Ispitivanje odzivnih karakteristika ionsko-selektivne elektrode modificirane nanočesticama

Kanis, Laura

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:089872

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Sveučilišni preddiplomski studij kemije

Laura Kanis

Ispitivanje odzivnih karakteristika ionsko-selektivne elektrode modificirane nanočesticama

(Determination of response characteristics of ion-selective electrode modified with nanoparticles)

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredni voditelj: dr. sc. Mateja Hajduković

Osijek, 2017.

SAŽETAK:

Tenzidi su bifunkcionalni organski spojevi koji smanjuju površinsku napetost otopine u kojoj se nalaze. Sastoje se od hidrofilnog i hidrofobnog dijela. Hidrofilna skupina može biti pozitivno ili negativno nabijena, dok je hidrofobna skupina dugački ugljikovodični lanac koji nema naboja.Prema hidrofilnim skupinama u strukturi molekula i njihovom elektrokemijskom ponašanju tenzidi se svrstavaju u četiri glavne kategorije: anionski, kationski, neionski i amfolitski tenzidi. Najčešće metode za određivanje tenzida su titracijske metode, a najkorištenija metoda za određivanje koncentracije tenzida je poteonciometrijska titracija. Elektrode za ispitivanje koncentracije tenzida mogu biti modificirane nanočesticama koje poboljšavaju svojstva elektrode.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitan je odziv tenzidno selektivne elektrode modificirane nanočesticama na nekoliko anionskih tenzida u natrijevu sulfatu i destiliranoj vodi. Mjerenja su izvršena s Philips elektrodom koja u membrani sadrži ionski par tetraoktadecilamonijev tetrafenilborat (TODA-TPB) modificiran višestjenčanim ugljikovim nanočesticama (MWCNT, eng. *multi-walled carbon nanotubes*).

Ključne riječi: anionski tenzidi, odzivne karakteristike, nanočestice

ABSTRACT:

Surfactants are bifunctional organic compounds that reduce the surface tension of the solution in which they are found. They consist of a hydrophilic and a hydrophobic part. The hydrophilic group may be positively or negatively charged, while the hydrophobic group is a non-charged hydrocarbon chain. According to the hydrophilic groups in the molecular structure and their electrochemical behavior, the surfactants are classified into four major categories: anionic, cationic, nonionic and ampholytic surfactants. The most common methods for determination of surfactatnts are titration methods, and the most commonly used is potentiometric titration. Electrodes for determination of surfactants concentration can be modified by nanoparticles that improve their properties.

In the experimental part, the response characteristics of surfactant selective electrode modified with nanoparticles were investigated in water and sulfate solutions of several anionic surfactants. on several anionic surfactants in sodium sulphate and distilled water was tested. The measurements were performed usinga Philips electrode with membrane based on tetraoctadecylamonium tetraphenylborate (TODA-TPB) ion pair, andmodified by multi-walled carbon nanotubes (MWCNT).

Key words: anionic surfactants, response characteristics, nanoparticles

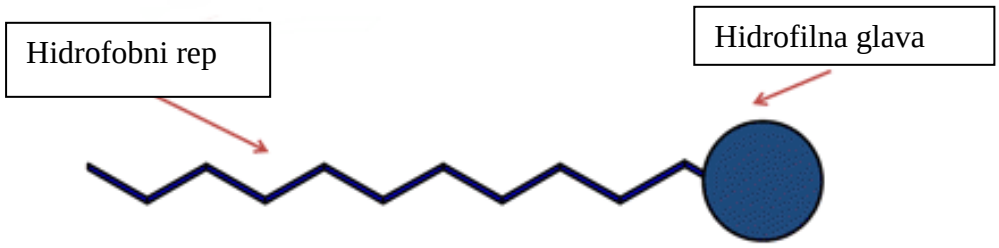
Sadržaj

1.Uvod 1
1.1. Tenzidi 1
1.2. Anionski tenzidi 4
1.3. Metode određivanja anionskih tenzida 5
1.4. Potenciometrija 7
1.4.1. Potenciometrijske titracije 9
1.4.2. Direktna potenciometrija 9
1.4.3. Ionsko-selektivne elektrode 9
1.5. Nanočestice 12
1.5.1. Podjela nanočestica 12
2. Eksperimentalni dio 15
2.1. Reagensi i materijali 15
2.2. Pribor i aparatura 15
2.3. Postupak i uvjeti titracije 17
3. Rezultati i rasprava 18
3.1. Ispitivanje odziva elektrode na NaDDS u vodi 18
3.2. Ispitivanje odziva elektrode na NaDDS u natrijevom sulfatu 19
3.3. Ispitivanje odziva elektrode na NaDBS vodi 21
3.4. Ispitivanje odziva elektrode na NaDBS u natrijevom sulfatu 22
3.5. Ispitivanje odziva elektrode na natrijevu sol 1-oktansulfonske kiseline ($C_8H_{17}NaO_3S$) u vodi . 24
3.6. Ispitivanje odziva elektrode na natrijev-1-dekansulfonat ($C_{10}H_{21}NaO_3S$) u vodi 25
3.7. Ispitivanje odziva elektrode na natrijev-1-dodekansulfonat ($C_{12}H_{25}NaO_3S$) u vodi 27
3.8. Ispitivanje odziva elektrode na natrijev-1-tetradekansulfonat ($C_{14}H_{27}NaO_3S$) u vodi 28
3.9. Usporedba podataka 30
3.9.1. Usporedba odziva MWCNT-TODA-TPB elektrode na NaDDS i NaDBS u natrijevom sulfatu i vodi 30
3.9.2. Usporedba odziva MWCNT-TODA-TPB elektrode na sve ispitane anionske tenzide u vodi 31
4. Zaključak 33
5. Literatura 34

1.Uvod

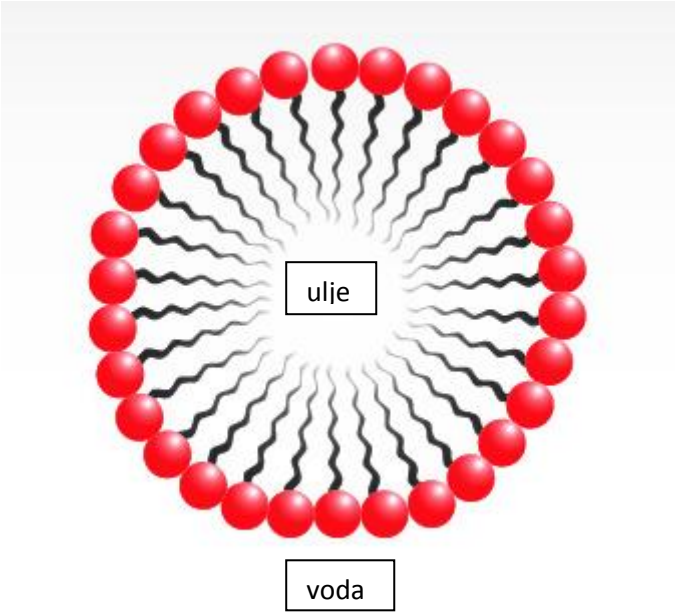
1.1. Tenzidi

Tenzidi ili površinski aktivne tvari (eng. *surfactants*)su bifunkcionalni organski spojevi koji smanjuju površinsku napetost otopine u kojoj se nalaze. Mogu biti u praškastom obliku (praškasti deterdženti), u obliku vodenih otopina (tekući deterdženti, šamponi, dezinficijensi) i emulzija (kozmetički preparati, sredstva za čišćenje podova i metalnih površina) [1]. Tenzidi mogu biti prirodnog podrijetla, a mogu se dobiti i sintetski. U prirodi se nalaze kao fosfolipidi koji izgrađuju stanične membrane, a sastoje se od hidrofilnog (glave) i hidrofobnog dijela (repa), kao što prikazuje slika 1. Hidrofilna skupina može biti pozitivno ili negativno nabijena, a može biti i neutralna polarna skupila, dok je hidrofobna skupina dugački ugljikovodični lanac koji nema naboja.



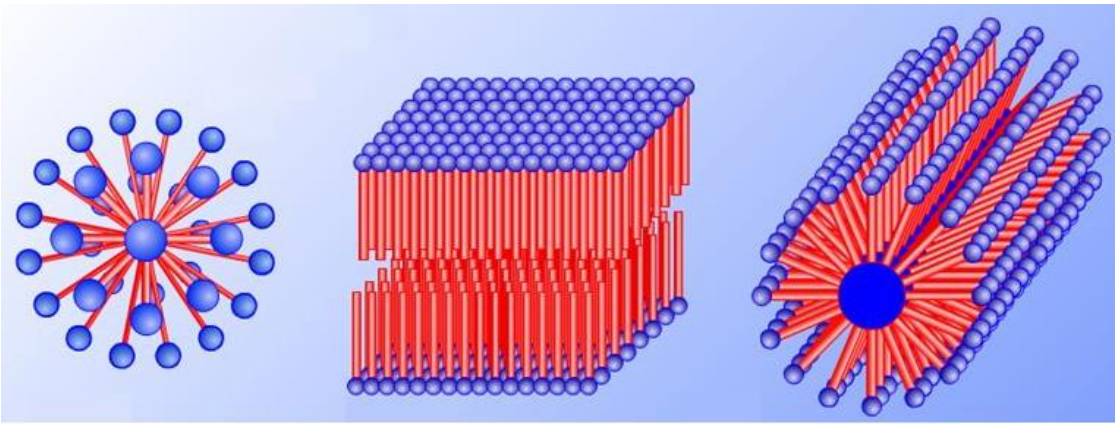
Slika 1. Shematski prikaz molekule tenzida [2]

Tenzidi posjeduju dvije važne osobine koje utječu na njihovu raznoliku primjenu: adsorpciju i molekulsko samoudruživanje. Adsorpcija je tendencija molekula tenzida da se sakupljaju na granici dviju faza. Ako se u posudi nalaze na primjer voda i ulje, tenzidi su orijentirani tako da su hidrofilni repovi okrenuti prema ulju, a hidrofilne glave prema vodi (Slika 2). Ta osobina tenzidima daje makroskopska svojstva poput kvašenja, pjenjenja i emulgiranja [1].



Slika 2. Adsorpcija tenzida na kapljici ulja [3]

Molekulsko samoudruživanje je tendencija molekula tenzida da se udružuju u organizirane strukture, kao što su micele, dvosloji ili tekući kristali. Formiranje micela dopušta hidrofilnim glavama da ostanu u vodi, a hidrofobnim repovima da budu izvan vode. U jednoj miceli se može nalaziti od nekoliko desetaka do nekoliko stotina molekula tenzida. Tenzidi se u otopini nalaze kao pojedinačne molekule (monomeri) do jedne granične koncentracije koja se naziva kritična koncentracija za stvaranje micela (eng. *Critical Micelle Concentration*) ili skraćeno CMC. Kako se koncentracija tenzida u otopini povećava, prostor na površini otopine gdje se nalaze tenzidi se smanjuje i monomerne jedinice se počinju nakupljati u sve većem broju. Pošto su hidrofobni repovi netopljivi u vodi, tenzidi se počinju udruživati. Smanjuju se interakcije hidrofobnih dijelova s vodom te se stvaraju agregati, odnosno micele. Micele mogu tvoriti razne strukture kao što su kuglaste strukture, cilindrične, heksagonalno cilindrične ili laminarne strukture (Slika 3). Oblik micele ovisi o njihovoj koncentraciji u otopini, o temperaturi otopine i o pH.



