** | *** | **** | **** |
| **GC-MS/MS** | *** | *** | **** | **** |
| **(LC)** | | | | |
| **LC-UV** | * | ** | * | * |
| **LC-fluoroscence** | ** | * | * | ** |
| **LC-MS** | ** | **** | *** | *** |
| **LC-MS/MS** | **** | **** | **** | **** |

FID - Frame Ionization Detector, NPD - N- or P- containing pesticides, ECD - Electron Capture Detector, FPD - Frame Photometric Detection, SIM - Selected Ion Monitoring, CI - Chemical Ionization, UV - Ultra Violet, MS - Mass Spectrometry, * представљају приказ рангирања у односу на параметре (већи број звездица - осетљивија метода).

## 2.3. Електрохемијско одређивање пестицида

Као и многа друга органска једињења велики број пестицида нпр. триазини, органофосфати и карбамати, садрже електроактивне групе, што омогућава примену електрохемијских метода за њихово аналитичко одређивање, а нарочито за проучавање механизма реакције (оксидације и редукције)[34]. Коришћењем електрохемијских података у комбинацији са хроматограмским методама добијају се корисне информације о садржају пестицида у воденим растворима, и на тај начин неки од процеса у природи се могу објаснити. Предности електрохемијских метода у анализи пестицида укључују високу селективност и осетљивост на одређени пестицид, брзо и једноставно припремање узорака, кратко време анализе, као и ниже цене инстумента.

Рана истраживања обухватају електрохемијско одређивање неких група пестицида најчешће на живиној електроди и електроди од стакластог угљеника. Група триазина је детектована уз помоћ капљуће живине електроде. За одређивање атразина и симазина у индустијској води коришћена је капљућа живина електрода, техником диференцијално пулсне волтаметрије са границом детекције 15 μg $dm^{-3}$ [35]. Карбарил из групе карбамата је одређен у узорку природне воде амперометријски помоћу електроде од стакластог угљеника са границом детекције 2 μg $dm^{-3}$ [36], док су карбарил и карбофуран одређивани у комерцијалним узорцима ових пестицида диференцијално пулсном волтаметријом уз помоћ електроде од стакластог угљеника са границом детекције 27 μg $dm^{-3}$ [37].

## 2.3.1. *Циклична волтаметрија*

Циклична волтаметрија је електрохемијска метода која се највише примењује за проучавање механизма реакције. Метода је погодна за проучавање сложених реакција, нарочито оних код којих долази до формирања оксидних филмова или појаве пасивизације на електроди. Цикличну волтаметрију карактерише промена потенцијала електроде у једном (нпр. катодном) правцу која се одвија до неке одређене вредности, да би се одмах затим, истом брзином промене, потенцијал преко супротног (анодног) правца вратио на почетну вредност. Ово је према томе троугаони талас потенцијала, при чему је могућ само један циклус или се примењује вишеструко понављање тзв. циклирање потенцијала. Код цикличне волтаметрије корелација између јачине струје која протиче кроз радну електроду и концентрације реактанта у аналиту, може се успоставити само у одсуству мешања електролита, дакле само када је реч о пристизању јона у електричну двојни слој дифузијом и миграцијом услед присутног локалног електричног поља у електричном двојном слоју. Анализом облика и значајних тачака цикличног волтамограма могу се донети закључци о испитиваној електродној реакцији пошто овакав волтамограм пружа квантитативне податке о вредности струје катодног пика, вредности струје анодног пика, вредности потенцијала катодног и анодног пика. Од брзине промене потенцијала са временом (брзина скенирања) на одговарајући начин зависи сваки од ових параметара[38].

## 2.3.2. *Диференцијално пулсна волтаметрија*

Диференцијално пулсна волтаметрија се користи као једна од електрохемијских метода за мерење концентрација органских и неорганских једињења. Диференцијално пулсни волтамограми садрже пикове струје чији је интензитет пропорцијалан концентрацији мереног аналита. Овом методом се могу мерити концентрације ниже од $10^{-8}$ mol $dm^{-3}$ (око 1 μg $dm^{-3}$).

Ова метода се користи за анализу смеша, а пикови који су одвојени 50 mV могу бити мерени. Квантификација пика зависи не само од одзива потенцијала пика него и од његове ширине. Ширина пика тј. полуинтензитет одређен је бројем електрона који се преноси у електрохемијској реакцији. Избор амплитуде пулса и брзине скенирања представља компромис између осетљивости, резолуције и брзине, нпр. већа амплитуда пулса резултује већим и ширим пиком. Најчешће се користи амплитуда пулса од 25 до 50 mV и брзина скенирања 5 mV $s^{-1}$. Иреверзибилна редокс реакција показује нижи и шири пик струје у поређењу са оним који се очекује за реверзибилни систем. Техника поред побољшања осетљивости, даје информације о хемијској форми аналита, оксидационим стањима итд[39].

## 2.3.3. *Адсорптивна стрипинг волтаметрија*

Адсорптивна стрипинг волтаметрија је најосетљивија електоаналитичка метода чија граница детекције досеже до $10^{-8}$ - $10^{-10}$ mol $dm^{-3}$, а састоји се из два стадијума:

- адсорпција тј. акумулација одговарајућих једињења на електроди при одређеном потенцијалу,
- скидање и детекција адсорбованих једињења са електроде кроз дифузионо контролисано анодно растварање.

Први стадијум изводи се при контролисаном потенцијалу при чему се испитивано једињење депонује на (у) радној електроди из раствора који се меша, други "стрипинг" корак, одвија се у дифузионо контролисаним условима (у одсуству мешања раствора) при промени потенцијала радне електроде како би се регистровала струја пика[38]. Адсорптивна стрипинг волтаметрија је врло осетљива електроаналитичка метода за одређивање веома ниских концентрација органских једињења и метала[40]. Такође, зна-

чајна је и њена примена за анализу пестицида применом електрода од угљеничне пасте[41,42,43].

## 2.3.4. *Електроде од угљеничне пасте*

С обзиром на то да су у оквиру ове докторске дисертације рађена истраживања која обухватају примену електрода од угљеничних паста за квантитативно одређивање пестицида даљи текст ће бити посвећен њима. Од прве примене графитних електрода за електрохемијско добијање алкалних метала, угљенични материјали се широко примењују и у аналитичкој и у индустријској електрохемији[39]. Предност угљеничних електрода у односу на друге електродне материјале су ниска цена, широк опсег потенцијала, релативна инертност и изражена електрокаталитичка активност за различите редокс реакције. Различитост електродних материјала на бази угљеника произилази у великој мери из њихових структурних разноликости, хемијске постојаности, наглашене хемије површина и јаких веза угљеник-угљеник које постоје и у унутрашњости угљеничног материјала, а често и између угљеничног материјала и модификатора површине. Најпознатије алотропске модификације угљеника су графит, дијамант, аморфни угљеник и фулерени. Без обзира на детаљна истраживања у прошлости, појављују се фундаменталне иновације у овој области, а то су: бором допирани дијамант, стакласти угљеник (аморфни угљеник), стакласти угљеник допиран бором, угљенични филмови, композити на бази угљеничних материјала и различите модификације тих материјала[44,45].

Електроде од угљеничне пасте (енгл. CPE - carbon paste electrodes) се праве од угљеничног праха и везивног материјала који утиче на особине електроде. Већина бинарних угљеничних пасти се припрема од комерцијално доступног графитног праха следећих карактеристика[46,47]:

- величина честица у просеку се креће од 100 nm до неколико десетина микрометара. Мале димензије честица добијају се уситњавањем графитних прахова у лабораторијским млиновима,
- комерцијално доступни спектроскопски графити познатих произвођача задовољавају услов да су ове честице идентичне величине или униформно распоређене,
- с обзиром да површина електроде треба да буде што инертнија тј. да адсорпциони афинитет према кисеонику буде нижи, уклањање

кисеоника са површине графита се може постићи термичком обрадом (~ 400ºC),

- код експеримената са мерењем врло ниских вредности струја, мали трагови нечистоћа дају значајан сигнал, па угљенични прах не сме да их садржи.

Везивна супстанца која се користи за формирање CPE одређује већину физичко-хемијских и електрохемијских својстава CPE[46,47,48,49]. Постоји релативно велики избор органских једињења која се могу користити у ту сврху:

- парафинска (минерална) уља, пре свега Nujol®, који је најчешће користи,
- халогеновани угљоводоници и сродни деривати,
- алифатични и ароматични угљоводоници,
- силиконска уља и масти.

Важне карактеристике везивне течности које се користе у припремању угљеничних пасти су: низак напон паре који је значајан због механичке стабилности електроде у дужем периоду и електрохемијске инертности у испитиваном интервалу потенцијала, ради спречавања високе резидуалне струје и промене састава материјала, нерастворљивост у анализираном раствору[46,47,49]. Угљеничне пасте испољавају јединствену микроструктуру због присуства течне везивне супстанце. Микроструктура угљеничних пасти испитивана је применом модерних микроскопских техника, као што је скенирајућа тунелска микроскопија и SEM (енгл. SEM - scanning electron microscope), која се може комбиновати са микроанализом са рендгенским зрацима[46,47,48].

Најважнија карактеристика електрода од угљеничне пасте је могућност њене лаке и брзе модификације директном инкорпорацијом супстанце у матрикс пасте, висока проводност у електрохемијским мерењима, нарочито у потенциометрији[46].

Постоје три карактеристична периода током мерења смеше угљеничних пасти, каја се могу приписати ефектима старења. Током првих 48 сати је нестабилан или чак непродуктиван одзив свеже направљених угљеничних пасти, затим релативно стабилан сигнал у интервалу од две недеље до неколико месеци, и на крају због почетка сушења погоршавање одзива[46].

Ниска резидуална струја угљеничних пасти је једна од њихових значајних погодности. Позадинске струје код CPE често не прелазе 1 μA. Специјалном обрадом површине електроде резидуална струја може се смањити и до наноамперског (nA) нивоа[46]. Опсег потенцијала поларизације угљеничних пасти направљених од спектроскопског графита и парафина или силиконских уља је сличан са графитним електродама. Овај опсег зависи од састава електролита, тј. од његове киселости. Зато је податке о опсегу применљивих потенцијала најбоље посматрати преко одговарајућих граничних потенцијала[46]. Опсег радног потенцијала CPE зависи од pH електролита као нпр. у јако киселој средини (pH<1,0) креће се од -1,2 до 1,4 V; у средње и благо киселим електролитима (pH 1,0 – 5,0) креће се од -1,5 до 1,3 V; у неутралним и слабо базним растворима (pH 7,0 – 10,0) креће се од -1,7 до 1,2 V; а у средње и јако базним растворима (pH 10,0 – 14,0) креће се од -1,5 до 0,8 V.

Једна од битних особина липофилних везивних течности је њихов утицај на реакције преноса наелектрисања. Овај ефекат је од самог почетка био од примарног значаја у електрохемији. Атипична кинетика на CPE често потиче од способности везивне супстанце да успорава бројне фарадејске процесе у близини активних места угљеничног материјала. Зато, реверзибилни редокс-процеси на електродама од компактних материјала, као што су стаклести угљеник, платина и злато, постају квази-реверзибилни процеси на CPE[46].

На основу свега изложеног, јасно је да:

- уколико је површина угљеничне пасте хидрофобнија, долази до успоравања електродних процеса, па је погодније користити хидрофилне супстанце. Ове супстанце су практично сви неоргански јони и већина молекула, али и бројна органска једињења чији молекули имају функционалне групе које лако учествују у протонацији, хидроксилацији или показују индуктивне или мезомерне ефекте, као што су –OH, =O, $–NO_2$, –N=O или $–NH_2$,
- на површини угљеничне пасте, хидрофобни молекули везивних течности формирају бројна хидрофобна места и регионе за које је врло вероватно да ће одбити хидрофилне врсте од граничне површине електрода/раствор и тако успорити пренос електрона,
- тип и количина везивног средства супстанце у смеши угљеничне пасте у директној је вези са постојањем хидрофобних региона на

површини угљеничних пасти. Ако се повећава количина везивне супстанце, површина постаје хидрофобнија и ефекат одбијања израженији. Степен хидрофобности тада одређује да ли је електродни процес реверзибилан, квази-реверзибилан или иреверзибилан. У електрохемији, за разлику од термодинамике којом се предвиђа могућност одвијања и спонтаност неког процеса, а коначан карактер електродне реакције је одређен њеном актуелном брзином – кинетиком,

- бројни спори и иреверзибилни процеси могу бити убрзани обрадом површине угљеничне пасте хемијским и електролитичким поступцима и тада се типичан хидрофобни карактер CPE може превести у више хидрофилно стање. Коришћење хидрофилнијих везивних течности може такође да повећа брзину реакције на CPE, а у повољним случајевима, реакције на CPE имају готово идентичну брзину као и оне које се одвијају на уобичајеним чврстим електродама.

У оквиру ове докторске дисертације биће коришћене електроде са трикрезил фосфатом. TCP-CPE су типични представници CPE са хемијски активним везивним средством, у којима се молекули органофосфата лако протонизују, према једначини 2-1[50]:

$$\left(C_7H_7O\right)_3P=O+H^+\rightarrow\left[\left(C_7H_7O\right)_3P=OH\right]^+ \qquad (2\text{-}1)$$

Вреди истаћи да овако протонизовани молекули органофосфата могу да учествују у реакцијама јонске измене или формирања јонских парова, према једначини 2-2.

$$\left[\left(C_7H_7O\right)_3P=OH\right]^+ + Y^-\rightarrow\left[\left(C_7H_7O\right)_3P=OH\right]^+,\left[Y\right]^- \qquad (2\text{-}2)$$

CPE се припремају мешањем састојака, при чему је оптимални однос угљеника и течне везивне супстанце 1g : 0,4 - 1 $cm^3$. Одговарајући однос конституената пасте се најбоље проверава експериментално. Као калупи за угљеничну пасту данас се најчешће примењују тефлонске цеви са микрометарским завртњем, који служи за истискивање пасте из калупа. Површина CPE се полира влажним и меканим папиром пре мерења[46].

Примена CPE је веома широка. Примењују се за одређивање великог броја неорганских јона, комплекса и молекула; могућа је детекција готово половине познатих елемената периодног система елемената. TCP-CPE електроде се примењују за волтаметријска и потенциометријска мерења нпр. за одређивање злата у облику $[AuCl_4]^-$ [51,52] , јона сребра до пикомоларних количина[53], бизмута у облику $[BiI_4]^-$ [51], талијума у облику $[TlCl_4]^-$ [54] и бројних анјона као нпр. $BF_4^-$, $ClO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, $[P(Mo_3O_{10})_4]^{3-}$ [55], $I^-$ и $I_3^-$ [56].

CPE електроде су тестиране за одређивање неких органских једињења: полиароматичних нитројединења[57], одређених неоникотиноида [58,59,60,61,62]. У овој докторској дисертацији по први пут је приказана детекција и одређивање хербицида линурона и фунгицида карбендазима применом TCP-CPE електрода.

Највећи недостатак CPE електрода, које се могу наћи на тржишту је тај што се њихове физичке, хемијске и електрохемијске особине разликују код скоро сваке електроде, тако да свака посебно мора да се калибрише. Ово не представља велики проблем у истраживачком раду, али у индустрији је један од главних ограничавајућих фактора[47].

## 2.4. Сепарационе методе и процеси

Сепарационе технике су укључене у велики број индустријских и аналитичких процеса и имају за циљ одвајање једне или више компонената од друге или других компонената. За постизање раздвајања, осим разлике у физичким или хемијским својствима, које доводи до раздвајања компонената смеше, важно је да примењена сепарациона техника омогући уклањање жељене компоненте. Сепарационе технике се дефинишу као операције које могу да изолују састојке из смеше без хемијске реакције. Један од критеријума за класификацију техника које се односи на груписање према фазама и системима контаката између фаза, које су укључене у процесу сепарације приказан је у табели 2_2[63].

У лабораторијским условима најчешће коришћене сепарационе технике су течно-течна екстракција (енгл. LLE - liquid-liquid extraction), где се расподела компонената одвија између две немешљиве течне фазе, и екстракција на чврстом носачу, где се адсорпција компонената одвија између чврсте и течне фазе или чврсте и гасовите фазе.

**Табела 2_2. Класификација сепарационих техника у односу на фазе које су укључене у процесу сепарације**

| Тип смеше | Технике |
|---|---|
| Течно-течна | Дестилација<br>Екстракција<br>Декантовање<br>Дијализа и електро-дијализа |
| Чврсто-чврста | Просејавање<br>Нагризање<br>Флотација<br>Класификација у струји ваздуха |
| Чврсто-гасовита | Циклонска сепарација<br>Филтрација у гасовитој фази<br>Адсорпција<br>Електростатичка преципитација |
| Чврсто-течна | Седиментација<br>Центрифугирање<br>Филтрација<br>Мембранска сепарација |

## 2.5. Мембранска екстракција

У области екстракције осамдесете године прошлог века су донеле сасвим нов приступ овој сепарационој техници - мембранску екстракцију. Мембранска екстракција је недисперзивна течно-течна екстракција код које долази до размене масе између две немешљиве течности раздвојене микропорозном чврстом мембраном, при чему мембрана није ни сепарациона ни селективна баријера. Мембрански процеси, по дефиницији, имају две фазе које су физички одвојене трећом фазом тј. мембраном. За екстракцију се користе полимерне, микропорозне мембране, најчешће хидрофобне у којима су микропоре напуњене органским растварачем - екстрагенсом. Контакт водене и органске фазе је на устима микропора, што обезбеђује велику и прецизно дефинисану међуфазну површину[64]. Предности мембранске екстракције у односу на класичну, дисперивну екстракцију су бројне[9]:

- нема дисперзије фаза, а то искључује могућност формирања стабилне емулзије и проблема са раздвајањем фаза,
- нису потребни услови за дисперзију и коалесценцију, као што су разлика у густини и међуфазном напону,

- коришћење знатно мањих запремина органских растварача у односу на класичну течно-течну екстракцију, тзв. зелена хемија (енгл. green chemistry), што је врло значајно са становишта заштите животне средине,
- могућност рада са великим запреминским односима полазног раствора за екстракцију и екстрагенса, односно раствора за реекстракцију,
- добијање високих концентрационих фактора,
- висок степен пречишћавања,
- могућност лаке аутоматизације процеса и директног повезивања са аналитичким инструментима,
- једноставно руковање мембранским контактором и подешавање експерименталних услова,
- ниска цена.

Постоје и недостаци мембранских екстракционих процеса, као нпр. осетљивост мембрана на повишену температуру и екстремне pH вредности, ограничено време трајања мембрана, отпор преношењу супстанце може бити висок[65,66]. Ипак је више позитивних страна мембранске екстракције па она налази велику примену у лабораторијским условима за истовремено концентровање и одвајање узорака из полазног материјала пре примене аналитичких метода[4,9] за пречишћавање отпадних вода[67,68], за одвајање метала[69,70], аминокиселина[2], а има и велики потенцијал за примену у рутинским анализама, као и у индустрији[71].

## 2.5.1. *Класификација мембрана и технике мембранске екстракције*

Мембране могу бити непорозне и порозне, а у зависности да ли је величина и расподела пора у материјалу мембране униформна или не, порозне мембране могу бити симетричне или асиметричне. Према врсти материјала од ког су направљене могу бити хидрофобне, хидрофилне и композитне. Код хидрофобних мембрана органска фаза улази у поре мембране, док се код хидрофилних мембрана у порама налази водена фаза. Код хидрофобних мембрана органска фаза се држи у порама капиларним силама, а контактна површина се формира на устима пора мембране према воденој фази. Да би систем био стабилан притисак водене фазе треба да је

већи од притиска органске фазе, што спречава излазак органске фазе из пора. Водена фаза код хидрофилне мембране испуњава поре мембране (кваси мембрану), притисак органске фазе треба да је већи од притиска водене фазе што чини ову течну мембрану стабилном. Контактна површина између две фазе са налази на устима пора на оној страни мембране са које се налази органска фаза. Композитне микропорозне мембране су комбиноване хидрофобно-хидрофилне мембране. Једна страна мембране је хидрофобна и у њеним порама се налази органска фаза, док је друга страна хидрофилна и поре су јој испуњене воденом фазом. Код ове врсте мембрана, контактна површина између две фазе са налази унутар мембране. Притисак обе фазе мора да буде тако подешен да је овакво стање унутар мембране стабилно.

Поред поделе мамбрана на основу физичких особина, мембране се деле према облику на равне[72] и на капиларне микропорозне мембране[73,74]. Процес преношења супстанце у току екстракције је идентичан у обе ове врсте, а побољшање које је настало употребом микропорозних капилара је пре свега у неупоредиво већој контактној површини између две фазе. Зато су у оквиру ове дисертације коришћене само микропорозне капиларне мембране.

За успешно извођење екстракције врло је битан избор растварача, односно екстрагенса. При избору екстрагенса посебну пажњу треба обратити на захтеве које мора да испуњава:

- ***селективност*** - треба да буде таква да екстрагенс селективно раствара жељену компоненту, док би растварање осталих компонената требало да буде минимално,
- ***коефицијент расподеле*** - треба да буде већи од један, јер се при мањим вредностима троше веће количине екстрагенса,
- ***немешљивост фаза*** - идеалан је онај растварач који је потпуно немешљив са полазним раствором,
- ***густина*** - разлика у густини полазног раствора и екстрагенса мора бити довољна да оне могу да се раздвоје,
- ***вискозност*** - треба да буде таква да омогући несметан проток флуида,
- ***капацитет*** - уклањање растворка треба да је што веће по јединици запремине растварача,

- ***хемијска и термичка реактивност*** - екстрагенс треба да буде хемијски стабилан према свим компонентама из раствора, као и термички отпоран, нетоксичан, незапаљив и некорозиван,
- ***стабилност*** - екстрагенс треба да формира са полазним раствором стабилан хетерогени систем, чак и при највећим концентрацијама компонената које су предвиђене у поступку екстракције,
- ***могућност регенерације и цена*** - регенерација екстрагенса је важна због економичности процеса, а његова цена треба да буде што нижа.

Капиларне мембране се разликују по врсти полимера од кога су направљене, по димензијама тј. унутрашњем и спољашњем пречнику, и дебљини зида, величини пора, као и порозности. Најчешће коришћени полимерни материјали су поли(тетрафлуороетен) (PTFE), поливинилиден-флуорид (PVDF), полипропилен (PP), силикон и полисулфон (PS). Ови материјали су хидрофобни, стабилни у великом опсегу pH вредности, инертни према већини киселина, база и других хемикалија, а имају и високу температурну стабилност[75].

Две најчешће коришћене технике мембранске екстракције применом равних или капиларних полимерних микропорозних мембрана су[9]:

- Двофазна мембранска екстракција (енгл. LLME - liquid-liquid membrane extraction) у којој су две фазе, полазни, водени раствор за екстракцију и органска фаза, раздвојене мембраном а контактна површина се формира, у зависности од врсте мембране, на једној од страна мембране или унутар мембране. За екстракцију се најчешће користе хидрофобне мембране чије су поре испуњене органском фазом, као што је приказано на слици 2-3а,
- Трофазна мембранска екстракција (енгл. SLME - supported liquid membrane extraction) или екстракција са имобилисаним течним мембранама. У основи ове технике мембранске екстракције налази се трофазан систем у коме се органска фаза налази имобилисана у порама хидрофобне мембране, док се са обе стране мембране налазе водене фазе (слика 2-3б): полазни раствор из којег се екстрахује испитивана компонента (донор) и раствор за реекстракцију (акцептор). Формирањем контактне површине између водене и органске фазе, на устима пора са обе стране мембране, омогућена је исто-

времена екстракција и реекстракција у једном екстракционом систему. Истовремени процес мембранске екстракције и реекстракције у једном мембранском систему са имобилисаном течном мембраном у литератури се назива и пертракција[10]. Ефикасност пертракције зависи од коефицијента расподеле аналита, састава и концентрације органске фазе, састава акцептора, типа и димензија мембране и др.

**Слика 2-3. Шематски приказ мембранске екстракције применом хидрофобне микропорозне мембране а) двофазан систем (MMLE), б) трофазан систем (SLME).**

Мембранска екстракција у трофазном систему претежно се примењује за екстракцију поларних једињења (органских киселина или база), наелектрисаних једињења и металних јона. Мембранска екстракција у двофазном систему најчешће се примењује за екстракцију неполарних органских једињења[2].

## 2.5.2. *Преношење супстанце кроз имобилисане течне мембране*

За побољшање преношења аналита из донорске у акцепторску фазу у органски растварач се додају бројне супстанце. Ове супстанце се називају преносници или носачи. Основни механизми преношења супстанце кроз течне мембране могу се сврстати у две групе[64]:

- једноставно – непосредано физичко преношење

  - проста (пасивна) дифузија без хемијске реакције,
  - дифузија са хемијском реакцијом у реекстракционој фази,

- преношење посредством других учесника – преносника

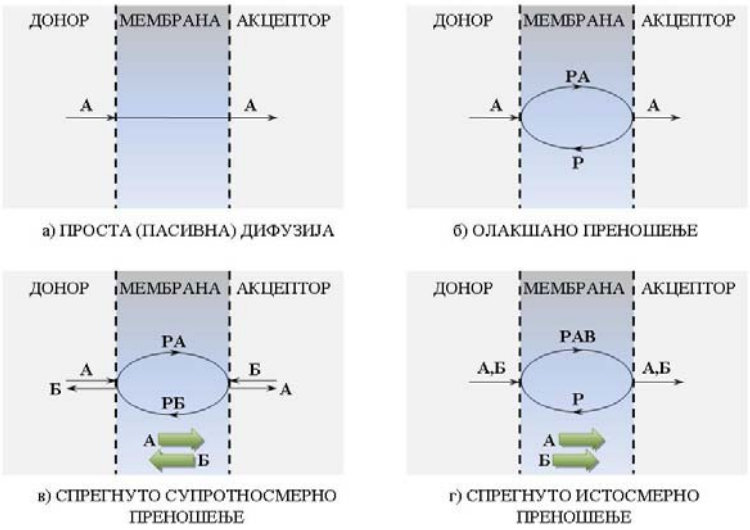
  - олакшано преношење,
  - спрегнуто супротносмерно преношење,
  - спрегнуто истосмерно преношење,
  - примарно активно преношење.

**У једноставно – непосредно физичко преношење** спада дифузија без хемијске реакције (слика 2-4а) и дифузија са хемијском реакцијом. Проста дифузија је повољан процес само у екстракционом систему са високим коефицијентом расподеле. У случају пертракције, чак и када је висок коефицијент расподеле, значајно побољшање се постиже ако екстраховано једињење хемијски реагује са неком супстанцом из раствора за реекстракцију, при чему новонастало једињење није растворљиво у екстрагенсу. На пример, амонијак се из базне средине екстрахује са угљоводоницима по принципу просте дифузије, али је цео процес потпомогнут киселом средином реекстракционог средства у којој се формира $NH_4^+$ јон који је нерастворљив у примењеном екстрагенсу[76].

Коефицијенти дифузије у течним растворима су углавном недовољно високи, тако да у већини екстракционих система пасивна дифузија није довољна за брз пролаз масе кроз мембрану, па се користе сложенији облици преношења супстанце. Брзина преношења супстанце и селективност се повећавају додатком неких супстанци у екстрагенс. Ове супстанције имају особину да се реверзибилно везују за компоненту која се екстрахује, и практично их преносе кроз мембрану тј. екстракционо средство.

**Преношење посредством других учесника - преносника -** постоји неколико типова преношења супстанце посредством преносника, као што је олакшано преношење (слика 2-4б), код кога је на просту дифузију надовезано преношење посредством носача. Компонента А, која се екстрахује, се на међуфазној површини донор - мембрана везује за носач Р у екстрагенсу, при чему се формира комплекс РА који дифундује кроз мембрану. На међуфазној површини мембрана - акцептор, због измењених услова средине

(нпр. различито pH), комплекс РА се разлаже на компоненту А, која напушта мембрану и прелази у акцептор, и носач Р, који остаје у екстрагенсу слободан за следеће преношење. Пример овог механизма је преношење кисеоника помоћу хемоглобина.




**Слика 2-4. Шематски приказ основних механизама преношења супстанце кроз течне мембране.**

У случају супротносмерног преношења, дифузија компоненте А кроз мембрану у једном смеру је спрегнута са дифузијом компоненте Б у супротном смеру (слика 2-4в). Компонента А реагује са преносником РБ, при чему настаје комплекс РА, а Б се ослобађа у полазни раствор. На супротној страни мембране долази до поновне реакције, комплекс РА се распада и А прелази у реекстракционо средство, а Р са компонентом Б која долази из реекстракционог средства регенерише комплекс РБ. Пример за овај тип транспорта је преношење јона нпр. $Cu^{2+}$. $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$ [77], као и других метала коришћењем DEHPA-е (ди(2-етилхексил)фосфорна киселина) као преносника[78,79,80].

Код истосмерног спрегнутог преношења компонента А дифундује кроз течну мембрану из области ниже у област више концентрације, захваљујући истовременом преношењу компоненте Б из области ниже у област више концентрације (преносник Р има улогу тзв. хемијске пумпе). У мембрани се налази преносник Р са којим компоненте А и Б из полазног раствора граде комплекс РАБ који се са супротне стране мембране разлаже, при чему

преносник Р остаје у мембрани тј. екстрагенсу, а А и Б се ослобађају у реекстракционо средство (слика 2-4г). Спрегнуто супротносмерно преношење је карактеристичано за киселе носаче, док је спрегнуто истосмерно преношење уобичајено за базне и неутралне носаче[81,82,83].

У двофазној мембранској екстракцији се може користити велики број преносника, али је битно да одабрани преносник има следеће карактеристике: да се не инактивира споредним деградационим реакцијама, да се добро раствара у органској фази, а да му је растворљивост у околној воденој фази ниска, да брзо дифундује кроз органску фазу у мембрани и у везаном и у слободном облику, не сме да буде токсичан (посебно ако су у питању биохемијски системи) и цена треба да му је прихватљива.

Двофазна мембранска екстракција има значајну примену као метода за припрему узорака код одређивања пестицида из воде гасном хроматографијом са различитим детекторима. Карбамати су одређивани уз помоћ гасне хроматографије са масеним детектором (енгл. GC-MS - gas chromatography mass spectrometry), добијени лимит детекције био је 0,2 μg $dm^{-3}$ [84]. За анализу фунгицида као детектор коришћен је GC-ECD (енгл. GC-ECD - gas chromatography electron capture detection) са лимитом детекције од 0,004 μg $dm^{-3}$ [85]. А за анализу органофосфата коришћен је GC-FTD (енгл. GC-FTD - gas chromatography flame thermionic detection) са лимитом детекције од 0,001 μg $dm^{-3}$ [26].

## 2.5.3. *Ефикасност екстракције и фактори који на њу утичу*

Ефикасност екстракције се дефинише као део аналита, у односу на његову полазну количину, који је екстрахован (уклоњен) из полазног раствора. Процентуално изражена ефикасност екстракције, која се најчешће у литератури обележава са $E$ (%), представља се изразом:

$$E = \frac{D}{\left[D + \frac{V_D}{V_O}\right]} 100 \qquad (2\text{-}3)$$

$V_D$ и $V_O$ су запремине водене (донор) и органске фазе, $D$ је коефицијент расподеле. Што је већи коефицијент расподеле аналита између водене и

органске фазе, процес ће бити ефикаснији, а и однос $V_D$ и $V_O$ утиче на степен екстракције. Са повећањем $V_O$ расте степен екстракције, али треба наћи оптималну вредност да би потрошња органске фазе остала довољно мала.

Многи параметри могу да утичу на ефикасност процеса, а неки од њих су:

- коефицијент расподеле аналита између органске и водене фазе,
- концентрација носача (преносника) у органској фази (ако се носач користи за екстракцију),
- коефицијенти дифузије аналита у донору и мембрани,
- брзина протока полазног раствора (донора) и акцептора,
- услови у донору (pH) за формирање једињења растворних у екстрагенсу,
- тип и димензије мембране, итд[86].

Важан параметар који утиче на ефикасност екстракције је коефицијент расподеле аналита између водене и органске фазе. Постоје комерцијални програми као што је ACD/Labs програм који омогућује израчунавање коефицијента расподеле између воде и октанола за различите pH вредности полазног раствора, као и одређивање pKa вредности. Низак коефицијент расподеле (logD<1) значи да се аналит не раствара довољно у органској фази, што има за последицу смањену ефикасност екстракције. Висок коефицијент расподеле неког једињења омогућава високу екстракцију жељеног једињења из водене у органску фазу и у том случају је погодно користити двофазну мембранску екстракцију. Једињења са коефицијентом расподеле који имају средње вредности постижу најбољу ефикасност пертракције. У многим системима вредност коефицијента расподеле растворка у систему октанол - вода је узет као мера њихове хидрофобности. Резултати су показали да се најефикаснија екстракција постиже кад хидрофобност, изражена као коефицијент расподеле у систему октанол - вода износи око logD ~ 3 [87,88].

Ефикасност екстракције може се значајно побољшати додавањем носача у органску фазу, али може имати и неповољан утицај. Присуство већих количина носача у органској фази повећава њену вискозност што може довести до смањења коефицијента дифузије молекула аналита. Осим у

органску фазу, различите супстанце могу да се додају и у акцепторску фазу, тако да са аналитом формирају комплекс који је нерастворан у екстрагенсу и на тај начин спрече повратак аналита назад у мембрану[89,90].

У континуалном режиму рада, брзина протока донорског раствора је један од важних параметара од којег ће зависити ефикасност екстракције, с обзиром да од ове брзине зависи време контакта донорске и мембранске фазе[89]. При већим протоцима донора, ефикасност екстракције је мања јер је време контакта између две фазе краће, а при нижим протоцима, када су две фазе дуже у контакту, ефикасност екстракције је већа.

Један од главних проблема у практичној примени мембранске екстракције са течним имобилисаним мембранама је стабилност мембране због растварања органског растварача и преносника (ако се користи) у околним воденим фазама. Мембране импрегниране неполарним растварачима, који су нерастворни у води, су стабилније и могу се користити и по неколико недеља без потребе за њиховом регенерацијом. Ако се користе поларнији растварачи, мембрана се мора чешће мењати и регенерисати[89]. Мембране импрегниране растварачима као што су дихексил етар и 1-октанол, с обзиром на њихову ниску поларност и растворљивост у води, као и чињеницу да су слабо испарљиви, остају стабилне релативно дуго време (од једне до неколико недеља)[91,92].

## 2.5.4. *Течно-течна дисконтинуална мембранска микроекстракција*

Потреба за анализим врло ниских концентрација аналита довела је до развоја минијатуризованих екстракционих система помоћу којих је могуће концентровати испитивани аналит и неколико хиљада пута. Развој овог система је значајно смањио употребу органских растварача приликом извођења течно-течне екстракције, с обзиром да су веома скупи, токсични и штетни за човеково здравље и животну средину.

Мембранска микроекстракција се изводи у два типа минијатуризованих система[91]: (1) континуалан систем са равном, микропорозном, полимерним мембраном и (2) дисконтинуалан систем са микропорозном, полимерном, капиларном мембраном. Минијатуризовани системи за мембранску микроекстакцију су веома погодни за рад са малим запреминама узорака, какве су нпр. биолошки узорци (крв, крвна плазма, серум и др.). Они омогућавају и концентровање различитих једињења из веома

разблажених узорака, нпр. пестицида[93], хербицида[94] и других органских загађивача[95] из воде, чији се садржај не би могао одредити јер се налазе испод детекционог лимита примењиваних аналитичких метода. Овај аспект је нарочито значајан у области заштите животне средине. Дисконтинуална екстракција се користи када су коефицијенти расподеле аналита у екстракционом систему и његов сепарациони фактор велики, а то омогућује његово једноставно, брзо и квантитативно уклањање из полазног раствора. У случају да је коефицијент расподеле висок, већ при једностепеној екстракцији могуће је постићи квантитативан пренос аналита из водене у органску фазу.

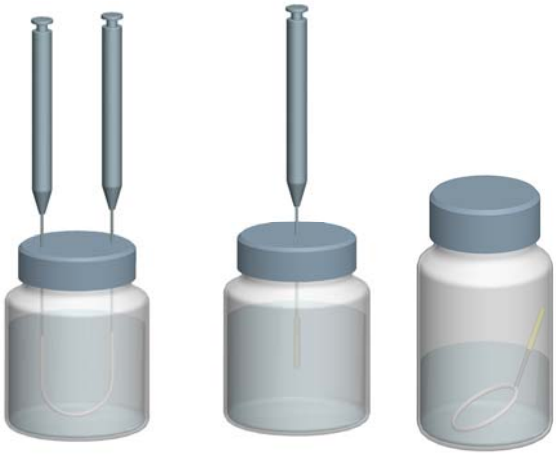
Развој минијатуризованог система за дисконтинуалну течно-течну микроекстракцију започео је 1986. године[96] и био је базиран на коришћењу само једне капљице органске фазе, формиране на врху игле микро-шприца, која је директно урођена у водени раствор узорка из кога се одређена компонента екстрахује[97,98,99,100]. Запремина органске фазе, на тај начин, редукована је на свега неколико микролитара. Након завршене екстракције органски микро-екстракт је инјектован у гасни хроматограф и анализиран. Поред ове методе, течна микроекстракција је извођена и у трофазном систему у којем је аналит екстрахован из водене фазе, кроз танак слој органске фазе, у капљицу водене фазе, формиране на врху игле микро-шприца. Водени микро-екстракт је затим инјектован у течни хроматограф и анализиран[101,102]. Главни недостатак течно-течне микроекстакције применом капи формиране на врху игле микро-шприца је нестабилност капи. Током екстракције може доћи до откидања капи са врха игле микро-шприца тј. до губитка микро-екстракта, нарочито након интензивног мешања раствора неопходног за повећање ефикасности екстракције[8].

На темељу ове методе, као и основних принципа мембранске екстракције применом имобилисаних течних мембрана, Rasmussen и Pedersen-Bjergaard су 1999. године развили алтернативни концепт тзв. течно фазна микроекстракција (енгл. LPME - Liquid Phase Micro Extraction) применом једне капиларне мембране[103], чиме је постигнута стабилизација органске фазе (слика 2-5). Микропорозна, полимерна капиларна мембрана у чијим порама се налази имобилисан екстрагенс, док се у њеном лумену налази или акцептор (трофазна екстракција) или органска фаза (двофазна екстракција), је директно урођена у донорску фазу, а крајеви капиларе су помоћу игле повезани са микро-шприцем (слика 2-5а). Овакав систем је први пут коришћен за екстракцију лека метамфетамина[103]. Најчешће се користе капи-

ларне мембране направљене од полипропилена, који је компатибилан са великим бројем органских растварача, а с обзиром да је средња величина пора најчешће 0,2 μm чврсто имобилише органске растваче, спречавајући на тај начин цурење органске фазе током екстракције. Осим тога, ове мембране су комерцијално доступне, јефтине и погодне за једнократну употребу[8]. Течна микроекстракција применом једне капиларне мембране нарочито је погодна за рад са малим запреминама узорка, од 0,5 - 5 $cm^3$, што је чини врло занимљивом за различите биомедицинске примене[90].

Поред описаног дисконтинуалног система за мембранску микроекстракцију, у новијој литератури могу се наћи и другачији системи за течно-течну мембранску микроекстракцију. На слици 2-5б приказана је мембранска микроекстракција применом једне врло кратке мембране чији је један крај повезан преко игле са шприцем, док је други крај отворен[104]. Овај систем омогућава динамичку екстракцију и директно повезивање са инструментима за анализу, међутим због отвореног краја капиларе систем није довољно стабилан. J.F. Liu и сарадници[105] су дизајнирали трофазни систем за микроекстракцију применом једне капиларне мембране која је затворена, без било каквог модула (игле и шприца) који ће држати мембрану (слика 2-5в), и применили га за одређивање равнотежних концентрација неких органских загађивача у отпадним водама. Овај облик микроекстракције у једној полимерној капилари осигурава дугу стабилност мембране без цурења органске или акцепторске фазе.

Као што се види на слици 2-5в, дисконтинуалан систем са затвореном мембраном је веома једноставан и не подразумева никакве посебне уређаје нпр. перисталтичке пумпе за обезбеђивање протока фаза, већ само једну бочицу и полипропиленску капиларну мембрану импрегнирану одговарајућим екстрагенсом. Бочица треба да буде таква да је дифузионо растојање између фаза што мање. Раствор из кога се одређена компонента екстрахује налази се у бочици и у њега се директно ставља полипропиленска капиларна мембрана. Непосредно пре стављања у раствор узорка, мембрана се урања у екстрагенс на неколико секунди, како би се он имобилисао у порама мембране, а након тога његов вишак се уклања испирањем. Лумен капиларе, уз помоћ микро-шприца пуни акцептором или органском фазом, након чега се крајеви мембране затворе Al-фолијом, како би се спречило цурење.



