Karakterizacija tenzidne elektrode na presvučenoj žici sa ugljikovim nanočesticama

Živković, Pavo

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:182:095358

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

ZAVRŠNI RAD

Pavo Živković

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA
U OSIJEKU
ODJEL ZA KEMIJU

Karakterizacija tenzidne elektrode na presvučenoj žici sa ugljikovim nanočesticama

(Characterisation of surfactant coated wire electrode with carbon nanotubes)

Završni rad

Mentor:
doc. dr. sc. Nikola Sakač

Student:
Pavo Živković

Osijek, 2016.

SAŽETAK

Tenzidi su bifunkcionalni organski spojevi koji se sastoje od hidrofilnog i hidrofobnog dijela. Glavna karakteristika im je smanjivanje površinske napetosti, a zbog svojih drugih svojstava su široku primjenu pronašli u proizvodima za čišćenje. S obzirom na naboj hidrofilnog dijela ih dijelimo na kationske, anionske, neionske i amfoterne (amfolitske). Nanočestice su čestice kojima je jedna dimenzija manja od 100 nanometara. Budući da imaju izvanredna svojstva pronalaze vrlo široku primjenu, a jedna od njih je izrada elektrokemijskih senzora. Vrlo je važno određivanje koncentracije tenzida zbog čega su danas razvijene brojne metode od kojih se najčešće upotrebljava potenciometrijska titracija. U potenciometrijskim titracijama se kao elektrokemijski senzori koriste ion selektivne elektrode. Najjednostavnija ion selektivna elektroda je elektroda na presvučenoj žici (coated wire). Za poboljšavanje karakteristika elektrode na presvučenoj žici koriste se ugljikove nanočestice.

Eksperimentalnim mjerenjima je utvrđen odziv MWCNT *coated wire* tenzidne elektrode na kationske i anionske tenzide, te su odrađene titracije upotrebom MWCNT *coated wire* tenzidne elektrode i ispitan je utjecaj interferenata na istu.

Ključne riječi : Tenzidi, nanočestice, potenciometrijska titracija, elektrokemijski senzori, ion selektivne elektrode, elektroda na presvučenoj žici

ABSTRACT

Surfactants are bifunctional organic compounds which contain hydrophilic and hydrophobic part. Main characteristic is lowering surface tension but they are widely used in detergents because of their other properties. Considering the charge od hydrophilic part they are classified as cationic, anionic, nonionic and amphoteric (ampholytic).Nanoparticles are particles with one dimensionsmallerthan 100 nanometers.They are widely used because of their extraordinary properties and one of the usage is constructing electrochemical sensors. It is very important to determine concentration of surfactants and because of that many methods are developed. One of the most common method is potentiometric titration. We use ion selective electrode as electrochemical sensor in potentiometric titration. One of the simplest ion selective electrode is coated wire electrode. We use nanoparticles in production of coated wire electrodes for improving their characteristic.

In experimental measurements response of MWCNT coated wire surfactant electrode on cationic and anionic surfactants is determined. Using coated wire electrode we performed potentiometric titrations and examined influence of intereferents.

Keywords : Surfactants, nanoparticles, potentiometrictitration, electrochemicalsensor, ion selective electrode, coated wire eletrode

Sadržaj

1.UVOD ..... - 5 -
1.1 HIPOTEZA ..... - 6 -
2.LITERATURNI PREGLED ..... - 6 -
2.1 TENZIDI ..... - 6 -
2.1.1 UVOD U TENZIDE ..... - 6 -
2.1.2 OSNOVNA TEORIJA O TENZIDIMA ..... - 9 -
2.1.3 STRUKTURA TENZIDA ..... - 9 -
2.1.4 POVRŠINSKA AKTIVNOST ..... - 10 -
2.1.5 KRITIČNA MICELARNA KONCENTRCIJA ..... - 11 -
2.1.6 ANIONSKI TENZIDI ..... - 13 -
2.1.7 NEIONSKI TENZIDI ..... - 14 -
2.1.8 KATIONSKI TENZIDI ..... - 15 -
2.1.9 AMFOTERNI TENZIDI ..... - 15 -
2.2 ANALIZA TENZIDA ..... - 16 -
2.2.1 TITRACIJSKE TEHNIKE ..... - 16 -
2.2.2 SPEKTROFOTOMETRIJSKE METODE ..... - 17 -
2.3 NANOČESTICE ..... - 17 -
2.3.1 PODJELA ..... - 18 -
2.3.2 UGLJIKOVE NANOCIJEVČICE (CNT) ..... - 20 -
2.4 DIREKTNA POTENCIOMETRIJA ..... - 23 -
2.4.1 ELEKTROKEMIJSKI SENZORI ..... - 24 -
2.4.2 UPOTREBA NANOCJEVČICA U IZRADI ELEKTROKEMIJSKIH SENZORA ..... - 25 -
2.4.3 COATED WIRE ISE ..... - 26 -
3. EKSPERIMENTALNI DIO ..... - 27 -
3.1 REAGENSI I MATERIJALI ..... - 27 -
3.2 SENZOR ..... - 27 -
3.3 INSTRUMENTACIJA ..... - 28 -
3.5 POSTUPAK ..... - 29 -
3.5.1 MJERENJE ODZIVA ..... - 29 -
3.5.2 POTENCIOMETRIJSKE TITRACIJE ..... - 29 -
3.5.3 UTJECAJ INTERFERENATA ..... - 29 -
4.REZULTATI I RASPRAVA ..... - 29 -
4.1 ODZIV NA SDS I CPC ..... - 29 -
4.2 UTJECAJ INTERFERENATA ..... - 32 -
4.3 POTENCIOMETRIJSKE TITRACIJE ..... - 32 -

5. ZAKLJUČAK ..... - 35 -
6. LITERATURA ..... - 36 -

1.UVOD

Tenzidi su organske molekule koje sadrže hidrofilni i hidrofobni dio te se primjenjuju u vrlo velikim količinama u raznim područjima. Upravo iz tog razloga potrebna je mogućnost određivanja njihove koncentracije kako u samim proizvodima tako i u otpadnim vodama. Brojne metode su razvijene i usavršavane upravo s tim ciljem. Mnoge od tih metoda imaju brojne nedostatke i danas se teži metodi koja je jednostavna, brza, precizna i pogodna za minijaturiziranje. Takva metoda je upravo potenciometrijska titracija koja koristi ion selektivne elektrode kao elektrokemijske senzore. Danas se teži tome da ion selektivne elektrode budu što jednostavnije, a opet što je moguće preciznije. Najjednostavnije ion selektivna elektroda je presvučena elektroda na žici gdje se ion izmjenjivački materijal direktno nanosi na žicu koja služi kao provodnik. Upotrebom nanočestica u proizvodnji takve elektrode se nastoji poboljšati karakteristike elektrode. Ugljikove nanočestice su vrlo pogodne za to budući da zbog strukture su dobri provodnici, a zbog jednostavnog rukovanja doprinose jednostavnosti pripreme elektrode.

Sam rad je podijeljen na četiri dijela. U prvom dijelu su opisane glavne karakteristike tenzida kao i njihova podjela te metode određivanja koncentracije tenzida. Drugi dio obuhvaća podjelu nanočestica te karakteristike i strukturu ugljikovih nanočestica, opis elektrokemijskih senzora te upotrebu nanočestica u izradi elektrokemijskih senzora. U eksperimentalnom, trećem dijelu, opisan je postupak kao i instrumentacija te zadnji dio donosi pregled dobivenih rezultata.

Glavni cilj rada bio je pripremiti elektrodu na presvučenoj žici upotrebom ugljikovih nanočestica kao materijala koji bi doprinjeo poboljšanju karakteristika elektrode. Zatim se takvoj elektrodi mjerio odziv na kationske i anionske tenzide te utjecaj interferenata na isti kao i mogućnost detektiranja završne točke titracije tenzida.

1.1 CILJ I HIPOTEZA

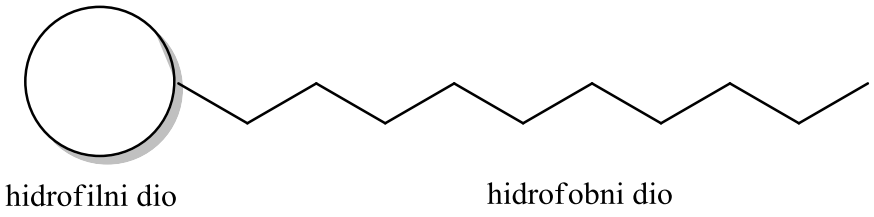
Cilj rada je priprava tenzidno selektivne elektrode koja će u svom sastavu imati CNT - MWCNT tenzidne elektrode, a glavna pretpostavka je da će upotreba CNT doprinijeti poboljšanju karakteristika takve elektrode. MWCNT tenzidne elektrode trebale bi imati područje linearnog odziva i za kationske i za anionske tenzide. Glavna upotreba tenzidno selektivnih elektroda je detekcija završne točke u potenciometrijskoj titraciji, upotreba MWCNT u izradi elektrode bi trebala smanjiti granicu detekcije i na taj način omogućiti potenciometrijsko određivanje nižih koncentracija tenzida. U realnim otopinama MWCNT tenzidna elektroda bi trebala biti selektivnija za ciljani analit nego za interferent.

2.LITERATURNI PREGLED

2.1 TENZIDI

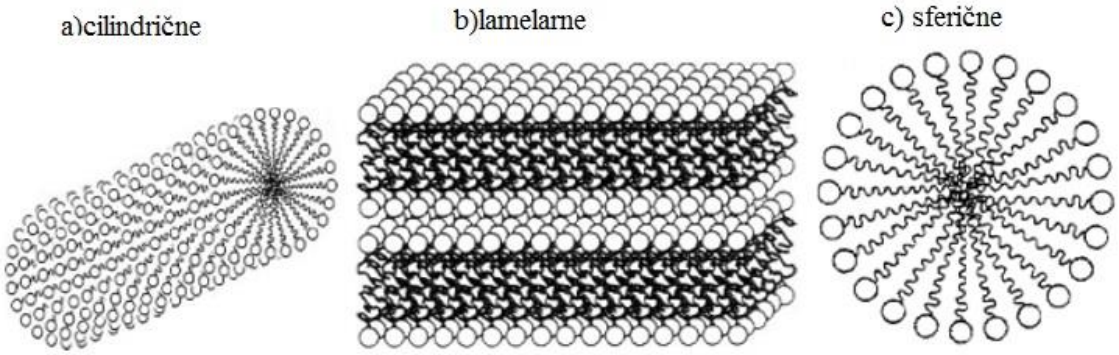
2.1.1 UVOD U TENZIDE

Tenzidi ili površinski aktivne tvari su najčešće organske molekule koje imaju na jednom dijelu molekule lipofilnu grupu, a na drugom lipofobnu. Ukoliko je otapalo voda tada govorimo o hidrofilnim i hidrofobnim grupama. Jednostavnije rečeno tenzidi su molekule građene od nepolarnog i polarnog (ionskog) dijela. [12] Pojednostavljeno ih možemo prikazati kao na *slici 1*.