Slika 3. Prikaz strukture micele u obliku kugle, dvosloja i valjka (cilindra) [4]

Prema hidrofilnim skupinama u strukturi molekula i njihovom elektrokemijskom ponašanju tenzidi se svrstavaju u četiri glavne kategorije: anionski, kationski, neionski i amfolitski tenzidi.

Anionski tenzidi (alkilbenzensulfonati) su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju dajući negativno nabijene površinski aktivne organske ione [1]. Najčešće se koriste u obliku praškastih detergenata za pranje rublja i dodaju se proizvodima za osobnu njegu.

Kationski tenzidi (kvarterne amonijeve soli) su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju dajući pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione [1]. Zbog pozitivno nabijene organske grupe, kationski tenzidi se jako adsorbiraju na negativno nabijene površine kao što su tkanine, kosa i stanične membrane bakterija. Zbog toga se koriste kao omekšivači, sredstva za uređivanje kose i kao antibakterijska sredstava [5]. Dobro podnose promjene pH, lako stvaraju emulzije, u aerobnim uvjetima su biorazgradivi, ali zadržavaju toksičnost i pri malim koncentracijama.

Neionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje ne disociraju u vodenoj otopini. Topljivost neionskih tenzida u vodi potječe od funkcionalnih grupa u njihovoj strukturi s jakim afinitetom prema vodi. Mogu biti polietilenglikoleteri masnih alkohola (etoksilati masnih alkohola) i alkilpoliglukozidi [1]. Koriste se u praškastim proizvodima i tekućim detergentima, gelovima za tuširanje, sredstvima za pranje posuđa te kao emulgatori i sredstva za disperziju. Posjeduju visoku moć pjenjenja, blago djeluju na kožu i lako su biorazgradivi.

Amfolitski tenzidi (alkilbetaini) su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa koje u zavisnosti od uvjeta sredine u kojoj se nalaze mogu disocirati u vodenoj otopini

tako da spoj dobije karakteristike anionskih ili kationskih tenzida [1]. U kiselim otopinama su kationi, u bazičnim otopinama anioni, a zwitterioni u neutralnim otopinama. Koriste se kao detergenti, sredstva za čišćenje te u kozmetičkim proizvodima.

1.2. Anionski tenzidi

Anionski tenzidi su najčešće upotrebljavani tenzidi i imaju široku primjenu u svakodnevnom životu. Djelotvorniji su od ostalih vrsta tenzida, posebice za uklanjanje zaprljanja s prirodnih tkanina, te je njihova proizvodnja najveća. Lako se raspršuju pa veliku primjenu pronalaze u praškastim detergentima. Osjetljivi su na tvrdoću vode, te je zbog toga tvrdoj vodi potrebno dodavanje tvari koje kompleksiraju kalcij i magnezij. Većina anionskih tenzida stvara pjenu u otopinama iznad njihove kritične micelarne koncentracije (CMC), što je poželjno pri primjeni za pranje i čišćenje. U nekim područjima gdje pjena predstavlja problem njihova upotreba je ograničena.

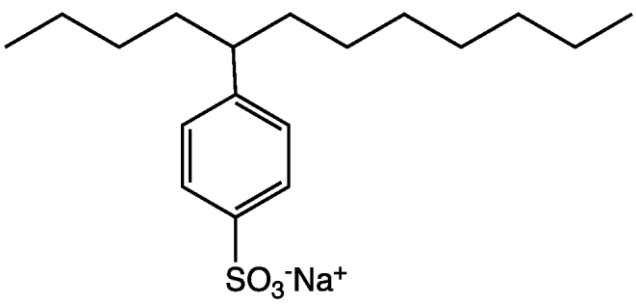
Anionski tenzidi ioniziraju u vodenim otopinama stvarajući negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Hidrofilni dio se sastoji od negativno nabijene skupine prema kojoj se anionski tenzidi mogu klasificirati u nekoliko skupina:

1) Sulfonati
    a) Aromatski - alkilbenzeni, alkiltolueni, alkilksileni, alkilnaftaleni,
    b) Alifatski – α-alken sulfonati, alkan sulfonati, sulfosukcinati,
2) Sulfati
    a) Alkil sulfati,
    b) Alkil etoksi sulfati,
3) Fosfatni esteri,
4) Karboksilati,
5) Sapuni.

Alkilbenzensulfonati (ABS) su anionski tenzidi s razgranatim alkilnim lancem. Jedna su od najvažnijih grupa anionskih tenzida koji se koriste u detergenatima. Zbog razgranatog alkilnog lanca se teško razgrađuju, te je njihova primjena u razvijenim zemljama ograničena samo na primjenu kada ne prijeti zagađenje vodotokova. Linearni alkilbenzensulfonati (LAS) se vrlo lako i brzo razgrađuju u aerobnim uvjetima. Zbog lakog skladištenja, transporta,

učinkovitosti kao detergent, te lakog rukovanja njima čak i kada su u vrlo koncentriranom obliku, ova vrsta tenzida koristi se u cijelom svijetu. Zahvaljujući svojoj gotovo univerzalnoj primjeni, LAS su jedni od naistraživanijih i najviše opisanih tenzida, pogotovo po pitanju utjecaja na okoliš [5]. LAS, kao i ABS, su osjetljivi na tvrdoću vode.

Jedan od primjera anionskih tenzida je je natrijev dodecilbenzensulfonat (NaDBS), čija je struktura prikazana na slici 4.



Slika 4. Prikaz strukture NaDBS [1]

Zbog široke primjene anionskih tenzida u raznim granama, od iznimne je važnosti kontrola njihove kvalitete, kao i njihovo analitičko određivanje u raznim sirovinama, gotovim proizvodima i poluproizvodima, u otpadnim vodama, te u analitici i nadzoru okoliša.

1.3. Metode određivanja anionskih tenzida

Analitičke metode za određivanje tenzida moraju biti brze, precizne, točne i isplative. Najčešće metode za određivanje tenzida su titracijske metode koje se još dijele na vizualne, potenciometrijske i turbidimetrijske metode, zatim spektrofotometrijske metode, kromatografske metode i analiza injektiranjem u protok (eng. *Flow injection analysis*).

Titracijske metode su našle široku primjenu u kvantitativnoj analizi ionskih tenzida. Zasnivaju se na stvaranju ionskih asocijata anionskih tenzida (An^-) s kationskim titransima (Cat^+) [1]:

$$Cat^+ + An^- \rightarrow CatAn \qquad (1)$$

Određivanje završne točke kod titracijskih metoda može biti vizualno, što je najčešće u prisutstvu nekog indikatora, ili instrumentalno uz odgovarajući senzor (potenciometrijski, turbidimetrijski, tenzidimetrijski ili optički) [1].

Referentna metoda za određivanje anionskih tenzida je titracija u dvije faze. Metoda se zasniva na ekstrakciji anionskog tenzida iz vodene otopine u organsko otapalo dodatkom kationskog tenzida pri čemu nastaje ionski par koji je netopljiv u vodi, te odlazi u organski sloj. Da bi se vidio prijelaz anionskog tenzida iz jednog sloja u drugi, koristi se mješani indikator. Kao miješani indikator se koristi disulfin plavo-diimidijev bromid, a kao titrans Hyamine 1622 (benzetonijev klorid). Hyamine 1622 u kombinaciji s miješanim indikatorom daje uočljiv prijelaz u završnoj točki, te je uveden kao standardni titrans u titraciji u dvije faze za kvantitativno određivanje anionskih tenzida u proizvodima koji ih sadrže. Prednosti ovog titransa su komercijalna dostupnost u obliku čistog monohidrata, niska cijena, dobra topljivost u vodi te stabilnost otopine bez efekta kristalizacije [1]. Iako metoda ima niz nedostataka kao što su vizualna detekcija završne točke, teška automatizacija metode, uporaba kloroforma, povećani troškovi zbrinjavanja otpada te ovisnost točnosti određivanja završne točke titracije o iskustvu analitičara, metoda je referentna i danas i koristi se u mnogim laboratorijima.

Spektrofotometrijske metode su metode vrlo visoke osjetljivosti. Za kvantitativno određivanje anionskih tenzida koristi se spektrofotometrija u ultraljubičastom i vidljivom području (eng. *UV-VIS spectroscopy*), a kao standardna metoda za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama korsti se MBAS metoda (skraćeno od eng. *Methylene Blue Active Substances*). Metoda se provodi u kiselom mediju. Kao kationska boja u ovoj metodi koristi se metilensko plavilo (MB),a kao standard se koristi NaDBS. Metoda se zasniva na stvaranju ionskog asocijata (MBAn) anionskog tenzoda (An^-) i metilenskog plavila (MB^+) [1]:

$$MB^+ + An^- \rightarrow MBAn \qquad (2)$$

Ionski asocijat se potom ekstrahira nekim pogodnim organksim otapalom, što je najčešće kloroform. Koriste se male količine tenzida kao analita, jer kao što je već spomenuto, metoda se primjenjuje za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama gdje je koncentracija tenzida vrlo mala. Spektroskopske metode su pogodne za automatizaciju, što je dovelo do razvoja tehnike injektiranja u protok (eng. *Flow injection analysis*, FIA) koja se također koristi za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama.

1.4. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala u otopini elektrolita između dviju elektroda u elektrokemijskoj ćeliji. Mjerenja se izvode u ravnotežnim uvjetima. Budući da je, tijekom mjerenja napona, struja koja teče kroz otopinu vrlo mala, ne dolazi do promjene sastava otopine. Također, količina struje ne utječe na mjerljivo stanje ravnoteže na elektrodama, stoga se može reći da ćelijom ne teče struja. Zbog toga, potenciometrija je korisna kvantitativna metoda.

U potenciometrijskom članku mjeri se razlika potencijala između referentne i indikatorske elektrode. Potencijal nastaje kao posljedica razlike aktiviteta između unutrašnje i vanjske otopine. Referentna elektroda je polučlanak s točno poznatim elektrodnim potencijalom, E_{ref} [8]. Potencijal ove elektrode ne ovisi o sastavu analita, odnosno ne ovisi o koncentraciji analita niti o koncentraciji drugih iona prisutnih u ispitivanoj otopini. Kao univerzalna referentna elektroda prema kojoj se izražavaju potencijali ostalih referentnih elektroda koristi se standardna vodikova elektroda. Standardna vodikova elektroda često se zamjenjuje sa sekundarnim referentnim elektrodama čiji su potencijali određeni prema potencijalu vodikove elektrode. Kao referentne elektrode najčešće se koriste kalomelova elektroda i elektroda srebro/srebrov klorid. Indikatorska elektroda je uronjena u otopinu analita, te razvija potencijal, E_{ind}, koji ovisi o aktivitetu analita [8], odnosno o aktivitetu jedne ili više molekulskih vrsta u otopini. Potencijal indikatorske elektrode se mijenja kako se mijenja aktivitet iona u elektrokemijskoj ćeliji. Zbog toga bi indikatorska elektroda trebala davati brz i ponovljiv odziv na promjene koncentracije iona ili skupine iona analita [8]. Postoje dvije vrste indikatorskih elektroda, metalne i membranske. Razlikuju se po načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektrode gdje dolazi do elektrokemijske reakcije. Kod metalnih indikatorskih elektroda razlika potencijala nastaje na dodirnoj površini elektrode i otopine analita gdje elektroni prenose naboj. Kod membranskih elektroda razlika potencijala nastaje prilikom prijenosa naboja pomoću iona između otopine analita i izmjenjivačke tvari u membrani. Elektrolitni most, treći je dio potenciometrijskog članka, a on spriječava miješanje otopine s otopinom u referentnoj elektrodi. Na njemu se stvara kontaktni potencijal, E_{kon}, koji nastaje na granici dvaju elektrolita različitih sustava kada ioni nastoje prijeći iz otopine s većom koncentracijom u otopinu s nižom koncentracijom. Veličina kontaktnog potencijala se može smanjiti postavljanjem elektrolitnog mosta između dviju otopina koji služi kao veza između otopina. Koncentracija elektrolita u mostu mora biti velika kako bi vodljivost bila što

veća i mora sadržavati ione približno jednake pokretljivosti kako bi difuzni potencijal bio što manji [9]. Stoga se kao aktivna tvar u elektrolitnom mostu koristi zasićena otopina kalijeva klorida.

