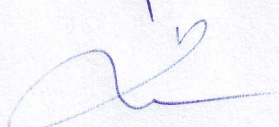


УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКОГ ФАКУЛТЕТА

ПРИМЉЕНО: 17.04.2012.			
Орг. ј.д.	Број	ПРИЛОГ	ВРЕДНОС
03	320/7	-	-

Извештај СТОПАСА


**НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКОГ ФАКУЛТЕТА
У КРАГУЈЕВЦУ**

Предмет: Извештај комисије за оцену и одбрану докторске дисертације **мр Зорана Б. Симића**

На седници Наставно-научног већа Природно-математичког факултета у Крагујевцу, одржаној 07.03.2012. године (одлука број: 170/X-2) одређени смо у комисију за подношење извештаја о урађеној докторској дисертацији под насловом:

„Примена сулфидних минерала као потенциометријских сензора за ацидо-базне титрације у неким неводеним растварачима“

кандидата **мр Зорана Б. Симића**.

Мр Зоран Б. Симић је поднео рукопис своје докторске дисертације Наставно-научном већу Природно-математичког факултета у Крагујевцу на оцену. Ми смо прегледали рукопис, дали своје сугестије након чега је **Мр Зоран Б. Симић** унео све потребне корекције и на основу тога подносимо Наставно-научном већу Природно-математичког факултета у Крагујевцу следећи

ИЗВЕШТАЈ

1. Значај и допринос докторске дисертације

Јонометрија представља нову област физичко-хемијских испитивања у аналитичкој хемији која се последњих година нагло развија. Основни задатак јонометрије је да се направе јон-селективне електроде једноставне конструкције, практично применљиве, осетљиве и селективне према различитим врстама јона и молекула. Испитивања су првенствено усмерена на нове сензорске материјале, уз

могућност њихове примене за одређивање јонских врста у траговима. Сулфидни минерали, као нови рН сензори, само су делимично испитани у води и неводеној средини. Отуда постоји потреба да се детаљније испитају карактеристике и њихова примена као сензора у различитим неводеним растварачима. Диполарни апротични растварачи су примењени као медијуми за одређивање слабих органских киселина и база јер побољшавају услове рада у односу на водену средину. Диполарни апротични растварачи имају релативно високе вредности pK_s , широке области радних потенцијала, показују диференцирајући ефекат на јачину киселина и база, уз бољу растворљивост органских и неорганских супстанци у односу на воду.

Уместо класичне методе титрације примењена је кулометријско-потенциометријска метода одређивања. Захваљујући електрохемијском генерисању реагенса у испитиваним системима са квантитативним искоришћењем струје, анализирани су раствори ниских концентрација са великом тачношћу и добром репродуктивношћу. Применом кулометријских поступака анализе избегава се коришћење стандардних раствора, уношење воде, промена запремине и састава радног раствора, чиме се процес титрације у великој мери поједностављује, убрзава и аутоматизује, уз коришћење једноставних апаратура.

Природни сулфидни минерали пирита (FeS_2), халкопирита ($CuFeS_2$) и галенита (PbS) су мало испитивани као сензори за водоникове јоне, како у води, тако и у неводеној средини, док за минерале ковелин (CuS) и халкозин (Cu_2S) нема литературних података о њиховој примени као рН сензора. Електроде са чврстом, кристалном мембраном на бази ових минерала примењене су при потенциометријским и кулометријско-потенциометријским киселинско-базним титрацијама у ацетонитрилу, пропионитрилу, бензонитрилу, метанолу, етанолу, ацетону и смешама растварача пропионитрил/етиленкарбонат и нитрометан/етиленкарбонат и резултати упоређивани са резултатима добијеним применом стаклене електроде при истим радним условима. Ове индикаторске електроде су употребљене за одређивање супстанци киселог и базног карактера, биолошки активних једињења, као и неких супстанци токсичних за животну средину. Описане су карактеристике хуминских и фулвинских киселина, одређена њихова киселост применом потенциометрије и комбиноване кулометријско-потенциометријске методе. При кулометријско-потенциометријском одређивању киселости хуминских киселина коришћена је паладијум/водонична електрода за генерисање водоникових јона као титрационог средства, уз примену електрохемијских сензора пирита, халкопирита, галенита, као и електрода на бази минерала ковелина и халкозина. Применом кулометрије генерисани су водоникови јони анодном оксидацијом деполаризатора *o*-дихидроксибензена и неких естара галне киселине и лиат јони катодном редукцијом *m*-крезола и 3-метоксифенола у циљу њихове даље примене за ацидо-базне титрације у неводеној средини.