Slika 1. Pojednostavljena struktura tenzida

Zbog ovakve strukture, kao posljedica se javljaju adsorpcija i agregacija. Adsorpcija je proces u kojem se na površini između dviju faza nakuplja tvar u koncentraciji većoj nego li je u unutrašnjosti susjednih faza. Primjer : u vodenoj otopini tenzidi će se nakupljati na granici između vode i zraka ili vode i neke krute faze i pri tome će se orijentirati na način da se smanji dodir hidrofobnih krajeva i vode. Ukoliko se u vodenoj fazi nađu tenzidi ,zbog hidrofobnih dijelova koji su u kontaktu s vodom će se javiti rezultantna sila zbog odbijanja hidrofobnih dijelova i vode. Pri malim koncentracijama tenzida ta je sila zanemarivo mala. Povećanjem koncentracije ta se sila razmjerno povećava. Pri određenoj koncentraciji, da bi se smanjio utjecaj tih sila, tj. da bi se smanjila ukupna energija otopine , tenzidi se udružuju u agregate koje nazivamo micelama. [12] Micele mogu imati različite oblike zbog različitog načina agregacije tenzida kao što možemo vidjeti na *slici 2.* To se događa pri točno određenoj koncentraciji koju nazivamo kritična micelarna koncentracija (CMC) .

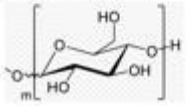


Slika 2. Različiti oblici micela a)cilindrične micele, b) lamelarne micele i c) sferične micele

[po uzoru na sliku iz izvora 12]

Hidrofobni dijelovi tenzida mogu biti pozitivno ili negativno nabijeni, također mogu biti nenabijeni. Na temelju toga ih dijelimo na kationske, anionske , neionske ili amfoterne.[12,18]

Tablica 1. Najčešće hidrofilne grube [po uzoru na sliku iz izvora 12]

Ionski tip	Primjer	Struktura
Anionski	Sulfati	$-OSO_2O-$
	Sulfonati	$-SO_2O-$
	Eterski sulfati	$-(OCH_2CH_2)_nOSO_2O-$
	Eterski fosfati	$-(CH_2CH_2O)_nP(O)O-$
	Eterski karboksilati	$-(CH_2CH_2O)_nCO_2-$
	Karboksilati	$-C(O)O-$
Kationski	Primarni amonijevi	$-N^+H_3$
	Sekundarni amonijevi	$-N^+(R)H_2$
	Tercijarni amonijevi	$-N^+(R)_2H$
	Kvarterni amonijevi	$-N^+(R)_3$
Amfoterni	Amin oksidi	$-N^+(R)_3O^-$
	Betain	$-N^+(R)_3(CH_2)_nC(O)O^-$
	Aminokarboksilati	$-N^+H(R)_2(CH_2)_nC(O)O^-$
Neionski	Polioksietilen	$-OCH_2CH2)_nOH$
	Acetilen	$-CH(OH)C\equiv CH(OH)-$
	Monoetanolamin	$-NHCH_2CHOH$
	Poliglukozidi	

Tablica 2. Najčešće hidrofobne grupe [po uzoru na sliku iz izvora 12]

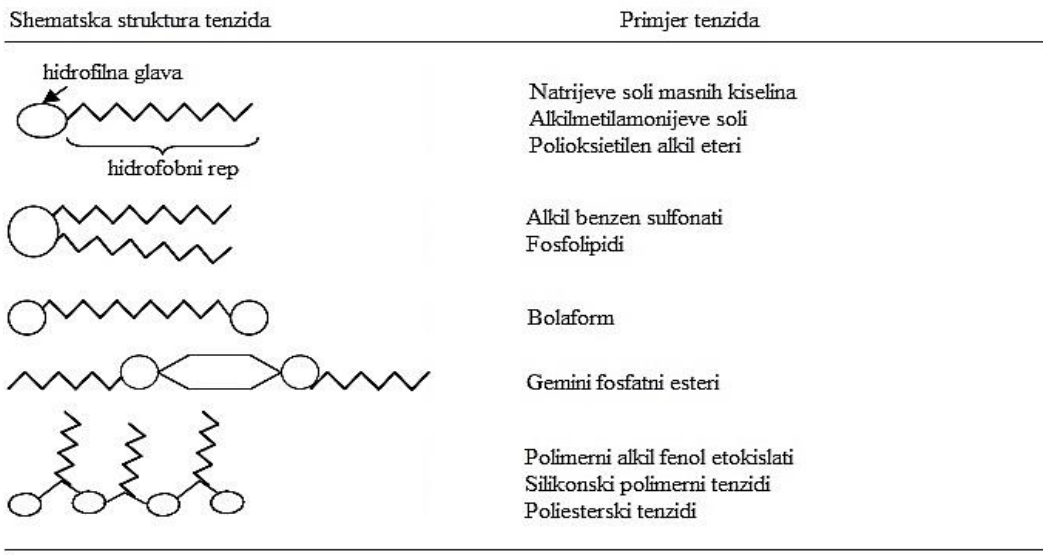
Grupa	Primjer	Struktura
Alkilbenzen	Linearni dodecil benzen	$CH_3(CH_2)_5CH(C_6H_4)(CH_2)_4CH_3$
Linearni alkil	n-dodecil	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2-$
Razgranati alkil	2-etilheksil	$CH_3(CH_2)_3CH- CH_2 -(CH_2CH_3)$
Alkilfenil	Nonilfenil	$C_9H_{19(\text{razgranati izomeri})}C_6H_4$
Polioksipropilen		$-[OCH_2CH(CH_3)]_n-$
Polisiloksan		$(CH_3)_3Si[OSi(CH_3)]nOSi(CH_3)_3$

2.1.2 OSNOVNA TEORIJA O TENZIDIMA

Tenzidi ili površinski aktivne tvari su okarakterizirani svojom tendencijom da se adsorbiraju na površini ili na dodiru između dvije faze. Najčešće su to molekule organskog porijekla koje su zbog svojih svojstava pronašle široku uporabu.[17,18] Možemo ih dobiti prirodnim putem ili sintetizirati ih. Da bi neka molekula bila površinski aktivna tvar mora posjedovati određene karakteristike. Prije svega strukturno mora biti sastavljena od polarnog i nepolarnog dijela, mora pokazivati utjecaj na površinsku aktivnost i mora moći formirati agregate. [12]

2.1.3 STRUKTURA TENZIDA

Možemo reći da se molekula tenzida sastoji od dvije podjedinice : jedne koja je polarna i pokazuje hidrofilna svojstva, i druge koja je nepolarna i zbog toga hidrofobna .Zbog utjecaja hidrofilnog i hidrofobnog dijela tenzidi su topljivi i u polarnim otpalima kao što je voda i u nepolarnim kao što su ulja. Mnoga svojstva tenzida su određena relativnom veličinom i oblikom hidrofilnih i hidrofobnih dijelova. Tenzidi mogu biti građeni od samo jednog hidrofilnog i hidrofobnog dijela ili mogu imati jednu hidrofilnu glavu i dva hidrofobna repa. Jedan hidrofoban rep koji sa obje strane završava hidrofilnom glavom (bolaform tenzid) .Također jedna od formi tenzida je gemini tenzid kod kojeg su dvije hidrofilne glave povezane linearnom ili cikličkom organskom strukturom. Još postoje i polimerni tenzidi kod kojih su hidrofilne i hidrofobne grupe kovalentno povezane u jednu molekulu.[12,16,18]



Slika 3. Shematski prikaz strukture tenzida i primjeri tenzida [po uzoru na sliku iz izvora 12]

Hidrofilni dijelovi su uglavnom ioni i to najčešće sulfonati, sulfati, karboksilati i kvaterni amonijevi ioni. Također hidrofobni dijelovi mogu biti polarne grupe kao npr. primarni amini, amin oksidi ,sulfoksidi… ili nepolarne grupe sa elektronegativnima atomom kao što je kisik u eterima, esterima , aldehidima i amidima te dušikov u aminima, nitroalkanima i amidima. Tenzide dijelimo ,s obzirom na hidrofilnu grupu ,u anionske ,kationske, neionske i amfoterne. Anionski i kationski tenzidi disociraju u vodi pri čemu je hidrofilna glava negativno nabijena kod anionskih ili pozitivno nabijena kod kationskih. Neionski tenzidi ne disociraju u vodi i njihov hidrofilni dio je neutralan. Amfoterni tenzidi u vodi ,ovisno o pH , imaju pozitivan ili negativan naboj. Pri određenom pH mogu imati i pozitivan i negativan naboj (zwitterion).[12,17,18]

2.1.4 POVRŠINSKA AKTIVNOST

Osnovna definicija tenzida je da su oni površinski aktivne tvari. To znači da ako ih dodamo u otopinu pri niskoj koncentraciji oni će se adsorbirati na dodirnoj površini između otopine i zraka ili na dodirnoj fazi između dvije otopine koje se ne miješaju. Površinska aktivnost se postiže kada je broj ugljikovih atoma u lancu između 8 i 18. Kada je broj ugljikovih atoma između 8 i 18 tada je tenzid dobro ali ograničavajuće topljiv (topljiv do određene

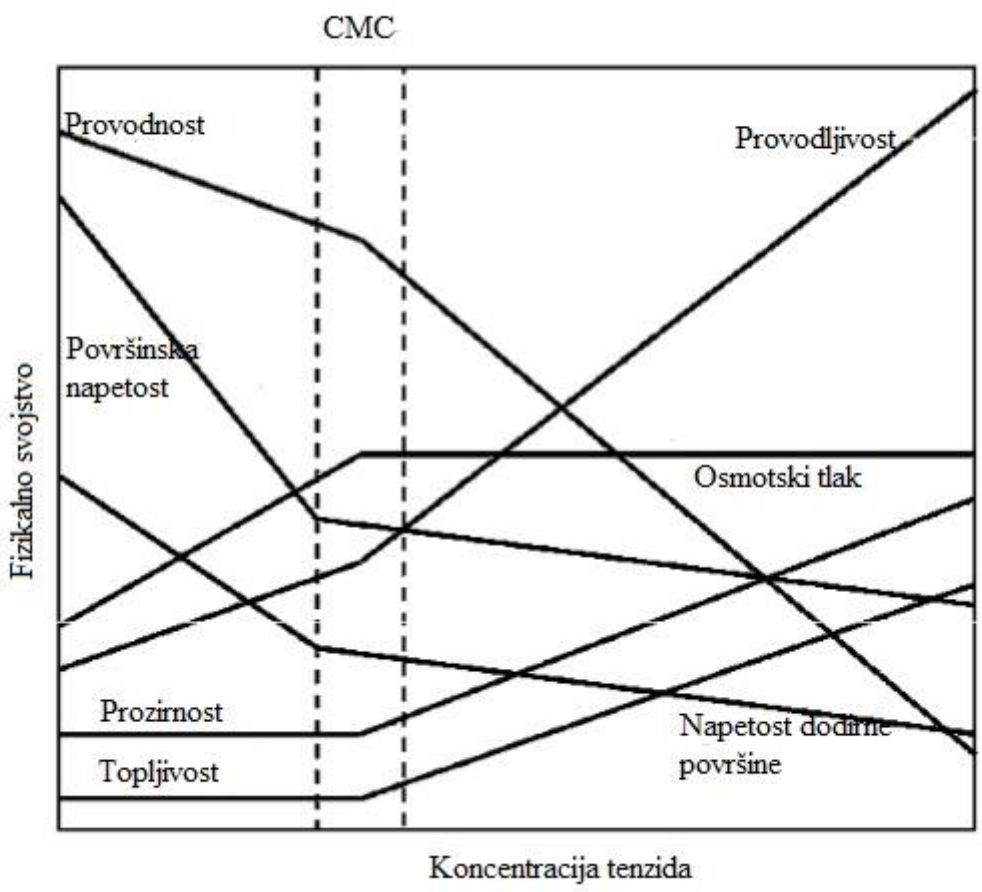
koncentracije). Ukoliko je broj ugljikovih atoma u hidrofobnom repu manji od osam tenzid je previše topljiv, a ako je ugljikovih atoma više od 18 tada je tenzid netopljiv.[12]

