Potenciometrijski PVC tenzidni senzor obogaćen nanočesticama

Harangozo, Dora

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:182:700486

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

Preddiplomski studij kemije

Dora Harangozo

Potenciometrijski PVC tenzidni senzor obogaćen nanočesticama

(Potentiometric PVC nanoparticles enriched surfactant sensor)

Završni rad

Mentor: prof. dr. sc. Milan Sak-Bosnar

Neposredni voditelj: doc. dr. sc. Nikola Sakač

Osijek, 2016.

Ovaj završni rad rađen je u sklopu znanstveno istraživačkog projekta „NanoSens“ financiranog od strane Hrvatske zaklade za znanost (IP-11-2013.)

SAŽETAK

Novi potenciometrijski senzor za anionske tenzide pripremljen je na osnovi višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) koji su upotrebljene za imobilizaciju 1,3-didecil-2-metilimidazol tetrafenilborat (DMI-TPB) ionskog para kao ionofora u membrani. Istraživani senzor pokazao je Nernstovski odziv za dodecilbenzensulfonat i dodecilsulfat. Odziv je prikazan unutar 8-10 sekundi za svaku deseterostruku promjenu koncentracije u rasponu od 1 x 10^{-7} M do 1 x 10^{-3} M. Granice detekcije za DBS i DS su 1 x 10^{-6} i 2 x 10^{-7} M. Senzor daje stabilan potenciometrijski odziv, te pokazuje zadovoljavajuću selektivnost za DS. Glavna primjena senzora je bila u otkrivanju završnih točaka u potenciometrijskim titracijama anionskih tenzida. Hyamine 1622, heksadeciltrimetilamonijev bromid i cetilpiridinijev klorid su testirani kao potencijalni kationski titranti i svi su dali analitički upotrebljive titracijske krivulje s dobro definiranim točkama ekvivalencije. Operativni životni vijek opisanog senzora je oko 3 mjeseca.

KLJUČNE RIJEČI: anionski tenzid, senzor, MWCNT, potenciometrijski odziv, potenciometrijska titracija

ABSTRACT

A new potentiometric anionic surfactant sensor was prepared based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) used for immobilisation of 1,3-didecyl-2-methylimidazolium tetraphenylborate (DMI-TPB) ion pair as ionophore in the membrane. The investigated sensor showed a Nernstian response for both dodecylbenzenesulphonate and dodecyl sulphate. It responded in 8-10 seconds for each ten-fold concentration change in the range of 1×10^{-7} M to 1×10^{-3} M. The detection limits for DBS and DS were 1×10^{-6} and 2×10^{-7} M, respectively. The sensor revealed a stable potentiometric response and exhibited satisfactory selectivity for DS. The main application of the sensor was in the end-point detection in potentiometric titrations of anionic surfactants. Hyamine 1622, hexadecyltrimethylammonium bromide and cetylpyridinium chloride were tested as potential cationic titrants, and all exhibited analytically usable titration curves with well-defined equivalence point. The operational life time of the sensor described amounted ca. 3 months.

KEYWORDS: anionic surfactant, sensor, MWCNT, potentiometric response, potentiometric titration

1 Uvod 1
1.1 Površinski aktivne tvari ili tenzidi 2
1.2 Osobine tenzida 3
1.3 Klasifikacija površinski aktivnih tvari 5
1.3.1 Anionski tenzidi 5
1.3.2 Kationski tenzidi 6
1.3.3 Neionski tenzidi 7
1.3.4 Amfolitski tenzidi 7
1.4 Pregled metoda za analizu anionskih tenzida 8
1.4.1 Titracija u dvije faze 8
1.4.2 MBAS metoda 8
1.4.3 Potenciometrijske metode 8
1.4.3.1 Izravna (direktna) potenciometrija 10
1.4.3.2 Potenciometrijska titracija 10
1.4.3.3 Ion-selektivne elektrode (ISE) 11
1.5 Nanočestice u potenciometriji 12
1.5.1 Ugljikove nanočestice 13
2 Eksperimentalni dio 14
2.1 Reagensi i otopine 14
2.2 Aparatura 14
2.3 Tenzidni senzor obogaćen nanočesticama 16
2.4 Postupak 18
2.4.1 Izravna (direktna) potenciometrija 18
2.4.2 Potenciometrijska titracija 18
3 Rezultati i rasprava 19
3.1 Odziv tenzidnog senzora na anionske tenzide 19
3.1.1 Karakteristike odziva tenzidnog senzora 19
3.1.2 Dinamički odziv tenzidnog senzora 20
3.2 Potenciometrijska titracija anionskih tenzida 21
4 Zaključak 23
5 Literatura 24

1 Uvod

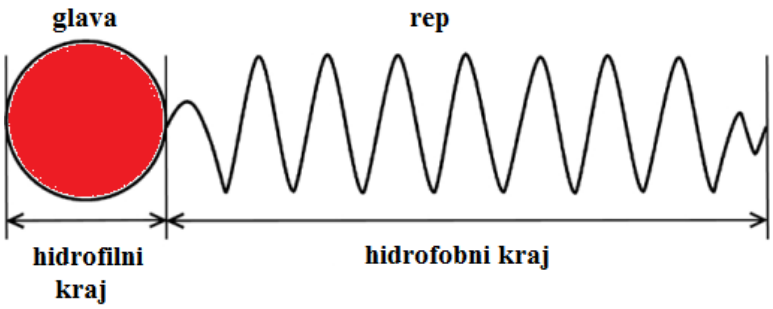
Razvoj i primjena površinski aktivnih tvari u stalnom je porastu. Tenzidi su danas prisutni u mnoštvu proizvoda za čišćenje u domaćinstvima, sredstvima za čišćenje u industriji, kozmetičkim i farmaceutskim proizvodima, sredstvima za zaštitu bilja itd. Kako kvaliteta našeg života i našeg zdravlja ovisi o dostupnosti, ali i sigurnoj primjeni tenzida, nametnuta je potreba za razvojem biorazgradljivih i ekološki prihvatljivih tenzida. Površinski aktivne tvari koje nalazimo u proizvodima su biorazgradive, no nakupljanje ili akumulacija produkata njihove razgradnje u prirodnim vodama može dovesti do uništavanja flore i faune. Stoga je analitika tenzida vrlo značajna kako za razvoj novih tenzida, njihovu proizvodnju i primjenu u praksi, tako i za njihovu kontrolu u okolišu. S obzirom na sve veću potražnju za „zelenim proizvodima“, razvile su se različite metode za njihovu detekciju i određivanje koncentracije.

Nanočestice su zbog svojih izvanrednih svojstava postale temeljem mnogih znanstvenih istraživanja. Ugljikove nanocjevčice (*eng. carbon nanotubes*, CNT) posjeduju jedinstvene električne osobine koja pojačavaju interakciju između analita u otopini i nanočestica koje su nanesene na senzor istovremeno poboljšavajući odziv senzora.

