Ispitivanje odzivnih karakteristika senzora s funkcionaliziranim ugljikovim nanocjevčicama na anionske tenzide

Pintarić, Ines

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:182:617700

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Sveučilišni preddiplomski studij kemije

Ines Pintarić

Ispitivanje odzivnih karakteristika senzora s funkcionaliziranim ugljikovim nanocjevčicama na anionske tenzide

(Investigation of response characteristics of the sensor with funcitionalized carbon nanotubes to anionic surfactans)

Završni rad

Mentor: izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredni voditelj: dr. sc. Mateja Budetić

Osijek, 2019.

SAŽETAK

Tenzidi su spojevi koji smanjuju površinsku napetost otopine u kojoj se nalaze, a sastavljeni su od polarnih i nepolarnih dijelova, odnosno hidrofilnih i hidrofobnih. Postoje četiri glavne kategorije tenzida: anionski, kationski, neionski i amfoterni. Anionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje imaju negativno nabijenu hidrofilnu skupinu. Čine 70 – 75% ukupne svjetske potrošnje površinski aktivnih tvari te su najčešće korištena klasa tenzida koja se primjenjuje za čišćenje. Potenciometrija se vrlo često koristi za određivanje koncentracije tenzida na način da se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete.

U ovom radu ispitan je odziv potenciometrijskog senzora s ugljikovim nanocjevčicama na anionske tenzide natrijev dodecilsulfat (NaDDS) i natrijev dodecilbenzensulfonat (NaDBS) u ultračistoj vodi u koncentracijskom području od $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ M do $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ M. Mjerenja su se vršila pomoću indikatorske elektrode s čvrstim kontaktom u čiju je membranu ugrađen senzorski materijal s tetrafenilboratom (TPB) i višestjenčanim ugljikovim nanocjevčicama (MWCNT, eng. *multi-walled carbon nanotubes*) kovalentno modificiranim kvaternim amonijevim kationom.

Ključne riječi: anionski tenzidi, potenciometrija, tenzidno – selektivna elektroda, ugljikove nanocjevčice

ABSTRACT

Surfactants are compounds that reduce the surface tension of the solution in which they are contained and they are composed of polar and non − polar parts, that is hydrophilic and hydrophobic. There are four major categories of surfactants: anionic, cationic, nonionic and amphoteric. Anionic surfactants are surfactants that have a negatively charged hydrophilic group. They represent 70 − 75% of the world's total surfactant consumption and are the most commonly used surfactant class used for cleaning. Potentiometry is very often used to determine the surfactant concentration by measuring the potential difference between electrochemical cell electrodes under equlibrium conditions.

In this study, the response of a potentiometric sensor with carbon nanotubes to the anionic surfactants sodium dodecyl sulfate (NaDDS) and sodium dodecylbenzenesulfonate (NaDBS) in ultra pure water was investigated in a concentration range between $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ M and $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ M. Measurements were made using a solid state indicator electrode with membrane containing sensor material composed of a tetraphenylborate (TPB) and multi − walled carbon nanotubes (MWCNTs) covalently modified by quaternary ammonium cation.

Keywords: anionic surfactants, potentiometry, surfactant − selective electrode, carbon nanotubes

Sadržaj

1. Uvod ... 1

2. Teorijski dio ... 2

2.1. Tenzidi ... 2

2.2. Anionski tenzidi ... 4

2.3. Potenciometrija ... 6

2.3.1. Direktna potenciometrija ... 8

2.3.2. Potenciometrijska titracija ... 8

2.3.3. Ion – selektivne elektrode ... 8

3. Eksperimentalni dio ... 11

3.1. Reagensi i materijali ... 11

3.2. Pribor i aparatura ... 11

3.3. Postupak i uvjeti mjerenja ... 12

3.4. Dinamički odziv ... 12

4. Rezultati i rasprava ... 14

4.1. Ispitivanje odziva elektrode na NaDDS u vodi ... 14

4.2. Ispitivanje odziva elektrode na NaDBS u vodi ... 16

4.3. Usporedba podataka ... 18

4.4. Ispitivanje dinamičkih odziva NaDDS i NaDBS u ultračistoj vodi ... 19

5. Zaključak ... 21

6. Literatura ... 22

1. Uvod

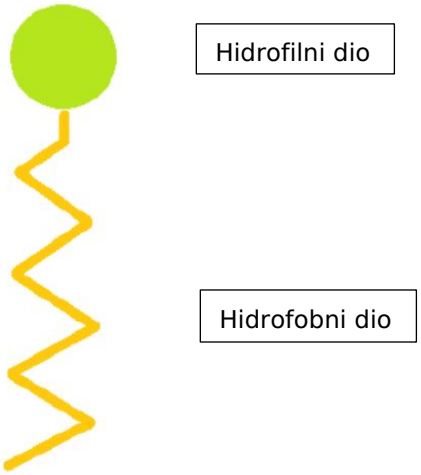
Tenzidi ili površinski aktivne tvari su bifunkcionalni organski spojevi koji djeluju na način da smanjuju površinsku napetost otopine u kojoj se nalaze. Sastavljeni su od hidrofilnog dijela koji privlači vodu i hidrofobnog koji odbija vodu. Tenzidi se svrstavaju u četiri glavne kategorije na temelju hidrofilnih skupina u strukturi molekula i njihovog elektrokemijskog ponašanja, a to su: anionski, kationski, neionski i amfoterni. Anionski tenzidi najčešće su korištena i najdjelotvornija vrsta tenzida, naročito za uklanjanje masnih mrlja s tkanina. Čine 70 – 75 % ukupne svjetske potrošnje površinski aktivnih tvari. Najčešće korištena metoda za određivanje koncentracije tenzida je potenciometrijska titracija u kojoj se kao indikatori koriste tenzidno – selektivne elektrode.

Cilj ovog rada je ispitati odziv senzora (tenzidno-selektivne elektrode) na anionske tenzide natrijev dodecilsulfat (NaDDS) i natrijev dodecilbenzensulfonat (NaDBS) u ultračistoj vodi. Unutar indikatorske elektrode nalazi se spektrografski grafitni štapić na koji je nanesen sloj grafena i membrana u koju je ugrađen senzorski materijal s tetrafenilboratom (TPB) i višestjenčanim ugljikovim nanocjevčicama (MWCNT, eng. *multi-walled carbon nanotubes*) kovalentno modificiranim kvaternim amonijevim kationom (MWCNT-TPB).

2. Teorijski dio

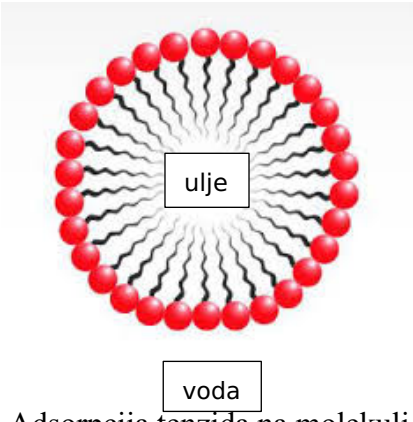
2.1. Tenzidi

Tenzidi ili površinski aktivne tvari u svojoj strukturi sadrže hidrofilni (glava) i hidrofobni dio (rep) (Slika 1.). Rep je dugački ugljikovodični lanac koji odbija vodu. Hidrofilni ostatci mogu biti pozitivno i negativno nabijeni ili su polarne neutralne skupine [1, 2].