Ekspanzija površine po jedinici površine se postiže kretanjem dovoljnog broja molekula iz unutrašnjosti na površinu. Međutim to je kretanje onemogućeno razlikom potencijalne energije između molekula na površini i molekula u unutrašnjosti otopine. Da bi se nadvladala ova razlika u potencijalnoj energiji potrebno je uložiti rad koji je jednak slobodnoj energiji površine po jedinici površine. Dodavanjem tenzida u otopinu oni odlaze na površinu ili dodirnu fazu između dvije otopine gdje hidrofobni repovi leže na površini ili se orijentiraju u smjeru manje polarne otopine, a hidrofilni dijelovi se orijentiraju prema polarnijoj otopini. Molekule tenzida narušavaju kohezivne sile između polarnih i nepolarnih molekula te ih zamjenjuju na dodirnoj površini. Tada se na površini javljaju molekulska međudjelovanja između hidrofilne glave i molekula polarne faze te između nepolarnih repova i molekula nepolarne faze. Zbog tog procesa smanjuje se napetost površine jer su međudjelovanja koja su nastala odavanjem tenzida jača od međudjelovanja između polarnih i nepolarnih molekula. Ukoliko je jedna od faza plin tada proces nazivamo smanjenje napetosti površine. Pri niskoj koncentraciji tenzid se adsorbira na površini dodirne faze i smanjuje rad potreban za ekspanziju te površine. Što je veća tendencija adsorpcije to je tenzid bolji te se na površini nalazi veća koncentracija tenzida i veće je smanjenje površinske napetosti.[16]

2.1.5 KRITIČNA MICELARNA KONCENTRCIJA

U otopini pri niskoj koncentraciji tenzidi se nalaze u obliku monomera. Ti se monomeri adsorbiraju na površini stvarajući tenzidski jednosloj i doprinose smanjenju površinske napetosti. Povećanjem koncentracije tenzida dostupna površina za tenzide se smanjuje i oni se počinju nakupljati u otopini u obliku monomera. Zbog hidrofobnog utjecaja monomeri tenzida će se samoposložiti u micele. To se događa pri koncentraciji tenzida koju nazivamo kritična micelarna koncentracija (CMC) . Micele su dinamičke prirode što znači da se tenzidi protekom vremena vežu i otpuštaju iz micela. Unutar micela su hidrofobni dijelovi zaštićeni od utjecaja polarnog otapala dok su hidrofilni dijelovi okrenuti van. CMC je karakteristična za svaki tenzid i ona pokazuje koncentraciju u kojoj je potpuna adsorpcija monomera i kada su optimalna svojstva površinske aktivnosti. Iznad CMC koncentracija monomera je gotovo konstantna i zbog toga nema značajnih promjena u svojstvima površinske aktivnosti otopine. Micele ne utječu na površinsku aktivnost i daljnjim povećanjem koncentracije tenzida ne mijenja se broj

monomera u otopini, ali se mijenja struktura micela. Pri sobnoj temperaturi CMC za anionske tenzide iznosi 10^{-3}-10^{-2}M, za kationske i amfoterne 10^{-3}-10^{-1} M i za neionske 10^{-5}–10^{-4} M. Velik broj čimbenika utječe na promjenu vrijednosti kao što su struktura tenzida, temperatura, prisutnost elektrolita, prisutnost organskog dijela i prisustvo druge otopine. Povećanje broja ugljikovih atoma, prisustvo polioksipropilenske grupe, dodatak elektrolita, prisutnost polarne organske molekule povećavaju CMC. Dok smanjenju CMC-a doprinosi postojanje dvostruke veze, jako ionizirana polarna grupa, povećanje broja hirofilnih glava ,povećanje efektivne veličine hidrofilnih glava, povećanje pH slabe kiseline …CMC se smanjuje s temperaturom do minimuma i onda se ponovo povećava s daljnjim zagrijavanjem . CMC se može odrediti mjerenjem promjena u fizikalnim svojstvima kao što su provodnost, prozirnost površinska napetost, topljivost , auto difuzija…[12]



Slika 4. Fizikalno svojstvo u ovisnosti o koncentraciji tenzida, način za određivanje CMC[12]

2.1.6 ANIONSKI TENZIDI

Anionski tenzidi su najčešće korištena vrsta tenzida budući da se zbog svojih svojstava vrlo često primjenjuju u proizvodima za čišćenje. Osim što emulziraju masne ostatke u otopini, mogu odvojiti i male čestice s površine. Jedan od glavnih razlog za to je što je većina površina djelomično negativno nabijena te obijaju negativno nabijene hidrofilne glave tenzida. Još jedan od razloga zašto se anionski tenzidi koriste u sredstvima za čišćenje je taj što se u koncentraciji iznad CMC jako dobro pjene, što može predstavljati problem ako se primjenjuju na mjestima gdje pjena predstavlja smetnju. Anionske tenzide možemo podijeliti s obzirom na polarnu grupu u nekoliko glavnih razreda :

1. Sulfonati
2. Sulfati
3. Fosfatni esteri
4. Karboksilati

Sulfonati mogu biti aromatki (alkilbenzen sulfonati, alkiltoluen sulfonati i alkilnaftalensulfonati) i alifatski (α-olefin sulfonati, alkan sulfonati ili sulfosukcinati).Sulfonati se najčešće dobivaju procesom sulfoniranja najčešće s sumpornom kiselinom. Sulfoniranje sa sumpornom kiselinom i nije previše idealno budući da se kao produkt javlja voda koja razrjeđuje sumpornu kiselinu te na taj način usporava reakciju. Pojavljuju se veliki gubitci i dio sulfata se gubi kao neutralizirani produkt. Iskorištenje reakcije se može poboljšati uklanjanjem vode u destilaciji s dvije faze i korištenjem reaktanata u suvišku ,ali puno bolje rješenje je korištenje klorsulfonske kiseline. U reakciji sulfoniranja sa klorsulfonskom kiselinom klor je dobro odlazeća skupina , kao produkt se ne pojavljuje voda te je stehiometrija reakcije 1:1. Među sulfonatima su najčešće korišteni linearni alkilbenzensulfonati budući da oni imaju najširu upotrebu za proizvodnju sredstava za čišćenje. Razgranati alkilbenzensulfonati ne koriste za proizvodnju detegenata ,ali se još uvijek koriste u agrokemiji i industriji.[12,16]

Alkil sulfati su druga važna grupa anionskih tenzida. Iako dijele mnoge karakteristike sa sulfonatima manje se upotrebljavaju jer su manje stabilni i teže ih je transportirati. Jadan od razloga manje stabilnosti i težeg transporta je u samoj proizvodnji budući da se proizvode reakcijom alkohola i reagensa za sulfoniranje pri čemu nastaje ester sumporne kiseline. Ester je podložan hidrolizi pri čemu nastaje alkohol i sumporna kiselina koja je ujedno i katalizira

hidrolizu. Zbog toga se sulfokiselina mora vrlo brzo neutralizirati. Budući da je reakcija puno osjetljivija nego u proizvodnji sulfonata , proizvodnja sulfata je puno skuplja. Sulfati se zbog kompliciranije proizvodnje ne primjenjuju toliko u sredstvima za čišćenje, ali su upotrebu pronašli u sredstvima za osobnu higijenu .Alkil eterski sulfati su tenzidi koji su pronašli najširu primjenu i možemo ih naći u gotovo svim proizvodima kod kojih je poželjno pjenjenje. [12,18]

Fosfatni esteri se proizvode na sličan način kao i sulfonati, samo se umjesto sumporne koristi fosfat .Još jedna razlika je što u reakciji sa fosfatnom kiselinom mogu nastati di- i triesteri.

U karboksilate spada najpoznatiji tenzid i najranije otkriveni-sapun. Sapun je sol alkalijskog metala i masne kiseline. Također u tu grupu ubrajamo i eterske karboskilate koji u odnosu na sapune imaju proširenu strukturu koja je postignuta dodavanjem etilen oksidnih jedinica između alkilnog lanca i karboksilatne grupe.

2.1.7 NEIONSKI TENZIDI

Pojam neionski tezidi se koristi za derivate etilen oksida i/ili propilen oksida s alkoholima koji sadrže aktivni vodikov atom. Međutim u svijetu se proizvode i koriste mnogi drugi kao npr. alkil fenoli, esteri šećera, alkaloamidi, aminski oksidi i polioli. Više od polovice proizvodnje tenzida otpada na alkoksilirane alkohole. Glavni način proizvodnje je reakcija alkoksilacije koja mora biti strogo kontrolirana u postrojenjima u kojima je onemogućena bilo kakva mogućnost zapaljenja. Razlog tome je vrlo velika reaktivnost alkilenskih oksida i njihova vrlo laka zapaljivost te eksplozivnost. Prvi dobiveni neionski tenzidi u velikim količinama su alkil fenol etoksilati koji su najčešće derivati nonilfenola, ali i oktil i dodecilfenola u nešto manjim količinama. Vrlo su pogodni za uklanjanje masnih mrlja, ali velika zapreka u većoj industrijskoj proizvodnji je nemogućnost biorazgradnje benzenskog prstena, ali zbog niske cijene i dalje se koriste u nekim dijelovima svijeta. Zbog toga se izbjegava korištenje neionskih tenzida koji sadrže fenol. Alternativa su alkoholni etoksilati. Prije svega to su etoksilati masnih alkohola kod kojih se može mijenjati užina lanca i broj alkoksilatnih grupa kako bi se optimizirala biorazgradnja. Najveća grupa etoksiliranih produkata su esteri masnih kiselina koje se dobivaju prirodnim putem. Ovi esteri su vrlo podložni hidrolizi što ograničava njihovu upotrebu u sredstvima za pranje ,ali imaju veliku upotrebu u industriji. U neionske tenzide ubrajamo još i amino etoksilate koje dobivamo iz primarnih amina i etilen oksida. Također tu još možemo ubrojiti i alkaloamide koji su produkt kondenzacije masnih estera ili kiselina sa alkanolaminima i aminske okside koji imaju

industrijsku primjenu i primjenu u aerosolnim pjenama, a dobivamo iz u reakciji tercijarnih amina sa vodikovim peroksidom.[12,16,18]

