

PREGLED SAVREMENIH METODA ZA PRAĆENJE I ODREĐIVANJE CIJANIDA U VODI

Kvalitet savremenog života, pored mnogih drugih faktora, zavisi i od kvaliteta vode. Dobar kvalitet vode i racionalizacija potrošnje vode imperativ su novog milenijuma. Ekološki i zdravstveni prioritet je sprečavanje zagađenja vode i zaštita voda. Velika odgovornost i dužnost ekologa, inženjera i hemičara je da razviju i primenjuju efikasne postupke za praćenje kvaliteta vode, da bi se pravovremeno sprečila iznenađenja i ekološke katastrofe. U grupu izuzetno toksičnih zagađivača vode spadaju cijanidna jedinjenja. Cijanidi u vodi – alarm koji često čujemo i čitamo u dnevnim biltenima o ugroženosti naših reka (Tisa, Ibar), otvara najširi spektar strahova od starih tehnologija i nebrige koja ugrožava ljude, životinje, biljke. Cijanidi su predmet istraživanja u mnogim naučnim i stručnim radovima. U ovom radu je dat pregled savremenih metoda i postupaka za praćenje, kontrolu i detekciju cijanida u prirodnim i otpadnim vodama. Opisana su najnovija svetska dostignuća u razvoju metoda i tehnika za određivanje ove opasne materije u vodi, posebno ona sa tzv. zelenim konceptom.

Od pojave prvih oblika života na Zemlji, pa sve do danas, voda ima neprocenjiv značaj u evoluciji živog sveta. Stoga se, s pravom, može tvrditi da voda predstavlja uslov opstanka života na Zemlji. Ogromna prostiranja pokrivena vodom – preko 2/3 površine i ukupna zapremina vode od oko 1400 miliona km³, Zemlju čine "plavom planetom".

I pored tog, naizgled, ogromnog prirodnog bogatstva, veliki deo žive populacije na Zemlji danas se suočava sa ozbiljnom nestašicom sveže vode za piće. Naime, od ukupnih svetskih rezervi vode, čak 97,3 % čini slana voda (čije prečišćavanje u pijaću vodu još uvek nije ekonomski isplativo); 2,7 % je ukupan udeo slatke vode, koja se ne može u potpunosti koristiti. Naime, samo 0,3 % svih svetskih vodnih resursa čini slatka, nezagađena voda, koja se bez ikakvog tretmana može koristiti kao izvor vode za piće, za industrijske i druge potrebe.

UVOD

Pod zajedničkim imenom "cijanidi" podrazumevaju se jedinjenja koja u svojoj strukturi sadrže cijanidne jone, CN⁻, u obliku slobodnog ili kompleksnog jona [1].

U prirodne vode cijanidi dospevaju iz otpadnih voda industrija koje se bave preradom ruda i metala, zatim proizvodnjom koksa i gasova, sintezom organskih jedinjenja, a najčešće se javljaju u otpadnim vodama posle postupka cijanizacije (prečišćavanja plemenitih metala) i galvanizacije u kojima se koriste rastvori cijanidnih kompleksa metala. Maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) cijanida u vodi, u mg/dm³, su od 0,01 (za I–II klasu voda) do 0,1 (za III–IV klasu voda), kao što je navedeno u tabeli 1.

Cijanidni joni se nalaze u vodi u obliku slabo disosovane i veoma toksične cijanovodonične kiseline, HCN, u obliku slobodnog jona, CN⁻, i u obliku različitih kom-

Tabela 1. Maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) hemijskih supstancija u vodi [2]

Table 1. Maximum concentration level of chemical substances in water [2]

Štetne i opasne materije	MDK (mg/dm ³)	
	Klasa I–II	Klasa III–IV
Amonijak	0,1	0,5
Amonijum–jon	1,0	10
Nitrati (kao N)	10	15
Nitriti (kao N)	0,05	0,5
Vodonik–sulfid	–	0,1
Arsen	0,05	0,05
Antimon	0,05	0,05
Bakar	0,1	0,1
Gvožđe	0,3	1,0
Živa	0,001	0,001
Kadmijum	0,005	0,01
Kobalt	0,2	2
Molibden	0,5	0,5
Nikl	0,05	0,1
Olovo	0,05	0,1
Srebro	0,01	0,02
Hrom (III)	0,1	0,5
Hrom (VI)	0,05	0,1
Cink	0,2	1,0
Fenoli	0,001	0,03
Fluor	1,0	1,5
Cijanidi	0,01	0,1
Hlor – aktivan	0,005	0,01
Sulfidi	–	0,005
Sulfiti	0,05	0,1
Nafta	0,05	0,3
DDT	0,04	0,1
Polinuklearni aromatski ugljovodonici	–	–
Polihlorovani bifenili	–	–