U ovom radu razvijen je i testiran anionski senzor temeljen na MWCNT i DMI-TPB ionoforu. MWCNT povećavaju aktivnu površinu i smanjuju otpor, a visoko lipofilni 1,3- didecil-2 metilimidazolij-tetrafenilborat ionofor omogućava selektivno i reverzibilno vezanje određenog iona čime se određuje selektivnost membrane.

1.1 Površinski aktivne tvari ili tenzidi

Površinski aktivne tvari (eng. *surface active agent*) ili tenzidi (lat. *tendo, tendere* = napinjati, eng. *tension* = napetost) su tvari koje imaju svojstvo snižavanja površinske. Tipični tenzidi su organske alifatske molekule koje se sastoje od polarne ili lipofilne (eng. „*solvent- loving" group*) glave i nepolarnog ili lipofobnog (eng. „*solvent- fearing" group*) repa, no ako je otapalo voda tada govorimo od hidrofilnoj glavi i hidrofobnom repu (Slika 1.)[16.]. Upravo im ta struktura omogućava da se u otopini raspoređuju tako da je njihova koncetracija na graničnoj površini veća od koncetracije u unutrašnjosti otopine. Hidrofilna skupina koja je pozitivno ili negativno nabijena, čini tenzid topljivim u polarnim otapalima poput vode, dok hidrofobna skupina odnosno dugački ugljikovodični lanac bez naboja čini tenzid topljivim u nepolarnim otapalima kao što je ulje [2.].

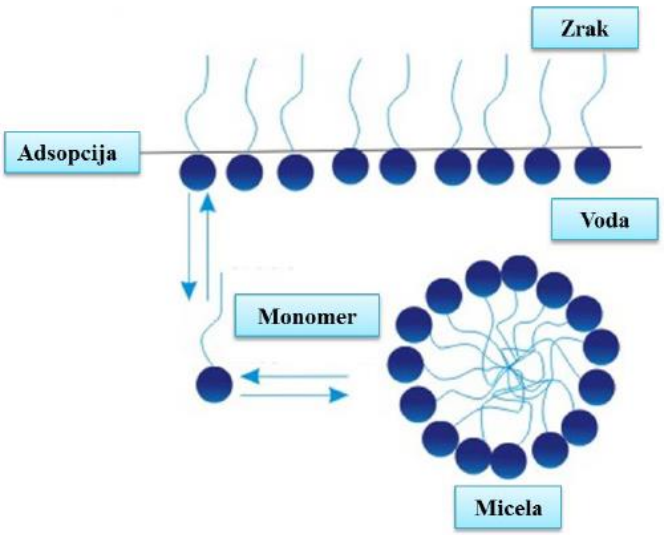


Slika 1. Struktura tenzida

Tenzidi se nalaze u prirodi, a mogu se dobiti i sintetskim putem. U prirodi se nalaze kao fosfolipidi od kojih su građene stanične membrane. Oni dobiveni sintetskim putem mogu biti u praškastom obliku (praškasti deterdženti), u obliku vodenih otopina (tekući deterdženti, šamponi, dezinficijensi) i emulzija (kozmetički preparati, sredstva za čišćenje). Približno 60% svih tenzida su oni koji se koriste u deterdžentima i proizvodima za čišćenje, sredstvima za osobnu njegu te specifičnim higijenskim proizvodima s industrijskom primjenom. Ostalih 40% upotrebljava se u poljoprivrednim (zaštita bilja) i industrijskim proizvodima kojima čišćenje nije primarna svrha. [13.]

1.2 Osobine tenzida

Zbog svoje molekulske strukture tenzidi imaju specifične osobine koje možemo podijeliti u dvije velike kategorije: adsorpcija i molekulsko samoudruživanje (Slika 2.). Adsorpcija je tendencija nakupljanja molekula tenzida na granici dviju faza. Ova molekulska osobina rezultira svojstvima kao što su kvašenje, pjenjenje, emulgiranje, pranje itd. Tenzidi se u otapalima nalaze kao pojedinačne molekule ili monomeri. S povećanjem njihove koncentracije, na površini ima sve manje raspoloživog prostora za tenzide i površinski se monomeri počinju gomilati u otopini. Hidrofobni repovi tenzida nisu topljivi u vodi, stoga se tenzidi počinju udruživati u agregate. Molekulsko samoudruživanje je tendencija molekula tenzida da formiraju organizirane strukture kao što su micele, dvosloji i tekući kristali. Molekule tenzida u micelama su orijentirane tako da su uvijek hidrofobni dijelovi orijentirani prema unutrašnjosti micele, a hidrofilni prema vodi.

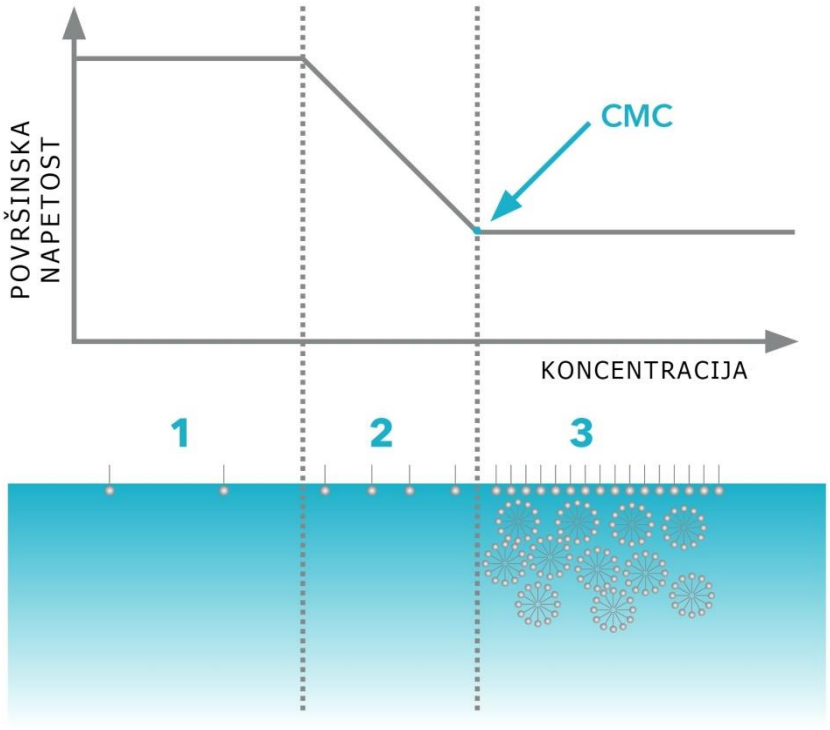


Slika 2. Prikaz osobina tenzida

Tenzidi egzistiraju kao pojedinačne molekule do jedne granične koncentracije, kritične koncentracije za stvaranje micela ili CMC (eng. *critical micelle concentration*). Micele se u tom području nalaze u termodinamičkoj ravnoteži s monomerima, a osim toga dolazi i do naglih promjena promjena različitih osobina otopine tenzida kao što su npr.:

- osmotski tlak
- površinska napetost
- električna vodljivost
- rasipanje svjetlosti (promjena mutnoće otopine)