2.1.8 KATIONSKI TENZIDI

Ako ih usporedimo sa anionskim i neionskim tenzidima, kationski tenzidi predstavljaju jednu manju grupu. Jedinstvenost pozitivno nabijenog hidrofila daje ima posebna svojstva zbog kojih pronalaze karakterističnu primjenu. U ovoj grupi tenzida kao hidrofilna jezgra dominira pozitivno nabijeni dušikov atom. Teoretski postoje i drugi mogući pozitivno nabijeni hidrofili kao npr. sulfonij ili fosfonij ,ali su oni vrlo rijetki. Prva značajna proizvodnja je bila dehidrogenacija dimetil amonijeva klorida koja se i danas koristi ako je potreban pozitivan naboj sa hidrofobnim svojstvima. Danas se kationski tenzidi najviše proizvode da bi se upotrijebio kao aktivni sastojak u omekšivačima. Druga vrlo važna upotreba je u organociklima kao hidrofobni agens. Kationski tenzidi se dobivaju reakcijom tercijarnog amina s alkilirajućim agensom što rezultira nastankom pozitivno nabijenog dušikovog atoma. Alkilirajući agensi koji se najčešće koriste su dimetil sulfat i metil klorid. [12]

2.1.9 AMFOTERNI TENZIDI

Amfoterni tenzidi su tenzidi koji pri određenom pH pokazuju zwitterionsku strukturu što znači da su istovremeno i kationi i anioni. Ova grupa tenzida se može podijeliti u dvije grupe. Kod prve povećanje pH otopine u kojoj se tenzid nalazi njegov naboj će se mijenjati iz pozitivnog preko zwitterionskog do negativnog i tu ubrajamo amfoacetate. Druga grupa zadržava zwitterionsku formu neovisno o pH. Tu ubrajamo betaine i sultaine. Amfoterni tenzidi manje nadražuju kožu i oči i zbog toga što mogu imati i pozitivan i negativan naboj imaju veći hidrofilni dio. Zbog toga mijenjaju strukturu micela i koriste se uz anionske i neionske kako bi utjecali na topljivost ,veličinu micela, postojanost pjene i viskoznost. Najstariji poznate skupine amfoternih tenzida su aminopropionati i iminodipropionati, a dobiveni su reakcijom primarnih amina s akrilnom kiselinom ili esterom akrilne kiseline. Postoje i mnogi amfoterni tenzidi koji se baziraju na imidazolinu. Većinom se dobivaju iz masnih kiselina koji u reakciji sa aminoetiletanolaminom daju alkaloamin sa amidnom grupom te se ciklizira u alkil hiroksietil imidazolin. Betaini (trimetil glicini) su zwitterionski nutrijenti otkriveni u biljkama i životinjama. Najjednostavniji betainski tenzid nastaje kada jednu od metilnih grupa zamijenimo

sa masnim alkoholnim ostatkom. Zbog velike hidrofilne grupe formiraju različite micele s anionskim tenzidima. Sultaini ili sulfobetaini su analogni betainskim tenzidima , a možemo ih dobiti kondenzacijom propan sultona s tercijarnim aminom.[12,17]

2.2 ANALIZA TENZIDA

Budući da su tenzidi zbog svojih svojstava pronašli vrlo široku primjenu vrlo veliki značaj ima njihovo analitičko određivanje. Na taj način se prati njihova koncentracija u proizvodima , poluproizvodima, otpadnim vodama… Što je od iznimne važnosti za praćenje stanja okoliša kao i praćenje utjecaja tenzida na okoliš i njihove toksičnosti. Najčešće korištene metode u analizi tenzida su titracijske tehnike i spektrofotometrija.[12,5,3]

2.2.1 TITRACIJSKE TEHNIKE

Titracija je volumetrijska tehnika u kojem koncentraciju nepoznatog uzorka određujemo iz volumena dodanog reagensa poznate koncentracije. Točku ekvivalencije aproksimiramo završnom točkom u kojoj je mjerljiva promjena fizikalnog svojstva. Tako razlikujemo turbidimetrijske titracije, vizualne i potenciometrijske titracije. [5]

2.2.1.1 TURBIDIMETRIJSKE TITRACIJE

Kod turbidimetrijskih titracija titriramo anionski tenzid kationskim pri čemu u blizini točke ekvivalencije dolazi do formiranja koloidnog taloga zbog čega se otopina zamagli. U većini slučaja, ali nije pravilo, dodavanjem titranta u suvišku se talog otapa i zamagljenje se smanjuje. Turbidimetrijske titracije se baziraju na mjerenju intenziteta upadne svjetlosti. Kako reakcija teče prema točki ekvivalencije raste zamagljenost i smanjuje se transmisija svjetlosti u otopini i u točki ekvivalencije ima minimum. Daljnjim odavanjem titranta se zamagljenost smanjuje i transmisija svjetlosti raste. Točku ekvivalencije očitavamo položajem minimuma. Međutim u nekim otopinama daljnjim dodatkom titranta se otopina dalje zamagljuje te dobivamo sigmoidalnu krivulju koja nema minimum. Ekvivalentnu točku dobivamo derivacijom ove krivulje. [5,3]

2.2.1.2 VIZUALNE TITRACIJE

Kod vizualnih titracija pratimo promjenu boje indikatora u točki ekvivalencije. Na taj način određujemo koncentraciju uzorka dodavanjem određenog volumena titranta poznate koncentracije. Ovom metodom možemo odrediti koncentraciju ionskih tenzida titrirajući ih tenzidima suprotnog naboja. Najčešće korištena metoda je titracija u dvije faze po Eptonu koja kao indikator koristi disulfin plavo-dimidijev bromid. Nedostatci ove metode je što se koriste otrovna organska otapala. [5,3]

2.2.1.3 POTENCIOMETRIJSKE TITRCIJE

Potenciometrijskom titracijom se određuje koncentracija tenzida na način da se mjeri potencijal otopine koja sadrži tenzid u ovisnosti o količini dodanog titranta. Potenciometrijske titracije kao indikator koriste tenzid selektivne elektrode čiji potencijal ovisi o koncentraciji tenzida u otopini. Elektroda sadrži ion izmjenjivač u membrani koji reagira s analitom pri čemu se mijenja potencijal na dodirnoj fazi između otopine i membrane. Mjeri se potencijal tenzid selektivne elektrode u odnosu na referentnu elektrodu pri nultoj struji. [5,3,7]

2.2.2 SPEKTROFOTOMETRIJSKE METODE

Upotrebom pogodnog indikatora s kojima tenzidi stvaraju obojane komplekse. Intenzitet obojenja je proporcionalan koncentraciji tenzida. Primjenom Lambert-Beerovog zakona mjereći apsorbanciju uzoraka poznate koncentracije možemo napraviti kalibracijski pravac. Mjerenjem apsorbancije uzorka nepoznate koncentracije i upotrebom kalibracijskog pravca možemo izračunati koncentraciju nepoznatog uzorka. Kao boja za anionske tenzide koristi se metilensko plavo, a za kationske narančasto II ili plavo V. [5,3]

2.3 NANOČESTICE

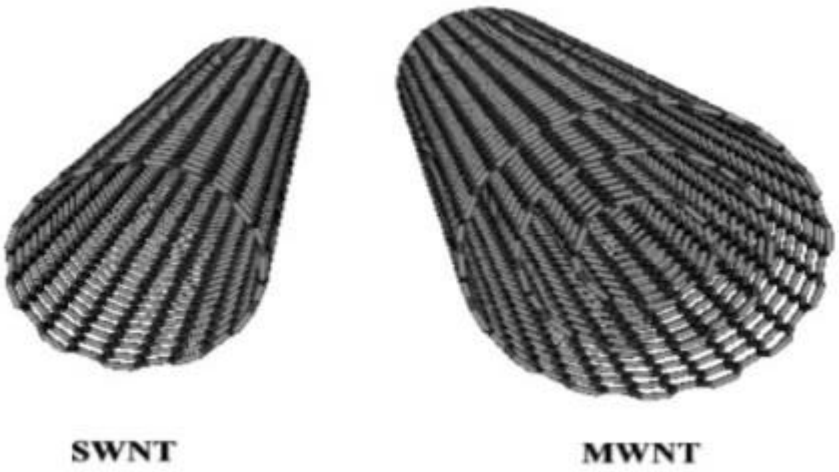
Nanočestica je mikroskopska čestica s barem jednom dimenzijom manjom od 100 nanometara.[IUPAC] Zbog svojih svojstava mogle bi pronaći primjenu u biomedicini, elektronici , optici i mnogim drugim područjima i upravo zbog toga su u području sve više zainteresiranosti i istraživanja znanstvenika. Nanosvijet se mjeri u nanometrima i obuhvaća sustave reda veličine iznad dimenzija molekule, a ispod makroskopskih dimenzija . Nanotehnologija je znanost koja obuhvaća upotrebu i kontroliranje tvari reda veličine nanometra. U ovim uvjetima atomi i molekule funkcioniraju na jedan drugačiji način te pokazuju širok spektar novih zanimljivih svojstava koji mogu imati vrlo široku primjenu. Prije svega istraživanja na području nanotehnologije i nanoznanosti omogućuje razvoj materijala koji mogu pronaći široku primjenu u elektronici , optici , medicini gdje su konvencionalni materijali i tehnike već dosegli svoj limit. Nanotehnologija predstavlja dizajn, proizvodnju i primjenu materijala na atomskoj, molekulskoj ili makro molekulskoj razini koko bi sintetizirali nove nano-materijale.

2.3.1 PODJELA

Postoji nekoliko različitih načina na kojih se nanočestice mogu podijeliti. Jedan od osnovnih načina podjele je na nanočestice jedne , dvije ili tri dimenzije.