Elektrodni potencijal potenciometrijske elektrokemijske ćelije izražava se pomoću Nernstove jednadžbe [8]:

$$E = E^0 + \frac{2.303 * RT}{nF} \cdot \log a \qquad (3)$$

gdje je:

E = izmjereni potencijal,

E^0 = standardni elektrodni potencijal,

R = plinska konstanta, 8.314 J K^{-1} mol^{-1},

T = temperatura u kelvinima,

n = naboj iona,

F = Faradayeva konstanta, 96500 C,

a = aktivitet analita.

Nernstov izraz vrijedi samo pri idealnim uvjetima, odnosno kada elektroda ima odziv samo na ione analita.

Aktivitet iona u otopini je termodinamička veličina [1], a označava međusobne interakcije različitih molekula u sustavu koji nije idealan. On predstavlja efektivnu koncentraciju iona. Povećanjem koncentracije čestica i povećanjem naboja dolazi do smanjenja efektivne koncentracije iona u otopini. Aktivitet pojednostavljeno predstavlja produkt koeficijenta aktiviteta i koncentracije [1]:

$$a = f \cdot c \qquad (4)$$

gdje je:

a = aktivitet iona,

f = koeficijent aktiviteta,

c = molarna koncentracija iona.

1.4.1. Potenciometrijske titracije

Potenciometrijske titracije su potenciometrijska mjerenja pri kojima se za određivanje završne točke titracije koristi ionsko selektivna elektroda (ISE) kao detektor. Temelje se na reakciji titransa koji se u inkrementima dodaje u otopinu analita s kojim kemijski reagira. Rezultirajuća promjena aktiviteta analita kao posljedicu ima promjenu potencijala indikatorske elektrode. Titracijska krivulja je grafički prikaz tijeka titracije koji prikazuje ovisnost potencijala o dodanom volumenu titransa. Na temelju utrošenog volumena titransa i poznavanja stehiometrije reakcije na kojoj se titracija zasniva, moguće je jednostavno odrediti nepoznatu koncentraciju analita.

1.4.2. Direktna potenciometrija

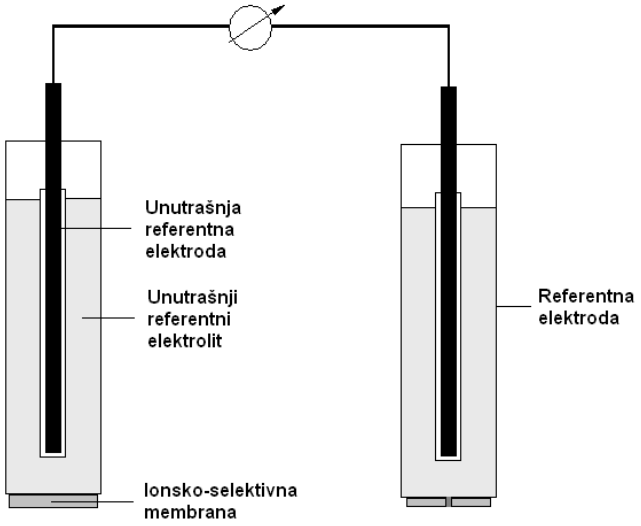
Direktna potenciometrijska mjerenja su brz i praktičan način određivanja aktiviteta mnogih aniona i kationa. Primjenom ove tehnike potrebno je izmjeriti samo potencijal indikatorske elektrode koja je uronjena u ispitivanu otopinu i otopinu koja sadrži poznatu koncentraciju analita [8]. Sastojke uzorka nije potrebno prethodno odijeliti ukoliko je odziv elektrode specifičan za analit. Direktna potenciometrijska analiza može se vrlo lako prilagoditi kako bi se analitički podaci bilježili automatski i kontinuirano.

Postupak mjerenja direktom potenciometrijom sastoji se od nekoliko koraka. Najprije se pripreme otopine različitih koncentracija, odnosno aktiviteta. Zatim se pripremljenim otopinama mjeri vrijednost elektrodnog potencijala na temelju kojeg se konstruira baždarni dijagram $E = f\ (\log a)$. Dijagram pokazuje ovisnost elektrodnog potencijala o logaritmu aktiviteta iona u otopinama. Za određivanje nepoznatog aktiviteta koristi se linearni dio krivulje.

1.4.3. Ionsko-selektivne elektrode

Ionsko-selektivne elektrode (ISE) ili tenzidne ionsko selektivne elektrode (tenzidni senzori) su elektrokemijski senzori koji omogućavaju potenciometrijsko određivanje površinski aktivnih tvari, odnosno tenzida [1]. Pokazuju selektivan odziv na određenu vrstu iona u otopini, a njihov potencijal logaritamski je ovisan o aktivitetu tenzidnog iona ili molekule na

kojeg je elektroda selektivna. Mjerenje ovom vrstom elektroda izvodi se u elektrokemijskoj mjernoj ćeliji (Slika 5.) koja se sastoji od dva galvanska polučlanka: tenzidne ionsko-selektivne elektrode i referentne elektrode [1].



Slika 5. Shematski prikaz elektrokemijske mjerne ćelije s tenzidnom ionsko-selektivnom elektrodom i referentnom elektrodom [1]

Ključna komponenta svih potenciometrijskih senzora je membrana koja je odgovorna za osjetljivo i selektivno prepoznavanje određene vrste iona. Membrana se sastoji od ionskog asocijata (ionofora), koji je odgovoran za elekroaktivnost membrane, odgovarajućeg plastifikatora i PVC matrice. Ako ioni mogu prijeći granicu između dvije faze, doći će do elektrokemijske ravnoteže u kojoj se stvaraju različiti potencijali u te dvije faze. Ako se između faza može proći samo jedna vrsta iona, potencijalna razlika između faza regulirana je aktivitetom tog određenog iona [10]. Prema sastavu membrane, ionsko-selektivne elektrode se mogu podijeliti na dvije vrste: elektrode s čvrstom kristalnom membranom i elektrode s nekristalnom (polimernom) membranom.

Elektrode s kristalnom membranom su elektrode čija se membrana sastoji od jedne ili više kristaličnih tvari,a to su najčešće teško topive soli metala. Njihova selektivnost ovisi o produktu topljivosti soli [11]. Membrana se dobiva od puno malih kristala koji su dispergirani u inertnom prenositelju, npr. silikonskoj gumi, te ima oblik diska. Ta kristalna tvar ponaša se kao ionski vodič struje. Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja

ravnotežne reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane [11]. Potencijal takve vrste membrane ovisi o koncentraciji iona koji prenose naboj uz njenu površinu.

Elektrode s nekristalnom (polimernom) membranom kao aktivnu tvar u membrani sadrže tvar koja posjeduje sposobnost izmjene iona, kao što su ionske ili nenabijene vrste. Još jedan naziv za ovu vrstu elektroda je elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom. Mogu biti izrađene od posebne vrste stakla, kao što je npr. pH-elektroda ili staklena elektroda koja se sastoji od Ag/AgCl elektrode u otopini kloridne kiseline stalnog pH i ona se nalazi unutar elektrode sa tankim staklenim stjenkama [11]. Također mogu biti izrađene i od neke organske ionski-izmjenjivačke tvari otopljene u pogodnom otapalu u plastičnom matriksu, što je najčešće PVC. Takve elektrode nazivaju se još i elektrode s tekućom membranom. Tekuće membrane za ionsko-selektivne elektrode pripremaju se od ionskih izmjenjivača tako da se inertna membrana (sinterirano staklo, filter papir, PVC) učini selektivnom prema određenom ionu zasićivanjem s organskim ionskim izmjenjivačem otopljenim u nepolarnom otapalu [11]. Potencijal takve vrste membrane određen je izmjenom iona iz otopine s ionima vezanim na izmjenjivačku tvar u membrani [1].

ISE su brzo prihvaćene u analitičkoj kemiji zbog svoje jednostavnosti, ekonomičnosti i pouzdanosti [12], a mogu se i minijaturizirani, te se pomoću njih mogu izvoditi *on-line* i *in situ* mjerenja. Troše vrlo malo analita tijekom mjerenja bez potrebe za primjenom toksičnih otapala, te posebna priprema uzorka često nije potrebna. Imaju brz odziv i široko koncentracijsko područje mjerenja, inertne su prema fizikalnim svojstvima kao što su viskoznost, boja, gustoća i slično. Omogućavaju kontinuirano praćenje analita u nekom sustavu i dobivanje informacija u realnom vremenu [12]. Posebno su značajne u kliničkim analizama kada su potrebni mjerni instrumenti za analizu vrlo malih uzoraka ili za *in-situ* mjerenja [1].

Prema svemu navedenom, ISE imaju sve karakteristike koje bi jedan kemijski senzor trebao imati, a to su: pretvaranje kemijske veličine u električni signal, brz odziv, rad kroz duži vremenski period, mala veličina, niska cijena, specifičnost, niska granica detekcije, visoka osjetljivost [12]. Iako ove elektrode imaju mnogo prednosti, također postoje i neka ograničenja pri upotrebi kao što su ograničene mogućnosti primjene direktne potenciometrije, postepeni gubitak odzivnih karakteristika elektrode i ograničena selektivnost [1].

