

Primjena ugljikovih nanocjevčica u izradi ion-selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita

Boček, Željka

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:206230>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-01**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Željka Boček

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Željka Boček

PRIMJENA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA U IZRADI
ION-SELEKTIVNIH ELEKTRODA BEZ UNUTARNJEG ELEKTROLITA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: Petar Kassal, doc. dr. sc.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Petar Kassal, doc. dr. sc.

Stjepan Milardović, izv. prof. dr. sc.

Helena Otmačić Ćurković, izv. prof. dr. sc.

Zagreb, rujan 2021.

Zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Petru Kassalu na predloženoj temi, susretljivosti, znanju koje mi je nesebično prenio i znatiželji koju je pobudio uvodom u ovo predivno i zanimljivo područje znanosti. Zahvaljujem i izv. prof. dr. sc. Stjepanu Milardoviću na izraženoj susretljivosti i stručnim savjetima tijekom izrade ovog rada. Veliko hvala mojoj obitelji na podršci i poticaju tijekom cijelog školovanja.

SAŽETAK

U ovom radu istražena je primjena ugljikovih nanocjevčica (CNT) u ulozi čvrstog kontakta u izradi ion-selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita. Ugljikove nanocjevčice dispergirane su u etanolu uz dodatak polivinil-butirala (PVB) za stabilizaciju otopine. Stabilnost disperzija okarakterizirana je UV-Vis spektrofotometrijom, a vodljivost je ispitana mjerenjem otpora tankih filmova pripremljenih rotacijskim oblaganjem. Ion-selektivne elektrode za detekciju amonija pripremljene su nakapavanjem različitih volumena najkoncentriranije otopine CNT/PVB na grafitnu disk elektrodu te otopljene ion selektivne membrane s nonaktinom kao ionoforom. Potenciometrijskim mjerenjima pronađen je optimalan omjer čvrstog kontakta i membrane koji daje rezultate usporedive s literaturnim vrijednostima.

Ključne riječi: čvrstofazna ion selektivna elektroda, potenciometrija, amonij, ugljikove nanocjevčice, kemijski senzori

ABSTRACT

In this work the application of carbon nanotubes (CNT) as solid contact in the development of ion-selective electrodes without internal electrolyte was studied. Carbon nanotubes were dispersed in ethanol with polyvinyl-butiral (PVB) added for stabilization. Dispersion stability was characterized by UV-Vis spectrophotometry, while the conductivity of thin films prepared by spin-coating was tested by measuring resistance by the four point probe method. Ion-selective electrodes for detection of ammonium ion were prepared by drop-casting variable amounts of the most concentrated CNT/PVB solution followed by the ion-selective membrane cocktail with nonactin as ionophore. Potentiometric measurements were conducted and the optimal ratio of solid contact *vs.* membrane was found, with results comparable with literature values.

Keywords: solid state ion-selective electrode, potentiometry, ammonium ion, carbon nanotubes, chemical sensors

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Kemijski senzori	2
2.1.1. Elektrokemijski senzori	3
2.2. Metalne elektrode.....	4
2.2.1. Metalne elektrode I. vrste	4
2.2.2. Metalne elektrode II. vrste.....	5
2.2.3. Metalne elektrode III. vrste	6
2.2.4. Redoks elektrode	6
2.3. Ionsko-selektivne elektrode	8
2.3.1. Potencimetrija.....	8
2.3.2. Ionsko-selektivne elektrode s unutarnjim elektrolitom	9
2.3.3. Ionsko-selektivne elektrode bez unutarnjeg elektrolita.....	14
2.4. Ugljikove nanocjevčice	17
2.4.1. Svojstva ugljikovih nanocjevčica	17
2.4.2. Stabilnost disperzija ugljikovih nanocjevčica	19
2.5. Primjena ugljikovih nanocjevčica u ionsko selektivnim elektrodama bez unutarnjeg elektrolita.....	21
2.5.1. Primjena ugljikovih nanocjevčica za detekciju talija(I)	22
2.5.2. Primjena ugljikovih nanocjevčica za detekciju amonija i kalija na papirnom nosaču	23
2.5.3. Primjena funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica za detekciju kalija	23
2.5.4. Primjena ugljikovih nanocjevčica za detekciju bakra(II).....	24
3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1. Kemikalije	25
3.2. Aparatura	25
3.3. Priprema standardnih otopina NH ₄ Cl.....	25
3.4. Priprema i pregled disperzija MWCNT u etanolu s PVB	26
3.5. UV-Vis mjerenja.....	27
3.6. Priprema otopine za amonij selektivnu membranu.....	27
3.7. Izrada ion-selektivne elektrode s čvrstim kontaktom.....	28
3.8. Potencimetrijska mjerenja	28
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	29

4.1. Priprema disperzija CNT	29
4.1.1. Mjerenje otpora	31
4.1.2. Spektroskopska karakterizacija UV-Vis metodom.....	33
4.2. Karakterizacija ion-selektivnih elektroda.....	38
4.2.1. Poteškoće tijekom izrade elektrode.....	38
4.2.2. Potenciometrijska karakterizacija ion-selektivne elektrode.....	39
5. ZAKLJUČAK.....	43
6. POPIS SIMBOLA	44
7. LITERATURA	45
8. ŽIVOTOPIS.....	47

1. UVOD

Konvencionalne ionsko-selektivne elektrode (ISE) imaju nekoliko ograničenja koje treba prevladati kako bi se zadovoljila potreba za prijenosnim analitičkim uređajima koji zahtijevaju malu količinu uzorka, jednostavno održavanje i rukovanje te nisku cijenu. Takve ionsko-selektivne elektrode sadrže unutarnju elektrolitnu otopinu koja odvaja membranu od unutarnje referentne elektrode. Zbog toga su osjetljive na isparavanje tih unutarnjih otopina i na promjene temperature i tlaka. Volumen unutarnje otopine teško je smanjiti na manje od 1 mL, što predstavlja izazov kod minijaturizacije senzora. Sljedeća generacija ion-selektivnih elektroda zahtijeva otpornije i robusnije, minijaturizirane sustave koji mogu biti integrirani s elektroničkim komponentama za kontrolu, mjerenje i očitavanje podataka za dobivanje složenih bioloških i kemijskih informacija. Zbog toga je jako poželjno eliminirati ion-selektivne elektrode s tekućim elektrolitom i zamijeniti ih ion-selektivnim elektrodama bez unutarnjeg elektrolita (eng. *solid contact ISE*).

Ugljikove nanocjevčice posjeduju jedinstvena kemijska, termička i mehanička svojstva koja ih čine privlačnima za razvoj novih materijala. Ion-selektivne elektrode na bazi ugljikovih nanocjevčica pokazale su visoku stabilnost potencijala i otpornost na smetnje zahvaljujući velikoj specifičnoj površini i odličnoj kemijskoj stabilnosti nanocjevčica. Glavni problem za primjenu ugljikovih nanocjevčica je njihova netopljivost u većini otapala te težnja aglomeraciji u otopinama.

U ovom radu ispitana su svojstva disperzija ugljikovih nanocjevčica u etanolu uz prisutnost polivinil-butirala te njihova primjena u ulozi čvrstog kontakta za izradu ion-selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita za detekciju amonijevog iona (NH_4^+).

2. OPĆI DIO

2.1. Kemijski senzori

Kemijski senzori su uređaji koji pretvaraju kemijsku informaciju, koja potječe od kemijske reakcije analita ili od fizikalnog svojstva promatranog sustava, u analitički koristan signal. Kemijski senzori sastoje se od dva glavna dijela: receptora, u kojem se kemijska informacija pretvara u oblik energije koju pretvornik može izmjeriti; i pretvornika, koji pretvara tu energiju u analitički koristan signal. Pretvornik ne pokazuje selektivnost prema analitu.

Receptorski dio može se temeljiti na jednom od sljedećih načina rada:

- fizikalni - ne dolazi do kemijske reakcije
- kemijski - kemijska reakcija u kojoj sudjeluje analit daje analitički signal
- biokemijski - biokemijski proces je izvor analitičkog signala

Kemijske senzore prema načinu djelovanja pretvornika dijelimo na:

- 1) optičke - pretvaraju promjene optičkih svojstava usred interakcije analita s receptorom u mjerljiv signal
- 2) elektrokemijske - interakcijom analita s površinom elektrode nastaje mjerljivi analitički signal
- 3) električne - signal nastaje kao posljedica promjene električnih svojstava uzrokovane interakcijom analita
- 4) masene - pretvaraju promjenu mase uzrokovane akumulacijom analita na posebno modificiranoj površini u promjenu svojstva potpornog materijala
- 5) magnetske - temelje se na promjeni paramagnetskih svojstava analiziranog plina
- 6) termometrijske - temeljeni su na mjerenju toplinskih učinaka određene kemijske reakcije ili adsorpcije u kojoj sudjeluje analit [1]

Kemijski senzor opetovano i kvantitativno pretvara kemijsko svojstvo u električni signal, a može biti specifičan za određeni analit ili polispecifičan, dajući istovremeno analitički signal o multianalitom sustavu. Specifični senzor čini pretvorbu koncentracije jedne molekulske vrste (analita) ili druge specifične fizikalne veličine u električni signal. Pritom senzor može djelovati na kemijskom ili biokemijskom načelu. Kod kemijskog načela kemijska reakcija u kojoj sudjeluje analit daje analitički signal, a primjer je senzor za koncentraciju vodikovih iona. Biokemijsko načelo temelji se na biokemijskoj reakciji kao izvoru analitičkoga signala.

Višeanalitični senzori i matricni senzori jesu senzori koji daju zbrojni signal u kojem je analitička informacija o više analita i u kojima se selektivnost postiže kemometričkim metodama razdvajanja signala ili postoji matrica specifičnih senzora pa njihov ukupni signal treba prikupiti i analizirati kemometričkim metodama [2].

2.1.1. Elektrokemijski senzori

Elektrokemijski senzori temelje se na elektrokemijskoj reakciji analita.

Kada se elektrokemijska reakcija na dodirnoj granici analita i aktivne tvari senzora odvija spontano, pri čemu se, uz ravnotežne uvjete, uspostavlja razlika električnoga potencijala, govorimo o potenciometrijskim sensorima. Kad se elektrokemijska reakcija analita odvija pod učinkom vanjske pobude, pri čemu mjerimo jakost električne struje, govorimo o amperometrijskim sensorima. Izrada elektrokemijskoga senzora može biti ista za potenciometrijske i amperometrijske senzore, a jedina je razlika u načinu djelovanja. Potenciometrijskim sensorima odziv (razliku potencijala tj. napon) mjerimo pod termodinamički ravnotežnim uvjetima, a amperometrijskim sensorima mjerimo jakost struje pod uvjetima stalnoga dotoka analita pod učinkom vanjske pobude, koja može biti različita.

Prednosti elektrokemijskih senzora su:

- visoka osjetljivost
- široko dinamičko područje
- kompaktnost i mogućnost minijaturizacije
- niska potrošnja električne energije
- izvrsno ponašanje u otopinama elektrolita
- određivanje aktiviteta (koncentracije).

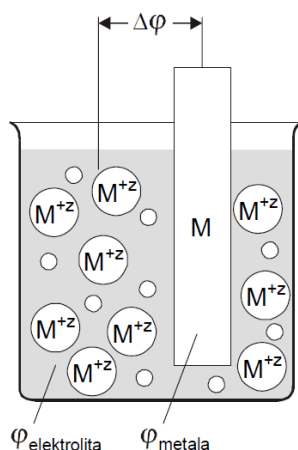
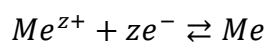
S druge strane elektrokemijski senzori imaju i značajne nedostatke:

- difuzijski potencijal
- trošenje senzorskog materijala u realnim uzorcima
- osjetljivost na elektromagnetska polja
- zagađivanje površine
- ograničenu selektivnost [2].

2.2. Metalne elektrode

2.2.1. Metalne elektrode I. vrste

Metalne elektrode I. vrste sastavljene su od metala uronjenog u otopinu vlastitih metalnih iona. Uranjanjem metala u takvu otopinu on oksidacijom gubi elektrone i otapa se, dok se metalni ioni u otopini primanjem elektrona reduciraju i talože na površini elektrode. Na faznoj granici takvog heterogenog sustava uspostavlja se sljedeća ravnoteža [3]:

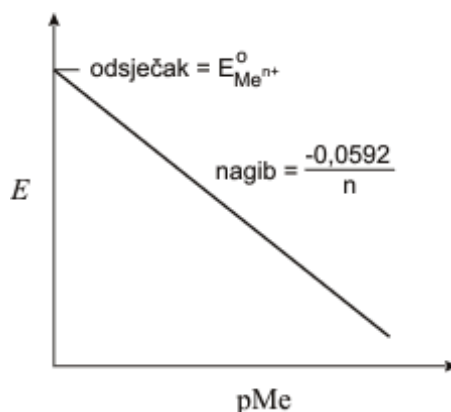


Slika 1. Shema metalne elektrode prve vrste [4]

Za izračun ravnotežnog potencijala ovog sustava moguće je primijeniti Nernstovu jednadžbu:

$$E_{Me^{z+}/Me} = E_{Me^{z+}/Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}$$

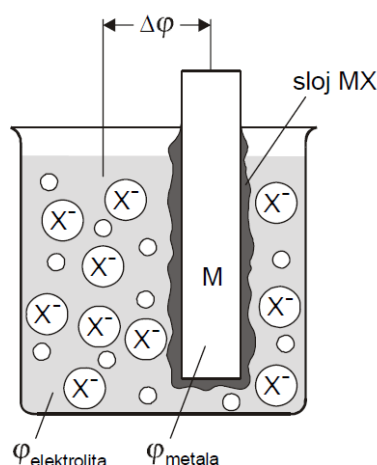
Povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini, potencijal elektrode postaje pozitivniji, a smanjenjem koncentracije negativniji. Kod nekih metala često nagib odstupa od idealnog što se može pripisati deformacijama u kristalnoj strukturi ili prisutnosti tankog sloja oksida na površini [5].



Slika 2. Ovisnost potencijala metalne elektrode prve vrste o koncentraciji metalnih iona [5]

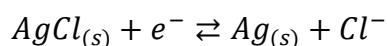
2.2.2. Metalne elektrode II. vrste

Metalne elektrode se ne upotrebljavaju samo kao indikatorske elektrode za svoje vlastite katione, već i za određivanje aniona koji s kationom metala stvaraju teško topljive taloge, odnosno stabilne komplekse. Tako primjerice srebrna elektroda uronjena u zasićenu otopinu teško topljivog srebrovog klorida pokazuje reproducibilnu promjenu potencijala u ovisnosti o koncentraciji kloridnog iona u otopini [5] i postaje reverzibilna u odnosu na anion elektrolita, koji tvori teško topljivu sol. Takva elektroda zove se elektroda druge vrste i vrlo je korisna u slučajevima kada je teško napraviti elektrodu koja izravno ovisi o koncentraciji dane ionske vrste [4].



Slika 3. Shema metalne elektrode druge vrste [4]

Elektrodna reakcija u navedenom primjeru glasi:



Koncentracija iona srebra prestaje biti neovisno promjenjiva stvaranjem teško topljivog srebrovog klorida i strogo je određena produktom topljivosti srebrovog klorida i koncentracijom kloridnih iona:

$$K_{pt,AgCl} = a_{Ag^+} a_{Cl^-}$$

Prema Nernstovoj jednadžbi potencijal takve elektrode može se iskazati kao [4]:

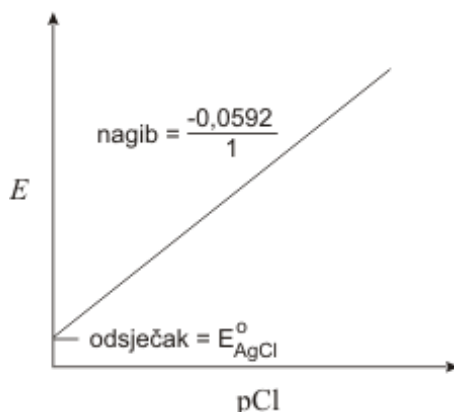
$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{zF} \ln K_{pt,AgCl} - \frac{RT}{zF} \ln a_{Cl^-}$$

$$E = E_{AgCl}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{Cl^-}$$

Uz $E_{AgCl}^0 = 0,222 \text{ V}$, uvrštavanjem se dobije:

$$E = 0,222 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \log a_{Cl^-} = 0,222 \text{ V} + 0,059 \text{ V } pCl$$

Stoga u otopini zasićenoj srebrovim kloridom srebrna elektroda može poslužiti kao indikatorska elektroda drugog reda za kloridne ione [5].