Slika 1. Shematski prikaz tenzida [3]

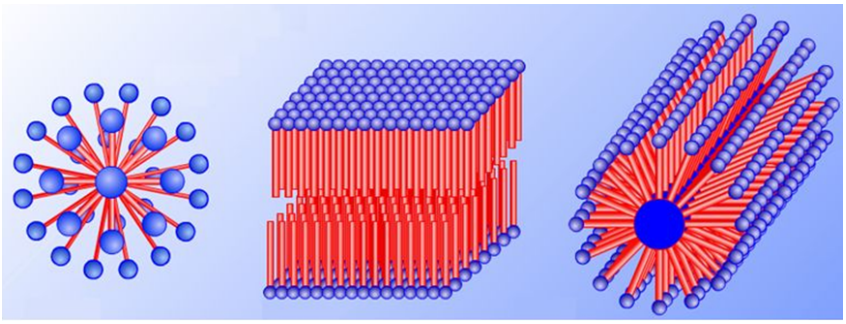
Molekulska struktura tenzida upućuje na njihove neobične osobine koje se dijele u dvije široke kategorije: adsporpciju i molekulsko samoudruživanje. Adsorpcija je proces pri kojem se molekule tenzida skupljaju na granici dviju faza. Molekule tenzida se nalaze na granici uljne i vodene faze ili vodene faze i zraka. Molekule se orijentiraju na način da su hidrofilne glave okrenute prema vodi, dok su hidrofobni repovi okrenuti prema ulju (Slika 2) [1].



Slika 2. Adsorpcija tenzida na molekuli ulja [4]

Molekulsko samoudruživanje je težnja molekula tenzida da se formiraju u organizirane strukture. Općenito je prihvaćeno da većina površinski aktivnih molekula može agregirati u strukture ili klastere u prosjeku 30 – 200 monomernih jedinica tako da su hidrofobni dijelovi

molekula usko povezani i međusobno zaštićeni od vodene faze. Najjednostavnija struktura poznata je kao micela u kojoj se nepolarni krajevi molekula okreću prema unutra, dok se polarni krajevi okreću prema van. One mogu poprimiti različite oblike poput kuglaste strukture, laminarne, cilindrične i heksagonalno cilindrične, što ovisi o njihovoj koncentraciji, temperaturi i pH otopine (Slika 3.) [5].



Slika 3. Struktura micele u različitim oblicima [6]

Najkorisnija kemijska klasifikacija površinski aktivnih tvari temelji se na prirodi hidrofilnih skupina u molekuli i njihovom elektrokemijskom ponašanju te su na taj način tenzidi klasificirani u četiri osnovne skupine: anionski, kationski, neionski i amfoterni tenzidi [5].

Anionski tenzidi su površinske aktivne tvari koje imaju negativno nabijenu hidrofilnu skupinu (npr. karboksilna, sulfonatna, sulfatna ili fosfatna). Čine 70 – 75 % ukupne svjetske potrošnje površinski aktivnih tvari [5].

Kationski tenzidi su površinski aktivne tvari kod kojih hidrofilna skupina nosi pozitivan naboj (npr. kvaterne amonijeve soli). U odnosu na ostale glavne skupine površinski aktivnih tvari, kationski tenzidi predstavljaju relativno manji dio svjetske proizvodnje površinski aktivnih tvari, međutim zbog njihove namjene može se očekivati rast njihove ekonomske važnosti. Većina kationskih tenzida je biološki aktivna na način da ubijaju ili inhibiraju rast mnogih mikroorganizama. Također su postali od velike važnosti za tekstilnu industriju kao omekšivaći, sredstva za hidroizolaciju i sredstva za fiksiranje boje [5].

Neionski tenzidi su površinski aktivne tvari kod kojih hidrofilna skupina nema naboj, ali dobiva svoju topljivost u vodi iz visoko polarnih skupina kao što je polioksietilen ili R – poliolne skupine uključujući šećere [5].

Amfoterni tenzidi su površinski aktivne tvari kod kojih molekula sadrži ili potencijalno može sadržavati i pozitivan i negativan naboj. Primjer amfoternih tenzida su sulfobetaini. Iako amfoterni materijali predstavljaju samo mali dio ukupne količine tenzida u svijetu njihov

tržišni položaj značajno raste zbog jedinstvenih svojstava koja takvi materijali mogu dati formulaciji. Disocijacijom amfoternih tenzida u vodenoj otopini spoj poprima karakteristike anionskih ili kationskih tenzida [5].

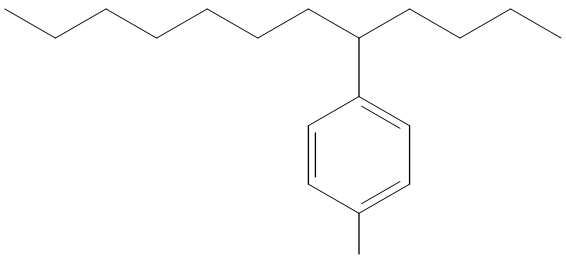
2.2. Anionski tenzidi

Anionski tenzidi su najčešće korištena klasa tenzida koja se primjenjuje za čišćenje. Većina anionskih tenzida će generirati značajno pjenjenje u otopinama iznad njihove kritične micelarne koncentracije (CMC) što je poželjno kod većine sredstava za čišćenje. Ukoliko u nekim slučajevima stvaranje pjene predstavlja problem njihova primjena će biti ograničena. Anionici se mogu podijeliti prema polarnoj grupi u sljedeće skupine [7]:

- Sulfonati
    a) Aromatski – alkilbenzen, alkiltoluen, alkilkslinen, alkilnaftalen
    b) Alifatski - α-alken sulfonati, alkan sulfonati, sulfosukcinati
- Sulfati
    a) Alkil sulfati – natrijev lauril sulfat
    b) Alkil etoksi sulfat – natrijev lauret sulfat
- Fosfatni esteri
- Karboksilati
- Sapuni, izetionati, taurati.