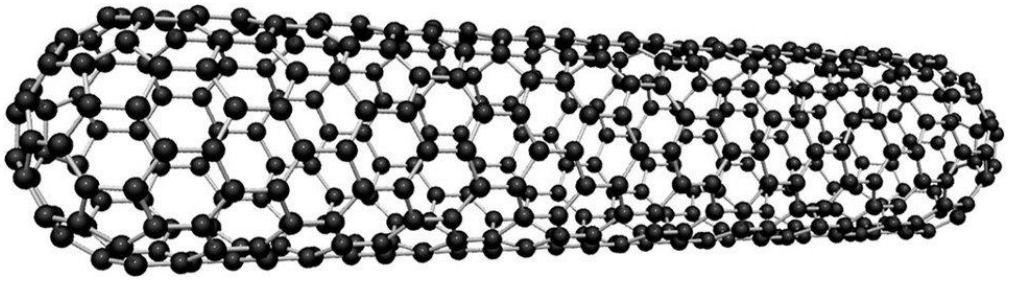
1.5. Nanočestice

Nanočestica je mikroskopska čestica čija veličina obuhvaća područje od 1-100 nanometara (nm), a obuhvaća sustave koji su reda veličine ispod makroskopskih dimenzija, a iznad dimenzija atoma ili molekula. Nanočestice su trenutno tema vrlo intenzivnih znanstvenih istraživanja zbog velikog broja mogućih primjena u biomedicinskim, optičkim, elektroničkim i mnogim drugim područjima [13]. Nanotehnologija je znanost koja proučava upotrebu, kontroliranje, dizajn i proizvodnju materijala reda veličine nanometra. Ona se temelji na činjenici da neke strukture u nano veličini dobivaju nove osobine koje ne pokazuju strukture većih dimenzija. Značajke nanočestica su aktivacija i povećanje površine čestica. Također imaju različite jedinstvene značajke u morfološkim / strukturnim svojstvima, toplinskim, elektromagnetskim, optičkim te mehaničkim svojstvima [15]. Strukturno stanje u kojem se nanočestice nalaze pod velikim je utjecajem okolnih uvjeta (da li se nalaze u plinu, tekućini, krutini ili u vakuumu i kakvu vrstu interakcija imaju s okolnim materijalima). Nanočestice se rijetko koriste same kao takve, već se raspršuju u drugim materijalima ili se kombiniraju s njima. Proces disperzije nanočestica je veoma bitan u nanotehnologiji jer disperzivno stanje utječe na učinkovitost,upotrebljivost i izgled krajnjeg produkta [15].

1.5.1. Podjela nanočestica

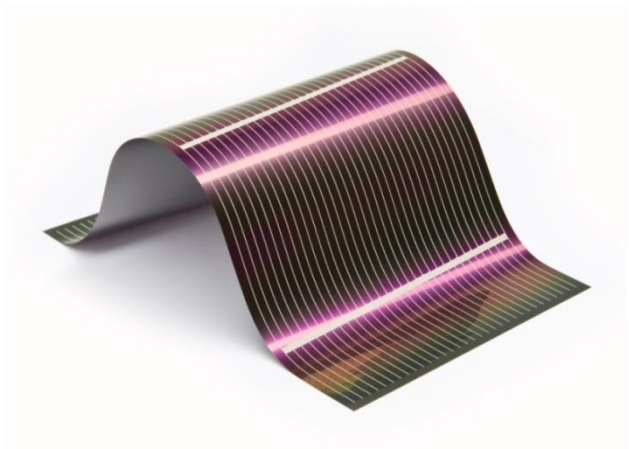
Postoji više vrsta podjela nanočestica, ali jedna od osnovnih je na nultodimenzionalne nanočestice, na jednodimenzionalne, dvodimenzionalne i trodimenzionalne nanočestice.
U nultodimenzionalne nanočestice ubrajaju se uniformne čestice, odnosno kvantne točke, šuplje kuglice, nanoleće. Razvijen je bogat niz fizikalnih i kemijskih metoda za proizvodnju ove vrste nanočestica s dobro kontroliranim dimenzijama. Veliki broj nultodimenzionalnih nanočestica proučavan je u svjetlećim diodama (LED), solarnim ćelijama, jednoelektronskim tranzistorima i laserima [17].
Jednodimenzionalne nanočestice imaju jednu dimenziju izvan veličine nanometra, te ona stvara delokalizaciju elektrona u jednom smijeru, a izdužena os omogućuje povećanje polarizacije i odvajanje naboja [16]. U posljednjem desetljeću, jednodimenzionalne nanočestice potaknule su veliki interes znanstvenika zbog svoje važnosti u istraživanju i

razvoju, te imaju širok raspon potencijalne upotrebe u nanoelektronici, nanouređajima i sustavima, alternativnim izvorima energije i slično [17]. U ovu grupu nanočestica ubrajaju se nanovodi, nanocjevčice (Slika 6.), nanovrpce i nanoštapići.



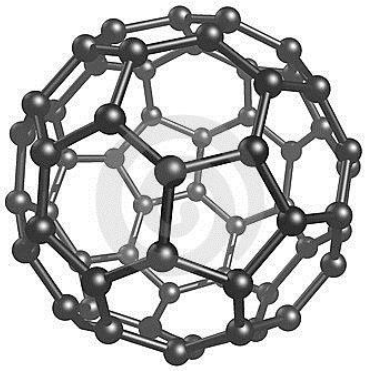
Slika 6. Prikaz jednodimenzinalne nanočestice (nanocijevčica) [18]

Dvodimenzionalne nanočestice imaju dvije dimenzije izvan veličine nanometra. U takvoj strukturi elektroni su ograničeni na kretanje u smjeru debljine materijala [16]. U posljednjih nekoliko godina ova vrsta čestica postala je glavna tema u istraživanju materijala zbog svojih dimenzionalnih karakteristika. Dvodimenzionalne čestice s određenim grometrijskim oblikom pokazuju jedinstvene karakteristike ovisne o obliku pogodne za naknadno iskorištavanje kao građevne komponente u nanouređajima. Ova vrsta čestica je posebno zanimljiva kako za razumijevanje mehanizma nanostrukturnog rasta tako i za istraživanja i razvoj novih primjena u senzorima, fotokatalizama, nanoreaktorima i predlošcima za 2D strukturu nekih drugih materijala. Ovoj grupi nanočestica pripadaju nanoprizme, nanolistovi, nanodiskovi, tankoslojni filmovi (eng. *thin films*) (Slika 7).



Slika 7. *Thin film* za solarnu ćeliju [19]

Trodimenzionalne nanočestice imaju veliku specifičnu površinu i ostala bitna svojstva koja materijali većih dimenzija nemaju, stoga su veoma zanimljive znanstvenicima. Vrlo su važan materijal zbog širokog raspona primjene na području katalize, magnetskih i elektrodnih materijala baš zbog veće površine koja ima dovoljno mjesta za apsorpciju za sve molekule u malom prostoru. U trodimenzionalne nanočestice ubrajaju se nanokonusi, fulereni (Slika 8.), dendrimeri i slične sferične nanočestice.



Slika 8. Prikaz strukture fulerena [20]

2. Eksperimentalni dio

2.1. Reagensi i materijali

Za ispitivanje odziva elektrode korištene su otopine:

- natrijeva dodecilsulfata (NaDDS) koncentracije $5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 i $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3(Fisher Scientific, UK),
- NaDBS koncentracije $5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 i $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3 (Sigma-Aldrich, Njemačka),
- natrijeve soli 1-oktansulfonske kiseline ($C_8H_{17}NaO_3S$) koncentracije $5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 i $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3 (BDH Prolabo, UK),
- natrijva-1-dekansulfonata ($C_{10}H_{21}NaO_3S$) koncentracije $5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 i $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3(Sigma-Aldrich, Švicarska),
- natrijeva-1-dodekansulfonata ($C_{12}H_{25}NaO_3S$) koncentracije $5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 i $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3(Sigma-Aldrich, Švicarska),
- natrijeva-1-tetradekansulfonata ($C_{14}H_{27}NaO_3S$) koncentracije $5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 i $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3(Sigma-Aldrich, Švicarska).

Praćen je odziv u destiliranoj vodi i u otopini natrijeva sulfata (Na_2SO_4) (T.T.T., Hrvatska) koncentracije 0,01 mol/dm^3.

2.2. Pribor i aparatura

Za izvođenje mjerenja korišten je automatski univerzalni sustav za doziranje (794 Basic Titrino) uz pripadajuću izmjenjivu jedinicu za doziranje i magnetsku mješalicu (728 Stirrer). Sva aparatura koja je korištena u eksperimentalnom radu je proizvodnje tvrtke Metrohm, Švicarska (slika 9.).



Slika 9.Automatski sustav za doziranje, 794 Basic Titrino [21]

Korišten je dvoelektrodni sutav. Kao indikatorska elektroda korištena je Philips elektroda (Slika 10.) u čiju je membranu bio ugrađen ionski par tetraoktadecilamonijev tetrafenilborat (TODA-TPB). Membrana je bila modificirana višestjenčanim ugljikovim nanocjevčicama (MWCNT, eng. *multi-walled carbon nanotubes*) čiji je udio u membrani bio 3%. Unutarnji elektrolit bio je natrijev klorid (NaCl) koncentracije 3 mol/dm^3. Kao referentna elektroda korištena je srebro/srebro (I) klorid (Ag/AgCl) elektroda čiji je unutrašnji elektrolit bio kalijev klorid koncentracije 3 mol/dm^3.



Slika 10. Ionsko selektivna elektroda (MWCNT-TODA-TPB)

2.3. Postupak i uvjeti titracije

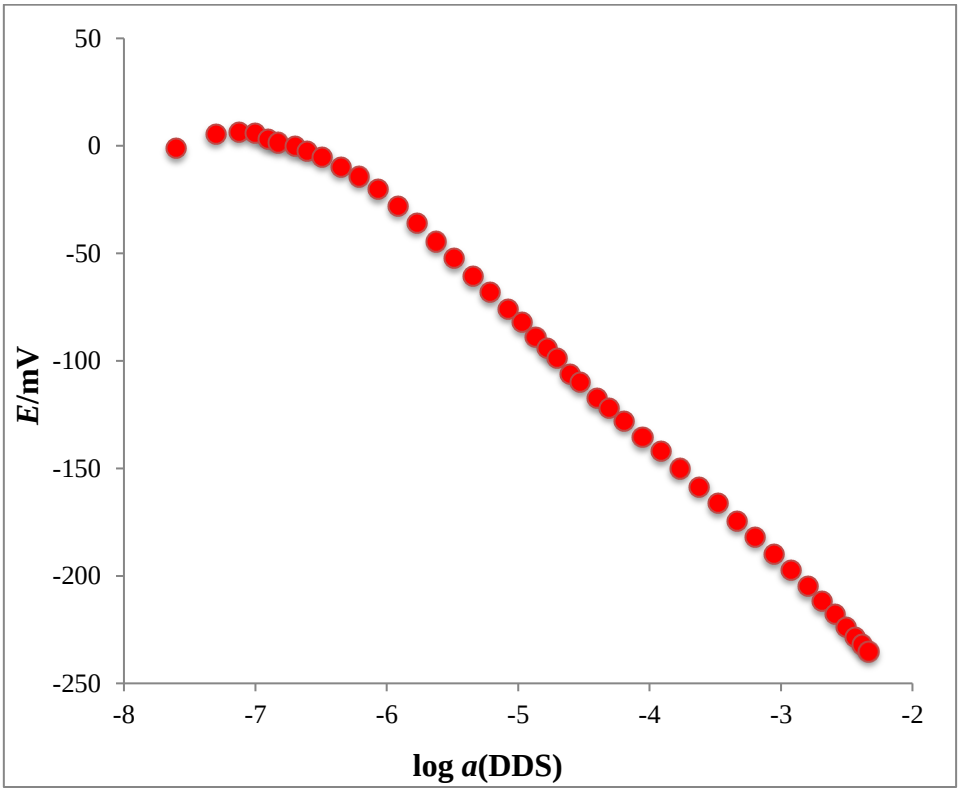
Sve titracije i mjerenja provedene su pri sobnoj temperaturi koristeći magnetsku mješalicu bez podešavanja ionske jakosti i pH. Ispitan je odziv elektrode na anionske tenzide navedene u poglavlju 2.1. zajedno s koncentracijama korištenim pri mjerenju. U 20 mL destilirane vode dodavali su se inkrementi anionskih tenzida pomoću automatskog sustava za doziranje prema unaprijed definiranom programu. NaDDS i NaDBS ispitivani su i u 20 mL Na_2SO_4 (c = 0,01 mol/dm^3). Za svaki uzorak pravljena je serija od 5 ili više mjerenja. Krivulje odziva elektrode prikazane su kao ovisnost elektrodnog potencijala (E/mV) o logaritmu aktiviteta tenzida (log a) pomoću programa Microsoft Office Excel 2007.