*Oznaka – znači da prisustvo odgovarajućeg jona u vodi nije dozvoljeno.

pleksnih jona. Međusobni odnos koncentracija navedenih formi zavisi od pH vrednosti sredine. Za cijanide je karakteristično građenje kompleksnih jedinjenja, tj. stupanje u unutrašnju sferu kompleksa.

Cijanovodonična kiselina, HCN, predstavlja najjednostavnije jedinjenje ugljenika sa azotom. To je bezbojna tečnost sa slabim mirisom na gorki badem. Cijanovodonična kiselina je jedna od najotrovnijih supstanci, koja deluje na žive organizme brzo i smrtonosno. Letalna doza cijanovodonika (gasa) je $3,7-11,1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ vazduha. Letalna doza HCN u čvrstom ili tečnom stanju je 40 mg.

Cijanidi, soli cijanovodonične kiselina i sva jedinjenja koja sadrže CN⁻ jon su daleko manje toksična. Letalna doza KCN je 150–200 mg. Cijanid se jedini sa hemoglobinom stvarajući kompleks usled čega dolazi do paralize centralnog nervnog sistema i gušenja. Cijanidi nisu kumulativan otrov. U organizmu se vrlo lako razgrađuju niske koncentracije na neškodljive produkte stvaranjem rodanina, zbog čega kod malih doza, posle prve faze trovanja, nastupa potpuno ozdravljenje.

I proizvodi hlorisanja ili oksidacije cijanida mogu biti vrlo toksični. Proizvod hlorisanja cijanida, hlorcijan, ClCN, je veoma toksičan gas.

Da bi se odabrala pogodna analitička metoda za kvalitativno i kvantitativno određivanje cijanida mora se razmotriti složenost, kompleksnost i raznovrsnost cijanidnih oblika u zagađenoj i otpadnoj vodi. Vrlo su različiti izvori zagađenosti i materijali koji se vezuju sa cijanidnim jonima. Problemu kvalitativnog dokazivanja gasovitog cijanovodonika i cijanid-jona u vodi, problemu praćenja koncentracije cijanida u vodi i usavršavanju postupaka za uklanjanje cijanida iz vode posvećen je veliki broj istraživanja kod nas, sa stručnog i naučnog aspekta [3–6].

U primeni analitičkih metoda za određivanje cijanida, a sadržaj cijanida se najčešće ispituje u rečnim i otpadnim vodama, važno je unapred sagledati sve uticaje i smetnje realnih matrica. Složenost i raznovrsnost cijanidnih oblika u vodi i njihova različita rastvorljivost, izrazita sklonost ka formiranju kompleksa sa jonima metala i slično, neki su od najčešćih problema se analitičari susreću u praksi. Uzorak vode, koji se analizira, mora, pre svega, da ima pH-vrednost veću od 7,0, (najčešće oko 9) inače, u suprotnom, većina cijanida bi isparila u atmosferu u obliku HCN. S toga, uzorak mora odmah da se konzervira i stabilizuje dodatkom NaOH ili KOH do pH iznad 11,0. Uzorak vode ne sme da sadrži oksidacione agense, masne kiseline i sulfide, a ako ih ipak sadrži, moraju se pre same analize cijanida ukloniti dodatkom Na₂S₂O₃, izooktana i PbSO₄. Svi ostali uticaji koji potiču od aldehida, karbonata, uree, tiocijanata, cijanata, glicerina, bojenih supstanci, efikasno se eliminišu metodama za izdvajanje cijanida iz uzorka: destilacija i ekstrakcija [1].

