

**НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ  
ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА  
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ**

**ПРЕДМЕТ:** Извештај Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације Весне Р. Антуновић, мастер хемичара.

На редовној седници Наставно-научног већа Хемијског факултета Универзитета у Београду, одржаној 14.06.2018. године, одређени смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације **Весне Р. Антуновић**, мастер хемичара, вишег асистента на Медицинском факултета на Универзитету у Бањој Луци, под насловом:

**“Примена  $MnCo_2O_4$  наночестица за модификацију електроде од стакластог угљеника”**

Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је седници одржаној дана 20.09.2018. године на захтев Хемијског факултета, дало сагласност на предлог теме докторске дисертације (број одлуке 61206-4033/2-18).

Комисија је докторску дисертацију прегледала и подноси Наставно-научном већу следећи

**ИЗВЕШТАЈ**

**А. Приказ садржаја дисертације**

Докторска дисертација Весне Р. Антуновић под наведеним насловом написана је на 82 стране, А4 формата (фонт 12, проред 1,0) и садржи 53 слике и 21 табелу (12 у Прилогу). Подељена је на следећа поглавља: 1. Увод (две стране), 2. Општи део (30 стране), 3. Експериментални део (осам страна), 4. Резултати и дискусија (20 страна), 5. Закључак (две стране), 6. Литература (16 страна, 228 цитата) и 7. Прилог (четири стране). У оквиру Прилога дата је Биографија кандидаткиње, Изјава о ауторству, Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада и Изјава о коришћењу. Поред наведеног,

дисертација садржи Захвалницу (једна страна), Сажетак на спрском и енглеском језику (по једна страна) и Садржај (две стране) и листу скраћеница (једна страна).

У **Уводу** ја наведен растући проблем загађења животне средине јонима тешких метала и важност њихове брзе детекције и квантификације. Као циљеви ове докторске дисертације наведени су једноставна синтеза те карактеризација наночестица мешаних оксида мангана и кобалта које ће бити употребљене за модификацију електроде од стакластог угљеника. Новосинтетисани наноматеријал нема штетан ефекат по животну средину те у том смислу представља унапређење електрохемијских техника које користе електроде на бази живе или бизмута. Овај сензор би затим био употребљен за одређивање јона тешких метала у узорцима вода и вина уз једноставну припрему узорака. Овај сензор би имао и већу осетљивост и нижу границу детекције у односу на постојеће комерцијалне електроде те би у том смислу представљао њихову замену.

Поглавље **Општи део** се бави значајем, карактеристикама, применом, синтезом и карактеризацијом наноматеријала са посебним освртом на наночестице мешаних оксида. Описане су различите методе синтезе наноматеријала, где су посебно описане сол-гел методе самосагоревања. Укратко су описане технике које се примењују за карактеризацију наноматеријала (FTIR, SEM, XRD, TGA и DTA). У овом делу је дат преглед литературе где је описана примена  $MnCo_2O_4$  наночестица у батеријама, кондензаторима, горивним ћелијама и као катализатора. У другом делу овог поглавља су наведени основни подаци о штетности испитиваних микроелемената на различите екосистеме, највише на човека и њихова заступљеност у природи. Дат је и детаљан преглед коришћених електроаналитичких техника за одређивање јона тешких метала. Осим тога, описане су волтаметријске технике за одређивање јона тешких метала уз употребу модификованих електрода на бази угљеника уз то детаљан преглед литературе. У последњем делу овог поглавља су наведени основни принципи проточно-инјекционе анализе као и њена примена за детекцију различитих анализата, уз употребу различитих модификованих електрода.

У **Експерименталном делу** дат је детаљан опис коришћених реагенаса, припреме раствора и пуфера, као и узорака. Приказана је синтеза наночестица и начин припреме електроде од стакластог угљеника као и њена модификација. Дат је и детаљан опис инструмената који су коришћени у оквиру ове докторске дисертације.