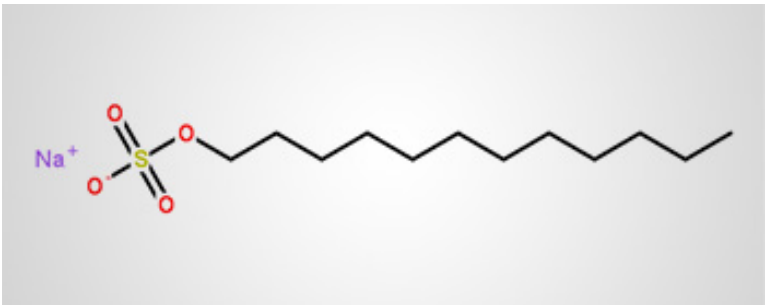
Kada se određuje anionski tenzid za primjenu, važno je razumjeti kako sastav sirovine utječe na učinak površinski aktivne tvari i svojstva određenog proizvoda. Alkilbenzen sulfonati jedna su od najvažnijih klasa anionskih tenzida. Površinski aktivne tvari na bazi linearnog alkilbenzensulfonata (LAS) koriste se u sastavu mnogih detergenata diljem svijeta. Alkilbenzen sulfonati s razgranatim alkilnim lancem imaju manju brzinu biorazgradnje od linearnih, stoga je njihova primjena ograničena samo na agrokemijske i industrijske primjene. Globalna potrošnja LAS-a procjenjuje se na 3 milijuna tona godišnje, što ga čini najčešće korištenim anionskim tenzidom. Razlog tome je njegova relativna jednostavnost izrade, sposobnost lakog skladištenja i transporta te njegova učinkovitost kao detergenta. LAS se uglavnom koristi u proizvodima za pranje rublja i sredstvima za čišćenje tvrdih površina [7].

Kao primjer aromatskog sulfonata može se izdvojiti natrijev dodecilbenzensulfonat, NaDBS (Slika 4).



Slika 4. Struktura natrijeva dodecilbenzen sulfonata [1]

Alikl sulfati su raznovrsna i ekonomska klasa tenzida koji se upotrebljavaju u proizvodima za osobnu njegu dugi niz godina. Natrijev lauril sulfat (Slika 5) je površinski aktivna tvar koja se nalazi u sastavu zubnih pasti, gdje osigurava pjenjenje i služi kao pomoć pri uklanjanju čestica iz usta tako da se uvuku u pjenu. Povećanjem molekularne mase alkil sulfata topljivost se smanjuje, dok se učinkovitost detergenta povećava. Razgranatost hidrofobnog dijela može proizvesti neke korisne učinke, međutim može dati i blago smanjenu detergenciju i pjenjenje, ali će biti više topljiviji i tolerantniji na tvrdu vodu od linearnog ekvivalenta [7].



Slika 5. Prikaz strukture natrijeva lauril sulfata [8]

Fosfatni esteri široko se primjenjuju u obradi metala i mazivima te također pokazuju mogućnost inhibiranja korozije. Djelotvorni su kao disperzanti ili hidrotropi u sastavima za zaštitu biljaka, omogućujući razvoj sastava koji se lako razrjeđuje pa tako i herbicida koji se slabo miješaju ili su netopivi. Površinska i antikorozivna svojstva fosfatnih estera se također koriste u pomoćnim tkaninama – slabo pjenjenje daje daljnje prednosti te C8 diesteri daju antistatičke učinke na sintetičkim vlaknima [5].

2.3. Potenciometrija

Potenciometrija je analitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Napon ćelije mjeri se tako da kroz ćeliju teće tako mala struja da ne utječe na mjerljivo stanje ravnoteže na elektrodama. Potenciometrijom se na elektrodama također može određivati promjena slobodne entalpije, konstanta ravnoteže kemijskih reakcija, aktivitet te koeficijenti aktiviteta. Područje koncentracija u kojima se izvode potenciometrijska mjerenja iznosi 10^{-5} – 10^{-1} M. Uređaj pomoću kojeg se mjeri razlika potencijala naziva se potenciometar [9].

Potenciometrijska mjerenja izvode se uz pomoć referentne i indikatorske elektrode. Referentna elektroda ima poznat potencijal koji je stalan i nije ovisan o sastavu otopine analita. Kao univerzalna referentna elektroda prema kojoj se iskazuju potencijali ostalih elektroda koristi se standardna vodikova elektroda. Međutim, kako održavanje platiniziranih površina nije jednostavno i struja plina, koja je potrebna za rad vodikove elektrode, može biti opasna, ona se često zamjenjuje pogodnijim sekundarnim referentnim elektrodama. Kalomelova elektroda i elektroda srebro/srebrov klorid najčešće su korištene referentne elektrode. Zasićena kalomelova elektroda komercijalna je elektroda u čijoj se unutrašnjoj cjevčici nalazi smjesa živa/živin (I) klorid u zasićenom kalijevom koridu. Navedena unutrašnja cjevčica spojena je malim otvorom s vanjskom cijevi koja je napunjena zasićenom otopinom kalijevog klorida. Sinter pločica, porozna vlaknasta britva ili komadić poroznog stakla nalazi se na kraju vanjske cijevi te je na taj način ostvarena veza s otopinom analita. Postavljanjem takve inertne porozne barijere na kraj vanjske cijevi sprječeno je mješanje dviju otopina. Vodikovi ioni i ioni klorida prelaze iz područja veće koncentracije u razrjeđeniju otopinu, pri čemu su vodikovi ioni pokretljiviji i puno brže difundiraju od kloridnih te dolazi do razdvajanja naboja. Razrjeđenija strana postaje pozitivno nabijena zbog brže difuzije vodikovih iona, dok strana s većom koncentracijom poprima negativan naboj jer sadrži višak manje pokretljivijih kloridnih iona. Elektroda srebro/srebrov klorid sastoji se od srebrne elektrode uronjene u otopinu zasićenu kalijevim i srebrovim kloridom. Za razliku od referentne, potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetu jedne ili više ionskih vrsta u ćeliji. Dvije vrste indikatorskih elektroda su: metalna i membranska. Metalne indikatorske elektrode dijele se na elektrode prvog reda, elektrode drugog reda i inertne redoks elektrode. Elektroda prvog reda čista je kovina i nalazi se u ravnoteži s kationom te kovine. Elektroda drugog reda je metalna elektroda kojoj je ravnotežni potencijal funkcija koncentracije aniona

u otopini. Inertna redoks elektroda pokazuje odziv na potencijal redoks sustava s kojim je u dodiru. Membranske elektrode su elektrode pomoću kojih se npr. određuje pH na način da se izmjeri potencijal nastao na tankoj staklenoj membrani koja odjeljuje dvije otopine različitih koncentracija vodikovih iona. Membrane od kojih su načinjene takve elektrode mogu biti kristalične ili nekristalične. Nekristalične membrane dijele se na staklo, tekućinu i pokretnu ili imobiliziranu tekućinu [10].

Elektrodni potencijal indikatorske elektrode određuje se pomoću Nernstovog izraza:

(1)

gdje je:

E – izmjereni potencijal

E^0 – standardni elektrodni potencijal

R – plinska konstanta (8,314 J/Kmol)

T – temperatura (K)

n – naboj iona

F – Faradayeva konstanta (96 487 C/mol)

a – aktivitet analita.

U Nernstovu zakonu koristi se aktivitet, a ne koncentracija iona. Aktivitet iona u otopini je termodinamička veličina koja predstavlja produkt srednjeg koeficijenta aktiviteta f i molarne koncentracije iona c [1]:

(2).

2.3.1. Direktna potenciometrija

Direktna potenciometrijska mjerenja su brz i pogodan način određivanja aktiviteta mnogih aniona i kationa. Primjenom ove metode potrebno je izmjeriti samo potencijal indikatorske elektrode uronjene u otopinu koja se ispituje i otopinu koja sadrži analit poznate koncentracije [10].