SPEKTROMETRIJSKE METODE

Brzo i visoko selektivno određivanje cijanida sa 2,2-dihidroksi-1,3-indandionom [7]. Metoda se bazira

na reakciji cijanida sa 2,2-dihidroksi-1,3-indandionom u preporučenoj pH-oblasti. Moguće je odrediti cijanide u malim koncentracijama oko 0,01 µg/ml. Zapremina od 1 ml ispitivanog uzorka se pomeša sa 500 ml rastvora 2,2-dihidroksi-1,3-indandiona monohidrata koncentracije 5 mg/ml u 2 % rastvoru Na₂CO₃. Absorbancija dobijenog purpurnog rastvora meri se na 510 nm u staklenoj kivetki veličine 1 cm, 10–15 minuta nakon mešanja reagenasa.

Separacija i automatsko spektrofotometrijsko određivanje niskih koncentracija cijanida u vodi [8]. Ova semi-automatska metoda je opisana kao rutinska metoda za određivanje cijanida u vodi. Membranska difuzija i izotermska destilacija su korišćene kao metode za separaciju i koncentrisanje cijanida. Vazdušno-segmentirani protočni analizator je korišćen za određivanje cijanida. Uopredno su primenjene dve klasične spektrofotometrijske metode, koje su prethodno adaptirane eksperimentalnim uslovima. Kombinacija izotermske destilacije sa automatizovanom verzijom Aldridge-ove metode pogodna je za određivanje cijanida u vodi u opsegu koncentracija 0,01–10 mg/l.

Indirektno određivanje cijanida u vodi atomskom-apsorpcionom spektrofotometrijom [9]. Ovo je metoda za određivanje tragova cijanida u vodi. Cijanid formira stabilni kompleksni anjon sa elementarnim paladijumom u alkalnoj sredini. Ovaj kompleksni anjon može formirati jon-asocirani kompleks sa tetraalkilamonijum jonom, koji zatim može biti ekstrahovan u n-butil alkoholu sa efikasnošću većom od 90%. Dobijeni ekstrakt se analizira određivanjem paladijuma direktno (a odatle indirektno cijanidi) plamenom atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom. Granica detekcije za cijanide ovom metodom je 0,1 µg/ml, u n-butil alkoholnom ekstraktu.

Određivanje cijanida u otpadnim vodama nisko-rezolucionim poboljšanjem površine Ramanove spektroskopije na sol-gel substratu [10]. Smatra se vrlo pogodnom i po ceni vrlo povoljnom metodom za određivanje, analizu i praćenje zagađenosti vode. Ona je optimizovana za on-line merenja. Preporučena je kao visoko osetljiva metoda, za nisko-rezolucionna merenja cijanida u vodi, korišćenjem čvrstog stanja zlata na sol-gel substratu. Strukturno porozan film zlata proizveden je korišćenjem koloidnih kristala čije su osnove nanočestice zlata. Zlatni film pokazuje visoko poboljšanje i bio je korišćen za detekciju cijanida u širokom opsegu pH i u intervalu koncentracija od 2–200 ppb. Ramanov signal intenzivno se može povećati smanjivanjem pH-vrednosti posle adsorpcije cijanida. Granica detekcije za određivanje cijanida u vodi ovom metodom je oko 10 ppb.

On-line gasno-difuziona separacija i fluorimetrijska detekcija za određivanje kiselo disociranih cijanida [11]. Protočni injektorski sistem sa gas-difuzionom separacijom i spektrofluorimetrijskom detekcijom je korišćen za određivanje kiselinasto disociranih cijanida. Cijanidi difunduju kroz mikroporoznu PTFE membranu iz donorske kiselne frakcije u baznu akceptorsku frakciju NaOH. Transferovani cijanidi reaguju sa o-ftalaldehidom i glicinom u oblik fluorescentnog iso-

indol derivata. Potpuna regeneracija cijanida postignuta je za $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Hg}(\text{CN})_2^-$ i $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ komplekse. Radna frekvencija bila je 10 h^{-1} , a granica detekcije iznosila je $0,5 \mu\text{g/l}$.

Metoda za određivanje cijanida u vodi i biološkim tečnostima [12]. Nova spektrofotometrijska metoda za kvantitativno određivanje cijanida u vodi i biološkim tečnostima zasnovana je na reakciji bakar(II)-sulfata i o-toluidina (o-metil anilina) sa cijanid-jonom uz formiranje kompleksnog oblika o-toluidin plavo. Ova metoda je uspešno primenjena za određivanje cijanida u vodi. Linearan grafik je dobijen na 624 nm u opsegu koncentracija $6\text{--}50 \text{ ng/ml}$.