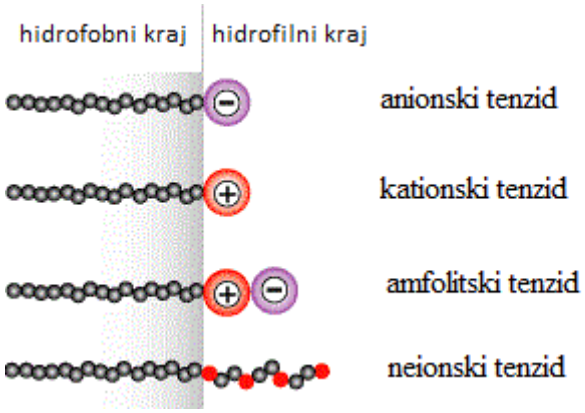
Pojedinačne molekule tenzida su slabo topive u vodi i nagomilavaju se na graničnim površinama, pa se pri malim promjenama koncentracije tenzida jako smanjuje površinska napetost otopine (Slika 3.). Daljnim otapanjem tenzida u otopini se formiraju micele, koje su vrlo topive u vodi i ne utječu na površinsku napetost vode. Nakon stvaranja micele, tj. nakon kritične micelarne koncentracije, raste samo koncentracija micela koje nisu površinski aktivne te se daljnim povećanjem koncentracije tenzida površinska napetost neznatno mijenja. [3.][13.]



Slika 3. Promjena površinske napetosti otopine tenzida u području CMC

1.3 Klasifikacija površinski aktivnih tvari

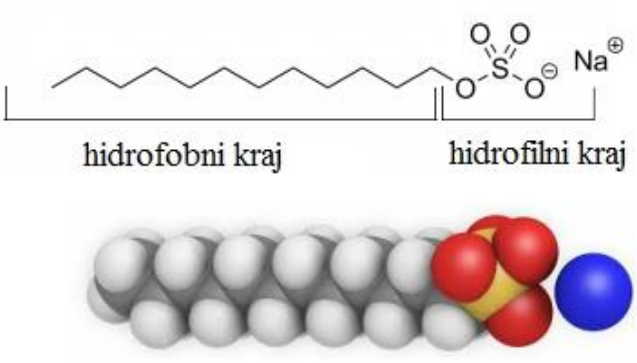
Prema hidrofilnom dijelu molekule i njihovom elektrokemijskom ponašanju tenzidi se svrstavaju u četiri glavne kategorije (Slika 4., Tablica 1.): anionske tenzide, kationske tenzide, amfolitske tenzide i neionske tenzide.



Slika 4. Kategorije tenzida

1.3.1 Anionski tenzidi

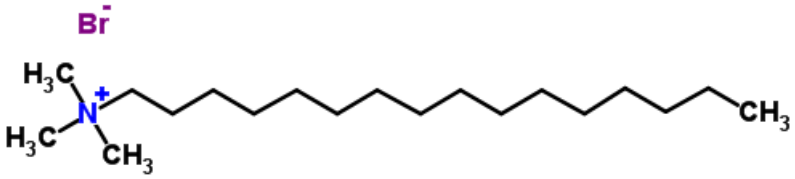
Anionski tenzidi su najčešće korištene površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih hidrofilnih skupina, poput sulfata, sulfonata i karboksilata, koje u vodenim otopinama ioniziraju na negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Adsorpcijom mijenjaju površinske karakteristike krutina, a osim toga, povećavaju i topljivost spojeva koji se teže otapaju u vodi. Anionski tenzidi su visoko pjeneće tvari te su stoga djelotvorniji od ostalih vrsta tenzida za uklanjanje nečistoća. Najčešće ih nalazimo u praškastim deterdžentima za pranje rublja, sredstvima za čišćenje, a dodaju se i proizvodima za osobnu njegu. Osjetljivi su na tvrdoću vode, te se iz tog razloga tvrdoj vodi dodaju tvari za kompleksiranje kalcija i magnezija poput etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA) [13.]. Svoju ulogu pronašli su i u tekstilnoj industriji kao pomoćna sredstva jer daju antistatičke efekte na sintetskim vlaknima [11.]. Anionski se tenzidi mogu vezati za bioaktivne makromolekule poput peptida, enzima i DNA. Vežući se za proteine i peptide mogu promijeniti redoslijed polipeptidnog lanca i površinski naboj molekule, štoviše u konačnici mogu narušiti njihovu biološku funkciju u organizmu [17.]. Jedan od predstavnika ovih tenzida je natrijev dodecil-sulfat (eng. sodium dodecyl sulfate, SDS), molekulske formule $CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$ (Slika 5.)



Slika 5. Struktura natrijevog dodecil-sulfata

1.3.2 Kationski tenzidi

Kationski tenzidi su površinski aktivne tvari koje u vodenim otopinama disociraju na površinski aktivne katione. Zbog pozitivno nabijene organske grupe odnosno hidrofilnog kraja, kationski tenzidi adsorbiraju na negativno nabijene površine kao što su tkanine, kosa i stanične membrane bakterija. Zato se najčešće primjenjuju kao antistatički agensi[1] u sredstvima za omekšivanje, sredstvima za uređivanje kose te u antibakterijskim sredstvima. U aerobnim uvjetima su biorazgradivi, ali zadržavaju toksičnost i pri malim koncentracijama. Svi kationski tenzidi sadrže dugi alkilni lanac koji tvori bazu hidrofobnog dijela molekule te imaju pozitivno nabijen hidrofil, najčešće nabijeni dušik (N), koji čini jezgru hidrofilnog dijela. Prema prirodi ionizirajućih grupa, kationski tenzidi se dijele u dvije grupe različitih struktura: amine i kvaterne amonijeve soli [11.]. Primjer kationskog tenzida je cetiltrimetilamonij bromid (CTAB), molekulske formule $C_{19}H_{42}BrN$ (Slika 6.).



Slika 6. Struktura CTAB-a

[1] Antistatički agens sprječava stvaranje statičkog elektriciteta na koži, kosi ili odjeći. 55

1.3.3 Neionski tenzidi

Neionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje ne disociraju u vodenoj otopini; topljivost neionskih tenzida u vodi potječe od funkcionalnih grupa s jakim afinitetom prema vodi. Biorazgradivi su, blago djeluju na kožu i imaju veliku moć pjenjenja. Po kemijskom sastavu su: derivati etilen oksida (EO, etoksilati), masni alkanolamidi, amin oksidi i esteri.

1.3.4 Amfolitski tenzidi

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. Ionizacija amfolitskih tenzida je u širem smislu analogna ponašanju amfoternih spojeva. Po kemijskom sastavu to su: aminopropionati i iminodipropionati, imidazoli i betaini [2.].