Slika 4. Ovisnost potencijala metalne elektrode prve vrste o koncentraciji metalnih iona [5]

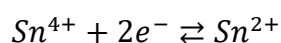
2.2.3. Metalne elektrode III. vrste

Elektrode trećeg reda su metalne elektrode kojima je elektrodni potencijal funkcija koncentracije nekog drugog kationa, ali ne kationa metala od kojeg je elektroda. Potencijal ovih elektroda ovisi o koncentraciji njihovog kationa u otopini, ali njegova je koncentracija kontrolirana koncentracijom zajedničkog aniona. Koncentracija zajedničkog aniona opet je u ovisnosti o koncentraciji drugog kationa. Ove su elektrode vrlo trombe i nestabilne što je posljedica serije ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego što se dobije stabilni potencijal [5].

2.2.4. Redoks elektrode

Redoks elektrode su inertne elektrode (npr. platina, grafit) na kojima se uspostavlja razlika redoks potencijala nakon uranjanja u otopinu u kojoj se određena ionska vrsta nalazi u dva oksidacijska stanja [4]. Sam metal elektrode ne sudjeluje u redoks reakciji, nego služi samo kao nosač elektrona drugog redoks para. Njihov standardni elektrodni potencijal je jako pozitivan, a uronjene u otopinu poprimaju potencijal koji ovisi samo o svojstvima redoks sustava u otopini [5].

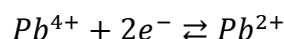
Primjerice, kositar se u otopini može nalaziti u obliku četverovalentnih i dvovalentnih iona, te je moguća sljedeća elektrodna reakcija:



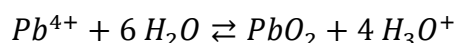
S obzirom da se Sn^{4+} ioni mogu smatrati reaktantima, a Sn^{2+} ioni reakcijskim produktima, na ovaj sustav može se primijeniti Nernstova jednadžba, te je potencijal elektrode dan izrazom:

$$E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}$$

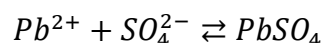
Potencijal elektrode određen je aktivitetom višeg oksidacijskog stanja u brojniku i nižeg oksidacijskog stanja u nazivniku logaritamskog člana. Kako se većina metala može javiti u više oksidacijskih stanja, redoks-potencijali su vrlo često zastupljeni u elektrokemijskim sustavima. Kao i u slučaju redoks-potencijala metalnih elektroda i redoks-potencijali na inertnim elektrodama mogu biti složenije prirode, ako se ioni vežu u složenije tvari s nekim drugim vrstama u otopini. Tipičan primjer ovakvog slučaja je pozitivna ploča olovnog akumulatora, čiji potencijal u biti određuje redoks reakcija:



Međutim dok s jedne strane Pb^{4+} ioni tvore netopljivi oksid prema reakciji:



s druge strane ioni Pb^{2+} sa sulfatnim anionima stvaraju netopljiv olovni sulfat prema reakciji:



Ako se iz odgovarajućih jednadžbi za konstantu ravnoteže, odnosno produkt topljivosti, nađu aktiviteti iona Pb^{4+} i Pb^{2+} , u ovisnosti o koncentraciji sumporne kiseline, i uvrste u Nernstovu jednadžbu, dobiva se izraz za potencijal:

$$E = E_{\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln K_{pt,\text{PbO}_2} K_{pt,\text{PbSO}_4} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$E = E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

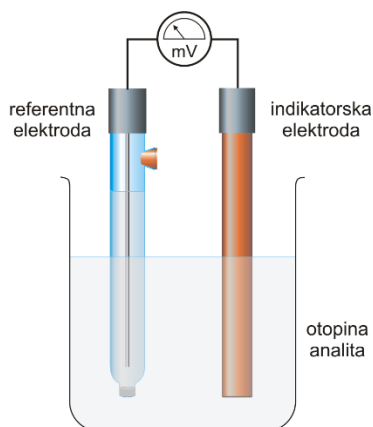
Sličnih osobina su i druge pozitivne oksidne elektrode u akumulatorima, kao što su npr. elektroda od niklovog oksida ili srebrovog peroksida [4].

2.3. Ionsko-selektivne elektrode

2.3.1. Potencijometrija

Potencijometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Mjerenje napona ćelije provodi se tako da kroz ćeliju ne teče struja, odnosno teče tako malena električna struja da ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama. Uz uvjet da su reakcije na elektrodama elektrokemijski reverzibilne, potencijometrija omogućuje određivanje promjene slobodne entalpije i konstante ravnoteže kemijskih reakcija te aktiviteta odnosno koncentracija i koeficijenta aktiviteta velikoga broja molekulskih vrsta u otopinama.

Potencijometrijska mjerenja provodimo uz uporabu dviju elektroda. Najčešće je jedna od njih referentna elektroda. Potencijal referentne elektrode ne ovisi o aktivitetima aktivnih molekulskih vrsta u potencijometrijskoj ćeliji, pa se tijekom mjerenja ne mijenja. Druga je elektroda indikatorska elektroda. Njezin potencijal ovisi o aktivitetu jedne ili više molekulskih vrsta u ćeliji. Indikatorske elektrode koje koristimo u potencijometriji mogu biti raznolike. Razvrstavamo ih prema načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina. Razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode, pri čemu nastaje razdvajanje naboja na dodirnoj površini, a time i razlika potencijala između elektrode i otopine s njom u kontaktu.



Slika 5. Aparatura za potencijometrijsko mjerenje [5]

Dvije su temeljne vrste indikatorskih elektroda: metalne (kovinske) elektrode i selektivne (membranske) elektrode. Kod metalnih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina posljedica je redoks-reakcije na elektrodi. Kod membranskih elektroda potencijal elektrode proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana

otopina. Na temelju te razlike u načinu nastajanja potencijala indikatorske elektrode, potenciometriju možemo podijeliti na redoks-potenciometriju, u koje potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetima oksidiranog i reduciranog oblika redoks-sustava i pH-potenciometriju, pA-potenciometriju odnosno pM-potenciometriju u koje primjenjujemo selektivne elektrode za mjerenje aktiviteta vodikovih iona (pH), aniona (pA) ili metalnih iona (pM) [2].

2.3.2. Ionsko-selektivne elektrode s unutarnjim elektrolitom

Ionsko-selektivne elektrode su elektrode s električnim naponom kao izlaznom veličinom, a služe za mjerenje aktiviteta ionskih vrsta [2]. U potenciometriji se kombiniraju s referentnim elektrodama i koriste u uvjetima gotovo bez prolaska struje [6]. Idealno, to su osjetne naprave čiji potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne molekulske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. U većine membranskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina posljedica je izmjene iona iz otopine i iona na površinskom dijelu materijala. Mjerljiva razlika potencijala na membrani iskazana je Nernstovom jednadžbom:

$$E = konst. + \frac{RT}{z_i F} \ln a_A$$

gdje je a_A aktivitet aktivnog iona (A) koji sudjeluje u uspostavljanju stanja termodinamičke ravnoteže reakcije ionske izmjene na površini membrane. Učinak druge ionske vrste ovisit će o termodinamičkim obilježjima reakcije ionske izmjene i te druge ionske vrste, odnosno o odnosu gustoće struje izmjene jedne i druge ionske vrste. Učinak se iskazuje koeficijentom selektivnosti, koji se određuje eksperimentalno.

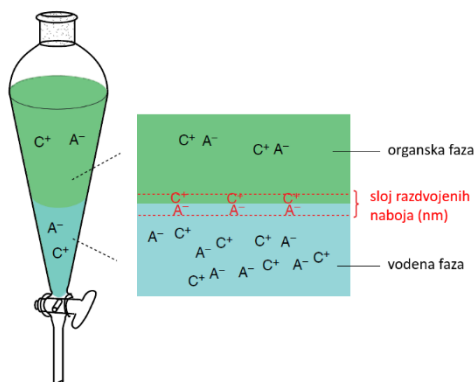
Prema prirodi veznih mjesta putem kojih se uspostavlja interakcija ionske vrste iz otopine s površinom membrane, membrane se mogu podijeliti na membrane koja imaju nepomična vezna mjesta (npr. membrana staklene elektrode) i na membrane s pomičnim veznim mjestima. U membrana s pomičnim veznim mjestima, vezna su mjesta na molekulskim vrstama koje nazivamo ionofori. To mogu biti električki nabijene čestice (tzv. tekući ionski izmjenjivači) i električki nenabijeni stvaraoci kompleksa. Budući da su ionofori u otopini, oni su pomični i u slobodnom stanju i u stanju kompleksa. Na membrani postavljenoj između dvije elektrolitne otopine nastaje zamjena iona na obje strane membrane. Zbog toga se pojavljuje razlika potencijala na jednoj i drugoj strani membrane. U materijalu membrane moraju postojati pokretljivi nosioci električnog naboja koji prenose električnu struju kroz membranu [2].

Iznad granice detekcije, ion-selektivne elektrode reagiraju na ione s promjenom mjerenog potencijala kojeg još nazivamo i elektromotornom silom. Pri sobnoj temperaturi (25 °C) prema Nernstovoj jednadžbi predviđeno je da će deseterostruko povećanje aktiviteta iona i s nabojem z_i rezultirati povećanjem elektromotorne sile za $59.2 \text{ mV}/z_i$. Izvor ovakvog odziva direktno je povezan s ovisnošću uzorka o razlici potencijala na granici faza između faze uzorka i hidrofobne ion-selektivne faze. Razlika potencijala može se usporediti s razlikom koncentracija faza u lijevku za odjeljivanje [7].

Razlika električnoga potencijala na granici faza otopine analita-membrana nastaje kao posljedica uspostavljanja termodinamičke ravnoteže reakcije u kojoj sudjeluje aktivna molekulska vrsta analita s obje strane granične površine. Najčešće je to reakcija ionske izmjene. Uz razliku potencijala, koja nastaje zbog termodinamičkih razloga unutar membrana, nastaje i difuzija ionskih vrsta u membrani. Doprinos difuzijskoga potencijala različit je i ovisi o materijalu membrane i o debljini difuzijskoga sloja na površini membrane. Ukupna debljina membrane puno je veća od debljine difuzijskoga sloja na granici faza. Budući da je kemijska komponenta elektrokemijskoga potencijala različita u pojedinoj fazi za istu ionsku vrstu, zbog različite energije vezanja i različitog aktiviteta ionske vrste u danoj fazi, termodinamička se ravnoteža, odnosno izjednačavanje elektrokemijskih potencijala, može ostvariti samo ako se između faza uspostavi potrebna razlika potencijala [2].

Uzmimo za primjer ekstrakcijski lijevak u kojemu se nalaze jednaki volumeni vode i organskog otapala koje se ne miješa s vodom. Dodatkom tetrabutilamonijeva nitrata i postizanjem ravnoteže u obje faze doći će do raspodjele tetrabutilamonijeva nitrata u obje faze. Zbog principa elektroneutralnosti u masi otopine, koncentracija tetrabutilamonijevih iona u vodenoj fazi bit će jednaka koncentraciji nitratnih iona u vodenoj fazi. Isto tako, unatoč različitoj koncentraciji tetrabutilamonijeva nitrata u organskoj fazi, koncentracija tetrabutilamonijevih iona u organskoj fazi bit će jednaka koncentraciji tetrabutilamonijevih iona u organskoj fazi. Samo u prostoru vrlo blizu granica faza između vodene i organske faze dolazi do neravnoteže u lokalnoj koncentraciji kationa i aniona zbog različitih svojstava dvaju tipa iona. Nitratni anioni će u ovom slučaju preferirati vodenu fazu, dok će tetrabutilamonijevi kationi preferirati organsku fazu. Razlika afiniteta iona prema različitim fazama rezultira razdvajanjem naboja uz granicu vodene i organske faze. Na vodenoj strani granice faza nalazit će se mali suvišak nitratnih iona, dok će se na organskoj strani granice faza nalaziti mali suvišak tetrabutilamonijevih iona. Ovakvo granično razdvajanje naboja uzrokuje stvaranje potencijala

na granici faza. Ne iznenađuje da ulogu u distribuciji iona igraju vrste otapala i otopljenih iona te koncentracije otopljenih soli.



Slika 6. Ravnotežna raspodjela kationa C^+ i aniona A^- soli u vodenoj i organskoj fazi [7]

Za razumijevanje mehanizma stvaranja odziva ion-selektivne elektrode s ionoforom te su informacije nebitne. Bitna je samo spoznaja da je debljina graničnog sloja u kojemu je moguće prekršiti princip neutralnosti reda veličine nanometara. Potencijal na granici faza ovisi o vrsti iona, odnosno o afinitetu iona za određenu fazu. Nešto manje intuitivna činjenica je da potencijal na granicama faza koje sadrže samo jednu sol (eng. *distribution potential*) ne ovisi o koncentraciji te soli, osim ako je koncentracija toliko visoka da koeficijent aktiviteta značajno odstupa od jedinice. Na kvalitativnoj razini to se može objasniti tako da je bilo kakva koncentracijski izazvana tendencija nitrata da prijeđe iz organskog u vodenu sloj suprotstavljena jednakom koncentracijski izazvanom tendencijom tetraalkilamonijeva iona da slijedi nitrat u vodenu fazu i obrnuto [7].

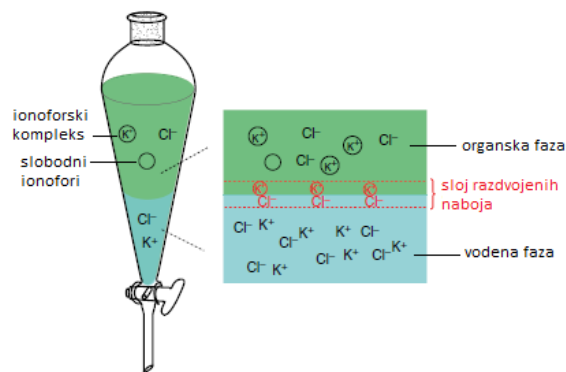
U elektrolitnoj otopini ioni su hidratizirani odnosno solvativirani. Pri prijelazu u fazu membrane oni se moraju osloboditi hidratizacijske sfere, a za to je potrebna određena energija hidratacije. O toj energiji ovisi kemijski potencijal iona u otopini. Ioni su u znatnoj interakciji i s protuionima u otopini [2].

Promotrimo vodenu otopinu kalijeva klorida u ravnoteži s nemješljivom organskom fazom koja sadrži električki neutralni ionofor za kalij, odnosno receptorsku tvar koja selektivno veže kalijev ion. U stanju ravnoteže između dviju faza, KCl će se nalaziti i u organskoj fazi. Za male količine KCl u sustavu, kalijevi ioni u organskoj fazi bit će prisutni u obliku ionoforskih kompleksa i postojat će višak slobodnih ionofora. U usporedbi s koncentracijom ionoforskog

kompleksa, koncentracija slobodnih kalijevih iona u organskoj fazi koji nisu vezani ionoforima je vrlo niska i može se izračunati iz konstante nastajanja kompleksa.