3. Rezultati i rasprava

Vrijednost nagiba i koeficijent korelacije (R^2) izračunati su za sva mjerenja iz linearnog područja kalibracijskog grafa u seriji od 5 mjerenja primjenom regresijske analize u programu Microsoft Office Excel 2007.

3.1. Ispitivanje odziva elektrode na NaDDS u vodi

Odziv MWCNT-TODA-TPB elektrode za NaDDS u vodi ispitan je korištenjem otopina NaDDS koncentracija $5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 i $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3. Slika 12. prikazuje odzivne karakteristike elektrode na NaDDS pomoću krivulje ovisnosti elektrodnog potencijala (*E*/mV) o logaritmu aktiviteta (log *a* (DDS)).



Slika 11. Odzivne karakteristike MWCNT-TODA-TPB elektrode za NaDDS u vodi

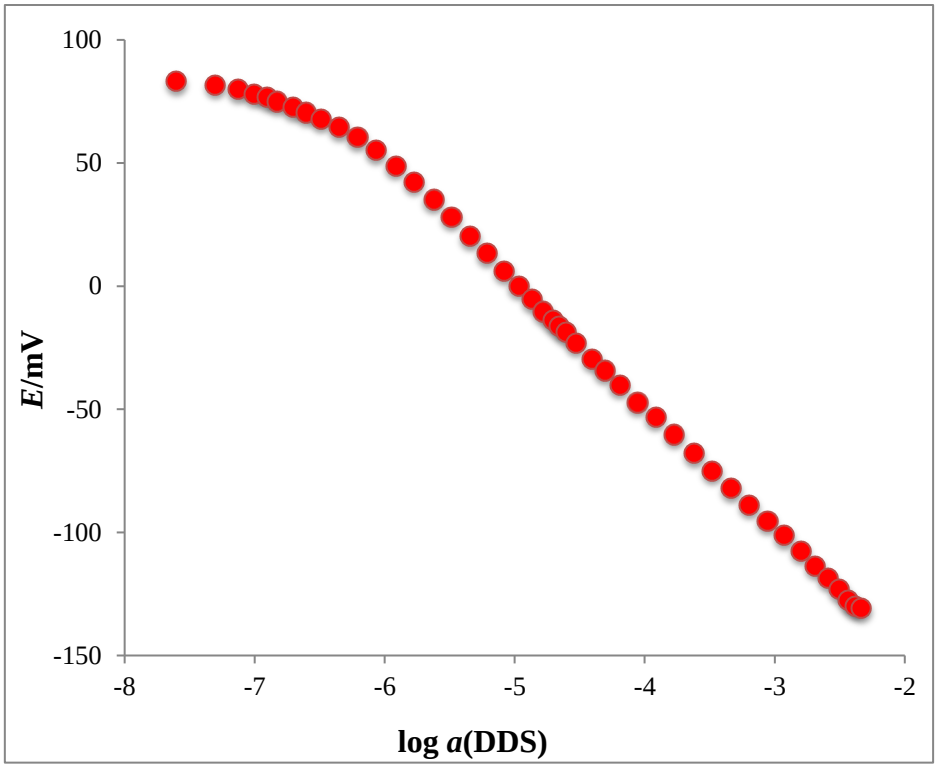
MWCNT-TODA-TPB elektroda pokazala je Nernstovski nagib od -56,6 ± 0,5 mV/dekadi aktiviteta između $6{,}2 \cdot 10^{-7}$ do $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3. Statistika odzivnih karakteristika elektrode navedena je u Tablici 1.

Tablica 1. Statistika odzivnih karakteristika MWCNT-TODA-TPB elektrode na NaDDS u vodi

PARAMETRI	NaDDS (MWCNT-TODA-TPB elektroda)
Nagib/(mV/dekadi aktiviteta)	-56,6 ± 0,5
Standardna pogreška	1,3
Koeficijent korelacije (R^2)	0,9996
Granica detekcije (M)	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$
Radno područje (M)	$6{,}2 \cdot 10^{-7}$ – $2{,}7 \cdot 10^{-3}$

3.2. Ispitivanje odziva elektrode na NaDDS u natrijevom sulfatu

Odziv MWCNT-TODA-TPB elektrode za NaDDS u Na_2SO_4 ispitan je korištenjem otopina NaDDS koncentracija $5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 i $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3. Slika 13. prikazuje odzivne karakteristike elektrode na NaDDS pomoću krivulje ovisnosti elektrodnog potencijala (*E*/mV) o logaritmu aktiviteta (log *a* (DDS)).



Slika 12. Odzivne karakteristike MWCNT-TODA-TPB elektrode za NaDDS u Na_2SO_4

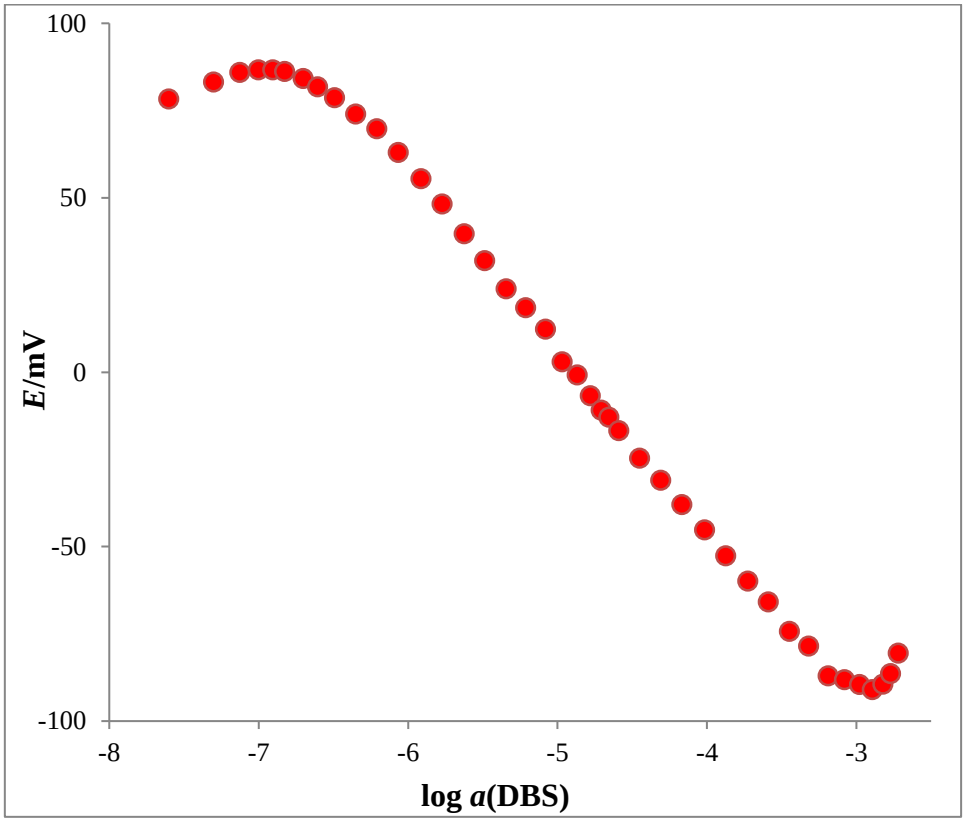
MWCNT-TODA-TPB elektroda pokazala je subNernstovski nagib od -50,0 ± 0,4 mV/dekadi aktiviteta između $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ do $3{,}3 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3. Statistika odzivnih karakteristika elektrode navedena je u Tablici 2.

Tablica 2. Statistika odzivnih karakteristika MWCNT-TODA-TPB elektrode na NaDDS u Na_2SO_4

PARAMETRI	NaDDS (MWCNT-TODA-TPB elektroda)
Nagib/(mV/dekadi aktiviteta)	-50,0 ± 0,4
Standardna pogreška	1,4
Koeficijent korelacije (R^2)	0,9994
Granica detekcije (M)	$3{,}2 \cdot 10^{-7}$
Radno područje (M)	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$ – $3{,}3 \cdot 10^{-3}$

3.3. Ispitivanje odziva elektrode na NaDBS vodi

Odziv MWCNT-TODA-TPB elektrode za NaDBS u vodi ispitan je korištenjem otopina NaDDS koncentracija $5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 i $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3. Slika 14. prikazuje odzivne karakteristike elektrode na NaDBS pomoću krivulje ovisnosti elektrodnog potencijala (*E*/mV) o logaritmu aktiviteta (log *a* (DBS)).



Slika 13. Odzivne karakteristike MWCNT-TODA-TPB elektrode za NaDBS u vodi

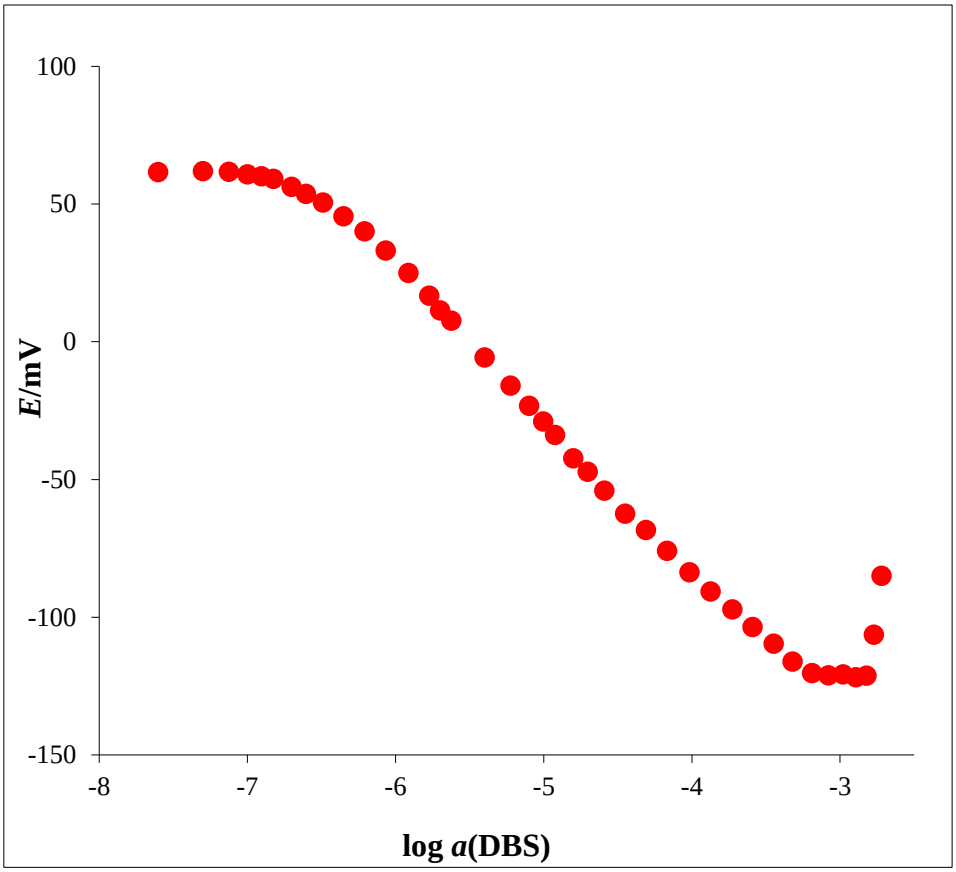
MWCNT-TODA-TPB elektroda pokazala je subNernstovski nagib od -50,7 ± 1 mV/dekadi aktiviteta između $2{,}00 \cdot 10^{-6}$ mol/dm^3 i $6{,}70 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3. Statistika odzivnih karakteristika elektrode navedena je u Tablici 3.