HROMATOGRFSKE METODE

Određivanje cijanida u vodi jonskom hromatografijom [13]. Tehnika jonske hromatografije se najviše primenjuje za određivanje neorganskih jona u pijaćoj vodi. Najnoviji razvoj u oblasti jonske hromatografije, kao što su korišćenje kolona većeg kapaciteta, veći injekcioni otvor, prethodna priprema veoma kompleksnih uzoraka i sl., omogućio je primenu ove tehnike za određivanje sadržaja neorganskih jona, kao npr. bromata, perhlorata, hromata, cijanida, niskih koncentracija ($\mu\text{g/l}$) u pijaćoj vodi. Ovom metodom se, pre svega, može kontinualno pratiti kontaminiranost vode za piće.

Određivanje metal-cijanidnih kompleksa jon-interakcionom hromatografijom sa fluorimetrijskom detekcijom [14]. Metoda se veoma uspešno primenjuje za analizu cijanida u rečnim vodama.

Sistem hromatografsko razdvajanje/UV-fotodisocijacija/fluorimetrijsko određivanje primenjen je za detekciju cijanida i metal-cijanidnih kompleksa $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Ni}(\text{II})$ i $\text{Co}(\text{II})$. Posle razdvajanja jon-interakcionom hromatografijom, stabilni metal kompleksi su fotodisocirani sa on-line PTFE ozračenim reakcionim kalemom. Slobodni cijanidi se zatim detektuju u reakciji sa o-ftalaldehydom i glicinom u obliku fluorescentnog izoindol derivata. Granica detekcije je oko $10 \mu\text{g/l}$ cijanida.

Određivanje cijanida i hlorcijana jon-ekskluzivnom hromatografijom sa derivatizacijom posle kolone koristeći redukciju u alkalnoj sredini kao predtretman [15]. Metoda se odvija u dva stupnja: eliminisanje smetnji koje potiču od aldehida i zatim određivanje CNCl jonskom ekskluzivnom hromatografijom, sa derivatizacijom posle kolone korišćenjem Koenig-ove reakcije. Prvi korak se sastoji u podešavanju rastvora uzoraka do $\text{pH } 12$ i predtretmanu sa Na-tetrahidroboratom do redukcije aldehida za određivanje CN^- -jona. Metoda je s uspehom korišćena za određivanje cijano-jedinjenja u vodi.

Jonsko-izmenjivačka hromatografija metal-cijanidnih kompleksa sa gradijentom separacije i direktnom UV detekcijom [16]. U ovom radu, dve makroporozne, anjonske izmenjivačke kolone, koje imaju visoku i srednju hidrofobnost, postigle su separaciju cijanokompleksa srebra, gvožđa, zlata, bakra, nikla i kobalta. Na QS-A1-SC koloni sa visokom hidrofobnošću,

jednovalentni cijanokompleksi srebra i zlata eluiraju se poslednji, dok se viševalentni kompleksi npr. gvožđa i bakra eluiraju ranije. Nasuprot tome, u koloni QS-A2-SC srednje hidrofobnosti, izuzev Fe-cijanokompleksa, razdvajanje cijanokompleksa ostalih pet metala blisko sledi mehanizam anjonske izmene. Pod gradijentnim uslovima, svih šest cijanokompleksa bili su uspešno razdvojeni pomoću kolone QS-A2-SC, a zatim su određene količine cijanida metodom direktne UV detekcije na 215 nm , pri čemu je postignuta visoka tačnost i preciznost (RSD $1,0\text{--}2,6\%$).

Određivanje cijanida metodom visoko efikasne tečne hromatografije (HPLC) koristeći posle kolone derivatizaciju sa o-ftalaldehidom [17].

U pitanju je visoko osetljiva, selektivna metoda za određivanje CN^- -jona HPLC metodom sa fluorescentnom derivatizacijom. CN^- -joni su prvo razdvojeni na hromatografskoj koloni jonskom ekskluzivom i derivatizovani sa dva reagensa, NH_4^+ -jonom u mobilnoj fazi i o-ftalaldehidom u reagensnom rastvoru posle kolone na $\text{pH}=9,5$. Relativna standardna devijacija bila je $2,5\%$ (za standard $0,1 \mu\text{g/ml}$, $n=10$). Linerni opseg određivanja se kreće od $2,5 \text{ ng/ml}$ do $1,0 \mu\text{g/ml}$. Granica detekcije je $0,1 \text{ ng/ml}$.