Što je veća koncentracija KCl u vodenoj fazi, to je u organskoj fazi viša koncentracija kompleksa i niža koncentracija slobodnih ionofora. Odnos slobodnih i kompleksiranih ionofora se mijenja te koncentracija slobodnog kalija ovisi o aktivitetu kalijevih iona u vodenoj fazi.

Za suvišak ionofora, koncentracija slobodnih kalijevih iona u organskom sloju direktno je proporcionalna aktivitetu kalijevih iona u vodenoj fazi. Potencijal na faznoj granici ne ovisi o koncentraciji kalijeva iona u vodenoj fazi. Ovaj granični potencijal drukčiji je od potencijala u odsutnosti ionofora zato što suvišak ionofora potpomaže prijenos kalijeva iona u organsku fazu, povećavajući time ukupnu koncentraciju KCl u organskoj fazi.



Slika 7. Ravnotežna raspodjela KCl između vodene faze i s vodom nemješljive organske faze koja sadrži ionofor kao receptor K⁺ iona [7]

Jednostavno dopiranje organskog tankog filma koji se ne miješa s vodom ne daje ion-selektivnu membranu prikladnu za potenciometriju. Dodatkom hidrofobnog iona naboja suprotnog primarnom ionu električki neutralnom ionoforu može se aktivitet primarnog iona u masi faze nemješljive s vodom održati neovisnim o uzorku. Zahvaljujući principu neutralnosti, ukupna koncentracija kalijevih iona u masi organske faze jednaka je koncentraciji svih aniona u toj istoj fazi. Dokle god je hidrofobni anion jedini anion prisutan u organskoj fazi u značajnijoj koncentraciji, koncentracija kalijeva iona neće ovisiti o koncentraciji KCl u vodenoj fazi te će elektroda pokazati nernstovski odziv na aktivitet kalijeva iona u vodenoj otopini. Važno je i da hidrofobni anion potiskuje ekstrakciju klorida u organsku fazu. Nernstovski odziv ion-selektivne elektrode zahtijeva da ionofori i protuioni imaju pufersko djelovanje na primarni ion u osjetilnoj fazi [7].

Interakcija između aktivne molekulske vrste iz otopine i iste vrste u membrani, tj. reakcija ionske izmjene može se ostvariti na dva načina. Prvi je površinska interakcija u kojoj je aktivan samo površinski sloj membrane. To je proces koji možemo predočiti kao adsorpciju aktivne ionske vrste na membrani. Druga je vrsta interakcije u kojoj se aktivna vezna mjesta membrane nalaze u debljem sloju membrana. To je apsorpcija aktivnih iona u masi membrane i njezina razdioba između faze analita i membrane.

U tekućih membrana koncentracija veznih mjesta određena je koncentracijom ionofora. Izborom ionofora u tekućih membrana, i u onih čvrstih u kojima je otopina u porama gela, postiže se kemijska selektivnost na određenu ionsku vrstu. To se postiže selektivnom interakcijom (međuatomskim ili međumolekulskim vezanjem odnosno stvaranjem kompleksa) molekule primatelja (domaćina) s određenim analitom ("gostom", tj. ionskom vrstom koju određujemo). Tu pripadaju sve vrste interakcije između molekula i iona pa se to još naziva molekulskim ili ionskim prepoznavanjem [2].

Konvencionalne ionsko-selektivne elektrode imaju nekoliko ograničenja koje treba prevladati kako bi se zadovoljila potreba za prijenosnim analitičkim uređajima koji zahtijevaju malu količinu uzorka, jednostavno održavanje i rukovanje te nisku cijenu. Takve ionsko-selektivne elektrode sadrže unutarnju elektrolitnu otopinu koja odvaja membranu od unutarnje referentne elektrode. Zbog toga su osjetljive na isparavanje tih unutarnjih otopina i na promjene temperature i tlaka. Osmotski tlak koji potječe od razlika u ionskoj jakosti uzoraka i unutarnje otopine rezultira prijenosom vode u ili iz unutarnje otopine, što može uzrokovati velike promjene volumena i oštećenja membrane senzora. Klasične ion-selektivne elektrode se stoga moraju dobro održavati i pažljivo koristiti. Volumen unutarnje otopine teško je smanjiti na manje od 1 mL, što predstavlja izazov kod minijaturizacije senzora. Sljedeća generacija ISE zahtijeva otpornije i robusnije, minijaturizirane sustave koji mogu biti integrirani s elektroničkim komponentama za kontrolu, mjerenje i očitavanje podataka za dobivanje složenih bioloških i kemijskih informacija. Zbog toga je jako poželjno eliminirati ion-selektivne elektrode s tekućim elektrolitom i zamijeniti ih ion-selektivnim elektrodama bez unutarnjeg elektrolita (eng. *solid contact ISE*).

Elektrode u čvrstom stanju ne treba miješati s ion-selektivnim elektrodama koje sadrže čvrstu membranu. Elektrode s čvrstom membranom odnose se na elektrode čije su membrane pripremljene iz anorganskih materijala poput LaF_3 ili metalnih sulfida [6].

2.3.3. Ionsko-selektivne elektrode bez unutarnjeg elektrolita

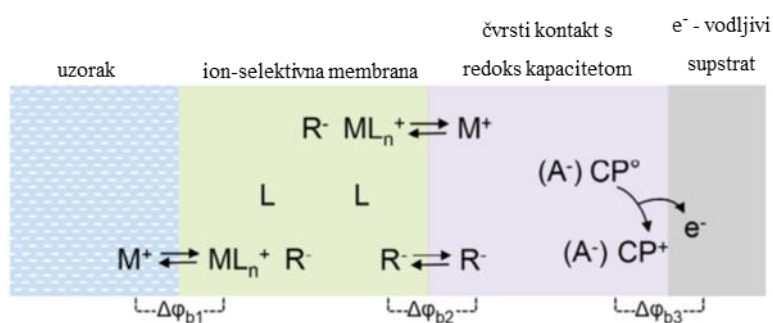
Tri uvjeta trebaju biti ispunjena za stabilan i pouzdan odziv ionsko-selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita:

- reverzibilna promjena ionske u elektronsku provodnost
- idealno nepolarizibilna površina s velikom gustoćom struje izmjene
- izostanak popratnih reakcija

Svojstva ion-selektivnih elektroda u čvrstom stanju poboljšana su unaprjeđenjem materijala čvrstog elektrolita, razumijevanjem transporta i nakupljanja vode u membranama, kontrolom transmembranskih ionskih tokova te razvojem novih platformi za detekciju iona. Od materijala korištenih za izradu čvrstog kontakta, vodljivi polimeri i nanostrukture velike specifične površine najviše se istražuju kao kandidati za komercijalne senzore u čvrstom stanju.

Za bilo koju ionsko-selektivnu elektrodu, signal pobude je aktivitet određenog iona, a signal odziva je električni napon. Ovaj prvi dio pretvorbe javlja se na granici uzorka i membrane ionsko-selektivne elektrode. Iza te granice (unutar membrane) slobodni nosioci naboja su i dalje ioni. Između membrane i kontakta dolazi do drugog dijela pretvorbe odnosno do promjene vrste nosioca naboja iz iona u elektrone. Za klasičnu ion-selektivnu elektrodu, na granicama uzorak-membrana i membrana-unutarnja otopina nositelj naboja je primarni ion. Kod ion-selektivnih elektroda s polimernim membranama razlika potencijala između dviju granica faza definirana je raspodjelom primarnog iona preko dvije nemješljive faze.

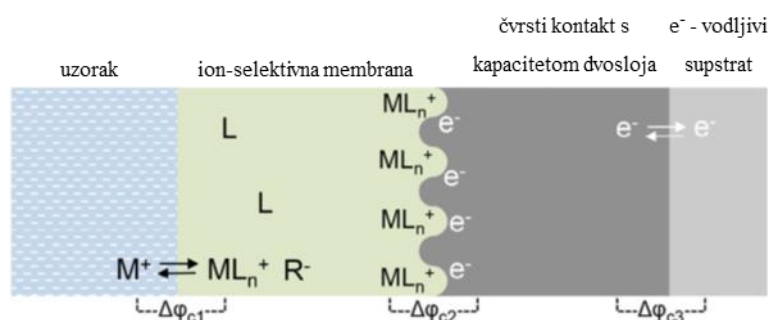
Čvrsti kontakt s velikim redoks kapacitetom



Slika 8. Elektroda u čvrstom stanju s čvrstim kontaktom izrađenim od anionski dopiranog vodljivog polimera s visokim redoks kapacitetom [6]

Vodljivi polimeri su djelotvorni ion-elektron pretvornici jer su električni vodljivi i pokazuju ionsku vodljivost zbog dopiranja anionom. Mogu se nanijeti na elektron-vodljivi supstrat elektrokemijskom polimerizacijom ili nakapavanjem, metodama koje su prikladne za masovnu proizvodnju. Ovakve ionsko-selektivne elektrode u čvrstom stanju s vodljivim polimerom kao čvrstim kontaktom mijenjaju nosioce naboja iz iona u elektrode kroz oksidaciju/redukciju unutarnjeg vodljivog polimera. Za vodljive polimere dopirane velikim nepokretnim polielektrolitom, ionskom izmjenom na granici faza membrana-polimer dominiraju kationi, dok mali anionski dopirani vodljivi polimeri primarno izmjenjuju anione. Stoga, potencijal na granici faza između vodljivog polimera i elektron-vodljivog supstrata kontroliran je redoks reakcijama, dok je razlika potencijala na granici membrana-polimer određena raspodjelom iona između dviju faza. Sposobnost vodljivog polimera da bude oksidiran ili reduciran daje im kapacitet kao kod redoks pufera, iako vodljivi polimeri nisu idealni redoks puferi zbog kontinuiranog redoks potencijala kojeg predstavljaju. Najčešće korišteni vodljivi polimeri su polipirol, poli(3-oktiltiofen) ili POT, polianilin i poli(3,4-etilendioksitiofen) ili PEDOT.

Čvrsti kontakt s velikim kapacitetom elektrokemijskog dvosloja



Slika 9. Elektroda u čvrstom stanju s čvrstim kontaktom velike površine koji pokazuje veliki kapacitet dvosloja [6]

Za sve ion-selektivne elektrode u čvrstom stanju bez redoks svojstava, ion-elektron pretvorba rezultat je elektrokemijskog dvosloja koji se formira na granici faza membrana-čvrsti kontakt. Ova granica faza može se opisati kao asimetrični kondenzator, u kojem jedna strana nosi naboj u obliku iona s ion-selektivne membrane, a druga strana je formirana pomoću električnog naboja (elektrona ili šupljina u čvrstom kontaktu). Za razliku od vodljivih polimera, potencijal na granici faza membrana-čvrsti kontakt nije definiran raspodjelom iona između dviju faza niti redoks reakcijom, nego ovisi o količini naboja u elektrokemijskom dvosloju.

Izravno povećanje kapaciteta dvosloja moguće je postići povećanjem kontaktne površine između ion-selektivne membrane i unutarnjeg čvrstog kontakta bez nužnog povećanja geometrijske projekcije čvrstog kontakta. Ova strategija koristi se kod poroznih materijala, poput poroznih ugljikovih materijala (trodimenzionalni makroporozni (3DOM) ugljik, ugljikove nanocijevi, fulereni, grafen, porozne grafitne sfere itd.). Takvi ugljikovi materijali kemijski su stabilni u potenciometrijskim uvjetima i imaju veliku specifičnu površinu zahvaljujući njihovim jedinstvenim nanostrukturama. Djelotvorna ion-elektron pretvorba dokazana je ne samo kod ugljikovih materijala velike specifične površine, nego i kod nanostruktura plemenitih metala (nanočestica zlata, platine, nanoporozni zlatni filmovi) [6].

Referentne elektrode u čvrstom stanju

Kod potenciometrijskih mjerenja, referentna elektroda je jednako važna kao i ion-selektivna elektroda. Njihova uloga je pružanje stabilnog i reproducibilnog napona neovisnog o uzorku. Slično kao i kod ion-selektivnih elektroda u čvrstom stanju, referentne elektrode ne ovise o tekućem kontaktu s unutarnjim referentnim elementom nego o čvrstom kontaktu posloženom između hidrofobne referentne membrane i unutarnjeg elektronski vodljivog supstrata. Mehanizam kojim radi referentna elektroda u čvrstom stanju ponešto se razlikuje od ion-selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita. Kod vodljivih polimera, membrane su obično nadopunjene ionima koji polagano i kontinuirano prelaze u uzorak. Idealno, potencijal na granici faza membrana-uzorak ovisi samo o lokalnoj raspodjeli dopiranih iona preko dvije nemješljive faze i neovisan je o uzorku.

Referentne elektrode mogu biti dopirane različitim solima. Membrana referentne membrane može sadržavati inertni elektrolit. Postoje i referentne elektrode s ugljikovim čvrstim kontaktom (npr. ugljikove nanocijevi, grafen). Odabir referentne elektrode jednako je važan kao i izbor čvrstog kontakta [6].

2.4. Ugljikove nanocjevčice

Ugljikove nanocjevčice (eng. *carbon nanotubes*, *CNT*) su molekule izgrađene samo od ugljikovih atoma, cilindričnog oblika s promjerom nanometarskog reda veličine te dužine od mikrometra do centimetra. Iako su ugljikove nanocjevčice u osnovi fulereni, njihovo otkriće nije proizašlo izravno iz otkrića C_{60} molekula. Osnovna struktura nanocjevčica s jednom i više stijenki proizlazi iz planarne strukture listića grafita. Izolirani listić grafita, odnosno grafen sastoji se od sp^2 hibridiziranih atoma ugljika. Ugljikove nanocjevčice s jednom stijenkom (SWCNT) mogu se predočiti kao listić grafena smotan u cilindar bez rubova [8], te imaju promjer manji od jednog nanometra, dok se nanocjevčice s više stijenki (MWCNT) sastoje od nekoliko koncentrično međusobno povezanih nanocjevčica s jednom stijenkom, a promjer im može biti i veći od 100 nm [9]. Njihove dimenzije reda veličine nanometra, jedinstvena električna, mehanička, toplinska i druga svojstva potakla su istraživanja u velikom broju smjerova koji uključuju područja nanoelektronike, nanobiotehnologije, nanokompozita, senzora i biosenzora, medija za pohranu vodika i brojne druge [8].

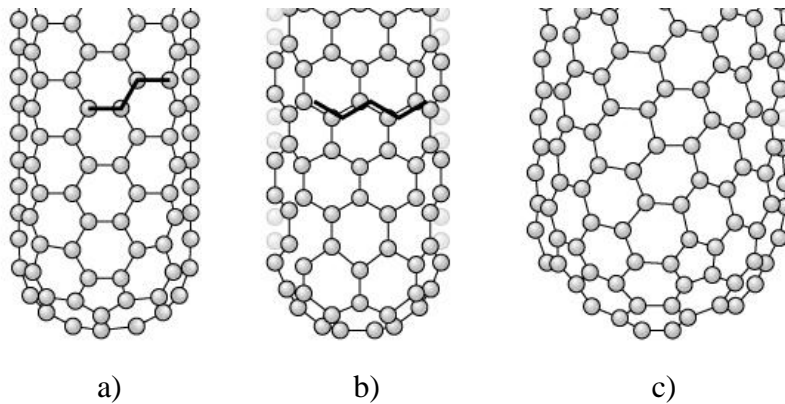
2.4.1. Svojstva ugljikovih nanocjevčica

Iz strukture ugljikovih nanocjevčica proizlaze vrlo specifična svojstva koja se znatno razlikuju od svojstava drugih ugljikovih struktura, primjerice grafita ili dijamanta. Zbog nepolarne prirode C-C veze, ugljikove nanocjevčice nisu topljive u vodi. Nanocjevčice podliježu pravilima kemije ugljika, što znači da mogu biti kovalentno funkcionalizirane. Iako su po kemijskom sastavu sve ugljikove nanocjevčice u osnovi iste, nisu sve jednako savijene odnosno mogu se razlikovati po kiralnosti, što uzrokuje različita električna svojstva.