а) б) в)

**Слика 2-5. Експериментални дизајн течно-течне микроекстракције применом једне микропорозне капиларе а) дизајн са једном капиларом чији су крајеви повезани преко игле са микрошприцем[106], б) дизајн са отвореном кратком мембраном и микрошприцем који је on-line повезан са гасним хроматографом[106] и в) дизајн са затвореном мембраном[107].**

Мућкањем или мешањем раствора током екстракције, у стационарним системима, постиже се повећање брзине екстракције[8]. Унутрашњи пречник полипропиленских капиларних мембрана обично је у интервалу од 280 - 1200 μm, а зависно од димензија капиларне мембране запремина акцептора креће се у интервалу од 5 - 25 μL. Овај систем је погодан за рад са различитим запреминама узорака од 0,5 - 1 $dm^3$ [8].

Дисконтинуални систем са једном пропиленском, имобилисаном, течном мембраном у облику капиларе до сада је углавном коришћен за различите биомедицинске примене[108,109,110], као и мониторинг животне средине[111,112]. Њихов главни недостатак је релативно дуго време екстракције, али и неразвијена аутоматизација због чега се ова метода углавном користи у оквиру истраживачких лабораторија[91].

Концепт описане методе је врло једноставан, а осим бочице за узорак и полипропиленске капиларне мембране импрегниране погодним екстрагенсом, не захтева никакве посебне уређаје. Ова метода омогућава рад са малим запреминама узорака, истовремену екстракцију великог броја узорака и једноставну манипулацију узорцима[8].

## 2.5.5. *Уређаји за континуалну мембранску екстракцију - мембрански контактори*

Уређаји у којима долази до преноса масе услед контакта две или више фаза називају се контактори. У контакторе спадају и уређаји у којима се обавља екстракција, а они се често називају екстрактори. С обзиром на врло широку примену екстракције у различитим индустријским гранама, развијен је велики број различитих типова континуалних екстрактора, али се и даље наставља тренд развоја нових екстракционих метода и нових, побољшаних решења контактора.

Када је коефицијент расподеле аналита у екстракционом систему мали (logD<1) или када је сепарациони фактор неповољан, погоднија је примена континуалне екстракције[113]. Овај тип екстракције најчешће се користи за водене узорке великих запремина и у ситуацијама када је време екстракције дуго. За извођење континуалне екстракције примењује се апаратура у којој се органски растварач аутоматски дестилује, кондензује и усмерава на континуални проток кроз полазни водени раствор. Цео процес, на овај начин је еквивалентан са неколико стотина екстракција са свежим растварачем. Главни недостаци су дуго време екстракције (6 - 24 h), потрошња великих запремина органских растварача и немогућност рада са малим запреминама фаза[114,115].

Прегледом литературе[4,112,116] , може се закључити да су данашња истраживања у области течно-течне екстракције усмерена ка развоју метода и уређаја, који омогућавају коришћење што мањих количина органских растварача, велику контактну површину између фаза, малу потрошњу енергије, што нижу цену целог процеса, лаку аутоматизацију и повезивање са аналитичким инструментима у случају примене у аналитичкој хемији. Течно-течна недисперзивна екстракција помоћу микропорозних мембрана, као једна од новијих метода, развијена је да би испунила неке од наведених циљева развоја. Мембранска екстракција, уређаји за мембранску екстракцију и примене самог процеса представљају предмет бројних истраживања[91,117].

Конструкција мембранских контактора на бази порозних капилара зависи од њихове примене. Мембрански контактор је уређај у коме се остварује пренос масе између две фазе без дисперзије једне фазе у другој. Ово је омогућено струјањем флуида са супротних страна микропорозне

мембране и пажљивом контролом разлике притисака флуида захваљујући којој је једна од течности имобилисана у порама мембране (притисак течности која не кваси поре треба да је већи од притиска течности која се налази у порама), тако да се контактна површина формира на устима пора. Преношење супстанце из једне у другу фазу одвија се путем дифузије[118]. У мембранским контакторима за екстракцију и реекстракцију могу се користити равне и капиларне хидрофобне микропорозне мембране. Оба типа мембранских контактора омогућавају лаку аутоматизацију целог процеса као и директно повезивање са другим аналитичким инструментима, најчешће хроматографским[118]. Велики број различитих мембранских контактора са микропорозним капиларама комерцијално су доступни[119].

Мембрански контактори са капиларним микропорозним мембранама користе се за двофазну и трофазну мембранску екстракцију. Полазни раствор за екстракцију углавном протиче кроз лумен капилара, екстрагенс се налази имобилисан у порама хидрофобних мембрана, док се раствор акцептора налази са спољашње стране капилара у случају трофазне екстракције. Код двофазне екстракције нема акцепторске водене фазе, већ се екстрагенс налази са спољашње стране капилара. У зависности од тога да ли флуид који струји кроз међукапиларни простор протиче у правцу уздужне или попречне осе капилара, разликујемо контакторе са паралелним и трансверзалним током флуида[64,120]. Кућиште контактора може бити кружног или полигоног попречног пресека, направљено од стакла или различитих пластичних маса.

За екстракционе процесе најпогоднији су цилиндрични контактори. У унутрашњости цеви налази се велики број паралелно постављених капилара, које су на крајевима кућишта затопљене лепком. Цев има два бочна извода за улаз и излаз течности која иде око капилара.

**Слика 2-6. Liquid-Cel ® Extra-Flow комерцијални цилиндрични контактор са микропорозним капиларама.**

За протицање фаза и подешавање њихових протока користе се пумпе. Мембрански контактори са микропорозним капиларама обезбеђују већу контактну површину између две фазе у односу на контакторе са равном мембраном и показују широку примену у индустрији[121]. На слици 2-6 приказан је пример комерцијалног контактора Celgrad LLC (Liquid Cel ® Extra-Flow (2,5 x 8,0).

## 2.5.6. *Дизајнирање контактора за мембранску екстракцију*

Дизајнирању контактора за мембранску екстракцију претходи одређивање основних параметара екстракционог система, пре свега коефицијента расподеле и сепарационог фактора. У екстракционом системима са logD>1 повољније је користити хидрофобне мембране, и супротно када је logD<1 хидрофилне мембране имају предност. Хидрофобне мембране имају већу хемијску стабилност што доводи до њихове веће примене, посебно када се ради у јако киселим или базним срединама, или са агресивним органским растварачима.

После избора врсте мембране, следи избор величине пора мембране. Мембране са мањим порама имају већу примену од оних са већим, јер је код њих могуће постићи знатно већу разлику у притисцима између две фазе, што доводи до могућности примене ширих распона протока, а самим тим и до повећања коефицијента преноса масе. Комерцијално су доступне порозне капиларе различитих димензија пора (0,004 - 0,2 μm)[122].

Затим се одређује режим рада у коме ће се обављати екстракција. Под режимом рада се подразумева са које стране мембране ће пролазити полазни раствор, а са које екстрагенс, начини проласка ових фаза (са или без рециркулације), као и смерови струјања фаза (истосмерни или супротносмерни). Углавном се препоручује да полазни раствор за екстракцију пролази кроз лумен капилара, а екстрагенс око капилара.Такође је повољније да фаза која треба да има већи притисак пролази кроз лумен капилара. Избор начина струјања фаза се одређује експериментално и зависи од примењеног екстракционог система. Систем без рециркулације се готово увек користи када су у питању проточни системи великих запремина (нпр. системи за пречишћавање отпадних вода), док у системима где су запремине полазног раствора ограничене повољнија је употреба система са рециркулацијом.

Дужина и број капилара и контактора, као и начин повезивања контактора у случају када се користи више контактора (редно, паралелно или комбиновано везани) се одређује из експерименталних резултата[123,124,125]. Без обзира на велики број публикација и огромно искуство у области мембранске екстракције, не постоје строга правила за њену примену и готово за сваки екстракциони систем је потребно експериментално одредити параметре за њену експлоатацију[126,127,128].

## 2.5.7. *Предности и недостаци сепарације мембранским контактором*

Мембрански контактор ради на принципу равнотежног процеса, који се показао као ефикасан за мембранско одвајање, и остварује пренос масе без дисперзије једне фазе у другу. Ти процеси обухватају одвајање гасова течном апсорпцијом, течно-течну екстракцију итд. Главне предности екстракције у мембранским контакторима у односу на класичну екстракцију су:

- додирна површина по јединици запремине је много већа него у класичном екстракционом процесу,
- смеша течности сличне густине може се одвојити без формирања емулзије,
- карактеристике мембранских контактора не зависе од физичких ограничења као што су проток јер промена било ког протока може се контролисати, а то се најчешће ради пумпама за које је контактор везан,
- потрошња енергије је мања у односу на класичан екстракциони процес,
- додирна површина се лако рачуна што омогућава прецизно одређивање параметара екстракције,
- технологија одвајања мембранским контакторима је еколошка, чиста и једноставна за употребу.

Међутим, мембрански контактори поседују и неке недостатке као што су:

- мембрана може да представља додатну одпорност преношењу супстаце,
- виши радни притисак може да изазове истицање раствора из мембрана, зато је диференцијални притисак ограничен до ″пробојних вредности″,
- неке мембране су осетљиве на више температуре,
- смањује се продуктивност, нарочито када се ради са дугим модулима без преграда, или рада са вискозном течношћу са ниским капиларним притиском,
- ″дужина живота мембране″ и високи трошкови замене мембране су додатне препреке у усвајању коришћења мембранских контактора у великој мери.

## 2.5.8. *Примена мембранских контактора у сепарационој хемији*

Мембрански контактори са шупљим капиларама имају велику примену у сепарационој хемији. За мембранске контакторе у зависности од њихове примене користи се и друга терминологија као нпр. мембрански дестилатори, осмотски дестилатори, гасно-мембрански адсорбери, гасно-мембрански сепаратори, течно-течни сепаратори, мембранско-каталитички реактори, итд. Примене мембранских контактора описане у литератури су бројне, неки од њих су:

- проучавање крвне оксигенације[129,130,131],
- екстракција лекова: екстракција антибиотика пеницилина[132],
- уклањање кисеоника и метана из ултра чисте воде за електронску индустрију[133,134],
- примена у биотехнологији за екстракцију бутанола и млечне киселине[135], за добијање лимунске и млечне киселине[136], амино киселина[137,138], као и у фармацеутској индустрији[139], за одвајање протеинских смеша[140],
- у пречишћавању вода: за уклањање испарљивих органских једињења из воде[141], уклањање пара-нитрофенола који потиче из отпадних вода индустрије боја, уклањање трихлороетилена, фенола[142], и хлороформа из отпадних вода[143], уклањање тешких метала

као нпр. Cr, Cd, Zn, Ni [144,145,146], уклањање ацетона и етанола из воде[147],

- у индустрији пића за поновно добијање етанола из ферментисаних продуката[148], за карбонизацију воде, нитрогенизацију пива[149], уклањање алкохола из вина и пива[150],
- у прехрамбеној индустрији: за поновно добијање ароматичних једињења[151,152,153],
- за абсорпцију различитих гасова као $CO_2$, $SO_2$, $NH_3$ и CO у води[154], коришћење мембранског биореактора да би се уништила токсична једињења из ваздуха, озонизација воде[149],
- у петрохемијској индустрији за одвајање нафтена од парафина[149], за екстракцију фенола из водених раствора[155],
- у хидрометалургији за екстракцију бакра[156], за поновно добијање молибдена из волфрамових отпадних вода, злата, итријума живе и никла у рударској индустрији[157].

## 2.6. Пречишћавање отпадних вода

Техноекономска анализа често показује да је оправдано заједнички одводити и пречишћавати комуналну и индустријску отпадну воду. Употребљена вода из индустријских погона уводи се у градску канализацију обично уз предходно пречишћавање, или без њега када није загађена више од комуналне отпадне воде и када не садржи састојке који ометају процес пречишћавања, или састојке који могу изазвати загушење и оштећење канала и да шкоде особљу које одржава канализацију.

У канале градског канализационог система забрањено је упуштање токсичних, опасних и штетних материја у концентрацијама већим од максимално дозвољених концентрација (МДК) одређених Правилником о техничким и санитарним условима за упуштање отпадних вода у градску канализацију. По овом правилнику МДК за пестициде износи 0,2 mg $dm^{-3}$ [158].

У наставку је дат преглед техничких поступака за пречишћавање комуналних отпадних вода. Проласком кроз решетке и сита уклањају се крупни пливајући и лебдећи састојци из отпадне воде. У таложницама за песак уклања се хемијски инертан песак, затим масти и уља, а у примарним таложницама уклањају се органске и неорганске таложиве суспендоване материје. Таложење се може поспешити додавањем хемикалија (хемијска коагулација и флокулација). У биолошком (секундарном) пречишћавању

отпадних вода уз помоћ сапрофитних организама одвија се аеробна или анаеробна разградња органских материја. У терцијарном пречишћавању из отпадних вода уклањају се азот и фосфор, или се проласком кроз пешчане филтре додатно уклањају суспендоване материје па се на тај начин даље смањује и садржај органских материја у излазној води из постројења.

Преглед техничких поступака пречишћавања отпадних вода дат је на слици 2-7.[158]. Бројеви и стрелице значе:

1. издвојени материјал са решетки и песак одлази на депонију чврстог отпада,
2. издвојене масти и уља се одвозе на депонију, или обраду муља, или индустријску прераду,
3. издвојени муљ се одводи на обраду муља,
4. рециркулација активног муља,
5. рециркулација отпадне воде,

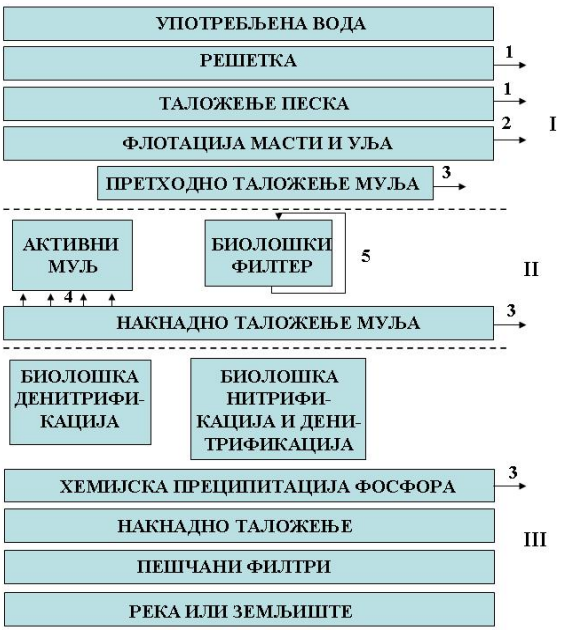
Римски бројеви означавају: I - примарно пречишћавање, II - секундарно пречишћавање, III - терцијарно пречишћавање.

Пет ефикасних технологија које се користе за уклањање пестицида из отпадних вода обухватају уклањање емулзија (додавање сумпорне киселине, повећање температуре), адсорбција активним угљем, хемијска оксидација (хлоридима), хемијско таложење (сулфидима, хидроксидима и карбонатима) и хидролиза[159,160]. Постоје мембрански системи за пречишћавање воде који могу да уклањају различите органске и неорганске супстанце и раде на принципу реверсне осмозе[161].

Уклањање емулзија представља претретман и одвија се у таложнику са рециркулацијом емулзије. Значајна количина емулзије се рециркулише тј. формира се слој муља који се доводи из јаме за муљ. Брзина рециркулације се одржава тако да се увек добије највећа количина бистре воде. Овај претретман се најчешће ради додавањем сумпорне киселине, а то је јефтин начин обраде. Сматра се да је овај корак најефикаснији на pH 2,0 и 60ºC.

Активни угаљ уклања органске загађиваче из воде, укључујући и пестициде, процесом адсорбције која је резултат привлачења и акумулисања супстанци на његовој површини и то једних преко других. Велика површина је од примарне важности за адсорбцију, а активни угаљ има површине од 500 до 1400 $m^3$ $g^{-1}$. Због способности активног угља за привлачење

органских једињења и због његове селективности, врло је ефикасан за њихово уклањање, нарочито за једињења која изазивају проблеме са укусом и мирисом. Активни угаљ се може производити од различитих материја као што су угаљ, дрво, орахова љуска и кашасти отпад. Активни угаљ произведен од дрвета је нормално назван дрвени угаљ и био је први тип грануласаног угља који је нашао свој пут у третману комуналних вода.




**Слика 2-7. Технички поступци пречишћавања отпадних вода.**

Хемијска оксидација обухвата модификовање структуре загађивача у отпадној води, у слично, али не тако отровно једињење. Током оксидације, један или више електрона прелази са оксиданта на загађивач, изазивајући његово разлагање. Уобичајена оксидациона средства су једињења хлора (најчешће у облику натријум хипохлорита), који у базној средини може деловати на цијаниде и неке активне компоненте пестицида. Друга оксидациона средста су водоник пероксид, озон и калијум перманганат, као и зрачење ултраљубичастим лампама.

Хемијско таложење је третман у пречишћавању вода у коме хемијска једињења (сулфиди, хидроксиди и карбонати) реагују са органским и неорганским загађивачима који се налазе у отпадној води да би формирали нерастворни талог. Тај талог се уклања најчешће декантовањем или филтри-

рањем. Водоник сулфид или растворне сулфидне соли се најчешће користе за уклањање комплекса метала и тешких метала из индустријске воде.

У поступку хидролизе додато једињење реагује са токсичним органским једињењем и водом и да награди мање токсично. Циљ је да се од полазног једињења добију два или више, а с обзиром да активне компоненте пестицида пролазе кроз овај механизам, ова метода је врло погодна за уклањање пестицида из отпадних вода. Карактеристике реакције зависе од pH, температуре и активних група на једињењу које се уклања. Ова реакција се може убрзати на нижој или вишој pH и на вишој температури.

# 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

## 3.1. Методологија, предмет, полазне основе и циљеви докторске дисертације

**Предмет докторске дисертације** – Савремена пољопривредна производња се скоро и не може замислити без употребе бројних пестицида за заштиту биљака од корова, болести и штетних инсеката. Пестициди су посебна група хемијски стабилних, хетерогених органских једињења, чија је биоразградивост релативно спора или су неразградиви без иницијалног дејства UV зрачења. Преко падавина, испирањем земљишта, доспевају у површинске и подземне водотокове и тако представљају озбиљан проблем због загађења питких и других вода. Њихово присуство у води у молекулском стању, или у виду деградираних молекулских остатака, због постепене разградње под утицајем разних биолошких, хемијских и других фактора, представља опасан и штетан састојак у води. Дакле, производи разлагања пестицида су токсични, канцерогени и мутагени, а дуго време остају у природи. Управо због остатака молекула, сложене структуре молекула бројних пестицида и многих непознатих процесних параметара интеракције пестицида са водом и присутним састојцима у води, велики је проблем наћи погодну аналитичку методу за детекцију веома ниских концентрација пестицида. Зато су савремена истраживања, која се баве пестицидима, окренута према битном побољшању аналитичких метода за одређивање пестицида. Проблем постаје још сложенији, јер се у природним водама и земљишту налази бројна група разних пестицида, са временски различитим стадијумима њиховог распадања.

Предмет истраживања ове докторске дисертације представља само један сегмент наведеног предметног проблема и односи се на мембранску екстракцију пестицида са аспекта примене за квантитативну анализу у природним водама и њихово уклањање из индустријских вода. Полазна основа докторске дисертације је да ће се налажењем и развојем погодне методе квантитативне анализе пестицида, доћи до непосредних параметара процеса уклањања пестицида из воде и до разоткривања бројних феномена у интеракцијама које прате ове веома сложене вишефазне хетерогене системе.

**Циљеви докторске дисертације су:**

- **оптимизација двофазне мембранске екстракције у једној капиларној, микропорозној, полимерној мембрани при стационарном режиму рада, као методе за припрему узорка за одређивање ниских концентрација пестицида у природним водама,**
- **развој електрохемијских метода применом електрода од угљеничне пасте за анализу пестицида из водених раствора,**
- **одређивање основних карактеристика мембранске екстракције пестицида у контакторима на бази микропорозних, полимерних капилара које би омогућиле процену примене мембранске екстракције за њихово уклањање из индустријских вода,**
- **да се из добијених, анализираних и дискутованих резултата изведу закључци теоријског и практичног карактера.**

**Програм и методологија истраживања** – имајући у виду предметни проблем дисертације, полазне основе и циљеве ове докторске дисертације, предвиђен је следећи програм и методологија истраживања:

- течна хроматографија високих перформанси са масеном спектроскопијом као детекционом методом,
- течна хроматографија високих перформанси са UV детектором,
- волтаметријско одређивање линурона и карбендазима коришћењем електрода од угљеничне пасте,
- дисконтинуална двофазна мембранска микроекстракција,
- континуална мембранска екстракција у контактору на бази микропорозних капилара,
- екстракција пестицида у контактору у режиму протока донорске фазе без рециркулације,
- екстракција пестицида у контактору у режиму протока донорске фазе са рециркулацијом.

# 3.2. Експерименталне процедуре

## 3.2.1. *Одређивање пестицида течном хроматографијом*

У овој докторској дисертацији коришћена је течна хроматографија високих перформанси са масеним детектором (HPLC-MS) за одређивање концентрације пестицида у експериментима дисконтинуалне мембранске екстракције, а HPLC са UV детектором у експериментима континулане мембранске екстракције.

## 3.2.2. *Течна хроматографија високих перформанси са масеном спектроскопијом као детекционом методом*

У изради ове докторске дисертације коришћен је HPLC систем (Thermo, САД). Раздвајање је вршено на Zorbax Eclipse® XDB-C18 колони (Agilent, САД), димензије 4,6 mm x 75 mm x 3,5 μm. Мобилна фаза састојала се од метанола, дејонизоване воде и 10%-тне сирћетне киселине у градијентном систему: 0 min, $CH_3OH$ 66%, $H_2O$ 33%, 10% $CH_3COOH$ 1%; 7,5 min, $CH_3OH$ 41,4%, $H_2O$ 58%, 10% $CH_3COOH$ 0,6; 25 min, 10% $CH_3COOH$ 100%. Проток мобилне фазе је био 0,5 $cm^3$ $min^{-1}$. Запремина узорка је била 10 μL.

Масени спектри добијени су коришћењем LCQ Advantage масеног спектрометра са јонским трапом (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, САД). Коришћена је електроспреј јонизациона техника и анализирани су само позитивни јони. Оптимални услови радних параметара приликом снимања јона били су следећи: напон извора 4,5 kV, проток главног гаса 26 au, проток помоћног гаса 4 au, температура капиларе 290ºC. Подаци су обрађивани помоћу софтверског пакета Xaliburg v. 1,3 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, САД).

Одговор масеног детектора у току времена представља масени хроматограм. У овој докторској дисертацији је за анализу пестицида одабрано детектовање јона који настају као резултат фрагментације одређеног јона, па се као резултат добија хроматограм одабране реакције (енгл. SRM - Selected Reaction Monitoring)[162].

**Табела 3_1. LC-MS и $MS^2$ квантификациони параметри за одређиване пестициде**

| Пестицид | Сегменти (min) | Ретенционо време (min) | Прекурсор јон (m/z) | Колизиона енергија (%) | Фрагментни јон (m/z) |
|---|---|---|---|---|---|
| Ацефат | 0-5 | 2,23 | 184 | 40 | 143 |
| Монокротофос | 0-5 | 3,87 | 224 | 38 | 193 |
| Карбендазим | 0-5; 5-9 | 3,81 | 192 | 34 | 160 |
| Имидаклоприд | 0-5; 5-9 | 5,34 | 256 | 28 | 210 |
| Ацетамиприд | 0-5; 5-9 | 6,81 | 223 | 36 | 126 |
| Диметоат | 0-5; 5-9 | 6,92 | 230 | 26 | 199 |
| Монурон | 9-13,5 | 11,28 | 199 | 32 | 72 |
| Симазине | 9-13,5 | 11,70 | 202 | 36 | 124 |
| Карбофуран | 9-13,5 | 11,90 | 222 | 32 | 165 |
| Карбарил | 9-13,5 | 12,76 | 202 | 46 | 145 |
| Атразин | 13,5-17 | 14,30 | 216 | 38 | 174 |
| Диурон | 13,5-17 | 15,13 | 233 | 34 | 72 |
| Пропазин | 13,5-17 | 16,82 | 230 | 36 | 188 |
| Линурон | 13,5-17 | 16,84 | 249 | 36 | 160 |
| Малатион | 17-23 | 17,97 | 331 | 24 | 285 |
| Тебуфенозид | 17-23 | 20,13 | 375 | 34 | 225 |

Анализирана је смеша од 16 пестицида: **ацефат** ((*N*-метокси-метилсулфанилфосфорил)ацет-амид), **атразин** (1-хлоро-3-етиламино-5-изопропил-амино-2,4,6-триазин), **диметоат** (*O,O*-диметил *S*-[2-(метиламино)-2-оксоетил] дитиофосфат), **имидаклоприд** (*N*-[1-[(6-хлоро-3-пиридил) метил]-4,5-диходроимидазол-2-ил] нитрамид), **линурон** (3-(3,4-дихлорофенил)-1-метокс-1-метилуреа), **монокротофос** (диметил*(E)*-1-метил-2-(метилкарбамоил) винилфосфат), **пропазин** (6-хлоро-*N2,N4*-диизипропил-1,3,5-триазин-2,4-диамин), **тебуфенозид** (*N*-terc-бутил-*N′*-(4-етил-бензоил)-3,5-диметилбензохидразид), **ацетамиприд** (*N*-[(6-хлоро-3-пиридил) метил]-*N′*-циано-*N*-метил-ацетамидин), **карбофуран** (2,2-диметил-2,3-дихидро-1-бензофуран-7-ил метилкарбамат), **диурон** (3-(3,4-дихлоро-фенил)-1,1-диметилуреа), **карбендазим** (метил-*1H*-бензимидазол-2-ил-карбамат), **малатион** (2-(диметокси-фосфинотиоилтио) бутандионска киселина диетил естар), **монурон** (3-(4-хлорофенил)-1,1-диметилуреа), **симазин** (6-хлоро-*N*,*N′*-диетил-1,3,5-триазин-2,4-диамин), **карбарил** (1-нафтилметил-карбамат). Сви пестициди добијени су од Riedel-de Haën (Seelze, Немачка). У поглављу 6 (Прилог), на слици 6-1 приказани су масени хроматограми анализираних

пестицида. Подаци за одређиване пестициде након оптимизације рада MS детектора дати су у табели 3_1.

### 3.2.3. *Течна хроматографија високих перформанси са UV детектором*

За одређивање концентрације пестицида у експериментима континуалне мембранске екстракције коришћен је HPLC уређај Dionex-0650 (Dionex, САД) са UV детектором. За одвајање пестицида коришћена је реверзнофазна колона Eclipse XDB-C18 (4,6 mm × 250 mm, 3,5 μm) са предколоном Zorbax® XDB-C18 (4 x 4 mm, 5 μm) (Agilent, САД). Одређивани су следећи пестициди: линурон, тебуфенозид, имидаклоприд, ацетамиприд и диметоат. Сви пестициди су техничке чистоће (95%) и набављени су од Фитофармације а.д. (Земун, Србија). Мобилна фаза за одређивање линурона и тебуфенозида била је 75% метанол и 25% вода, таласна дужина 244 nm. Ретенционо време линурона је 8 минута, а тебуфенозида 11 минута. Мобилна фаза за имидаклоприд, ацетамиприд и диметоат била је 41,5% метанол, 57% вода pH 3,0 (подешено са 0,1 mol $dm^{-3}$ HCl) и 1,5% n-изопропанол, таласна дужина 220 nm. Ретенционо време имидаклоприда је 6,57 минута, ацетамиприда 7,88 минута и диметоата 8,50 минута. Проток је био 0,7 $cm^3$ $min^{-1}$, а инјектовано је по 50 μL узорка.

## 3.3. Волтаметријско одређивање линурона и карбендазима применом електрода од угљеничне пасте

### 3.3.1. *Припрема електрода од угљеничне пасте*

Електроде од угљеничне пасте су засебно припремане од графитног праха (0,25 g) CR 5 (Lučební závody Kolín, Чешка Република) и различитих везивних течности (0,1 $cm^3$) трикрезил фосфата(енгл. TCP-CPE - tricresyl phoshate carbon paste electrode), (смеша изомера, Fluka, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Швајцарска), парафинског уља (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, САД) и силиконског уља (Lukoil MV 8000, Lučební závody Kolín, Чешка Република). Хомогена паста се добија интензивним мешањем

састојака у порцеланском авану, 30 минута. Затим се тефлонски калуп са металним завртњем (који омогућава истискивање пасте) пуни пастом. На слици 3-1 приказане су фотографије формирања електроде од угљеничне пасте. CPE електроде се користе 24 сата после пуњења. Због испаравања појединих везивних течности из електроде, оне се чувају обмотане парафилмом (Alcan Packaging, САД) на 4°C[58]. Пре сваке серије мерења, истискује се мала количине пасте и површински слој електроде се скине помоћу влажне филтер хартије.

**Слика 3-1. Припрема електрода од угљеничне пасте[61]. (слика преузета из доктората Ж.Папа уз његово допуштање)**

## 3.3.2. *Апаратура за волтаметријска мерења и процедура мерења*

Волтаметријска мерења су рађена на електрохемијском анализатору Autolab са софтверским програмом GPES 4.9 (PGSTAT12, Eco Chemie, Холандија) за одређивање интензитета и површине пикова. Систем садржи три електроде: електоду од угљеничне пасте на бази трикрезил фосфата као радну електроду, засићену каломелову електроду (Amel, Италија) или Ag/AgCl електроду (CH Instruments, Inc., САД) као референтну, а помоћна електрода је била платинска (Amel, Италија). Коришћена је магнетна мешалица брзине 300 rpm. Сва електрохемијска мерења су рађена у волтаметријској ћелији запремине 20 $cm^3$ на собној температури од 23 ± 1°C.

Бритон-Робинсонов пуфер је коришћен као електролит у свим мерењима. Овај пуфер се састоји од 0,04 mol $dm^{-3}$ $H_3BO_3$, 0,04 mol $dm^{-3}$ $H_3PO_4$ и 0,04 mol $dm^{-3}$ $CH_3COOH$, а pH је подешаван са 0,2 mol $dm^{-3}$ NaOH. Раствор је деаерисан продувавањем азотом или аргоном 5 минута. Пре сваког мерења узорка под истим условима снимљена је и базна крива.

Циклична волтаметрија линурона рађена је са брзином скенирања 25 $mVs^{-1}$. Параметри диференцијално пулсне волтаметрије линурона били су : почетни потенцијал -0,1 V, крајњи потенцијал 1,6 V, амплитуда пулса 50 mV, пулсна ширина 50 ms, време пулса 0,05 s и брзина скенирања 25 $mVs^{-1}$.

Циклична волтаметрија карбендазима рађена је са брзином скенирања 100 $mVs^{-1}$. Параметри диференцијално пулсне стрипинг волтаметрије карбендазима били су: почетни потенцијал -0,2 V, крајњи потенцијал 1,1 V, депозициони потенцијал 50 mV, време депозиције 120 s и брзина скенирања 100 $mVs^{-1}$. Ради постизања квалитетнијих сигнала, пре мерења, примењено је циклирање електроде (10 циклуса) у интервалу од -0,2 V до 1,7 V у основном електролиту.

### 3.3.3. *Припрема узорака за анализу*

Линурон, и карбендазим (оба 95% чистоће, Фитофармација а.д. Земун, Србија) коришћени су за припрему стандардних раствора. Стандардни раствор линурона (2,5 g $dm^{-3}$) припремљен је у метанолу (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, САД). Стандардни раствор карбендазима (2 g $dm^{-3}$) припремљен је у *N,N*-диметилформамиду (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, САД). Стандардни раствори чувани су у мраку на температури 4°C. Као електролит коришћен је Бритон-Робинсонов пуфер различитих pH (од 2,0 до 8,0).

Раствори NaBr, $K_2SO_4$, NaCl, NaI, $NaNO_3$ (0,2 mol $dm^{-3}$) и 2-хидроксипропил-β-циклодекстрина (13,8 g $dm^{-3}$) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, САД) коришћени су за испитивање њиховог утицаја на електрохемијско понашање карбендазима.

**Реални узорци** су били: комерцијална формулација линурона Галолин моно (Фитофармација а.д. Земун, Србија), вода из реке Тисе (Сента, Србија), реке Лабе (Пардубице, Чешка Република) и чувани су у мраку на температури 4°C једну недељу пре анализе.

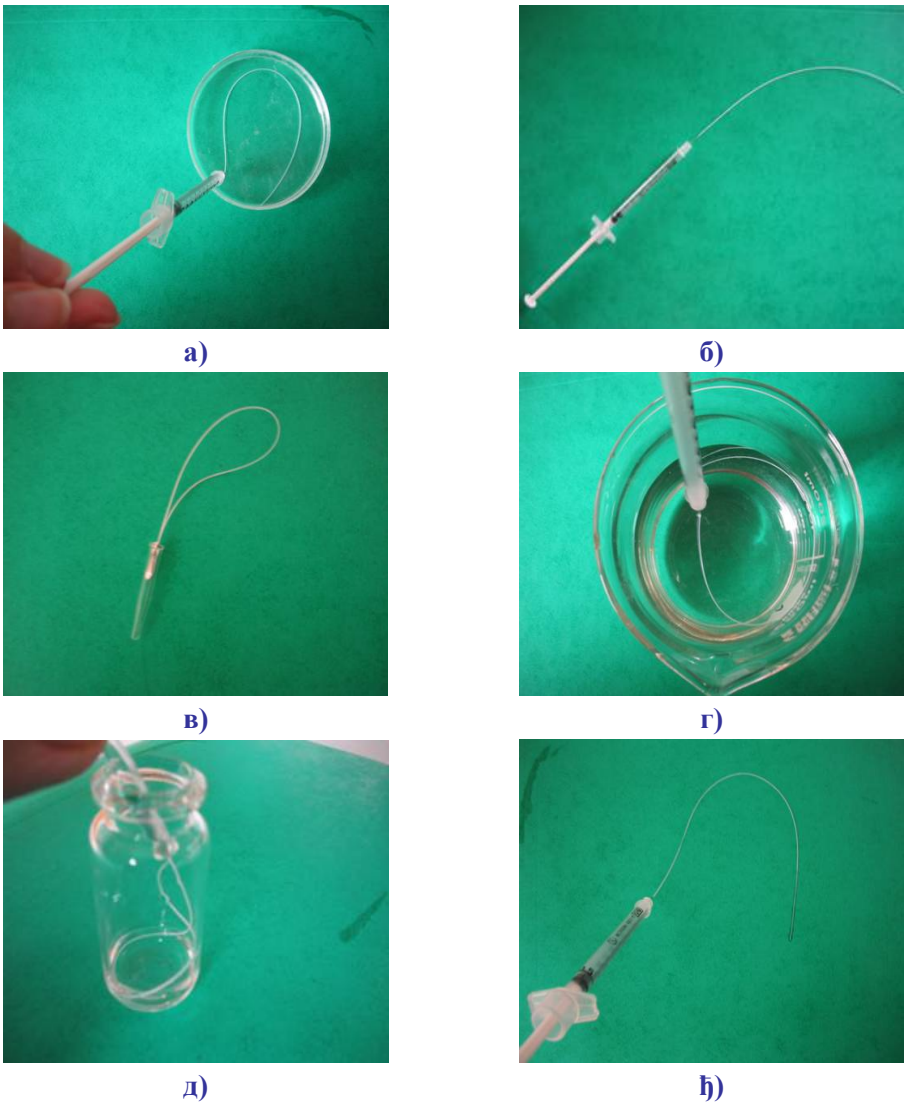
## 3.4. Дисконтинуална двофазна мембранска микроекстракција

Мембранска микроекстракција пестицида рађена је у дисконтинуалном контактору са хидрофобном капиларном мембраном. Микропорозна, полипропиленска, хидрофобна мембрана у облику капиларе, Accurel PP 50/280 (Мембрана GmbH, Немачка), коришћена је у свим експериментима мембранске микроекстракције пестицида из водених раствора. Димензије мембране су: унутрашњи пречник 280 μm, дебљина зида 50 μm, порозност 60% (проценат од укупне запремине зида мембране испуњен порама) и средња величина пора од 0,2 μm[163].

Недисперзивна, мембранска микроекстракција рађена је као фаза за припрему узорка пре HPLC-MS анализе. Двофазна мембранска микроекстракција рађена је у једној микропорозној капилари, при режиму рада без протока фаза. Лумен капиларе и микропоре су биле испуњене органском фазом (екстрагенсом). Припрема микропорозне капиларе за екстракцију је приказана на слици 3-2 састоји се из следећих корака:

- (а) пуњење микропора органском фазом урањањем мембране у органску фазу 20 - 30 s,
- (б) лумен мембане се пуни органском фазом помоћу шприца запремине 1 $cm^3$ на чијем се крају налази игла дебљине 0,3 mm,
- (в) крајеви мембране се спајају и завијају алуминијумском фолијом на коју се додатно, као затварач, стави стаклена бочица запремине 50 μL,
- (г) вишак органске фазе са спољашње мембране се уклони испирањем у води,
- (д) мембрана се затим урања у раствор донора (запремина 5 до 250 $cm^3$) који се налази у стакленим бочицама (запремине од 10 до 300 $cm^3$) и тај тренутак представља почетак екстракције. У циљу побољшања екстракције, бочице се у току екстракције мућкају на лабораторијској мућкалици (Promax 2020, Heidolph, Немачка) брзином 100 rpm,
- (ђ) након одређеног времена мембрана се извади из раствора донора, екстрагенс се истискује из калипаре у бочице запремине 0,3 $cm^3$ помоћу шприца. Запремина екстрагенса се рачуна на основу

измерене масе органске фазе и на основу ефективне дужина мембране.




**Слика 3-2. Припрема система за мембранску микроекстракцију пестицида а) стављање мембране у органску фазу, б) пуњење капиларе, в) затварање крајева мембране, г) испирање капиларе, д) почетак екстракције, ђ) истискивање органске фазе из капиларе.**

Смеша 16 пестицида (листа пестицида дата је у поглављу 3.2.2), концентрација сваког појединачно пестицида 100 mg $dm^{-3}$, је припремљена у метанолу (HPLC grade, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, САД). Овај раствор

је стабилан најмање 9 месеци на -18°C у мраку. Полазни, водени раствори за екстракцију тзв. донор припремани су разблаживањем смеше пестицида (концентрација појединачног пестицида 100 μg $dm^{-3}$) са дејонизованом водом (Millipore, Bedford, MA, САД) непосредно пре експеримента.

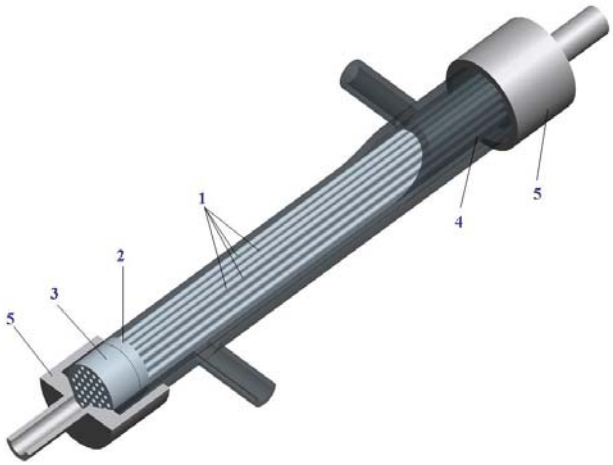
За екстракцију су коришћени следећи екстрагенси растворени у дихексил етру (DHE): три-n-октилфосфин оксид (TOPO), три-n-бутил фосфат (TBP), ди(2-етилхексил)фосфорна киселина (DEHPA) и дихлорметан. Све хемикалије су аналитичке чистоће (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, САД).

**Реални узорци** за анализу прикупљени су на следећим местима: река Сава у Београду, Ада Циганлија, пољопривредни канал поред реке Тамиш (околина Панчева) и чесменска вода из Винче (12 километара од Београда). Сви узорци су прикупљени у тамним стакленим боцама и чувани су замрзнути до анализе.