Tablica 1. Kategorije tenzida

Kategorija	Hidrofilna grupa	Primjer
Anionski tenzidi	$-COO^-$ $-SO_3^-$ $-OSO_3^-$	Sapun Alkilbenzensulfonati, Alkansulfonati Alkilsulfati, alkiletersulfati
Neionski tenzidi	$-(CH_2CH_2O)_n^-$ (n = 2-20)	Etoksilati masnih alkohola
Kationski tenzidi	$> N \rightarrow O$ $-\overset{\overset{|}{}}{\underset{\underset{|}{}}{N^+}}-$	Amin N-oksidi Kvarterni amonijevi spojevi s jednom ili dvije hidrofobne skupine Soli dugolančanih primarnih amina
Amfolitski tenzidi	$-\overset{\overset{|}{}}{\underset{\underset{|}{}}{N^+}}-(CH_2)_n-COO^-$ (n = 2 ili 3)	Acilamidoalkil betaini

1.4 Pregled metoda za analizu anionskih tenzida

1.4.1 Titracija u dvije faze

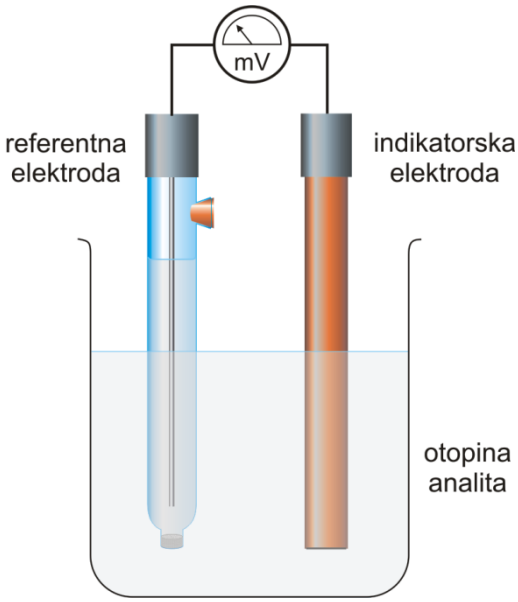
Titracija u dvije faze (vizualna titracija) je standardna metoda za određivanje anionskih tenzida. Njezini nedostaci su vizualna detekcija završne točke kod mutnih i obojenih uzoraka, točnost određivanja koja ovisi o iskustvu analitičara koji ju izvodi, upitna primjena kod složenijih sastava deterdženata (kemijske interferencije), teška automatizacija metode, uporaba kloroforma (kancerogeno organsko otapalo) te povećani troškovi za zbrinjavanje otpada. [13.]

1.4.2 MBAS metoda

MBAS metoda je spektrofotometrijska metoda u kojoj se kao kationska boja koristi metilensko plavilo (MB^+) koje s anionskim tenzidom (An^-) stvara ionski asocijat (MBAn). Nastali plavo obojeni kompleks ekstrahira se kloroformom, a detektira spektrofotometrijski na 652 nm. Intenzitet obojenja proporcionalan je koncentraciji tenzida. MBAS metoda ima dosta nedostataka kao što su dugo vrijeme analize, uporaba velikih količina kloroforma, nemogućnost detekcije obojenih uzoraka i nemogućnost automatizacije. [13.]

1.4.3 Potenciometrijske metode

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije (Slika 7.) odnosno napon. Mjerenje napona ćelije provodi se tako da kroz ćeliju teče tako malena električna struja da ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama.



Slika 7. Prikaz elektrokemijske ćelije

Elektrokemijski se članak sastoji od dva vodiča, referentne elektrode i indikatorske elektrode, koji su uronjeni u otopinu elektrolita. Referentna elektroda ima točno poznat elektrodni potencijal (E_{ref}) koji ne ovisi o koncentraciji analita niti o koncentraciji drugih iona u otopini, dok indikatorska elektroda razvija potencijal (E_{ind}) ovisno o aktivitetu analita, tj. daje odziv na promjene koncentracija iona analita koji bi u idealnom slučaju trebao biti brz i reproducibilan [5.].

Standardna vodikova elektroda je univerzalna referentna elektroda prema kojoj se izražavaju potencijali ostalih referentnih elektroda. Zbog jednostavnosti, u praksi se umjesto standardne vodikove elektrode koriste sekundarne referentne elektrode kao što su kalomelova elektroda ili srebro/srebrov klorid referentna elektroda. Indikatorske se elektrode dijele na metalne i membranske.

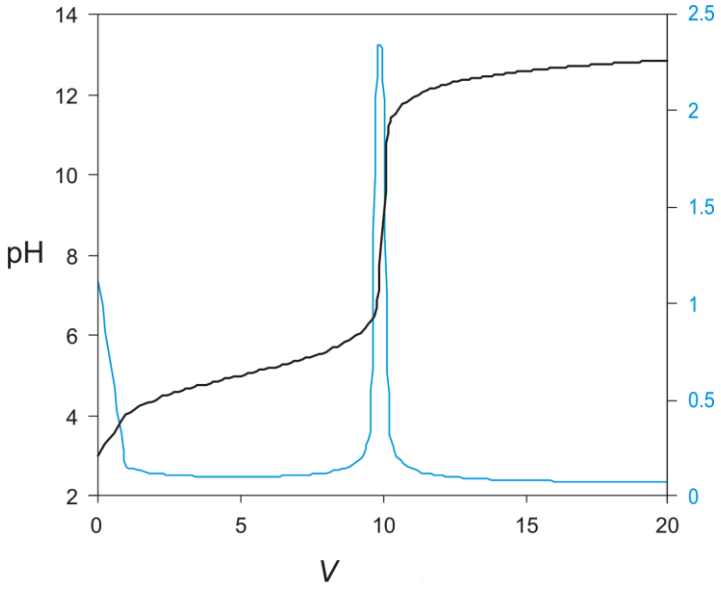
Potenciometrijska mjerenja možemo podijeliti na direktnu potenciometriju i potenciometrijske titracije. [1.]

1.4.3.1 Izravna (direktna) potenciometrija

Izravna potenciometrijska mjerenja su brz i pogodan način određivanja aktiviteta brojnih kation i aniona. Primjenom te tehnike potrebno je izmjeriti samo potencijal indikatorske elektrode uronjene u ispitivanu otopinu i otopinu koja sadrži poznatu koncentraciju analita. Izravna potenciometrijska analiza može se lako prilagoditi za kontinuirano i automatsko bilježenje analitičkih podataka [1.].

1.4.3.2 Potenciometrijska titracija

Potenciometrijska titracija je volumetrijska metoda kojom se mjeri potencijal između dvije elektrode (referentne i indikatorske elektrode) kao funkcija dodanog volumena titranta. Temeljni princip potenciometrijske titracije je određivanje nepoznate koncentracije ispitivane otopine titracijom sa standardnom otopinom pri čemu nagla promjena potencijala indikatorske elektrode ukazuje na završnu točku titracije [14.][15.]. Instrumentalno određivanje završne točke pouzdanije je od titracija s kemijskim indikatorima jer vizualno određivanje završne točke ima dosta subjektivnih faktora, te se ne može koristiti u mutnim i obojenim otopinama. Potenciometrijske se titracije mogu lako automatizirati, ali imaju i jedan nedostatak, taj da je za njihovo izvođenje potrebno više vremena nego za titracije uz indikatore [1]. Potenciometrijske metode određivanja završne točke mogu se primijeniti, ne samo za kiselo-bazne titracije, već i za taložne, redoks i druge tipove titracija. Titracijska krivulja ima karakterističan sigmoidalni oblik (Slika 8.). Dio krivulje s maksimalnom promjenom potencijala predstavlja ekvivalentnu točku titracije koja se točno izračunava iz diferencijalne krivulje $\Delta E/\Delta V$ [15.].