Veliki je broj načina na koji se grafenski listić može smotati budući da se krajevi bilo kojeg vektora, koji u sloju grafena spajaju dvije kristalografski ekvivalentne točke, mogu spojiti. Molekulska struktura SWCNT-a opisuje se kiralnošću, koja je definirana kiralnim vektorom \vec{c} i kutom kiralnosti θ . Ovi parametri definiraju način na koji je grafenski listić smotan u SWCNT-u. Kiralni vektor je linearna kombinacija dva jedinična vektora rešetke tako da se struktura SWCNT-a može opisati kao $\vec{c} = n\vec{a} + m\vec{b}$, gdje brojevi (n,m) označuju broj koraka u smjeru jediničnih vektora \vec{a} i \vec{b} .

Dvije skupine ugljikovih cjevčica posjeduju visok stupanj simetrije i akiralne su, dok treću skupinu nanocjevčica nazivamo kiralnima. Prva skupina koje se zovu cik-cak (eng. *zig zag*)

imaju strukturu $(n,0)$ i kiralni kut $\theta = 0^\circ$. Druga skupina akiralnih SWCNT-a ima strukturu (n,n) odnosno $m=n$ i kiralni kut $\theta = 30^\circ$ koja se naziva naslonjač (eng. *armchair*).



Slika 10. Vrste struktura SWCNT-a: a) naslonjač, b) cik-cak, c) kiralna [10]

Vodljivost ugljikovih nanocjevčica s jednom stijenkom ovisi o njihovom kiralnom vektoru; mogu se ponašati poput metala i biti električki vodljive, mogu se ponašati kao poluvodič ili biti nevodljive. Nanocjevčice strukture naslonjača poželjne su zbog svoje savršene vodljivosti. Za razliku od njih, nanocjevčice cik-cak strukture ponašaju se kao poluvodiči. Višestijene nanocjevčice uvijek su vodljive i postižu vodljivost sličnu metalima.

Osim njihovih električnih svojstava, koju nasljeđuju od grafena, ugljikove nanocjevčice posjeduju jedinstvena termička i mehanička svojstva koja ih čine privlačnima za razvoj novih materijala:

- vlačna čvrstoća im je 400 puta veća od čelika
- vrlo su lagane zbog male gustoće
- imaju bolju toplinsku vodljivost od dijamanta
- u odnosu na svoju duljinu vrlo su tanke
- vrlo su kemijski stabilne ukoliko nisu istovremeno izložene visokim temperaturama i kisiku
- jako su otporne na koroziju
- njihova unutrašnjost je šuplja i može biti ispunjena raznim nanomaterijalima, koje štiti i dijeli od okoline

Navedena svojstva čine ih idealnim kandidatima za izradu elektroničkih uređaja, kemijskih, elektrokemijskih senzora i biosenzora, transistora, baterija, izvora bijele svjetlosti, katodnih cijevi i za mnoštvo drugih primjena [9].

2.4.2. Stabilnost disperzija ugljikovih nanocjevčica

Ugljikove nanocjevčice s jednom stijenkom ostvaruju stabilne suspenzije u nepolarnim organskim otapalima (primjerice toluenu, dimetilformamidu i tetrahidrofuranu), ali su općenito netopljive u bilo kojem mediju bez kemijske modifikacije ili površinski aktivnog sredstva [8].

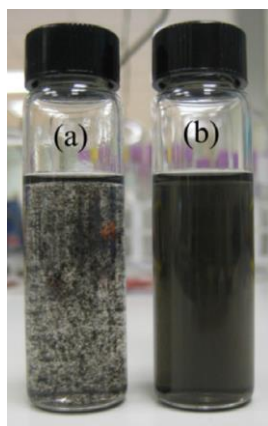
Solvatacija nemodificiranih nanocjevčica onemogućena je zbog jedinstvenog elektrostatskog karaktera njihove površine koji je neperiodično raspoređen. Ne smatraju se aromatskima, lipofilnima ili polarnima zbog njihove gustoće π -elektrona koja nema protutežu u obliku aromatskih vodika kao što je slučaj kod ostalih aromatskih spojeva, poput benzena, naftalena, antracena i drugih aromata. Stoga je stabilnu disperziju čistih i izoliranih CNT skoro nemoguće postići jer snažne van der Waalsove interakcije između pojedinih nanocjevčica u koloidnoj suspenziji ili otopini sprječavaju potpunu individualizaciju CNT za stvaranje topljivih individualnih makromolekula.

Funkcionalizacija nanomaterijala podrazumijeva mogućnost promjene njihovih kemijskih i fizikalnih svojstava putem kemijskih reakcija. Kemijska funkcionalizacija ugljikovih nanocjevčica danas je jedna od najvažnijih izazova u organskoj kemiji i kemijskoj nanotehnologiji. S ciljem postizanja idealne funkcionalizacijske baze za ugljikove nanocjevčice, kao početna faza modifikacije ugljikovih nanocjevčica koriste se solubilizacija, disperzija i polielektrolizacija. Ova tri temeljna pristupa modifikaciji ugljikovih nanocjevčica bez narušavanja njihove strukture ili pretjeranog gubitka aromatske gustoće njihove površine odabrana su jer tvore bazu za modifikaciju ugljikovih nanocjevčica za primjenu u razne svrhe, posebice za mikroelektroniku. Modifikacija je ključna i za polimere i smole, ojačane materijale, senzore i računalne procesorske jedinice.

Suspenzije i disperzije nanocjevčica moguće je pripremiti dobrim odabirom otapala, uporabom surfaktantata i ultrazvuka, korištenjem ionskih tekućina te korištenjem polimera za disperziju u otopini, u polimernom gelu ili za stvaranje polielektrolitnih otopina, u kojima nanocjevčice poprimaju nabijeni karakter te su otopljene u jako polarnom aprotionskom otapalu poput dimetil sulfoksida. Kod uporabe ultrazvuka treba skrenuti pozornost na mogućnost induciranja defekata u strukturi nanocjevčica, koji mogu varirati od savijanja cjevčica pa sve do uklanjanja stijenki i stanjivanja cjevčica uslijed djelovanja ultrazvučnih valova. Navedeni učinak ovisi o otapalu i uočeno je da je šteta manja kada se koristi voda ili etanol [11].

Uporaba vode i etanola kao otapala privlačna je i zbog njihove niske otrovnosti i opasnosti za ljude i okoliš u usporedbi s često korištenim organskim otapalima, koja zahtijevaju posebne načine odlaganja i obrade, te relativno lake dostupnosti i niske cijene. Kada se tome pribroji moguća kancerogenost nanomaterijala, pa tako i ugljikovih nanocjevčica, do izražaja dolazi važnost korištenja i razvijanja zelenih metoda pripreme materijala.

Među novijim metodama pripreme disperzija nanocjevčica je i priprema otopina s polivinil-alkoholima poput polivinil-butirala (PVB). Prednost pripreme suspenzija ugljikovih nanocjevčica s polivinil-butiralom je mogućnost korištenja lako dostupnog i ekološki prihvatljivijeg etanola, otapala niske toksičnosti u usporedbi s konvencionalnim otapalima. Također, pokazalo se da za stvaranje disperzija u prisutnosti PVB-a nije potrebna prethodna funkcionalizacija nanocjevčica, što je značajan korak naprijed u usporedbi s prethodnim metodama. Za pripremu disperzija dovoljno je dispergirati polivinil-butiral i ugljikove nanocjevčice u etanolu uz pomoć ultrazvuka. Na taj način pripremljene su puno stabilnije disperzije veće homogenosti u odnosu na disperziju čistih ugljikovih nanocjevčica u etanolu bez prisutnosti PVB-a. Na slici 11. prikazana je usporedba disperzije SWCNT koncentracije 0.1 mg/mL u etanolu bez dodatka PVB-a i s koncentracijom PVB-a od 0.2 mg/mL [12].



Slika 11. Disperzija 0.1 mg/mL CNT u etanolu: a) bez prisutnosti PVB-a,
b) uz koncentraciju PVB 0.2 mg/mL

2.5. Primjena ugljikovih nanocjevčica u ionsko selektivnim elektrodama bez unutarnjeg elektrolita

Prva primjena ugljikovih nanocjevčica, konkretno nanocjevčica s jednom stijjenkom, za izradu čvrstog kontakta bila je 2008. godine, a ista grupa ubrzo je primijenila i višestijene nanocjevčice za izradu čvrstog kontakta.

Ion-selektivne elektrode na bazi ugljikovih nanocjevčica pokazale su visoku stabilnost potencijala i otpornost na smetnje zahvaljujući velikoj specifičnoj površini i odličnoj kemijskoj stabilnosti nanocjevčica. Hidrofobnost nanocjevčica pokazala se korisnom u sprječavanju nastanka vodenog sloja koji bi se akumulirao ispod ion-selektivne membrane i uzrokovao destabilizaciju elektrode. Rani uspjeh u primjeni nanocjevčica u izradi čvrstih kontakata za ion-selektivne elektrode rezultirao je mnogim istraživanjima te su nanocjevčice danas jedan od najprimjenjivijih i istraživanih materijala za čvrsti kontakt ion-selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita.

Mnogo takvih elektroda razvijeno je za detekciju raznih kationa (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , H^+ , Li^+ , Tl^+ , Ag^+ , NH_4^+), ali i aniona (I^- , NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , ClO_4^- , $H_2PO_4^-$), kolina i njegovih derivata, uree, anionskih surfaktanata, farmaceutika i drugih. S obzirom na razliku u pretvorničkom mehanizmu, ion-selektivne elektrode s čvrstim kontaktom puno su manje razvijane za anione nego za katione, osobito kada je za pretvornički materijal upotrijebljen vodljivi polimer. Ugljikove nanocjevčice pokazale su se izvrsnima za razvoj takvih elektroda, te osim što je razvijen generalni pristup za pripremu elektroda za detekciju aniona, pokazalo se i da su funkcionalizirane lipofilne nanocjevčice vrlo efektivan pretvornik koji ne ovisi o naboju i prirodi primarnih iona. Zahvaljujući velikom potencijalu za detekciju aniona, razvoj ionsko-selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita na bazi ugljikovih nanocjevčica usmjerio se na prilagodbu za *in situ* analizu voda u okolišu. Primjena nanocjevčica isprobana je i na neuobičajenim supstratima (poput filter papira), koji bi omogućili izradu jednostavnih i odloživih senzora relativno niske cijene izrade, ali takvi supstrati uvode nove izazove za omogućavanje njihove prilagodbe.

Korištenje ugljikovih nanocjevčica za izradu čvrstog kontakta povoljno je utjecalo na analitičke značajke ion-selektivnih elektroda. Stabilan međufazni potencijal na granici faza čvrsti kontakt-membrana temelji se isključivo na kapacitivnom mehanizmu pretvorbe. Zahvaljujući

njihovoj velikoj specifičnoj površini, kapacitet čvrstog kontakta izrađenog od ugljikovih nanocjevčica vrlo je velik. Također, velika prepreka primjeni i komercijalizaciji ion-selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita općenito je problem reproducibilnosti standardnog potencijala elektrode (E^0), čija stabilnost za pojedinu elektrodu bi omogućila izostanak kalibracije elektrode prije mjerenja. Za razliku od nernstovskog nagiba, vrijednost standardnog potencijala nije unaprijed poznata, teško ju je teoretski predvidjeti i razlikuje se od elektrode do elektrode. Uporabom ugljikovih nanocjevčica uz polarizaciju ili dodatak redoks-para može se omogućiti ponovljivost standardnog potencijala uz vrlo malu devijaciju (približno 1 mV). Uporaba redoks-parova povoljno utječe i na sniženje granica detekcije iona.

Glavni problem za primjenu ugljikovih nanocjevčica je njihova već spomenuta netopljivost te težnja aglomeraciji u otopinama. U svrhu postizanja stabilnih suspenzija koje bi se koristile u izradi čvrstih kontakata najčešće se primjenjuju surfaktanti i funkcionalizacija nanocjevčica, ali utjecaj tih metoda na rad elektroda nije zanemariv. Pokazalo se da surfaktanti mogu smanjiti hidrofobnost čvrstog sloja, djelomično ući u ion-selektivnu membranu te promijeniti svojstva sloja ugljikovih nanocjevčica tijekom ispiranja. Navedeno djelovanje surfaktanata tako utječe na stabilnost, selektivnost, granicu detekcije i dugotrajnost izrađenog senzora. S druge strane, lipofilna funkcionalizacija nanocjevčica povećava im topljivost u organskim otapalima, što je dobro ukoliko se želi izbjeći uporaba vodenih otopina i surfaktanata, ali je problematično kada se pokušava naći zelena metoda pripreme radi opasnosti organskih otapala za okoliš [13].

2.5.1. Primjena ugljikovih nanocjevčica za detekciju talija(I)

Uporaba ugljikovih nanocjevčica kao čvrsti kontakt u ion-selektivnim elektrodama moguća je i na površinama koje nisu izrađene od prerađenog ugljika, kao što je slučaj kod elektroda koje kao supstrat imaju elektrodu od grafitu ili staklastog ugljika. Jedna vrsta takvih elektroda pripremljena je nakapavanjem disperzije MWCNT na zlatnu elektrodu i prilagođena za potenciometrijsku detekciju talijevih(I) iona (Tl^+). Važnost detekcije talija leži u njegovoj toksičnosti koja je veća od kadmija, bakra, žive i olova, koji su vrlo dobro poznati po svojoj toksičnosti za živi svijet.

Za detekciju talija(I) korištena su dva krunasta etera u ulozi ionofora, a membrana je uz ionofor sadržavala anionski aditiv natrijev tetrafenilborat (NaTPB), plastifikator 2-nitrofenil oktil eter (*o*-NPOE) i polimer polivinil-klorid (PVC). Komponente membrane otopljene su u tetrahidrofuranu (THF), a membranski koktel nakapan je na osušeni sloj čvrstog kontakta MWCNT. Nakon sušenja membrane elektroda je kondicionirana u otopini talijeva(I) nitrata

(TINO₃). Potenciometrijskim mjerenjima ustanovljeno je da pripremljena ion-selektivna elektroda ima dobru selektivnost prema talijevim ionima te da pokazuje gotovo nernstovski nagib od $57,3 \pm 1,6$ mV/dec. Granica detekcije određena je na $3,2 \cdot 10^{-7}$ M. Dobiveni rezultati znatno su bolji u usporedbi s analognom elektrodom pripremljenom bez lipofilnog aniona (NaTPB), te je zaključeno da prisutnost takvog aniona poboljšava svojstva ion-selektivne elektrode stabilizacijom uvjeta rada, smanjenjem otpora membrane i znatnim skraćanjem vremena potrebnog za odziv [14].

2.5.2. Primjena ugljikovih nanocjevčica za detekciju amonija i kalija na papirnom nosaču

S ciljem pripreme jednostavnog, jednokratnog i robusnog potenciometrijskog senzora vrlo niske cijene izrade pripremljena je ion-selektivna elektroda za detekciju amonijevih, kalijevih i oksonijevih iona na papirnom supstratu. Elektroda je izrađena nanošenjem suspenzije ugljikovih nanocjevčica u smjesi vode i surfaktanta na filter papir pomoću kista. Nakon sušenja čvrstog kontakta, papir je uklopljen u prilagođeni plastični spremnik s otvorom za osjetilni dio ion-selektivne elektrode. U otvor je nakapan membranski koktel čiji je sastav (ionofor) prilagođen ciljanom ionu. Volumen membranskog koktela optimiran je dok nije postignut odziv što bliži nernstovskom. Za amonijev ion (NH₄⁺) dobiven je gotovo nernstovski odziv od $56,4 \pm 0,8$ mV/dec s granicom detekcije od $7,2 \mu\text{M}$ i linearnim područjem od 10^{-5} do 10^{-1} M. Za kalijev ion odziv je nešto bolji ($58,1 \pm 0,7$ mV/dec) s neznatno višom granicom detekcije ($4,1 \mu\text{M}$) i jednakim rasponom linearnog područja. Za mjerenje pH pripremljena elektroda pokazala je nešto veće dinamičko područje (pH od 4 do 10), ali i nešto veće odstupanje od elektroda za NH₄⁺ i K⁺, pokazujući odziv od $56,6 \pm 1,1$ mV po jedinici pH. Vrijeme odziva pH elektrode također je znatno veće (50-100 s) u usporedbi s navedenim ion-selektivnim elektrodama (10-50 s) [15].