## 3.5. Континуална мембранска екстракција у контактору на бази микропорозних капилара

Мембрански контактор је нарпављен од стаклене цеви са 50 паралелно постављених хидрофобних, полипропиленских микропорозних капилара (Celgrad X-20, Hoechst Celanese), дужине 20 cm, које су на крајевима кућишта залепљене двокомпонентном епоксидном смолом (Bison Epoxy, Холандија). На оба краја направљени су левкасти изводи од тефлона, чији су крајеви 0,6 cm, а унутрашњег пречника 0,4 cm. Цев има два бочна извода за улаз и излаз течности која иде око капиларе. Сав материјал који је коришћен за контакторе отпоран је на HCl, DHE и TOPO. Овај контактор је сличан контакторима који су раније описани у литератури[120,143,164]. На слици 3-3 приказан је попречни пресек контактора.

Систем за екстракцију пестицида се састоји од: контактора, две перисталтичке пумпе са могућношћу промене протока (Perkin Elmer), резервоара за водену фазу (улазни и излазни) и органску фазу (улазни и излазни), магнетне мешалице и црева различитих унутрашњих пречника (Pharmed).




**Слика 3-3. Попречни пресек контактора. 1 - хидрофобне, порозне капиларе, 2 – перфорирани тефлонски диск, 3 - двокомпонентни епоксидни лепак, 4 – стаклена цев, 5 - тефлонски прикључак.**

### 3.5.1. *Екстракција пестицида у контактору у режиму протока донорске фазе без рециркулације*

У контакторима на бази микропорозних капилара је рађена трофазна мембранска екстракција пестицида. Органска фаза (5% TOPO у DHE) се налазила само у порама мембрана. Са спољне стране микропорозних капилара се налазила акцепторска фаза (2 mol $dm^{-3}$ HCl, запремине 20 $cm^3$), док је донорски раствор за екстракцију протицао кроз лумен капилара.

Контактор се за екстракцију припрема на следећи начин: прво се кроз један од извода на стакленом кућишту (слика 4-22) пуни акцептором да би се спречило цурење органске фазе. Затим се органска фаза пумпа кроз лумен капилара при чему се пуне микропоре мембране. Након пуњења органском фазом, лумен капилара се испира водом. За протицање фаза и подешавање протока користе се перисталтичке пумпе.

Као донор коришћени су водени раствори линурона и тебуфенозида или имидаклоприда, ацетамиприда и диметоата. Концентрација појединачних пестицида у донору била је 20 mg $dm^{-3}$ Раствор донора се припрема непосредно пре анализе из почетног раствора појединачних пестицида концентрације 200 mg $dm^{-3}$ који су припремани у метанолу и чувани у мраку на температури -20$^oC$. У току експеримената донор је континуално про-

тицао кроз контактор, док је акцепторска фаза била стационарна. Узорци за мерење су прикупљани у временском интервалу од 5 или 10 минута на излазу из контактора. Након завршетка екстракције, одређивана је и концентрација пестицида у акцептору.

### 3.5.2. *Екстракција пестицида у контактору у режиму протока донорске фазе са рециркулацијом*

Екстракција пестицида са 5% TOPO-ом на бази порозних капилара у режиму са рециркулацијом водене фазе рађена је на исти начин и под истим условима као и у поглављу 3.5.1., осим што је водена фаза рециркулисана (слика 4-33). Рециркулација је постигнута тако што је постојао само један резервоар за водену донорску фазу. Водена фаза (20 $cm^3$) је непрестано мешана помоћу магнетне мешалице. Органска фаза је била у порама капилара а са спољне стране микропорозних капилара се налазила акцепторска фаза (2 mol $dm^{-3}$ HCl, запремине 20 $cm^3$) која је мировала.

**Реални узорци - симулирана отпадна индустријска вода** (Фитофармација а.д. Земун, Србија) припремани су разблаживањем следећих комерцијалних формулација у чесменској води:

- **Тонус** - активна материја ацетамиприд (200 g $kg^{-1}$),
- **Галолин моно** - активна материја линурон (500 g $dm^{-3}$),
- **Диметогал** - активна материја диметоат (400 g $dm^{-3}$),
- **Ребус** - активна материја тебуфенозид (200 g $dm^{-3}$),
- **Позитрон** - активна материја имидаклоприд (600 g $dm^{-3}$).

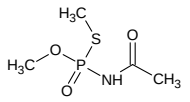
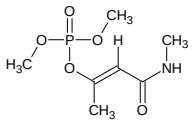
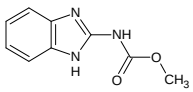
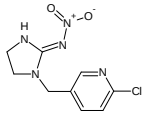
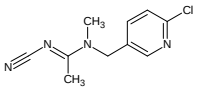
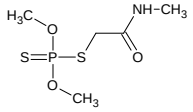
Концентрације појединачних пестицида у раствору донора биле су 20 mg $dm^{-3}$ (анализирани су у смеши), а запремина донора 20 $cm^3$.

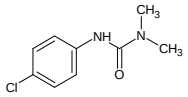
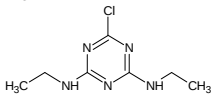
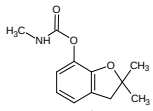
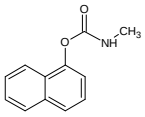
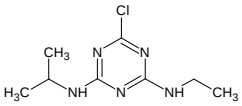
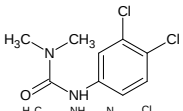
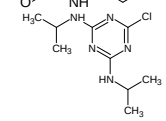
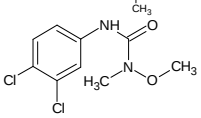
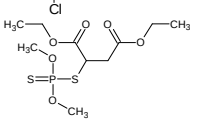
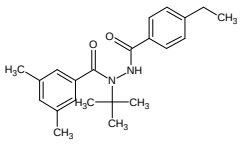
# 4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

## 4.1. Анализа пестицида применом мембранске микроекстракције за припрему узорка

Одређивање пестицида је комплексан процес због њихове разноликости, ниске концентрације и сложеног састава природних узорака. Припрема узорака обухвата: уклањање макромолекула и других једињења која се налазе у природним узорцима и концентровање пестицида. У овом делу испитивана је мембранска екстракција у једној микропорозној капилари као минијатуризованој методи за припрему узорка. Испитивано је 16 пестицида који се најчешће користе у нашој земљи. На основу параметара израчунатих применом ACD/Labs 12 PhysChem Suite v12, предложени су услови за екстракцију пестицида из водених раствора. Концентрација пестицида је одређивана коришћењем HPLC-MS/MS методе. У табели 4_1 дате су карактеристике испитиваних пестицида.

**Табела 4_1. Карактеристике испитиваних пестицида**

| Пестициди | Скраћеница | Структура | Хемијска класа | Функција |
|---|---|---|---|---|
| Ацефат | Ацеф |  | Органофосфати | Инсектицид |
| Монокротофос | Монок |  | Органофосфати | Инсектицид |
| Карбендазим | Карб |  | Бензимидазол | Фунгицид |
| Имидаклоприд | Имид |  | Неоникотиноид | Инсектицид |
| Ацетамиприд | Ацет |  | Неоникотиноид | Инсектицид |
| Диметоат | Димт |  | Органофосфати | Инсектицид |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Монурон | Монр |  | Фенилуреа | Хербицид |
| Симазин | Симз |  | Триазини | Хербицид |
| Карбофуран | Карбф |  | Карбамати | Инсектицид |
| Карбарил | Карбр |  | Карбамати | Инсектицид |
| Атразин | Атрз |  | Триазини | Хербицид |
| Диурон | Диур |  | Метилуреа | Хербицид |
| Пропазин | Проп |  | Триазини | Хербицид |
| Линурон | Линр |  | Фенилуреа | Хербицид |
| Малатион | Малт |  | Органофо-сфати | Инсектицид |
| Тебуфе-нозид | Тебф |  | Диалкил-хидразини | Инсектицид |

## 4.1.1. *Одређивање карактеристика пестицида значајних за екстракцију*

У овој докторској дисертацији применом програма ACD/Labs 12 PhysChem Suite v12 (Advanced Chemistry Development Inc. Toronto, Канада) одређене су киселинско-базне јонизационе константе (pKa) и дистрибуциони коефицијенти (logD) за испитиване пестициде, на основу којих су предложени услови за њихову екстракцију.

Програм садржи базу података за више од 2000 једињења и њихових јонизованих врста, за одређивање pKa, додатно анализа укључује и нових

600 једињења проверених Hammett-овом једначином, што даје прецизније вредности за logD и растворљивост. ACD/Labs 12 програм се користи за одређивање особина једињења и предвиђање њиховог понашања у различитим експерименталним условима чиме се омогућава боље планирање експеримента, као и уштеда у времену и потрошњи материјала.

У овој докторској дисертацији, применом ACD/Labs програма анализирано је 16 пестицида који се најчешће користе у нашој земљи, а припадају следећим хемијским групама: органофосфати, карбамати, фенолурее, бензимидазоли, диалкилхидразини, неоникотиноиди, триазини и метилурее. Екстракција неког једињења и избор екстрагенса и услова екстракције (нпр. pH раствора за екстракцију) зависи од његових карактеристика, пре свега његове поларности. С обзиром да се ради о веома хетерогеној групи једињења, да би одредили полазне услове за екстракцију (pH донора и погодан екстрагенс), одредили смо прво коефицијент расподеле испитиваних једињења и њихове pKa константе[165].

ACD/Labs 12 програм омогућује израчунавање коефицијента расподеле између воде и октанола (logD) за различите pH вредности полазног раствора, као и одређивање pKa вредности. У табели 4_2 приказане су израчунате вредности pKa и коефицијента расподеле испитиваних пестицида за различите pH вредности воденог раствора. Пестициди су поређани по поларности, почевши од најполарнијег. Израчунате вредности logD се крећу у интервалу од -0,85 до 4,38 за опсег pH водене фазе од 2,0 до 10,0. Вредности logD се не мењају са променом pH водене фазе за већину пестицида. Вредности logD за карбендазим се повећавају од -0,96 до 1,52 са повећањем pH од 2,0 до 8,0, а затим logD опада до 1,42 при pH 10,0. Промена logD карбендазима је у складу са израчунатим pKa вредностима (5,66 и 11,62). Такође, мањи утицај pH вредности на logD се види код симазина, атразина и пропазина који потиче од константи дисоцијације са pKa око 2. Из табеле 4_2 се види да при pH вредностима од 5,0 до 8,0, које одговарају pH вредностима природних вода, коефицијент дистрибуције је максималан, осим за карбендазим код кога је највећа вредност на pH 8,0.

Ефикасност мембранске екстракције дефинише се као количина аналита, у односу на полазну количину, који је из полазног раствора (донора) прешао у органску фазу. Важан параметар који утиче на ефикасност екстракције је коефицијент расподеле аналита између водене и органске фазе. Низак коефицијент расподеле (logD<1) значи да се аналит не раствара довољно у органској фази, што има за последицу ниску ефикасност екстракције.

**Табела 4_2. Израчунате вредности pKa и logD испитиваних пестицида помоћу ACD/Labs 12** [165]

| Пести-цид | $pK_a$ | logD pH=2 | logD pH=4 | logD pH=5 | logD pH=8 | logD pH=10 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ацеф | 11<br>-1,6 | -0,85 | -0,85 | -0,85 | -0,85 | -0,89 |
| Монок | 13,06<br>-1,3 | -0,57 | -0,57 | -0,57 | -0,57 | -0,57 |
| Карб | 17,4<br>11,62<br>5,66 | -0,96 | -0,16 | 0,72 | 1,52 | 1,42 |
| Имид | 0,26<br>-4,08 | 0,46 | 0,46 | 0,46 | 0,46 | 0,46 |
| Ацет | -0,44<br>-2,47 | 1,55 | 1,55 | 1,55 | 1,55 | 1,55 |
| Димт | 14,4<br>-0,98 | 1,37 | 1,37 | 1,37 | 1,37 | 1,37 |
| Монр | 14,22<br>-0,29<br>-2,41 | 1,83 | 1,84 | 1,84 | 1,84 | 1,83 |
| Симз | 2,4<br>2,15<br>-0,67 | 1,42 | 2,26 | 2,28 | 2,28 | 2,28 |
| Карбф | 12,28<br>-1,49 | 1,73 | 1,73 | 1,73 | 1,73 | 1,73 |
| Карбр | 12,02<br>-1,55 | 2,34 | 2,34 | 2,34 | 2,34 | 2,34 |
| Атрз | 2,27<br>-2,56 | 1,88 | 2,62 | 2,63 | 2,64 | 2,64 |
| Диур | 13,55<br>-1,09<br>-2,48 | 2,68 | 2,68 | 2,68 | 2,68 | 2,67 |
| Проп | 2,28<br>-2,06 | 2,32 | 2,97 | 2,99 | 2,99 | 2,99 |
| Линр | 12,33<br>-1,04 | 3,12 | 3,12 | 3,12 | 3,12 | 3,12 |
| Малт | - | 2,38 | 2,38 | 2,38 | 2,38 | 2,38 |
| Тебф | 10,89<br>-2,2<br>-3,49 | 4,38 | 4,38 | 4,38 | 4,38 | 4,33 |

Висок коефицијент расподеле неког једињења омогућава потпуну екстракцију жељеног једињења из водене у органску фазу и у том случају је погодно користити двофазну мембранску екстракцију.

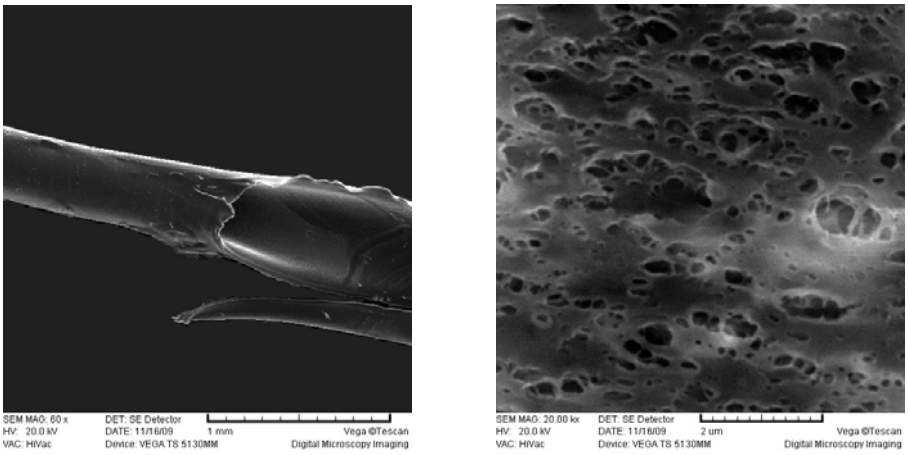
Испитивани су пестициди различите поларности па коришћење једног екстрагенса нпр. само неполарног или слабо поларног органског растварача (нпр. циклохексан, октанол или дихексилетар) не може да екстрахује све пестициде истовремено. Додатак поларних екстрагенса, као што су TOPO (три-n-октилфосфин оксид) и TBP (три-n-бутил фосфат) повећавају екстракцију поларних једињења. На основу параметара добијених израчунавањем из програма ACD/Labs 12 предложено да се као екстрагенси у мембранској микроекстракцији користе неутрални екстрагенси, као што су TOPO и TBP, с обзиром на то да су испитивани поларни пестициди углавном у нејонизованом облику на pH вредностима воде. DEHPA (ди(2-етилхексил) фосфорна киселина), која је кисели носач, би могла да утиче повољно само на екстракцију карбендазима који има амино групу са pKa око 5, што је блиско pH вредностима природних вода. С обзиром на поменуте карактеристике органских екстрагенаса и испитиваних пестицида, за двофазну мембранску екстракцију предложено је да се испита коришћење смеше неутралног и киселог екстрагенса. Као органски растварач који је најпогоднији за мембранску екстракцију изабран је слабо поларни растварач дихексил етар (DHE)[3,31,82].

Треба истаћи да је коришћењем ACD/Labs 12 програма могуће предвидети оптималне услове за екстракцију једињења и тако скратити време и број експеримената, и значајно смањити количину органских растварача.

## 4.1.2. *Карактеристике мембране*

За дисконтинуалну мембранску микроекстакцију пестицида коришћена је хидрофобна, полипропиленска капиларна Accurel PP 50/280 [166,167]. Ова мембрана је изабрана због малог пречника капиларе и малих димензија пора, што омогућава боље концентровање узорка. На слици 4-1 приказан је попречни пресек и структура зида ове мембране који су снимљени скенирајућим електронским микроскопом (SEM VEGA TS 5130 mm, TESCAN, САД), са увећањем 60x и 2000x. Са слике се види да је мембрана микропорозна и да је величина појединачних пора испод 0,2 μm, док је величина кластера пора око 2 μm. Порозност мембране је 60%, унутрашњи пречник 280 μm, а дебљина зида 50 μm. На основу ових података рачуна се

површина зида мембране и запремина органске фазе у порама и лумену мембране.




**а)** **б)**

**Слика 4-1. Микрографија капиларне Accurel PP 50/280 мембране са увећањем: а) 60x, б) 2000x[168]. (слика преузета из доктората К. Кумрић уз њено допуштење)**

## 4.1.3. *Одређивање оптималних услова за екстракцију - избор органске фазе*

У првој фази оптимизације услова за екстракцију 16 изабраних пестицида, испитан је утицај органске фазе на степен њихове екстракције. Рађена је двофазна мембранска екстракција у којој су поре и лумен хидрофобне капиларе били испуњени органском фазом. Двофазна екстрација је изабрана из два разлога: због велике разлике у особинама испитиваних пестицида (нпр. веома хидрофобни би се веома лоше реекстраховали у акцепторску фазу), као и због ограничења у коришћењу киселина као што су HCl и $H_2SO_4$ у масеном детектору.

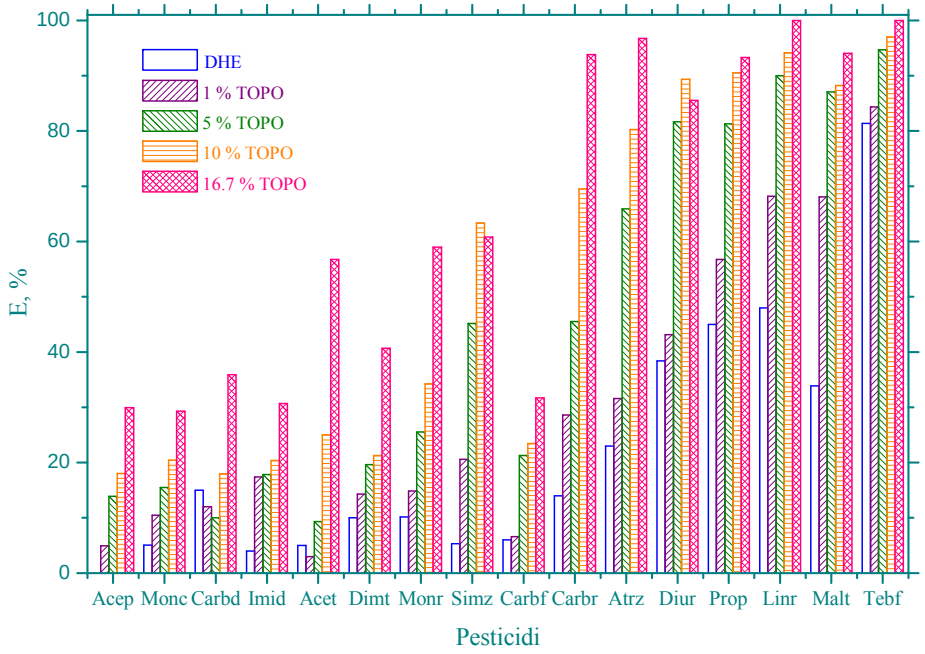
Да би одредили утицај различитих концентрација TOPO као екстрагенса пестициди су екстраховани из 5 $cm^3$ воденог раствора (pH 5,8; концентрација сваког појединачног пестицида је била 0,1 mg $dm^{-3}$) применом мембрана које су импрегниране различитим органским фазама. Време екстракције је било 120 минута, ефективна дужина мембране је 328 mm и брзина мешања 100 rpm. Концентрација пестицида у органском раствору и

воденом раствору након екстракције одређена је HPLC-MS/MS методом. Све пробе су рађене у трипилкату и приказиване су средње вредности[169].

На слици 4-2 приказан је утицај различитих процента TOPO у органској фази на екстракцију пестицида. Резултати су дати као зависност степена екстракције, $E$, који се дефинише као количина екстрахованог пестицида из полазног раствора у односу на полазну количину пестицида у донору $C_D^{in}$ и представља део пестицида који је из донора прешао у органску фазу:

$$E = \left( \frac{C_D^{in} - C_D^{out}}{C_D^{in}} \right) 100 \qquad (4\text{-}1)$$

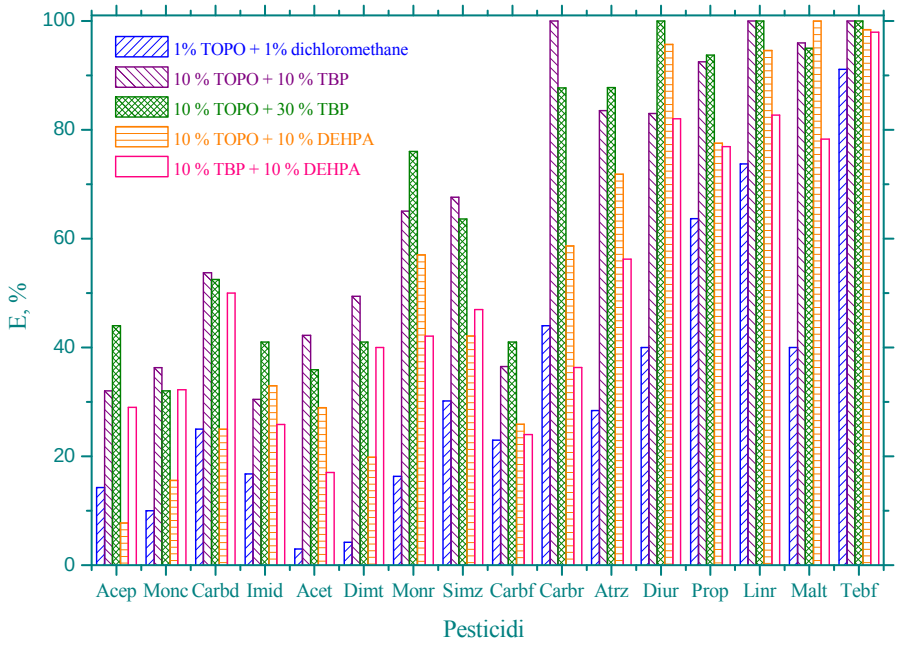
где је $C_D^{out}$ концентрација пестицида у воденом раствору после екстракције (рафинат).




**Слика 4-2. Утицај различите концентрације TOPO на екстракцију пестицида из воденог раствора.**

TOPO у DHE је изабран као органска фаза јер има способност да гради водоничне везе са различитим једињењима па тако повећава екстракцију поларних једињења[6]. Са слике се види да се монурон и тебуфенозид тј.

пестициди са logD>2 екстрахују и у чистом DHE. Степен екстракције свих испитиваних пестицида расте са повећањем концентрације TOPO. Пестициди са logD>2 достижу степен екстракције од 95% са 5% TOPO-ом, а потпуну екстракцију са 16,7%. Ефикасност екстракције расте код тебуфенозида (logD 4,38) од 84,3 до 100% са повећањем концентрације TOPO од 1% до 16,7%. Највећи утицај додатка TOPO у органску фазу на екстракцију је код пестицида са 1<logD<2, од 10% до 60% при повећању од 1 до 16,7% TOPO. На пример екстракциона ефикасност атразина (logD 2,64) расте од 31 до 97% са повећањем концентрације TOPO од 1 до 16,7%. Такође, значајан утицај додатка TOPO се види и код најполарнијих пестицида, али је њихов степен екстракције и даље низак. Пример је ацефат (logD<1) где се ефикасност екстракције повећава од 5% до 35% са повећањем концентрације TOPO од 1 до 16,7%.




**Слика 4-3. Утицај различите концентрације смеше органских растварача на селектоване пестициде из воденог раствора.**

Повећање ефикасности екстракције пестицида у двофазној мембранској екстракцији из водених раствора са повећањем концентрације TOPO је у супротности са резултатима трофазне мембранске екстракције пестицида из површа где ефикасност екстракције опада са повећањем концентрације

TOPO[3]. На слици се јасно види да се сви пестициди осим ацефата екстрахују макар у малој количини са DHE као органском фазом[169].

У циљу побољшања екстракције поларних пестицида, испитиван је утицај бинарних смеша екстрагенаса на екстракцију пестицида. Коришћене су смеше следећих екстрагенаса који су растварани у DHE: 1% TOPO и 1% дихлорметан, 10% TOPO и 10% TBP, 10% TOPO и 30% TBP, 10% TOPO и 10% DEHPA, 10% TBP и 10% DEHPA. Услови екстракције су били исти као у претходним експериментима, а добијени резултати су приказани на слици 4-3. С обзиром да TBP утиче као и TOPO на повећање степена екстракције поларних пестицида, то је и експериментално потврђено. Додатак TBP у 10% TOPO, дупло повећава екстракцију поларних пестицида (logD<2) из водене фазе. Бинарне смеше екстрагенаса које су коришћене за екстракцију пестицида не повећавају степен екстракције пестицида са logD>2 у односу на екстракцију са високим концентрацијама TOPO. Бинарне смеше које садрже DEHPA мање утичу на степен екстракције пестицида у односу на смеше које садрже TOPO и TBP.

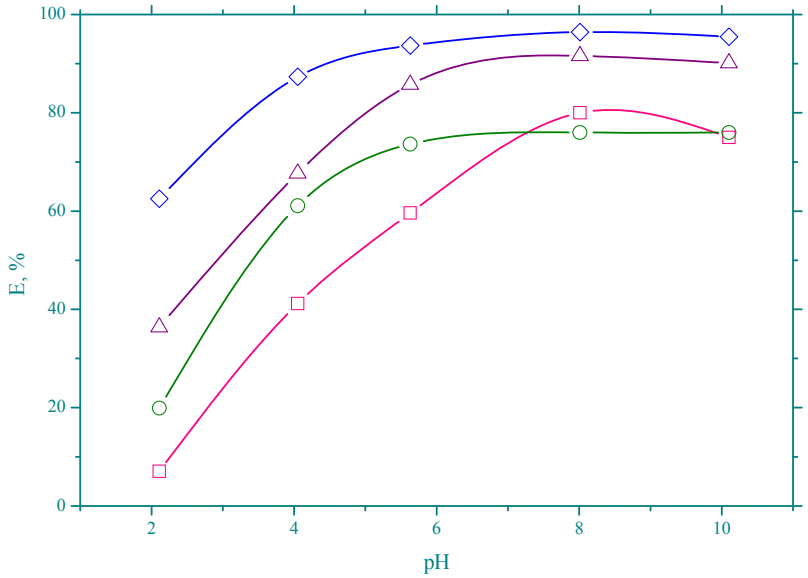
Додавање дихлорметана изабрано је зато што је у ранијим испитивањима показано да побољшава екстракцију пестицида на чврстој фази[170]. Код двофазне мембранске екстракције експериментално је потврђено да нема значајнијих промена коришћењем 1% TOPO или смеше 1% TOPO и 1% дихлорметана. Једино степен екстракције карбофурана и карбарила расте од 5% до 24% и од 27% до 40% са додатком дихлорметана (слика 4-3).

С обзиром на вредности logD који су у интервалу од -0,85 до 4,38 за различите пестициде, најпогоднија органска фаза за екстракцију испитиваних пестицида је бинарна смеша 10% TOPO и 10% TBP у DHE. Највиши степен екстракције (око 100%) добијен је за најмање поларне пестициде код којих је logD>2, али значајно повећање степена екстракције је постигнуто и за остале испитиване пестициде. На основу добијених резултата испитивања утицаја састава органске фазе на ектракцију испитиваних пестицида, као оптимална органска фаза изабрана је смеша 10% TOPO и 10% TBP у DHE, која је коришћена у свим наредним експериметима дисконтинуалне мембранске екстракције.

## 4.1.4. *Одређивање оптималних услова за екстракцију - pH донора*

Екстракција киселих и базних једињења из воденог раствора зависи од pH узорка, зато смо у даљем раду испитали утицај pH донора на степен екстракције испитиваних пестицида[169].

Из табеле 4_2 види се да промена pH вредности донорског раствора (pH 2,0 – 10,0) не утиче на дистрибуционе коефицијенте испитиваних пестицида који имају функционалне групе са врло ниским (pKa<0) или високим pKa вредностима (pKa>10). Код пестицида са функционалним групама које имају pKa вредности које су у опсегу испитиваног pH воденог ратвора као што су карбендазим (pKa 5,66), симазин (pKa 2,4), атразин (pKa 2,27) и пропазин (pKa 2,28), промена pH вредности донора утиче на коефицијент расподеле. Коефицијент расподеле симазина, атразина и пропазина расте са повећањем pH од 2,11 до 5,66 и достиже максимум на pH 6,5, док даље повећање pH донора нема утицаја на уклањање ових пестицида. С обзиром на то да карбендазим садржи две функционалне групе (pKa 5,66 и 11,62), logD расте од -0,96 до 1,52 са повећањем pH вредности од 2,0 до 8,0, док при даљем повећању pH водене фазе logD опада.




**Слика 4-4. Утицај pH раствора донора на ефикасност екстракције за карбендазим (□), симазин (○), атразин (Δ), пропазин (◊).**

На слици 4-4 приказан је утицај pH донора на степен екстракције карбендазима, симазина, атразина и пропазина. Као и у претходним експериментима пестициди су екстраховани из 5 $cm^3$ воденог раствора смеше пестицида (концентрација сваког пестицида је била 0,1 mg $dm^{-3}$), органска фаза је 10% TOPO и 10% TBP у DHE, време екстракције је 120 минута, просечна дужина мембране је 328 mm и брзина мешања 100 rpm. pH вредности донора подешаване су раствором сирћетне киселине или раствором амонијум хидроксида у опсегу pH од 2,0 до 10,0. Са слике се види да степен екстракције симазина, атразина и пропазина расте са повећањем pH од 2,11 до 5,66 и достиже максимум на pH 6,5, док даље повећање pH донора нема утицаја на уклањање ових пестицида. Степен екстракције карбендазима расте од 7% до 80% повећањем pH од 2,0 до 8,0, а онда незнатно опада до 75% на pH 10,0. Како је ефикасност екстракције за све проучаване пестициде највећа на pH 8,0, све даље анализе су рађене на овом pH. Имајући у виду да је pH природних вода од 6,0 до 8,0 изабрано pH одговара реалним узорцима природних вода.

### 4.1.5. *Одређивање оптималних услова за екстракцију - утицај полазне концентрације пестицида*

Наредни резултати се односе на утицај концентрације пестицида у донору на фактор концентровања ($E_e$) (енгл. enrichment factor) у органској фази. Фактор концентровања у органској фази представља однос концентрације аналита у органској фази после екстракције ($C_O$) у односу на концентрацију у донору пре екстракције ($C_D^{in}$) и дат је изразом:

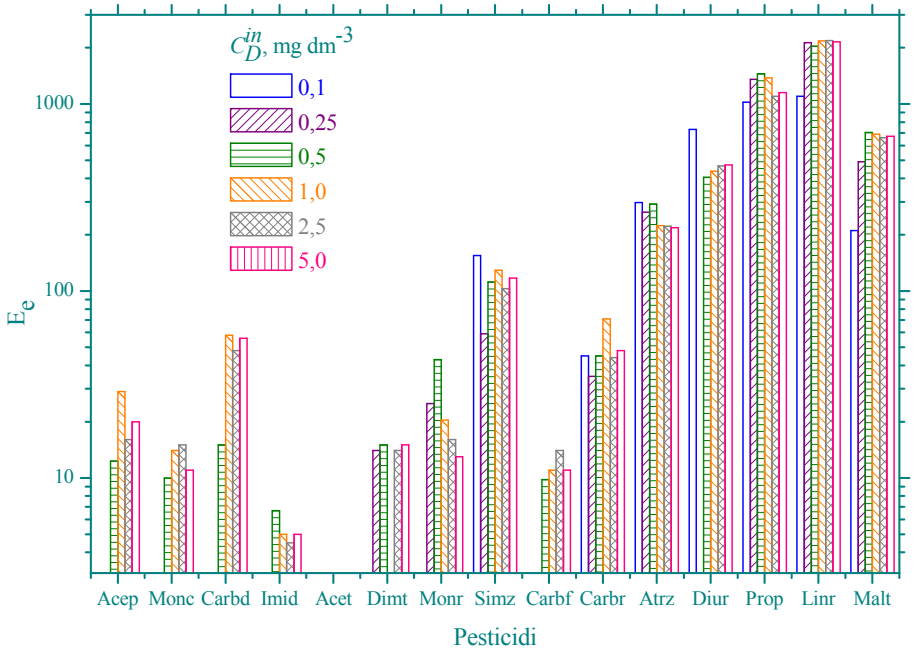
$$E_e = \frac{C_o}{C_D^{in}} = \frac{n_o V_o}{n_D^{in} V_D} \qquad (4\text{-}2)$$

где је $n_D^{in}$ број молова аналита у донору, $n_o$ је број молова аналита екстрахованих у органској фази, $V_O$ је запремина органске фазе а $V_D$ запремина донорске фазе.

Са смањењем концентрације и повећањем запремине опада степен екстракције, али са повећањем запремине расте фактор концентровања а то омогућава рад са великим запреминама и ниским концентрацијама, какви су

реални узорци (природне воде). То је и био разлог зашто смо изабрали фактор концентровања за приказивање резултата.

Пестициди су екстраховани из донорског раствора запремине 250 $cm^3$ (pH 8,0) у концентрационом опсегу од 0,1 - 5 μg $dm^{-3}$, док су сви остали параметри константни: ефективна дужина мембрана 350 mm и запремина органске фазе 0,026 $cm^3$ (израчуната као укупна количина органске фазе у лумену мембране и у порама мембране), брзина мешања 100 rpm и време екстракције 120 минута. Добијени резултати су приказани на слици 4-5 где се види да различите концентрације пестицида у донору не утичу значајно на фактор концентровања проучаваних пестицида[169]. $E_e$ пестицида са logD>1,5 је одређен у концентрационом опсегу од 0,1 - 5 μg $dm^{-3}$, док је за пестициде са logD<1,5 концентрациони опсег био од 0,5 - 5 μg $dm^{-3}$.



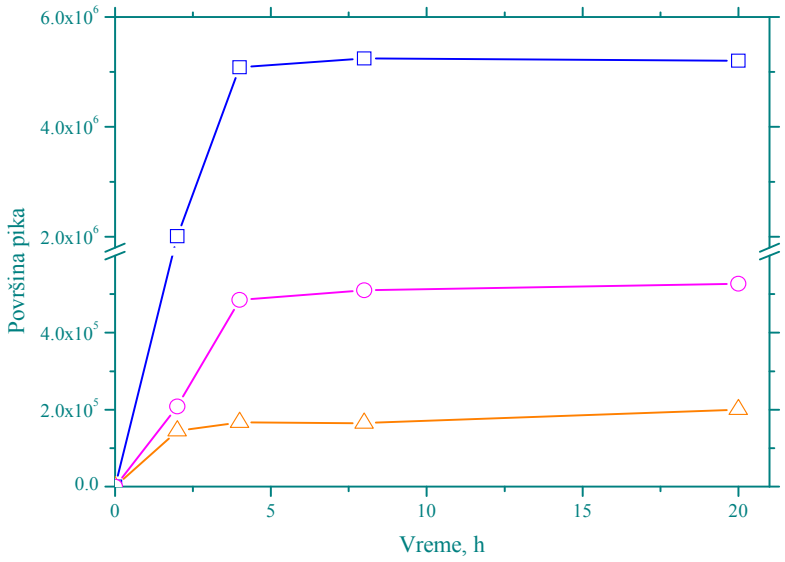

**Слика 4-5. Утицај концентрације пестицида у раствору донора на фактор концентровања.**

Ови резултати указују да ће се применом двофазне мембранске екстракције за све селектоване пестициде, осим ацетамиприда, добити линеарна зависност концентрације пестицида у органској фази у односу на почетну концентарацију у донору. Већина анализираних пестицида има висок концентрациони фактор, што омогућава одређивање ниских

концентрација. Треба нагласити да је најнижа концентрација пестицида са logD<1,5 у раствору донора (0,5 μg $dm^{-3}$), чији се фактор концентровања може одредити, блиска са дозвољеном концентрацијом пестицида у природним водама[171].

## 4.1.6. *Одређивање оптималних услова за екстракцију - време екстракције*

У двофазном мембранском екстракционом систему, очекује се да количина екстрахованог аналита са временом расте, док се не постигне равнотежа.




**Слика 4-6. Зависност времена екстракције у односу на површину пика одабраних пестицида, карбендазим (Δ), атразин (□), линурон(○).**

За одређивање оптималног времена екстракције, пестициди су екстраховани из раствора донора (250 $cm^3$ донора, концентрација појединачних пестицида 1 μg $dm^{-3}$), при чему је време екстракције било од 2 до 20 h. На слици 4-6 приказана је зависност површине пика три репрезентативна пестицида у органској фази у функцији времена екстракције. Понашање осталих пестицида је врло слично приказаним. Јасно се са слике види да је после 4 h екстракција потпуна за скоро све пестициде. Иако то није кратак период за екстракцију, треба имати у виду да је припрема узорка врло

једноставна, да се у једном кораку постиже и концентровање и издвајање пестицида, и да се због једноставности поступка екстракције може припремити већи број узорака за кратко време[169].

### 4.1.7. *Валидација двофазне мембранске екстрације за анализу пестицида*

На основу предходно описаних експеримената (4.1.3 - 4.1.6), оптимални услови за двофазну мембранску екстракцију испитиване смеше пестицида су следећи: запремина донора 250 $cm^3$, pH 8,0 ± 0,1, органска фаза смеша 10% TOPO и 10% TBP у DHE и време екстракције 4 h. У циљу валидације развијене методе - двофазне мембранске екстракције у једној микропорозној полимерној капилари за кванитативно одређивање пестицида у води одређени су следећи параметри: линеарност, селективност, лимит детекције, лимит квантификације и прецизност предложене експерименталне процедуре. Линеарност је одређена у концентрационом опсегу од 0,1 - 5 μg $dm^{-3}$, за сваку концентрацију рађене су три пробе и приказиване су средње вредности. Треба нагласити да је најнижа испитивана концентрација једнака максималној концентрацији за сваки појединачни пестицид у пијаћој води према Правилнику Европске уније и износи 0,1 μg $dm^{-3}$ [172]. Резултати су приказани у табели 4_3 и јасно се види да је калибрациона права линеарна за десет проучаваних пестицида у датом концентрационом опсегу са коефицијентом линеарности од 0,9989 до 0,9998. Најбољи резултати су добијени за атразин, пропазин и малатион.

Лимит детекције (енгл. LOD - limit of detection) се дефинише као концентрација пестицида која даје сигнал који је једнак сигналу слепе пробе (енг. blank sample) увећаном за три стандардне девијације слепе пробе. Лимит квантификације (енгл. LOQ - the limit of quantification) се дефинише као концентрација пестицида која даје сигнал који је једнак сигналу слепе пробе (енг. blank sample) увећаном за десет стандардних девијација слепе пробе.

Израчунати LOD за испитиване пестициде (табела 4_3) су у опсегу од 0,028 до 0,081 μg $dm^{-3}$. Вредности LOQ су у интервалу од од 0,094 до 0,269 μg $dm^{-3}$. Најниже LOD и LOQ су за атразин, тебуфенозид, пропазин и малатион. Максимална дозвољена концентрација у природној води прописана је једино за атразин и износи 0,6 μg $dm^{-3}$ [172], док је израчунати LOQ за атразин, применом двофазне мембранске екстракције знатно мањи

(0,087 μg $dm^{-3}$). Прецизност експерименталне процедуре је изражена релативном стандардном девијацијом (енгл. RSD, % - relative standard deviation), одређена је за концентрације појединачних пестицида од 0,25 и 5 μg $dm^{-3}$, по три пробе за сваку концентрацију. Највећа прецизност добијена је за концентрацију 5 μg $dm^{-3}$ проучаваних пестицида (RSD од 0,2 до 5,8%), док је нижа прецизност добијена за концентрацију 0,25 μg $dm^{-3}$ (RSD од 5,6 до 11,8%). Може се закључити да метода показује добру прецизност за проучавани концентрациони опсег за десет од 16 одабраних пестицида (табела 4_3)[169].