ELEKTROHEMIJSKE METODE

Diferencijalno pulsno voltametrijsko određivanje niskih koncentracija cijanida ($\mu\text{g/l}$) korišćenjem EDTA, Cu(II) i živine viseće kapljичne elektrode [18]. Metoda za određivanje cijanida na nivou ultratragova pomoću diferencijalne pulsne voltametrije (DPV), zasniva se na povećanju osetljivosti, dobijenom kada su zajedno $\text{Cu}(\text{II})$ i EDTA prisutni u osnovnom rastvoru elektrolita. Izvršeno je poređenje granice detekcije i opsega linearnosti korišćenjem standardnog borata ($\text{pH}=9,75$) i predloženog borat-EDTA-Cu(II) osnovnog elektrolita. Najbolji rezultati su dobijeni dodavanjem $0,5 \text{ mmol/l}$ EDTA i $0,02 \text{ mmol/l}$ Cu(II), sa granicom detekcije $1,7 \mu\text{g/l}$ CN^- i sa preciznošću boljom od $\pm 2\%$ za nivo $40 \mu\text{g/l}$ cijanida. Metoda je uspešno primenjena za analizu različitih industrijskih otpadnih voda, kao što su: otpadne vode iz industrije završne obrade metala, iz proizvodnje koksa, lužina dobijena luženjem otpada iz elektrolitičke ćelije za proizvodnju aluminijuma, rastvor iz industrije prečišćavanja i koncentrisanja (ekstrakcijom) zlata.

Određivanje cijanida u otpadnim vodama korišćenjem mikrovage od kristala kvarca (QCM) [19]. Metoda se zasniva na primeni QCM za analizu cijanida u realnim uzorcima. Metoda je primenjena za analizu otpadnih voda iz industrije za galvanizaciju (galvanotehnika). Analiza je ponovljena na deset različitih uzoraka u opsegu $0,931\text{--}853 \text{ mg/l}$, sa uočenom standardnom devijacijom između $1,7\%$ i $9,3\%$. QCM metoda se pokazala bržom i pogodnijom za analizu uzoraka zapremine 100 puta manje nego primena ASTM metode.

Određivanje CN^- -jona korišćenjem piezoelektričnog senzora prevučenog sa Ag_2S [20]. Ova metoda

za određivanje CN^- -jona u vodi koristi tanak film Ag_2S elektrohemijski nanešen (deponovan) s obe strane srebrnog prevučenog piezoelektričnog kristala. Film Ag_2S -Ag može reagovati sa CN^- -jonima selektivno, što prouzrokuje promenu frekvencije piezoelektričnog kristala. Promene frekvencije proporcionalne su koncentraciji CN^- -jona, u opsegu 10^{-6} - 10^{-3} g/l. Eksperimentalno je pokazano da je film Ag_2S -Ag veoma osetljiv. Koordinacioni kompleks Ag-CN^- se formira kada Ag_2S -Ag film dođe u kontakt sa rastvorom kontaminiranim CN^- -jonima. Dobija se vrlo dobar odziv senzora na prisustvo CN^- -jona u ispitivanim uzorcima vode.

Kontinualno praćenje cijanida u otpadnim vodama sa galvanskim senzorom za HCN, korišćenjem sistema za prečišćavanje [21]. Razvijen je sistem za kontinualno praćenje cijanida u otpadnoj vodi sa galvanskim HCN senzorom (detektorom) i aeracionom pumpom za prečišćavanje. HCN izdvojen iz rastvora cijanida korišćenjem pumpe za prečišćavanje bio je meren pomoću HCN detektora. Linearnost kalibracione krive dobija se u opsegu koncentracija 0 - 15 mg/dm^3 CN^- -jona sa nagibom od $-0,24 \mu\text{A mg}^{-1}\text{dm}^{-3}$. Minimalna granica detekcije bila je $0,1 \text{ mg/dm}^3$. Rad galvanskog senzora nije podložan smetnjama od strane sulfida i rezidualnog hlora. Ovaj sistem pokazao se kao vrlo uspešan za kontinualno praćenje cijanid-jona u otpadnoj vodi.