2.5.3. Primjena funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica za detekciju kalija

Kako bi se smanjio mogući utjecaj vodenog sloja nastalog akumulacijom vode ispod ion-selektivne membrane, važno je da je materijal za čvrsti kontakt ion-selektivne elektrode bez unutarnjeg elektrolita hidrofoban. U tu svrhu za izradu čvrstog kontakta upotrijebljene su modificirane višestjane ugljikove nanocjevčice na koje su vezane oktadecilaminske skupine. Tako pripremljene nanocjevčice imaju nešto veću hidrofobnost u odnosu na nemodificirane nanocjevčice koje se često koriste kao čvrsti kontakt. Suspenzija funkcionaliziranih MWCNT u THF nakapana je na elektrodu od staklastog ugljika, a na osušeni čvrsti kontakt je zatim

nakapan membranski koktel sastavljen od valinomicina (ionofor za kalij), bis(2-etilheksil) sebacata (DOS), lipofilne soli kalijeva tetrakis(pentafluoro)borata (KTFAB) i polivinil-klorida (PVC) u tetrahidrofuranu. Mjerenja su pokazala da pripremljene elektrode imaju nernstovski odziv od $57,8 \pm 0,6$ mV/dec i granicu detekcije od $10^{-6,3}$ M. Već pri kondicioniranju pripremljene elektrode pokazale su relativno reproducibilne vrijednosti E^0 od $460,0 \pm 3,6$ mV, a devijacija je dodatno smanjenja prethodnom polarizacijom elektroda. Međutim, ni ova relativno dobra ponovljivost nije dostatna za ispunjavanje kriterija za potenciometrijska mjerenja bez prethodne kalibracije elektroda [16].

2.5.4. Primjena ugljikovih nanocjevčica za detekciju bakra(II)

Ova metoda razvijena je kao generalna metoda prikladna za pripremu ion-selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita s čvrstim kontaktom od ugljikovih nanomaterijala. Za demonstraciju metode izrađena je ion-selektivna elektroda za detekciju bakra sa čvrstim kontaktom na bazi SWCNT. Čvrsti kontakt pripremljen je miješanjem 15 mg tetradodecilamonijeva tetrakis(4-klorofenil)borata (ETH 500) i 1 mg SWCNT, nanošenjem smjese na očišćenu elektrodu od staklastog ugljika te zagrijavanjem smjese infracrvenom svjetlošću na visini od 5 cm iznad elektrode tijekom 10 s. Zagrijavanjem se ETH 500 rastali, a hlađenjem nastaje kompaktni i homogen sloj dobro pričvršćen na elektrodu. Membranski koktel sastavljen od ionofora za bakar(II) (ETH 1062), lipofilne soli natrijeva tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borata (NaTFPB), plastifikatora (o-NPOE) i polimerne matrice (PVC) u tetrahidrofuranu (THF) nakapan je u oba slučaja nakon sušenja čvrstog kontakta, a pripremljene su i elektrode na koje je nakapan samo membranski koktel. Elektrode pripremljene novom metodom dale su izvrsne rezultate, s nernstovskim odzivom od 29,8 mV/dec za Cu^{2+} u linearnom području 10^{-4} do 10^{-8} M i granicom detekcije od 4 nM. Granica detekcije za bakar poklapa se s vrijednošću dobivenom mjerenjem pomoću konvencionalno pripremljenih elektroda [17].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

Tablica 1. Popis korištenih kemikalija za rad

Naziv	Proizvođač
amonijev klorid	Kemika d.d., Zagreb
ugljikove nanocjevčice (MWCNT)	Nanostructured & Amorphous Materials Inc., Texas, Houston, USA
polivinil-butiral (PVB)	Sigma-Aldrich AG, Švicarska
etanol apsolutni	Gram-mol d.o.o., Zagreb
nonaktin	Sigma-Aldrich AG, Švicarska
bis(2-etilheksil) sebacat (DOS)	Sigma-Aldrich AG, Švicarska
polivinil-klorid (PVC)	Fluka Chemie AG, Švicarska
tetrahidrofuran (THF)	Acros Organics

3.2. Aparatura

- digitalni multimetar Keysight 34461A 6 ½ Digit
- UV-Vis spektrofotometar Varian DMS 80
- ultrazvučna kupelj Elma Transsonic T460/H
- ultrazvučna kupelj Bandelin SONOREX SUPER RK 31
- Iskra pH METER MA 5740
- CHEMAT TECHNOLOGY SPIN-COATER KW-4A
- referentna elektroda Ag|AgCl|3M KCl||2M NaNO₃

3.3. Priprema standardnih otopina NH₄Cl

Pripremljena je otopina amonijeva klorida množinske koncentracije 10⁻¹ M otapanjem 0,5351 g NH₄Cl u deioniziranoj vodi. Decimalnim su razrjeđenjem zatim pripremljene otopine u rasponu od 10⁻² do 10⁻⁶ M. Pripremljene standardne otopine kasnije su korištene za kondicioniranje i provođenje potenciometrijskih mjerenja.

3.4. Priprema i pregled disperzija MWCNT u etanolu s PVB

Pripremljene su dvije serije disperzija MWCNT u etanolu. U tablici 2. prikazani su sastavi prve pripremljene serije (oznake 1-4 i 4.2), a u tablici 4. prikazani su sastavi druge serije (oznake 1.1-4.1). U prvoj seriji je maseni omjer MWCNT:PVB = 1:10, s izuzetkom disperzije 1 kod koje je omjer 1:1. Naknadno je pripremljena i disperzija 4.2, čiji je sastav također prikazan u tablici 2. Druga serija pripremljena je s konstantnom koncentracijom PVB-a od 1 mg/mL i masenim udjelima MWCNT 20-80 % suhe tvari.

Tablica 2. Prva serija disperzija MWCNT i PVB u etanolu

Oznaka	1	2	3	4	4.2
$\gamma(\text{PVB})/\text{mg mL}^{-1}$	0,2	2	10	80	60
$\gamma(\text{CNT})/\text{mg mL}^{-1}$	0,2	0,2	1	8	1

Tablica 3. Mase i volumeni kemikalija za prvu seriju disperziju MWCNT i PVB u etanolu

Oznaka	1	2	3	4	4.2
$m(\text{PVB})/\text{mg}$	1	10	50	240	240
$m(\text{CNT})/\text{mg}$	1	1	5	24	4
$V(\text{EtOH})/\text{mL}$	5	5	5	3	4

Tablica 4. Druga serija disperzija MWCNT i PVB u etanolu

Oznaka	1.1	2.1	3.1	4.1
$\gamma(\text{PVB})/\text{mg mL}^{-1}$	1	1	1	1
$\gamma(\text{CNT})/\text{mg mL}^{-1}$	0,25	0,67	1,5	4
$w(\text{CNT})/\text{mg mL}^{-1}$	20	40	60	80

Tablica 5. Mase i volumeni kemikalija za drugu seriju disperzija MWCNT i PVB u etanolu

Oznaka	1.1	2.1	3.1	4.1
$m(\text{PVB})/\text{mg}$	5	5	5	5
$m(\text{CNT})/\text{mg}$	1,25	3,35	3,35	7,5
$V(\text{EtOH})/\text{mL}$	5	5	5	5

Prva serija disperzija pripremljena je istovremenim dodatkom PVB-a i CNT-a te je na kraju dodan etanol, nakon čega su disperzije stavljene u ultrazvučnu kupelj Bandelin SONOREX SUPER RK 31 na homogenizaciju u trajanju od 10 min. Kod disperzija više koncentracije to je uzrokovalo probleme s otapanjem PVB-a, pa su disperzije homogenizirane u obrocima od

10 min sve dok nije postignuta potpuna disperzija. Pripremljena je i dodatna disperzija oznake 4.2 CNT. Prvo je odvagano PVB-u dodan etanol te je smjesa stavljena na ultrazvučno miješanje u trajanju od 20 min. Nakon ultrazvuka velika količina PVB-a ostala je neotopljena i formirala je staklastu masu na dnu bočice. Nakon nekoliko ciklusa miješanja na ultrazvuku u trajanju od 10 min PVB je konačno otopljen te je nastala puno viskozija prozirna otopina, u kojoj je zatim otopljena odgovarajuća masa CNT, prema tablici 3.

Zbog problema uzrokovanih otežanim otapanjem većih količina PVB-a u etanolu primijenjen je novi pristup pripremi disperzija. Kao i kod pripreme disperzije 4.2, prvo je otopljen PVB u etanolu, a zatim je dodana potrebna količina CNT. U drugoj seriji koncentracija CNT je postupno povećavana u odnosu na koncentraciju PVB koja je održana konstantnom. Druga serija disperzija pripremljena je otapanjem 5 mg PVB u 5 mL etanola uz miješanje 10 min u ultrazvučnoj kupelji Elma Transsonic T460/H, koja je korištena za sva daljnja miješanja. Dodane su izračunate odvage CNT i disperzije su zatim stavljene još 10 min na ultrazvučno miješanje.

3.5. UV-Vis mjerenja

Prije mjerenja disperzija 4.1 ultrazvučno je miješana 30 min, dok su disperzije 4.3 i 4.4 ultrazvučno miješane 45 min. Uzorak disperzije je za svako mjerenje bio razrijeđen 100 puta (30 μ L na 3000 μ L) na način da se u kvarcnu kivetu širine 1 cm prvo mikropipetom doda 2970 μ L etanola, a zatim 30 μ L uzorka nakon čega se kiveta začepi i promućka. Mjerenja su provedena na UV-Vis spektrofotometru Varian DMS 80 na valnim duljinama od 700 do 200 nm, brzinom 600 ms po valnoj duljini. Snimanje je odrađeno odmah nakon ultrazvuka (t_0), te nakon 15, 30, 45, 60, 90 i 120 minuta na valnim duljinama od 700 do 200 nm.

3.6. Priprema otopine za amonij selektivnu membranu

Membranski koktel (otopina prekursora za ion-selektivnu membranu) pripremljen je po uzoru na [13]. Sastav koktela čini 1% nonaktina, 32,2% PVC i 66,8% DOS u tetrahidrofuranu (THF). Prema navedenom sastavu pripremljeno je 3 mL koktela otapanjem 3 mg nonaktina, 96,5 mg PVC i 200,4 mg DOS u THF. Prvo je u THF ultrazvučno otopljen samo PVC i otopina je preko noći stavljena u hladnjak. Idući dan dodani su DOS i nonaktin koji su također ultrazvučno dispergirani. Pripremljena otopina je prozirna i blago žute boje te je čuvana u hladnjaku.

3.7. Izrada ion-selektivne elektrode s čvrstim kontaktom

Svakoj izradi elektrode prethodilo je ultrazvučno miješanje disperzije MWCNT i membranskog koktela od 10 min. Za pripremu svih elektroda korištena je disperzija 4.1. Za to vrijeme grafitna disk elektroda (unutar staklenog cilindra) s promjerom aktivne površine 3 mm očisti se mehanički (brušenjem na filter papiru) i kemijski (apsolutnim etanolom). Navedeni postupak čišćenja pokazao se dostatnim te se nakon čišćenja ne vide tragovi zaostalih onečišćenja na filter papiru. Nakon ultrazvučnog miješanja na elektrodu se mikropipetom nakapa određena količina disperzije MWCNT u obrocima 10-15 μL . Između svakog nakapavanja potrebno je pričekati 5-10 min kako bi se nakapana količina osušila i stvorila čvrsti sloj. Nakon sušenja cjelokupnog čvrstog kontakta na elektrodu se mikropipetom nakapa određena količina membranskog koktela, također u obrocima 10-15 μL . Zbog brzog isparavanja THF za sušenje svakog obroka potrebno je do 5 min. Utvrđeno je da nakapavanjem više od 15 μL odjednom dolazi do razlijevanja otopine. Nakon što je nakapan sav potreban materijal, elektroda se ostavi sušiti na zraku i nakon nekoliko sati ostavi na kondicioniranju dva do tri dana u otopini NH_4Cl koncentracije 10^{-2} M.



Slika 12. Elektroda odmah nakon nakapavanja disperzije MWCNT

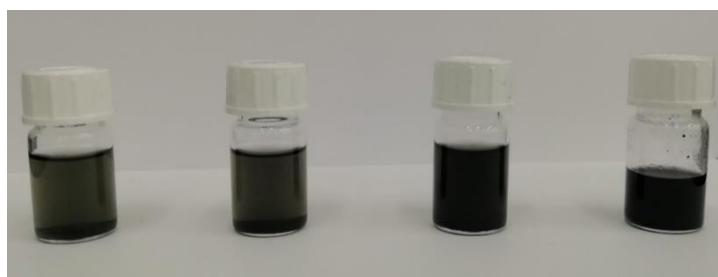
3.8. Potenciometrijska mjerenja

Potenciometrijska mjerenja provedena su pomoću uređaja Iskra pH METER MA 5740. Na uređaj se spoji referentna elektroda $\text{Ag}|\text{AgCl}|3\text{M KCl}||2\text{M NaNO}_3$ i izrađena radna ion-selektivna elektroda za NH_4^+ ione. Prije mjerenja elektroda se ispere u deioniziranoj vodi te se prati potencijal do stabilizacije u deioniziranoj vodi. Vrijeme potrebno za stabilizaciju potencijala ovisi o formulaciji ion-selektivne elektrode (u prosjeku 4-5 minuta). Nakon stabilizacije, mjeri se potencijal ion-selektivne elektrode prema referentnoj elektrodi u standardnim otopinama NH_4Cl u rasponu koncentracija od 10^{-6} M do 10^{-1} M. Između mjerenja za svaku koncentraciju elektroda se ispere deioniziranom vodom kako bi se smanjio utjecaj razrjeđenja.

4. REZULTATI I RASPRAVA

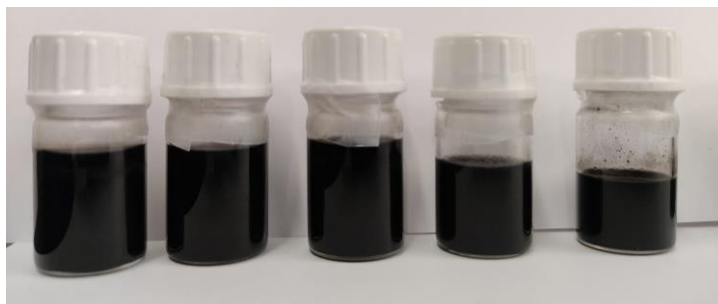
4.1. Priprema disperzija CNT

U prvom koraku ispitana je mogućnost pripreme stabilnih disperzija MWCNT u etanolu samo uz dodatak različitih količina polivinil-butirala. Prva serija, čiji su sastavi dani u tablici 2., prikazana je odmah nakon pripreme na slici 13.



Slika 13. Prva serija disperzija MWCNT (1-4) na dan pripreme

Nakon četiri dana pregledom disperzija uočeno je da je kod svih došlo do slijeganja, ali se nakon ultrazvučne homogenizacije u trajanju od 2 h stabilnost disperzija znatno povećava. Kao što se vidi na slici 14., te su disperzije i tri dana nakon homogenizacije intenzivno crne boje, uz primjetno taloženje pri višim koncentracijama. Primijećeno je da povećanje količine PVB-a ne poboljšava vidno stabilnost disperzija.