**Табела 4_3. Карактеристике оптимизованих параметара за двофазну мембранску екстракцију пестицида у води**

| Пести-циди | Линеарност | | LOD μg $dm^{-3}$ | LOQ μg $dm^{-3}$ | Репродуктивност* | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Конц. μg $dm^{-3}$ | $r^2$ | | | 0,25 μg $dm^{-3}$ | 5 μg $dm^{-3}$ |
| Монр | 0,1 - 5 | 0,9995 | 0,050 | 0,166 | 9,1 | 3,3 |
| Симз | 0,1 - 5 | 0,9994 | 0,061 | 0,156 | 10,8 | 3,6 |
| Карбф | 0,1 - 5 | 0,9989 | 0,081 | 0,269 | 11,8 | 5,8 |
| Карбр | 0,1 - 5 | 0,9989 | 0,069 | 0,229 | 9,1 | 2,8 |
| Атрз | 0,1 - 5 | 0,9998 | 0,026 | 0,087 | 8,9 | 4,3 |
| Диур | 0,1 - 5 | 0,9989 | 0,064 | 0,212 | 9,6 | 5,2 |
| Проп | 0,1 - 5 | 0,9998 | 0,032 | 0,100 | 6,4 | 0,2 |
| Линр | 0,1 - 5 | 0,9995 | 0,043 | 0,144 | 11,3 | 4,6 |
| Малт | 0,1 - 5 | 0,9998 | 0,032 | 0,107 | 5,6 | 1,4 |
| Тебф | 0,1 - 5 | 0,9997 | 0,028 | 0,094 | 10,2 | 5,5 |

*RSD, n = 3

Селективност двофазне мембранске екстракције потврђена је анализом органске фазе добијене екстракцијом узорка без додатка пестицида - слепе пробе (енг. blank sample). Резултујући хроматограми нису дали пикове који одговарају ретенционим временима проучаваних пестицида, а то показује да нема матрикса или неког другог једињења које се екстрахује. Ови резултати потврђују високу селективност екстракционе методе.

## 4.1.8. *Анализа реалних узорака*

Валидирана аналитичка метода двофазне мембранске екстракције пестицида примењена је за одређивање три узорака природне воде и једног узорка чесменске воде. Добијени резултати приказани су у табели 4_4. Три пестицида детектована су у узорцима природне воде (малатион, пропазин и симазин). Детектована количина симазина у вештачком језеру Ада Циганлија у Београду била је 0,304 μg $dm^{-3}$, што је изнад LOQ симазина (0,156 μg $dm^{-3}$). Концентрације малатиона и пропазина у анализираним узорцима биле су веће од LOD, али ниже од LOQ. Да би били сигурни у добијене резултате, у узорке природне воде (река Тамиш) додато је 1 μg $dm^{-3}$ од сваког пестицида. Сви пестициди нађени у овом узорку су у опсегу од 1 ± 0,1 μg $dm^{-3}$. Једини изузетак био је малатион (1,27 μg $dm^{-3}$). Као што је и очекивано, у чесменској води није детектован ни један пестицид[169].

**Табела 4_4. Концентрација пестицида (μg $dm^{-3}$) детектована у реалним узорцима**

| Пестицид | Река Сава | Ада Циганлија | Канал Тамиш | ″Додати″ узорак** |
|---|---|---|---|---|
| Малт | 0,070* | 0,039* | 0,063* | 1,274 |
| Проп | 0,059* | 0,058* | 0,065* | 1,059 |
| Симз | - | 0,304 | - | 0,979 |

* испод LOQ

** канал Тамиш у који је додато 1 μg $dm^{-3}$ од сваког пестидида

Наши резултати показују да је мембранска екстракција погодна метода за припрему узорка пре хроматографске анализе. Ова метода је брза, једноставна, јефтина, потрошња органске фазе је минимална (~15 μL), а у мембранској екстракцији истовремено се одвија и припрема и концентровање узорка. Ова метода је погодна за анализу пестицида у природним водама.

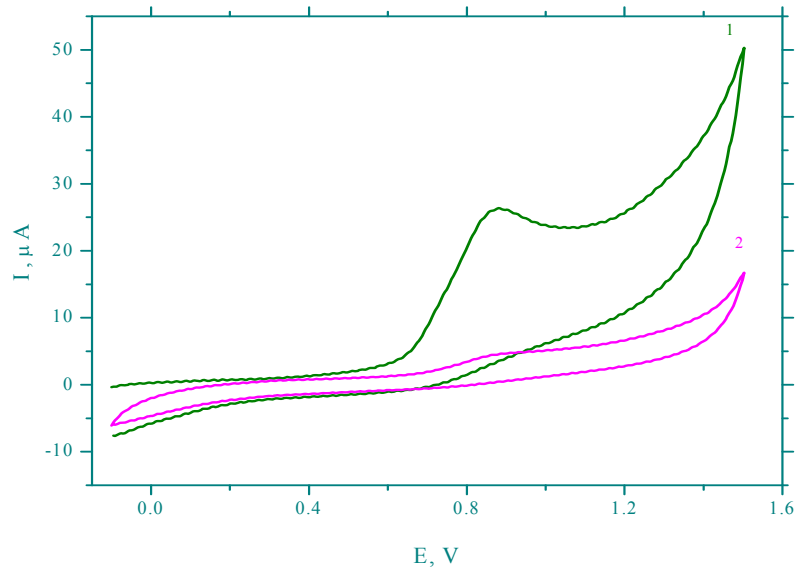
# 4.2. Електрохемијско одређивање линурона и карбендазима помоћу електрода од угљеничне пасте

Поред најчешће примењиваних хроматографских метода постоји потреба за развојем једноставнијих, бржих и јефтинијих начина за одређивање пестицида. Електроаналитичке методе, пре свега волтаметрија, имају значајан потенцијал у анализи пестицида. Електроде на бази угљеника су у веома широкој употреби у електроаналитичкој хемији. У овом поглављу приказан је развој волтаметријских метода за одређивање линурона и карбендазима помоћу електрода од угљеничне пасте. Волтаметријско одређивање линурона[173,174,175,176,177] и карбендазима[178,179,180] заснива се на њиховој оксидацији на радној електроди. Квалитет аналитичког сигнала зависи од природе радне електроде, претретмана и кондиционирања електроде, избора електролита и проучаваног једињења.

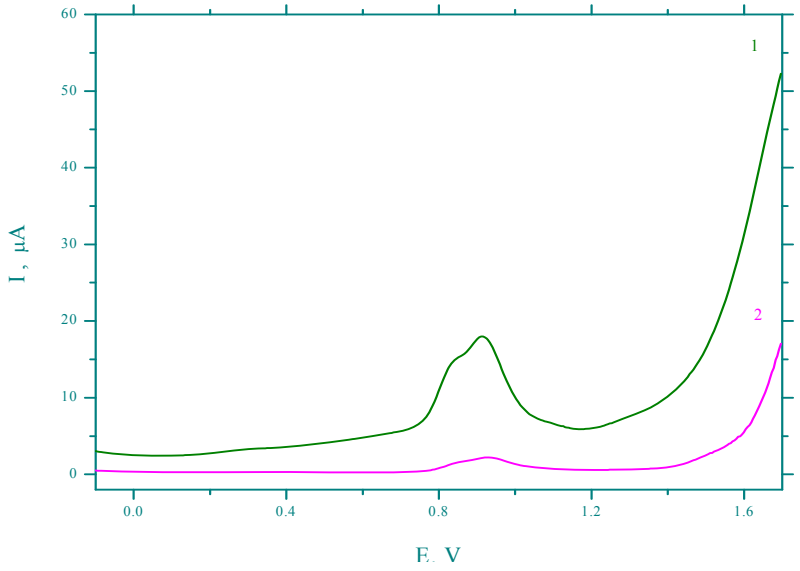
## 4.2.1. *Циклична и диференцијално пулсна волтаметрија линурона*

Електрохемијска мерења која су имала за циљ оптимизацију услова за одређивање линурона рађена су у волтаметријској ћелији запремине 20 $cm^3$ на температури од 23 ± 1$^oC$, а Бритон-Робинсонов пуфер pH 2,0 је коришћен као електролит. Раствор је пре мерења деаерисан продувавањем азота 5 минута. Пре сваког мерења узорка снимана је базна крива. Оптимизовани електрохемијски услови мерења линурона су били следећи: параметри диференцијално пулсне волтаметрије: почетни потенцијал -0,1 V, крајњи потенцијал 1,6 V, амплитуда пулса 50 mV, пулсна ширина 50 ms, време пулса 0,05 s и брзина скенирања 25 $mVs^{-1}$.

На слици 4-7 приказани су (а) циклични волтамограми (CV) и (б) диференцијално пулсни волтамограми (DPV) основног електролита. Брзина скенирања у цикличној волтаметрији била је 25 $mVs^{-1}$. На слици 4-7а приказани су волтамограми снимани на TCP-CPE као радној електроди без њене претходне електрохемијске припреме (1) и са електрохемијском припремом (2). На CV волтамограму без електрохемијског предтретмана се може уочити оксидациони пик на потенцијалу од око +0,9 V. Оксидациони пик је широк и покрива потенцијал области између +0,6 и +1,1 V.




**а)**




**б)**

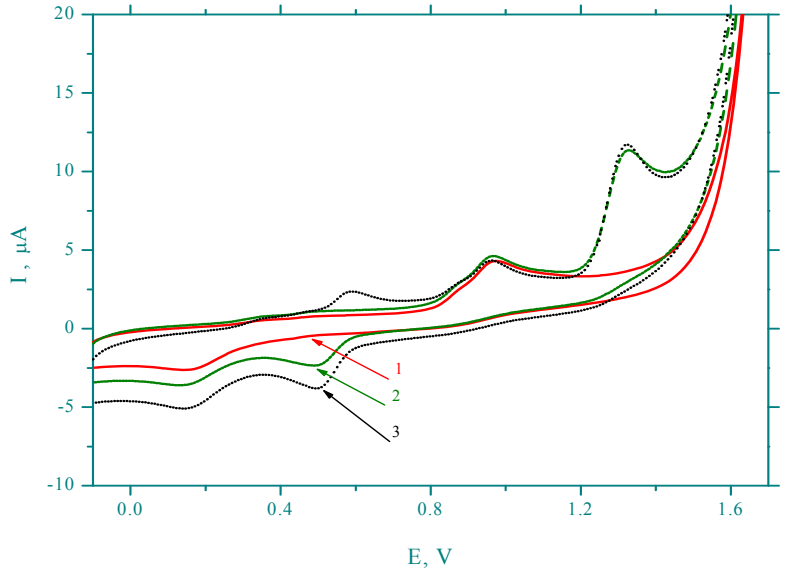
**Слика 4-7. Утицај циклирања на базну криву TCP-CPE електороде а) CV и б) DPV на pH 2,0, 1) базна крива без циклирања, 2) после 10 циклуса.**

Као што је познато, електрохемијски предтретман (електрохемијска активација) површине радне електроде се често користи за повећање осетљивости и селективности у волтаметријској анализи[181,182,183,184]. У циљу

побољшања сигнала линурона, површина TCP-CPE радне електроде је кондиционирана циклирањем у опсегу од –0,1 до +1,6 V (10 циклуса, $v$ = 0,25 V $s^{-1}$). Са CV основног електролита после циклирања (слика 4-7а крива 2) јасно се види да се оксидациони пик значајно смањује после електрохемијског третмана електроде.

Са слике 4-7б се такође види да се оксидациони пик на потенцијалу око +0,9 V значајно смањује после циклирања (крива 2) у поређењу са DPV без циклирања (крива 1). Може се закључити да електрохемијски предтретман значајно побољшава карактеристике базне криве и код CV и DPV мерења. Такође, важно је напоменути да се не губи осетљивост електроде према циљном аналиту током електрохемијског третирања[173].

На слици 4-8 приказана је циклична волтаметрија линурона. Експерименти су рађени под истим условима и са истим параметрима CV као и у претходном експерименту за основни електролит.



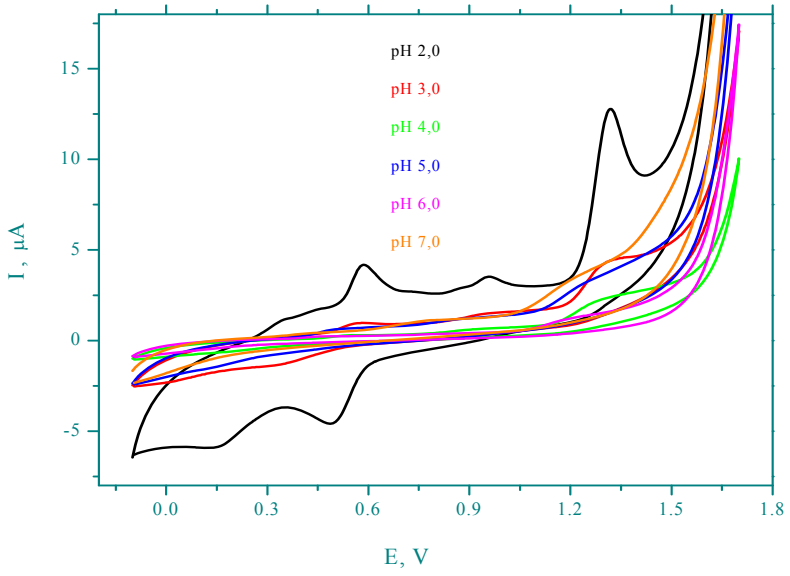

**Слика 4-8. Циклични волтамограми одређивања линурона (36,95 μg $cm^{-3}$) коришћењем TCP-CPE на pH 2,0: 1) базна крива, 2) први циклус, 3) други циклус.**

Крива 1 на слици 4-8 представља базну криву која је добијена снимањем основног електролита (Бритон-Робинсонов пуфер pH 2,0) после циклирања електроде, а криве 2 и 3 одговарају првом и другом циклусу снимања линурона. Са слике се види да линурон показује комплексно електрохемијско понашање. На првом цикличном волтамограму линурона

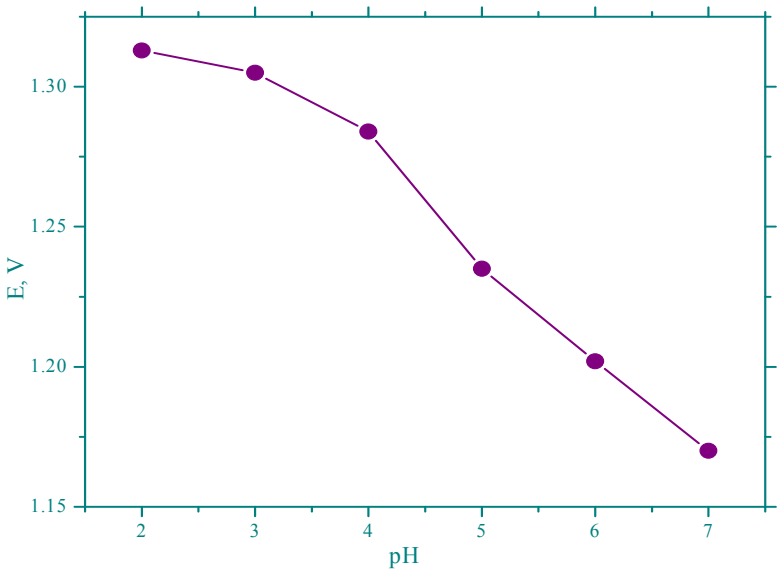
(крива 2), виде се добро дефинисани пикови на +0,14 и +0,95 V, који се такође виде и на волтамограму базне криве (крива 1). На CV линурона у првом циклусу јасно се уочава пик који потиче од оксидације линурона на +1,32 V. Оксидација линурона доводи до појаве новог редукционог сигнала на око +0,5 V у првом циклусу (слика 4-8, крива 2). Други CV линурона је сниман после мешања раствора и приказан је на слици 4-8, крива 3, са које се види да је добијен оксидациони пик линурона на +1,32 V који је исти као у првом циклусу. Такође појављује се и редукциони сигнал на +0,6 V који можда потиче од продуката деградације линурона[177]. Појава ових нових сигнала не утиче на интензитет аналитичког сигнала линурона, што је омогућило примену директног волтаметријског одређивања за добијање аналитичког сигнала задовољавајуће репродуктивности.

## 4.2.2. *DPV линурона - утицај pH електролита*

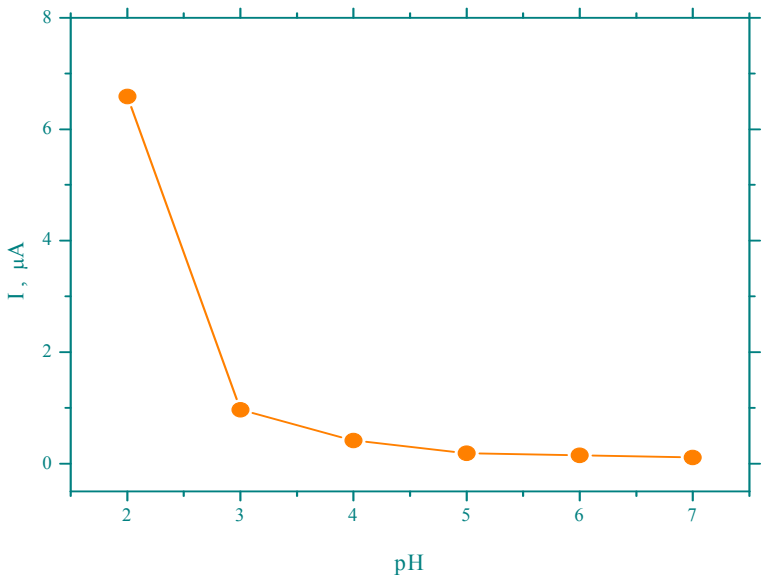
У даљем раду испитан је утицај pH електролита у Бритон-Робинсоновом пуферу у опсегу од 2,0 – 7,0 на волтаметријско понашање линурона. Раствор је деаерисан продувавањем азота 5 минута. Пре сваког мерења узорка под истим условима снимана је базна крива. Брзина скенирања за цикличну волтаметрију била је 25 $mVs^{-1}$.




**а)**




**б)**




**в)**

**Слика 4-9. Подаци добијени на основу CV сигнала (други циклус) 36,95 μg $cm^{-3}$ линурона на TCP-CPE а) на различитим pH, б) различит потенцијал пика, в) интензитет струје.**

На слици 4-9а је приказана зависност потенцијала добијених пикова и интензитета струје са променом pH електролита. Најинтензивнији и нај-

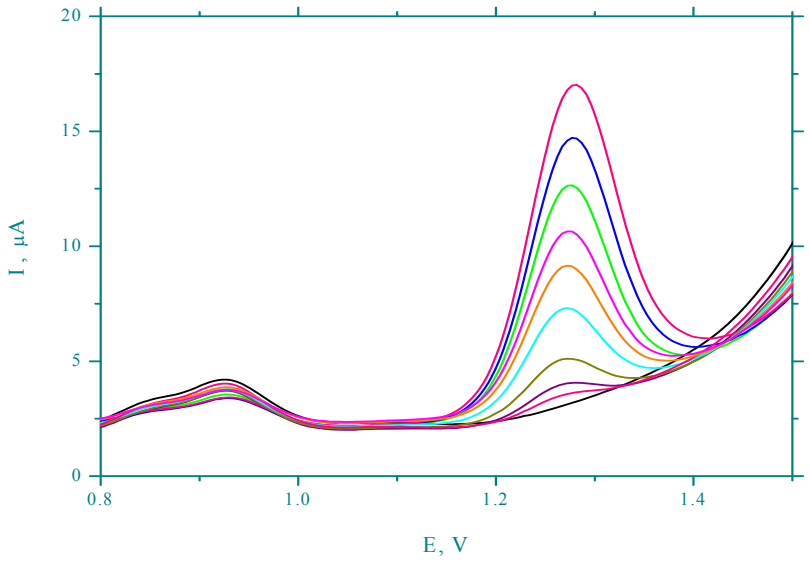
израженији оксидациони пик линурона уочен је у киселој средини (pH 2,0). Повећањем pH електролита (pH>3,0) интензитет струје оксидационог пика линурона значајно опада. Ова pH зависност показује да протони учествују у реакцији на електроди. На слици 4-9б се види да зависност потенцијала оксидационог пика линурона од pH показује два линеарна дела са прекидом на pH око 4,0, нагиб првог дела је 14,5 mV $pH^{-1}$ а другог 37,5 mV $pH^{-1}$. На слици 4-9в је јасно приказано да се маскималне јачине струје оксидационог пика линурона добијају при pH електролита 2,0. Повећањем pH електролита јачина струје пика линурона нагло опада.

### 4.2.3. *DPV одређивање линурона на TCP-CPE*

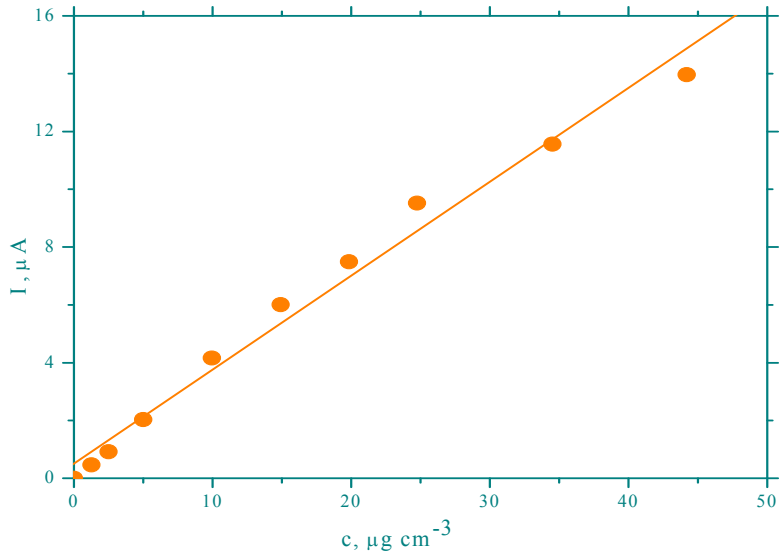
Квантитативно DPV одређивање линурона на TCP-CPE базира се на линеарној зависности интензитета јачине струје оксидационог пика на +1,3 V и концентрације линурона. Линурон је одређиван у Британ-Робинсоновом пуферу (pH 2,0), а пре сваког мерења раствор је деаерисан продувавањем азота 5 минута. Пре почетка серије мерења узорка под истим условима снимљена је и базна крива.

**Табела 4_5. Аналитички параметри DPV и HPLC/UV методе за одређивање линурона**

| Параметар | Метода | |
|---|---|---|
| | **DPV** | **HPLC/UV** |
| Концентрациони интервал [μg $cm^{-3}$] | 1,25 - 44,20 | 0,125 - 10,00 |
| Одсечак на y-оси | 0,5126 μA | 2,5279 mAU min |
| Нагиб праве | 0,3249 μA $cm^3$ $μg^{-1}$ | 97,1291 mAU min $cm^3$ $μg^{-1}$ |
| Корелациони коефицијент, *r* | 0,992 | 0,999 |
| LOD [μg $cm^{-3}$] | 0,38 | 0,0375 |
| LOQ [μg $cm^{-3}$] | 1,25 | 0,125 |
| RSD [%] (*n*=7) | 2,7 | 1,1 |

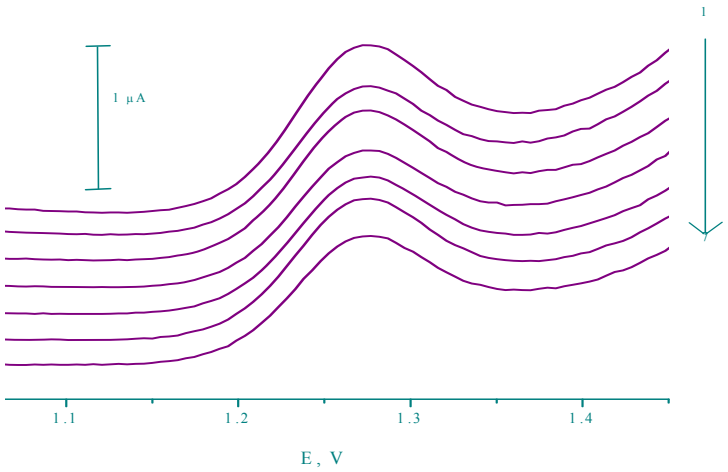



**а)**




**б)**

**Слика 4-10. Диференцијално пулсни волтамограми снимљени на TCP-CPE за различите концентрације линурона у Бритон-Робинсоновом пуферу pH 2,0 (а), одговарајућа калибрациона права (б).**




**Слика 4-11. Репродуктивност аналитичког сигнала за 4,99 μg $cm^{-3}$ линурона на TCP-CPE у интервалу од 30 минута на pH 2,0.**

Параметри диференцијално пулсне волтаметрије били су: почетни потенцијал -0,1 V, крајњи потенцијал 1,6 V, амплитуда пулса 50 mV, пулсна ширина 50 ms, време пулса 0,05 s и брзина скенирања 25 $mVs^{-1}$. На слици 4-10а су приказани DPV волтамограми снимљени на TCP-CPE за различите концентрације линурона, а на слици 4-10б одговарајућа калибрациона права за мерене концентрације. Линурон се може одредити DPV методом у концентрационом опсегу 1,25 - 44,20 μg $cm^{-3}$ ($1{,}77\cdot10^{-4}$ - $5{,}05\cdot10^{-6}$ mol $dm^{-3}$), а релативна стандардна девијација, рачуната на основу седам узастопних снимљених кривих при концентрацији линурона 4,99 μg $cm^{-3}$ ($2\cdot10^{-5}$ mol $dm^{-3}$) не прелази 2,7%.

Аналитички параметри развијене DPV методе поређени су са HPLC/UV мерењима и приказани су у табели 4_5. Како је и очекивано, LOD, LOQ и RSD показују ниже вредности у односу на волтаметријска мерења (DPV). Ова мерења су битна као потврда развијене волтаметријске методе за одређивање линурона у одабраним узорцима што ће бити показано у даљим експериментима.

Репродуктивност мерења линурона је проучавана на TCP-CPE, због провере стабилности сигнала и евентуалне промене облика јер постоји могућност одвијања апсорпционих/адсорпционих процеса. На слици 4-11, приказани су седам снимљених узастопних мерења за концентрацију линурона 4,99 μg $cm^{-3}$ ($2\cdot10^{-5}$ mol $dm^{-3}$) у временском интервалу снимања од 30 минута, и може се видети да нема значајних промена сигнала линурона

током мерења што указује да нема промена на електроди и да у овом временском периоду не долази до деградације линурона.

### 4.2.4. *Одређивање линурона у одабраним реалним узорцима применом DPV методе на TCP-CPE*

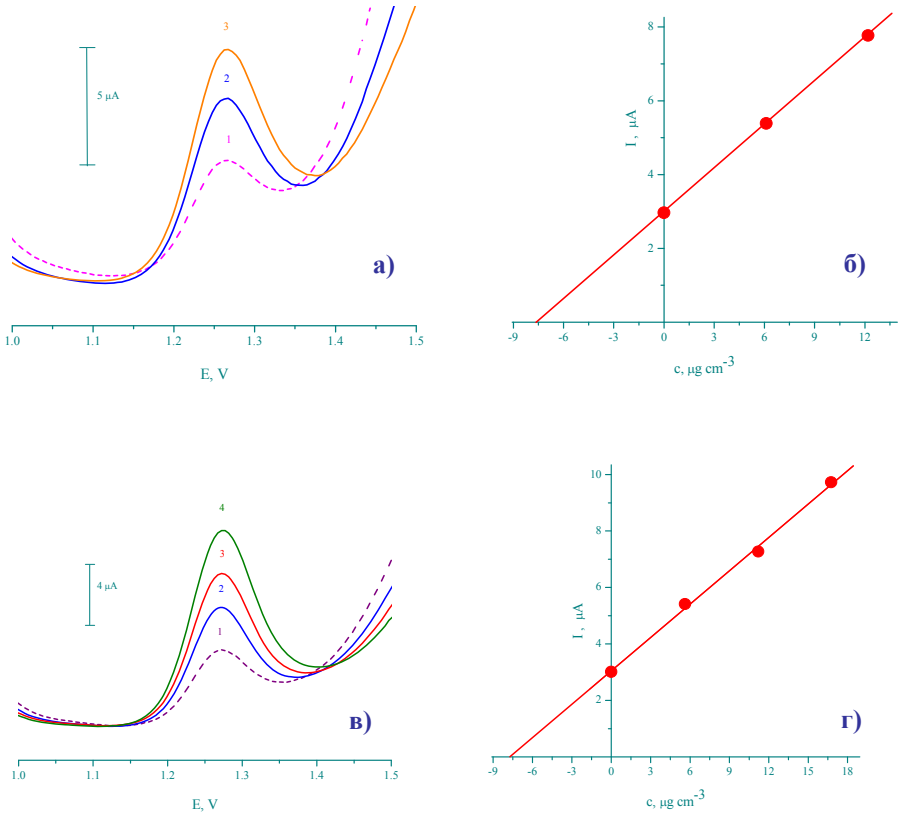
Развијена DPV метода на TCP-CPE за одређивање линурона је примењена за одређивање линурона у реалним узорцима: речна вода (Тиса), слика 4-12а, и комерцијална формулација Галолин моно, слика 4-12в. Комерцијални узорак Галолин моно је додатно разблажен с обзиром на високу концентрацију линурона у њему (500 ± 25 g $dm^{-3}$, по декларацији произвођача), тако да је концентрација линурона у полазном раствору била 400 μg $cm^{-3}$. Услови мерења били су амплитуда пулса 50 mV, пулсна ширина 50 ms, брзина скенирања 25 $mVs^{-1}$. С обзиром на то да HPLC/UV мерењима није утврђено присуство линурона у анализираном узорку речне воде, за даља мерења додато је 0,83 $cm^3$ полазног раствора концентрације 15 μg $cm^{-3}$ линурона у раствор који је добијен мешањем воде из Тисе и Британ-Робинсоновог пуфера pH 2,0 у односу 1:1, v/v. Метода стандардног додатка примењена је за одређивање линурона (слика 4-12а и 4-12б). Слично као код анализе водених узорака, линурон у комерцијалној формулацији је одређиван методом стандардног додатка, а раствор за мерење је припреман мешањем разблаженог узорка и Британ-Робинсоновог пуфера pH 2,0 у односу 1:1, v/v (слика 4-12в и 4-12г). Резултати одређивања линурона DPV методом и упоредном HPLC/UV методом приказани су у табели 4_6. Као што се може видети, матрикс речне воде и комерцијалних формулација не блокира електродну површину, нити показује волтаметријске интерференције, што олакшава одређивање линурона. Веома добра корелација између одређиване и додате количине линурона и ниске RSD вредности показују високу тачност и прецизност развијене методе. Принос (*R)* представља проценат одређене концентрације у односу на концентрацију која је додата. За воду из Тисе износи 102,6% а за Галолин моно принос је 97,3%. Резултати DPV методе слажу се са резултатима добијеним HPLC/UV мерењима. Ова мерења представљају потврду развијене волтаметријске методе за одређивање линурона у реалном и комерцијалном узорку[173].

**Табела 4_6. Садржај линурона у испитиваним узорцима ($n$ = 3)**

| Аналит | Техника (за одређивање) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | DPV | | HPLC/UV | |
| | Одређена | RSD / % | Одређена | RSD / % |
| Вода из Тисе[а] | 15,30 μg cm$^{-3}$ | 3,2 | 14,97 μg cm$^{-3}$ | 1,7 |
| Галолин моно[б] | 486,6 g dm$^{-3}$ | 5,7 | 480,1 g dm$^{-3}$ | 4,2 |

[а]додата вредност 14,92 μg cm$^{-3}$

[б]концентрација линурона у комерцијалној формулацији номиналне концентрације 500 ± 25 g dm$^{-3}$

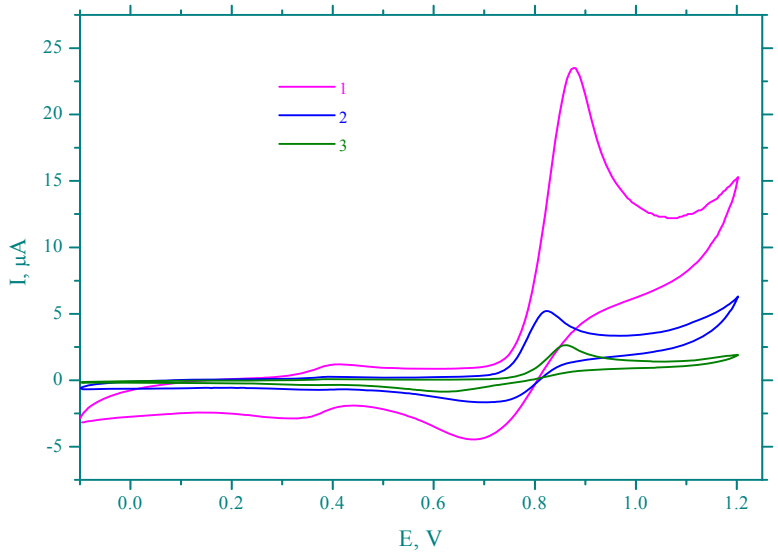



**Слика 4-12. Одређивање линурона у реалним узорцима. а) крива 1 - речни узорак у који је додато 0,83 cm$^3$ раствора линурона (15 μg cm$^{-3}$), криве 2 и 3 стандардни додаци линурона, б) одговарајућа права стандардног додатка, в) крива 1 - комерцијални узорак линурона у који је додато 0,03 cm$^3$ полазног раствора 400 μg cm$^{-3}$, криве 2 – 4 су стандардни додаци, г) одговарајућа права стандардног додатка.**

Додате концентрације линурона у узорцима речне воде су биле релативно високе. Одређивање нижих концентрација, које су много вероватније у реалним узорцима из животне средине, могуће је одредити применом различитих метода концентовања узорка или осетљивијих волтаметријских метода као што је диференцијално пулсна стрипинг волтаметрија. Без обзира на чињеницу да HPLC анализа пружа много више информација о испитиваним системима, развијена волтаметријска метода представља алтернативну, брзу и јефтину методу за одређивање хербицида линурона у узорку комерцијалне формулације и речне воде.

### 4.2.5. *Циклична волтаметрија карбендазима*

У даљем раду развијана је електрохемијска метода за одређивање карбендазима помоћу електроде од угљеничне пасте. Прво је испитиван утицај различитих везивних средстава (трикрезил фосфата, парафина и силикона) у CP електродама. Сва електрохемијска мерења су рађена у волтаметријској ћелији запремине 20 $cm^3$ на собној температури од 23 ± 1°C. Британ-Робинсонов пуфер pH 4,0 је коришћен као електролит. Раствор је деаерисан продувавањем аргона 5 минута.




**Слика 4-13. Циклични волтамограми карбендазима на различитим CPE електродама, 1 - TCP-CPE, 2 - парафин-CPE, 3 - силикон-CPE.**

Пре сваког мерења узорка под истим условима снимана је базна крива. На слици 4-13 приказани су циклични волтамограми карбендазима (0,57 μg $cm^{-3}$ тј. $3 \cdot 10^{-6}$ mol $dm^{-3}$), у којима су радне електроде на бази угљеничне пасте направљене коришћењем различитих везивних средстава, а брзина скенирања је била 100 $mVs^{-1}$. Са слике се види да се применом све три испитиване електроде јавља оксидациони пик на око +0,9 V и редукциони пик, мањег интензитета у односу на оксидациони, на око +0,7 V. Такође, на слици се јасно види да је најинтензивнији оксидациони пик карбендазима добијен применом електроде од угљеничне пасте са три крезил фосфатом као везивним средством који је 5 пута интензивнији у односу на електроду од угљеничне пасте са парафином и 9 пута интензивнији у односу на електроду са силиконом. Зато је TCP-CPE електрода коришћена у свим наредним експериментима за електрохемијско одређивање карбендазима.

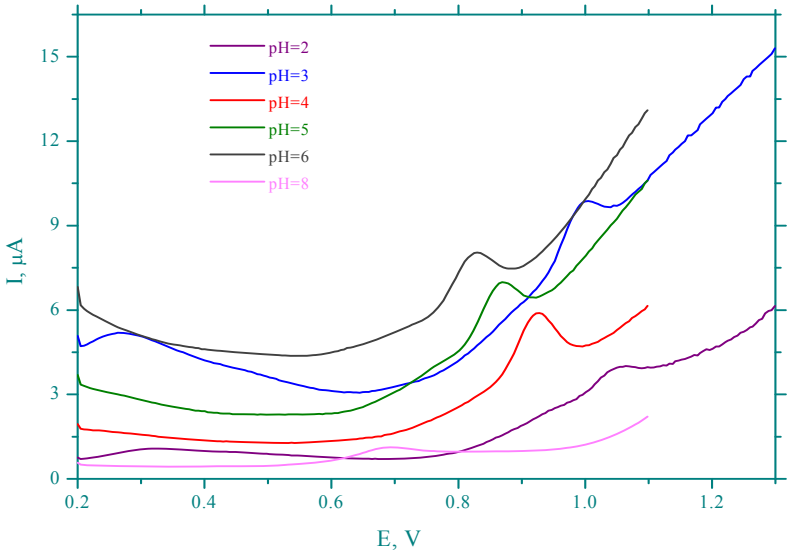
## 4.2.6. *DPSV карбендазима - утицај количине везивног средства*

С обзиром да је циљ ових експеримената одређивање ниских концентрација карбендазима као погодна електрохемијска метода изабрана је анодна диференцијално пулсна стрипинг волтаметрија (DPSV). На квалитет и интензитет сигнала не утиче само везивно средство, већ и његова количина зато је у наредним експериментима испитан утицај концентрације везивног средтва (TCP) у CPE на DPSV сигнал карбендазима. Направљене су електроде са 20, 30 и 40% w/w концентрацијом TCP. Британ-Робинсонов пуфер pH 4,0 је коришћен као електролит. Раствор је деаерисан продувавањем аргона 5 минута. Пре сваког мерења узорка под истим условима снимљена је базна крива. Брзина скенирања за цикличну волтаметрију била је 100 $mVs^{-1}$. CV сигнали карбендазима (0,57 μg $cm^{-3}$ тј. $3 \cdot 10^{-6}$ mol $dm^{-3}$) су интензивнији применом TCP-CPE са 30% w/w TCP у односу на 20%, а електрода са 40% TCP је била нестабилна и није могла да се користи за мерења, па је у даљим експериментима коришћена електрода са 30% w/w TCP.

## 4.2.7. *DPSV карбендазима - утицај pH електролита*

У даљем раду испитан је утицај pH у Бритон-Робинсоновом пуферу у опсегу од 2,0 – 8,0 на волтаметријско понашање карбендазима. Параметри диференцијално пулсне стрипинг волтаметрије били су: почетни потенцијал -0,2 V, крајњи потенцијал 1,1 V, депозициони потенцијал -0,35 V, време депозиције 120 s и брзина скенирања 100 $mVs^{-1}$.

На слици 4-14 приказана је зависност потенцијала издвајања карбендазима (0,57 μg $cm^{-3}$ тј. $3 \cdot 10^{-6}$ mol $dm^{-3}$) и интензитета струје са променом pH електролита. Потенцијал издвајања карбендазима се помера од 0,69 до 1,05 V са снижавањем pH електролита од 8,0 до 2,0. Најинтензивнији и најизраженији оксидациони пик карбендазима уочен је на pH 4,0, па је за електролит у даљим мерењима изабран Бритон Робинсонов пуфер pH 4,0.