Tablica 3. Statistika odzivnih karakteristika MWCNT-TODA-TPB elektrode na NaDBS u vodi

PARAMETRI	NaDBS (MWCNT-TODA-TPB elektroda)
Nagib/(mV/dekadi aktiviteta)	-50,7 ± 1
Standardna pogreška	2,6
Koeficijent korelacije (R^2)	0,9977
Granica detekcije (M)	$1{,}50 \cdot 10^{-7}$
Radno područje (M)	$2{,}00 \cdot 10^{-6}$ – $6{,}70 \cdot 10^{-4}$

3.4. Ispitivanje odziva elektrode na NaDBS u natrijevom sulfatu

Odziv MWCNT-TODA-TPB elektrode za NaDBS u Na_2SO_4 ispitan je korištenjem otopina NaDBS koncentracija $5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 i $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3. Slika 15. prikazuje odzivne karakteristike elektrode na NaDBS pomoću krivulje ovisnosti elektrodnog potencijala (E/mV) o logaritmu aktiviteta (log a (DBS)).



Slika 14. Odzivne karakteristike MWCNT-TODA-TPB elektrode za NaDBS u Na_2SO_4

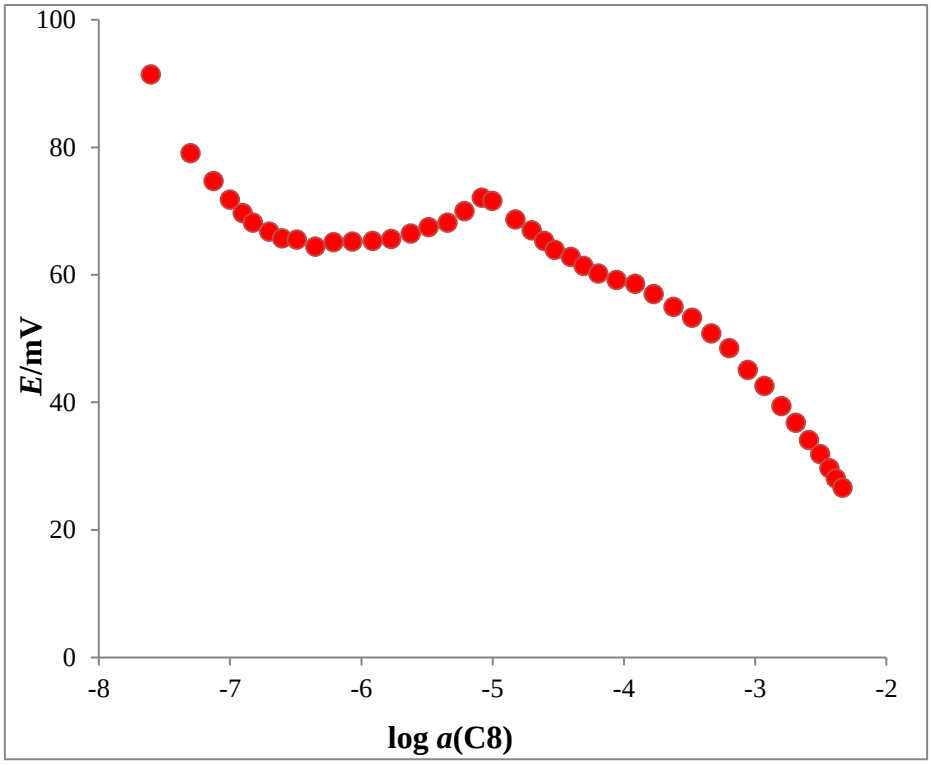
MWCNT-TODA-TPB elektroda pokazala je subNernstovski nagib od -54,4 ± 1,2 mV/dekadi aktiviteta između $3{,}20 \cdot 10^{-7}$ mol/dm^3 i $6{,}70 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3. Statistika odzivnih karakteristika elektrode navedena je u Tablici 4.

Tablica 4. Statistika odzivnih karakteristika MWCNT-TODA-TPB elektrodena NaDBS u Na_2SO_4

PARAMETRI	NaDBS (MWCNT-TODA-TPB elektroda)
Nagib/(mV/dekadi aktiviteta)	-54,4 ± 1,2
Standardna pogreška	2,8
Koeficijent korelacije (R^2)	0,9975
Granica detekcije (M)	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$
Radno područje (M)	$3{,}20 \cdot 10^{-7}$ – $6{,}70 \cdot 10^{-4}$

3.5. Ispitivanje odziva elektrode na natrijevu sol 1-oktansulfonske kiseline ($C_8H_{17}NaO_3S$) u vodi

Odziv MWCNT-TODA-TPB elektrode za natrijevu sol 1-oktansulfonske kiseline ($C_8H_{17}NaO_3S$) u vodi ispitan je korištenjem otopina $C_8H_{17}NaO_3S$ koncentracija$5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 i $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3. Slika 16. prikazuje odzivne karakteristike elektrode na $C_8H_{17}NaO_3S$ pomoću krivulje ovisnosti elektrodnog potencijala (*E*/mV) o logaritmu aktiviteta (log *a* (C8)).



Slika 15. Odzivne karakteristike MWCNT-TODA-TPB elektrode za $C_8H_{17}NaO_3S$ u vodi

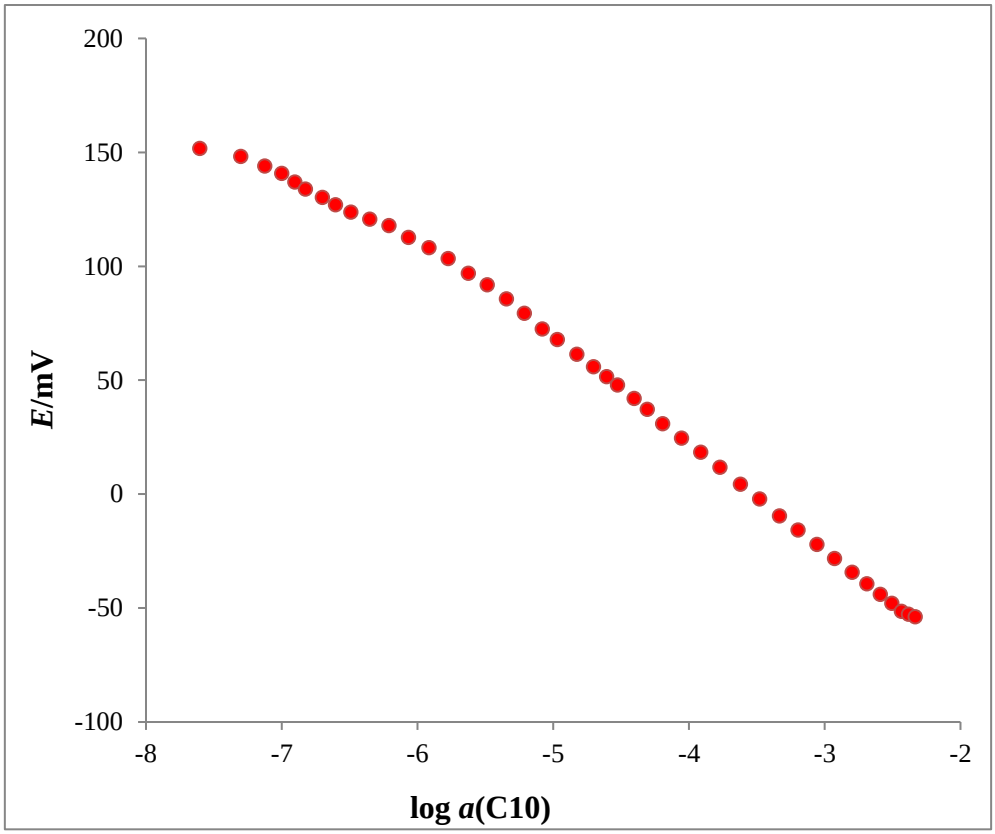
MWCNT-TODA-TPB elektroda pokazala je nagib od -15,9±1,3 mV/dekadi aktiviteta između $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 i $5{,}00 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3. Statistika odzivnih karakteristika elektrode navedena je u Tablici 5.

Tablica 5. Statistika odzivnih karakteristika MWCNT-TODA-TPB elektrode na $C_8H_{17}NaO_3S$ vodi

PARAMETRI	$C_8H_{17}NAO_3S$ (MWCNT-TODA-TPB elektroda)
Nagib/(mV/dekadi aktiviteta)	-15,9±1,3
Standardna pogreška	2,6
Koeficijent korelacije (R^2)	0,9664
Granica detekcije (M)	$8,3 \cdot 10^{-6}$
Radno područje (M)	$1,0 \cdot 10^{-5}$–$5,00 \cdot 10^{-3}$

3.6. Ispitivanje odziva elektrode na natrijev-1-dekansulfonat ($C_{10}H_{21}NaO_3S$) u vodi

Odziv MWCNT-TODA-TPB elektrode za natrij-1-dekansulfonata ($C_{10}H_{21}NaO_3S$) u vodi ispitan je korištenjem otopina $C_{10}H_{21}NaO_3S$ koncentracija$5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 i $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3. Slika 17. prikazuje odzivne karakteristike elektrode na $C_{10}H_{21}NaO_3S$ pomoću krivulje ovisnosti elektrodnog potencijala (*E*/mV) o logaritmu aktiviteta (log *a* (C10)).