2.3.1.1 JEDNODIMEZIONALNE ČESTICE

Glavni predstavnik nanočestica s jednom dimenzijom su ugljikove nanocijevčice. Male dimenzije čestica u kombinaciji s njihovim fizikalnim, kemijskim i električnim svojstvima čini ih jedinstvenim materijalima. Ovisno o tome kako su listovi grafena zamotani pokazuje metalna ili polu provodljiva svojstva. U nekim uvjetima može postati supervodić. Mehanička čvrstoća ugljikovih nanocijevčica je vrlo veća od čelika. Imaju vrlo visok kapacitet za molekularnu apsorpciju. Kemijski su vrlo stabilne. [20]



Slika 6. Jendostjenčana i višestjenčana ugljikova nanocijevčica

2.3.1.2 DVODIMENZIONALNE ČESTICE

Nanočestice kojima su značajno izražene dvije dimenzije. U elektronici, kemiji i inženjerstvu se već desetljećima koriste tankoslojni filmovi (*thin film*). Proizvodnja takvih tankoslojnih filmova ili jednosloja danas ima široku primjenu u izgradnji solarnih ćelija. Tankoslojni filmovi se danas također koriste za izradu sustava za pohranu, kemijskim i biološkim senzorima , optičkim vlaknima , magneto-optičkim i optičkim uređajima.[21]



Slika 5. Thin film za solarnu čeliju

(http://cleantechnica.com/2014/05/30/thin-film-solar-cells-film/ 9.02.2016)

2.3.1.3 TRODIMENZIONALNE ČESTICE

Fuleren

Fulereni su sferični kavezi koji sadrže od 28 do više od 100 ugljikovih atoma . Tvore šuplje lopte koje se sastoje od povezanih peteročlanih i šesteročlanih ugljikovih prstenova. [22]

Dendrimeri

Novi razred strukturnih polimera koji imaju nano dimeziju. Upotrebljavaju se u medicini za dopremanje lijeka. Oni su osnovni element za sintezu organskih ili anorganskih struktura nanodimenzija. Kompatibilni su sa organskim strukturama kao što su DNA . Mogu biti proizvedeni na metalnim nanostrukturama ili nanocjevčicama te imati velik kapacitet inkapsulacije. [23]

Kvantne točke

Kvantne točke su mali uređaji koji sadrže malo područje slobodnih elektrona . Oni su koloidni nanokristali sa svojstvima poluvodiča koji imaju promjer 2 do 10 nanometara. Najčešći su kadmijev selenid, kadmijev telurid, indijev fosfid i indijev arsenid. Mogu sadržavati od jednog elektrona do nekoliko tisuća , a broj ,oblik i veličina su strogo kontrolirani . Formirani su u obliku poluvodiča, izolatora, metala, megnetskih materijala ili metalnih oksida. Najčešće se upotrebljavaju u optoelektričnim uređajima i za pohranu informacija.[24]

2.3.2 UGLJIKOVE NANOCIJEVČICE (CNT)

Otkriće i sinteza ugljikovih nanocijevčica pokrenula je veliku zainteresiranost i intenzivno istraživanje. Zbog svojih mehaničkih i električnih svojstava imaju velik potencijal za širok spektar primjena. Zbog svoje građe posjeduju neka izvanredna svojstva kao što su : neobična čvrstoća ,termička vodljivost i jedinstvena električna svojstva (metalna vodljivost i

poluprovodnost. Zbog ovakvih svojstava mogu imati primjenu u nanotehnologiji , elektronici, znanosti o materijalima i biomedicini.[13]

2.3.2.1 STRUKTURA

Osnova za sva svojstva ugljikovih nanocijevi je mogućnost ugljika da se veže na različite načine kako bi nastale različite strukture s različitim svojstvima. Dokaz za to su dijamant i grafit. Objašnjenje za različitu strukturu i svojstva dijamanta i grafita leži u različitoj hibridizaciji ugljikovih atoma. U dijamantu su ugljici sp3 hibridizirani što znači da su sva 4 valentna elektrona ugljika jednako podijeljeni u vezi tvoreći stabilnu tetraedarsku strukturu. Kod grafita je ugljik sp2 hibridiziran ,3 elektrona su jednako podijeljeni u kovalentnoj vezi sa susjedna 3 ugljikova atoma dok je jedan elektron delokaliziran. Takav način povezivanja ugljika rezultira stvaranjem slojevitih struktura kod kojih su unutar sloja jake veze ,a između slojeva slabe . [4]

SWCNT-*single walled carbon nanotubes* , ugljikove nanocijevi sastavljene od 1 sloja grafita koji je zarolan u obliku cilindra koji ima unutarnji promjer 0.4-2 (3) nanometra dok je duljina obično reda veličine mikrometra. Najčešće dolaze u obliku snopova koji su heksagonalno uređeni u kristalnu strukturu.[25]

MWCNT-*multi walled carbon nanotubes* , ugljikove nanocijevi koje se sastoje od nekoliko do nekoliko desetaka ugljikovih nanocijevi poslaganih u obliku koncentričnih cilindara. Unutarnji promjer je oko 0.4 nanometara dok vanjski ovisi o broju slojeva a iznosi od 2-30 nanometara ,dok je udaljenost između svakog sloja oko 0,34 nanometra što je vrlo blizu vrijednosti udaljenosti slojeva u grafitu što iznosi 0,335 nanometara[14]

2.3.2.2 ELEKTRONIČKA STRUKTURA

Struktura elektronske vrpce CNT može se opisati načinom povezivanja ugljikovog atoma u heksagonalnim čelijama. Svaki ugljikov atom kovalentno je povezan sa susjedna 3 ugljikova atoma sp2 hibridiziranim molekulskim orbitalama. Delokalizirani 4. elektron u pz orbitali hibridizira se s ostalim pz orbitalama tvoreći π-vrpcu.

Da bi opisali osnovne karakteristike CNT uvedena su dva vektora Ch i T, gdje pravokutnik kojeg oni opisuju definira jediničnu čeliju.

$$Ch = n\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 \quad (1)$$

Gdje su $\vec{a}_1$ i $\vec{a}_2$ jedinični vektori grafita, a *n* i *m* cijeli brojevi. Koeficijenti *n* i *m* se još nazivaju i indeksi i definiraju kiralni kut koji je dan jednadžbom :

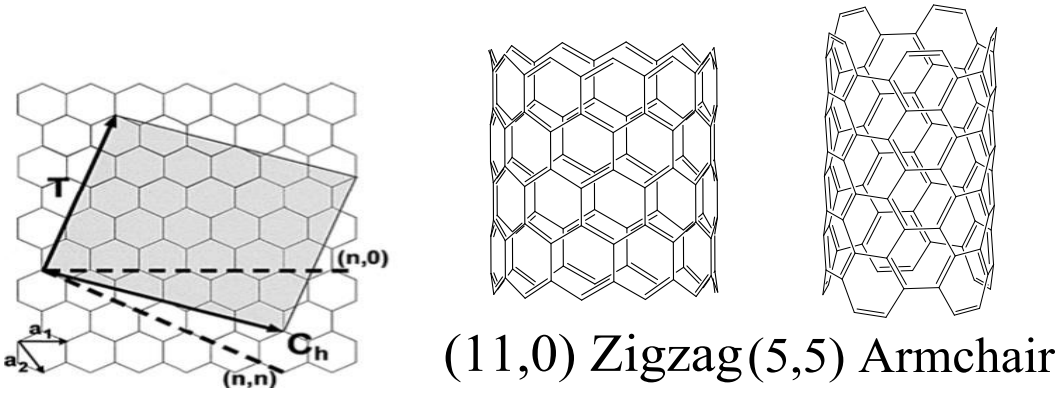
$$\tan\theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \quad (2)$$

Na temelju vrijednosti kiralnog kuta nanočestice možemo podijeliti u tri skupine koje se razlikuju u električnim svojstvima:

1. Armchair (n=m, θ=30 º)
2. Cik-cak (m=0, n>0 , θ=0º)
3. Kiralne (0<|m|<n , 0º<θ<30º)

Armchair nanocijevčice imaju karakteristike metala (degenerirani polumetali bez energetske barijere) dok cik-cak i kiralne mogu biti polumetali s konačnom energetskom barijerom ako je zadovoljen uvjet da je *2n+m=3i* , gdje je *i* cijeli broj, a *n≠m* jer bi u tom slučaju imali armchair CNT, u svim drugim uvjetima su poluvodiči. Energetska barijera za polumetalne i poluvoprovodne CNT aproksimativno raste s inverzom promjera što svakoj CNT daje jedinstvena električna svojstva.[1,11] Promjer ugljikove nanocijevčice dan je jednadžbom :

$$R = \sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}\frac{dCC}{\pi} \quad (3)$$



Slika 7. Shematski prikaz grafena sa jediničnim vektorima ,struktura cik-cak i armchair nanocijevčice

2.4 DIREKTNA POTENCIOMETRIJA

Potenciometrijski se informacija o sastavu uzorka dobiva mjerenjem potencijala koji se javlja između dvije elektrode. Potenciometrija je jedna od najčešće upotrebljavanih analitičkih metoda. Analitička primjena potenciometrijskih mjerenja naglo raste zbog brzog razvoja selektivnih elektroda i stabilnijih i osjetljivijih elektroničkih komponenti. Selektivne potenciometrijske elektrode pronalaze široku primjenu u medicinskoj dijagnostici, industrijskim procesima, istraživanju okoliša. [25]

Za direktnu potenciometriju je potrebno imati ion-selektivnu elektrodu ,referentnu elektrodu i potenciometar. Referentna elektroda je elektroda koja treba imati konstantan (stabilan) potencijal tijekom dužeg vremena . [26] Ion selektivna elektroda je indikatorska elektroda koja može selektivno mjeriti aktivnost pojedine ionske vrste. Takve elektrode odlikuju karakteristike kao što su brz odziv i velik linearni odziv te na njih ne utječe boja ili zamućenost otopine, vrlo su stabilne i dosta jeftine. [27] Ion-selektivne elektrode su većinom uređaji bazirani na membrani, polupropusnoj ion-provodnom materijalu, koja razdvaja uzorak od unutrašnjosti elektrode. U unutrašnjosti elektrode se nalazi otopina konstantne aktivnosti. Membrana je obično neporozna ,netopiva u vodi i mehanički stabilna. Membrana se građena tako da joj potencijal ovisi o koncentraciji analita. [28]

Važno je pronaći membranu koja selektivno veže analit. Vezanje analita stvara potencijal na granici između membrane i uzorka :

$$E = \frac{RT}{zF}\ln k_i + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a(uzorak)}{a(granica\ faza)} \quad (4)$$

R-plinska konstanta

F-Faradayeva konstanta

T-temperatura

a-aktiviteti iona naboja z

k_i – funkcija slobodne relativne energije solvatacije

$$k_i = e^{\frac{\mu_i^0(uzorak)-\mu_i^0(granica\ faza)}{RT}} \quad (5)$$

μ_i^0-standardni kemijski potencijal

Budući da su standardni kemijski potencijali konstante ,onda je i prvi dio jednadžbe () konstantan i predstavlja standardni potencijal koji je konstantan za određeni ion. Potencijal na granici uzorka i membrane je posljedica nejednake raspodjele iona na granici.

Na granici između unutarnje otopine i membrane javlja se još jedan potencijal [29,30]:

$$E = \frac{RT}{nF} ln \frac{a(membrana)}{a(unutrašnjost)} \quad (6)$$

Potencijal ion selektivne elektrode mjeri se relativno u odnosu na referentnu elektrodu. Potencijal referentne elektrode je konstantan, a i aktivnosti iona unutarnje otopine su konstantne pa je mjereni potencijal čelije zapravo odnosi na potencijal ion-selektivne elektrode te e može povezati sa aktivitetom analita. U idealnom slučaju ovisnost potencijala čelije o aktivnosti analita povezuje Nernstova jednadžba (7).

2.4.1 ELEKTROKEMIJSKI SENZORI

Kemijski senzori su mali uređaji koji služe za direktno određivanje analita u uzorku. U idealnom slučaju oni su sposobni kontinuirano davati odzive za ciljani analit bez da na bilo koji način utječu na uzorak.