Izvodi se na način da se priredi niz otopina različitih koncentracija, odnosno aktiviteta ispitivanog iona. Nakon toga se navedenim otopinama izmjere pripadajuće vrijednosti elektrodnog potencijala te se konstruira baždarni dijagram $E = f(\log a)$ čiji linearni dio služi za određivanje nepoznatog aktiviteta [9].

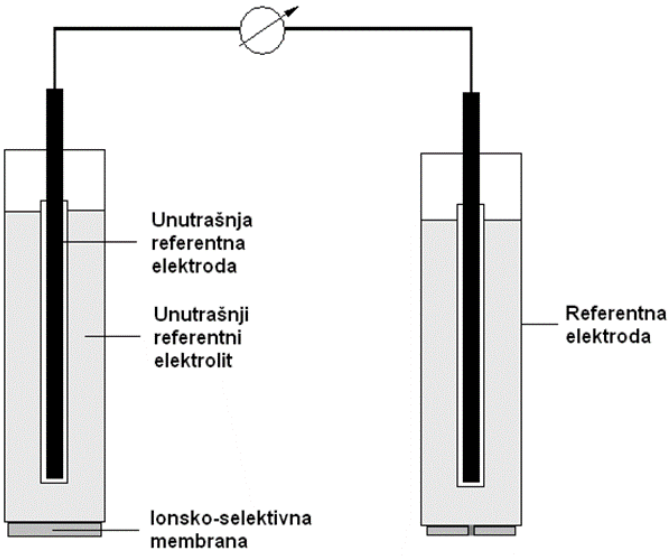
2.3.2. Potenciometrijska titracija

Kod potenciometrijske titracije potencijal indikatorske elektrode mjeri se kao funkcija volumena titranta. Prednost potenciometrijske titracije leži u tome što se pomoću nje mogu dobiti mnogo pouzdaniji podaci od podataka dobivenih titracijom uz kemijske indikatore. Vrlo je korisna pri titraciji obojenih ili mutnih otopina i za detekciju nekih prisutnih neočekivanih sastojaka. Glavni nedostatak je taj što njihovo izvođenje zahtjeva više vremena nego što je potrebno za titraciju uz indikatore [10]. U potenciometrijskim titracijama kao detektor za detekciju završne točke koristi se ionsko selektivna elektroda (ISE). Titrant koji se dodaje u elektrokemijsku ćeliju kemijski reagira s određivanom tvari pri čemu dolazi do promjene aktiviteta analita, a time i potencijala indikatorske elektrode [1].

Završna točka potenciometrijske titracije može se odrediti na nekoliko načina. Jedan od najjednostavnijih načina je taj u kojem se potencijal prikazuje grafički kao funkcija volumena reagensa, pri čemu se kao završna točka uzima uzlazni dio krivulje. Drugi način na koji se može odrediti završna točka potenciometrijske titracije jest računanje promjene potencijala po jedinici volumena titranta [10].

2.3.3. Ion – selektivne elektrode

Selektivne membranske elektrode su osjetne naprave čiji potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne molekulske vrste koja se nalazi u potenciometrijskoj ćeliji. Široko se primjenjuju za kreiranje potenciometrijskih senzora [11]. Mjerenje tenzidnom ionsko – selektivnom elektrodom provodi se u elektrokemijskoj mjernoj ćeliji sastavljenoj od dva galvanska polučlanka: tenzidne ionsko – selektivne elektrode i referentne elektrode, koja je shematski prikazana na slici 6 [1].



Slika 6. Elektrokemijska mjerna ćelija [1]

Ionsko – selektivna elektroda opisana je brojnim karakteristikama od kojih je prva i najvažnija selektivnost. Naime, to je najvažnija karakteristika zato što određuje može li se mjerenje u uzorku odvijati ili ne. Postoji nekoliko metoda određivanja selektivnosti, a dijele se na:

a) Metode miješanih otopina (Metoda stalne koncentracije interferenata, Metoda stalne koncentracije analita, Metoda dviju otopina i Metoda usporednog potencijala)
b) Metode odvojenih otopina (Metoda odvojenih otopina istih aktiviteta i Metoda odvojenih otopina istih potencijala).

Drugo karakteristično svojstvo ionsko – selektivnih elektroda je nagib linearnog dijela izmjerene kalibracijske krivulje elektrode. Korisnim nagibom smatraju se vrijednosti od 50 do 60 mV po dekadi, iako teorijska vrijednost prema Nernstovoj jednadžbi iznosi 59,16 mV/log(a_x) pri 298 K. Raspon linearnog odziva treće je svojstvo koje opisuje ovaj tip elektroda. Pri vrlo visokim i niskim aktivnosti ciljnih iona dolazi do odstupanja od linearnosti. Četvrto svojstvo karakteristično za ionsko – selektivne elektrode jest granica detekcije čija je vrijednost najčešće reda veličine 10^{-5} – 10^{-6} M. Posljednje karakteristično svojstvo je vrijeme odziva, odnosno vrijeme između trenutka kada su ion – selektivna elektroda i referentna elektroda uronjene u otopinu uzorka i prvog trenutka u kojem potencijal ćelije postaje jednak njegovoj stabilnoj vrijednosti unutar 1 mV [12]. Definira se i kao vrijeme potrebno da se postigne 90, 95 ili 99% vrijednosti ukupne promjene potencijala pri danoj promjeni aktiviteta uzorka. Vrlo je važan parametar odzivnih karakteristika senzora, pri analizi brzih biokemijskih reakcija ili reakcija koje se odvijaju pri mnogobrojnim industrijskim procesima,

a naročito kada se ispituju velike serije uzoraka [13].

Ionsko selektivna membrana ključan je dio svih potenciometrijskih ionskih senzora. Ona određuje koliko selektivno će senzor reagirati na analit u prisutnosti različitih interferirajućih iona iz uzorka. U slučaju da ioni prodiru u granicu između dvije faze dolazi do uspostavljanja elektrokemijske ravnoteže u kojoj se formiraju različiti potencijali u dvije faze. Razlika potencijala između faza regulira se aktivnostima ciljnog iona koji se može zamijeniti u tim dvjema fazama [12].

3. Eksperimentalni dio

3.1. Reagensi i materijali

Odziv elektrode ispitivan je uz pomoć sljedećih otopina:

- NaDDS (Fluka, Švicarska) koncentracije $1 \cdot 10^{-2}$ M
- NaDDS koncentracije $5 \cdot 10^{-5}$ M
- NaDBS (Fluka, Švicarska) koncentracije $1 \cdot 10^{-2}$ M
- NaDBS koncentracije $5 \cdot 10^{-5}$ M

Tijekom mjerenja praćen je odziv u ultračistoj vodi.

3.2. Pribor i aparatura

Za izvođenje mjerenja korišten je automatski univerzalni sustav za doziranje 794 Basic Titrino uz odgovarajuću izmjenjivu jedinicu za doziranje i magnetsku mješalicu 728 Stirrer. Sva korištena aparatura za potrebe izvedbe eksperimentalnog dijela ovog rada porizvedena je od strane švicarske tvrtke Metrohm (slika 7).