Određivanje cijanida procesom koji čine isparavanje kroz propusnu membranu/UV fotodisocijacija/potenciometrijsko određivanje [22]. U pitanju je automatizovan sistem za određivanje ukupnih cijanida u izorcima vode. Stabilni metal-cijanidni kompleksi, kao npr. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, su fotodisociirani u kiseloj sredini pomoću UV lampe. Oslobođen HCN je propušten isparavanjem kroz propusnu membranu i sakupljen u rastvoru NaOH, koji ima ulogu akceptora. CN^- -joni su odvojeni od ometajućih jona, kao što su sulfidi, a zatim su detektovani potenciometrijski, korišćenjem jon-selektivne elektrode. Ova metoda može da se koristi u opsegu koncentracija $0,4$ - $200 \mu\text{g/l}$ CN^- -jona. Granica detekcije za ukupne CN^- jone je $0,01 \mu\text{g/l}$.

Određivanje ukupnih cijanida sa odeljenim protočnim injektorom-on-line-UV digestijom-amerometrijskom metodom [23]. Praćenje koncentracija rasprostranjenih oblika CN^- -jona u vodi i otpadnim vodama može se izvršiti novom automatizovanom metodom koju čine protočni injektor/on-line UV digestija/amperometrija (FI-UV). Efikasnost metode je poređena sa standardnim metodama. Rezultati pokazuju da FI-UV metoda ima značajne prednosti nad standardnom EPA/ASTM metodom. Ukupna koncentracija cijanida praćena je u 9 različitih industrijskih otpadnih voda. Preciznost metode, izražena preko relativne standardne devijacije iznosila je 1,5%. Metoda je brza, selektivna i reproduktivna, a granica detekcije iznosi $0,2 \mu\text{g/l}$.

Određivanje metalo-cijanida kapilarnom elektroferezom posle koncentrisanja na nosećoj tečnoj membrani [24]. Ovo je metoda za određivanje tragova metalo-cijanidnih kompleksa. Ispitana je mogućnost postupka prekoncentrisanja pomoću noseće tečne

membrane u protočnom sistemu. Metiltrioctilamonijum hlorid u di-butanu korišćen je kao aktivna komponenta tečne membrane. Finalna separacija kapilarnom elektroferezom metalo-cijanida izvedena je off-line sa trietanolamin-fosfatnim puferom na $\text{pH}=8,5$ kao nosećim elektrolitom. Ova selektivna i kompatibilna separacija sa postupkom prekoncentrisanja je optimizovana dodavanjem heksametobromida, NaClO_4 i NaCN . Granica detekcije u niskom opsegu koncentracija, reda veličine nMol, može se postići pomoću direktne UV-detekcije na 214 nm .

BIOMETODE

Crvena ćelijska zrnca – novi bioabsorbens za absorpciju cijanida [25]. Crvena ćelijska zrnca prečnika oko 4 mm koja sadrže metemoglobin unutar ćelija su pripremljena veštačka. Metemoglobin koji se nalazi u crvenim ćelijskim zrnima bio je vrlo efikasan za detekciju i absorpciju cijanida u vodi. Svaki gram crvenih zrnaca (masa sa vlagom) absorbuje oko 4 mg cijanida na sat. Odmah je bio napravljen detektor za cijanide primenom i želatiniranjem metemoglobina iz crvenih ćelija na filter papir. Crvena zrnca se mogu uspešno primeniti za absorpciju cijanida, koji su korišćeni u velikim količinama u fabrikama za pozlaćivanje i detoksifikovani su u vodi kroz komplikovani sistem za prečišćavanje.

Protočni-tip cijanidnog senzora korišćenjem imobilisanog mikroorganizma [26]. Senzorski sistem sadrži dve kiseonične elektrode i imobilisanu grupu *Saccharomyces cerevisiae* čija se respiratorna aktivnost meri pomoću kiseoničnih elektroda. Kada cijanidi inhibiraju respiraciju *Saccharomyces cerevisiae*, to se detektuje merenjem te inhibicije. Naime, kada CN^- -joni iz uzorka dođu u kontakt sa mikroorganizmom, lančana reakcija transporta elektrona respiratornog sistema u mitohondrijama biva inhibirana. Ova inhibicija je posledica vezivanja CN^- -jona sa respiratornim enzimom, kao što je citohrom-oksidaza u kompleks, unutar membrane mitohondrija. Dva tipa ovog sistema su konstruisana i poređena. Jedan je tip membranskog protočnog sistema u kome je *S. cerevisiae* imobilisan na celuloznoj membrani. Drugi je reaktorski tip protočnog sistema u kome je *S. cerevisiae* imobilisan na staklenim kuglicama. Odziv senzora bio je ostvaren u opsegu 0 - $15 \mu\text{M}$. Reaktorski tip senzorskog sistema pokazuje nižu granicu detekcije ($0,15 \mu\text{M}$) i bolju stabilnost (16 dana).