Поглавље **Резултати и дискусија** има четири целине. **Први део** се бави карактеризацијом синтетисаног  $MnCo_2O_4$  спинел материјала, одговарајућим физичко-хемијским техникама (FTIR, SEM, EDS, EDS и TG/DTA). У **Другом делу** су описане електрохемијске карактеристике модификоване електроде. Електрода је модификована наношењем суспензије наночестица на површину електроде. Поређени су циклични волтамограми за немодификовану и модификовану электроду за растворе кадмијума и олова. Оптимизовани су услови за анодну волтаметрију са обогаћивањем и сукцесивним растварањем анализата. Испитан је утицај рН, утицај времена и потенцијала акумулације на осетљивост сензора. Испитан је и утицај различитих интерферената на одређивање кадмијума и олова и описано је одређивање ова два анализата у различитим узорцима вода. У **трећој целини** су приказане електрохемијске карактеристике модификације електроде од стакластог угљеника уз наноматеријал и перфлуорисани полимер (нафион) који повећава осетљивост и селективност одређивања, као и стабилност самог сензора. Испитан је утицај разблажења узорака вина на одговор детектора, као и концентрације хлороводоничне киселине која се користи за припрему узорака. Оптимизован су услови за анодну волтаметрију са обогаћивањем и сукцесивним растварањем анализата и то потенцијал и време акумулације за одређивање олова и бакра у узорцима вина. Табеларно су приказани резултати одређивања ових анализата у различитим узорцима вина, као и резултати добијени референтном методом, атомском апсорпционом спектрометријом са електротермалном атомизацијом. За добијене вредности ових микроелемената израчунат је и фактор ризика. У **четвртој целини** описана је оптимизација проточни-инјекционог система са амперометријском детекцијом за одређивање бакра на електроди од стакластог угљеника модификованој синтетисаним наноматеријалом уз амперометријску детекцију. Снимљен је хидродинамички волтамограм ради одабира најосетљивијег радног потенцијала, испитан је утицај петље за узорак као и дебљина гаскета у проточној ћелији. Израчунат је линеарни опсег, граница детекције као и прецизност одређивања бакра.

У поглављу **Закључак** сумирани су резултати добијени у оквиру ове докторске дисертације.

Поглавље **Литература** обухвата референце из области истраживања и шире те тако покрива све делове дисертације.

У поглављу **Прилог** дат је табеларни приказ вредности на основу којих су конструисани графици приказани у оквиру ове дисертације.

## **Б. Кратак преглед остварених резултата**

У овој докторској дисертацији синтетисан је нови материјал –  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  наночестице цитрат-гел методом сагоревања. За карактеризацију синтетисаног материјала употребљене су технике: FTIR, симултана TGA/DTA, XRD и SEM. Резултати карактеризације су показали да је реч о композиту спинел структуре, веома добре термалне стабилности и да постоји веома добро слагање синтетисаног материјала са одговарајућом картицом (JCPDS, 23-1237). Дебај-Ширеровом формулом је израчунато да је величина кристалита 19 nm. SEM слике су показале порозну морфологију синтетисаног материјала налик на цветове са присутним полигоналним честицама на површини цветова. Дато је објашњење о вези између структуре материјала и побољшаних електрохемијских карактеристика модификоване електроде. Одређена је специфична површина синтетисаног материјала ( $28,37 \text{ m}^2/\text{g}$ ) те је методом енергетске дисперзионе анализе (EDS) потврђен елементални састав синтетисаног материјала и присуство мангана, кобалта и кисеоника са одговарајућим масеним процентима 6,06%, 7,54% и 86,39%.

Електрода од стакластог угљеника модификована је тако што је на њену површину нането 6  $\mu\text{l}$  суспензије модификатора у води, употребљена је за мерење садржаја јона олова и кадмијума у води методом линеарне анодне волтаметрије са обогаћивањем и сукцесивним растварањем (*Linear Sweep Anodic Stripping Voltametry*, LSASV). Претходно су оптимизовани услови мерења: врста и рН помоћног електролита, време акумулације, потенцијал акумулације и ометајући јони. Приказана је и разлика између одређивања олова и кадмијума са немодификованом и модификованом електродом. Најбољи резултати се добијају ако је потенцијал и време акумулације -1,4 V и 600 секунди. Приликом испитивања утицаја ометајућих јона показано је да мерење омета  $\text{Cu(II)}$  те је објашњено да се то дешава због присуства сумпорне киселине у помоћном електролиту која повећава дифузију овог јона. Код мерења  $\text{Pb(II)}$  одговор сензора је био линеаран у опсегу концентрација од 0,05 до 40  $\mu\text{mol/L}$  са коефицијентом корелације 0,9987 и границом детекције 8,06  $\text{pmol/L}$ . Код мерења јона кадмијума постоје два линеарна опсега

и то од 0,05 до 1,6  $\mu\text{mol/L}$  и од 1,6 до 40  $\mu\text{mol/L}$ . Коефицијенти линеарност за два опсега износили 0,9973 и 0,9929, а граница детекције 7,02  $\text{pmol/L}$ . Ова електрода је успешно примењена за мерење трагова олова и кадмијума у три реална узорка воде те је тако приказано да се може успешно користити као замена за стандардне електроде.