Slika 7. 794 Basic Titrino [14]

Upotrebljavao se dvoelektrodni sustav. Indikatorska elektroda bila je elektroda s čvrstim kontaktom unutar koje se nalazio spektrografski grafitni štapić promjera 6 mm na koji su naneseni sloj grafena i membrana. U membranu indikatorske elektrode ugrađen je senzorski materijal koji je sadržavao MWCNT kovalentno modificirane kvaternim amonijevim kationom i TPB.

Referentna elektroda bila je srebro/srebro (I) klorid (Ag/AgCl) elektroda s unutrašnjim elektrolitom kalijevim kloridom koncentracije 3 M.

3.3. Postupak i uvjeti mjerenja

U 20 mL ultračiste vode postupno su dodavani anionski tenzidi pomoću automatskog sustava za doziranje prema unaprijed naznačenom programu. Za svaki uzorak pravljen je niz od nekoliko mjerenja pri čemu je izdvojeno 5 najboljih. Analiziran je odziv elektrode na već ranije spomenute anionske tenzide, iz poglavlja 3.1. Odziv elektrode prikazan je krivuljama koje pokazuju ovisnost elektrodnog potencijala (E/mV) o logaritmu aktiviteta tenzida (log a) u programu Microsoft Office Excel 2007. Sva mjerenja izvođena su pri sobnoj temperaturi uz magnetsku miješalicu bez ugađanja ionske jakosti i pH.

3.4. Dinamički odziv

Dinamički odziv NaDDS-a ispitan je na način da je u čašicu u kojoj se nalazilo 50 mL ultračiste vode svakih 60 sekundi dodavan NaDDS koncentracije $5 \cdot 10^{-3}$ M ili $5 \cdot 10^{-2}$ M u odgovarajućim volumenima navedenim u tablici (Tablica 1.) kako bi se postigla željena koncentracija analita.

Dinamički odziv NaDBS-a ispitan je na isti način.

Tablica 1. Volumeni i koncentracije anionskih tenzida potrebni za ispitivanje dinamičkog odziva

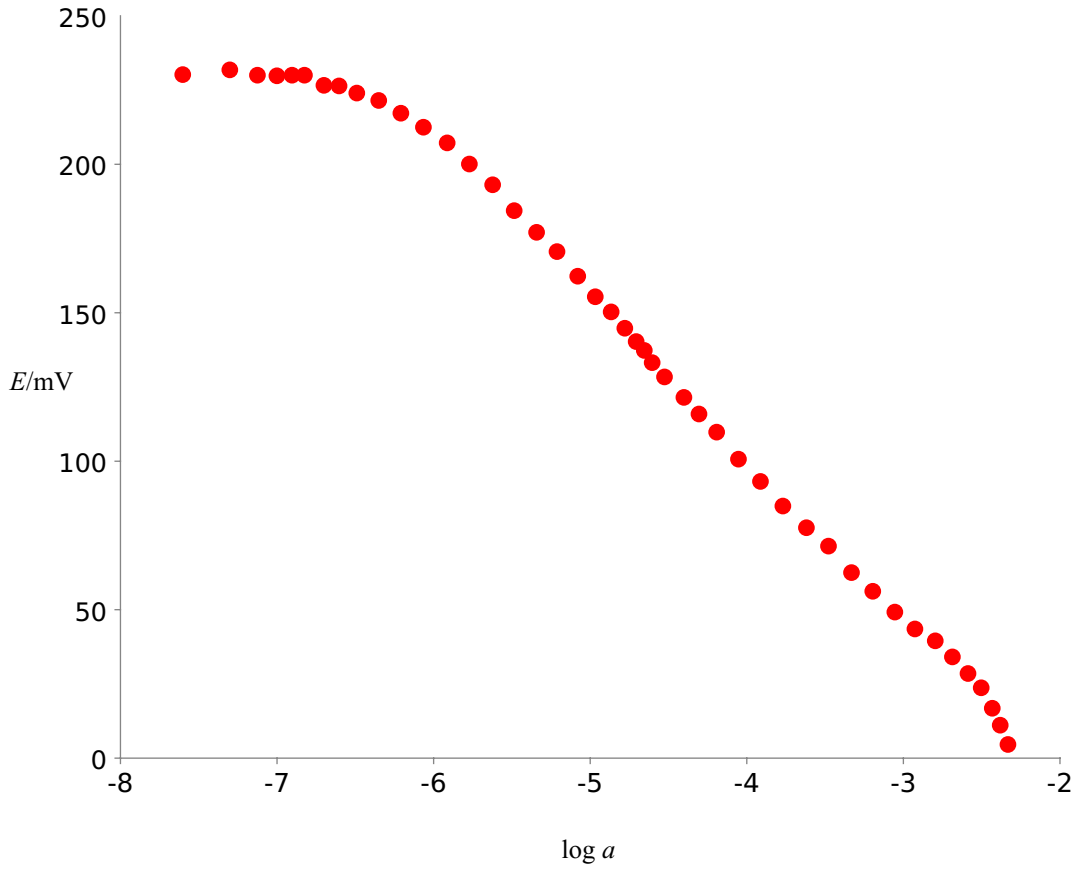
Početni analit		Dodani analit		Željeni analit	
$C_{poč.}$ (M)	$V_{poč.}$ (mL)	$C_{dod.}$ (M)	V_{dod} (mL)	$C_{kraj.}$ (M)	$V_{kraj.}$ (mL)
0,000	50,000	$5 \cdot 10^{-3}$	0,010	$1,0 \cdot 10^{-6}$	50,010
$1,0 \cdot 10^{-6}$	50,010	$5 \cdot 10^{-3}$	0,022	$3,16 \cdot 10^{-6}$	50,032
$3,16 \cdot 10^{-6}$	50,032	$5 \cdot 10^{-3}$	0,069	$1,0 \cdot 10^{-5}$	50,100
$1,0 \cdot 10^{-5}$	50,100	$5 \cdot 10^{-3}$	0,218	$3,16 \cdot 10^{-5}$	50,318
$3,16 \cdot 10^{-5}$	50,318	$5 \cdot 10^{-3}$	0,702	$1,0 \cdot 10^{-4}$	51,020
$1,0 \cdot 10^{-4}$	51,020	$5 \cdot 10^{-2}$	0,222	$3,16 \cdot 10^{-4}$	51,242
$3,16 \cdot 10^{-4}$	51,242	$5 \cdot 10^{-2}$	0,715	$1,0 \cdot 10^{-3}$	51,958

4. Rezultati i rasprava

Koeficijent korelacije (R^2) i vrijednost nagiba kalibracijske krivulje izračunati su regresijskom analizom u programu Microsoft Office Excel 2007 za sva mjerenja pri čemu se u obzir uzima linearni dio kalibracijskog grafa za niz od 5 mjerenja.