Reaktorski tip senzora za cijanide korišćenjem imobilisanog mikroorganizma [27]. Reaktorski tip biosenzora koristi imobilisanu bakterijsku kolonu (bakterija *Pseudomonas fluorescens* KCIMB 11764) i kiseoničnu elektrodu za određivanje cijanida. Optimalni uslovi za senzor u potočnom sistemu ($\text{pH}=9$, $t=25^\circ\text{C}$, brzina protoka $2,5 \text{ mg/min}$) daju kao rezultat odzivno vreme $< 5 \text{ min}$. Linerni odnos između tekućeg opadanja respiratorne aktivnosti i koncentracije CN^- jona dobijen je u opsegu $0,05$ - 1 mg/l . Radeći na 25°C , senzor je bio stabilan i do 30 dana. Gel od algi, kao podloga za imobilizaciju bakterija, pokazala se kao mnogo pogodniji matriks od

drugih matriksa (agar, poliuretan, porozna staklene zrnca, zeoliti). Statistički rezultati pokazuju da je ovaj biosenzor pogodan za određivanje cijanida u rečnoj vodi.

Nov biosenzorski sistem za cijanide na bazi reakcije hemiluminescencije [28]. Visoko osetljiv biosenzorski sistem je razvijen za detekciju cijanida, zasnovan na reakciji rodanid-sulfit oksidaze i naknadnoj reakciji hemiluminescencije. Sistem sadrži imobilisanu kolonu rodanidaze, imobilisanu kolonu sulfit-oksidaze, mešanu komoru za reakciju hemiluminescencije i fotomultiplikatorsku cev. SO_3^{2-} stvoren reakcijom CN^- jona i Na-tiosulfata katalizovanom rodanidazom, reaguje sa sulfit oksidazom i proizvodi SO_4^{2-} i H_2O_2 . H_2O_2 zatim reaguje sa luminolom i peroksidazom (iz *Arthromyces ramosus*), i prouzrokovana hemiluminescencija se detektuje. Linearni odziv je dobijen za koncentracije u opsegu 120 nM–3,8 μM cijanid-jona; relativna standardna devijacija (RSD) za 380 nM bila je <5% (n=6), a granica detekcije je 12 nM. Imobilisane kolone sa rodanidazom i sulfit oksidazom mogu biti korišćene 150 puta.