У узорцима вина одређиван је садржај бакра и олова линеарном анодном волтаметријом са обогаћивањем и сукцесивним растварањем. Као модификатор електроде, осим наночестица  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  коришћен је и нафион. Показано је да оваква електрода осетљива на јоне олова и бакра у присуству хлороводоничне киселине и калијум-хлорида као помоћног електролита. Експериментом је доказано да концентрација хлороводоничне киселине има значајан утицај на осетљивост сензора те је потврђено да се најбољи резултати добију уколико је коначна концентрација хлороводоничне киселине 0,1  $\text{mol/L}$ . Оптимални потенцијал и време акумулације су редом -1,4 V и 480 секунди. Овај сензор у узорку вина за олово даје опсег линеарности 0,01 – 8  $\text{mg/L}$  уз границу детекције од 1,67  $\mu\text{g/L}$ . За јоне бакра опсег линеарности је 0,01 – 5  $\text{mg/L}$ , граница детекције је 7,14  $\mu\text{g/L}$ . Садржај олова и бакра је одређен методом стандардног додатка. Садржај олова и бакра у узорцима вина одређен је референтном методом, атомском-апсорпционом спектрометријом уз електротермалну атомизацију. Студентовим t- тестом је утврђено да не постоји статистички значајна разлика између резултата добијених два метода.

За одређивање бакра и олова у узорцима вина израчунат је и фактор ризика (THQ). За овај прорачун употребљени су подаци одређивања садржаја бакра и олова линеарном анодном волтаметријом са обогаћивањем и сукцесивним растварањем уз модификовану радну электроду. Вредност фактора ризика је израчуната и за мушкарце и жене, старије од 18 година, а у обзир су узети и просечно трајање живота, телесна маса, дневна конзумација вина те референтне дозе за бакар и олово. Израчунате вредности фактора ризика су показале да измерени садржај олова и бакра у испитиваним узорцима вина не представљају ризик по здравље.

Електрода од стакластог угљеника модификована наночестицама  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  уз додаток нафиона, употребљена је за оптимизацију проточно-инјекционог система са амперометријском детекцијом. У овом делу експерименталног рада претходила је оптимизација система. Најбољи резултати добијени су када се одређивање врши при потенцијалу од -0,2 V у односу на  $\text{Ag/AgCl}$  референтну электроду, када се користи петља

за узорак од 20  $\mu\text{L}$  и гаскет дебљине 0,051 mm. Након снимања фиаграма стандардне серије различите концентрације јона бакра у вино конструисана је калибрациона крива. Одређена је граница детекције износила 1,17  $\mu\text{mol/L}$ , односно за петљи запремине 20  $\mu\text{L}$  одговара апсолутној маси бакра од 1,48 ng. На основу добијених резултата одређивања показано је да се овако модификована електрода може користити као детектор у амперометријској проточној ћелији.

## **В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе**

У овој докторској дисертацији први пут је употребљен  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  наноматеријал синтетисан цитрат-гел методом сагоревања. Ова врста мешаних оксида метала је употребљена за одређивање кадмијума у узорцима вода [1], али је сама синтеза изведена методом копреципитације, а сензор је показао селективност само за јоне кадмијума у узорцима вода. Кандидаткиња је у овој дисертацији користила цитрат-гел методу синтезе, која је поред своје једноставности и економичности пружила добру контролу над стехиометријом у узорку и добру хемијску хомогеност производа. Метода је омогућила успешно синтетисање спинел структуре  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  наноматеријала, са порозном структуром и морфологијом цвета. Предност овако синтетисаног наноматеријала честица  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  је могућност истовременог електрохемијског одређивања више јона тешких метала у реалним узорцима као што су вода и вино. Сличан сензор модификоване електроде од стакластог угљеника модификованом само оксидом мангана примењен је за симултано одређивање олова и кадмијума, али добијене су лошије границе детекције (5,56  $\mu\text{g/L}$  за олово и 5,84  $\mu\text{g/L}$  за кадмијум) уз волтаметрију са линеарном променом потенцијалом уз обогаћивање и анодно растварање (LSASV) [2] као и у овој дисертацији. Добијени резултати из ове дисертације могу да се пореде са резултатима добијеним за одређивање олова и кадмијума много осетљивијим електрохемијским техникама као што су диференцијално пулсна анодна волтаметрија са обогаћивањем и сукцесивним анодним растварањем (DPASV) [3] или волтаметрије са правоугаоним таласима (SWASV) [4], при чему је примењени сензор у овој докторској дисертацији показао већу осетљивост (нижа граница детекције) као и знатно шири линеарни опсег.