4.1. Ispitivanje odziva elektrode na NaDDS u vodi

Za ispitivanje odziva elektrode MWCNT-TPB u vodi korištene su otopine NaDDS koncentracija $5 \cdot 10^{-5}$ M i $1 \cdot 10^{-2}$ M kako bi se ispitao odziv elektrode na anionski tenzid u koncentracijskom području od $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ M do $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ M. Na slici 8 grafički je prikazana dobivena krivulja odziva elektrode na NaDDS. Krivulja prikazuje ovisnosti elektrodnog potencijala o logaritmu aktiviteta.



Slika 8. Krivulja odziva MWCNT – TPB elektrode na NaDDS u vodi

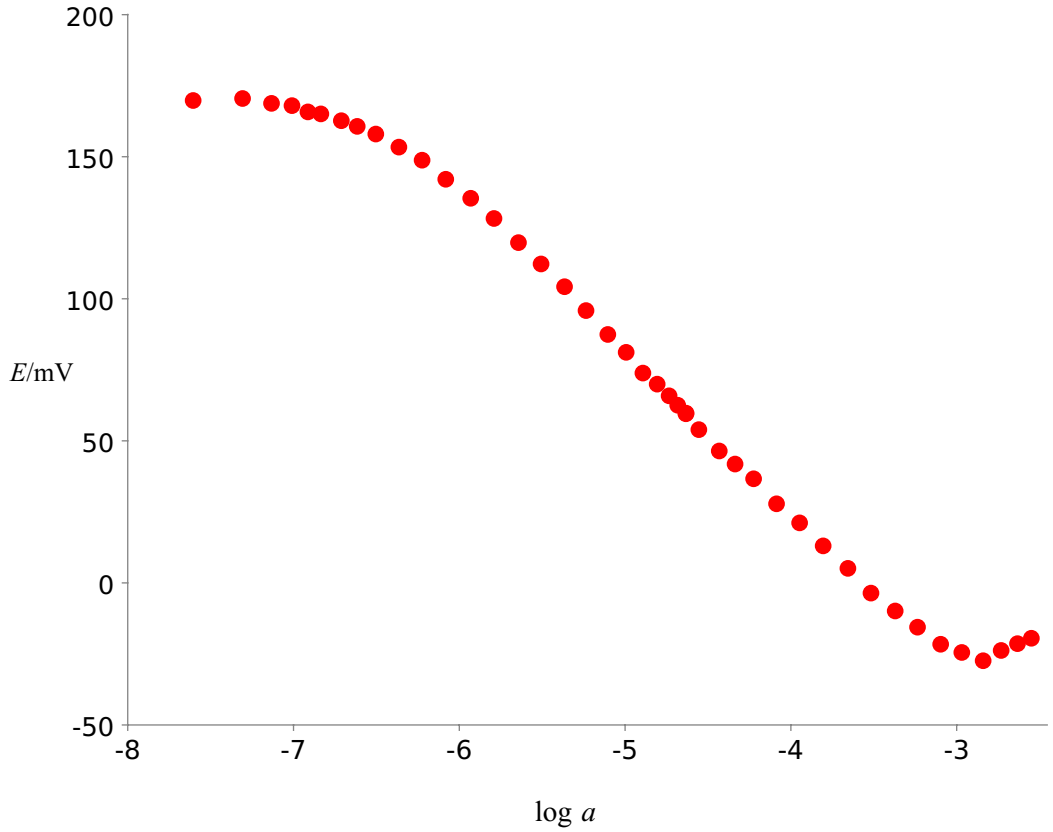
Nernstovski nagib koji pokazuje MWCNT – TPB elektroda iznosi -56,0 ± 0,8 mV/dekadi aktiviteta između $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ M i $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ M. Statistički podaci koji prikazuju odzivne karakteristike MWCNT – TPB elektrode nalaze se u Tablici 2.

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

PARAMETRI	NaDDS (MWCNT – TPB elektroda)
Nagib/(mV/dekadi aktiviteta)	-56,0 ± 0,8
Standardna pogreška	1,7
Koeficijent korelacije (R^2)	0,9989
Granica detekcije (M)	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$
Radno područje (M)	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$ – $2{,}7 \cdot 10^{-3}$

4.2. Ispitivanje odziva elektrode na NaDBS u vodi

Za ispitivanje odziva elektrode MWCNT-TPB u vodi korištene su otopine NaDBS koncentracija $5 \cdot 10^{-5}$ M i $1 \cdot 10^{-2}$ M kako bi se ispitao odziv elektrode na anionski tenzid u koncentracijskom području od $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ M do $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ M. Na slici 9 grafički je prikazana dobivena krivulja odziva elektrode na NaDBS. Krivulja prikazuje ovisnosti elektrodnog potencijala o logaritmu aktiviteta. Na slici je vidljivo odstupanje od linearnosti u području viših koncentracija tenzida uzrokovano stvaranjem micela.



Slika 9. Krivulja odziva MWCNT – TPB elektrode na NaDBS u vodi

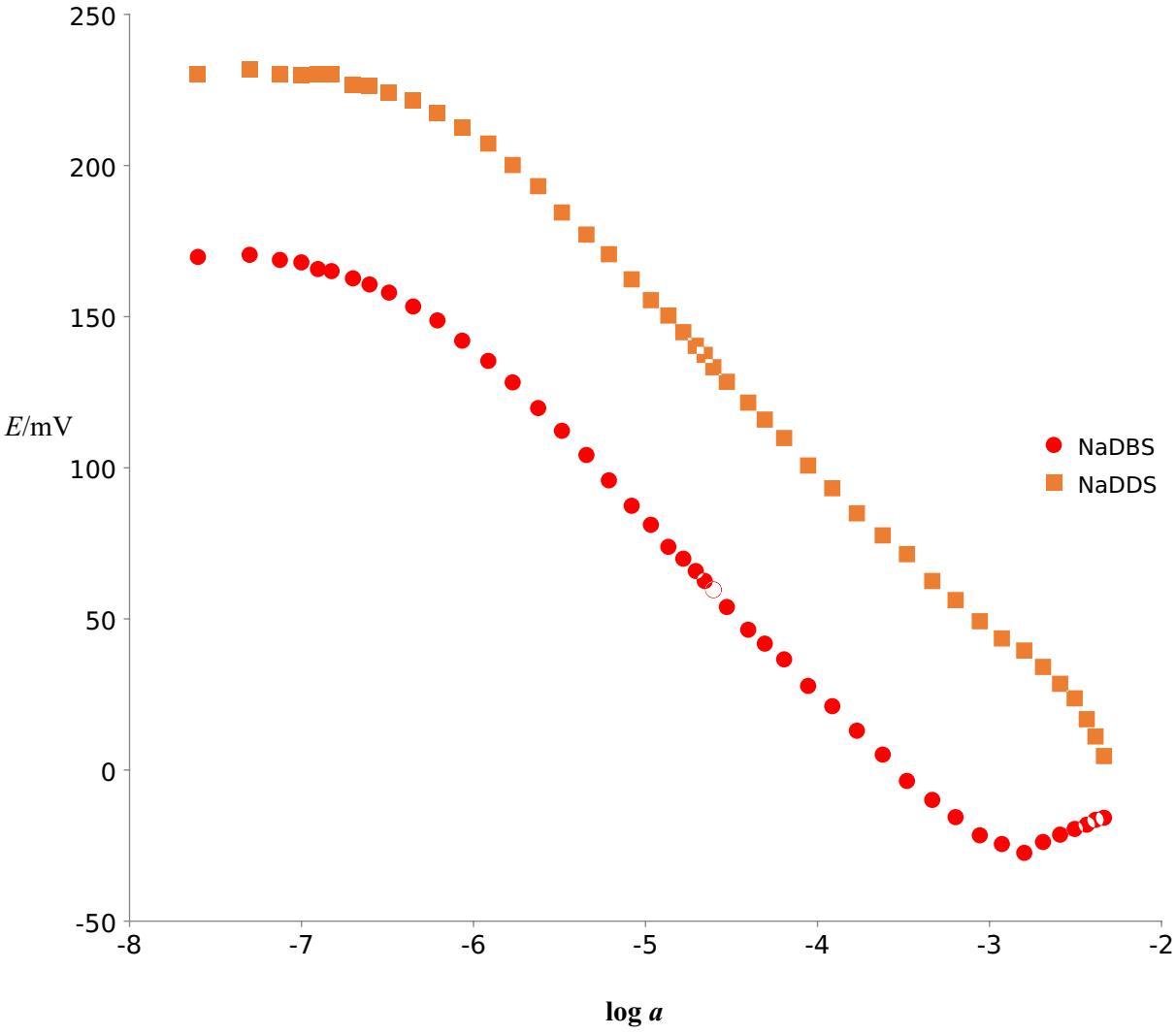
Nernstovski nagib koji pokazuje MWCNT – TPB elektroda iznosi -56,3 ± 0,8 mV/dekadi aktiviteta između $6{,}2 \cdot 10^{-7}$ M i $6{,}5 \cdot 10^{-4}$ M. Statistički podaci koji prikazuju odzivne karakteristike MWCNT – TPB elektrode nalaze se u Tablici 3.