LITERATURA

- [1] Lj. Rajaković, Doktorska teza, TMF, Beograd, (1986).
- [2] V. Rekalčić, Analiza zagađivača vazduha i vode, TMF, Beograd, (1989).
- [3] Lj.V. Rajaković, S. Stevanović, M. Mitrović, J. Serb. Chem. Soc., **60**(2), (1995), 149–159.
- [4] Lj.V. Rajaković, M. Mitrović, J. Serb. Chem. Soc., **60** (2), (1995), 161–169.
- [5] M. Ilić, P. Jovanić, P. Radošević, Lj. Rajaković, Sep. Sci. and Technology, **30**(13), (1995), 2707–2729.
- [6] Lj.V. Rajaković, M. Ilić, P. Jovanić, P. Radošević, Carbon, **33**(10), (1995), 1433–1441.
- [7] G. Drochioiu, Talanta, **56**(6), (2002), 1163–1165.
- [8] M. Hangos-Mahr, E. Pungor, V. Kuznecov, Analytica Chimica Acta, **178** (1985), 289–298.
- [9] Fullana-Barcelo, B.; Bosch-Serrat, F.; Marin-Saez, R. M., Analytical Letters **28**(12), (1995), 2247–58.
- [10] Tessier, Peter M.; Christesen, Steven D.; Ong, Kate K.; Clemente, Eva M.; Lenhoff, Abraham M.; Kaler, Eric W.; Velev, Orlin D., Applied Spectroscopy **56**(12), (2002), 1524–1530.
- [11] Premasiri, W.R.; Clarke, R.H.; Londhe, S.; Womble, M.E., J. of Raman Spectros. **32**(11), (2001), 919–922.
- [12] Gutch, P.K.; Prakash, Sri; Sachan, S.R.S.; Malhotra, R.C.; Prabha, Shashi, Oriental Journal of Chemistry **13**(1), (1997), 37–40.
- [13] Peter E. Jackson, TrAC Trends in Analytical Chemistry, **20** (6–7), (2001), 320–329.
- [14] E. Miralles, R. Compañó, M. Granados and M. D. Prat, Analytica Chimica Acta, **403**(1–2), (2000), 197–204.
- [15] Inoue, Yoshinori; Suzuki, Yoshihito; Okubo, Tsutomu, Analytical Sciences **11**(5), (1995), 861–863.
- [16] Shreekant V. Karmarkar, Journal of Chromatography A, **956**(1–2), (2002), 229–235.
- [17] Sumiyoshi, Koichi; Yagi, Takao; Nakamura, Hiroshi, Journal of Chromatography A **690**(1), (1995), 77–82.
- [18] J.M. González LaFuente, E. Fernández Martínez, J.A. Vicente Pérez, S. Fernández Fernández, A.J. Miranda Ordieres, J.E. Sánchez Uría, M.L. Fernández Sánchez and A. Sanz-Medel, Analytica Chimica Acta, **410**(2000), 135–142.
- [19] M. Teresa S.R. Gomes, A. Alexandre F. Silva, Armando C. Duarte and João A.B.P. Oliveira, Sensors and Actuators B: Chemical, **48**(1–3), (1998), 383–386.
- [20] Jiming, Hu; Yi, Hu; Renjun, Pei; Qiang, Hu, Wuhan University Journal of Natural Sciences **2**(2), (1997), 213–216.
- [21] Hiromitsu Hachiya, Satoshi Ito, Yoshito Fushinuki, Takashi Masadome, Yasukazu Asano and Toshihiko Imato, Talanta, **48**(5), (1999), 997–1004.
- [22] Vallejo-Pecharroman, B.; Luque de Castro, M. D., Analyst **127**(2), (2002), 267–270.
- [23] Solujic, Ljiljana; Milosavljevic, Emil B.; Straka, Michael R., Analyst **124**(8), (1999) 1255–1260.
- [24] Kuban, P.; Buchberger, W.; Haddad, P.R., Journal of Chromatography A **770**(1–2), (1997), 329–336.
- [25] Tomoda, A; Kawai, H; Yamanaka, S; Ito, H, Artificial Cells, Blood Substitutes, And Immobilization Biotechnology, **25** (5), (1997), 451–456.
- [26] Ikebukuro, Kazunori; Honda, Masahiro; Nakanishi, Keijiro; Nomura, Yoko; Masuda, Yuzo; Yokohama, Kenji; Yamauchi, Yoshihiro; Karube, Isao, Electroanalysis **8**(10), (1996), 876–879.
- [27] Lee, Jeong Im; Karube, Isao, Electroanalysis **8**(12), (1996), 1117–1120.
- [28] Ikebukuro, Kazunori; Shimomura, Mihumi; Onuma, Noriko; Watanabe, Atsushi; Nomura, Yoko; Nakanishi, Keijiro; Arikawa, Yoshiko; Karube, Isao, Analytica Chimica Acta **329**(1–2), (1996), 111–116.

SUMMARY

CONCEPT OF CONTEMPORARY METHODS FOR MONITORING AND DETERMINATION OF CYANIDE IN WATER

(Review paper)

Dragana Z. Čičkarić, Ljubinka V. Rajaković, Faculty of Technology and Metallurgy University of Belgrade, Belgrade

The quality of life depends on water quality. Good water quality and the rational use of water are an absolute need of the new millennium. Although it is an ecological and health priority to prohibit the contamination of water and water protection, it is a responsibility for environmental engineers and chemists to develop and apply effective methods for monitoring and controlling of water quality, and at that way prevent ecological and technological catastrophe on time. In this paper modern methods and process for monitoring, control and detection of cyanide in water and wastewater are presented. Recent developments in instrumental techniques and treatment for determination of this toxic substance in water are described, particularly the methods according to green analytical aspects.

Key words: Cyanide • Control and monitoring • Wastewater • Modern methods and techniques •
Ključne reči: Cijanidi • Kontrola i praćenje • Otpadne vode • Savremene metode i postupci •