Slika 14. Prva serija disperzija MWCNT (redom 1, 2, 3, 4.2, 4) tjedan dana nakon pripreme, tri dana nakon ultrazvučne homogenizacije od 2 h

Pripremljena je nova serija disperzija, s konstantnom koncentracijom PVB od 1 mg/mL. S obzirom na količinu PVB-a izračunate su koncentracije CNT tako da se pripreme disperzije masenih udjela CNT 20-80% suhe tvari. Sastav druge serije disperzija dan je u tablici 4. Nakon ultrazvučnog otapanja PVB-a u etanolu sve otopine bile su bistre i bez neotopljenog PVB-a. Dodane su izračunate odvage CNT i disperzije su ponovno stavljene 10 min na ultrazvučnu miješalicu. Nakon miješanja u svim je disperzijama uočeno dobro raspršenje.

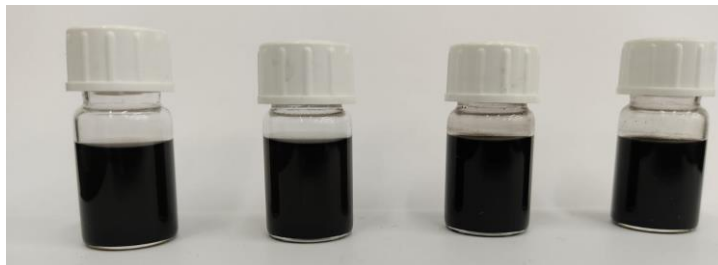


Slika 15. Druga serija disperzija MWCNT (1.1-4.1) na dan pripreme

Radi praćenja stabilnosti disperzija druge serije promatralo se njihovo stanje odmah nakon ultrazvučnog miješanja, 2 sata nakon miješanja i mjesec dana nakon miješanja. Ultrazvučno miješanje trajalo je 30 minuta. Primijećeno je taloženje u manjoj mjeri, no sve su disperzije zadržale intenzivno crnu boju čak i nakon mjesec dana.



a)



b)



c)

Slika 16. Druga serija disperzija MWCNT (redom 1.1-4.1); a) odmah nakon miješanja, b) 2 sata nakon miješanja, c) mjesec dana nakon miješanja

4.1.1. Mjerenje otpora

Iz stabilnih disperzija su potom izrađeni tanki slojevi metodom rotacijskog oblaganja, kako bi se ispitala električna svojstva i potencijalna primjena u čvrstom kontaktu ion-selektivne elektrode. Od disperzije 3 uzeto je 50 μL i provedeno je rotacijsko oblaganje na prozirnu poliestersku foliju ($2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$). Mjerenje vodljivosti pokazalo je da dobiveni sloj nije vodljiv. Mogući uzrok je to da je disperzija prerijetka za rotacijsko oblaganje, pa da i na nastalom sloju ima premalo vodljivog materijala, te je provedeno koncentriranje disperzije 3. Početna disperzija sadržavala je 50 mg PVB i 5 mg MWCNT.

Koncentriranje je provedeno dodavanjem CNT u disperziju nakon čega je slijedilo 10 minuta ultrazvučnog miješanja. Odmah nakon prestanka miješanja nanese se 50 μL disperzije na foliju te se brzom vrtnjom na foliji stvori tanak sloj nanomaterijala. Nastalim tankim slojevima nakon kratkotrajnog sušenja na zraku neprecizno su izmjereni otpori u dvije točke.

Tablica 6. Koncentriranje disperzije 3 i otpor izmjeren u dvije točke

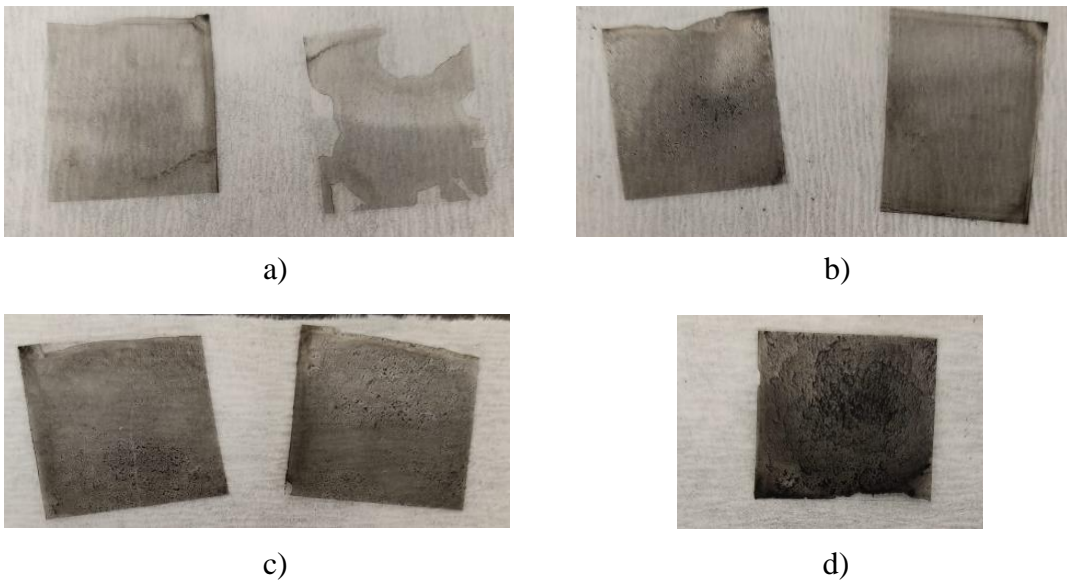
dotatak CNT	ukupno CNT/mg	w(CNT)/%	R
+25 mg	30	37,5	-
+30 mg	60	54,5	1,5-2,5 M Ω
+40 mg	100	66,7	1,3 M Ω
+50 mg	150	75	12-16 k Ω

Iako se otpor mogao neprecizno izmjeriti već kod filma iz 54,5%-tne disperzije, relativno stabilan mjerljiv otpor javlja se kod 66,7%-tne disperzije. Veliki skok u vodljivosti (pad otpora) vidljiv je kod masenog udjela CNT od 75%. Također je primjetan kontinuirani pad otpora tijekom mjerenja, te je otpor preciznije izmjeren u mjerenjem u četiri točke nakon sušenja slojeva. Rezultati mjerenja otpora u četiri točke prikazani su u tablici 7.

Tablica 7. Izmjereni otpori tankih slojeva MWCNT

Oznaka	SL-1	SL-2	SL-3	SL-4	SL-5	SL-6	SL-7
w(CNT)/%	37,5	37,5	54,5	54,5	66,7	66,7	75
R_{sr} / k Ω	ne vodi	ne vodi	ne vodi	ne vodi	1745,7	1624,7	4,43
σ / k Ω	-	-	-	-	$\pm 1444,5$	$\pm 1096,6$	$\pm 0,71$

Slojevi SL-3 i SL-4 nakratko su pokazali mjerljiv otpor, ali je uređaj vrlo brzo pokazao OVERLOAD što upućuje na to da nisu vodljivi. Veliki pad otpora kod sloja SL-5 uočen je na području gdje je nakupljena veća količina CNT, što je u skladu s literaturom jer se s povećanjem količine CNT povećava i vodljivost CNT/PVB kompozita u odnosu na čisti polivinil-butiral [12]. Međutim, lokalno nakupljanje veće količine CNT upućuje na nehomogenost sloja SL-5. Najveći pad otpora izmjeren je kod sloja SL-7 (75 % CNT), što je u skladu s mjerenjima u dvije točke. Međutim, u središnjem dijelu tog sloja postoji potpuno nevodljivi dio, što znači da iako je relativno dobro vodljiv (što se vidi po relativno maloj devijaciji u odnosu na slojeve SL-5 i SL-6), ni sloj SL-7 nije homogen. S obzirom na nehomogenost nastalih slojeva, velike oscilacije u vodljivosti usred nehomogenosti te gubitak otopine pri samom rotacijskom oblaganju, navedena metoda nije optimalna za nanošenje nanomaterijala ni na tanku foliju niti na elektrodu.



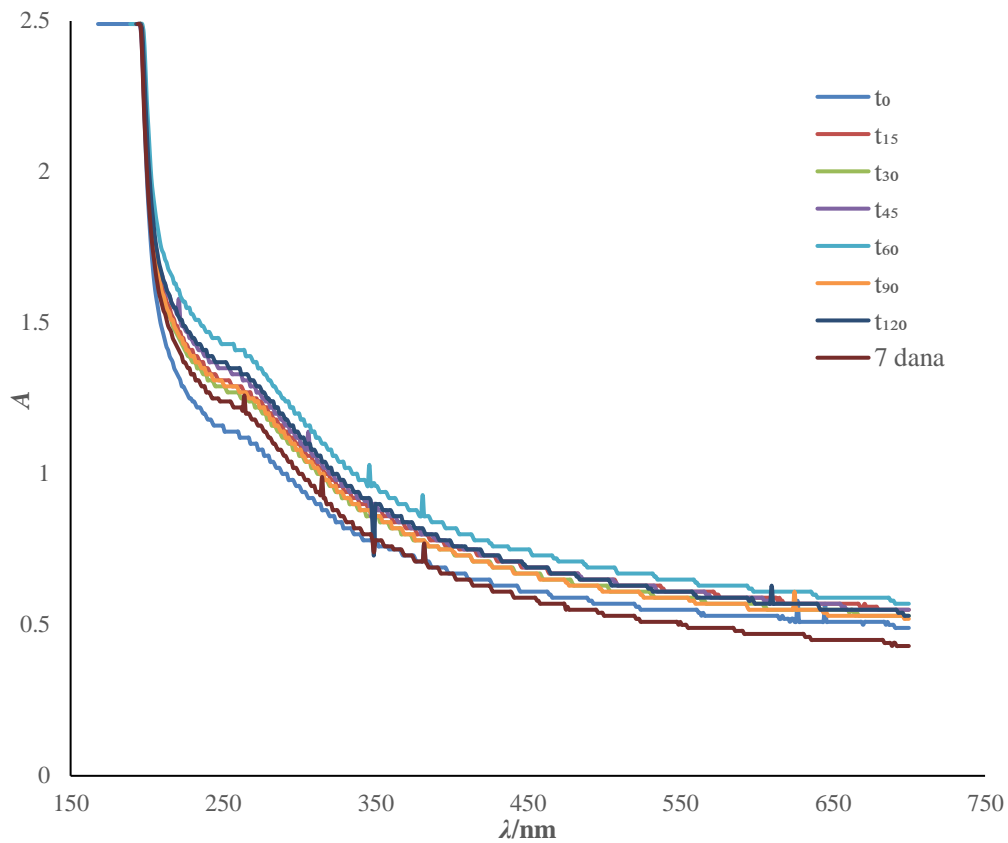
Slika 17. Slojevi pripremljeni rotacijskim oblaganjem iz disperzije 3.; a) slojevi SL-1 i SL-2, b) slojevi SL-3 i SL-4, c) slojevi SL-5 i SL-6, d) sloj SL-7

4.1.2. Spektroskopska karakterizacija UV-Vis metodom

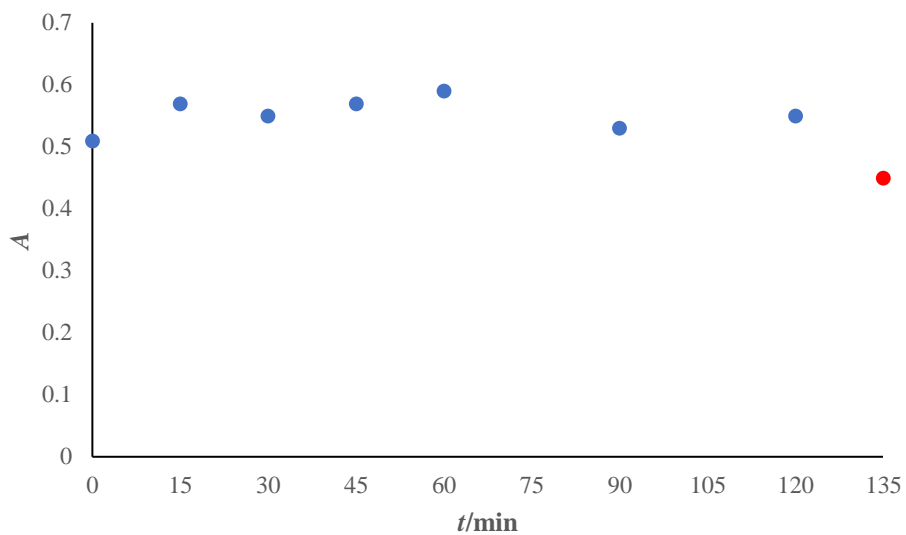
Radi praćenja stabilnosti disperzija nakon ultrazvuka korištena je UV/Vis spektrofotometrija, kako bi se promjenom apsorbancije u spektrima mogla pratiti promjena u stabilnosti disperzije tijekom vremena. Za ovo ispitivanje uzeta je disperzija najveće koncentracije CNT, disperzija 4.1.

Mjerenje za disperziju 4.1 obavljeno je nakon ultrazvučnog miješanja i snimljeni su spektri apsorpcije zračenja u ovisnosti o valnoj duljini. Snimanje je odrađeno odmah nakon ultrazvuka (t_0), te nakon 15, 30, 45, 60, 90 i 120 minuta na valnim duljinama od 700 do 200 nm. Uzorak disperzije je za svako mjerenje bio razrijeđen 100 puta (30 μ L na 3000 μ L), te je svaki put u kivetu prvo stavljen etanol i zatim uzorak. Otopina u kiveti bila je tamnosiva, prozirna i bez vidljivog taloženja, s iznimkom za mjerenje pri 30 minuta, kada je uočena crna čestica CNT, kao posljedica eksperimentalne pogreške. Kasnije u otopinama nije bilo zamijećeno taloženje. Između mjerenja uočena je velika nepravilnost u promjeni apsorbancije. Rast apsorbancije može se pripisati aglomeraciji ugljikovih nanocjevčica u otopini, koje zbog porasta dimenzija čestica više apsorbiraju svjetlost, dok se pad apsorbancije može pripisati procesu taloženja povećanih čestica, uslijed kojeg se smanjuje broj čestica u otopini koje mogu apsorbirati svjetlost.

Mjerenje apsorbancije ponovljeno je 7 dana nakon ultrazvuka te je uočen znatniji pad apsorbancije uzrokovan taloženjem disperzije. Uzorak disperzije 4.1 i dalje je bio tamnosiv i tek nešto svijetliji. Na slici 18. prikazan je apsorpcijski spektar, a na slici 19. prikazana je ovisnost apsorbancije o proteklom vremenu nakon ultrazvuka pri valnoj duljini od 650 nm. Vrijednost apsorbancije nakon 7 dana prikazana je u grafu na 135 minuta (crvena točka).