Slika 16. Odzivne karakteristike MWCNT-TODA-TPB elektrode za $C_{10}H_{21}NaO_3S$ u vodi

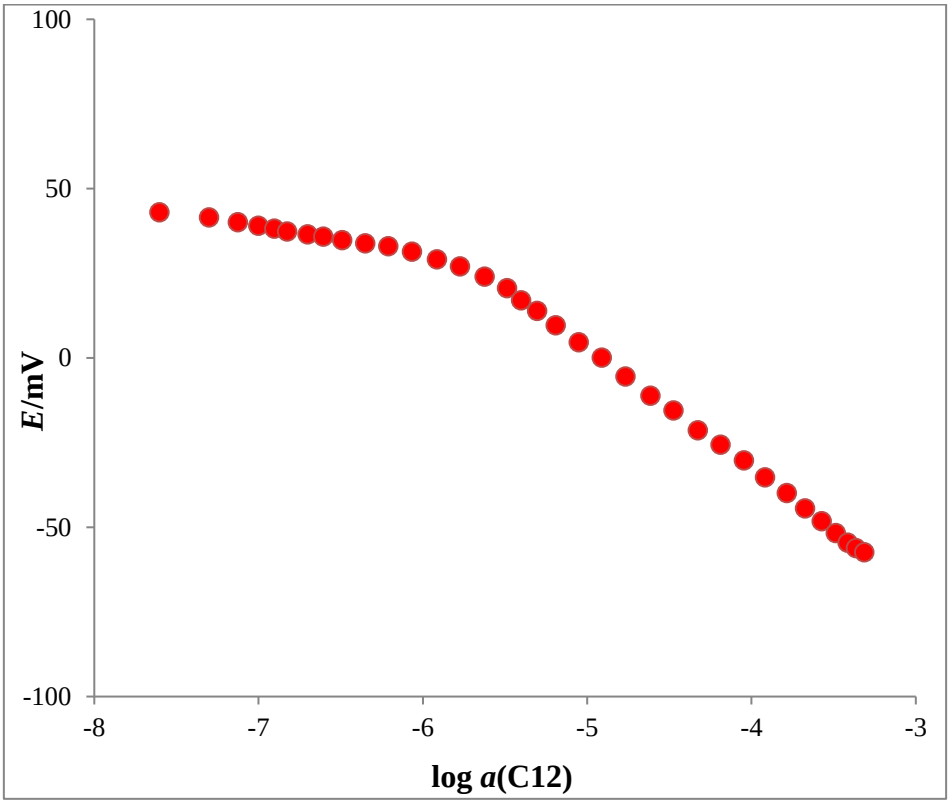
MWCNT-TODA-TPB elektroda pokazala je subNernstovski nagib od -46,0±0,6 mV/dekadi aktiviteta između $6{,}2\cdot10^{-7}$mol/dm^3 i $3{,}3\cdot10^{-3}$ mol/dm^3. Statistika odzivnih karakteristika elektrode navedena je u Tablici 6.

Tablica 6. Statistika odzivnih karakteristika MWCNT-TODA-TPB elektrode na $C_{10}H_{21}NaO_3S$vodi

PARAMETRI	$C_{10}H_{21}NAO_3S$(MWCNT-TODA-TPB elektroda)
Nagib/(mV/dekadi aktiviteta)	-46,0±0,6
Standardna pogreška	1,8
Koeficijent korelacije (R^2)	0,9989
Granica detekcije (M)	$4{,}5\cdot10^{-7}$
Radno područje (M)	$6{,}2\cdot10^{-7}$–$3{,}3\cdot10^{-3}$

3.7. Ispitivanje odziva elektrode na natrijev-1-dodekansulfonat ($C_{12}H_{25}NaO_3S$) u vodi

Odziv MWCNT-TODA-TPB elektrode za natrij-1-dodekansulfonata($C_{12}H_{25}NaO_3S$) u vodi ispitan je korištenjem otopina $C_{12}H_{25}NaO_3S$ koncentracija $5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 i $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3. Slika 18. prikazuje odzivne karakteristike elektrode na $C_{12}H_{25}NaO_3S$ pomoću krivulje ovisnosti elektrodnog potencijala (*E*/mV) o logaritmu aktiviteta (log *a* (C12)).



Slika 17. Odzivne karakteristike MWCNT-TODA-TPB elektrode za $C_{12}H_{25}NaO_3S$ u vodi

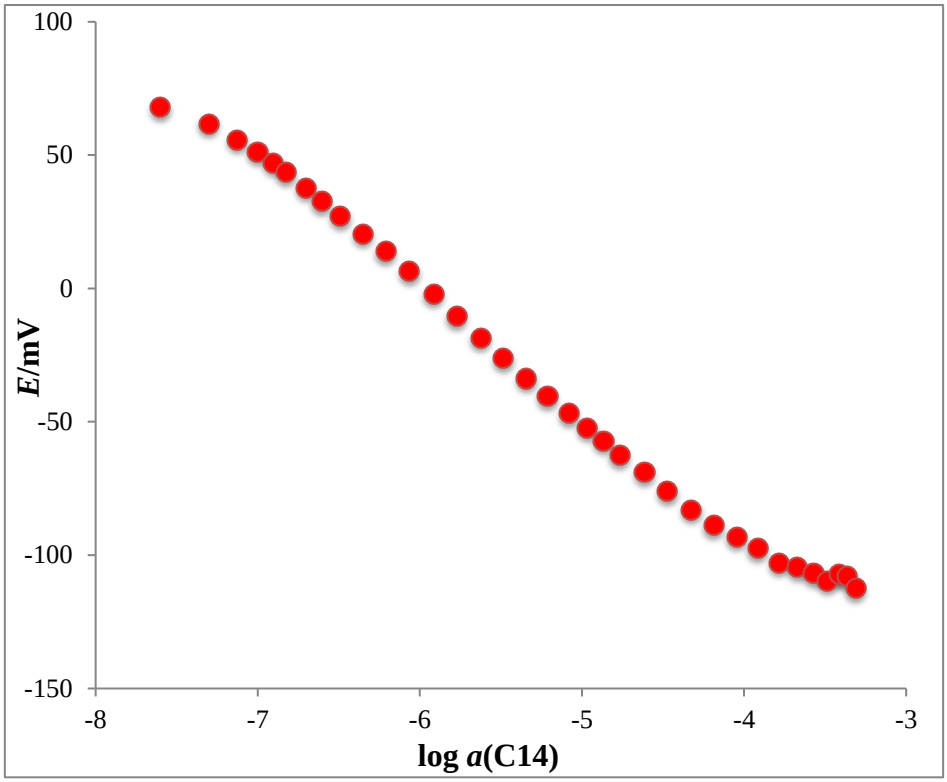
MWCNT-TODAB-TPB elektroda pokazala je nagib od -35,9±0,3 mV/dekadi aktiviteta između $3{,}3 \cdot 10^{-6}$mol/dm^3 i $4{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3. Statistika odzivnih karakteristika elektrode navedena je u Tablici 7.

Tablica 7. Statistika odzivnih karakteristika MWCNT-TODA-TPB elektrodena $C_{12}H_{25}NaO_3S$ u vodi

PARAMETRI	$C_{12}H_{25}NAO_3S$ (MWCNT-TODA-TPB elektroda)
Nagib/(mV/dekadi aktiviteta)	-35,9 ± 0,3
Standardna pogreška	0,5
Koeficijent korelacije (R^2)	0,9997
Granica detekcije (M)	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$
Radno područje (M)	$3{,}3 \cdot 10^{-6}$–$4{,}4 \cdot 10^{-4}$

3.8. Ispitivanje odziva elektrode na natrijev-1-tetradekansulfonat ($C_{14}H_{27}NaO_3S$) u vodi

Odziv MWCNT-TODA-TPB elektrode za natrij-1-tetradekansulfonata ($C_{14}H_{27}NaO_3S$) u vodi ispitan je korištenjem otopina $C_{14}H_{27}NaO_3S$ koncentracija $5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 i $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3. Slika 19. prikazuje odzivne karakteristike elektrode na $C_{14}H_{27}NaO_3S$ pomoću krivulje ovisnosti elektrodnog potencijala (*E*/mV) o logaritmu aktiviteta (log *a* (C14)).



Slika 18. Odzivne karakteristike MWCNT-TODA-TPB elektrode za $C_{14}H_{27}NaO_3S$ u vodi

MWCNT-TODAB-TPB elektroda pokazala je subNernstovski nagib od -50,7±0,7 mV/dekadi aktiviteta između $9{,}9\cdot10^{-8}$mol/dm^3 i $9{,}1\cdot10^{-5}$ mol/dm^3. Statistika odzivnih karakteristika elektrode navedena je u Tablici 8.

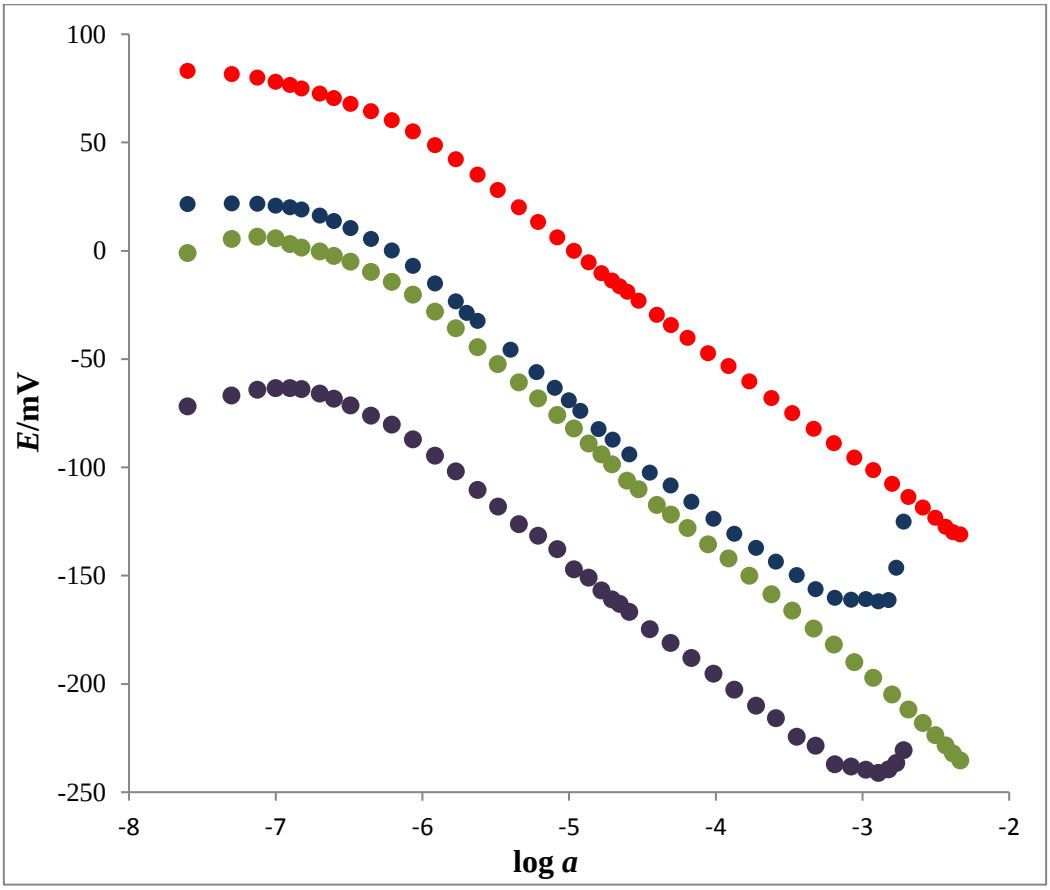
Tablica 8. Statistika odzivnih karakteristika MWCNT-TODA-TPB elektrode na $C_{14}H_{27}NaO_3S$ u vodi

PARAMETRI	$C_{14}H_{27}NaO_3S$ (MWCNT-TODA-TPB elektroda)
Nagib/(mV/dekadi aktiviteta)	-50,7±0,7
Standardna pogreška	1,5
Koeficijent korelacije (R^2)	0,9989
Granica detekcije (M)	$7{,}5\times10^{-8}$
Radno područje (M)	$9{,}9\times10^{-8}$–$9{,}1\times10^{-5}$