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

PARAMETRI	NaDBS (MWCNT – TPB elektroda)
Nagib/(mV/dekadi aktiviteta)	- 56,3 ± 0,8
Standardna pogreška	1,4
Koeficijent korelacije (R^2)	0,9990
Granica detekcije (M)	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$
Radno područje (M)	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$ – $1{,}7 \cdot 10^{-3}$

4.3. Usporedba podataka

Dobiveni podaci uspoređeni su grafički (Slika 10.) i tablično (Tablica 4.). Na slici 10 krivulje su pomaknute vertikalno radi bolje preglednosti.



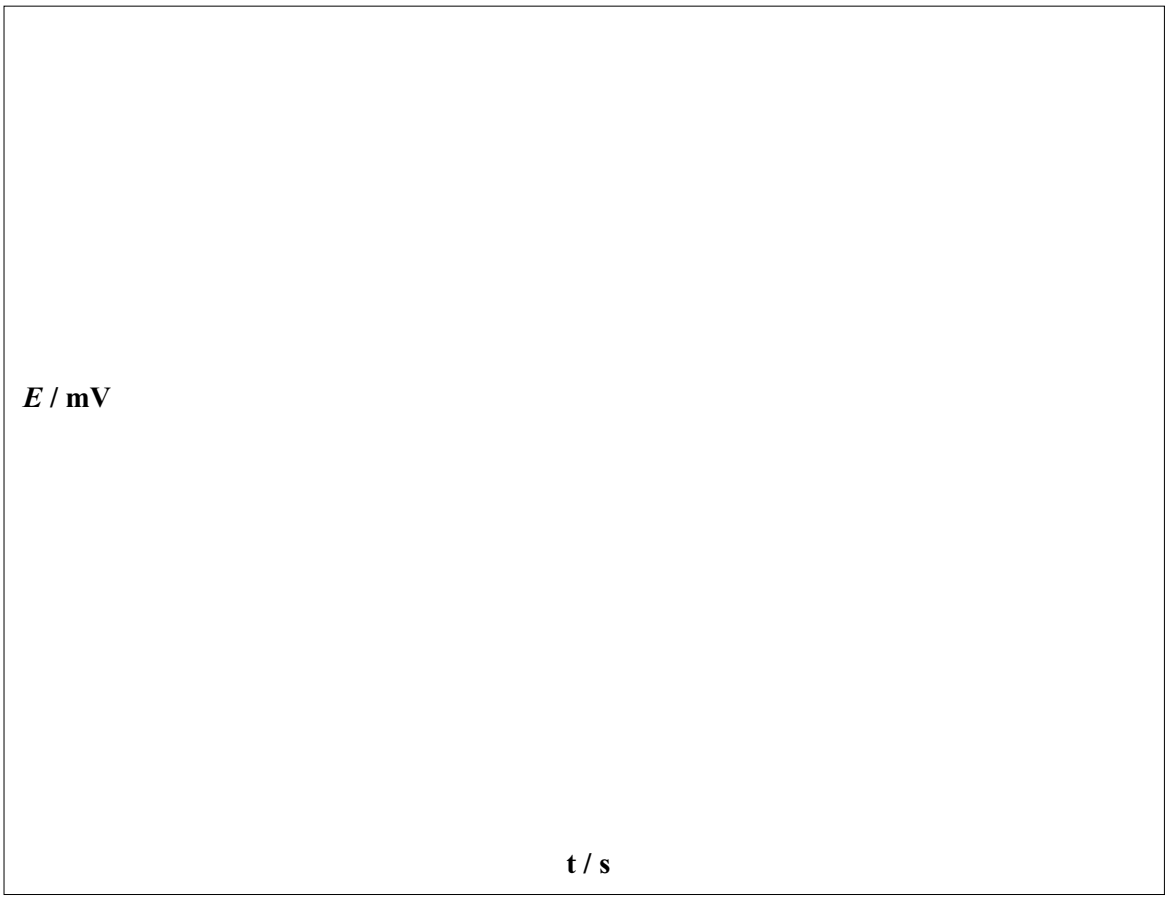
Slika 10. Usporedba odziva MWCNT – TPB elektrode na NaDDS i NaDBS u vodi

Tablica 4. Usporedba statističkih podataka dobivenih prilikom ispitivanja odziva elektrode MWCNT – TPB na NaDDS i NaDBS u vodi