Наведени сензорски материјали знатно проширују област применљивости волуметријских метода, повећавају селективност и осетљивост, као и број супстанци које се могу квантитативно одредити.

2. Оцена оригиналности научног рада

Предмет ове докторске дисертације је испитивање примене природних минерала пирита, халкопирита, галенита, ковелина и халкозина за кулометријско-потенциометријска одређивања супстанци киселог и базног карактера, хуминских и фулвинских киселина и биолошки активних једињења у неким диполарним апротичним растварачима и смешама растварача (пропионитрил/етиленкарбонат и нитрометан/етиленкарбонат).

На основу ових испитивања утврђено је:

1. Индикаторске електроде са сензорима на бази коришћених природних сулфидних минерала показују релативно брз одзив, стабилан потенцијал, могућност примене без временског ограничења, отпорност и инертност у испитиваним растварачима. Ове електроде се могу користити без претходних припрема и мерљивих одступања потенцијала, укључујући и могућност њихове сукцесивне употребе у неводним растварачима. Резултати добијени применом ових електрода су у сагласности са резултатима добијеним применом стаклене електроде.

2. Пиритна електрода показује линеарну зависност са нагибом од 56 mV у ацетонитрилу и 52 mV по декади у пропионитрилу као растварачу. Зависност потенцијала халкопиритне електроде од концентрације *p*-толуенсулфонске киселине такође је линеарна са нагибом од 63 mV у ацетонитрилу и 55 mV по декади у пропионитрилу. Галенитна, као и електроде на бази ковелина и халкозина, показују суб-Нернстовску зависност у етанолу и ацетону и смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат.

3. Сулфидне електроде као индикаторске електроде су успешно примењене за одређивање органских киселина и база различите јачине и структуре: *p*-толуенсулфонска, 5-сулфосалицилна, трихлорсирћетна, оксална, бензоева, антранилна, барбитурна киселина, цистеин хидрохлорид, *N,N'*-дифенилгуанидин, аргинин и лизин. Стандардна девијација одређивања испитиваних једињења мања је од 0,9%.

4. Киселост хуминских и фулвинских киселина је одређена потенциометријском и комбинованом кулометријско-потенциометријском методом у алкалном раствору који садржи испитивани узорак. Као титрационо средство при кулометријском одређивању киселости хуминских киселина коришћени су водоникови јони генерисани анодном оксидацијом водоника раствореног у паладијуму, док је при одређивању киселости фулвинских киселина у воденој и неводеној средини коришћена класична потенциометријска метода, титрацијом узорка раствором тетраетиламонијум-хидроксида у метанолу.

5. Кулометријским путем генерисани водоникови јони, добијени оксидацијом *o*-дихидроксibenзена и неких естара галне киселине, коришћени су за титрацију база (трибутиламин, колидин и 2,2'-дипиридил) у пропионитрилу и бензонитрилу као растварачима. Титрација је вршена уз визуелно и потенциометријско одређивање завршне тачке титрације са квантитативним искоришћењем струје.

6. Кулометријски генерисана база, добијена катодном редукацијом *m*-крезола и 3-метоксифенола, употребљена је за титровање *p*-толуенсулфонске, 5-сулфосалицилне, трихлорсићетне и оксалне киселине у ацетонитрилу, пропионитрилу и смеси растварача (пропионитрил/етиленкарбонат и нитрометан/етиленкарбонат). Генерисани лиат јони коришћени су за титрацију испитиваних киселина са потенциометријским одређивањем завршне тачке титрације применом природних монокристала пирита и халкопирита као индикаторских електрода. Редукација *m*-крезола и 3-метоксифенола се врши у квантитативном приносу.