Slika 18. Apsorpcijski spektar za disperziju 4.1

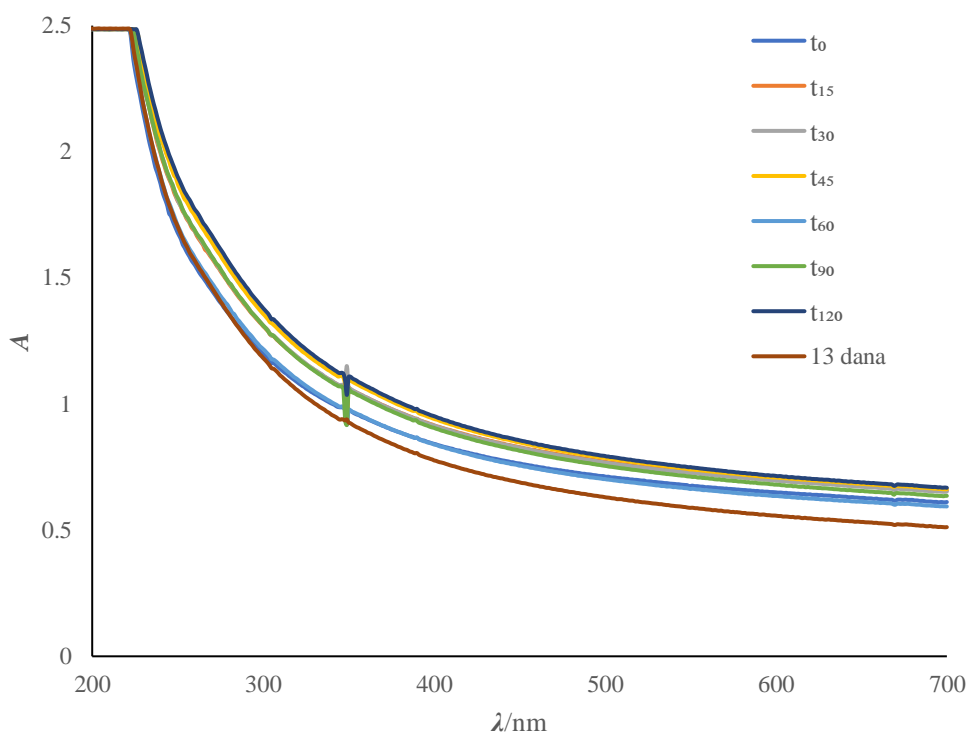


Slika 19. Ovisnost apsorbancije disperzije 4.1 o proteklom vremenu nakon ultrazvuka pri 650 nm; crvena točka predstavlja izmjerenu apsorbanciju nakon 7 dana

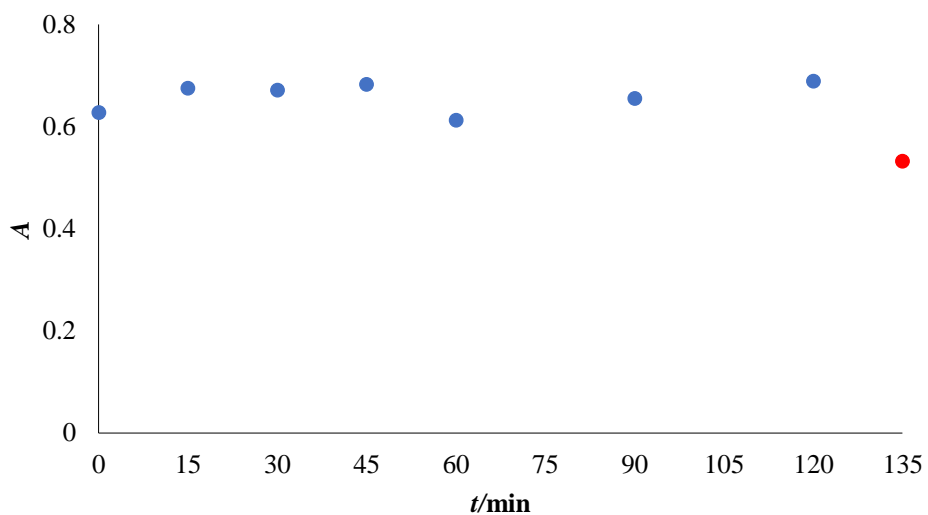
Nakon praćenja stabilnosti disperzije 4.1 u vremenu, ispitan je i utjecaj PVB-a na stabilnost disperzije na isti način. Pripremljene su svježe disperzije 4.3 i 4.4, čiji je sastav dan u tablici 8. Na slikama 20. i 22. prikazani su pripadajući apsorpcijski spektri, dok su na slikama 21. i 23. prikazane ovisnosti apsorpcije o proteklom vremenu nakon ultrazvuka pri valnoj duljini od 650 nm. Vrijednost apsorpcije nakon 13 dana prikazana je u grafu na 135 minuta (crvena točka). Zanimljivo je da se kod svježe pripremljenih disperzija ne zamjećuje rame u apsorpcijskom spektru, za razliku od apsorpcijskog spektra starije disperzije 4.1. S obzirom na razliku u starosti disperzija, takav signal vjerojatno je posljedica dugotrajnijih procesa aglomeracije koji su se zbivali u disperziji i za koje kod svježe pripremljenih disperzija nije bilo vremena.

Tablica 8. Sastav disperzija za praćenje utjecaja PVB na stabilnost

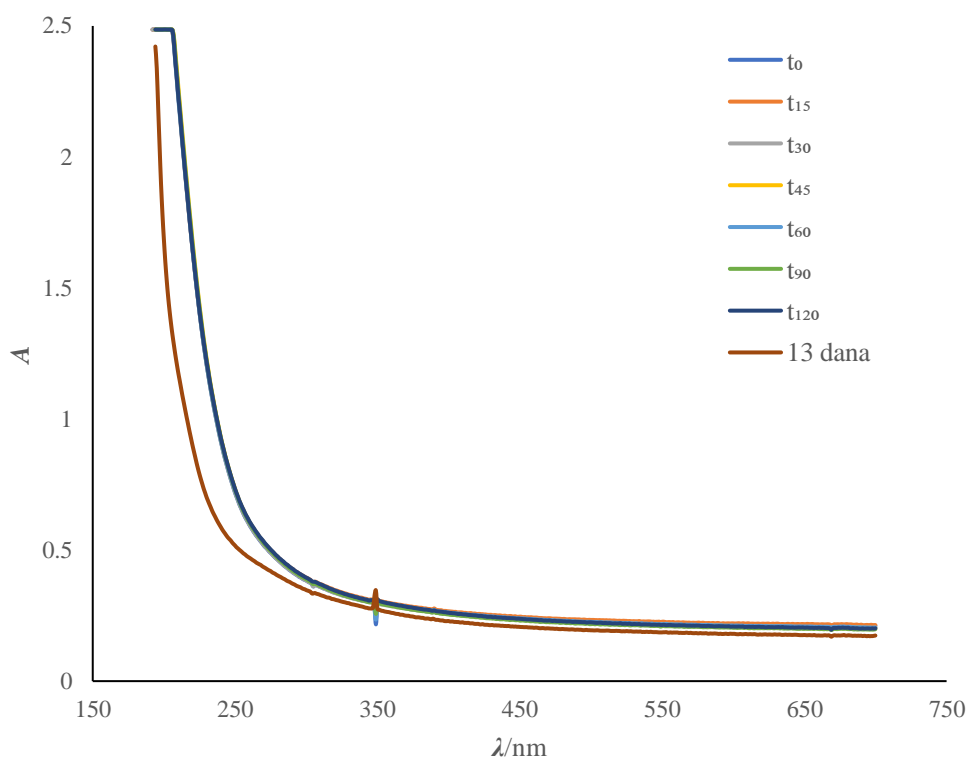
Oznaka	4.1	4.3	4.4
$\gamma(\text{PVB})/\text{mg mL}^{-1}$	1	4	16
$\gamma(\text{CNT})/\text{mg mL}^{-1}$	4	4	4



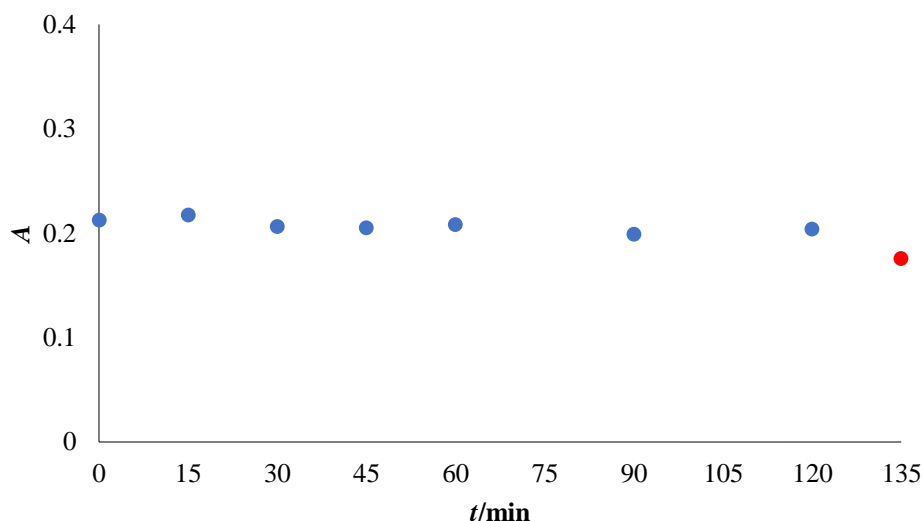
Slika 20. Apsorpcijski spektar za disperziju 4.3



Slika 21. Ovisnost apsorbancije disperzije 4.3 o proteklom vremenu nakon ultrazvuka pri 650 nm; crvena točka predstavlja izmjerenu apsorbanciju nakon 13 dana



Slika 22. Apsorpcijski spektar za disperziju 4.4



Slika 23. Ovisnost apsorbancije disperzije 4.4 o proteklom vremenu nakon ultrazvuka pri 650 nm; crvena točka predstavlja izmjerenu apsorbanciju nakon 13 dana

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da su sve disperzije stabilne tijekom ispitivanja u trajanju od 2 sata. PVB ne utječe znatno na povećanje stabilnosti disperzija MWCNT jer se po vrijednostima apsorbancije pri 650 nm i dalje vidi da nakon više dana dolazi do procesa aglomeracije unatoč povećanju koncentracije PVB. Iako je efekt manje izražen u disperziji 4.4, povećanje koncentracije PVB-a nije isplativo jer stabilnost nije znatno povećana, a veća količina polimernog materijala u čvrstom kontaktu može dovesti do smanjene vodljivosti što je za daljnji rad veći nedostatak.

4.2. Karakterizacija ion-selektivnih elektroda

4.2.1. Poteškoće tijekom izrade elektrode

Vidljiv problem koji se javio pri izradi elektroda je stvaranje mjehurića između čvrstog kontakta i membrane. Moguć uzrok stvaranja mjehurića je otapanje PVB-a iz čvrstog kontakta u tetrahidrofuranu iz membranskog koktela, ali se stvarni razlog sa sigurnošću ne zna. Mjehurići se nisu javljali kada je nakapan samo membranski koktel direktno na grafitnu elektrodu. Međutim, mjehurići su stvarali problem samo u velikim količinama, što se odrazilo na prvu elektrodu formulacije 20 μL disperzije MWCNT i 30 μL membranskog koktela (slika 24.). Zbog loših rezultata mjerenje tom elektrodom je prekinuto i ponovljena je izrada i mjerenje istom formulacijom. Količina mjehurića se znatno smanji kada se membranski koktel ostavi na ultrazvučnom miješanju od 10 min prije nakapavanja na elektrodu.



Slika 24. Mjehurići nastali na elektrodi s 20 μL disperzije MWCNT i 30 μL membrane

I membrana i čvrsti kontakt vrlo lako se mehanički skidaju zajedno, te se na slici 25.a). može vidjeti da je na donjoj strani nastao kompaktni i neproziran sloj čvrstog kontakta. To znači da mjehurići većinom nastaju samo u površinskom sloju, te da ukoliko ne prodiru u unutrašnjost čvrstog kontakta (slika 25.b)) ne utječu na svojstva pripremljene ion-selektivne elektrode.

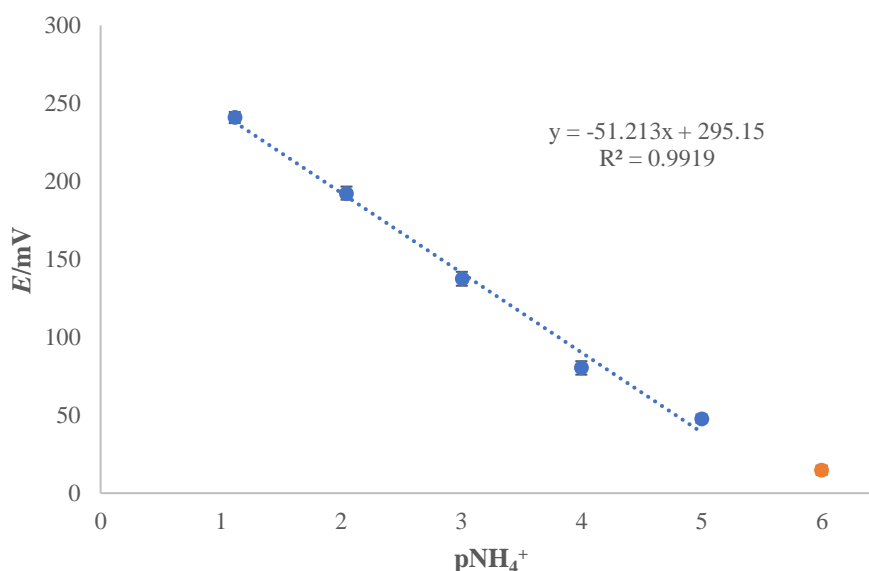


Slika 25. a) Dobro napravljena membrana bez i sa čvrstim kontaktom, b) membrana i čvrsti kontakt kroz koji su prodrijeti mjehurići

4.2.2. Potenciometrijska karakterizacija ion-selektivne elektrode

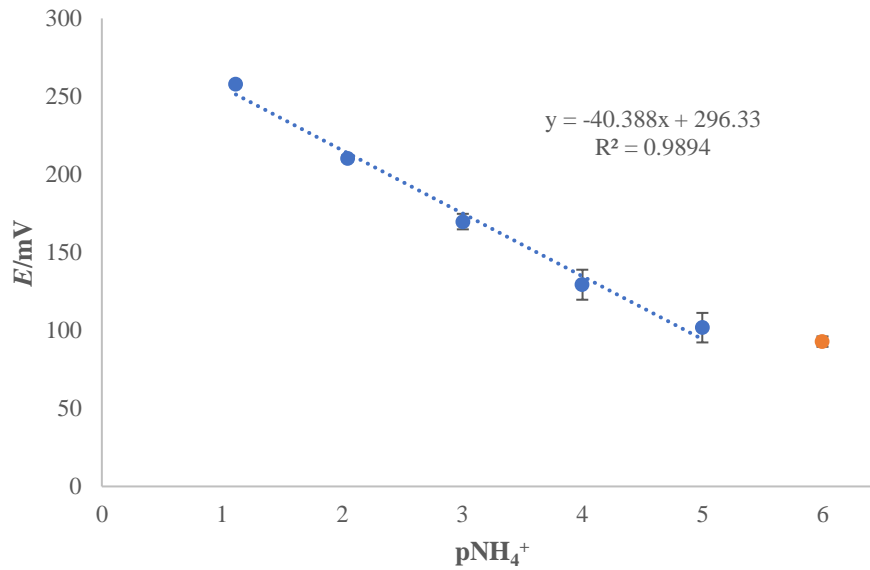
Pripremljena je serija amonij selektivnih elektroda nakapavanjem različitih volumena disperzije 4.1 kao čvrsti kontakt, te naknadnim nakapavanjem ion-selektivne membrane. Elektromotorne sile pripremljenih ion-selektivnih elektroda i Ag/AgCl referentne elektrode izmjerene su u otopinama NH_4Cl , u rasponu koncentracija od 10^{-6} do 10^{-1} M. Izmjereni podaci grafički su prikazani kao ovisnost potencijala elektrode o pNH_4^+ u programu Excel. Za računanje p-vrijednosti uvršteni su aktiviteti, a za korekciju su korišteni koeficijenti aktiviteta NH_4Cl preuzeti iz [18]. Korekcija je provedena za koncentracije 10^{-1} - 10^{-3} M.

Nakapavanjem 45 μL membranskog koktela bez čvrstog kontakta testirana je ion-selektivna membrana na grafitnoj elektrodi. Sama membrana pokazuje relativno dobar odziv na promjenu aktiviteta amonijevih iona tijekom mjerenja. Odziv elektrode grafički je prikazan na slici 26.