Slika 8. Karakteristična titracijska krivulja koja prikazuje ekvivaletnu točku i prvu derivaciju

1.4.3.3 Ion-selektivne elektrode (ISE)

Selektivne membranske elektrode dizajnirane su tako da njihov potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji.

Ion-selektivne elektrode (ISE, engl. *ion selective electrode*) imaju selektivan odziv na neku vrstu iona u otopini uzorka, za koji je odgovorna njihova ionsko-selektivna membrana. ISE daju odziv na aktivitet iona analita, a logaritam aktiviteta analita proporcionalan je izmjerenom na membrani, u odnosu na referentnu elektrodu. U idealnom slučaju na membrani nastaje elektrodni potencijal koji odgovara Nernstovoj jednadžbi:

$$E = E° + \frac{RT}{zF}\ ln\ \frac{a_V^n}{a_M^m}$$

gdje je:

E = elektrodni potencijal ili elektromotorna sila (EMS)

E° = standardni elektrodni potencijal

R = univerzalna plinska konstanta

T = termodinamička temperatura

F = Faradayeva konstanta

z = nabojni broj primarnog iona

a_V = aktivitet primarnog iona (A) u vodenoj otopini analita (V)

a_R = aktivitet primarnog iona u membranskoj fazi (M)

n = stehiometrijski koeficijent oksidiranog oblika
m = stehiometrijski koeficijent reduciranog oblika

Izraz $\frac{RT}{zF}$ označava se kao Nernstov nagib elektrode S. Aktivitet iona u otopini je termodinamička veličina. Predstavlja produkt srednjeg koeficijenta aktiviteta f i koncentracije c: a = f × c. U idealnim otopinama vrijednost za f iznosi 1, iz čega proizlazi da je aktivitet iona jednak njegovoj koncentraciji [1.][5.].

Preduvjet za teorijski Nernstovski odziv ISE je da se iz uzorka u membransku fazu ne koekstrahiraju značajne količine analita i njihovih protuiona. Membrana mora biti propusna samo za ion koji ima isti predznak naboja kao i mjereni ion. Ovo svojstvo se naziva permselektivnost [6.].

Membrana ISE sastoji se od [7.]:

- ionfora → omogućava selektivno i reverzibilno vezanje određenog iona čime se određuje selektivnost membrane
  → glavna komponenta u membrani
- plastifikatora → omogućava dobru mobilnost iona u membrani
  → mora biti lipofilan i ne smije otapati membranu
- lipofilnih iona → poboljšavaju selektivnost membrane
- polimera (prisutan u homogenim membranama)

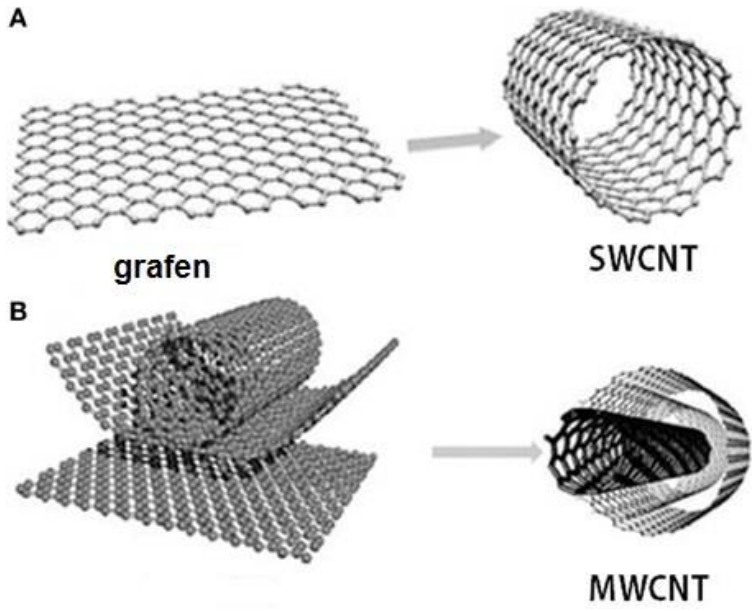
1.5 Nanočestice u potenciometriji

Čestice nekog elementa odnosno strukture čije se dimenzije izražavaju u nanometrima (< 100 nm) nazivaju se nanočesticama. Takva čestica sadrži do 108 atoma ili molekula i smanjivanjem dimenzije prestaje biti nanočestica u onom trenutku kada joj je kristalna struktura različita od strukture masivnog uzorka [4]. Specifične su jer su zadržale sva svojstva elementa, ali i poprimile neka posebna svojstva koja su postala predmet intenzivnog znanstvenog proučavanja. Njihov izuzetno velik omjer površine i volumena potiče bolju interakciju između analita u otopini i nanočestica. Zbog svoje građe posjeduju neka izvanredna svojstva kao što su: neobična čvrstoća, termička vodljivost te jedinstvena

električna svojstva kao što su visoki prijenos naboja i izvanredni električni kapacitet. Zbog ovakvih svojstava mogu imati primjenu u nanotehnologiji, elektronici, znanosti o materijalima i biomedicini, a posebno obećavajuće područje istraživanja je potenciometrija temeljena na senzorskim elektrodama obogaćenim nanočesticama [9.][10.].

1.5.1 Ugljikove nanočestice

Ugljikove strukture cilindričnog oblika, tzv. nanocjevčice (eng. *carbon nanotubes*, CNT), izgrađene su samo od atoma ugljika koji su raspoređeni u šesterokutnu ravnu mrežu koja u čvorovima ima atome. Ta dvodimenzionalna rešetka se zove grafen. CNT mogu imati jednu stijenku (eng. *single-walled carbon nanotubes*, SWCNT) ili više stijenki (eng. multi-*walled carbon nanotubes,* MWCNT) (Slika 9.). Jednostjenčane nanocjevčice različitog tipa možemo dobiti tako da izaberemo jedan sloj grafita i zarolamo ga na različite načine. Prema kutu kiralnosti postoje tri tipa nanocjevčica: fotelje, cik-cak i kiralne. Višestjenčane nanocjevčice sastoje se od nekoliko koncentričnih jednostjenčanih nanocjevčica [8.].