Одређивање садржаја тешких метала у узорцима вина још увек представља изазов у аналитичкој хемији [5]. Код анализе вина, као узорка са врло сложеним матриксом, високим садржајем и органских и неорганских супстанци, без обзира на примењену аналитичку технику, веома важан корак анализе је припрема узорка. Додатком реагенаса за уклањање сметњи увек постоји ризик од контаминације узорака [6]. Често се за припрему узорака користе смеше киселине и водоник-пероксида [7] или смеше киселина уз UV дигестију [8]. У овој дисертацији примењена је једноставна припрема узорака вина, разарањем уз концентровану хлороводоничну киселину и филтрирањем добијеног раствора. Оваквом припремом могли су се симултано одредити олово и бакар волтаметријом са линеарном промерном потенцијала уз обогаћивање и анодно растварање. Тачност резултата је потврђена референтном методом, атомском апсорпционом спектрометријом са електротермалном атомизацијом [9].

Оваква структура материјала сматра се одговорном за могућност истовременог одређивања различитих анализата у узорцима вода и вина.

## Литература

1. Velmurugan M., Chen S-M., Synthesis and characterization of porous  $\text{MnCO}_2\text{O}_4$  for electrochemical determination of cadmium ions in water samples, *Scientific Reports*, (2017), 7(1), 653
2. Mališić M., Janošević A., Šljukić Paunković B., Stojković I., Ćirić-Marjanović G., Exploration of  $\text{MnO}_2$ /carbon composites and their application to simultaneous electroanalytical determination of Pb(II) and Cd(II), *Electrochimica Acta*, (2012), 74, 158-164
3. Lee G.-J., Kim C.K., Lee M.K., Rhee C.K., Simultaneous voltammetric determination of Zn, Cd and Pb at bismuth nanopowder electrodes with various particle size distribution, *Electroanalysis*, (2010), 22(5), 530-535
4. Zhang B., Chen J.D., Zhu H., Yang T.T., Zou M.L., Zhang M., Du M.L., Facile and green fabrication of size-controlled AuNPs/CNFs hybrids for the highly sensitive simultaneous detection of heavy metal ions, *Electrochimica Acta*, (2016), 196, 422-430

5. Vojinović T., Jauković M., Potpara Z., Dizdarević S., Zejnilović R., Determination of heavy metals in wine products in Montenegro in order to protect consumer health, *Progress in Nutrition*, (2020), 22(3), e2020029
6. Stozhko N.Y., Kolyadina L.I., Electrochemical sample preparation for the voltammetric determination of heavy-metal ions in wine, *Journal of Analytical Chemistry*, (2005), 60, 901
7. Alkis I.M., Oz S., Atakol A., Yilmaz N., Anli R.E., Atakol O., Investigation of heavy metal concentrations in some Turkish wines, *Journal of Food Composition and Analysis*, (2014), 33(1), 105-110
8. Baldo M.A., Bragato C., Daniele S., Determination of lead and copper in wine by anodic stripping voltammetry with mercury microelectrodes: assessment of the influence of sample pretreatment procedure, *Analyst*, (1997), 122, 1-5
9. Plotka-Wasyłka J., Rutkowska M., Cieslik B., Tyburcy A., Namiesnik J., Determination of selected metals in fruit wines by spectroscopic techniques, *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, (2017), Article ID 5283917

#### **Г. Објављени радови и саопштења која чине део дисертације**

##### **M22 – Радови објављени у истакнутом међународном часопису**

**Antunović V., Ilić M., Baošić R., Jelić D., Lolić A.,** Synthesis of MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as modifiers for simultaneous determination of Pb(II) and Cd(II). *Plos One* 14(2), e0210904 (2019).