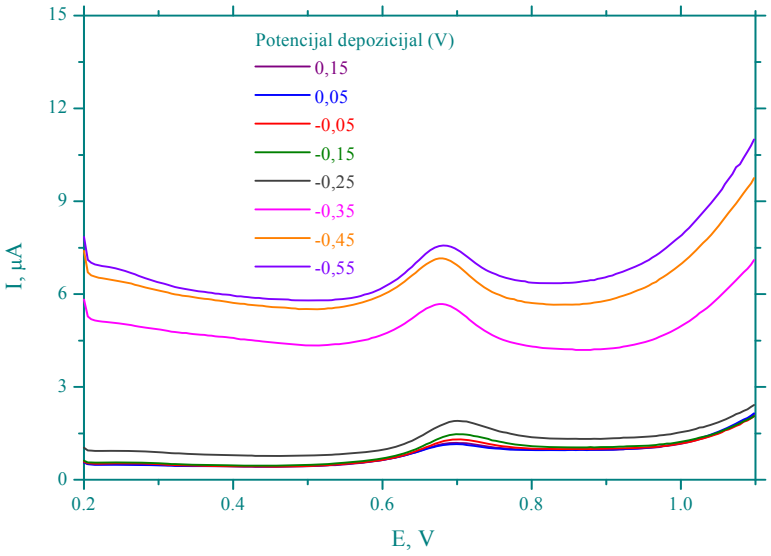



**Слика 4-14. Утицај pH на DPSV сигнале за карбендазим.**

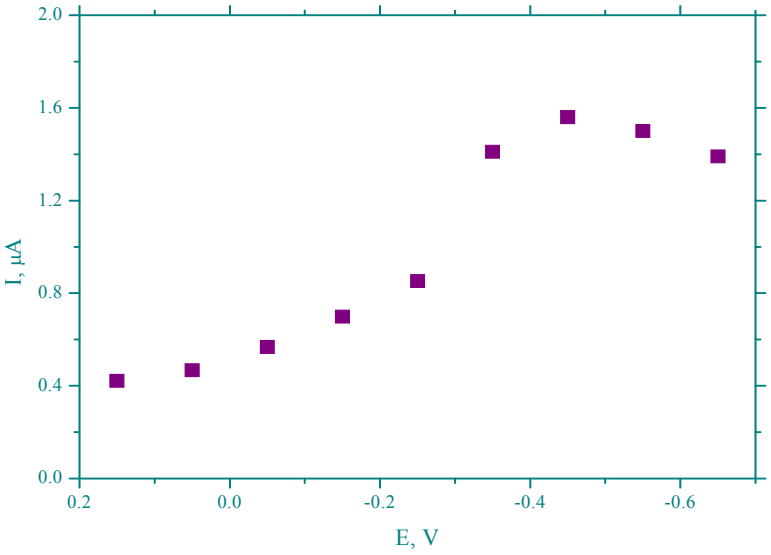
## 4.2.8. *DPSV карбендазима - одређивање депозиционог потенцијала*

Након одабира pH електролита одређен је депозициони потенцијал. Параметри диференцијално пулсне стрипинг волтаметрије били су: почетни

потенцијал -0,2 V, крајњи потенцијал 1,1 V, време депозиције 120 s и брзина скенирања 100 $mVs^{-1}$.




а)




б)

**Слика 4-15. Диференцијално пулсни волтамограми (а), анодни пик струје DPSV волтамограма карбендазима у Британ Робинсоновом пуферу на pH 4,0 за различите депозиционе потенцијале (б).**

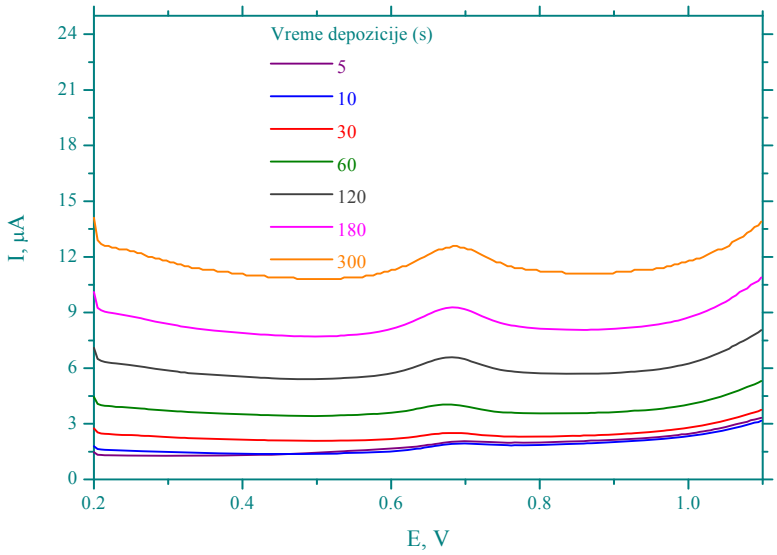
На слици 4-15а приказани су волтамограми а на 4-15б приказана је зависност јачине струје оксидационог пика карбендазима (0,57 μg $cm^{-3}$ тј. $3 \cdot 10^{-6}$ mol $dm^{-3}$) у Британ-Робинсоновом пуферу pH 4,0 у зависности од промене депозиционог потенцијала.

Са слике се види да се са променом депозиционог потенцијала од +0,15 до -0,35 V повећава интензитет струје од 0,4 до 1,6 μA, даљим смањењем потенцијала депозиције долази до благог смањења интензитета струје што указује да је површина електроде засићена карбендазимом који се акумулирао на површини. За даљи рад је изабран потенцијал акумулације -0,35 V.

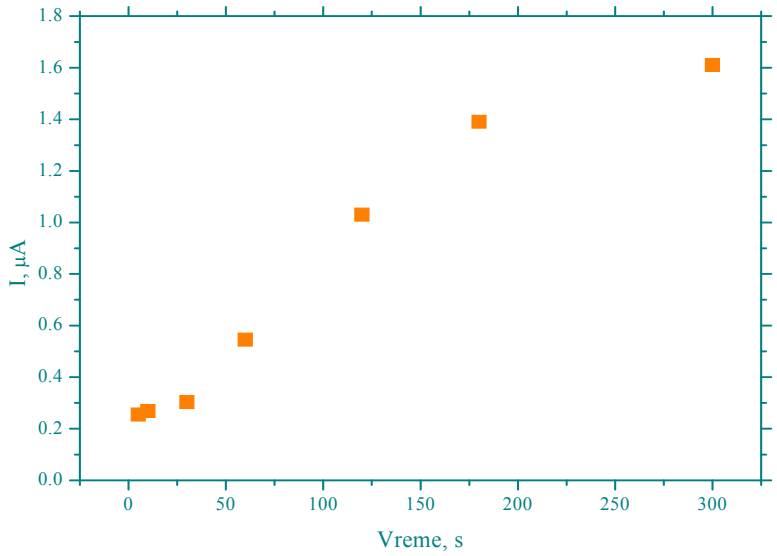
## 4.2.9. *DPSV карбендазима - одређивање времена депозиције*

Други кључни параметар за одређивање карбендазима применом DPSV методом је одређивање времена депозиције. Параметри диференцијално пулсне стрипинг волтаметрије били су: почетни потенцијал -0,2 V, крајњи потенцијал 1,1 V, депозициони потенцијал -0,35 V и брзина скенирања 100 $mVs^{-1}$.

На слици 4-16а приказани су волтамограми а на 4-16б приказана је зависност јачине струје оксидационог пика карбендазима (0,57 μg $cm^{-3}$ тј. $3 \cdot 10^{-6}$ mol $dm^{-3}$) у Британ-Робинсоновом пуферу pH 4,0 од времена депозиције. Са слике се види да се јачине струје оксидационог пика повећава од 0,25 до 1,45 μA са повећањем времена депозиције од 5 до 180 s. Даље повећање времена депозиције не повећава интензитет пика значајно, а то потврђује да се карбендазим акумулира на површини електроде. Изабрано је време депозиције од 120 s због облика оксидационог пика и краћег времена мерења јако ниских концентрација карбендазима (до μg $dm^{-3}$ тј. ppb). Да би се побољшали резултати мерења ниских концентрација карбендазима може се продужити време депозиције до 180 s.




а)

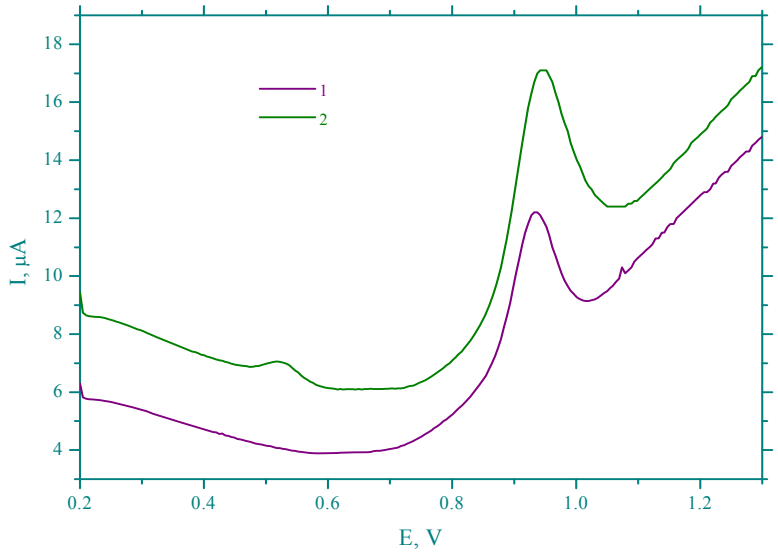



б)

**Слика 4-16. Диференцијално пулсни волтамограми (а), анодни пик струје DPSV волтамограма карбендазима у Британ Робинсоновом пуферу на pH 4,0 за различита времена депозиције (б).**

## 4.2.10. *DPSV карбендазима - утицај састава електролита*

У даљем раду испитан је утицај састава електролита на интензитет струје пика карбендазима. Параметри диференцијално пулсне стрипинг волтаметрије били су: почетни потенцијал -0,2 V, крајњи потенцијал 1,1 V, депозициони потенцијал -0,35 V, време депозиције 120 s и брзина скенирања 100 $mVs^{-1}$.




**Слика 4-17. Утицај циклодекстрина на интензитет пика струје, карбендазим (1), карбендазим и циклодекстрин (2).**

На слици 4-17 приказан је утицај 2-хидроксипропил-β-циклодекстрина на интензитет пика и јасно се види да је његов утицај врло значајан код одређивања карбендазима. Крива 1 представља оксидациони пик карбендазима (191,19 μg $cm^{-3}$ тј. $1 \cdot 10^{-3}$ mol $dm^{-3}$), а крива 2 оксидациони пик карбендазима (исте концентрације) у присуству 2-хидроксипропил-β-циклодекстрина (49,7 μg $cm^{-3}$ тј. $3{,}6 \cdot 10^{-5}$ mol $dm^{-3}$) у Бритон-Робинсоновом пуферу pH 4,0. Испитан је утицај различитих концентрација 2-хидроксипропил-β-циклодекстрина (9,94 μg $cm^{-3}$ до 79,49 μg $cm^{-3}$ тј. од $7{,}2 \cdot 10^{-6}$ mol $dm^{-3}$ до 5,76 $10^{-5}$ mol $dm^{-3}$) на јачину струје оксидационог пика карбендазима, и нађено је да је оптимална концентрације циклодекстрина 49,7 μg $cm^{-3}$ тј. $3{,}6 \cdot 10^{-5}$ mol $dm^{-3}$.

Додавањем различитих раствора неорганских једињења (NaOH, NaBr, $K_2SO_4$, NaCl, NaI, $NaNO_3$) као и раствора линурона у раствор карбендазима

концентрације 191,19 μg $cm^{-3}$ ($1 \cdot 10^{-3}$ mol $dm^{-3}$) праћен је њихов утицај на карактеристике оксидационог пика карбендазима. Након мерења може се закључити да $Na^+$, $K^+$, $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $I^-$, $Cl^-$, $Br^-$ и линурон немају утицаја на интензитет пика.

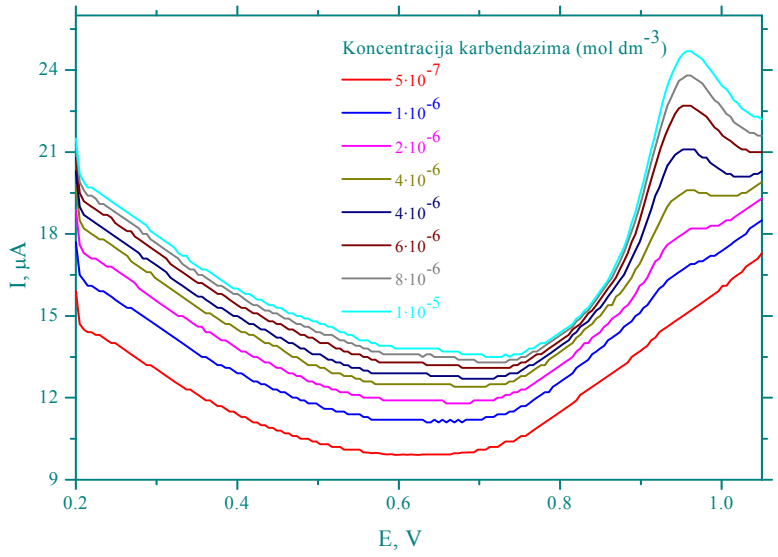
Из приказаних резултата оптимизације одређивања карбендазима може се закључити да су оптимални услови за одређивање карбедазима на TCP-CPE: Бритон-Робинсонов пуфер pH 4,0 са додатком циклодекстрина (49,7 μg $cm^{-3}$ тј. $3 \cdot 10^{-6}$ mol $dm^{-3}$) као електролит, депозициони потенцијал -0,35 V и време депозиције 120 s.

## 4.2.11. *Квантитативно одређивање карбендазима применом DPSV методе са TCP-CPE*

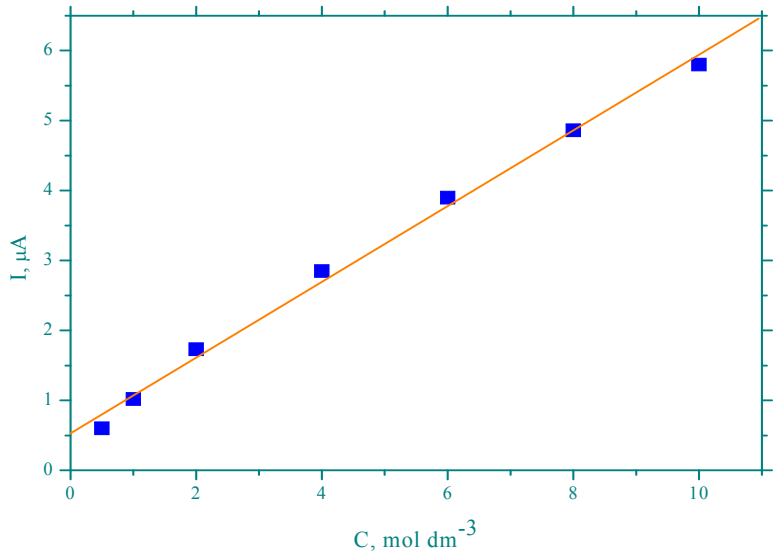
Квантитативно DPSV одређивање карбендазима на TCP-CPE базира се на линеарној зависности интензитета јачине струје оксидационог пика на потенцијалу +0,9 V од концентрације карбендазима под оптималним условима. DPSV волтамограми карбендазима (слика 4-18а) су снимани у концентрационом опсегу од 0,096 до 1,912 μg $cm^{-3}$ ($5 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ mol $dm^{-3}$). Параметри диференцијално пулсне стрипинг волтаметрије били су: почетни потенцијал -0,2 V, крајњи потенцијал 1,1 V, депозициони потенцијал -0,35 V, време депозиције 120 s и брзина скенирања 100 $mVs^{-1}$.

Са слике 4-18а се јасно види да се са повећањем концентрације карбендазима јачина струје оксидационог пика повећава. На слици 4-18б дата је одговарајућа калибрациона права која линеарно расте. LOD одређивања карбендазима применом DPSV методе је 0,06 μg $cm^{-3}$ ($3 \cdot 10^{-7}$ mol $dm^{-3}$), а релативна стандардна девијација десет узастопних снимљених кривих при концентрацији карбендазима 0,38 μg $cm^{-3}$ ($2 \cdot 10^{-6}$ mol $dm^{-3}$) не прелази 4,9%.

Репродуктивност мерења карбендазима је проучавана на TCP-CPE, због провере стабилности сигнала и евентуалне промене облика јер постоји могућност одвијања апсорпционих/адсорбционих процеса. На слици 4-19, приказани су осам снимљених узастопних мерења за концентрацију 0,38 μg $cm^{-3}$ ($2 \cdot 10^{-6}$ mol $dm^{-3}$) у присуству 2-хидроксипропил-β-циклодекстрина (49,7 μg $cm^{-3}$ тј. $3{,}6 \cdot 10^{-5}$ mol $dm^{-3}$), у временском интервалу од 30 минута, и може се видети да нема значајнијих промена на електроди и да у овом временском периоду не долази до деградације карбендазима.

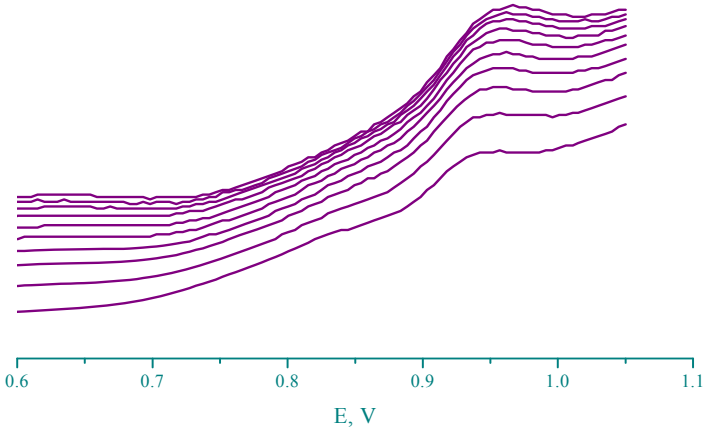



**а)**




**б)**

**Слика 4-18. Диференцијално пулсни волтамограми снимљени на TCP-CPE за различите концентрације карбендазима у Бритон-Робинсоновом пуферу, pH 4,0 (а), одговарајућа калибрациона права (б).**

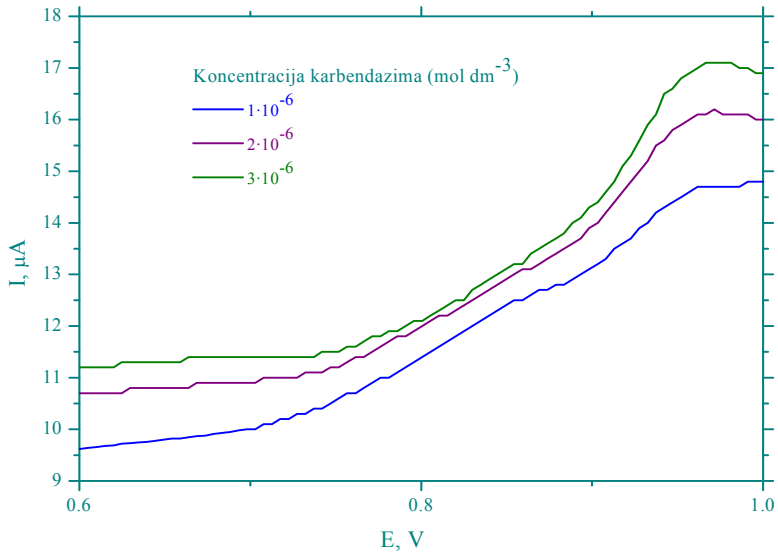



**Слика 4-19. Репродуктивност аналитичког сигнала за 0,38 μg $cm^{-3}$ карбендазима на TCP-CPE у интервалу од 30 минута на pH 4,0.**

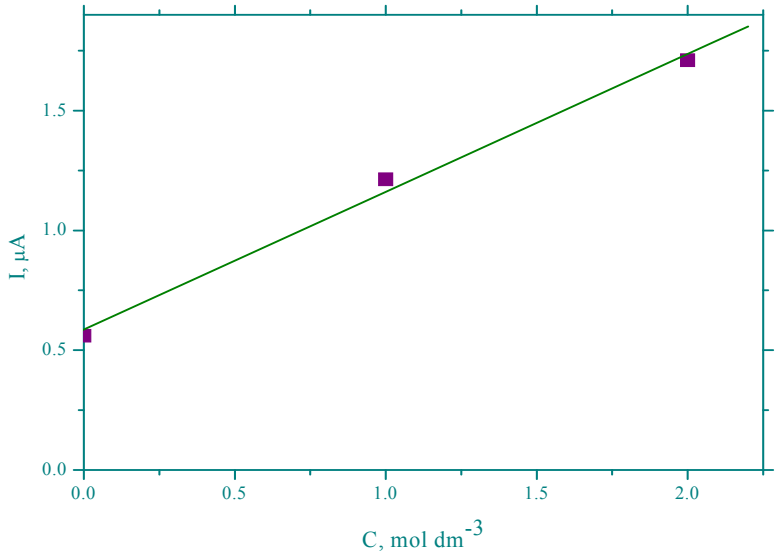
## 4.2.12. *Одређивање карбендазима у реалним узорцима применом DPSV методе са TCP-CPE*

Развијена DPSV метода на TCP-CPE за одређивање карбендазима је примењена за његово одређивање у реалном узорку, методом стандардног додатка из речне воде (Лабе, Пардубице, Чешка Република), слика 4-20а. Британ-Робинсонов пуфер pH 4,0 је припремљен од речне воде, која је пре тога филтрирана три пута кроз филтер папир. У 10 $cm^3$ пуфера додато је раствора карбендазима тако да је његова концентрација $1 \cdot 10^{-6}$ mol $dm^{-3}$ (10 μL раствора концентрације 191,19 μg $cm^{-3}$ тј. $1 \cdot 10^{-3}$ mol $dm^{-3}$), и снимљена је крива.

Концентрација карбендазима у овом раствору одређена је методом стандардног додатка (два пута је додавано по 10 μL истог раствора, слика 4-19б) који показује одличну линераност $R^2 = 0{,}994$. Одређена концентрација карбендазима је била $1 \cdot 10^{-6}$ mol $dm^{-3}$. Као што се може видети, матрикс речне воде не блокира електродну површину, нити показује волтаметријске интерференције, што чини ову методу применљивом за одређивање карбендазима у природним водама. Задовољавајућа вредност приноса *R* који за реални узорак износи 101,9% показује високу тачност и прецизност развијене методе.




**а)**




**б)**

**Слика 4-20. Одређивање карбендазима у реалним узорцима а) реални речни узорак са стандардним додацима, б) одговарајућа права стандардног додатка.**

Резултати добијени волтаметријским одређивањем линурона и карбендазима показали су по први пут да се TCP-CPE може користити у анодној оксидационој области. Развијена метода показује добру осетљивост,

низак детекциони лимит, добру репродуктивност и због тога се може користити за одређивање ових пестицида у речној води.

Разрађене волтаметријске методе за одређивање линурона и карбендазима уз додатне оптимизације експерименталних услова за проточне системе могу да буду приступачне, једноставне и адаптивне и као детекционе методе после корака екстракције.

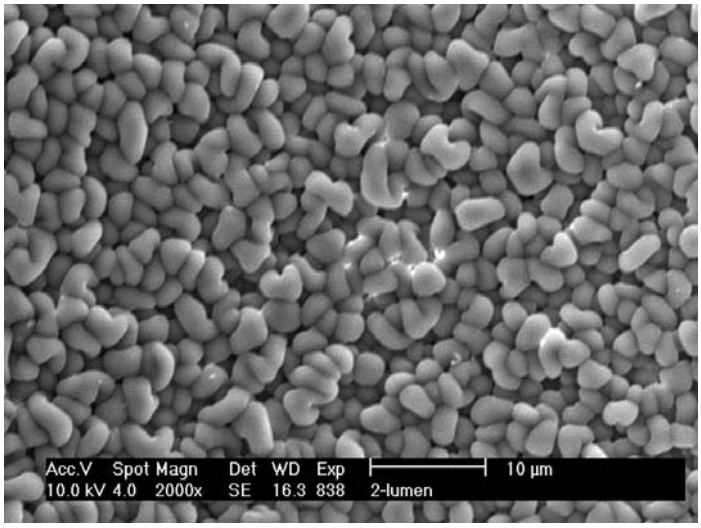
## 4.3. Континуална екстракција пестицида у мембранском контактору на бази микропорозних капилара у режиму рада без рециркулације

У поглављу 4.1. приказана је примена двофазне мембранске екстракције у једној микропорозној, полимерној капилари у аналитичкој хемији. У овом поглављу биће приказана мембранска екстракција пестицида у контакторима на бази микропорозних, полимерних капилара у режиму рада без рециркулације.

### 4.3.1. *Карактеристике контактора*

Континуална екстракција пестицида рађена је у контактору на бази микропорозних полимерних капилара. Контактор је направљен од стаклене цеви дужине 20 cm (слика 4-22) и 50 микропорозних капиларних мембрана чија је ефективна дужина 12,5 cm. Сличан контактор са истом врстом мембрана је раније коришћен за двофазну екстракцију Tl(III) са бутил-ацетатом[120].

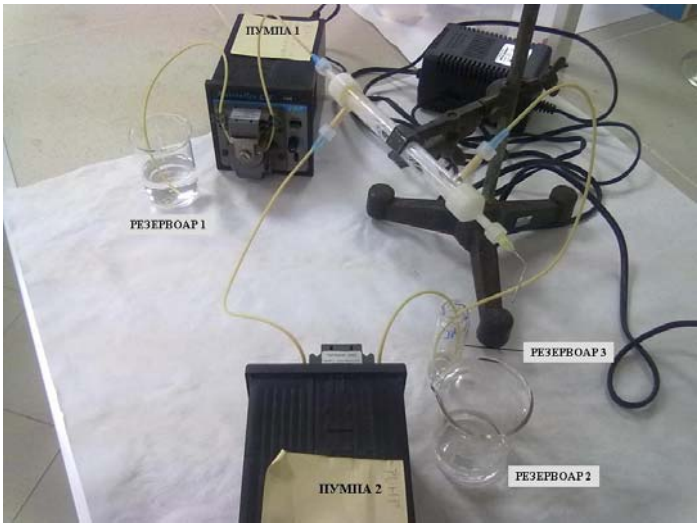
На слици 4-21 приказана је слика структуре зида ове мембране снимљене скенирајућим електронским микроскопом, са увећањем 2000x. Полипропиленске мембране од којих је формиран контактор имају исти унутрашњи пречник (280 μm) као мембране коришћене за дисконтинуалну екстракцију, али дебљина њиховог зида је већа (190 μm), а порозност им је мања (28%), тако да су оне боље за коришћење у контакторима за континуалну екстракцију у којима су притисци, због протока фаза значајно већи него у дисконтинуалном систему.




**Слика 4-21. Електронска микрографија попречног пресека PP порозне капиларе са увећањем 2000x[120]. (слика преузета из доктората Т. Тртић уз њено допуштење)**

## 4.3.2. *Систем за континуалну екстракцију пестицида у мембранском контактору при протоку донора без рециркулације*

На слици 4-22 приказан је систем за екстракцију пестицида у контактору на бази микропорозних капилара при режиму рада без рециркулације. Овај екстракциони систем се састоји из стакленог контактора са полипропиленским порозним капиларама, улазног резервоара за раствор донора (резервоар 1), излазног резервоара за раствор донора после екстракције тј. рафината (резервоар 2), резервоара за акцептор (резервоар 3), две перисталтичке пумпе (за раствор донора и акцептора). Припрема контактора за екстракцију подразумева следеће фазе, прво се пуни акцептор (2 mol $dm^{-3}$ HCl ) из резервоара 3 у стаклено кућиште контактора (око микропорозних капилара) помоћу перисталтичке пумпе (пумпа 2). Затим се микропоре мембране импрегнирају органском фазом (5% TOPO у DHE) пропуштањем кроз лумен капилара помоћу перисталтичке пумпе (пумпа 1). Последња фаза припреме контактора је уклањање органске фазе која се задржала у лумену капилара испирањем водом помоћу перисталтичке пумпе (пумпа 1).




**Слика 4-22. Систем за екстракцију пестицида са контактором на бази микропорозних капилара при протоку водене фазе без рециркулације.**

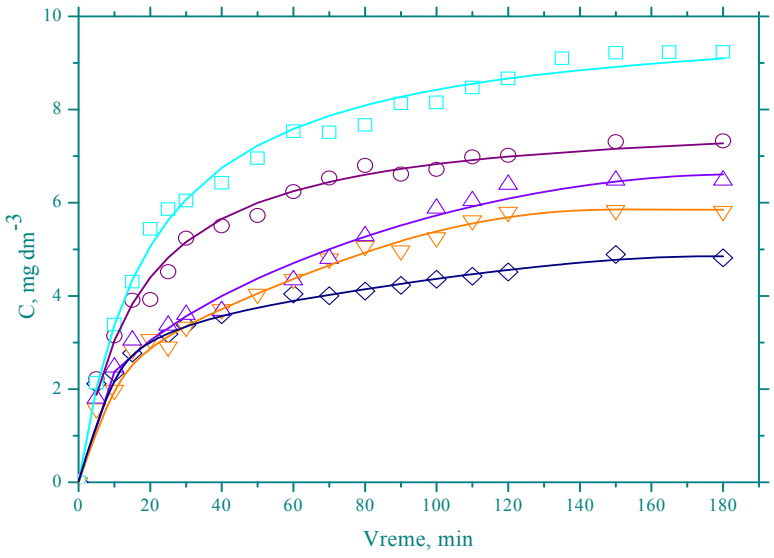
Полазни раствор за екстракцију (донор у резервоару 1) био је смеша пестицида (линурона и тебуфенозида или имидаклоприда, ацетамиприда и диметоата), концентрације појединачног пестицида 20 mg $dm^{-3}$. Донор се пумпа помоћу перисталтичке пумпе (пумпа 1) кроз лумен порозних капилара и излази на супротну страну контактора, где се сакупља у резервоару 2. Испитиван је утицај протока донора на екстракцију пестицида, док је акцептор у току екстракције био стационаран. У одређеним временским интервалима (5 или 10 min) узиман је узорак донорске фазе након екстракције (рафинат) на излазу из контактора, и одређивана је концентрација пестицида помоћу HPLC-UV. Екстракција је трајала 180 min, након чега је одређивана концентрација пестицида и у акцептору.

## 4.3.3. *Утицај протока водене фазе на екстракцију пестицида у мембранском контактору*

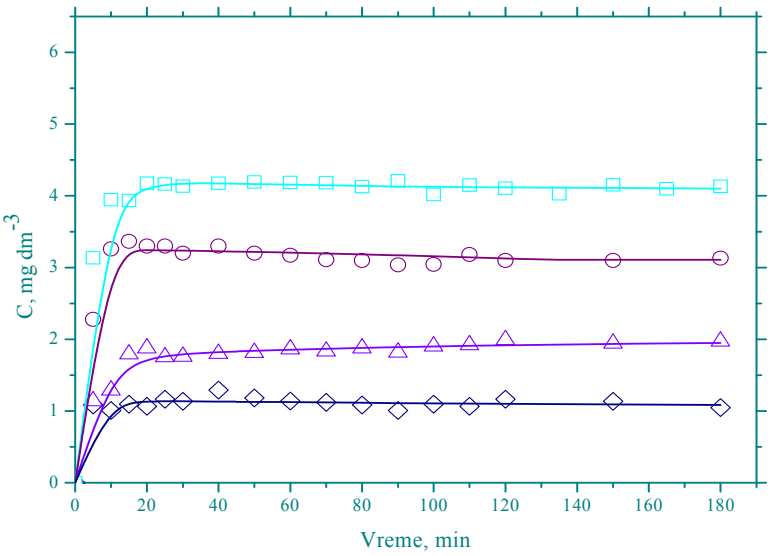
У екстракционим система у коме је коефицијент расподеле испитиваног једињења или јона већи од 1 утицај протока полазног, воденог раствора на ефикасност екстракције је значајан. Испитиван је утицај брзине протока донора у опсегу од 0,5 до 1,8 $cm^3$ $min^{-1}$, док је акцепторска фаза била стационарна. Прва смеша испитиваних пестицида били су линурон и

тебуфенозид са коефицијентима расподеле logD 3,12 и 4,38, редом. Док су другу смешу чинили пестициди са нижим коефицијентима расподеле имидаклоприд (logD 0,46), диметоат (logD 1,37) и ацетамиприд (logD 1,55). На сликама 4-23 до 4-27 приказане су временске зависности концентрације пестицида у рафинату (водена донорска фаза на изласку из контактора) у току екстракције при различитим брзинама протока донорске фазе.

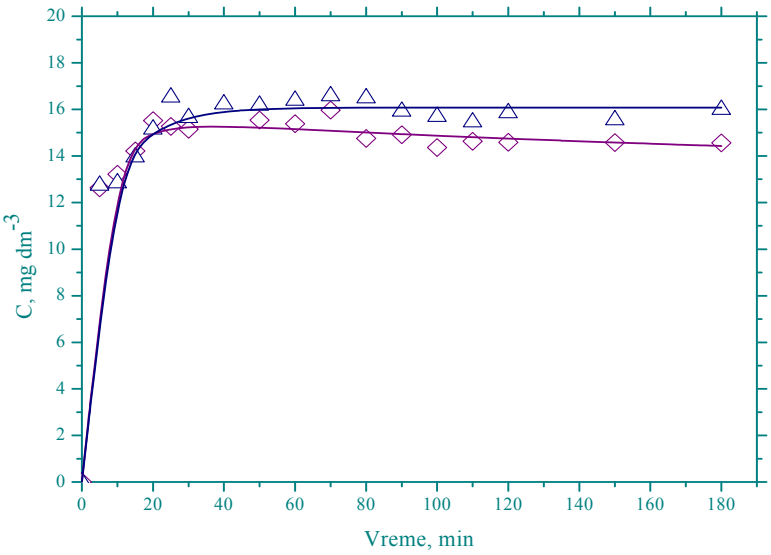
Са слика 4-23 до 4-27 се види да на почетку екстракције (у времену t = 0 min) концентрација пестицида у рафинату на излазу из контактора је такође једнака нули. Концентрација пестицида у рафинату расте са временом екстракције док се не успостави стационарно стање. Време потребно за успостављање стационарног стања за тебуфенозид је око 20 min, док је за линурон значајно дуже и износи око 100 min. Око 30 min је потребно за успостављање стационарног стања за испитиване пестициде са нижим коефицијентом расподеле. Време потребно за успостављање стационарног стања ни у једном случају не зависи од протока водене фазе. Повећањем протока водене фазе, повећава се и концентрација пестицида која заостаје у рафинату после проласка кроз контактор. Оваква зависност је разумљива и последица је дужине трајања контакта између водене и органске фазе. При нижим протоцима ове фазе су дуже у контакту, па се више пестицида екстрахује.



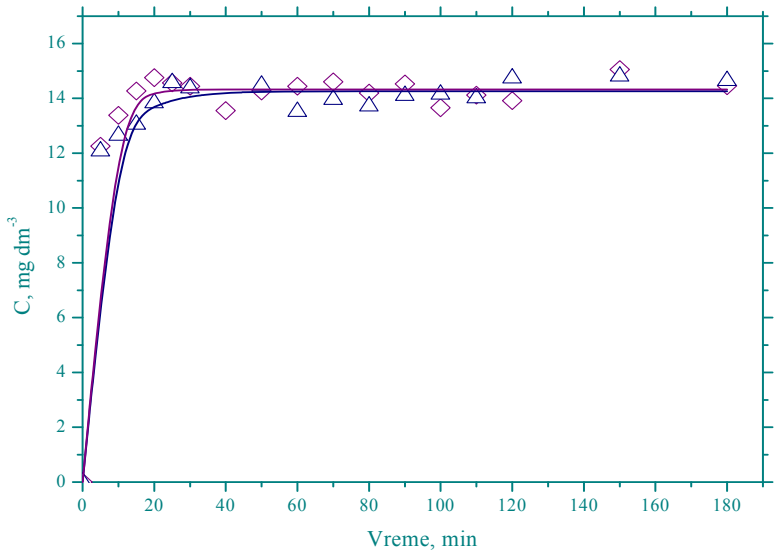

**Слика 4-23. Промена концентрације линурона у рафинату (водена фаза на изласку из контактора) у току екстракције, при различитим протоцима донорске фазе: 0,5 (◊); 0,8 (∇); 1,1 (Δ); 1,2 (○); 1,3 (□) $cm^3$ $min^{-1}$.**



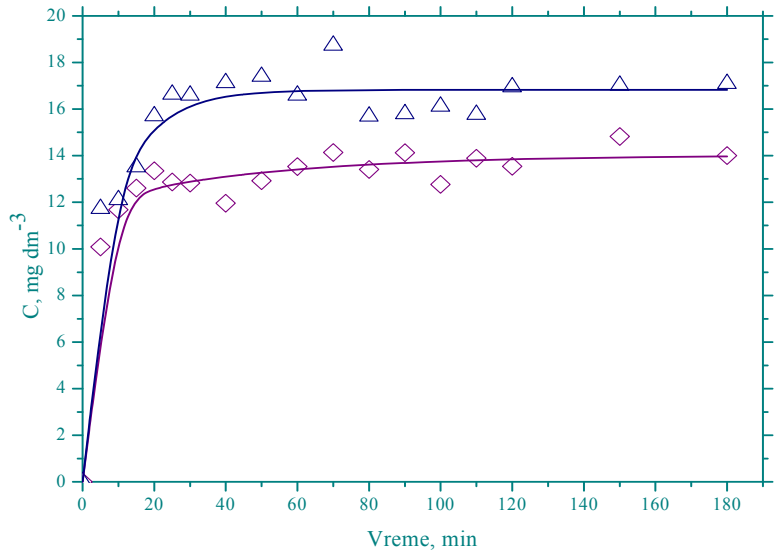

**Слика 4-24. Промена концентрације тебуфенозида у рафинату (водена фаза на изласку из контактора) у току екстракције, при различитим протоцима доморске фазе: 0,5 (◊); 1,1 (Δ); 1,2 (○); 1,8 (□) $cm^3$ $min^{-1}$.**




**Слика 4-25. Промена концентрације имидаклоприда у рафинату (водена фаза на изласку из контактора) у току екстракције, при различитим протоцима доморске фазе: 0,5 (◊); 1,1 (Δ) $cm^3$ $min^{-1}$.**




**Слика 4-26. Промена концентрације ацетамиприда у рафинату (водена фаза на изласку из контактора) у току екстракције, при различитим протоцима доморске фазе: 0,5 (◊); 1,1 (Δ) $cm^3$ $min^{-1}$.**




**Слика 4-27. Промена концентрације диметоата у рафинату (водена фаза на изласку из контактора) у току екстракције, при различитим протоцима доморске фазе: 0,5 (◊); 1,1 (Δ) $cm^3$ $min^{-1}$.**

Утицај протока фазе на концентрацију пестицида у рафинату је изражен код пестицида за високим коефицијентом расподеле (линр и тебф), док

је код пестицида са нижим коефицијентима расподеле (имид, ацет и димт) значајно мање изражен.

### 4.3.4. *Одређивање степена екстракције испитиваних пестицида*

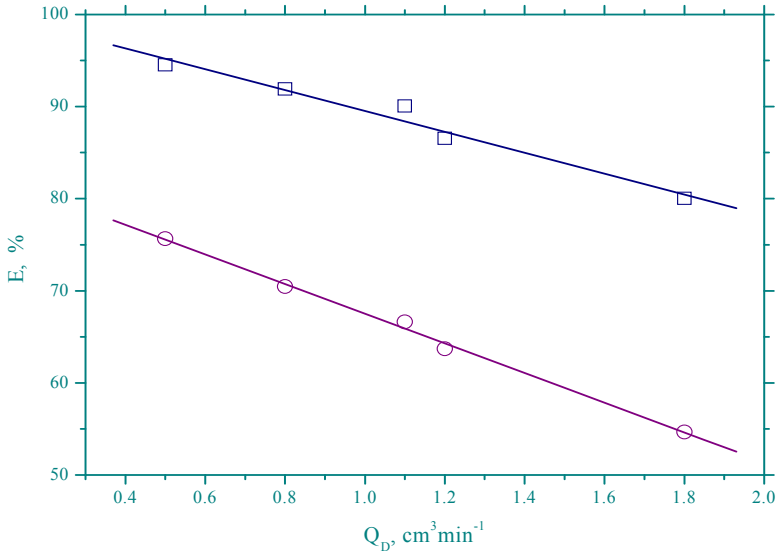
Утицај протока донора на ефикасност уклањања пестицида из полазног воденог раствора или степен екстракције (*E*) рачунат је после успостављања стационарног стања, према једначини 4-1. На слици 4-28 приказана је зависност степена екстракције од протока полазног раствора (донора). Са слике се види да степен екстракције линеарно опада са порастом протока донора. Највиши степен екстракције (94,5% за тебф и 75,6% за линр) је добијен за најнижи примењени проток донора (0,5 $cm^3$ $min^{-1}$). Степен екстракције се смањује од 94% до 79,1% за тебуфенозид, и од 75,6% до 54,7% за линурон, при повећању протока од 0,5 до 1,8 $cm^3$ $min^{-1}$. Нагиб праве *E* vs. $Q_D$ је мањи за тебуфенозид него за линурон што потиче од већег коефицијента расподеле тебуфенозида тј. тебуфенозид је хидрофобнији и боље се екстрахује у односу на линурон.