Slika 9. Cilidrične nanostrukture ugljika

2 Eksperimentalni dio

2.1 Reagensi i otopine

Korišteni su sljedeći tenzidi i kemikalije:

- natrijev dodecil-sulfat (NaDS), $CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$ (Fluka, Švicarska)
- natrijev dodecilbenzensulfonat (DBS), $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ (Fluka, Švicarska)

- heksadeciltrimetilamonijev bromid (CTAB) (Sigma Aldrich, Germany)
- cetilpiridinijev klorid (CPC) (Sigma Aldrich, Germany)
- diizobutil-fenoksietoksi-etil-dimetil-benzil-amonijev klorid (Hyamine 1622) (Sigma Aldrich, Germany)

- deionizirana voda
- natrijev sulfat, Na_2SO_4

- 1,3-didecil-2-metil-imidazol-tetrafenilborat, DMI-TPB (Fluka, Švicarska)
- o-nitrofeniloktileter, o-NPOE (Fluka, Švicarska)

2.2 Aparatura

Ispitivanje odzivnih karakteristika senzora provelo se pomoću uređaja Dosimat 765 (Metrohm, Švicarska) s izmjenjivom jedinicom od 20 mL, magnetske mješalica Magnetic Stirrer 728 (Metrohm, Švicarska) sa stalkom za elektrode, mjeračem pH i napona 780 pH Meter (Metrohm, Švicarska)(Slika) te softwerom kućne izrade.



Slika 10. Prikaz aparature koja se koristila tijekom direktne potenciometrije

Pri potenciometrijskoj titraciji korišten je titrator 808 Titrando (Metrohm, Švicarska) kojim se upravljalo pomoću Tiamo softvera (Slika X). Tijekom titracije otopine su se kontinuirano miješale pomoću magnetske mješalice sa stalkom tip 801 (Metrohm, Švicarska).



Slika 11. Prikaz aparature koja se koristila tijekom potenciometrijske titracije [18.]

2.3 Tenzidni senzor obogaćen nanočesticama

CNT tenzidni senzor prikazan na Slici 12. je ion-selektivni senzor kućne izrade.



Slika 12. 20E24 CNT tenzidni senzor

Napravljen je od grafitne mine koja je uronjena u smjesu Pattex ljepila koja služi kao izolator te kako bi se povećala površina grafitnog kraja na koju je nanesena dvoslojna membrana:

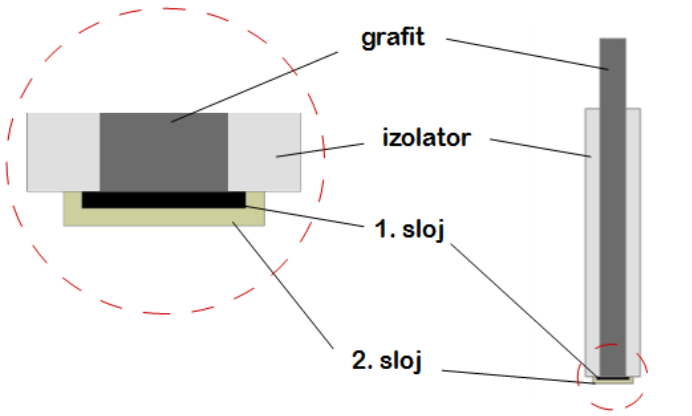
1. sloj

MWCNT su raspršene u dimetilformamidu (DMF) pomoću ultrazvučnog homogenizator čime je dobivena otopina koncentracije 3 mg/ml koja je zatim dodana ugljikovoj pasti. Postotak nanočestica iznosio je 0,4.

2. sloj

1,3-didecil-2-imidazolijev-tetrafenilborat (DMI-TPB) ionofor pripremljen je otapanjem ekvimolarne količine 1,3-didecil-2-imidazolijevog klorida (DMIC) i natrijevog tetrafenilborata (TPB) u diklormetanu. Sintetizirani ionofor korišten je kao senzorni materijal u pripravi drugog sloja koji je još sadržavao PVC matricu i plastifikator orto-nitrofenil-oktil eter (*o*-NPOE).

Na neizolirani grafitni kraj naneseno je automatskom pipetom 10 µL koktela 1. sloja i ostavljeno da se suši 12 sati na sobnoj temperature.Dodavanjem 10 µL koktela sloja 2 te njegovim sušenjem 12 sati na sobnoj temperature, dobijena je konačna elektroda odnosno senzor koji je korišten tokom svih mjerenja (Slika 13.). Između mjerenja, senzor se sušio na zraku.



Slika 13. Shematski prikaz CNT senzora

2.4 Postupak

2.4.1 Izravna (direktna) potenciometrija

Odziv CNT senzora na anionske tenzide mjerio se direktnom potenciometrijom. Izmjeren je potencijal dvaju anionskih tenzida, DS-a i DBS-a, u neioniziranoj vodi i otopini natrijevog sulfata (c = 10 mM). Volumen otopina korištenih za potenciometriju bio je 20 mL. Provedeno je pet mjerenja pri sobnoj temperaturi bez podešavanja pH vrijednosti i ionske jakosti.

Vrijeme odziva senzora procijenjeno je mjerenjem vremena koje je senzoru potrebno za postizanje stabilne vrijednosti potencijala pri naglim promjenama koncentracije tenzida odnosno DS-a. Neioniziranoj vodi i otopini natrijevog sulfata (c = 10 mM) dodavani su ekvivalentni inkrementi različitih koncentracija počevši od niže prema višoj koncentraciji.

2.4.2 Potenciometrijska titracija

Za svako testiranje pripremljena je serija od pet otopina, od kojih je svaka sadržavala 20 mL deionizirane vode i 2,5 mL DS-a koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ M. Kao titranti koristili su se CTAB, CPC i Hyamine. Sva su titriranja i mjerenja provedena pri sobnoj temperaturi bez podešavanja ionske jakosti i pH, dok su se otopine kontinuirano miješale pomoću magnetske mješalice. Kao detektor završne točke, služio je CNT senzor. Titrator je programiran za rad u DET (Dynamic Equivalence point Titration) modu sa driftom signala 5 mV/min i ravnotežnim vremenom 120 sekundi.

3 Rezultati i rasprava

3.1 Odziv tenzidnog senzora na anionske tenzide

Sposobnost tenzida da formiraju ionske asocijate s ionima suprotnog naboja važno je svojstvo na kojem se bazira većina potenciometrijskih metoda:

$$Cat^+ + An^- \leftrightarrow CatAn$$

gdje su:

Cat^+ - veliki kationi, kationske boje, veliki kompleksni kationi koje tvore metalni ioni i neutralni ligandi, veliki organski kationi lipofilnog karaktera, itd.