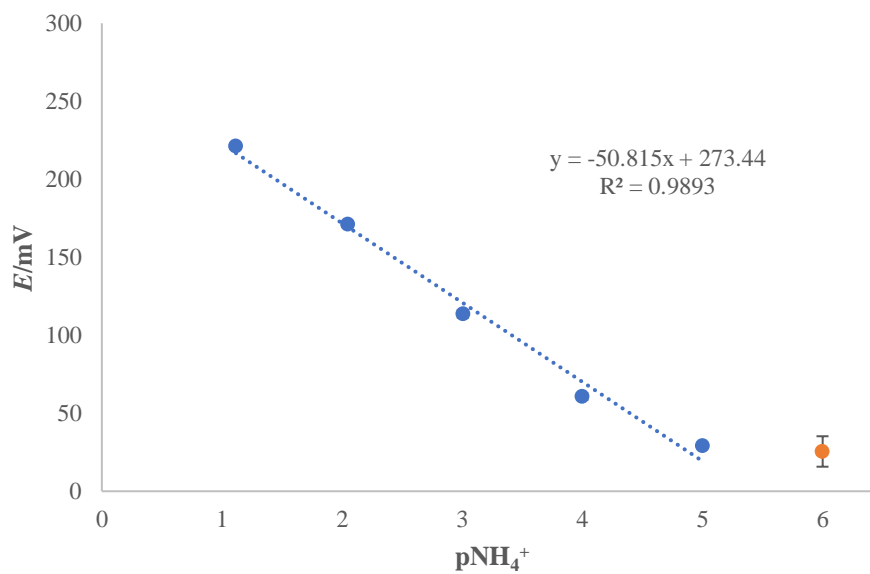


Slika 26. Ovisnost potencijala ion-selektivne elektrode pripremljene s 45 μL membranskog koktela o koncentraciji iskazanoj kao pNH_4^+

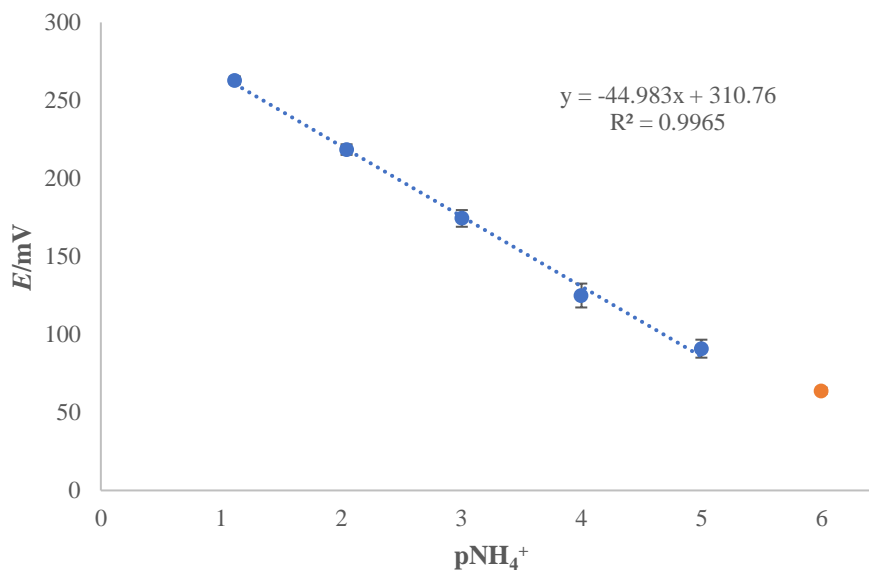
Na slikama 27.-29. prikazani su odzivi elektroda pripremljeni nakapavanjem 20 μL disperzije MWCNT te 30 μL , 45 μL i 60 μL membranskog koktela. Iako povećanje debljine ion-selektivne membrane generalno poboljšava odziv elektrode, optimalna svojstva pokazala je elektroda s membranom srednje debljine.



Slika 27. Ovisnost potencijala ion-selektivne elektrode pripremljene nakapavanjem 20 μL disperzije MWCNT i 30 μL membranskog koktela o koncentraciji iskazanoj kao $p\text{NH}_4^+$



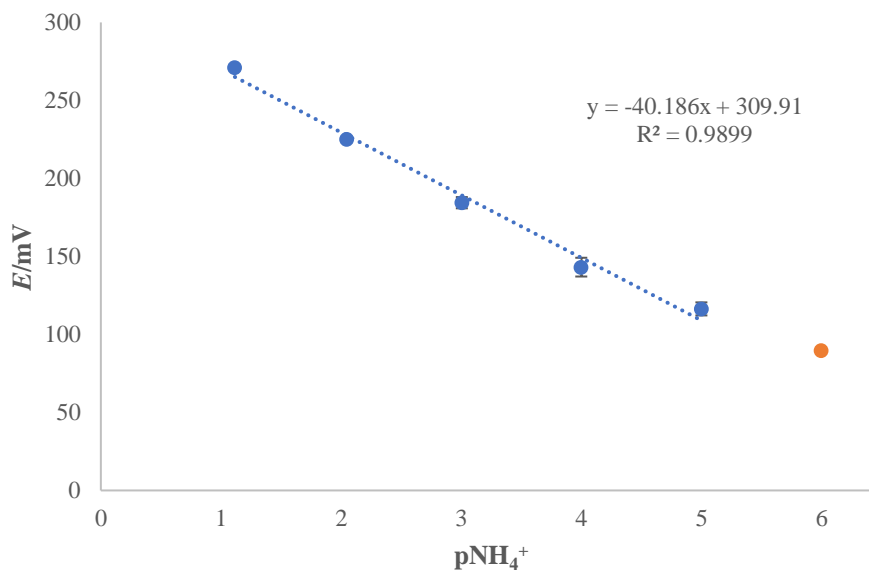
Slika 28. Ovisnost potencijala ion-selektivne elektrode pripremljene nakapavanjem 20 μL disperzije MWCNT i 45 μL membranskog koktela o koncentraciji iskazanoj kao $p\text{NH}_4^+$



Slika 29. Ovisnost potencijala ion-selektivne elektrode pripremljene nakapavanjem 20 μL disperzije MWCNT i 60 μL membranskog koktela o koncentraciji iskazanoj kao pNH_4^+

Vrijednost nagiba elektrode nakapane s 45 μL membranskog koktela od $50,815 \pm 0,228$ mV/dec usporediva je s literaturnim vrijednostima od $51,7 \pm 7,8$ mV/dec, te pokazuje puno manja odstupanja za razliku od literaturnih vrijednosti [19]. Linearno područje izrađenih elektroda obuhvaća koncentracije od 10^{-5} do 10^{-1} M NH_4^+ , iako se povećanjem debljine membrane može primijetiti moguće proširenje dinamičkog područja i na koncentraciju 10^{-6} M, odnosno povećanjem debljine membrane dolazi do sniženja granice detekcije elektrode (slika 29.). Povećanjem debljine membrane primijećeno je i dulje vrijeme potrebno za očitavanje stabiliziranog potencijala od približno 5 minuta, što je povezano s povećanjem otpora radi količine plastičnog materijala (PVC) koji čini membranu.

Izrađena je i elektroda s debljim slojem ugljikovih nanocjevčica nakapavanjem 60 μL disperzije MWCNT i 45 μL membranskog koktela, ali je mjerenjem utvrđeno da takvo povećanje debljine čvrstog kontakta ne utječe povoljno na odziv elektrode, iako su primijećena nešto manja odstupanja u odnosu na elektrodu usporedivih vrijednosti parametara, izrađenu od 20 μL disperzije MWCNT i 30 μL membranskog koktela.



Slika 30. Ovisnost potencijala ion-selektivne elektrode pripremljene nakapavanjem 60 μL disperzije MWCNT i 45 μL membranskog koktela o koncentraciji iskazanoj kao pNH_4^+

U tablici 9. skupno su prikazani rezultati svake pojedine elektrode, kao i formulacija upotrijebljene elektrode. Nagib pravca dobiven kao prosjek nagiba za tri serije mjerenja daje informaciju o preciznosti elektrode kada se usporedi s nernstovskim nagibom od 59 mV, dok R^2 vrijednost daje informaciju o linearnosti podataka..

Tablica 9. Analitički parametri dobiveni statističkom analizom rezultata mjerenja

MWCNT/ μL	Membrana/ μL	Nagib/mV	$\sigma/\mu\text{V}$	Odsječak/mV	σ/mV	R^2
-	45	-51,213	$\pm 0,257$	295,15	$\pm 4,355$	0,9919
20	30	-40,388	$\pm 2,422$	296,33	$\pm 1,891$	0,9894
20	45	-50,815	$\pm 0,228$	273,44	$\pm 1,963$	0,9893
20	60	-44,983	$\pm 1,119$	310,76	$\pm 1,813$	0,9965
60	45	-40,186	$\pm 1,287$	309,91	$\pm 1,207$	0,9899

5. ZAKLJUČAK

Ovim radom ispitana je stabilnost disperzija višestjenih ugljikovih nanocjevčica u etanolu u prisutnosti polivinil-butirala te njihova primjena kao čvrstog kontakta u izradi ionsko-selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita za detekciju amonijevih iona.

Pripremljene disperzije nisu dugoročno stabilne i nakon aglomeracije unutar dva sata od pripreme, koja izaziva porast apsorbancije u UV/Vis spektru, počinju polagano taložiti. Taloženje izaziva pad efektivne koncentracije u disperziji i uočava se kao pad apsorbancije u apsorpcijskom spektru. Povećanje koncentracije polivinil-butirala u odnosu na koncentraciju ugljikovih nanocjevčica nije izazvalo značajno povećanje stabilnosti pripremljenih disperzija.

Izrađene su ionsko-selektivne elektrode s čvrstim kontaktom pripremljenim nakapavanjem disperzije CNT/PVB u etanolu i ion-selektivnom membranom čije su komponente (nonaktin - ionofor, DOS - plastifikator, PVC - polimerna matrica) otopljene u tetrahidrofuranu i nakapavanjem nanosene na čvrsti kontakt. Pripremljene elektrode pokazale su brži odziv u odnosu na elektrodu bez čvrstog kontakta. Najboljom se pokazala elektroda pripremljena nakapavanjem 20 μL disperzije MWCNT i 45 μL membranskog koktela, s podnernstovskim nagibom od $50,815 \pm 0,228$ mV ($n=3$). Dobiveni rezultat usporediv je i pokazuje manja odstupanja u odnosu na literaturne vrijednosti za amonijeve ion-selektivne elektrode bez unutarnjeg elektrolita. Izrađene elektrode nisu pokazale dobru reproducibilnost E^0 te i dalje zahtijevaju kalibraciju prije mjerenja. Povećanje debljine membranskog sloja povećava vrijeme odziva ali može potencijalno povećati dinamičko područje elektrode za jedan red veličine.

6. POPIS SIMBOLA

a - aktivitet

A - apsorbancija

E - potencijal, V

E^0 - standardni redukcijski potencijal, V

F - Faradayeva konstanta, 96500 C mol^{-1}

K_{pt} - konstanta produkta topljivosti

m - masa, g

R - opća plinska konstanta, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

R - otpor, Ω

R_{sr} - srednja vrijednost otpora, Ω

R^2 - koeficijent determinacije

T - temperatura, K

t - vrijeme, min

V - volumen, mL

z - broj izmijenjenih elektrona

w - maseni udio, %

γ - masena koncentracija, g dm^{-3}

θ - kiralni kut, $^\circ$

λ - valna duljina, nm

σ - standardna devijacija

7. LITERATURA

- [1] Hulanicki, A., Glab, S., Ingman, F., Chemical sensors: definitions and classification, *Pure and Applied Chemistry*, **63** (1991) 1247-1250
- [2] I. Piljac, Elektroanalitičke metode, RMC, Zagreb 1995.
- [3] Košutić, K., Fizikalna kemija II - interna skripta, Zavod za fizikalnu kemiju, FKIT, Zagreb, 2011.
- [4] Metikoš-Huković, M., Elektrokemija - Interni udžbenik, Zavod za elektrokemiju, FKIT, Zagreb, 2000
- [5] https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (pristup 14. srpnja 2021.)
- [6] Hu, J., Stein, A., Buhlmann, P., Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes, *Trends in Analytical Chemistry* **76** (2016) 102-114
- [7] Buhlmann, P., Chen, L.D., Ion-Selective Electrodes With Ionophore-Doped Sensing Membranes, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, **5** (2012) 2539-2579
- [8] Kurajica, S., Lučić Blagojević S., Uvod u nanotehnologiju, HDKI, Zagreb, 2017., str. 276.-280.
- [9] https://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_22.php (pristup 14. srpnja 2021.)
- [10] <https://www.understandingnano.com/electrical-properties-carbon-nanotubes.html> (pristup 15. srpnja 2021.)
- [11] Manzetti, S., Gabriel, J-C.P., Methods for dispersing carbon nanotubes for nanotechnology applications: liquid nanocrystals, suspensions, polyelectrolytes, colloids and organization control, *International Nano Letters* **9** (2019) 31-49
- [12] Li, Y., Yu, T., Pui, T., Chen, P., Zheng, L., Liao, K., Fabrication and characterization of recyclable carbon nanotube/polyvinyl butyral composite fiber, *Composites Science and Technology* **71** (2011) 1665-1670
- [13] Shao, Y., Ying, Y., Ping, J., Recent advances in solid-contact ion-selective electrodes: functional materials, transduction mechanisms, and development trend, *Chem. Soc. Rev.*, **49** (2020) 4405-4465
- [14] Hassan, S. S. M., Abdelbasir, S. M., Fathy, M. A., Amr, A. E., Al-Omar, M. A., Kamel, A. H., *Nanomaterials*, **9** (2019) 1160.
- [15] Novell, M., Parrilla, M., Crespo, G. A., Rius, F.X., Andrade, F. J., *Anal. Chem.*, **84** (2012), 4695–4702

- [16] Papp, S., Kozma, J., Lindfors, T., Gyurcsanyi, R.E., Lipophilic Multi-walled Carbon Nanotube-based Solid Contact Potassium Ion-selective Electrodes with Reproducible Standard Potentials. A Comparative Study, *Electroanalysis*, **32** (2020) 1-8
- [17] Liang, R. i suradnici., A simple approach for fabricating solid-contact ion-selective electrodes using nanomaterials as transducers, *Anal. Chim. Acta* **853** (2015) 291-296
- [18] Verrall, R.E., Determination of Activity Coefficients for Ammonium Chloride at 25 °C, *Journal of Solution Chemistry*, **4** (1975)
- [19] Garland, N.T., McLamore, E.S., Cavallaro, N.D., Mendivelso-Perez, D., Smith, E.A., Jing, D., Claussen, J.C., Flexible Laser-Induced Graphene for Nitrogen Sensing in Soil, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10** (2018) 39124-39133

8. ŽIVOTOPIS

Željka Boček [REDACTED] Osnovnu školu završila je 2014. godine u OŠ 22. lipnja Sisak, nakon čega upisuje program opće gimnazije u Gimnaziji Sisak. Tijekom osnovne škole pohađala je Glazbenu školu Fran Lhotka, te je 2013. godine završila osnovnu školu kao klavirist. Maturirala je 2018. godine i upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Primijenjena kemija. Stručnu praksu odradila je tijekom srpnja 2021. godine na Institutu Ruđer Bošković. Tijekom osnovnoškolskog i srednjoškolskog obrazovanja redovito je sudjelovala na natjecanjima iz kemije, te je 2018. godine osvojila 7. mjesto na državnom natjecanju. Timski je sudjelovala i na natjecanju Ljepota kristalnih ploha 2017. godine te je osvojila 3. mjesto u kategoriji rasta kristala anorganske soli. Od 2015. godine osposobljeni je ronilac prema programu SSI Open Water Diver.