Ефикасност пертракције, *P*, се дефинише као количина пестицида, у односу на почетну количину у донору, која је реекстрахована у акцептор:

$$P = \frac{n_A}{n_D^{in}} = \frac{C_A V_A}{C_D^{in} V_D} \qquad (4\text{-}3)$$

где су $n_A$, $C_A$ и $V_A$ број молова, концентрација и запремина пестицида у акцептору, а $n_D^{in}$, $C_D^{in}$ и $V_D$ број молова, концентрација и запремина пестицида у донору. У случају линурона и тебуфенозида добијена је врло ниска пертракција 4 и 2%, редом. Уколико је циљ рада уклањање пестицида из раствора онда је ефикасност екстракције важнији параметар него ефикасност пертракције. Важно је напоменути да у овом случају највећи део екстрахованих пестицида остаје у органској фази, и да се практично може посматрати као двофазна мембранска екстракција, а да се коришћењем трофазне мембранске екстракције значајно смањује потрошња органске фазе. Степен екстракције испитиваних пестицида са нижим коефицијентом расподеле је знатно нижи и мање зависи од протока донора. Степен екстракције имид је 20%, а ацет је 30% за оба испитивана протока донора. Док је

степен екстракције димт 35 и 17% за протоке донора 0,5 и 1,1 $cm^3$ $min^{-1}$, редом.




**Слика 4-28. Зависност степена екстракције(*E*) линурона (○) и тебуфенозида (□) од протока полазног раствора ($Q_D$).**

## 4.3.5. *Одређивање укупног коефицијента преношења линурона и тебуфенозида у контактору на бази микропорозних полимерних капилара*

У овом поглављу биће приказани резултати одређивања укупног коефицијента преношења линурона и тебуфенозида у односу на водену фазу (*K*) у контактору на бази хидрофобних, микропорозних капилара при режиму рада без рециркулације фаза. Под описаним експерименталним условима за ацетамиприд, имидаклоприд и диметоат није било могуће одредити *K* зато што протоци донорске фазе нису били довољно ниски да би се добила потребна зависност количине екстрахованог пестицида од протока. Укупни коефицијент преношења неке супстанце у трофазној мембранској екстракцији контролисан је отпором преношења супстанце у воденим фазама (донору и акцептору) и отпору у органској фази (течној мембрани) која се налази имобилисана у порама мембране[185]. Као што је показано у претходном делу (4.3.4) реекстракција линурона и тебуфенозида је испод 5%, тако да ову трофазну екстракцију можемо да посматрамо као

двофазну и укупни коефицијент преношења супстанце може да се опише једначином:

$$K = k_D + \frac{k_{MO} d_{LM} m_D}{d_i} \qquad (4\text{-}4)$$

где су $k_D$ и $k_{MO}$ коефицијенти преношења супстанце у воденој донорској фази и у органској фази која се налази у порама мембране, редом. $d_i$ је унутрашњи пречник мембране, $d_{LM}$ је логаритамска средња вредност полупречника мембране, $m_D$ је коефицијент расподеле између органске и водене донорске фазе.

У овој докторској дисертацији за одређивање $K$ биће коришћен математички модел који је развијен за двостепену недисперзивну мембранску екстракцију, и у коме је претпостављено да за примењену хидрофобну мембрану важи следеће[120]:

- да постоји стално преношење супстанце кроз контактну површину између две фазе и кроз поре,
- граница донора и органске фазе је на устима пора са стране мембране на којој је донорска фаза,
- величина пора је униформна, као и квашење,
- у екстрагенсу се не налазе специфични реагенси који хемијски реагују са компонентом која се екстрахује и тако утичу на екстракцију,
- преношење екстраховане компоненте у воденој и акцепторској фази изван мембране може се описати коефицијентом преношења супстанце у овим срединама, који се заснива на логаритамској разлици концентрација екстраховане компоненте,
- дифузија компоненте кроз поре напуњене органском фазом може се описати коефицијентом преношења супстанце у мембрани заснованом на укупној површини мембране (укључујући порозни и непорозни део),
- не постоји преношење супстанце кроз непорозни део мембране,
- коефицијент расподеле је константан у релевантном концентрационом опсегу,
- водена и органска фаза су нерастворне једна у другој,

- порозност мембране је већа од 5%, јер је показано да су дводимензиони ефекти тада занемарљиви, и да је једнодимензиони модел задовољавајући.

Најчешће коришћени експериментални начин за одређивање коефицијента преношења супстанце у недисперзивној, мембранској екстракцији је примена континуалног екстракционог система при стационарном режиму рада тј. после успостављања равнотежних услова[166,186,187,188,189] у коме се $K$ може описати следећом једначином:

$$K = \frac{Q_D\left(C_D^{in} - C_D^{out}\right)}{\pi d_i N L \Delta C_{LM}} \tag{4-5}$$

$Q_D$ је проток донора, $N$ је број мембрана у контактору, $L$ је ефективна дужина мембране, $\Delta C_{LM}$ је средња погонска сила и рачуна се из једначине:

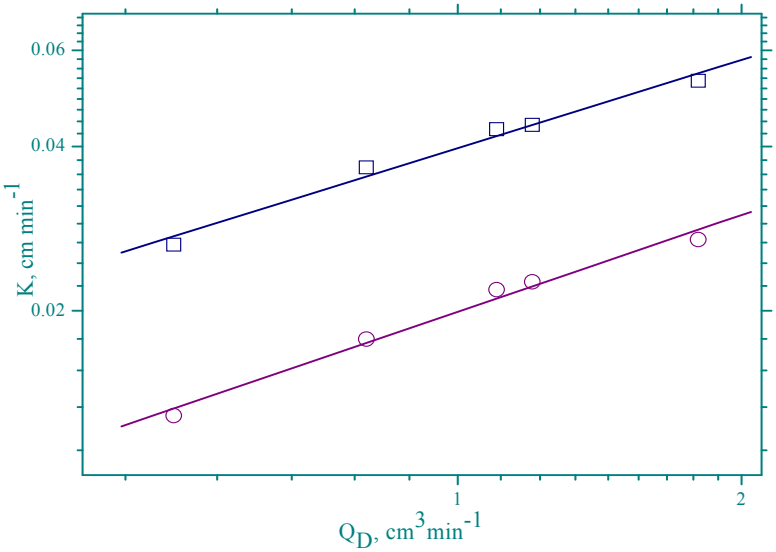
$$\Delta C_{LM} = \frac{C_D^{in} - C_D^{out}}{\ln\left(\frac{C_D^{in}}{C_D^{out}}\right)} \tag{4-6}$$

при чему је $C_D^{out}$ концентрација у рафинату у стационарном стању.

Укупан коефицијент преношења супстанце у односу на водену фазу у случају када је коефицијент расподеле испитиваног једињења већи од 1 дат је изразом:

$$K = \frac{Q_D}{\pi d_i N L} \ln\left(\frac{C_D^{in}}{C_D^{out}}\right) \tag{4-7}$$

С обзиром на то да испитивани пестициди (линурон и тебуфенозид) имају коефицијент расподеле већи од 1, и да је у експериментима примењен систем са протоком донорске, водене фазе без рециркулације, израчунати су коефицијенти преношења супстанце применом једначине 4-5. На слици 4-29 приказана је зависност укупног коефицијента преношења тебуфенозида и линурона од протока донора у log-log координатном систему.




**Слика 4-29. Зависност укупног коефицијента преношења линурона (○) и тебуфенозида (□) од протока донора.**

Као што се са слике види, $K$ линеарно расте са повећањем протока донора, што указује да је највећи отпор преношењу супстанце у донорској, воденој фази, и да се може сматрати да је укупни отпор једнак отпору преношења испитиваних пестицида у донорској фази ($K=k_D$). Применом методе најмањих квадрата за експерименталне вредности $K$ и $Q_D$ добијене су следеће једначине које описују њихову међусобну зависност:

$$K_{Linr}^{teo} = -1{,}701 \cdot Q_D^{0{,}589} \qquad (4\text{-}8)$$

$$K_{Tebf}^{teo} = -1{,}401 \cdot Q_D^{0{,}537} \qquad (4\text{-}9)$$

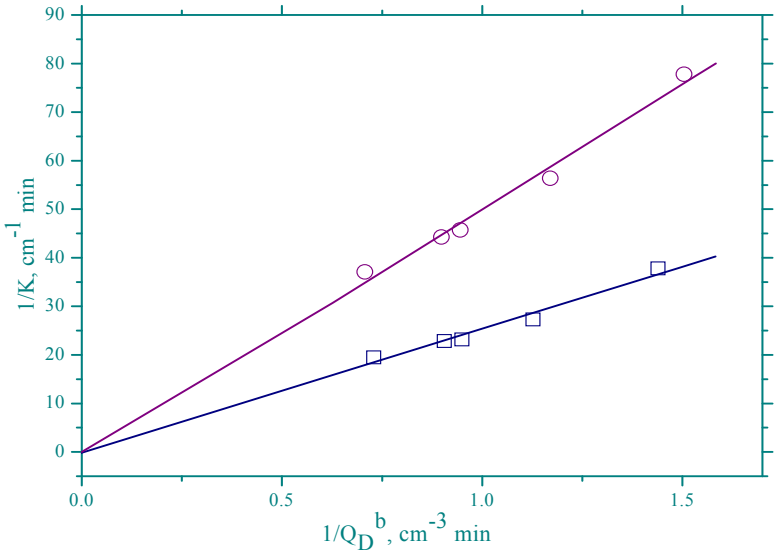
Пуне линије повучене на слици 4-29 одговарају изведеним једначинама. Такође, са слике 4-29 се види да је коефицијент преношења тебуфенозида већи него линурона, али је зависност (нагиб праве) слична.

## 4.3.6. *Одређивање отпора преношењу линурона и тебуфенозида у контактору на бази микропорозних полимерних капилара*

Као што је описано једначином 4-4 укупни коефицијент преношења испитиваних пестицида у недисперзивној екстракцији у контакторима на бази порозних капилара састоји се од индивидуалних коефицијената преношења масе: у воденој, донорској фази и у органској фази која се налази у порама микропорозних капилара.

Реципрочна вредност укупног коефицијента преношења супстанце представља укупни отпор коју пружају водена и органска фаза, као и мембрана, преношењу супстанце приликом екстракције, и описује се једначином:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_D} + \frac{d_i}{k_{MO} d_{LM} m_D} \qquad (4\text{-}10)$$



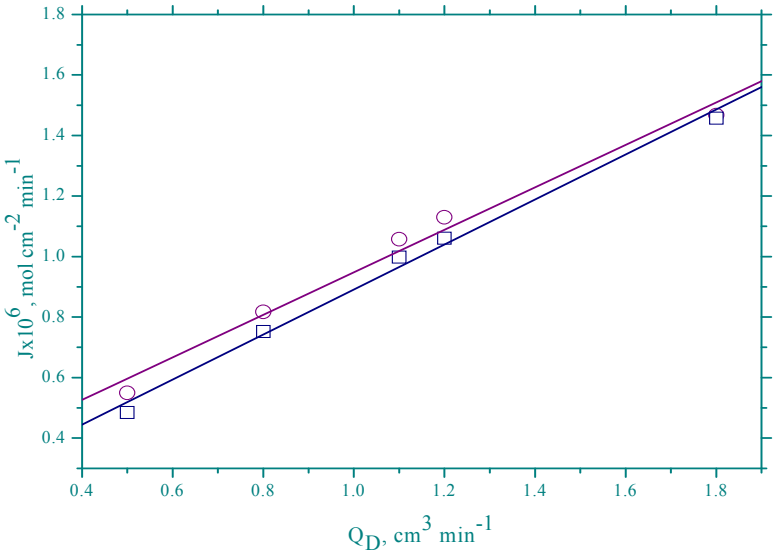

**Слика 4-30. Вилсонов дијаграм. Зависност укупног отпора преношења линурона (○) и тебуфенозида (□) од $Q_D^{-b}$ при мировању акцепторске фазе.**

Из једначине се види да уколико је $m_D$»1, отпор преношењу супстанце у органској фази, као и у мембрани, постаје занемарљива, и у том случају главни отпор преношења супстанце је у донорској фази, што потврђује

закључак донесен на основу слике 4-29 да је $K=k_D$. Да би потврдили да је $K=k_D$, односно да је главни отпор преношења испитиваних пестицида у воденој фази, употребљен је стандардан начин за одређивање индивидуалних отпорности преношењу супстанце тзв. Вилсонов дијаграм. Вилсонов дијаграм (слика 4-30) приказује зависност укупне отпорности преношењу линурона и тебуфенозида *1/K* од $Q_D^{-b}$, где *b* одговара коефицијенту линеарне зависности односа *K* од $Q_D$ са слике 4-29 тј. из једначина 4-8 и 4-9 добија се права која је описана једначином (4-10).

Са слике 4-30 се јасно види да је вредност одсечка на Y-оси за обе праве једнака 0, што потврђује да је отпор преношењу и линурона и тебуфенозида у органској фази занемарљиво мали. Такође се са овог графика види да повећењем протока донора, отпор преношења испитиваних пестицида у воденој, донорској фази опада, тако да када проток донора тежи бесконачној вредности отпор преношењу испитиваних пестицида у воденој фази тежи нули, чиме је потврђено да је главни отпор у воденој, донорској фази.

## 4.3.7. *Одређивање флукса линурона и тебуфенозида*




**Слика 4-31. Утицај протока полазног раствора ($Q_D$) на средњи флукс линурона (○) и тебуфенозида (□) кроз међуфазну површину.**

Средњи флукс, *J*, кроз унутрашњу међуфазну површину може се дефинисати једначином 4-11:

$$J = \frac{Q_D}{\pi d_i NL}\left(C_D^{in} - C_D^{out}\right) = K\Delta C_{LM} \qquad (4\text{-}11)$$

На слици 4-31 приказана је зависност средњег флукса линурона и тебуфенозида од протока полазног, воденог раствора. Флукс линурона и тебуфенозида кроз међуфазну површину расте са порастом протока водене фазе, што је последица повећања *K* и средње погонске силе $\Delta C_{LM}$. Такође, са слике 4-31 се види да се средњи флукс линурона мало разликује од средњег флукса тебуфенозида.

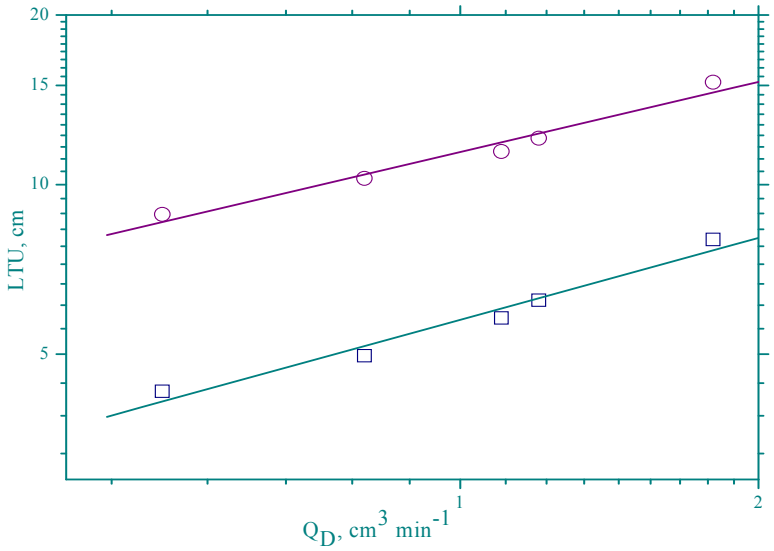
## 4.3.8. *Одређивање дужине јединица преноса*

Ефективна дужина контактора, L, у уређајима са вишестепеним контактима, може се изразити као производ дужине јединице преноса (LTU) и броја јединица преноса (NTU). Број јединица преноса у контакторима са континуалним контактом фаза без рециркулације је упоредив са бројем теоријских подова при дестилацији или бројем равнотежних стања у хроматографији, док је дужина јединице преноса сразмерна њиховој висини. Ове величине су специфичне за екстракциони систем и за екстрактор, и имају практичну вредност и примену јер омогућују дизајнирање контактора, односно одређивање броја и дужине порозних капилара[118]. NTU се дефинише преко протока фаза, коефицијената расподела, полазне концентрације и концентрације у рафинату, а LTU преко протока донорске фазе, коефицијента преношења супстанце и контактне површине. Тако се за ефективну дужину контактора за екстракцију линурона и тебуфенозида у контактору на бази микропорозних капилара при континуалном протоку донора без рециркулације може написати следећа једначина:

$$L = NTU \times LTU = \ln\left(\frac{C_D^{in}}{C_D^{out}}\right) \times \frac{Q_D}{K\pi d_i N} \qquad (4\text{-}12)$$

На слици 4-32 приказана је зависност LTU израчунатих из експерименталних резултата према једначини (4-12) од брзине струјања

полазног раствора. Резултати показују да је LTU зависна од протока водене фазе, повећањем протока донора LTU се повећава. Ово се може објаснити чињеницом да NTU расте са смањењем $Q_D$, што потиче од смањења како излазне концентрације линурона и тебуфенозида, $C_D^{out}$, тако и средње погонске силе, $\Delta C_{LM}$.




**Слика 4-32. Зависност LTU линурона (○) и тебуфенозида (□) од протока донора ($Q_D$).**

У пракси, LTU је величина која одређује ефикасност контактора. Високе вредности за LTU показују да је контактна површина између фаза мала. Модул који има већу површину по јединици запремине има мању вредност LTU, тј. ефикаснији је за екстракцију.

## 4.4. Континуална екстракција пестицида у мембранском контактору на бази микропорозних капилара у режиму рада са рециркулацијом

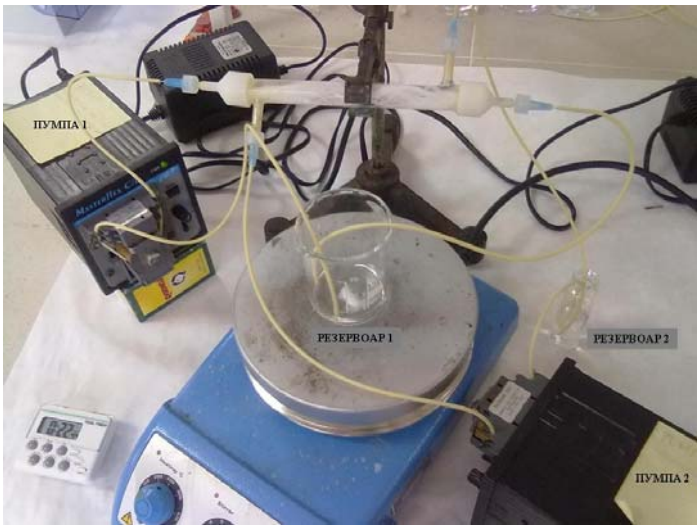
Приказани резултати континуалне екстракције пестицида у контакторима на бази хидрофобних порозних капилара у режиму рада без рециркулације показују да је ова метода ефикасна за уклањање пестицида из полазног воденог раствора са logD>3, док је мање погодна за пестициде са logD<1. С обзиром на то да је један од циљева овог доктората био

испитивање могућности примене континуалне мембранске екстракције за уклањање пестицида из отпадних индустријских вода за шта је потребно постићи високе степене екстракције, у овом поглављу биће приказани резултати мембранске екстракције испитиваних пестицида у режиму рада са рециркулацијом донора.

### 4.4.1. *Систем за континуалну екстракцију пестицида у мембранском контактору при протоку водене фазе са рециркулацијом*

На слици 4-33 приказан је систем за континуалну мембранску екстракцију пестицида у контактору на бази микропорозних капилара.

Овај екстракциони систем се састоји из контактора са полипропиленским микропорозним капиларама (опис контактора је дат у поглављима 3.5. и 4.3.1.), једног резервоара за водену фазу и једног резервоара за акцептор, две перисталтичке пумпе (за полазни раствор и акцептор), магнетне мешалице и црева која повезују све делове у систему.




**Слика 4-33. Екстракциони систем за екстракцију пестицида са 5% TOPO-ом, при рециркулационом протоку водене фазе.**

Поступак припреме мембранског контактора је исти као код екстракције без рециркулације донора (поглавље 4.3.2.). Полазни раствор за екстракцију (донор) био је смеша пестицида (линурона и тебуфенозида, или

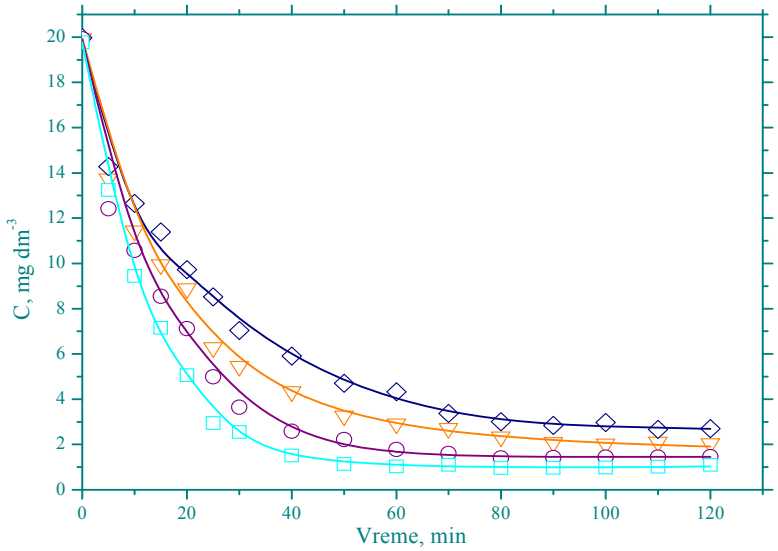
имидаклоприда, ацетамиприда и диметоата), концентрације појединачног пестицида 20 mg $dm^{-3}$ у води. Запремина од 20 $cm^3$ донора се налазила у резервоару 1 који се у току екстракције меша помоћу магнетне мешалице. Из овог резервоара донор се пумпа помоћу перисталтичке пумпе 1, пролази кроз лумен порозних капилара, излази на супротној страни контактора, и враћа се у исти резервоар.

Са спољашње стране капилара у телу контактора налази се акцептор (2 mol $dm^{-3}$ HCl), који је у току екстракције стационаран. Промена концентрације пестицида у донору је праћена узимањем узорка из резервоара 1 у правилним временским интервалима (5 или 10 min) и одређивањем концентрације помоћу течне хроматографије. Време екстракције је било 180 min. Након екстракције одређивана је и концентрација пестицида у акцептору.

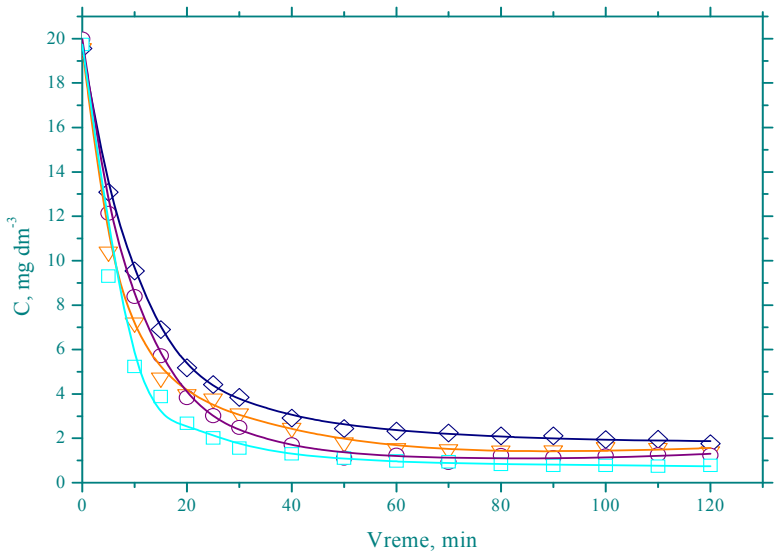
## 4.4.2. *Утицај протока водене фазе на екстракцију пестицида у мембранском контактору са рециркулацијом донора*

Утицај протока донора на екстракцију испитиваних пестицида у контактору на бази микропорозних капилара са рециркулацијом донора приказан је на сликама од 4-34 до 4-38. Проток водене фазе, која је рециркулисала, мењан је у опсегу од 0,5 до 1,8 $cm^3$ $min^{-1}$ у случају мембранске екстракције линурона (слика 4-34) и тебуфенозида (слика 4-35). Док су експерименти мембранске екстракције имидаклоприда (слика 4-36), ацетамиприда (слика 4-37) и диметоата (слика 4-38) рађени за два протока донора који је рециркулисао (0,5 и 1,1 $cm^3$ $min^{-1}$). Резултати су приказани као промена концентрације пестицида у резервоару водене фазе од времена екстракције, при различитим брзинама струјања водене фазе.

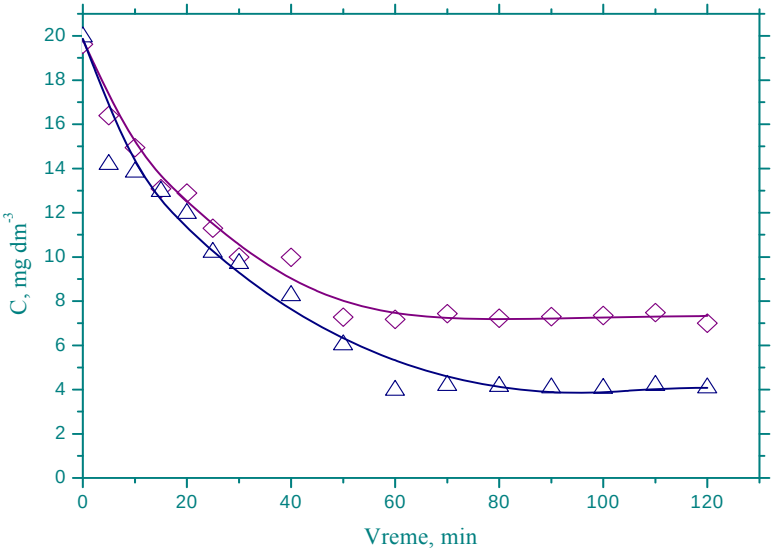
Из приказаних резултата јасно се види да се концентрација испитиваних пестицида у резервоару водене фазе смањује са протицањем времена екстракције, и тежи граничној вредности која се у случају екстракције тебуфенозида постиже после 50 min, а за остале испитиване пестициде после 70 min. Појава граничне концентрације пестицида је последица стварања адсорпционог слоја пестицида на унутрашњој површини капиларе.



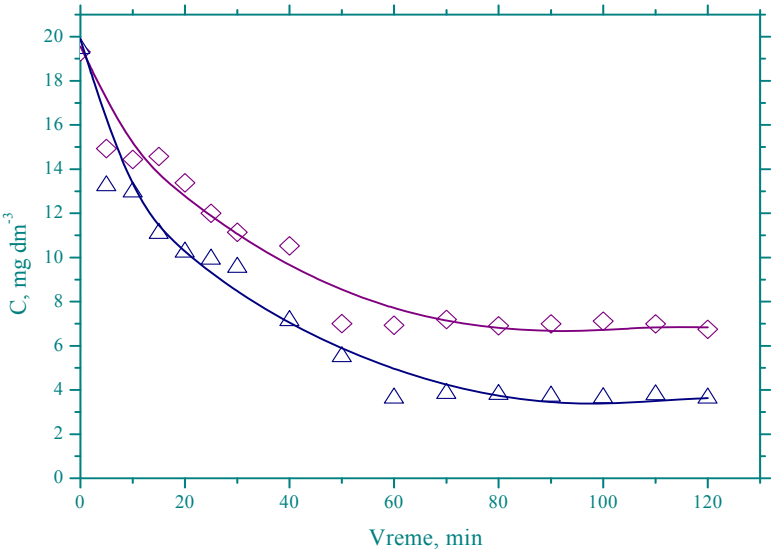

**Слика 4-34. Промена концентрације линурона у резервоару донора у току екстракције, при различитим протоцима водене фазе у мембранском контактору, 0,5 (◊); 0,8 (∇); 1,5 (○); 1,8 (□) $cm^3$ $min^{-1}$.**



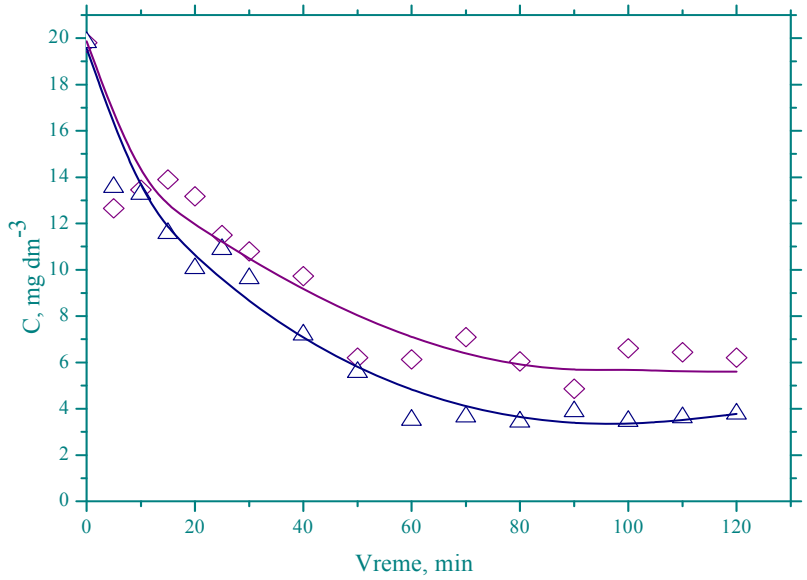

**Слика 4-35. Промена концентрације тебуфенозида у резервоару донора у току екстракције, при различитим протоцима водене фазе у мембранском контактору, 0,5 (◊); 0,8 (∇); 1,5 (○); 1,8 (□) $cm^3$ $min^{-1}$.**




**Слика 4-36. Промена концентрације имидаклоприда у резервоару донора у току екстракције, при различитим протоцима водене фазе у мембранском контактору, 0,5 (◊); 1,1 (Δ) $cm^3$ $min^{-1}$.**




**Слика 4-37. Промена концентрације ацетамиприда у резервоару донора у току екстракције, при различитим протоцима водене фазе у мембранском контактору, 0,5 (◊); 1,1 (Δ) $cm^3$ $min^{-1}$.**



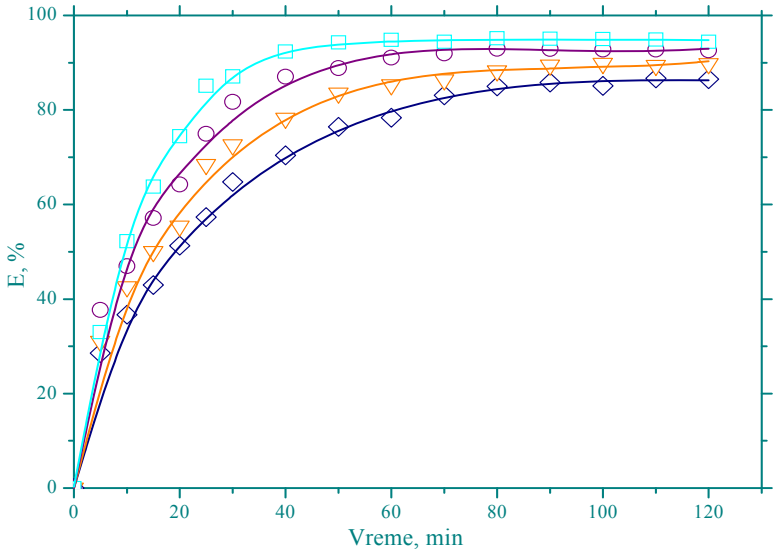

**Слика 4-38. Промена концентрације диметоата у резервоару донора у току екстракције, при различитим протоцима водене фазе у мембранском контактору, 0,5 (◊); 1,1 (Δ) $cm^3$ $min^{-1}$.**

Смањење концентрације пестицида у резервоару водене фазе је најинтензивније у првих 20 min од почетка екстракције и веће је при вишим протоцима. Такође са приказаних слика се види да гранична концентрација која остаје у донору зависи од протока донора, и нижа је при вишим протоцима донора што је директна последица времена које је потребно за формирање граничног слоја у воденој фази у лумену капилара, а које не зависи од протока донора.

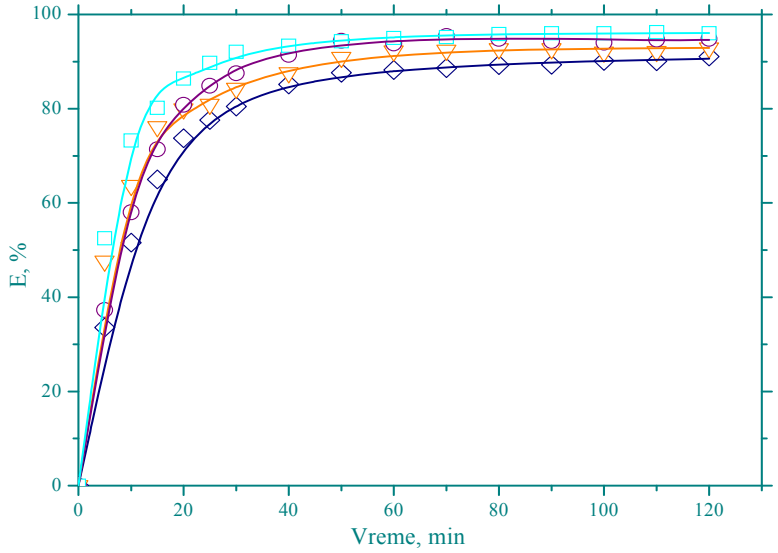
## 4.4.3. *Одређивање степена екстракције испитиваних пестицида у екстракциони систему са рециркулацијом донора*

Степен екстракције у резервоару, *E*, представља реално стање у екстракцији и описује количину испитиваних пестицида која је екстрахована из целокупне запремине резервоара водене фазе. На сликама од 4-39 до 4-43 приказана је промена степена екстракције (једначина 4-1) испитиваних пестицида у резервоару са временом екстрације, при различитим протоцима донора.

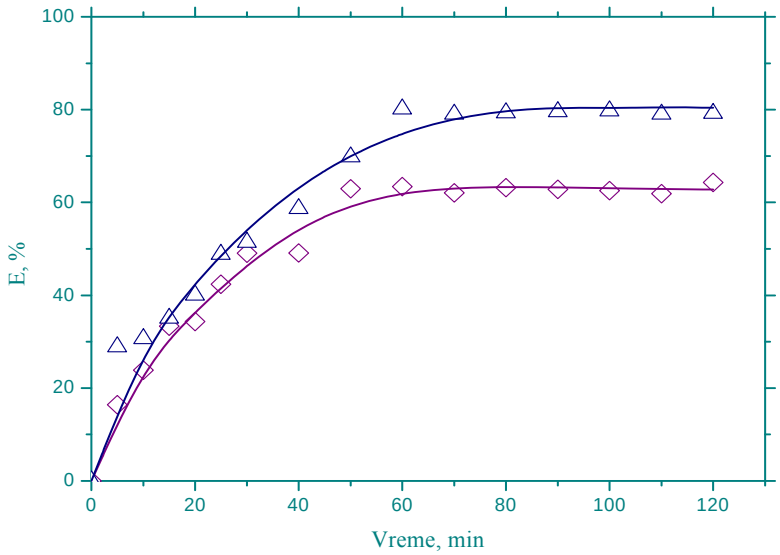
Резултати показују да степен екстракције пестицида са високим logD (линурон и тебуфенозид) у резервоару нагло расте на почетку екстракције, и овај нагли пораст *E* је нарочито изражен код виших протока донора и код тебуфенозида који има највиши logD. Са слике 4-40 се јасно види да се при протоку донора 1,8 $cm^3$ $min^{-1}$ у првих 10 min екстракције екстрахује 80% тебуфенозида од укупно екстрахованог тебуфенозида. Максимални *E* (96%) при највишем протоку се постиже после 40 min, а после овог времена нема видљиве разлике у степену екстракције. При нижим протоцима донора пораст степена екстракције је мање изражен у првих 10 min екстракције, и нпр. износи 55% екстрахованог тебуфенозида у односу на максималну екстракцију (90%) при најнижем примењеном протоку (0,5 $cm^3$ $min^{-1}$). У случају линурона који има нижи logD од тебуфенозида пораст степена екстракције са временом је мање изражен, нпр. после 10 min екстракције, при највишем протоку се екстрахује 53%, а при најнижем протоку 42% линурона од укупно екстрахованог пестицида. Такође са слике 4-39 и 4-40 се види да проток не утиче значајно на максимални степен екстракције тако *E* тебуфенозида расте од 90 до 96%, а *E* линурона од 86 до 95%.



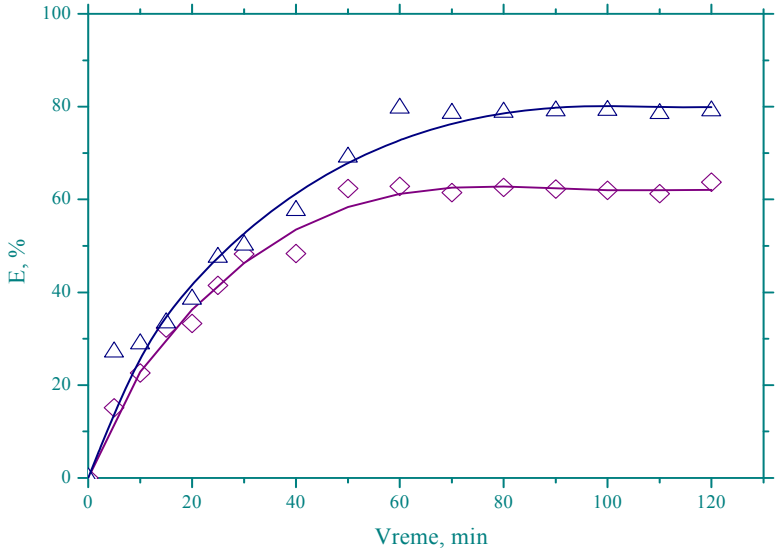

**Слика 4-39. Временска зависност степена екстракције линурона у резервоару, при различитим протоцима донора у мембранском контактору, 0,5 (◊); 0,8 (∇); 1,5 (○); 1,8 (□) $cm^3$ $min^{-1}$.**



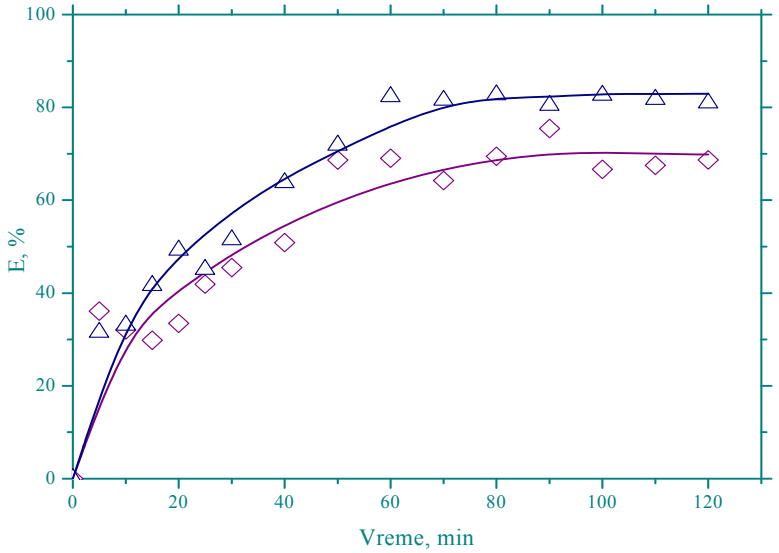

**Слика 4-40. Временска зависност степена екстракције тебуфенозида у резервоару, при различитим протоцима донора у мембранском контактору, 0,5 (◊); 0,8 (∇); 1,5 (○); 1,8 (□) cm$^3$ min$^{-1}$.**




**Слика 4-41. Временска зависност степена екстракције имидаклоприда у резервоару, при различитим протоцима донора у мембранском контактору, 0,5 (◊); 1,1 (Δ) cm$^3$ min$^{-1}$.**




**Слика 4-42. Временска зависност степена екстракције ацетамиприда у резервоару, при различитим протоцима донора у мембранском контактору, 0,5 (◊); 1,1 (Δ) $cm^3$ $min^{-1}$.**




**Слика 4-43. Временска зависност степена екстракције диметоата у резервоару, при различитим протоцима донора у мембранском контактору, 0,5 (◊); 1,1 (Δ) $cm^3$ $min^{-1}$.**

На сликама 4-41, 4-42 и 4-43 приказане су промене степена екстракције у резервоару за два протока донора за имидаклоприд, ацетамиприд и

диметоат, редом. Ови пестициди у односу на претходна два пестицида имају значајно нижи logD, тако се у првих 10 min екстракције екстрахује око 35% ових пестицида у односу на укупну екстракцију за оба протока. Повећањем протока донора степен екстракције имидаклоприда и ацетамиприда се повећава за око 20%, а диметоата за 10%.