Dvije osnovne sastavnice svakog kemijskog senzora su aktivni sloj i pretvornik. Aktivni sloj reagira sa ciljnim analitom kojeg analiziramo i kemijske promjene koje nastaju ovom reakcijom se preko pretvornika prenose u obliku električnog signala do detektora. Elektrokemijski senzori su podrazred kemijskih senzora u kojima se kao pretvornik koriste elektrode i kao takve pronalaze širok spektar primjena u kliničkim, industrijskim , analizama okoliša …

Potenciometrijski senzori

Potenciometrijski senzori su ion selektivne elektrode (ISE) koje su elektrokemijski senzori koji omogućavaju potenciometrijsko određivanje analita. Glavne karakteristike ISE su jednostavna priprema i primjena kao i vrlo velika selektivnost. ISE pokazuju selektivan odziv na analit gdje potencijal elektrode logaritamski ovisi o aktivitetu analita. Za opisivanje idealnog odziva takve elektrode koristi se Nernstova jednadžba. Nernstova jednadžba omogućava računanje potencijala članka pri nestandardnim uvjetima. Ona povezuje mjereni potencijal sa reakcijskim kvocijentom :

$$E = E^0 - \frac{RT}{z_i F} ln a_i \quad (7)$$

E je elektromotorna sila članaka,E^0 standardni elektrodni potencijal, R je opća plinska konstanta, T termodinamička temperatura i F je Faradayeva konstanta. *z* predstavlja naboj iona *i* aktiviteta *a* . Nernstova jednadžba predstavlja jednadžbu pravca koju grafički možemo prikazati tako da na ordinatu nanosimo potencijal, a na ordinatu prirodni logaritam koncentracije tenzida. Tada parametar $\frac{RT}{z_i F}$ predstavlja nagib pravca. Nagib je jedna od karakteristika ion selektivne elektrode. Druga karakteristika je raspon linearnog odziva. Pri vrlo visokim i niskim koncentracijama postoje odstupanja od linearnosti. Detekcijski limit je prema IUPAC-u definiran kao presjek dva ekstrapolirana linearna dijela ion selektivne kalibracijske krivulje. Na detekcijski limit često utječe prisutnost interferirajućih iona. Utjecaj interferirajućih iona na odziv ISE opisan je Nicolsky-Eisenman jednadžbom:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln[a_A + K_{AB} a_B^{\frac{zA}{zB}}] \quad (8)$$

Pri čemu je E elektromotorna sila članaka,E^0 standardni elektrodni potencijal a_A i a_B su aktiviteti iona analita *A* i interferenta *B*. z_A i z_B su naboji analita *A* i interferenta *B* , aK_{AB} je koeficijent selektivnosti. Selektivnost je još jedna od važnih karakteristika ion selektivne elektrode . Ukoliko je elektroda jednako selektivna za ciljani analit i interferent tada je $K_{AB} = 1$. Što je manji koeficijent selektivnosti ,manji je utjecaj inteferenta na mjereni potencijal. Ako je K_{AB}manji od 1 ISE je selektivnija za ciljani analit, a ako je veći od 1 tada je selektivnija za interferirajući ion.

2.4.2 UPOTREBA NANOCJEVČICA U IZRADI ELEKTROKEMIJSKIH SENZORA

U prethodnom dijelu smo objasnili kako u ovisnosti o kiralnosti grafenske plohe iz koje je CNT građena ovisi hoće li biti poluprovodna ili metalna vodljivost. Upravo je to jedno od glavnih svojstava zbog kojih se CNT danas istražuju kao jedno od najobećavajućih nanomaterijala.

Postoje brojna istraživanja koja nude odgovore za moguću primjenu CNT. Zbog toga što imaju neobična svojstva kao što su termalna vodljivost , nevjerojatne mehanička svojstva, vrlo visoka kemijska stabilnost i velik omjer površina/volumen CNT se široko primjenjuju u izgradnji različitih senzora.

Elektrokemijski senzori (ECS) su se dokazali kao jednostavna i jeftina analitička metoda koja ima nevjerojatnu osjetljivost , reproducibilnost kao i širok spektar mogućnosti za minijaturizaciju u odnosu na bilo koju drugu analitičku metodu . U izradi elektrokemijskih senzora CNT mogu imati veliku primjenu zbog elektrokemijskih svojstava . Elektrokemijski senzori čija se konstrukcija temelji na upotrebi CNT imaju niži limit detekcije, veću osjetljivost i brži odgovor zbog pojačanja signala zbog velike specifične površine. Jedan od najjednostavnijih načina priprave elektrokemijskog senzora sa CNT je oblaganje površine elektrode s CNT suspenzijom.

U izradi potenciometrijskih senzora CNT imaju ulogu provodnika u čvrstom stanju koji mogu poboljšati limit detekcije i koeficijent selektivnosti samog senzora.

2.4.3 *COATED WIRE* ISE

Coated wire elektroda je vrsta ion selektivne elektrode kod koje je elektroaktivna tvar povezana u tanki polimer i direktno namazana na metalni vodič. Ovakve vrste elektroda su vrlo jednostavne i jeftine te su pogodne za minijaturiziranje što im daje veliku prednost u analitičkim laboratorijima. Elektrode pripravljene na taj način sprječavaju otpuštanje iona sa unutarnje strane membrane. Zbog te karakteristike se smanjuje limit detekcije i povećava se linearni dio odziva. Prve coated wire elektrode su imale nestabilan potencijal zbog tankog vodenog sloja koji se formirao na dodirnoj površini. Taj se problem pokušavao riješiti primjenom različitih ion-elektron provodnika. Javila se potreba za sve većim istraživanjem upotrebe različitih materijala koje bi mogle efektivno prevesti ionski signal kroz membranu u električni signal. Zbog svoje mogućnosti stvaranja velikog redoks kapaciteta što pridodaje stabilnosti signala najčešće su korišteni elektroaktivni polimeri . U novije vrijeme sve više se upotrebljavaju ugljikove nanočestice koje su se pokazale kao izvrsni ion-elektron provodnici neosjetljivi na svijetlost i kisik. Budući da su vrlo hidrofobne, ne stvara se sloj vode na dodirnoj površini. Ugljikove nanocijevčice imaju velik omjer površina/volumen zbog čega su izvrsni provodnici ,a tome doprinosi i inertnost zbog strukture. U CNT, posebno SWCNT ugljikovi atomi su na površini što omogućuje protok bez velike promjene u kemijskom okruženju. Ugljikove nanočestice u izradi coated wire ISE imaju prednost i zbog svoje praktičnosti budući da su jednostavne za rukovanje i vrlo ih se lako nanosi na različite površine.

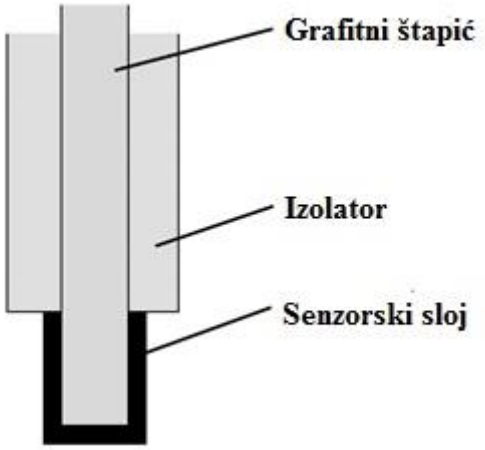
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 REAGENSI I MATERIJALI

U eksperimentalnim mjerenjima za odziv MWCNT *coated wire* tenzidne elektrode i titracije korištene su otopine anionskog i kationskog tenzida SDS-a i CPC-a koncentracije 4 x 10^{-3} . Za mjerenje utjecaja interferenata korištene su 0,01 M otopine EDTA, $Na_2B_4O_7$, DBS i Na_2SO_4. Za pripravu MWCNT *coated wire* tenzidne elektrode koristili smo grafitni štapić promjera 3 mm, ionofor (DMI- TPB), DMF i multi wall carbon nanotubes-MWCNT (IoLiTec Nanomaterials, Germnay).

3.2 SENZOR

Kao senzor za određivanje završne točke kod potenciometrijskih titracija i mjerenje odziva elektrode korištena je pripremljena MWCNT *coated wire* tenzidna elektroda u kombinaciji sa referentnom elektrodom. Kao referentan elektroda je korištena Ag/AgCl elektroda sa unutrašnjim elektrolitom. (c(KCl)=3 M). Senzorski sloj MWCNT *coated wire* tenzidne elektrode je pripremljen ultrazvučnim miješanjem MWCNT koktela (0,3 mg/mL u DMF) i PVC-ionofor koktela. [15]. Ionofor je pripremljen miješanjem 1,3-didecil-2-metilimidazolijeva klorida (DMIC) i natrijeva tetrafenilborata (TPB). MWCNT *coated wire* tenzidna elektroda je pripremljena uranjanjem grafitnog štapića promjera 3 mm u koktel te je nakon sušenja na nju nanesen izolator. (*Slika 8.)*



Slika 8. Shematski prikaz MWCNT tenzidne elektrode



Slika 9. Mikroskopska slika MWCNT tenzidne elektrode pod različitim uvećanjem

3.3 INSTRUMENTACIJA

Za izvođenje titracija i mjerenja korištena je aparatura koja se sastojala od Tiamo – software; 808 Titrando; Metrohm 806 Exchange unit; 727 Titration Stand (Metrohm, Switzerland). Rezolucija titranta 808 Titrando je 0,1 mV i korišten je u kombinaciji sa Metrohm 806 Exchange unit koji ima biretu od 10 mL s rezolucijom do 20 000 koraka po cilindru. Aparatura je kontrolirana Tiamo software 5. Otopine tijekom svih mjerenja su miješane 727 Titration Stand magnetskom miješalicom.

3.5 POSTUPAK

Sva mjerenja su izvedena pri sobnoj temperaturi i normalnom atmosferskom tlaku korištenjem navedene aparature.

3.5.1 MJERENJE ODZIVA

Za mjerenje odziva korištene su otopine SDS-a i CPC-a koje su uz pomoć Titranda 808 i Metrohm 806 Exchange unit dodavane u 20 ml vode. Prilikom dodavanja mjeren je potencijal u ovisnosti o dodanoj količini tenzida.

3.5.2 POTENCIOMETRIJSKE TITRACIJE

Izvedeno je pet titracija u kojima je CPC bio analit , a SDS titrant i pet u kojima je analit bio SDS ,a CPC titrant. Za titriranje je pripremljen uzorak na način da je 5 mL analita poznate koncentracije dodano u 20 mL vode i titrirano je otopinom titranta poznate koncentracije. Za detekciju završne točke korištena je pripremljena elektroda. Budući da su analit i titrant iste koncentracije , utrošak titranta je trebao biti jednak volumenu analita.