An^- - anioni anionskih tenzida, veliki organski i anorganski anioni lipofilnog karaktera

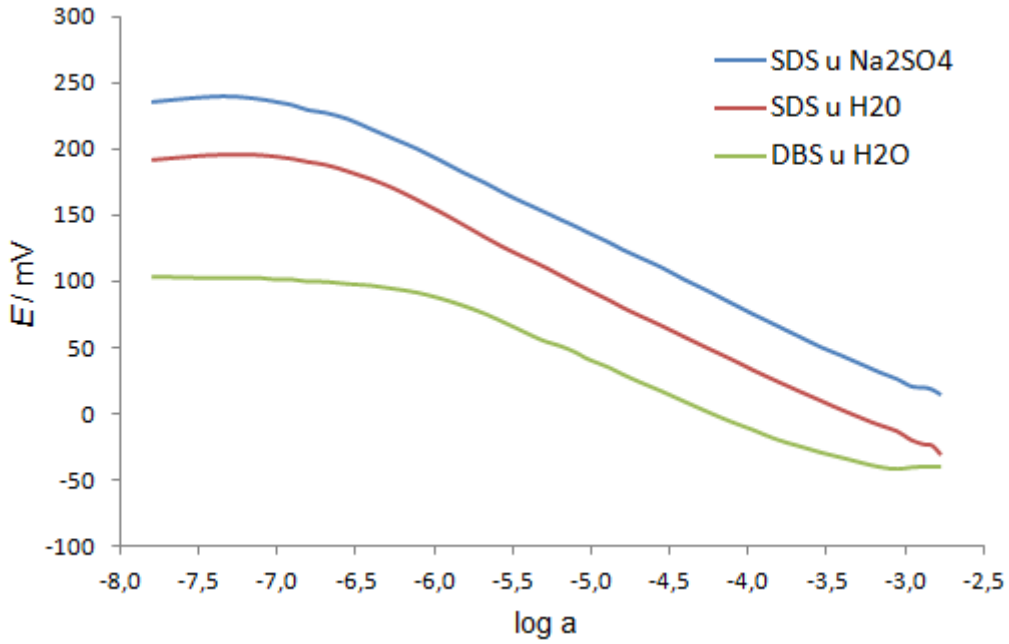
3.1.1 Karakteristike odziva tenzidnog senzora

Statistička obrada odzivnih karakteristika senzora, temeljena na seriji od pet mjerenja uz upotrebu regresijske analize, dana je u Tablici 2.

Tablica 2. Statistika odzivnih karakteristika CNT-senzora prema DS i DBS

Parametri	DS		DBS
	u H_2O	u Na_2SO_4	u H_2O
Nagib / (mV/dekadi aktivnosti)	-57,7 ± 0,9	56,1 ± 0,8	-46, 82 ± 1,6
Odsječak (mV)	-194 ± 4	-145 ± 5	-223 ± 8
Standardna greška	2,1	1,5	3,5
Korelacijski koeficijent (R^2)	0,9988	0,9986	0,9937
Granica detekcije (M)	2 x 10^{-7}	1 x 10^{-7}	1 x 10^{-6}
Koristan raspon kocentracije (M)	do 3 x 10^{-7}	do 4 x 10^{-7}	3 x 10^{-6}

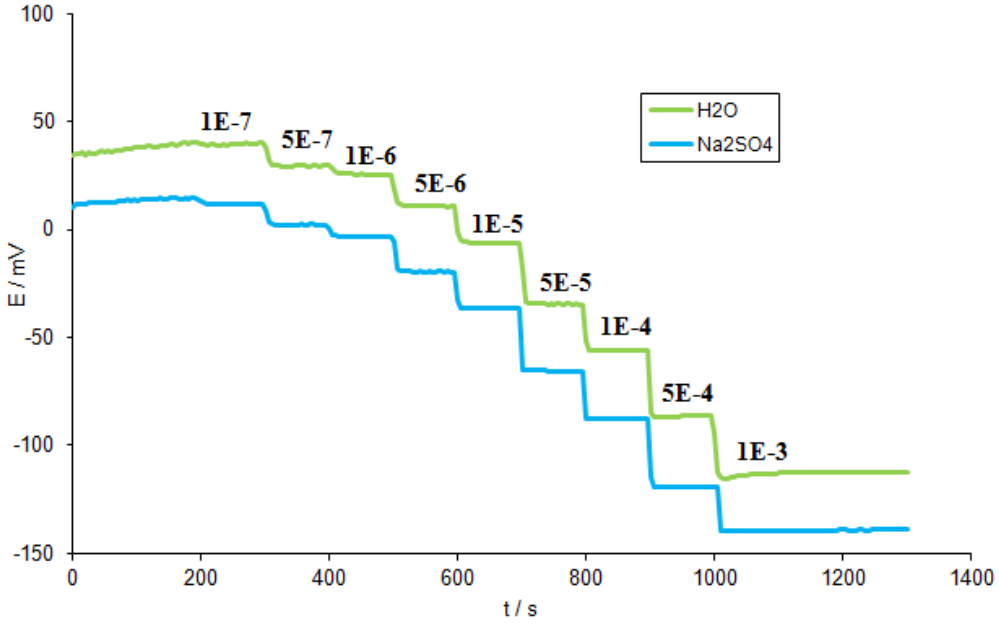
Ispitivani senzor pokazao je Nernstovski odziv za DS (Slika 14.). U deioniziranoj vodi nagib je iznosio 57.7 mV/dekadi aktivnosti između 3 x 10^{-6} M i 4 x 10^{-3} M, a u otopini natrijevog sulfata (c = 10 mM) 56,1 mV/dekadi aktivnosti između 4 x 10^{-7} M i 4 x 10^{-3} M.



Slika 14. Karakteristike odziva MWCNT elektrode prema SDS i DBS ionima

3.1.2 Dinamički odziv tenzidnog senzora

Vrijeme odziva senzora od velikog je značaja za analitičku primjenu, osobito ako je namijenjen za upotrebu kao detektor završne točke kod potenciometrijskih titracija, gdje je potrebno da senzor brzo reagira na promjene koncentracija analita ili titranta, a osobito u blizini završne točke. Kao što je prikazano na Slici 15., senzor je pokazao odziv unutar 8 s za promjene na višoj razini koncentracije (iznad 1 x 10^{-4} M) i 10 s za promjene na nižim.



Slika 15. Dinamički odziv DS-a u deioniziranoj vodi i otopini natrijevog sulfata

3.2 Potenciometrijska titracija anionskih tenzida

Elektrodni potencijal E membrane, čiji senzor sadrži ion-asocijat koji reagira na tenzidni anion An^-, definiran je Nernstovom jednadžbom:

$$E = E^0 - S \text{ x } \log a_{An-}$$

gdje je:

E^0 = standardni elektrodni potencijal

S = Nernstovski nagib elektrode (nagib monovaletnog aniona) ($2{,}303 \frac{RT}{F}$)