Оригиналност и актуелност резултата у оквиру ове докторске дисертације верификована је објављивањем у облику три научна рада у водећим међународним часописима (један M21 и два M22).

Из свега напред наведеног може се закључити да је поднета докторска дисертација **мр Зорана Б. Симића** резултат оригиналног научног рада кандидата у области Аналитичке хемије.

3. Преглед остварених резултата рада кандидата у области Аналитичке хемије

Мр Зоран Б. Симић је до сада постигао запажене резултате из области Аналитичке хемије. Постигнути резултати штампани су у облику већег броја научних радова и саопштења на међународним и домаћим конференцијама.

3.1 Магистарска теза

Зоран Симић

„Кулометријско-потенциометријско одређивање база у нитрилима, нитрометану и сулфолану”

Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу, 1991. **M72**

3.2 Списак радова

3.2.1 R. Mihajlović, V. Vajgand, Z. Simić

Coulometric generation of H^+ ions by oxidation of hydrogen dissolved in palladium in benzonitrile and propionitrile

Bull. Chem. Technol. Macedonia, 7 (1989) 103.

ISSN 0350-0136

- 3.2.2 R. Mihajlović, V. Vajgand, Z. Simić
Coulometric generation of hydrogen ions by anodic oxidation of some organic compounds in nitromethane, sulpholane, acetonitrile and acetic acid-acetic anhydride
Anal. Chim. Acta. **265** (1992) 35.
ISSN 0003-2670; **M21**
- 3.2.3 R. Mihajlović, Z. Simić, Lj. Mihajlović, A. Jokić, M. Vukašinović, N. Rakićević
Application of hydrogen-palladium and deuterium-palladium electrodes in the coulometric-potentiometric determination of bases in some dipolar aprotic solvents
Anal. Chim. Acta. **318** (1996) 287.
ISSN 0003-2670; **M21**
- 3.2.4 R. Mihajlović, Z. Simić, Lj. Mihajlović, M. Vukićević
Determination of autoprotolysis constants of some non-aqueous solvents using coulometric titration
Talanta **43** (1996) 2131.
ISSN 0039-9140; **M22**
- 3.2.5 M. Antonijević, Z. Simić, Z. Petrović
Natural Sulphide Minerals as Sensors for Determination of Total Acidity of Humic and Fulvic Acids
Sensor Letters **7** (2009) 523.
ISSN 1546-198X; **M21**
- 3.2.6 Zoran Simić, Zorka Stanić, Milan Antonijević
Use of sulphide minerals as electrode sensors for acid-base potentiometric titrations in non-aqueous solvents and their application for the determination of certain biologically active substances
Sensor Letters **8** (2010) 784.
ISSN 1546-198X; **M22**
- 3.2.7 Zoran Simić, Zorka Stanić, Milan Antonijević
Application of Pyrite and Chalcopyrite Electrodes for the Acid-Base Determinations in Nitriles
J. Braz. Chem. Soc. **22** (2011) 709.
ISSN 0103-5053; **M22**
- 3.2.8 Zorka Stanić, Tijana Dimić, Zoran Simić, Ljiljana Jakšić, Stella Girousi
Electrochemical characterization and analytical application of arsenopyrite mineral in non-aqueous solutions by voltammetry and potentiometry
Polyhedron **30** (2011) 702.
ISSN 0277-5387; **M22**
- 3.3 *Списак саопштења (штампаних у целини)*