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0210904>

IF<sub>2019</sub>=2.740

Поље истраживања: Multidisciplinary Sciences (27/71, 2019)

ISSN: 1932-6203

**Antunović V., Tripković T., Tomašević B., Baošić R., Jelić D., Lolić A.,** Voltammetric determination of lead and copper in wine by modified glassy carbon electrode. *Analytical Sciences* (2021), Volume 37, Issue 2, Pages: 353-358

<https://doi.org/10.2116/analsci.20P302>

IF<sub>2019</sub>=2.049



Поље истраживања: Chemistry, Analytical (49/86, 2019)

ISSN: 0910-6340

#### **M34 – Радови саопштени на скупу међународног значаја штампани у изводу**

**Antunović V., Jelić D., Nedić Z., Ilić M., Lolić A.,** “*Synthesis and Characterization of MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> porous spinel oxide*”; 1<sup>st</sup> International Conference on Electron Microscopy of Nanostructures; ELMINA 2018, August 27-29, 2018, Beograd, Srbija, Book of Abstracts P02.15

#### **Д. Провера оригиналности докторске дисертације**

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (Гласник Универзитета у Београду, бр. 204/22.06.2018.), дана 19. априла 2021. године извршена је провера оригиналности ове докторске дисертације. Помоћу програма *iThenticate*, утврђено је да подударање текста износи **7%**.

Највише преклапања (3%) пронађено је са интернет страницом Националног Репозиторијума Дисертација у Србији, а преклапање од 1% пронађено је са интернет страницом Дигиталне библиотеке докторских дисертација одбрањених на Универзитету у Новом Саду. Преклапање са осталим изворима је мање од 1% и последица је цитата, назива и скраћеница коришћених метода и инструмената, библиографских података о коришћеној литератури, односно такозваних општих места и података, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, сматрамо да је докторска дисертација **Весне Р. Антуновић** у потпуности оригинална, као и да су у потпуности поштована академска правила цитирања, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

## Б. Закључак

Комисија је на основу детаљног прегледа докторске дисертације под насловом **“Примена  $MnCo_2O_4$  наночестица за модификацију електроде од стакластог угљеника”** закључила да се кандидаткиња **Весна Р. Антуновић** успешно решила постављене задатке на примену овог модификатора за одређивање садржаја микроелемената у узорцима воде без њене претходне припреме као и у узорцима вина уз једноставну припрему узорака, и развила модификовану электроду која има боље карактеристике од комерцијално доступних и која би у будућности могла да замени до сада највише коришћене електроде на бази живе. Кандидаткиња је развила нови тип електроде која може да се користи као волтаметријски сензор.

Научно-истраживачки рад кандидаткиње је публикован у два научна рада која су директно проистекла из докторске дисертације, оба у истакнутим међународним часописима (категорија M22), на оба рада је први аутор. Такође, резултати истраживања проистекли из ове дисертације су саопштени у једном саопштењу на скупу од националног значаја штампаном у изводу (категорија 64) у којем је кандидаткиња први аутор.

Комисија закључује да резултати објављени у оквиру ове докторске дисертације представљају значајан и оригиналан научни допринос одређивању микроелемената у различитим узорцима. Овако припремљена електрода и развијене електроаналитичке технике би могле да се прихвате као рутинске и на тај начин имају велики значај. Побољшање селективности и снижавање границе детекције доприноси поузданој контроли садржаја токсичних микроелемената уз знатно ниже трошкове одређивања. Комисија, такође, сматра да се ова дисертација неоспорно уклапа у савремене токове електроаналитичке хемије.

На основу свега изложеног, а у складу са Законом о високом образовању, Статутом Хемијског факултета, Комисија сматра да су испуњени сви услови за одбрану докторске дисертације и предлаже Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду да, поднету докторску дисертацију Весне Р. Антуновић, мастер хемичара, под

насловом “Примена  $MnCo_2O_4$  наночестица за модификацију електроде од стакластог угљеника” прихвати и одобри њену одбрану за стицање звања Доктора хемијских наука.

У Београду, 27.04.2021. године

Чланови комисије:

Др Александар Лолић, ванредни професор  
Хемијски факултет Универзитета у Београду, ментор

Др Дијана Јелић, ванредни професор  
Природно-математички факултет Универзитета у Бањој Луци, ментор

Др Драган Манојловић, редовни професор  
Хемијски факултет Универзитета у Београду, члан комисије

Др Рада Баошић, ванредни професор  
Хемијски факултет Универзитета у Београду, члан комисије