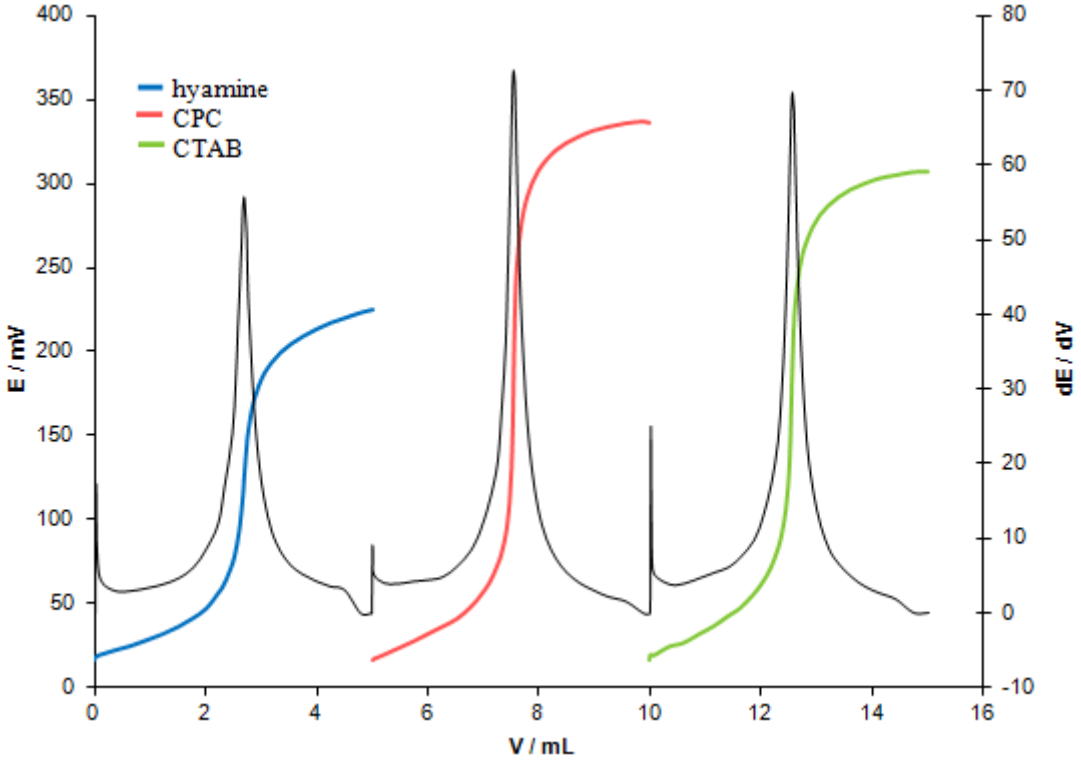
a_{An-} = aktivnost tenzidnog aniona

Opisani senzor primjenjuje se za detekciju završne točke pri potenciometrijskim titracijama s ionskim tenzidima, gdje anionski tenzidi reagiraju s kationskim formirajući ion-asocijate u omjeru 1:1.

Konstanta produkta topljivosti jednaka je umnošku aktivitetu tenzidnih iona:

$$K_{sp} = a_{Cat+} \; x \; a_{An-}$$

Veća promjena potencijala u ekvivaletnoj točki dobija se korištenjem ion-asocijata s nižim vrijednostima K_{SP} koji su osjetljiviji na tenzide ($E = E^0 - S$ x log K_{sp} / a_{Cat+}). Od testiranih kationskih tenzida, najviši skok potencijala pokazala je titracijska krivulja CPC-a (Slika 16.).



Slika 16. Prikaz potenciometrijskih titracijskih krivulja i prvih derivacija natrijevog dodecil sulfata i kationskih tenzida odnosno titranata, Hyamine, CPC i CTAB. Senzor je bila CNT ion-selektivna elektroda.

4 Zaključak

Izrađen je novi anionski tenzidni senzor temeljen na višestjenčanim nanocjevčicama ugljika (MWCNT) i vrlo lipofilnom 1,3-didecil-2-metilimidazolijev–tetrafenilborat (DMI-TPB) ionoforu.

Ispitivani senzor pokazao je Nernstovski odziv za DS u deioniziranoj vodi i otopini natrijevog sulfata, dok je nagib odziva na DBS bio nešto niži. Senzor brzo reagira na promjene koncentracija analita ili titranta zbog čega je adekvatan detektor za određivanje završne točke potenciometrijskih titracija. Dobivene titracijske krivulje pokazuju oštro i jasno savijanje odnosno skok potencijala iz kojeg je moguće pouzdano odrediti točku ekvivalencije.

Unatoč ručnoj izradi i mogućim greškama u izradi elektrode, ovaj ion-selektivni senzor daje reproducibilne i zadovoljavajuće rezultate.

5 Literatura

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

[2.] R.J.Farn, Chemistry and Technology of Surfactants, Blackwell Publishing Ltd, 2006.

[3.] http://www.kemija.unios.hr/old_web/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/ODABRANA_POGLAVLJA_ANALITICKE_KEMIJE.ppt (24.07.2016.)

[4.] http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/2%20NNOsnove%20kristalne%20strukture.pdf (24.07.2016.)

[5.] http://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (24.07.2016.)

[6.] Monika Horvat, monitoring anionskih tenzida u otpadnim vodama industrije detergenata za veljaču 2014., diplomski rad, Osijek 2014.

[7.] Ivana Šrámková, Potentiometric determination of ibuprofen, Hradec Králové, 2010., doktorska disertacija

[8.] http://www.phy.pmf.unizg.hr/~goranka/TeachArticles/mflprvi.pdf (24.07.2016.)

[9.] https://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwje0bed4YXOAhUI6RQKHZelDokQFggsMAM&url=https%3A%2F%2Fwww.pfst.unist.hr%2F~ivujovic%2Fstare_stranice%2Fppt%2Fpred06.ppt&usg=AFQjCNEGWN4_CPDyqbs2KAa_iZqKiHJuRQ&sig2=zbzyWe2TmkT6M4p9JL5ykg&bvm=bv.127521224,d.d24 (24.07.2016.)

[10.] Gastón A. Crespo & Santiago Macho & Jordi Riu & Ali Düzgün & Gustavo A. Zelada-Guillén & Gastón A. Crespo & Santiago Macho & Jordi Riu & F. Xavier Rius, Nanostructured materials in potentiometry, Anal Bioanal Chem (2011) 399:171–181

[11.] https://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwi15IOOuoTOAhXLbxQKHdimBRkQFggfMAE&url=https%3A%2F%2Fwww.fkit.unizg.hr%2F_download%2Frepository%2FTENZIDI__5_klasifikacija%2Cproizvodanja%2Cprimjena.ppt&usg=AFQjCNFozquZZ9INXK_UCLtn7X9eOTdrJQ&sig2=d2Po3k7drO7e8bPDNMF9Qg&bvm=bv.127521224,d.bGs (24.07.2016.)

[12.] http://www.kemija.unios.hr/old_web/nastava/nastavni_materijali/uvod_u_elektrokemijske_metode/uvod_u_elektrokemijske_metode.ppt (24.07.2016.)

[13.] Mateja Hajduković, Određivanje anionskih tenzida u realnim sustavima metodom injektiranja u protok, specijalistički rad, Osijek 2016.

[14.] W. E. Morf, The principlesof ion-selective electrodesandof membrane transport, Elsevier, New York, 1981.

[15.] http://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=potenciometrija (24.07.2016.)

[16.] http://slidegur.com/doc/1544750/tenzidi_1---fakultet-kemijskog-in%C5%BEenjerstva-i-tehnologije (24.07.2016.)

[17.] T. Ivanković, T. Hrenović, Surfactants in the environment, University of Zagreb faculty of science, 2009., Review: 95-110

[18.] http://www.metrohm.com/en-gb/products-overview/%7B95F04D62-4215-423A-9BA0-5CD184E9E043%7D (24.07.2016.)