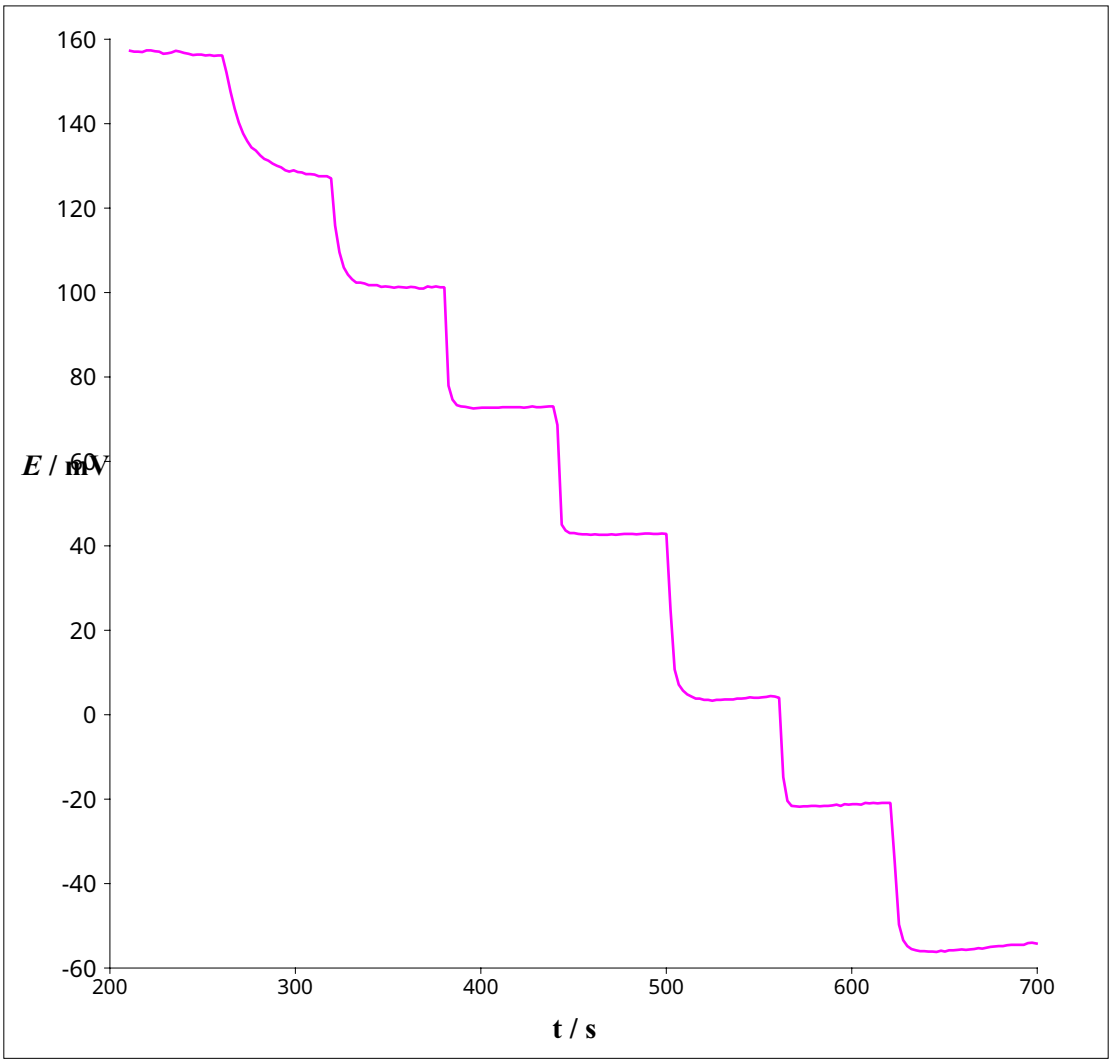
ANIONSKI TENZID	NaDDS	NaDBS
Nagib (mV/dekadi aktiviteta)	-56,0 ± 0,8	- 56,3 ± 0,8
Standardna pogreška	1,7	1,4
Koeficijent korelacije (R^2)	0,9989	0,9990
Granica detekcije (M)	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$
Radno područje (M)	$4{,}5 \cdot 10^{-7} - 2{,}7 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{-7} - 1{,}7 \cdot 10^{-3}$

4.4. Ispitivanje dinamičkih odziva NaDDS i NaDBS u ultračistoj vodi

Dinamički odzivi NaDDS-a i NaDBS-a ispitani su u području od $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ M do $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ M u ultračistoj vodi. Rezultati mjerenja prikazani su u na Slikama 11 i 12.



Slika 11. Dinamički odziv MWCNT-TPB elektrode na NaDDS u vodi



Slika 12. Dinamički odziv MWCNT-TPB elektrode na NaDBS u vodi

Iz slika 11 i 12 vidljivo je da je prosječno vrijeme odziva za promjene koncentracije anionskih tenzida NaDDS i NaDBS veće od $5 \cdot 10^{-7}$ M u vodi oko 10 sekundi. Iz navedenog je vidljivo da senzor daje vrlo brz odziv na anionske tenzide.

5. Zaključak

Odzivne karakteristike MWCNT – TBP elektrode ispitane su za anionske tenzide NaDDS i NaDBS u koncentracijskom području od $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ do $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ M u ultra čistoj vodi. Pri ispitivanju odzivnih karakteristika NaDDS u vodi elektroda je pokazala Nernstovski nagib od -56,0 ± 0,8 mV/dekadi, dok je pri mjerenjima s NaDBS Nernstovski nagib iznosio - 56,3 ± 0,8 mV/dekadi. Radno područje proteže se između redova veličina 10^{-7} do 10^{-3}. Iz dobivenih rezultata pri ispitivanju dinamičkog odziva vidljivo je da je prosječno vrijeme odziva za promjene koncentracije već spomenutih tenzida veće od $5 \cdot 10^{-7}$ M u vodi oko 10 sekundi što dovodi do zaključka da senzor daje vrlo brz odziv na anionske tenzide. Na temelju dobivenih podataka može se zaključiti da su odzivne karakteristike ispitane elektrode vrlo dobre te ima mogućnost brzog detektiranja anionskih tenzida pri vrlo niskim koncentracijama. To upućuje na mogućnost korištenja ove elektrode za određivanje koncentracije anionskih tenzida u otpadnim vodama i okolišu.

6. 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 (10.7.2019.)

[2] web izvor: https://chemistscorner.com/what-are-surfactants-a-formulators-guide/ (10.7. 2019)

[3] web izvor: https://www.ipcol.com/blog/an-easy-guide-to-understanding-surfactants/ (10.7. 2019.)

[4] web izvor: https://www.sciencelearn.org.nz/images/1291-surfactants (10.7.2019.)

[5] 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 (10.7.2019.)

[6] web izvor: http://slideplayer.com/slide/10971460/ , §8.5 Properties and Application of surfactants, presentation transkript (10.7.2019.)

[7] 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 (10.7.2019.)

[8] web izvor: http://hr.chemwholesale.com/chemical-additives/personal-care/sodium-lauryl-sulfate-cas-151-21-3.html (10.7.2019.)

[9] web izvor: http://www.kemija.unios.hr/wp-content/uploads/nastavni-materijali/ak2/P15_elektroanaliticke_metode.ppt (11.7.2019.)

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

[11] Web izvor: https://www.fer.unizg.hr/_download/repository/Ivan_Piljac_-_Senzori_fizikalnih_velicina_i_elektroanaliticke_metode.pdf (11.7.2019.)

[12] Web izvor: http://csrg.ch.pw.edu.pl/tutorials/ise/ (11.7.2019.)

[13] M. Hajduković, Fizikalno-kemijska i analitička karakterizacija funkcionaliziranih nanomaterijala kao potencijalnih tenzidnih senzora, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2017.

[14] Web izvor: http://arhimed45.ru/catalogue/device/titrator/titrino794/ (15.7.2019.)