3.9. Usporedba podataka

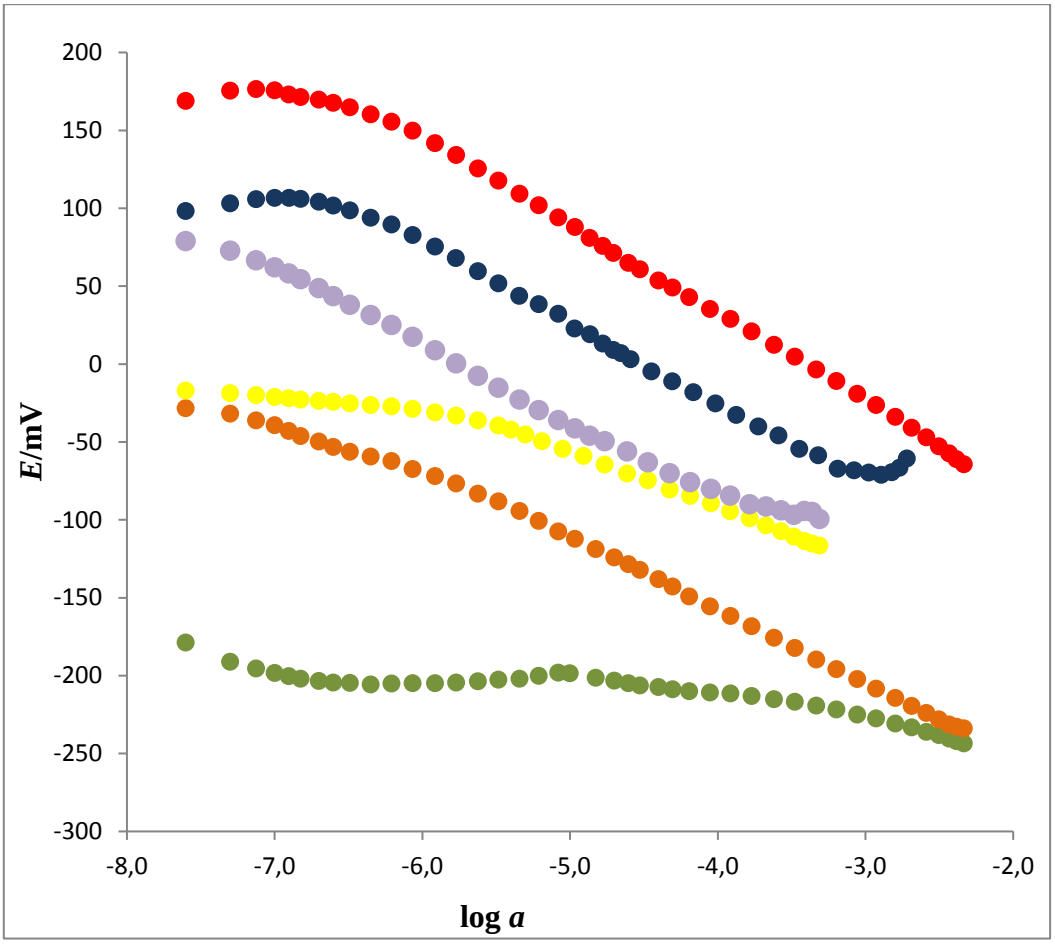
Podaci su uspoređeni grafički (Slika 19. i 20.), te tablično u Tablici 9.

3.9.1. Usporedba odziva MWCNT-TODA-TPB elektrode na NaDDS i NaDBS u natrijevom sulfatu i vodi



Slika 19. Usporedba odziva MWCNT-TODA-TPB elektorde na ● NaDDS i ● NaDBS u natrijevom sulfatu, te ● NaDDS i ● NaDBS u vodi

3.9.2. Usporedba odziva MWCNT-TODA-TPB elektrode na sve ispitane anionske tenzide u vodi



Slika 20. Usporedba odziva MWCNT-TODA-TPB elektrode na ● NaDDS, ● NaDBS, ● $C_{14}H_{27}NaO_3S$, ● $C_{12}H_{25}NaO_3S$, ● $C_{10}H_{21}NaO_3S$ i ● $C_8H_{17}NaO_3S$ u vodi

Tablica 9. Usporedba statističkih podataka svih anionskih tenzida korištenih u radu

ANIONSKI TENZID	NAGIB/ (MV/DEKADI AKTIVITETA)	STANDARDNA POGREŠKA	KOEF. KORELACIJE (R^2)	GRANICA DETEKCIJE (M)	RADNO PODRUČJE (M)
NaDDS u vodi	-56,6 ± 0,5	1,3	0,9996	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$ – $2,7 \cdot 10^{-3}$
NaDDS u Na_2SO_4	-50,0 ± 0,4	1,4	0,9994	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$ – $3,3 \cdot 10^{-3}$
NaDBS u vodi	-50,7 ± 1	2,6	0,9977	$1,50 \cdot 10^{-7}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$ – $6,70 \cdot 10^{-4}$
NaDBS u Na_2SO_4	-54,4 ± 1,2	2,8	0,9975	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$3,20 \cdot 10^{-7}$ – $6,70 \cdot 10^{-4}$
$C_8H_{17}NaO_3S$ u vodi	-15,9±1,3	2,6	0,9664	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$ – $5,00 \cdot 10^{-3}$
$C_{10}H_{21}NaO_3S$ u vodi	-46,0±0,6	1,8	0,9989	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$ – $3,3 \cdot 10^{-3}$
$C_{12}H_{25}NaO_3S$ u vodi	-35,9±0,3	0,5	0,9997	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$ – $4,4 \cdot 10^{-4}$
$C_{14}H_{27}NaO_3S$ u vodi	-50,7±0,7	1,5	0,9989	$7,5 \cdot 10^{-8}$	$9,9 \cdot 10^{-8}$ – $9,1 \cdot 10^{-5}$

4. Zaključak

Ispitivanje odzivnih karakteristika MWCNT-TODA-TPB senzora odrađeno je na 6 anionskih tenzida: NaDDS, NaDBS, $C_8H_{17}NaO_3S$, $C_{10}H_{21}NaO_3S$, $C_{12}H_{25}NaO_3S$ i $C_{14}H_{27}NaO_3S$. Mjerenja su rađena u natrijevu sulfatu za NaDDS i NaDBS, te u destiliranoj vodi sa svim navedenim tenzidima. Mjerenja su izvedena pomoću Philips elektrode s membranom u koju je bio ugrađen ionski par TODA-TPB i koja je bila modificirana ugljikovim nanocjevčicama. Unutrašnji elektrolit bio je natrijev klorid (NaCl) koncentracije 3 mol/dm^3. Mjerenja su prikazana grafički i tablično (statistički podaci). Iz statističkih podataka je vidljivo da MWCNT-TODA-TPB senzor pokazuje dobre odzivne karakteristike i detekciju anionskih tenzida pri vrlo niskim koncentracijama. Također je vidljivo da je radno koncentracijsko područje dosta široko, u redovima veličine od 10^{-7} i 10^{-8} do 10^{-3} mol/dm^3. Gotovo sve otopine su imale Nernstov ili subNernstov nagib. Na temelju svih rezultata može se zaključiti da bi se ispitani senzor mogao koristiti i za određivanja anionskih tenzida u realnim sustavima.

5. Literatura

[1] M. Sak-Bosnar, Odabrana poglavlja analitičke kemije, web izvor: http://www.kemija.unios.hr/old_web/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analitican%20kemije/index.htm, ODABRANA_POGLAVLJA_ANALITIČKE_KEMIJE-2.ppt (26.07.2017.)

[2] web izvor: http://chemistscorner.com/what-are-surfactants-a-formulators-guide/ (26.07.2017.)

[3] web izvor: https://www.sciencelearn.org.nz/images/1291-surfactants (26.07.2017.)

[4] web izvor: http://slideplayer.com/slide/10971460/ , §8.5 Properties and Application of surfactants, presentation transkript (26.07.2017.)

[5] R. J . Farn, *Chemistry and technology of surfactants*, Blackwell publishing, Oxford, 2006.; web izvor:http://61.188.205.38:8081/hxgcx/hcjs/UploadFiles/pdf/%E6%96%87%E7%8C%AE%E5%BA%93/%E6%A8%A1%E5%9D%972%E8%A1%A8%E9%9D%A2%E6%B4%BB%E6%80%A7%E5%89%82/Chemistry%20and%20Technology%20of%20Surfactants.pdf (26.07.2017.)

[6] D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, DePauw University, The McGraw-Hill Companies, Inc., 2000.

[7] D. Myers, *Surfactant science and technology*, Wiley & Sons, Interscience publication, New Jersey, 2006.; web izvor:

http://dspace.elib.ntt.edu.vn/dspace/bitstream/123456789/4445/1/Surfactant%20Science%20and%20Technology%20(Third%20Edition).pdf(26.07.2017.)

[8] D. A. Skoog, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije,* Školska knjiga, Zagreb, 1999.

[9] web izvor:http://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (26.07.2017.)

[10] web izvor:http://csrg.ch.pw.edu.pl/tutorials/ise/ (26.07.2017.)

[11] M. Kopriva, Utjecaj različitih plastifikatora na karakteristike tenzidne elektrode, diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Osijek, 2015. ; web izvor:

https://repozitorij.kemija.unios.hr/islandora/object/kemos%3A94/datastream/PDF/view(26.07. 2017.)

[12] M. Buzuk, Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju, disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010. ; web izvor: https://bib.irb.hr/datoteka/480945.diertacija_zajedno.pdf (28.07.2017.)

[13] web izvor: https://www.sciencedaily.com/terms/nanoparticle.htm (12.09.2017.)

[14] S. Horikoshi, N. Serpone, Microwaves in Nanoparticle Synthesis, 1st Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA., 2013.; web izvor: https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527331972_c01.pdf (12.09.2017.)

[15] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, Nanoparticle Tehnology Handbook; Elsevier, 1st edition 2007; web izvor: https://books.google.hr/books?id=6fvcH6SLSMIC&pg=PR12&lpg=PR12&dq=nanoparticle&source=bl&ots=RMRjj-JvLZ&sig=HcyLoTekGOzg1zC_3DLXBy31klo&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwisvZCF66XXXXWAhXGPhQKHcHc4FBDoAQgzMAI#v=onepage&q=nanoparticle&f=true (13.09.2017.)

[16] S. E. Hunyadi Murph, G .K. Larsen, K. J. Coopersmith, Anisotropic and Shape_Selective Nanomaterials, Structure-Property Relationships;; Springer International Publishing AG 2017; web izvor:

https://books.google.hr/books?id=d9ksDwAAQBAJ&pg=PA25&lpg=PA25&dq=Zero-dimensional,+one-dimensional,+two-dimensional+and+three-dimensional+nanostructured+materials+for+advanced+electrochemical+energy+devices&sousou=bl&ots=3xHg8wxjhi&sig=nQIHjYaBQKHBGUxmHAuZLNnEo_M&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwjv1ZeRkqfWAhVIrRQKHamNB7cQ6AEIVzAI#v=onepage&q=Zero-dimensional%2C%20one-dimensional%2C%20two-dimensional%20and%20three-dimensional%20nanostructured%20materials%20for%20advanced%20electrochemical%20enener%20devices&f=false (15.09.2017.)

[17] J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, K. S. Kim, Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices, Progress in Materials Science 57 (2012) 724-803

[18] web izvor: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=42898 (16.09.2017.)

[19] web izvor: https://materia.nl/article/innovation-thin-film-solar-cells-at-mx2016/ (16.09.2017.)

[20] web izvor: https://nl.dreamstime.com/stock-foto-fullerene-c60-image23786180 (17.09.2017.)

[21] web izvor: http://arhimed45.ru/catalogue/device/titrator/titrino794/ (17.09.2017.)