- 3.3.1 R. Mihajlović, D. Maljković, Lj. Mihajlović, Z. Simić
Composition of active mud and water in the system for purification of polluted waters from the town Kragujevac
I regional symposium, Vrnjačka Banja, 1995. (S) Ip-38, 251-254.
- 3.3.2 R. Mihajlović, K. Plavšić, Lj. Mihajlović, Z. Simić
Accumulation of some heavy metals in soil on the territory of the Smederevska palanka community
I regional symposium, Vrnjačka Banja, 1995. (S) Ip-36, 243-246.
- 3.3.3 Zoran B. Simić
Coulometric-potentiometric determination of pK_a values of bases in ethylene carbonate and dimethylsulfoxide
7th Symposium on Analytical and Environmental problems, SZAB, Szeged, 2000, p. 229-233.
- 3.3.4 Zoran B. Simić
Coulometric-potentiometric determination of acids and bases in dipolar aprotic solvents
7th Symposium on Analytical and Environmental problems, SZAB, Szeged, 2000, p. 234-238.
- 3.3.5 Zoran B. Simić
Coulometric-potentiometric determination of acids and bases in nitrile and ketone media
8th Symposium on Analytical and Environmental problems, SZAB, Szeged, 2001, p. 127-131.
- 3.4 *Списак саопштења (штампаних у изводу)*
- 3.4.1 R. Mihajlović, V. Vajgand, Z. Simić
Kulometrijsko generisanje H^+ jonova anodnom oksidacijom nekih organskih depolarizatora u nitrilima
Savetovanje SHD, Beograd, 1988, AH-17.
- 3.4.2 R. Mihajlović, V. Vajgand, Z. Simić
Kulometrijsko generisanje H^+ jonova u propionitrilu i benzonitrilu oksidacijom vodonika rastvorenog u paladijumu
Fifth Yugoslav Symposium on Analytical Chemistry, Ohrid, 1988, EM-53.
- 3.4.3 R. Mihajlović, Z. Simić, V. Vajgand
Kulometrijsko generisanje H^+ jonova anodnom oksidacijom nekih organskih jedinjenja u nitrometanu
XI Savetovanje na hemičarite i tehnologizite na Makedonija, Skopje, 1989, A3-3.
- 3.4.4 R. Mihajlović, V. Vajgand, Z. Simić

- Kulometrijsko generisanje H^+ jonova u nitrometanu i sulfolanu oksidacijom vodonika rastvorenog u paladijumu
Savetovanje SHD i savetovanje hemičara Vojvodine, Novi Sad, 1991. AH-10p, s202.
- 3.4.5 R. Mihajlović, V. Vajgand, Z. Simić
Coulometric generation of protons by anodic oxidation of some organic compounds in nitromethane and sulfolane
Euroanalysis VII B4 P-Fr-70, Wiena, 1990.
- 3.4.6 R. Mihajlović, V. Vajgand, Z. Simić
Kulometrijsko generisanje D^+ jonova u nevedenim rastvaračima oksidacijom deuterijuma rastvorenog u paladijumu
XXXV Savetovanje SHD, Beograd, 1993. AH-1 s108.
- 3.4.7 R. Mihajlović, Z. Simić
Kulometrijsko-potenciometrijsko određivanje pK_s nekih aprotičnih rastvarača,
XXXVII Savetovanje SHD, Novi Sad, 1995. FH-32p, s222.
- 3.4.8 Z. Simić, R. Mihajlović
Coulometric determination of some organic acids in acetonitrile and propionitrile
Euroanalysis IX We P103, Bologna, 1996.
- 3.4.9 R. Mihajlović, Z. Simić
Coulometric-potentiometric determination of the pK_a values of organic bases in some dipolar aprotic solvents
Euroanalysis IX We P92, Bologna, 1996.
- 3.4.10 M. Antonijević, Z. Simić, Z. Petrović
Coulometric-potentiometric determination of acidity of humic acids by application of natural sulphide minerals as sensors
XX Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, ACE-11E, p81, Ohrid, 2008.
- 3.4.11 T. Dimić, Z. Stanić, Z. Simić
Metallic oxide coating electrodes and analytical application thereof
Euroanalysis XVI, EC 11, Belgrade, 2011.

4. Оцена о испуњености обима и квалитета у односу на пријављену тему

Сматрамо да су сви задаци који су предвиђени при предлагању теме ове докторске дисертације у потпуности остварени.