### 4.4.4. *Одређивање укупног коефицијента преношења супстанце у екстракционом систему са рециркулацијом донора*

Одређивање коефицијента преношења супстанце у континуалном екстракционом систему са рециркулацијом фаза је знатно компликованији од система без рециркулације, што потиче од тога што се у контактор уводи увек раствор у коме је различита концентрација испитиваног једињења. То значи да се од укупне количине испитиваног пестицида која се налази у резервоару, један део акумулира у резервоару, а други део излази из резервоара и улази у контактор. У случају када је запремина донора у резервоару већа од запремине донора која се налази у контактору и када се раствор у резервоару непрекидно меша, коефицијент преношења супстанце ($K_R$) заснован на промени концентарације у донору израчунава се применом следеће једначине:

$$K_R = -\frac{Q_D}{\pi dNL}\ln\left(1-\frac{V_D}{Qd}\frac{d\ln\left(C_{t=0}^{in}/C_t^{in}\right)}{dt}\right) \qquad (4\text{-}13)$$

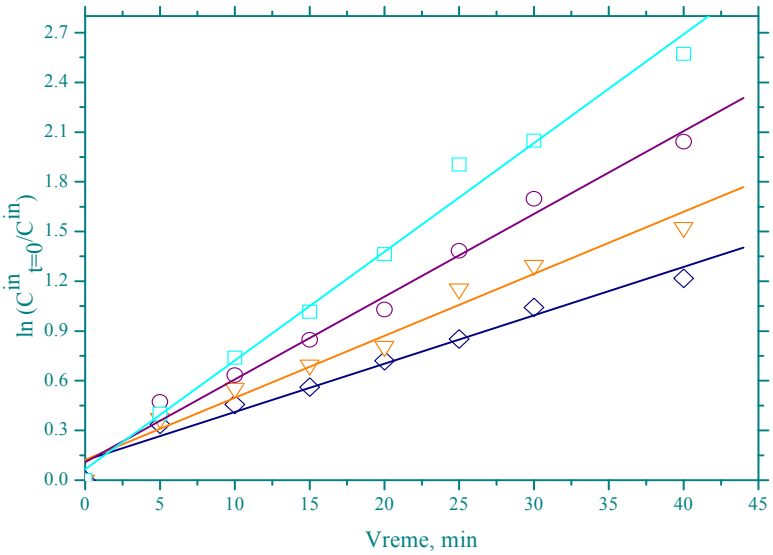
где је $V_D$ запремина донора у резервоару (почетна запремина водене фазе од које је одузета запремина раствора у контактору и цевним спојевима, за протоке 0,5; 0,8 и 1,1 $cm^3$ $min^{-1}$ $V_D$ је била 19 $cm^3$, а за протоке 1,5 и 1,8 $cm^3$ $min^{-1}$ $V_D$ је била 18,5 $cm^3$ због различитих димензија црева која су коришћена у експериментима). $C_{t=0}^{in}$ је концентрација пестицида у донору на почетку екстракције, а $C_t^{in}$ је концентрација у времену $t$ од почетка екстракције.

Из једначине 4-13 види се да је за одређивање $K_R$ потребно наћи коефицијент зависности промене логаритма односа концентрације пестицида (почетне и тренутне концентрације) у резервоару од времена екстракције. На сликама од 4-44 до 4-48 приказане су временске зависности

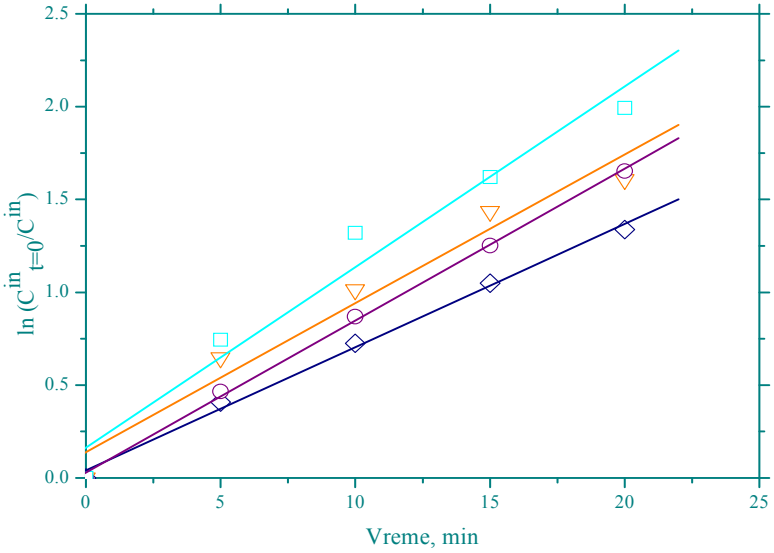
логаритма односа почетне концентрације у току екстракције и тренутне концентрације, при различитим протоцима водене фазе. Резултати су фитовани методом најмањих квадрата, и одређен је коефицијент нагиба праве (*b*) за све испитиване протоке донора који је употребљен за израчунавање укупног коефицијента преношења испитиваних пестицида у екстракционом систему са рециркулацијом донора $K_R$.

**Табела 4_7. Израчунате вредности коефицијента нагиба праве (*b*) и укупног коефицијента преношења линурона и тебуфенозида у мембранском екстракционом систему са рециркулацијом донора $K_R$ за различите протоке донора**

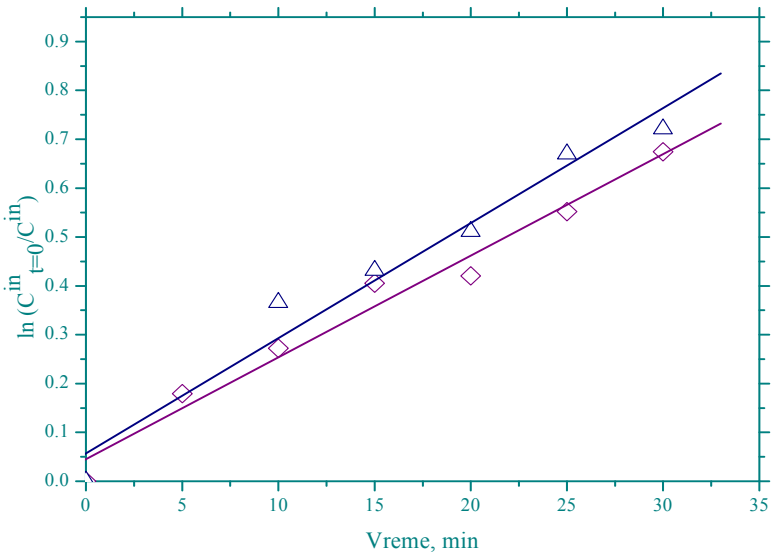
| Пестицид | 0,5 cm$^3$ min$^{-1}$ | | 0,8 cm$^3$ min$^{-1}$ | | 1,5 cm$^3$ min$^{-1}$ | | 1,8 cm$^3$ min$^{-1}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ***b*** | $K_R$ | ***b*** | $K_R$ | ***b*** | $K_R$ | ***b*** | $K_R$ |
| Линурон | 0,0260 | 0,0402 | 0,0407 | 0,0495 | 0,0488 | 0,0252 | 0,0656 | 0,0367 |
| Тебуфенозид | - | - | 0,0465 | 0,0645 | 0,0780 | 0,0892 | 0,0920 | 0,0953 |



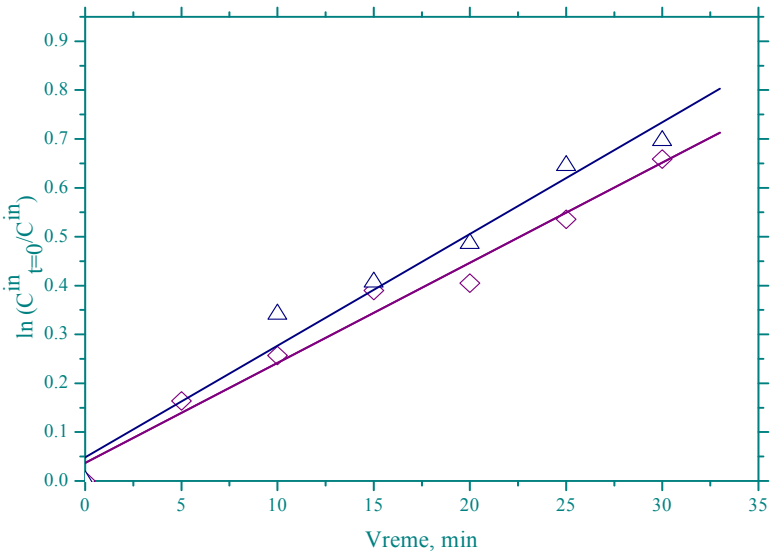

**Слика 4-44. Временска зависност концентрације линурона у резервоару изражене као логаритам односа почетне и тренутне концентрације, при различитим протоцима донора, 0,5 (◊); 0,8 (∇); 1,5 (○); 1,8 (□) cm$^3$ min$^{-1}$.**



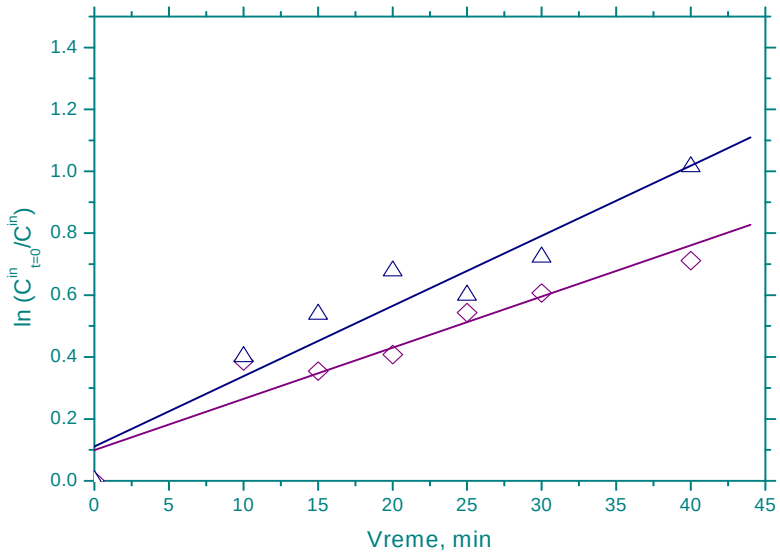

**Слика 4-45. Временска зависност концентрације тебуфенозида у резервоару изражене као логаритам односа почетне и тренутне концентрације, при различитим протоцима донора, 0,5 (◊); 0,8 (∇); 1,5 (○); 1,8 (□) $cm^3$ $min^{-1}$.**




**Слика 4-46. Временска зависност концентрације имидаклоприда у резервоару изражене као логаритам односа почетне и тренутне концентрације, при различитим протоцима донора, 0,5 (◊); 1,1 (Δ) $cm^3$ $min^{-1}$.**




**Слика 4-47. Временска зависност концентрације ацетамиприда у резервоару изражене као логаритам односа почетне и тренутне концентрације, при различитим протоцима донора, 0,5 (◊); 1,1 (Δ) $cm^3$ $min^{-1}$.**




**Слика 4-48. Временска зависност концентрације диметоата у резервоару изражене као логаритам односа почетне и тренутне концентрације, при различитим протоцима донора, 0,5 (◊); 1,1 (Δ) $cm^3$ $min^{-1}$.**

**Табела 4_8. Израчунате вредности коефицијента нагиба праве (*b*) и укупног коефицијента преношења имидаклоприда, ацетамиприда и диметоата у мембранском екстракционом систему са рециркулацијом донора $K_R$ за различите протоке донора**

| Пестицид | 0,5 $cm^3$ $min^{-1}$ | | 1,1 $cm^3$ $min^{-1}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | ***b*** | $K_R$ | ***b*** | $K_R$ |
| Имидаклоприд | 0,0194 | 0,0121 | 0,0240 | 0,0123 |
| Ацетамиприд | 0,0190 | 0,0116 | 0,0234 | 0,0118 |
| Диметоат | 0,0188 | 0,0114 | 0,0226 | 0,0126 |

Добијени резултати приказани су у табелама 4_7 и 4_8. Приказани резултати показују да укупни коефицијент преношења пестицида зависи од протока водене фазе, и то тако да са порастом протока расте и $K_R$. Ови резултати, добијени при рециркулацији водене фазе, имају исти тренд понашања као и резултати екстракције линурона и тебуфенозида добијени без рециркулације водене фазе ($K$), али је за исте протоке $K_R$ већи него $K$.

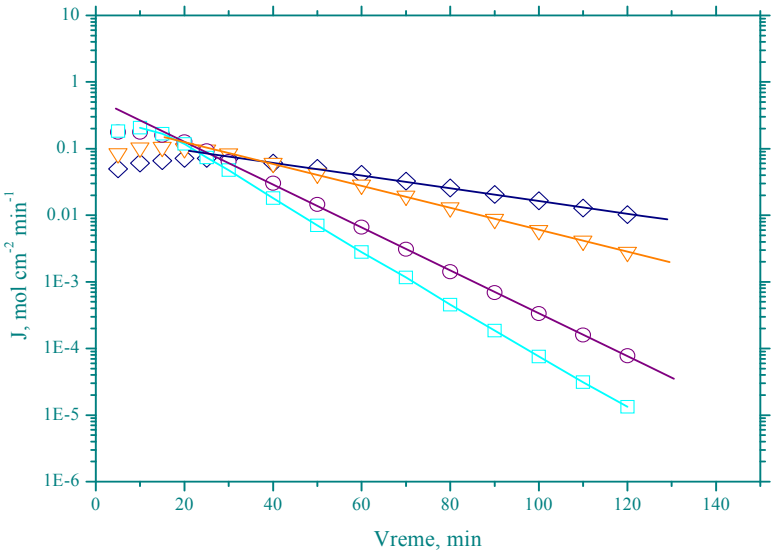
## 4.4.5. *Одређивање средњег флукса испитиваних пестицида у екстракционом систему са рециркулацијом водене фазе*

Средњи флукс испитиваних пестицида кроз међуфазну површину у контакторима на бази порозних капилара у систему са рециркулацијом водене фазе, зависи од протока донора, запремине резервоара, времена екстракције, као и од међуфазне контактне површине. Ова зависност је повезана једначином, према којој се израчунава флукс пестицида:

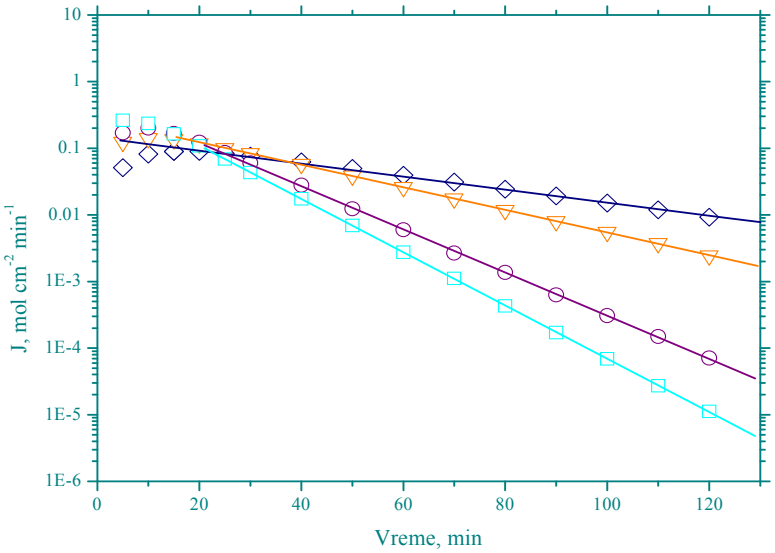
$$J = \frac{Q_W E}{\pi d_i N L} C_{t=0}^{in} \exp\left(-\frac{Q_W E}{V_W} t\right) \qquad (4\text{-}14)$$

На сликама од 4-49 до 4-53 приказане су временске зависности флукса испитиваних пестицида кроз међуфазну површину, при различитим протоцима водене фазе. Резултати зависности флукса линурона, тебуфенозида, имидаклоприда, ацетамиприда и диметоата кроз међуфазну површину показују да флукс опада са пролазом времена од почетка екстракције. У случају линурона и тебуфенозида код којих је постигнут висок

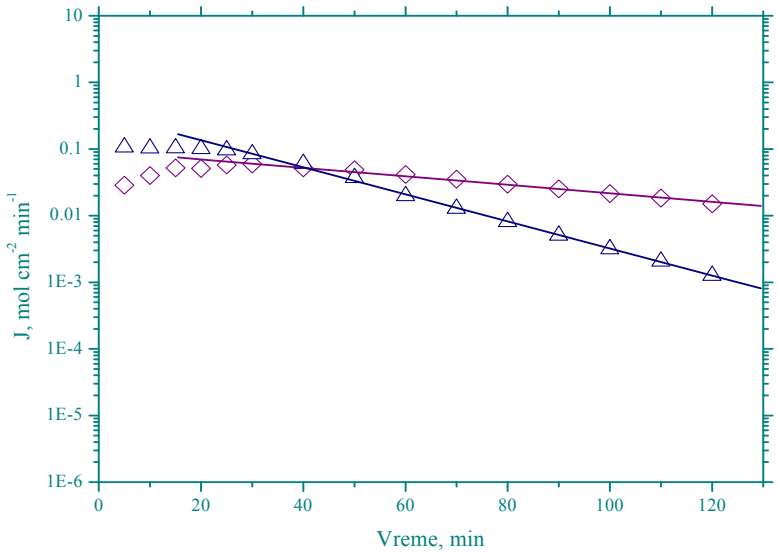
степен екстракције пад флукса је веома изражен нарочито код високих протока донора нпр. флукс опада од 0,2 до 1 × $10^{-5}$ mol $cm^{-2}$ $min^{-1}$ за оба пестицида.



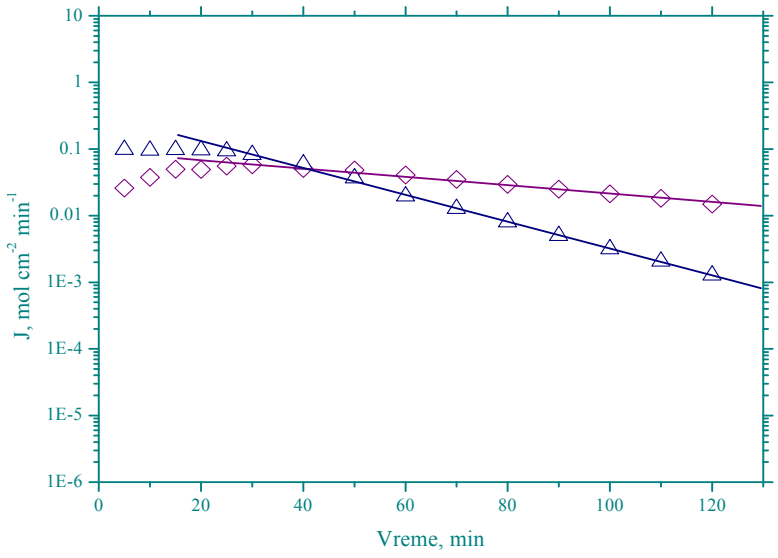

**Слика 4-49. Временска зависност флукса линурона кроз међуфазну површину, при различитим протоцима донора: 0,5 (◊); 0,8 (∇); 1,5 (○); 1,8 (□) $cm^3$ $min^{-1}$.**



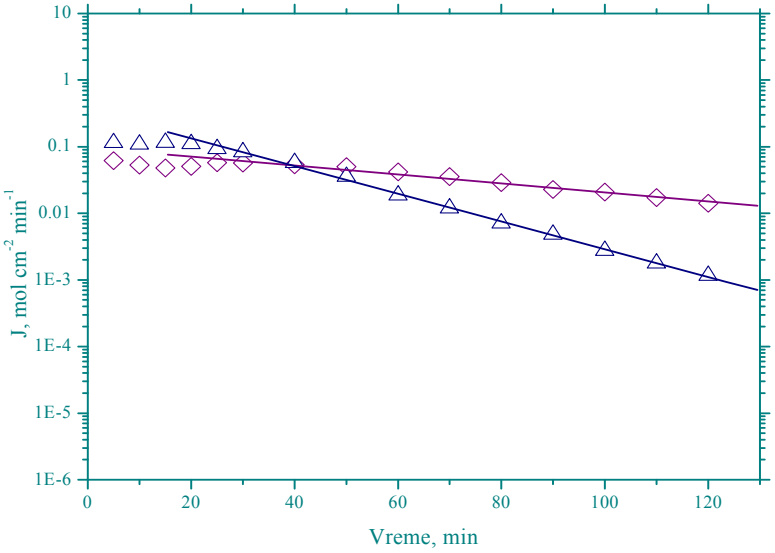

**Слика 4-50. Временска зависност флукса тебуфенозида кроз међуфазну површину, при различитим протоцима донора: 0,5 (◊); 0,8 (∇); 1,5 (○); 1,8 (□) $cm^3$ $min^{-1}$.**




**Слика 4-51. Временска зависност флукса имидаклоприда кроз међуфазну површину, при различитим протоцима донора: 0,5 (◊); 1,1 (Δ) $cm^3$ $min^{-1}$.**




**Слика 4-52. Временска зависност флукса ацетамиприда кроз међуфазну површину, при различитим протоцима донора: 0,5 (◊); 1,1 (Δ) $cm^3$ $min^{-1}$.**




**Слика 4-53. Временска зависност флукса диметоата кроз међуфазну површину, при различитим протоцима донора: 0,5 (◊); 1,1 (Δ) $cm^3$ $min^{-1}$.**

Код нижих протока пад флукса је мањи тј. флукс је већи у току екстракције. Такође, са приказаних графика се види да се средњи флукс испитиваних пестицида на почетку екстракције готово не мења (код највиших протока 5 - 10 min за линурон и тебуфенозид, а код најнижих протока око 30 min за све испитиване пестициде), што је последица релативно велике запремине донора и недовољно ефикасног мешања.

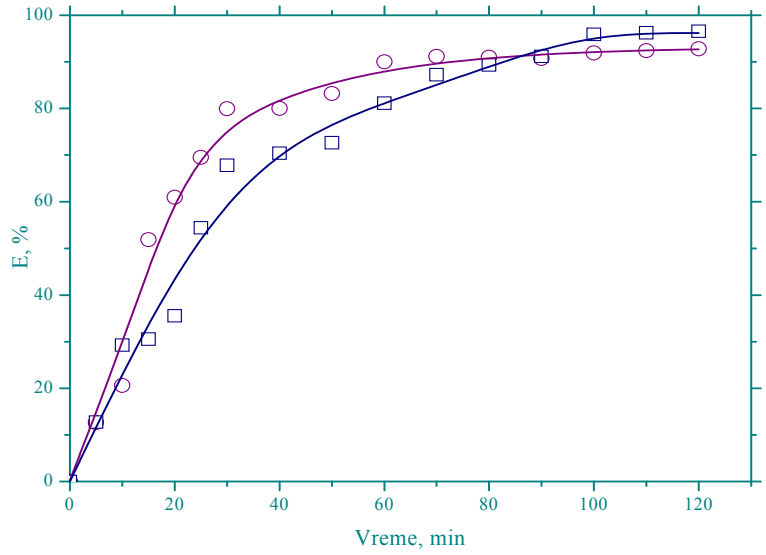
## 4.5. Екстракција пестицида из комерцијалних формулација са рециркулацијом донора у мембранском контактору

У претходним поглављима је показано да је мембранска екстракција ефикасна метода за уклањање испитиваних пестицида из водених раствора. С обзиром да је један од циљева ове докторске дисертације био и испитивање могућности коришћења мембранске екстракције за уклањање пестицида из отпадних вода, у овом поглављу биће приказани резултати мембранске екстракције пестицида из водених раствора, али који су направљени од комерцијалних формулација испитиваних пестицида и симулирају отпадне индустријске воде. Отпадне воде настају после испи-

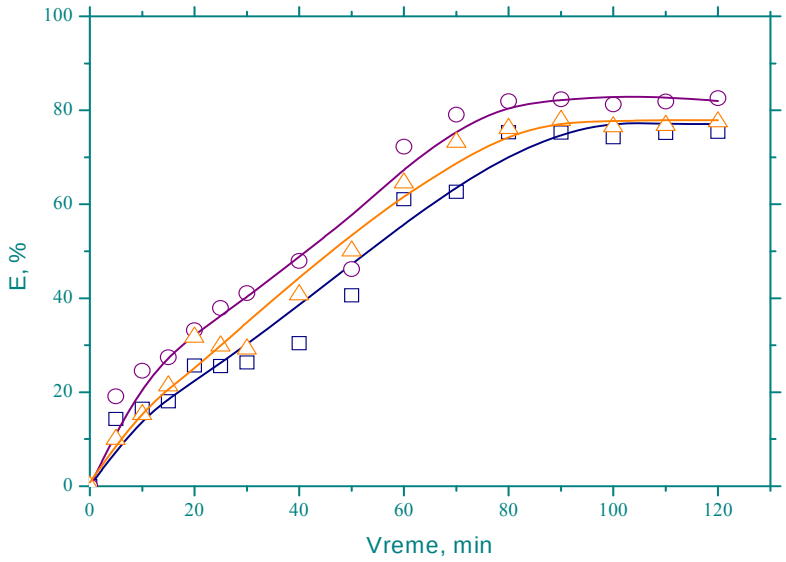
рања индустријског постројења за производњу пестицида и садрже исти састав као комерцијална формулација пестицида, али су концентрације знатно ниже. Комерцијалне формулације пестицида поред пестицида садрже и низ других састојака као што су средства против стварања пене, средства за повећање густине, конзерванси, површински активне супстанце, растварачи итд. Компоненте које се налазе у комерцијалној формулацији могу да утичу на екстракцију испитиваних пестицида.

Испитивана је мембранска екстракција са рециркулацијом донора, при чему је донор био разблажени водени раствор следећих комерцијалних формулација пестицида које су добијене из Фитофармација а.д. Земун: *галолин моно* (линурон), *ребус* (тебуфенозид), *позитрон* (имидаклоприд), *тонус* (ацетамиприд) и *диметогал* (диметоат). Услови екстракције су били исти као и код екстракције хемијски чистих пестицида (погавље 4.4.). Концентрација пестицида у донору је била око 20 mg $dm^{-3}$, запремина 20 $cm^3$, проток донора, који је рециркулисо је био 1,1 $cm^3$ $min^{-1}$, док је акцептор мировао. На слици 4-54 приказана је промена степена екстракције линурона и тебуфенозида у резервоару донора у току екстракције при рециркулационом протоку донора 1,1 $cm^3$ $min^{-1}$. Степен екстракције испитиваних пестицида из комерцијалне формулације су врло слични резултатима који су добијени из раствора хемијски чистих пестицида (слике 4-39 и 4-40) што указује на то да компоненте које су додате у комерцијални препарат пестицида не утичу на његову екстракцију. На слици 4-55 приказана је промена степена екстракције имидаклоприда, ацетамиприда и диметоата у резервоару донора у току екстракције при рециркулационом протоку донора 1,1 $cm^3$ $min^{-1}$. Степен екстракције испитиваних пестицида из комерцијалне формулације су врло слични резултатима који су добијени из раствора хемијски чистих пестицида (слике 4-41, 4-42 и 4-43).

Ова чињеница, као и у претходном случају указује на то да компоненте које су додате у комерцијални препарат пестицида не утичу на његову екстракцију. С обзиром на то да су степени екстракције ова три пестицида око 80%, повећање *E* би могло да се постигне или коришћењем контактора са већом површином или коришћењем два контактора.




**Слика 4-54. Степен екстракције линурона (○) и тебуфенозида (□) у резервоару донорске фазе у току екстракције у мембранском контактору (проток донора 1,1 $cm^3\ min^{-1}$).**




**Слика 4-55. Степен екстракције имидаклоприда (□), ацетамиприда (○) и диметоата (Δ) у резервоару донорске фазе у току екстракције у мембранском контактору (проток донора 1,1 $cm^3\ min^{-1}$).**

# 5. ЗАКЉУЧАК

У оквиру ове докторске дисертације рађене су три групе експеримената, па се и добијени резултати могу поделити у три групе и то на: резултате одређивања селектованих пестицида из природних вода применом недисперзивне течно-течне мембранске екстракције у једној микропорозној капилари као методе за припрему узорка и течно-течне хроматографије са масеном спектрометријом као детекционе методе, резултате волтаметријског одређивања линурона и карбендазима помоћу електрода од угљеничне пасте на бази трикрезил фосфата, и резултате континуалне мембранске екстракције пестицида са и без рециркулације водене фазе у контактору на бази микропорозних капилара.

Испитивањем двофазне мембранске екстракције пестицида у екстракционом систему са једном микропорозном капиларом утврђено је следеће:

- да се помоћу програма ACD/Labs Phys Chem Suite v12 могу предложити почетни експериментални услови за екстракцију пестицида. За одређивање концентрације пестицида у природним водама изабрано је 16 пестицида који се најчешће користе у нашој земљи, а који и по хемијском саставу и према дејству припадају различитим групама. Помоћу програма ACD/Labs Phys Chem Suite v12 израчунате су вредности за $pK_a$ и logD за испитиване пестициде за различите pH вредности водене фазе. На основу добијених logD вредности које су у опсегу од -0,96 до 4,38 закључено је да је оптимална pH вредност воденог раствора за екстракцију испитиваних пестицида од 6,0 – 8,0, што одговара pH вредностима природних вода, с обзиром да су испитивани пестициди различите поларности за њихову екстракцију је предложено коришћење смеше неутралних и киселих екстрагенаса у слабо поларном органском растварачу,
- да су оптимални услови за истовремену, двофазну мембранску екстракцију 16 испитиваних пестицида: бинарна смеша 10% TOPO и 10% TBP у DHE као органска фаза и време екстракције 4 h. Највиши степен екстракције око 100% добијен је за најмање поларне пестициде код којих је logD>2, али је значајно повећање степена екстракције постигнуто и за остале испитиване пестициде,

- да је метода валидирана за 10 од 16 испитиваних пестицида, добијена је добра линеарност, ниски детекциони лимити (нижи од дозвољених концентрација пестицида у природним водама), висока селективност и добра репродуктивност за пестициде са logD>1,5,
- да је двофазна мембранска екстракција у једној микропорозној капилари као метода за припрему узорка пре HPLC-MS/MS брза, једноставна и јефтина метода у којој је потрошња органске фазе мала (~15 μL), истовремено се одвија одвајање и концентровање узорка. Из свега изложеног се може закључити да је ова метода погодна као претретман за припрему узорка из природних вода за њихово одређивање.

Из резултата добијених волтаметријским одређијањем хербицида линурона коришћењем електрода од угљеничне пасте, припремљене од трикрезил фосфата и графитног праха може се закључити:

- да pH електролита утиче на електрохемијско понашање линурона, и да је најбољи одзив сигнал-шум детектован на TCP-CPE електроди у Бритон-Робинсоновом пуферу pH 2,0,
- да је оксидациони пик линурона на +1,3 V у односу на засићену каломелову електроду,
- да диференцијално пулсна волтаметријска метода за одређивање линурона показује добру линеарност у опсегу од 1,25 - 44,20 μg $cm^{-3}$ ($1{,}77\cdot10^{-4}$ - $5{,}05\cdot10^{-6}$ mol $dm^{-3}$), и на тај начин је у овој докторској дисертацији по први пут приказана примена TCP-CPE електроде за детекцију линурона у анодној оксидационој области потенцијала,
- да развијена метода показује добру осетљивост, низак детекциони лимит, добру репродуктивност и због тога се може користити за одређивање линурона у речној води и комерцијалној формулацији Галолин моно.

Из резултата добијених волтаметријским одређијањем фунгицида карбендазима коришћењем електрода од угљеничне пасте, на бази трикрезил фосфата може се закључити:

- да pH електролита утиче на електрохемијско понашање карбендазима, и да је најбољи одзив сигнал-шум детектован на TCP-CPE електроди у Бритон-Робинсоновом пуферу pH 4,0 у присуству циклодекстрина,
- да је оксидациони пик карбендазима на +0,9 V у односу на Ag/AgCl електроду,
- да диференцијално пулсна стрипинг волтаметријска метода за одређивање карбендазима показује добру линеарност у опсегу од 0,096 - 1,912 μg $cm^{-3}$ ($5 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ mol $dm^{-3}$), и на тај начин је у овој докторској дисертацији по први пут приказана примена TCP-CPE електроде за детекцију карбендазима у анодној области потенцијала,
- да развијена метода показује добру осетљивост, низак детекциони лимит, добру репродуктивност и због тога се може користити за одређивање карбендазима у речној води.

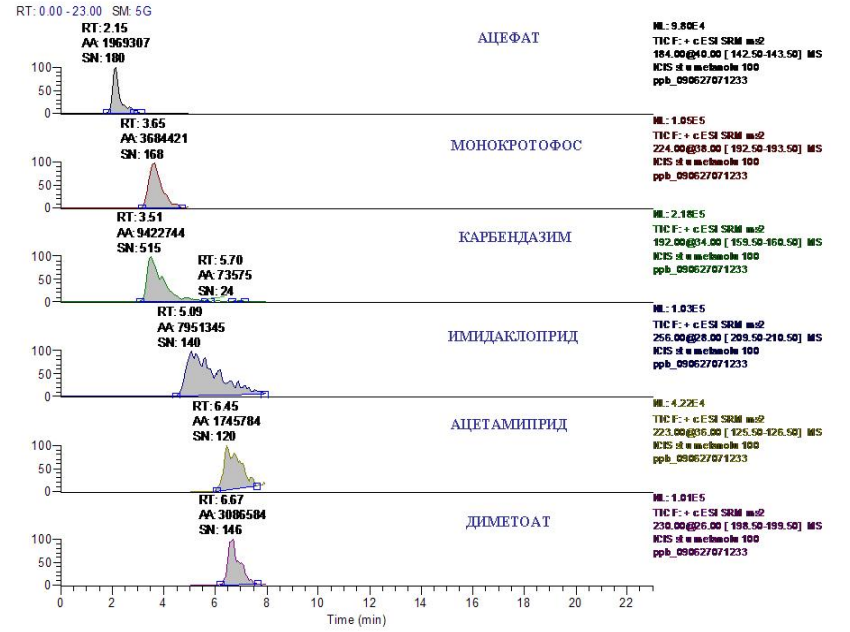
Из резултата добијених континуалном екстракцијом 5 испитиваних пестицида (линурон, тебуфенозид, имидаклоприд, ацетамиприд и диметоат) у контактору на бази хидрофобних порозних капилара у режиму рада са и без рециркулације водене фазе утврђено је:

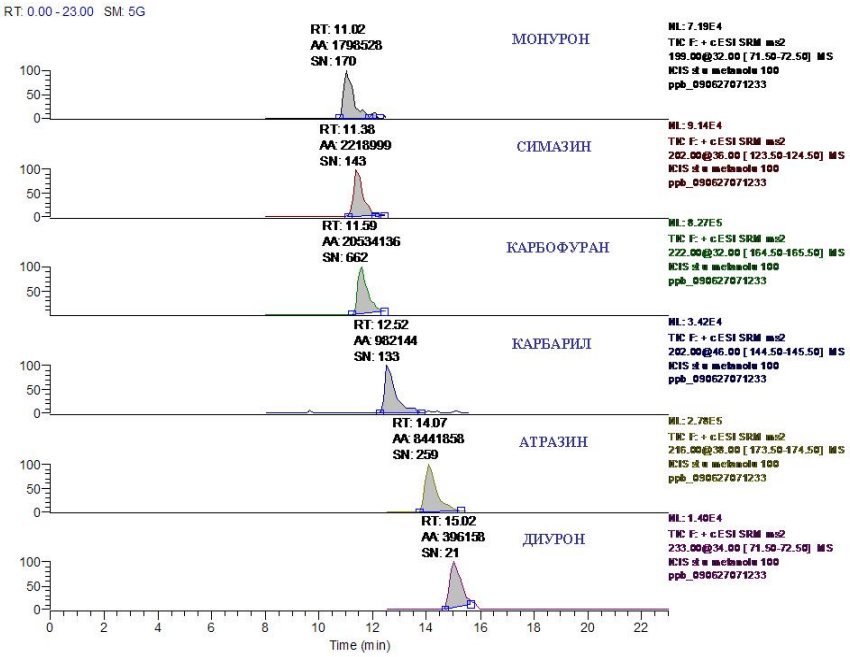
- да степен екстракције испитиваних пестицида у систему без рециркулације зависи од протока донора. *E* се смањује од 94% до 79,1% за тебуфенозид, и од 75,6% до 54,7% за линурон, при повећању протока од 0,5 до 1,8 $cm^3$ $min^{-1}$. Степен екстракције испитиваних пестицида са нижим коефицијентом расподеле (имидаклоприд, ацетамиприд и диметоат) је знатно нижи и мање зависи од протока донора,
- да максимални степен екстракције у режиму рада са рециркулацијом не зависи значајно од протока донора нпр. *E* тебуфенозида расте од 90 до 96%, а *E* линурона од 86 до 95% са повећањем протока од 0,5 до 1,8 $cm^3$ $min^{-1}$. Степен екстракције пестицида са нижим коефицијентом расподеле у режиму рада са рециркулацијом се значајно повећава у односу на систем без рециркулације,
- да укупни коефицијент преношења супстанце, *K*, зависи од протока донора. *K* се у систему без рециркулације водене фазе креће у опсегу 0,013 - 0,027 cm $min^{-1}$ за линурон и 0,026 - 0,051 cm $min^{-1}$ за тебуфенозид за протоке од 0,5 до 1,8 $cm^3$ $min^{-1}$. У систему са рециркулацијом

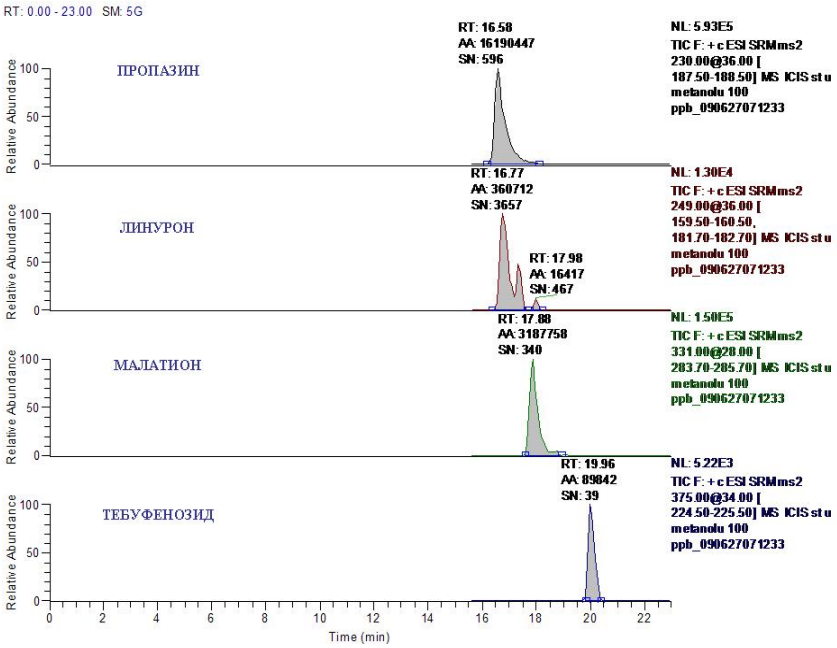
лацијом водене фазе вредности коефицијента преношења масе $K_R$ су више за исте протоке, у односу на $K$ у систему без рециркулације, и износе 0,025 - 0,049 cm $min^{-1}$ за линурон и 0,065 - 0,095 cm $min^{-1}$ за тебуфенозид,

- да се најзначајнији отпор преношењу масе налази у донору,
- на основу експерименталних резултата одређене су дужине јединице преноса, LTU, у примењеном контактору, и износи 8,852 - 15,201 cm за линурон и 4,302 - 7,995 cm за тебуфенозид за протоке донора од 0,5 до 1,8 $cm^3$ $min^{-1}$. С обзиром да је LTU величина која одређује ефикасност контактора, на основу ниских израчунатих вредности, може се закључити да су примењени контактори изузетно ефикасни за екстракцију линурона и тебуфенозида са 5% TOPO-ом,
- да средњи флукс зависи од режима рада и од протока донора. Средњи флукс у систему без рециркулације расте са порастом протока донора, док у систему са рециркулацијом донора опада,
- да се на основу експерименталних резултата мембранске екстракције испитиваних пестицида са 5% TOPO-ом као екстрагенсом у контактору на бази хидрофобних порозних капилара, ова метода може применити у процесу пречишћавања индустријских вода.