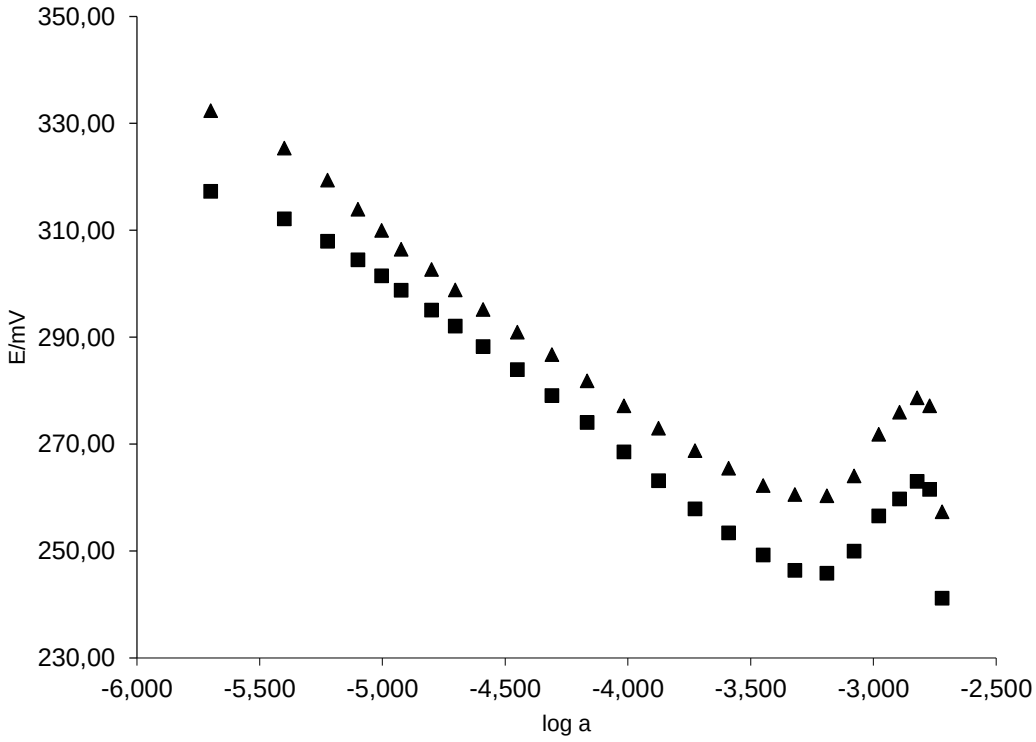
3.5.3 UTJECAJ INTERFERENATA

Za mjerenje utjecaja interferenata pripremljene su otopine EDTA, $Na_2B_4O_7$, DBS i Na_2SO_4 koncentracije 0,01 M. Otpipetirano je 20 mL otopine koja sadrži interferent i u nju je uz pomoć Titranda 808 i Metrohm 806 Exchange unit dodavana otopina SDS-a ($c=4x^{10-3}$) te je mjeren potencijal u ovisnosti o količini dodanog analita.

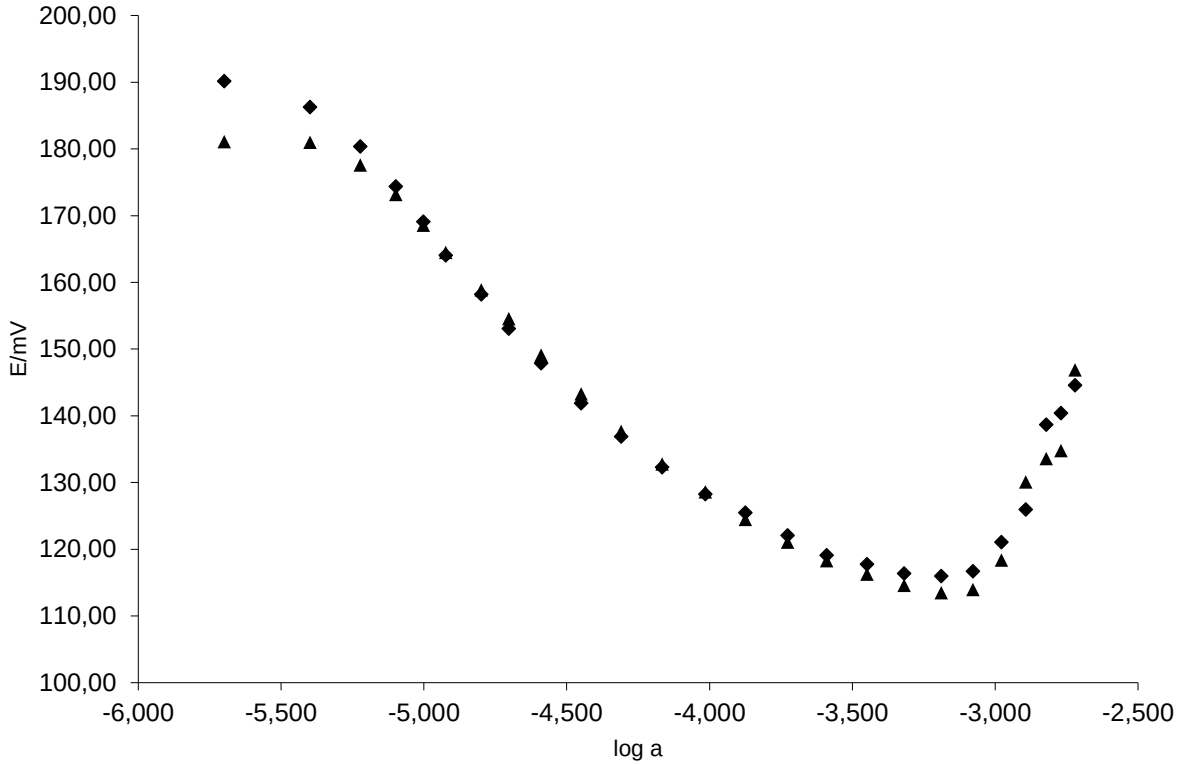
4.REZULTATI I RASPRAVA

4.1 ODZIV NA SDS I CPC

Mjeren je odziv MWCNT *coated wire* tenzidne elektrode na CPC i SDS koncentracije $4x10^{-4}$ u 20 ml vode. Pri čemu je za SDS linearni dio bio u koncentraciji od $3x10^{-6}$ -$1x10^{-3}$ M, a nagib je iznosio 42,54± 1,67 mV/dekadi. Linearni odziv za CPC je bio od $1x10^{-3}$-$2x^{-6}$ M dok je nagib bio 30,945±0,7 mV/dekadi. Iz rezultat je vidljivo da elektroda ima veći linearni odziv za CPC nego za SDS dok su im nagibi manji od Nernstovog. Pri koncentracijama višim od $1x10^{-3}$ elektroda ne pokazuje linearni odziv jer je to približna vrijednost CMC za SDS i CPC te se stvaraju micele koje utječu na mjerenje potencijala.



Slika 10. Odziv MWCNT tenzidne elektrode na CPC za dva nezavisna mjerenja.



Slika 11. Odziv MWCNT coated wire tenzidne elektrode na SDS za dva nezavisna mjerenja

Tablica 3. Nagib i odsječak dobiveni mjerenjem za CPC i SDS

	CPC	**SDS**
Parametri	**U H_2O**	**U H_2O**
Nagib / (mV/dekadi aktivnosti)	30,945±0,7	42,54± 1,67
Odsječak (mV)	153,89 ± 6,93	45,24 ± 7,59
Standardna greška	0,086	0,83
Korelacijski koeficijet (R^2)	0,9851	0,9919

4.2 UTJECAJ INTERFERENATA

Nadalje je proučavan utjecaj interferenata na odziv MWCNT *coated wire* tenzidne elektrode upotrebljavajući SDS kao analit pri čemu je koeficijent selektivnosti izračunat optimizacijom uz pomoć solvera. Korištene su 0,01 M otopine u DBS, EDTA, Na_2SO_4 i $Na_2B_4O_7$ u koje je dodavan SDS te je mjeren potencijal. Iz Tablice (broj) vidimo da je najveći koeficijent selektivnosti za DBS , a najmanji za SO_4^{2-} ,dok su za EDTA i $B_4O_7^{2-}$ slične vrijednosti. Za zaključiti je da najveći utjecaj na mjereni potencijal ima prisustvo DBS ,ali je MWCNT *coated wire* tenzidna elektroda u sva tri slučaja još uvijek selektivnija za ciljani analit budući da su svi koeficijenti manji od 1.

Tablica 4. Vrsta interferenta i vrijednost koeficijenta selektivnosti

INTERFERENTI	K_{AB}
DBS	$1{,}41 \times 10^{-1}$
EDTA	$1{,}6 \times 10^{-3}$
SO_4^{2-}	$3{,}03 \times 10^{-4}$
$B_4O_7^{2-}$	$1{,}11 \times 10^{-3}$

4.3 POTENCIOMETRIJSKE TITRACIJE

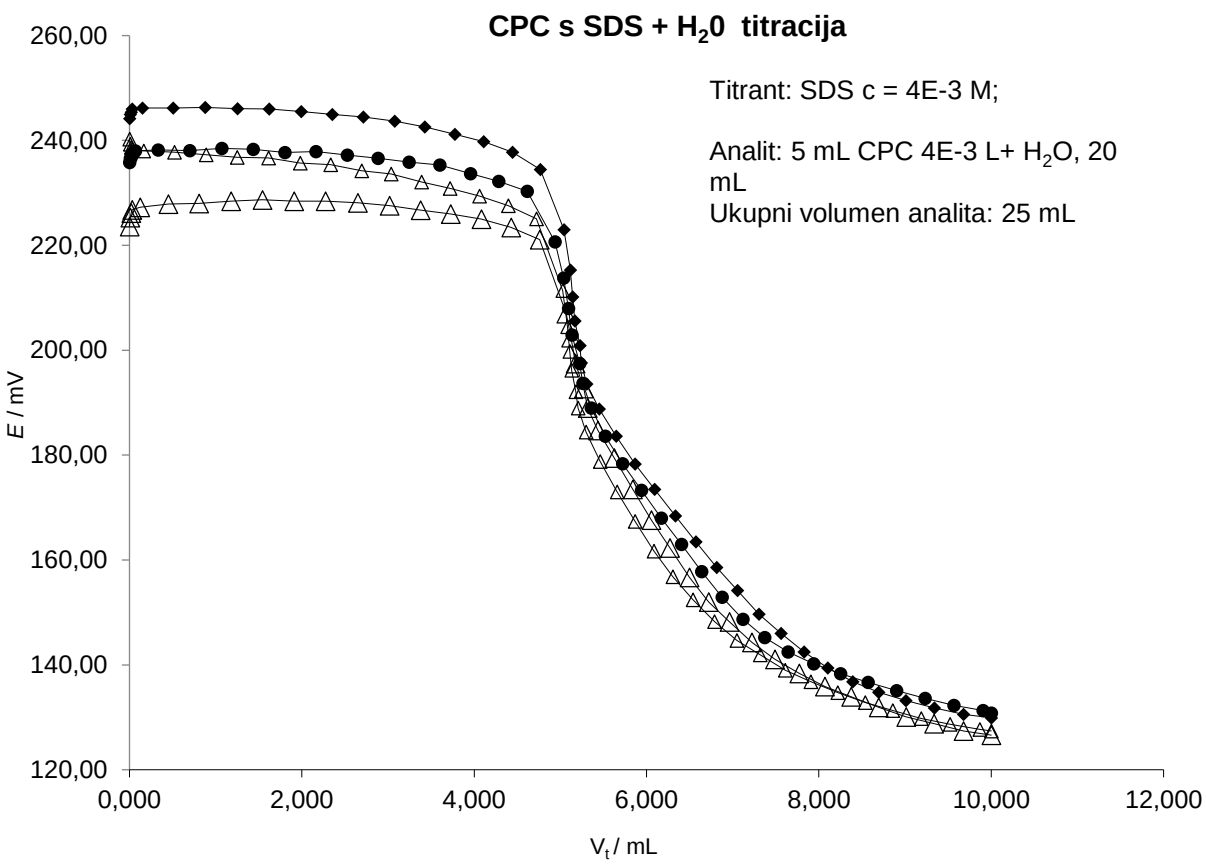
MWCNT *coated wire* tenzidna elektroda je testirana potenciometrijskom titracijom uzorka CPC-a sa SDS-om , i obratno uzorka SDS-a s CPC-om. U 20 mL vode je dodano 5 mL analita te titrirano sa određenim titrantom. Kod titracije CPC-a sa SDS-om bilo je potrebno prosječno 5,1162 mL ,dok je za titraciju SDS-a sa CPC-om u prosjeku bilo potrebno 5,2978 mL. Iz rezultata je vidljivo da titracijske krivulje daju ponovljivu točku ekvivalencije, iako izgled samih krivulja pokazuje manja odstupanja.