5. Научни резултати поднете докторске дисертације

Научни резултати приказани у оквиру ове докторске дисертације публиковани су у облику три научна рада:

1. M. Antonijević, Z. Simić, Z. Petrović

Natural Sulphide Minerals as Sensors for Determination of Total Acidity of Humic and Fulvic Acids

Sensor Letters 7 (2009) 523-529.

ISSN 1546-198X; M21

2. Z. Simić, Z. Stanić, M. Antonijević

Use of Sulphide Minerals as Electrode Sensor for Acid-Base Potentiometric Titrations in Non-Aqueous Solvents and Their Application for the Determination of Certain Biologically Active Substances

Sensor Letters 8 (2010) 784-791.

ISSN 1546-198X; M22

3. Z. Simić, Z. Stanić, M. Antonijević

Application of Pyrite and Chalcopyrite Electrodes for the Acid-Base Determinations in Nitriles

J. Braz. Chem. Soc. 4 (2011) 709-717.

ISSN 0103-5053; M22

6. Примењивост и корисност резултата у теорији и пракси

Резултати постигнути у оквиру ове докторске дисертације представљају резултат оригиналног научног рада кандидата у области Аналитичке хемије. Сматрамо да ова докторска дисертација, са теоријског и са практичног становишта, представља велики допринос примени нових индикаторских електрода на бази природних минерала за ацидо-базна одређивања у неводеним растворима. Истовремено, указују на могућност даљег научног рада у овој области.

Добијени резултати ће бити од великог значаја за истраживаче који се баве испитивањем сензорских материјала и хемијом неводених раствора.

7. Начин презентовања резултата научној јавности

Резултати ове докторске дисертације су верификовани објављивањем три научна рада у међународним часописима (један M21 и два M22).

Докторска дисертација је написана на 139 страна, садржи 54 слике, 17 табела и 255 литературних података. Дисертација је подељен на **Увод** (1-2), **Општи део** (3-63), **Експериментални део** (64-72), **Наше радове** (73-123), **Дискусију резултата** (124-130) и **Литературу** (131-139). Поред тога, дисертација садржи **Извод** на српском и енглеском језику, списак радова, биографију кандидата и прилог у облику радова у којима су штампани резултати докторске дисертације.

Резултати ће бити презентовани и на јавној одбрани докторске дисертације након прихватања овог извештаја од стране Наставно-научног већа Природно-математичког факултета и Стручног већа за природно-математичке науке Универзитета у Крагујевцу.

ЗАКЉУЧАК

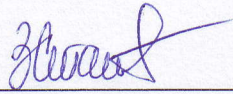
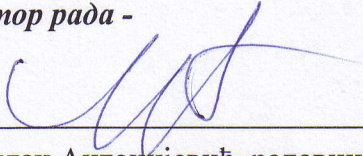
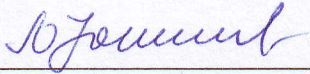
Поднети рукопис докторске дисертације **мр Зорана Б. Симића** под насловом **„Примена сулфидних минерала као потенциометријских сензора за ацидо-базне титрације у неким неводеним растварачима“**

представља оригинални научни рад и значајан је са научне тачке гледишта.

Сматрамо да су испуњени сви услови за прихватање наведене докторске дисертације као оригиналног научног рада. Стога предлажемо Наставно-научном већу Природно-математичког факултета и Стручном већу за природно-математичке науке Универзитета у Крагујевцу да кандидату **мр Зорану Б. Симићу** одобри јавну одбрану *докторске дисертације* под наведеним насловом.

У Крагујевцу,
05. 04. 2012. године

Комисија

1. 
Др Зорка Станић, доцент
Природно-математички факултет, Крагујевац
Ужа научна област: Аналитичка хемија
- ментор рада -
2. 
Др Милан Антонијевић, редовни професор
Технички факултет, Бор
Ужа научна област: Аналитичка хемија
3. 
Др Љиљана Јакшић, редовни професор
Рударско-геолошки факултет, Београд
Ужа научна област: Аналитичка хемија