# 6. ПРИЛОГ


RT: 0.00 - 23.00 SM: 5G
RT: 2.15
AA: 1969307
SN: 180
АЦЕФАТ
RT: 3.65
AA: 3684421
SN: 168
МОНОКРОТОФОС
RT: 3.51
AA: 9422744
SN: 515
RT: 5.70
AA: 73575
SN: 24
КАРБЕНДАЗИМ
RT: 5.09
AA: 7951345
SN: 140
ИМИДАКЛОПРИД
RT: 6.45
AA: 1745784
SN: 120
АЦЕТАМИПРИД
RT: 6.67
AA: 3086584
SN: 146
ДИМЕТОАТ
Time (min)


RT: 0.00 - 23.00 SM: 5G
RT: 11.02
AA: 1798528
SN: 170
МОНУРОН
RT: 11.38
AA: 2218999
SN: 143
СИМАЗИН
RT: 11.59
AA: 20534136
SN: 662
КАРБОФУРАН
RT: 12.52
AA: 982144
SN: 133
КАРБАРИЛ
RT: 14.07
AA: 8441858
SN: 259
АТРАЗИН
RT: 15.02
AA: 396158
SN: 21
ДИУРОН
Time (min)




**Слика 6-1. Масени хроматограми производа одабраних реакција фрагментације (SRM) при концентрацији од 100 ng $cm^{-3}$ проучаваних пестицида[190].**

# 7. РЕЗИМЕ / SUMMARY

Пестициди су бројна и хемијски хетерогена група једињења која се користе за заштиту биљака од корова, болести и штетних инсеката. У природне водотокове (надземне и подземне воде) пестициди доспевају испирањем земљишта које је њима третирано. Анализа пестицида у природним узорцима је веома комплексна што потиче од њихове хемијске разноликости, ниске концентрације и сложеног састава природних узорака. У оквиру ове докторске дисертације двофазна мембранска екстракција у једној микропорозној, полимерној капилари, при стационарном режиму рада, коришћена је као метода за припрему узорака пре HPLC-MS/MS за анализу 16 пестицида који се најчешће користе у нашем подручју. Испитиван је утицај састава органске фазе, pH полазног раствора, времена екстракције, полазне концентрације пестицида и дужине мембране на степен екстракције и фактор концентровања пестицида. Метода је валидирана за 10 од 16 испитиваних пестицида и примењена за анализу пестицида у реалним узорцима. Двофазна мембранска екстракција у једној микропорозној капилари као метода за припрему узорка пре HPLC-MS/MS је брза, једноставна, јефтина, потрошња органске фазе је мала (~15 μL), а у мембранској екстракцији се истовремено одвија одвајање и концентровање узорка. Добијени LOD је у осегу од 0,026 до 0,237 μg $dm^{-3}$, а LOQ од 0,094 до 0,793 μg $dm^{-3}$. Из свега изложеног се може закључити да је ова метода погодна као предретман за анализу поларних и неполарних пестицида из природних вода.

Електроаналитичке методе, у првом реду волтаметрија, представљају погодну алтернативу за одређивање различитих загађивача. У овој докторској дисертацији приказана је примена TCP-CPE за диференцијално пулсно волтаметријско одређивање хербицида линурона и диференцијално пулсно стрипинг волтаметријско одређивање фунгицида карбендазима. Испитиван је утицај различите pH средине електролита у Бритон-Робинсоновом пуферу (од 2,0 до 8,0) за оба пестицида, као и утицај циклодекстрина на електрохемијско понашање карбендазима. Диференцијално пулсна волтаметријска метода за одређивање линурона показује добру линеарност у опсегу од 1,25 - 44,20 μg $cm^{-3}$, и на тај начин је у овој докторској дисертацији по први пут приказана примена TCP-CPE електроде за одређивање

пестицида у анодној области потенцијала. Диференцијално пулсна стрипинг волтаметријска метода за одређивање карбендазима показује добру линеарност у опсегу од 0,096 - 1,912 μg $cm^{-3}$, а LOD је 0,06 μg $cm^{-3}$.

Осим примене двофазне мембранске екстракције за припрему узорака у аналитичкој хемији, у овој докторској дисертацији је испитана мембранска екстракција пестицида у контактору на бази микропорозних полимерних капилара за њихово уклањање из отпадних, индустријских вода. Оптимални услови екстракције који су одређени за екстракцију смеше пестицида у једној полимерној, микропорозној капилари коришћени су и за екстракцију пет изабраних пестицида у контактору на бази микропорозних капилара. Одређени су параметри екстракције (коефицијент преношења супстанце, отпор преношења масе, флукс преношења масе кроз контактну површину, итд.) при режиму рада са и без рециркулације водене, донорске фазе.

Pesticides are numerous and heterogeneous group of compounds that are used to protect plants from weeds, disease and harmful insects. Pesticides come in natural waterways and groundwater by rinsing land treated with pesticides. Analysis of pesticides in natural samples is very complex due to their chemical diversity, low concentration and complex composition of the real samples. In this dissertation two-phase membrane extraction in a single hollow fibre membrane under noncontinuous operation mode, was used as a method for sample preparation before HPLC-MS/MS analysis of 16 pesticides commonly used in our area. The effect of the composition of organic phase, pH of donor solution, extraction time, initial concentration of pesticides and the length of the membrane at the extraction efficiency and enrichment factor of pesticides were investigated. The method was validated for 10 of the 16 pesticides studied and applied to the determination of pesticides in real samples. The extraction procedure is cheap, selective, and simple; no additional sample treatment is needed before the application of the two-phase membrane extraction in a single hollow fibre and requires low volume of organic solution. (~15 μL). The limits of detections ranged from 0.026 to 0.237 μg $dm^{-3}$ and the limits of quantifications from 0.094 to 0.793 μg $dm^{-3}$. The optimized two-phase HF-LPME method was successfully applied for determination of moderately polar as well low-polar pesticides in the environmental water samples.

Electroanalytical methods, firstly voltammetry, is used as the alternative method for the determination of different pollutants. In this dissertation the

application of the TCP-CPE for differential pulse voltammetry of the herbicide linuron and differential pulse stripping voltammetry of the fungicide carbendazim were presented. The effect of electrolyte pH (Britton-Robinson buffer pH from 2.0 to 8.0) on the electrochemical behavior of linuron and carbendazim as well as addition of cyclodextrin was investigated. Differential pulse voltammetric method for the determination of linuron showed good linear range from 1.25 to 44.20 μg $cm^{-3}$, and in this dissertation for the first time were presented the application of TCP-CPE electrodes for determination of a pesticide in the anodic oxidation mode. Differential pulse stripping voltammetry method for the determination of carbendazim showed good linear range from 0.096 to 1.912 μg $cm^{-3}$, with the LOD of 0.06 μg $cm^{-3}$.

Besides the application of two-phase membrane extraction for sample preparation in analytical chemistry, the membrane extraction of pesticides using a hollow fibers membrane contactor was investigated for their removal from industrial wastewater. The optimum extraction conditions, which were previously determined for the extraction of the mixture of pesticides in a single hollow fibers, were used for the extraction of five selected pesticides in the membrane contactor under continuous mode of operation. The extraction parameters such as mass transfer coefficient, resistance to mass transfer, mass transfer flux through the contact surface, etc. were determined.

# 8. ЛИТЕРАТУРА


1. F.Hernández, O.J. Pozo, J.V. Sancho, L. Biljsma, M. Berreda, E. Pitarch, *J. Chromatogr. A* 1109 (2006) 242.
2. J.Å. Jönsson, L. Mathiasson, *TrAC-Trends Anal. Chem.* 18 (1999) 325.
3. R.Romero-González, E. Pastor-Montoro, J.L. Martínez-Vidal, A. Garrido-Frenich, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 20 (2006) 2701.
4. T Hyötyläinen, *Anal. Bioanal. Chem*. 394 (2009) 743.
5. J.Å. Jonsson, L Mathiasson, *J. Sep. Sci.* 24 (2001) 495.
6. Y Shen, L Grönberg, J.Å. Jönsson, *Anal. Chim. Acta* 292 (1994) 31.
7. N. Fontanals, T. Barri, S. Bergström, J.Å. Jönsson, *J. Chromatogr. A* 1133 (2006) 41.
8. K.E. Rasmussen, S. Pederson-Bjergaard, *TrAC-Trends Anal. Chem.* 23 (2004) 1.
9. J.Å. Jönsson, L. Mathiasson, *TrAC-Trends Anal. Chem.*18 (1999) 318.
10. Š. Schlosser, Pertraction Through Liquid and Polymeric Membranes in "Integration of Membrane Processes into Bioconversions", K. Bako, L. Gubicza, M. Mulder (Eds.), Kluwer Academic (2000) 73-100.
11. S. Srivastava, P. Goyal, M.M. Srivastava, Pesticides: Past, Present and Future, Handbook of Pesticides: Methods of Pesticide Residues Analysis, ed. LML Nollet, H.S. Rathore, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA (2010) 47-65.
12. M. Janjić, S. Mitrić, Pesticidi u poljoprivredi i šumarstvu, Poljoprivredni fakultet, Banja Luka (2004).
13. The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification: 2004. World Health Organization, Geneva, Switzerland (2005).
14. A. Boundina, C. Emmelin, A. Beeliouamer, M.F. Greier-Loustalot, J.M. Chovelon, *Chemosph.* 50 (2003) 649.
15. Y. Picó, C. Blasco, G. Font, *Mass. Spectrom. Rev*. 23 (2004) 45.
16. USEPA, Reregistration Eligibility Decision (RED), Linuron (EPA/NCEPI) (1995).
17. Tomlin, C.D.S (ed.). The pesticide manual, 15$^{th}$ ed., British Crop Protection Council: Farnham, Surrey, United Kingdom (2009).
18. www.ecifm.rdg.ac.uk/pesticides.htm
19. EEC Drinking water guidelines 80/779/EEC, EEC No L229/11-29. EEC, Brussels (1980).
20. J.Tekel, Š. Hatrik, *J. Chromatogr. A* 754 (1996) 397.
21. J. Gan, S. Bondarenko, Determination of pesticides in water in José L. Tadeo, editor, Analysis of pesticides in food and environmental samples, CRC Press, NY, SAD (2008) 231-256.

22. F. Rouessac, A. Rouessac, Chemical analysis-Modern instrumentation Methods and Techniques, John Wiley & Sons, Chichester (2007).
23. John R. Dean, Methods for environmental trace analysis, John Wiley & Sons, Newcastle (2003).
24. J.R. Dean, G. Wade, I.J. Barnabas, *J. Chromatogr. A* 733 (1996) 295.
25. H. Sabik, R. Jeannot, B. Rondeau, *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 217.
26. D.A. Labropoulou, E. Psillakis, T.A. Albanis, N. Kalogerakis, *Anal. Chim. Acta* 516 (2004) 205.
27. Q. Xiao, B. Hu, C. Yu, L. Xia, Z. Jiang, *Talanta* 69 (2005) 848.
28. E. Zhao, L. Han, S. Jiang, Q. Wang, Z. Zhou, *J. Chromatogr A*. 1114 (2006) 269.
29. D.A. Lambropoulou, T.A. Alabanis, *J. Chromatogr. A* 1072 (2005) 55.
30. M. Sandahl, L. Mathiasson, J.Å. Jönsson, *J. Chromatogr. A* 975 (2002) 211.
31. M. Sandahl, L. Mathiasson, J.Å. Jönsson, *J. Chromatogr. A* 893 (2000) 123.
32. L. Alder, K. Greulich, G. Kempe, B. Vieth, *Mass Spectrom. Review* 25 (2006) 838.
33. J. Mišović, T. Ast, Instrumentalne metode hemijske analize, TMF, Beograd (1994).
34. E.M. Garriado, C. Deleure-Matos, J.L.F.C. Lima, A.M.O. Brett, *Anal. Letter* 37 (2004) 1755.
35. Lj.M. Ignjatovic, D.A. Markovic, D.S. Besic, *Electroanal.* 5 (1993) 529.
36. D.C. Portela, I.M.F. Pereira, P. Paíga, C. Deleure-Matos, M.C.V.F. Vaz, *Anal. Bioanal. Chem*. 377 (2003) 356.
37. A. Guiberteau, T.G. Díaz, F. Salinas, J.M. Ortiz, *Anal. Chim. Acta* 305 (1995) 219.
38. М. Јовановић, В. Јовановић, ″Електроаналитичка хемија″, Технолошко металушки факултет, Београд, (1991).
39. J. Wang ″Analytical Electrochemistry″, 3rd ed., John Wiley &Sons, N. J., Canada (2006).
40. F. de Lima, G.B. Lucca, A.M.J. Barbosa, V.S. Ferreira, S.K. Moccellini, A.C. Franzoi, I.C. Vieira, *Enzyme Microb. Technol*. 47 (2010) 153.
41. M. Sreedilar, T.R. Madhusudana, K.R. Sirista, S.R. Jayarama, *Anal. Sci*. 19 (2003) 511.
42. G. Liu, Y. Lin, *Electrochem. Commun*. 7 (2005) 339.
43. D. Ozkan, K. Kerman, B. Meric, P. Kara, H. Demirkan, M. Polverajan, T.J. Pinnavaia, M. Ozsoz, *Chem. Mater*. 14 (2002) 1755.
44. R.L. McCreery, *Chem. Rev*. 108 (2008) 2646.
45. K. Kinoshita, Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties, John Wiley and Sons, New York, USA (1988).
46. K. Kalcher, I. Švancara, R. Metelka, K. Vytřas, A. Walcarius, "Heterogeneous Carbon Electrochemical Sensors", in: Encyclopedia of Sensors (C. A. Grimes, E.

C. Dickey, M. V. Pishko, eds.), Vol. 4, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, USA (2006) 283-429.
47. I. Švancara, K. Vytřas, K. Kalcher, A. Walcarius, J. Wang, *Electroanal*. 21 (2009) 7.
48. K. Vytřas, I. Švancara, R. Metelka, *J. Serb. Chem. Soc*. 74 (2009) 1021.
49. I. Švancara, A. Walcarius, K. Kalcher, K. Vytřas, *Cent. Eur. J. Chem.* 7 (2009) 598.
50. I. Švancara, J. Konvalina, K. Schachl, K. Kalcher, K. Vytřas, *Electroanal.* 10 (1998) 435.
51. I. Švancara, K.Vytras, *Anal. Chim. Acta* 273 (1993) 195.
52. K. Vytřas, I. Švancara, F. Renger, M. Srey, R. Vaňková, M.Hvízdalová, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 58 (1993) 2039.
53. I. Švancara, K. Kalcher, W. Diewald, K. Vytřas, *Electroanal.* 8 (1996) 336.
54. J. Konvalina, K. Vytřas, Determination of thallium(III) at a carbon paste electrode using potentiometric stripping analysis. In: Monitoring of Environmental Pollutants (K. Vytřas, J. Kellner, J. Fischer; Eds.), University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic (1999) 99-104.
55. K. Vytřas, I. Švancara, Carbon paste-based ion-selective electrodes. In *Sensing in Electroanal.* Vol. 2, K. Vytřas, K. Kalcher, Eds., Univ. Press Pardubice, Pardubice, Czech Republic (2007) 7-22.
56. I. Švancara, B. Ogorevc, M. Nović, K. Vytřas, *Anal. Bioanal. Chem.* 372 (2002) 795.
57. I. Švancara, J. Zima, K.Schachl, *Sci. Pap. Univ. Pardubice Ser. A* 4 (1998) 49.
58. Zs. Papp, I. Švancara, V. Guzsvány, K. Vytřas, F. Gaál, *Microchim. Acta* 166 (2009) 169.
59. Zs. Papp, V. Guzsvány, Sz. Kubiak, A. Bobrowski, L. Bjelica, *J. Serb. Chem. Soc*. 75 (2010) 681.
60. Zs. Papp, V. Guzsvány, I. Švancara, K. Vytřas, *J. Agric. Sci. Techn.* 5 (2011) 85.
61. Zs. Papp, Voltametrijska karakterizacija i određivanje odabranih neonikotinoida primenom različitih elektroda na bazi ugljenika, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, Srbija (2011).
62. V. Guzsvány, Zs. Papp, J. Zbiljić, O. Vajdle, M. Rodić, *Molecules* 16 (2011) 4451.
63. G.V. Barbosa-Cánovas, E. Ortega-Rivas, P. Juliano, H. Yan, Food Powders, Food Engineering Series, 2 (2005) 247-270.
64. Г.Т. Владисављевић, ″Вишефазни мембрански процеси у рамским модулима″, Задужбина Андрејевић, Београд (1998).
65. Т.М. Тртић, Г.Т. Владисављевић, Ј.Ј. Чомор, *Sep. Sci. Techn*. 35 (2000) 1587.
66. P.R. Danesi, *Sep. Sci. Techn*. 19 (1984-85) 857.
67. R.J. Marr, H.J. Bart, J. Draxler, *Chem. Engin. Proc*. 27 (1990) 59.
68. E.J. Fuller, N.N. Li, *J. Membr. Sci.* 18 (1984) 251.

69. M. Papantoni, N-K. Djane, K. Ndung′u, J.Å. Jönsson, L. Mathiasson, *Analyst* 120 (1995) 1471.
70. N-K. Djane, K. Ndung′u, F. Malcus, J.Å. Jönsson, L. Mathiasson, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 358 (1997) 822.
71. N.C. van de Merbel, *J. Chromatogr. A* 856 (1999) 55.
72. M. Knutsson, G. Nilvé, L. Mathiasson, J.Å. Jönsson, *J. Agric. Food Chem*. 40 (1992) 2413.
73. L.Y. Zhu, K.H. Ee, L.M. Zhao, H.K. Lee, *J. Chromatogr. A* 963 (2002) 335.
74. M.B. Melwanki, S.D. Huang, *Anal. Chim. Acta* 555 (2006) 139.
75. K. Hylton, S. Mitra, *J. Chromatogr. A* 1152 (2007) 199.
76. D.R. Olander, *AIChE Journal* 6 (1960) 233.
77. J. Marchese, M.E. Campderros, A. Acosta, *J. Chem. Techn. Biotech.* 57 (1993) 37.
78. L.D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 7.
79. S. Azzoug, O. Arous, H. Kerdjoudj, *Fresenius Environm. Bulletin* 18 (2009) 2123.
80. O. Arous, F.S. Saoud, M. Amara, H. Kerdjoudj, *Mat. Sci. Applic.* 2 (2011) 615.
81. J. De Gyves, E.R. de San Miguel, *Ind. Eng. Chem. Research* 38 (1999) 2182.
82. D.A. Lambropoulou, T.A. Albanis *J. Biochem. Biophys. Meth.* 70 (2007) 195.
83. J. Lee, H.K. Lee, K.E. Rasmussen, S. Pedersen-Bjergaard, *Anal. Chim. Acta* 624 (2008) 253.
84. J. Zhang, H.K. Lee, *J. Cromatogr. A* 1117 (2006) 31.
85. H.J. Pan, W.H. Ho, *Anal. Chim. Acta* 527 (2004) 61.
86. J.Å. Jönsson, P. Lövkvist, G. Audunsson, G. Nilvé, *Anal. Chim. Acta* 277 (1993) 9.
87. J.Å. Jönsson, L. Mathiasson, *J. Cromatogr. A* 902 (2000) 205.
88. J.Å. Jönsson, L. Mathiasson, *Adv. Chromatogr.* 41 (2001) 53.
89. P. Wieczorek, *J. Membr. Sci.* 127 (1997) 87.
90. A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, E. Drioli, *Sep. Purif. Tech.* 28 (2002) 235.
91. J.B. Quintana, I. Rodríguez, *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 1447.
92. L. Chimuka, E. Cukrowska, J.Å. Jönsson, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 707.
93. P.S. Chen, S.D. Huang, *Talanta* 69 (2005) 669.
94. J.Wu, H.K. Lee, *Anal. Chem.* 78 (2006) 7292.
95. C. Basheer, J.P. Obbrad, H.K. Lee, *J. Cromatogr. A* 1068 (2005) 221.
96. G. Audunson, *Anal. Chem.* 58 (1986) 2714.
97. M.A. Jeannot, F. Cantwell, *Anal. Chem.* 68 (1996) 2236.
98. M.A. Jeannot, F. Cantwell, *Anal. Chem.* 69 (1997) 235.
99. V. He, H.E. Lee, *Anal. Chem.* 69 (1997) 4634.
100. L. Zhao, H.K. Lee, *J. Cromatogr. A* 919 (2001) 381.
101. M. Ma, F. Cantwell, *Anal. Chem.* 70 (1998) 3912.
102. M. Ma, F. Cantwell, *Anal. Chem.* 71 (1999) 388.

103. K.E. Rasmussen, S. Pedersen-Bjergaard, *Anal. Chem.* 71 (1999) 2650.
104. L. Zhao, K.H. Lee, *Anal. Chem.* 74 (2002) 2486.
105. J.F. Liu, J.Å. Jönsson, P. Mayer, *Anal. Chem*. 77 (2005) 4800.
106. T. Barri, J.Å. Jönsson, *J. Cromatogr. A* 1186 (2008) 16.
107. J.Å. Jönsson, *Proceedings of ECOpole* 1 (2007) 37.
108. T. Kuuranne, T. Kotiaho, S. Pedersen-Bjergaard, K.E. Rasmussen, A. Leinonen, S. Westwood, R. Kostiainen, *J. Mass Spectrom.* 38 (2003) 16.
109. S. Pederson-Bjergaard, T.S. Ho, K.E. Rasmussen, *J. Sep. Sci.* 25 (2002) 141.
110. L. Hou, X. Wen, C. Tu, H.K. Lee, *J. Cromatogr. A* 979 (2002) 163.
111. S. Zorita, T. Barri, L. Mathiasson, *J. Cromatogr. A* 1157 (2007) 30.
112. J. Lezamiz, J.Å. Jönsson, *J. Cromatogr. A* 1152 (2007) 226.
113. F.W. Fifield, D. Kealey, ″Principles and Practice of Analytical Chemistry″, Blackwell Science Ltd., United Kindom (2000).
114. I.D. Wilson, E.R. Adlard, M. Cooke, C.F. Poole (Eds.), ″Encyclopedia of Separation Science″, Academic Press (2000).
115. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, ″Osnove analitičke kemije″, Školska knjiga, Zagreb (1999).
116. A. Saraftraz-Yazdi, A. Amiri, *TrAC-Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 1.
117. T. Msagati, L. Chimuka, E. Cukrowska, *Water SA*, 34 (2008) 421.
118. A. Gabelman, S-T. Hwang, *J. Membr Sci.* 159 (1999) 61.
119. www.liquicel.com
120. T.M. Trtić ″Ekstrakcija Tl (III) sa butil-acetatom u kontaktorima na bazi poroznih kapilara i primena u proizvodnji raduofarmaceutika $^{201}$TlCl″, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu (2000).
121. R. Klaassen, P.H.M. Feron, A.E. Jansen, *Chem. Eng. Res. Des.* 83 (2005) 234.
122. I.O. Uribe, J.A.I. Gulias, Modelling and optimiyation in solvent extraction and liquid membrane process. In M. Aguilar, Solvent extraction and liquid membranes. New York: Taylor & Francis Group, LLC (2008) 201-224.
123. A. Kumar, R. Haddad, F.J. Alguacil, A.M. Sastre, *J. Membr. Sci.* 248 (2005) 1.
124. A.K. Pabby, A.M. Sastre, Hollow fiber membrane-based separaton technology, Performance and design perspectives. In: M. Aguilar Solvent extraction and liquid membranes, New York (2008) 91-140.
125. H.M. Yeh, Y.K. Chen, *J. Membr. Sci*. 170 (2000) 235.
126. S. Shen, S. Kentish, G.W. Stevens, *Solvent Extr. Ion Exch.* 28 (2010) 817.
127. U. Cocchini, C. Nicolella, A.G. Livinston, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 4087.
128. J.G. Crespo, K. W. Böddeker, ″Membrane Processes in Separation and Purification″, Kluwer Academic Publishers (1993).
129. Z. Qi, E.L. Cussler, *J. Membr. Sci*. 23 (1985) 321.
130. Z. Qi, E.L. Cussler, *J. Membr. Sci*. 23 (1985) 333.

131. Z. Qi, E.L. Cussler, *AIChE J*. 31 (1985) 1548.
132. C. Yang, E.L. Cussler, *Biotechnol. Bioeng*. 69 (2000) 66.
133. A. Sengupta, P.A. Peterson, B.D. Miller, J. Schneider, C.W. Full, *Sep. Purif. Tech*. 14 (1998) 189.
134. M.F. San Roman, E. Bringas, R. Ibanez, I. Ortiz, *J. Chem. Technol. Biotechnol*. (2010) 2.
135. S. Schlosser L. Kubissova, J. Martak, *Proc. Euromembr. 95* 2 (1995) 398.
136. R.-S. Juang, J.-D. Chen, *J. Membr. Sci*. 164 (2000) 164.
137. M.M. Hossain, *Sep. Purify. Sci.* 18 (2001) 3027.
138. R. Kertész, M. Simo, S. Schlosser, *J. Membr. Sci*. 257 (2005) 37.
139. R. Basu, K.K. Sirkar, *Solvent Extr. Ion Exch.* 10 (1992) 119.
140. R. Prasad, K.K. Sirkar, *J. Membr. Sci*. 47 (1989) 235.
141. M. Pankhania, T. Stephenson, M.J. Semmends, *Water Res*. 28 (1994) 2233.
142. W. Kujawski. A.Warszawski, W. Rotajaczak, T. Porębski, W. Capala, I. Ostrowska, *Desalination* 163 (2004) 287.
143. R. Prasad, K.K. Sirkar, Membrane-based solvent extraction, in: W.S.W. Ho, K.K. Sirkar (Eds.), Membrane Handbook, Chapman & Hall, New York, (1992) 727-763.
144. W.S.W. Ho, T.K. Poddar, *Environ. Prog.* 20 (2001) 44.
145. C.H. Yun, R. Prasad, A.K. Guha, K.K. Sirkar, *Ind. Eng. Chem. Res*. 32 (1993) 1186.
146. E.A. Fouad, H.J. Bart, *Solvent Extr. Ion Exch.* 25 (2007) 857.
147. G.D. Bothun, B.L. Knutson, H.J. Strobel, S.E. Nokes, *J. Membr. Sci.* 227 (2003) 183.
148. G.T. Frank, K.K. Sirkar, *Biotech. Bioeng. Symp. Ser*. 15 (1985) 621.
149. K. Scott, Handbook of industrial membranes, Oxford: Elsevier, (1995).
150. M.C. Proter, Handbook of industrial membrane technology, Noyes Publications New Jury (1990).
151. M. Younas, S. Droun Bocquet, J. Sanchez, *J. Membr. Sci.* 323 (2008) 386.
152. I. Souchon, V. Athès, F.X. Pierre, M. Marin, *Desalination* 163 (2004) 39.
153. A. Baudot, J. Floury, H.E. Smorenburg, *AIChE J* 47 (2001) 1780.
154. S. Karoor, K.K. Sirkar, *Ind. Eng. Chem. Res*. 32 (1993) 674.
155. M.J. Gonzalez-Munoz, S. Luque, J.R. Alvarez, J. Coca, *J. Membr. Sci*. 213 (2003) 181.
156. B. Sengupta, M.S. Bhakhar, R. Sengupta, *Hydrometallurgy* 89 (2007) 311.
157. A. Kumar, A.-M. Sastre, Developments in non-dispersive membrane-based extraction-separation processes, In A.K. Sengupta, Y. Marcus, Ion Exchange Solvent Extraction Marcel Dekker, Inc., New York (2001) 331-469.
158. D. Ljubisavljević, A. Đukić, B. Babić, Prečišćavanje otpadnih voda, Građevinski fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd (2004).

159. www.water.epa.gov/scitech/wastetech/guide/pesticides/upload/1998_05_26_guide_p2_pdf_ch5.pdf
160. M. Bogner, M. Stanojević, O vodama, ETA, Beograd (2006).
161. www.pure-aqua.com/membrane-cleaning-systems
162. R.E. Ardrey, Liquid chromatography-Mass spectrometry: An introduction, John Wiley & Sons, Huddersfield (2003).
163. Y. Tao, J-F. Liu, T. Wang, G-B. Jiang, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 756.
164. A.I. Alonso, C.C. Pandelites, *J. Membr. Sci.* 110 (1996)151.
165. J. Đorđević, T. Trtić-Petrović, K. Kumrić, M.Purenović, *Hem. Ind*. 64 (2010) 221.
166. H. Hansson, A. Colmsjö, U. Nilsson, *J. Sep. Sci*. 33 (2010) 112.
167. J.F. Liu, L. Torän̈g, P. Mayer, J.Å. Jönsson, *J. Chromatogr. A* 1160 (2007) 56.
168. Ksenija R. Kumrić ″Membranska ekstrakcija Lu (III) u kontaktoru sa jednom mikroporoznom kapilarom i primena za razdvajanje nevezanog $^{177}$ Lu (III) i radiofarmaceutika obeleženog $^{177}$ Lu (III) ″, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu (2010).
169. T. Trtić-Petrović, J. Đorđević, N. Dujaković, K. Kumrić, T. Vasiljević, M. Laušević, *Anal. Bioanal. Chem.* 397 (2010) 2233.
170. M. Radišić, S. Grujić, T. Vasiljević, M. Laušević, *Food Chem.* 113 (2009) 712.
171. List of priority substances in field of water policy and amending Directive 2000/60/EC Offic J Euro Union L327 (2000) 1-73.
172. Council Directive (98/83/EC) on the quality of water intended for human consumption Offic J Euro Communities L330 (1998) 32-54.
173. J. Đorđević, Z. Papp, V. Guzsvány, I. Švancara, T. Trtić-Petrović, M. Purenović, K. Vytřas, *Sensors* 12 (2012) 148.
174. P. Hernandez, J. Vicente, M. Gonzalez, L. Hernandez, *Talanta* 37 (1990) 789.
175. F. De Lima, F. Gozzi, A.R. Fiorucci, C.A.L. Cardoso, G.J. Arruda, V.S. Ferreira *Talanta* 83 (2011) 1763.
176. M.J. Gonzalez De La Huebra, P. Hernández, Y. Ballesteros, L. Hernández, *Fresenius J. Anal. Chem.* 368 (2000) 853.
177. M.J. González de la Huebra, P. Hernández, Y. Ballesteros, L. Hernández, *Talanta* 54 (2001) 1077.
178. G.F. Wang, Y.Z. Piao, C.Y. Piao, *Chin. J. Anal. Chem*. 26 (1998)1490.
179. P. Manisankar, G. Selvanathan, C. Vedhi, *Appl. Clay Sci*. 29 (2005) 249.
180. P. Manisankar, G. Selvanathan, S. Viswanathan, H.G.Prabu, *Electroanal.* 14 (2002) 1722.
181. N.S. Lawrence, E.L. Beckett, J. Davis, R.G. Compton, *Anal. Biochem.* 303 (2002) 1.
182. I. Švancara, K. Vytřas, J. Barek, J. Zima, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 31 (2001) 311.
183. K. Ravichandran, R.P. Baldwin, *Anal. Chem.* 56 (1984) 1744.

184. F.N. Albahadily, H.A. Mottola, *Anal. Chem.* 59 (1987) 958.
185. M. Alonso, A. López-Delgado, A.M. Sastre, F.J. Alguacil, *Chem. Eng. J.* 118 (2006) 213.
186. Š. Schlosser, E. Sabolová, R. Kertész, L. Kubišová, *J. Sep. Sci.* 24 (2001) 509.
187. P. Harriott, S.V. Ho, *J. Membr. Sci.* 135 (1997) 55.
188. A.G. Asimakopoulou, A.J. Karabelas, *J. Membr. Sci.* 271 (2006) 151.
189. D. Trébouet, M. Burgard, J.M. Loureiro, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 97.
190. N. Dujaković, S. Grujišić, M. Radišić, T. Vasiljević, M. Laušević, *Anal. Chim. Acta* 678 (2010) 63.

# 9. БИОГРАФИЈА И БИБЛИОГРАФИЈА

## Биографија

**Лични подаци**

| | |
|---|---|
| **Име и презиме** | Јелена Ђорђевић |
| **Титула:** | Дипломирани хемичар |
| **Датум рођења** | 30.4.1980. |
| **Место рођења** | Ниш, Република Србија |
| **Адреса** | Љуба Вучковића 11/14, 11000 Београд |
| **Е-меил** | jdjordjevic@vinca.rs |
| **Држављанство** | Републике Србије |

**Образовање**

| | |
|---|---|
| ▪ **2006-до данас** | Студент докторских студија на Природно-математичком факултету, Универзитет у Нишу, Катедра за индустријску и примењену хемију |
| ▪ **1999-2005.** | Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу Дипломирала у априлу 2005. године на Катедри за индустријску и примењену хемију, са просечном оценом 8,88 и оценом на дипломском раду 10 |

- **1995-1999.** Гимназија "9.мај", Ниш

## Радно искуство

- **2009-до данас** Институт за нуклеарне науке Винча, Лабораторија за физику (010), Београд

  Звање: истраживач-сарадник
  Ужа специјалност: сепарациона хемија (мембранска екстракција)
  - од 1.01.2009. године учествује у реализацији пројекта "Физика и хемија са јонским сноповима" у области сепарационе хемије
- **2006-2008.**
  - Медицински факултет у Нишу, Студијска група Фармација, предмет Општа и неорганска хемија. Учествовала у извођењу практичне наставе на овом предмету

## Додатна обука

- **2011.** Стипендија CEEPUS II, Универзитет у Пардубицама, Факултет за хемијску технологију, Департман за аналитичку хемију, Чешка Република, студијски боравак, 1.4 - 22.4
- **2010.** Center of Applied Spectroscopy, International Summer Schools 2010, GS-MS, Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду
- **2009.** 2nd Mass Spectrometry Summer School, Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу
- **2008.** International Training Workshop on Physical-Chemical Aspects of Environmental Health, Медицински факултет, Универзитет у Нишу

**Награде и стипендије**

- **2006-2008.** Стипендиста Министарства науке Републике Србије
- **2003.** Проглашена за студента генерације
- **2002-2003.** Носилац је стипендије Фонда за стипендирање студената хемије "Ана Бјелетић и Иван Марковић"

**Остале вештине**

**Страни језици** Енглески

**Чланства** Члан је Српског хемијског друштва, Euroscience и YEBN (Young European Biotech Network)

## БИБЛИОГРАФИЈА

**Рад у врхунском међународном часопису ($M_{21}$ = 8):**


1. **J. Đorđević**, Z. Papp, V. Guzsvány, I. Švancara, T. Trtić-Petrović, M. Purenović, K. Vytřas, *Voltammetric determination of linuron herbicide using a tricresyl phosphate carbon paste electrode,* Sensors, 12 (1) (2012), 148-161 (IF:1,774)

2. T. Trtić-Petrović, **J. Đorđević**, N. Dujaković, K. Kumrić, T. Vasiljević, M. Laušević, *Determination of selected pesticides in environmental water by employing liquid-phase microextraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 397(6) (2010), 2233-2243 (IF:3,841)

3. T.M. Trtić-Petrović, K.R. Kumrić, **J.S. Đorđević**, G.T. Vladisavljević, *Extraction of lutetium(III) from aqueous solutions by employing a single fibre-supported liquid membrane*, Journal of Separation Science, 33(13) (2010) 2002-2009 (IF: 2,631)

**Рад у међународном часопису ($M_{23}$ = 3):**

4. **J. Đorđević**, T. Trtić-Petrović, K. Kumrić, M. Purenović, *Application of ACD/LABS 12 program for determination of conditions for experimental membrane extraction of pesticides*, Hemijska industrija, 64(3) (2010), 221-225 (IF:0,137)

**Радови саопштени на скупу међународног значаја штампан у целини ($M_{33}$ = 1):**

5. K.R. Kumrić, **J.S. Đorđević**, T.M. Trtić-Petrović, *Membranska pertrakcija lutecijuma u kontaktoru sa jednom kapilarnom membranom - uticaj zapremine akceptora na efikasnost procesa,* 49th Meeting of the Serbian Chemical Society, Kragujevac, May 13-14, 2011, Proceedings, p. 55-59

6. **J.S. Đorđević**, T.M. Trtić-Petrović, N.N. Dujaković, K.R. Kumrić, T.M. Vasiljević, M.D. Laušević, M.M. Purenović, *Membranska ekstrakcija pesticida*, 48th Meeting of the Serbian Chemical Society, Нови Сад, Април 21, 2010, Proceedings, p. 144-147

**Саопштење са међународног скупа штампано у изводу ($M_{34}$ = 0,5):**

7. T. Trtic-Petrovic, **J. Djordjevic**, K. Kumric, *Ionic liquid based non-dispersive liquid phase microextraction for the extractions of pesticides from industrial waste water samples*, 1st International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology, September 4-7, 2011, Sitges, Spain, Poster Seassion, P 40

8. **J. Đorđević**, A. Ashrafi, V. Guzsvány, Zs. Papp, K. Vytřas, I. Švancara, T. Trtić-Petrović, *Determination of Carbendazim fungicide by differential pulse stripping voltammetry at a tricresyl phosphate-based carbon paste electrode,* Abstracts of the 16th European Conference on Analytical Chemistry, Euroanalysis 2011, Challenges in Modern Analytical Chemistry, September 11-15, 2011, Belgrade, Poster Session A, EC13, p. 198

9. **J. Đorđević**, Z. Papp, V. Guzsvány, I. Švancara, M. Purenović, T. Trtić-Petrović, Karel Vytřas, *Voltammetric determination of Linuron herbicide using a carbon paste electrode containing tricresyl phosphate as a binder*, Book of Abstracts of the 18th Young Investigators Seminar on Analytical Chemistry (YISAC), June 28-July 1, 2011, Novi Sad, p. 23

10. **J. Đorđević**, A. Kalijadis, K. Kumrić, Z. Jovanović, Z. Laušević, M. Purenović, T. Trtić-Petrović, *Voltammetric determination of linuron insecticide in methanol using a boron doped, glassy carbon and commercial glassy carbon electrode,* Program and Book of Abstracts of the Ninth young researchers conference materials sciences and engineering, December 20-22, 2010, Belgrade, p. 37

11. K. Kumrić, T. Trtić-Petrović, **J. Đorđević**, G. Vladisavljević, *Determination of the overall mass transfer coefficient of Lu(III) in a single hollow fibre pertraction,* Book of Abstracts of the 5th Membrane Science and Technology Conference of the Visegrad Countries with Wider International Participation, PERMEA 2010, September 4-8, 2010, Tatranske Matliare, Slovakia, p. 81

12. T. Trtić-Petrović, **J. Đorđević**, N. Dujaković, K. Kumrić, T. Vasiljević and M. Laušević, *Determination of selected pesticides in environmental water by employing membrane based liquid-liquid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry*, Book of Abstracts of the 6th International Conference: Instrumental Methods of Analysis, Modern Trends and Applications, October 4-8, 2009, Athens, Greece, p. 276

**Саопштење са скупа националног значаја штампано у изводу ($M_{64}$ = 0,2):**

13. **J.S. Đorđević**, A.M. Kalijadis, K.R. Kumrić, Z.M. Jovanović, Z.V. Laušević, M.M. Purenović, T.M. Trtić-Petrović, *Electrochemical determination of linuron using by electrodes based on glassy carbon*, 49th Meeting of the Serbian Chemical Society, Kragujevac, May 13-14, 2011, Book of Abstracts, p. 36

14. **Ј. Ђорђевић**, Т. Тртић-Петровић, К. Кумрић, *Примена ACD/LABS 12 програма за одређивање експерименталних услова за мембранску екстракцију пестицида*, Књига апстраката Осме конференције младих истраживача-Наука и инжењерство нових материјала, Београд, 21-23. децембар 2009, стр. 25

**Из резултата добијених при изради ове докторске дисертације публиковани су научни радови и саопштења под редним бројем: 1, 2, 4, 6, 8, 9, 12, 14.**