Tablica 5. Volumen utrošenog titranta pri pojedinoj titraciji SDS-a CPC-om

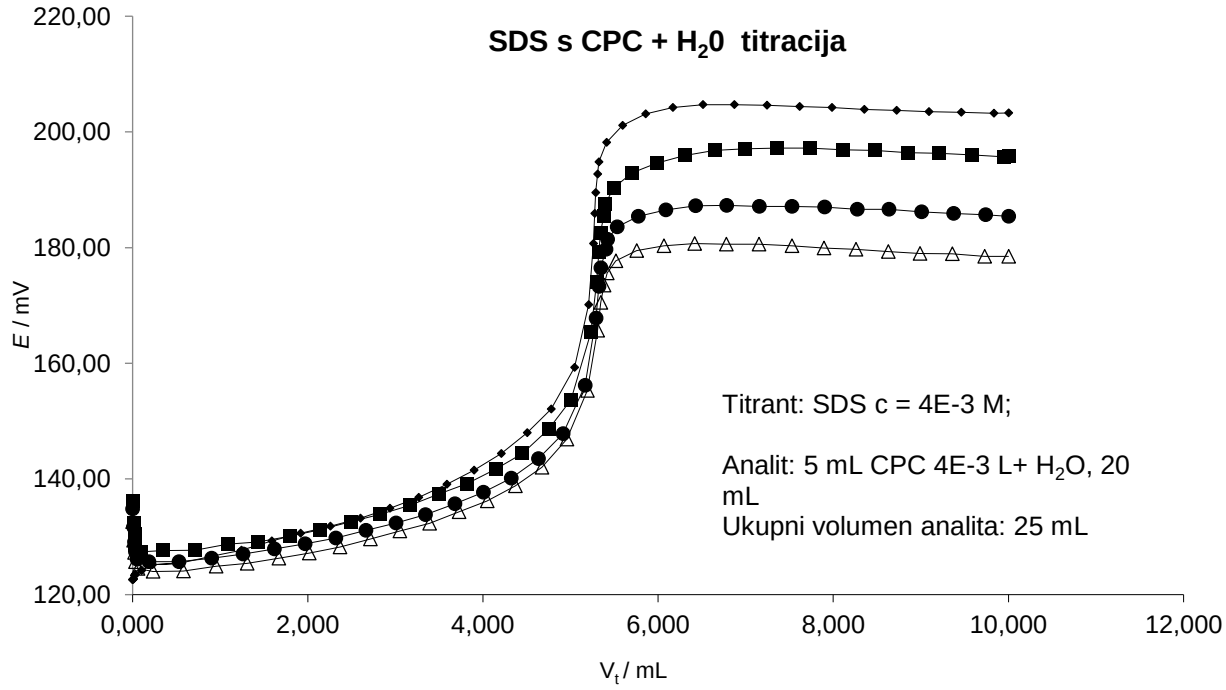
Titracija SDS-a s CPC-om br.	Volumen utrošenog titranta	
1.		5,274
2.		5,322
3.		5,323
4.		5,253
5.		5,344
	V(srednje)	5,2972
	Standardna devijacija	0,045
	% RSD	0,841

Tablica 6. Volumen utrošenog titranta pri pojedinoj titraciji CPC-a SDS-om

Titracija CPC-a s SDS-om	Volumen utrošenog titranta	
1.		5,1135
2.		5,1435
3.		5,092
4.		5,1085
5.		5,1235
	V(srednje)	5,1162
	Standardna devijacija	0,019
	% RSD	0,372



SLIKA 12. Titracija kationskog tenzida CPC s anionskim tenzidom SDS



SLIKA 13. Titracija anionskog tenzida SDS s kationskim tenzidom CPC.

5. ZAKLJUČAK

Nakon provedenih mjerenja možemo utvrditi da MWCNT *coated wire* tenzidna elektroda pokazuje zadovoljavajuće karakteristike. Područje linearnog odziva je nešto veće za kationske u odnosu na anionske tenzide. Na MWCNT *coated wire* tenzidnu elektrodu najviše utječe prisutnost drugih tenzida u otopini, ali je i dalje selektivnija prema ciljanom analitu u odnosu na dani interferent.

Rezultatima dobivenim u potenciometrijskim titracijama pokazano je da MWCNT coated wire tenzidna elektroda može poslužiti kao detektor završne točke prilikom potenciometrijskog određivanja koncentracije tenzida.

Na temelju provedenih eksperimenata može se zaključiti da je upotreba nanočestica u proizvodnji ove vrste ion selektivnih elektroda donijela brojne prednosti i poboljšanja, ali je potrebna daljnja optimizacija u izradi elektrode radi dobivanja većih područja linearnog odziva kao i točnija mjerenja prilikom titracija.

6. LITERATURA

[1] Determination of the chiral indices (n,m) of carbon nanotubes by electron diff raction,Lu-Chang Qin, First published as an Advance Article on the web 22nd November 2006 DOI: 10.1039/b614121h

[2] PVC Membrane Sensorand Wire Coated Electrode for Determination of Flurazepam

ParvizNorouzi, Hamid Rashedi, Aidin Alipour, Farnoush Faridbod ,S. Jamaleddin Shahtaheri, Mohammad Reza Ganjali,Published: 1 July 2011Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) 2312 – 2322

[3]Analysis of surfactants, Second edition, Revised and expanded, Marcel Dekker, Inc. New York 2001.

[4] Carbon Nanotubes, Edited by Jose Mauricio Marulanda, In-Teh ,Vukovar 2010.

[5] Good Titration Practice™ in Surfactant Titration, brochure

[6]Constructio nand Characterization of Coated Wire Oxalate Ion Selective Electrode Basedon Chitosan Zuri Rismiarti ,Atikah, Hermin Sulistyarti, J. Pure App. Chem. Res., 2014, 3 (1), 19-26 1 April 2014

[7]Analytical Electrochemistry : Potentiometry, Erin M. Gross, Richard S. Kelly and Donald M. Cannon, Jr,The Analytical Sciences Digital Library

[8]The Science and Technology of Carbon Nanotubes, Edited by Kazuyoshi Tanaka Kyoto University, Japan Tokio Yamabe Kyoto University, Japan Kenichi Fukuit Institute for Fundamental Chemistry, Japan ,Oxford, 1999.

[9]Understanding Carbon Nanotubes, From Basics to Applications, A. Loiseauetal., Understanding Carbon Nanotubes, Lect. Notes Phys. 677 (Springer, Berlin Heidelberg 2006), DOI 10.1007/b10971390

[10]M. Mazloum-Ardakaniand M.A. Sheikh-Mohseni (2011). Carbon Nanotubes in Electrochemical Sensors, Carbon Nanotubes – Growthand Applications, Dr. Mohammad Naraghi (Ed.), ISBN: 978-953-307-566-2, In Tech, Available from:

http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-growth-and-applications/carbonnanotubes-in-electrochemical-sensors

[11]Carbon nanotubes architectures in electroanalysis N. Punbusayakul
School of Agro-Industry, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100, Thailand,ProcediaEngineering 32 (2012) 683 – 689

[12]Chemistry and Technology of Surfactants, Edited by Richard J. Farn Consultant and former Director of the British Association for Chemical Specialities, First published 2006 by Blackwell Publishing Ltd

[13]Carbon Nanotubes: Presentand Future,F.F. Komarov, A.M. Mironov, PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE V. 5, № 3 (2004) P. 411-429

[14]Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures Prabhakar R. Bandaru, Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 7, 1–29, 2007

[15] Potentiometric sensor for polyethoxylated nonionic surfactant determination. Sak-Bosnar Milan; Madunić-Čačić, Dubravka; Sakač, Nikola; Galović, Olivera; Samardžić Mirela; Grabarić,Zorana. ,*Electrochimica Acta*. **55** (2009) , 2; 528-534 (članak, znanstveni).

[16] Surfactants and their applications, Laurier L. Schramm, Elaine N. Stasiukb and D. Gerrard Marangoni, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C, 2003, 99, 3–48 ,
[17] Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Krister Holmberg, Bo Jonsson, Bengt Kronberg and Bjorn Lindman,2002.,ISBN: 0-471-49883-1

[18] Basics and Potential Applications of Surfactants - A Review Manisha mishra , P.Muthuprasanna, K.Surya prabha , P.Sobhita rani , I . A.Satish babu , I. Sarath Chandiran ,G.Arunachalam and S.Shalini. International Journal of PharmTech Research ISSN : 0974-4304 Vol.1, No.4, pp 1354-1365,

[19] Introduction to Nanoparticles, Satoshi Horikoshi and Nick Serpone (http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527331972_c01.pdf)

[20] Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices Jitendra N. Tiwari , Rajanish N. Tiwari , Kwang S. Kim , Progress in Materials Science 57 (2012) 724–803

[21] Physics and Technology of Thin Films, Dr. Anton Bergauer , 1993.

[22] Fullerenes and their Applications in Science and Technology Eulises Ulloa 4138296 EEE-5425 Introduction to Nanotechnology ,2013

[23] Dendrimers: properties and applications Barbara Klajnert and Maria Bryszewska,Acta Biochimica Polonica , Vol. 48 No. 1/2001 ,199–208

[24] Quantum Dots — Characterization, Preparation and Usage in Biological Systems Jana Drbohlavova 1,*, Vojtech Adam 2 , Rene Kizek 2 and Jaromir Hubalek, Int. J. Mol. Sci. 2009, 10, 656-673

[25] Single-Walled Carbon Nanotube Electronics Paul L. McEuen, Michael S. Fuhrer, and Hongkun Park, IEEE TRANSACTIONS ON NANOTECHNOLOGY, VOL. 1, NO. 1, MARCH 200

[26] A Guide to Understanding Reference Electrode Readings Robert M. Park, M.C. Miller Co., Inc., Sebastian, Florida

[27] Introduction to Ion-Selective electrodes, Erin M. Gross, Richard S. Kelly, Donald M. Cannon, Jr. , Analytical Electrochemistry: Potentiometry

[28] Ion-Selective Polymeric Membrane Electrodes for Potentiometrie Trace Level Measurements, Alan Ceresa, Diss. ETHNo. 14209

[29] Membrane Electrodes, Lakshminarayanaiah, N., Academic Press, New York, 1976.

[30] Ion Select. Electrode ,Ammann, D.; Morf, W.; Anker, P.; Meier, P.; Pret, E.; Simon, W., , fov.5,3 (1983).