

Fizikalno-kemijska i analitička karakterizacija funkcionaliziranih nanomaterijala kao potencijalnih tenzidnih senzora

Hajduković, Mateja

Doctoral thesis / Disertacija

2017

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:149:581288>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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





University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Mateja Hajduković

**PHYSICOCHEMICAL AND ANALYTICAL
CHARACTERIZATION OF
FUNCTIONALIZED NANOMATERIALS AS
POTENTIAL SURFACTANT
SENSORS**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2017.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Mateja Hajduković

**FIZIKALNO-KEMIJSKA I ANALITIČKA
KARAKTERIZACIJA
FUNKCIONALIZIRANIH NANOMATERIJALA
KAO POTENCIJALNIH TENZIDNIH
SENZORA**

DOKTORSKI RAD

Mentorica:
Doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Zagreb, 2017.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Mateja Hajduković

**PHYSICOCHEMICAL AND ANALYTICAL
CHARACTERIZATION OF
FUNCTIONALIZED NANOMATERIALS AS
POTENTIAL SURFACTANT
SENSORS**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Asst. Prof. Mirela Samardžić

Zagreb, 2017.

UDK: 620.3:661.18(043.3)

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Znanstvena grana: Analitička kemija

Institucija: Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju

Mentorica: doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Broj stranica: 135

Broj slika: 46

Broj tablica: 17

Broj literaturnih referenci: 158

Datum obrane: 1. rujna 2017.

Sastav povjerenstva za obranu:

prof. dr. sc. Sandra Babić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (predsjednik povjerenstva)

prof. dr. sc. Milan Sak-Bosnar, Odjel za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;

Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20;

Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1;

Knjižnici Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i

Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu održanoj 26. rujna 2016. godine, te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu 15. studenog 2016. godine

Sažetak

Fizikalno-kemijska i analitička karakterizacija funkcionaliziranih nanomaterijala kao potencijalnih tenzidnih senzora

Razvijen je novi potenciometrijski senzor za kationske tenzide (CATS) sa čvrstim kontaktom i polimernom tekućom membranom. Kao senzorski materijal upotrijebljene su višestjenčane ugljikove nanocjevčice (engl. *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT) funkcionalizirane sa cetilpiridinijevim (CP) kationom i sulfatnom grupom. Novi senzor je izrađen ugradnjom MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ u PVC membranu plastificiranu s 2-nitrofenil-oktil eterom (*o*-NPOE). Membrana je na tijelo elektrode nanosena “*drop-casting*” metodom.

Kemijska modifikacija MWCNT sa CP kationom i uporaba elektrode sa čvrstim kontaktom, pokazala je pozitivne učinke na svojstva senzora: znatno se smanjilo ispiranje osjetljivog materijala iz membrane, produljen radni vijek senzora, reduciran šum, te stabilniji tijek signal.

Odzivne karakteristike novorazvijenog senzora ispitane su u odnosu na CP, heksadeciltrimetilamonij (CTA) i benzetonij (Hyamine) kation u vodi i u 0.01 M Na₂SO₄. Senzor je pokazao odličnu selektivnost za CATS, pri čemu su najbolji odziv, najniža granica detekcije i najšire mjerno područje izmjereni za CP kation, što je bilo očekivano.

Novi senzor posjeduje odličnu selektivnost za CP katione u usporedbi s anorganskim i organskim kationima najčešće korištenim u komercijalnim proizvodima i uspješno je primijenjen kao detektor završne točke titracije pri određivanju kationskih tenzida u pH području od 3 do 10. Uz to senzor je uspješno primijenjen za diferencijalnu titraciju dvokomponentne smjese CATS kao i za potenciometrijsko određivanje CATS u komercijalnim proizvodima.

Ključne riječi: funkcionalizirane MWCNT; kationski tenzid; kationsko tenzidni senzor; komercijalni proizvodi; potenciometrijska titracija

Summary

Physicochemical and analytical characterization of functionalized nanomaterials as potential surfactant sensors

The new potentiometric sensor for cationic surfactants (CATS), with solid contact and polymer liquid membrane, was developed. As the sensor material were used multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) functionalized with cetylpyridinium (CP) cation and sulfate group. The new sensor was made by embedding MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ in PVC membrane plasticized with 2-nitrophenyl octyl ether (*o*-NPOE). The membrane was applied on the electrode body by drop-casting method.

The chemical modification of MWCNT with CP cation and using of the solid contact electrode had positive effects on the most important sensor properties, such as considerably reduced leaching of the sensing material from the membrane, prolonged life time of the sensor, negligible noise and signal drift.

The response characteristics of the newly developed sensor were tested in relation to the CP, benzethonium (Hyamine) and hexadecyltrimethylammonium (CTA) cation in water and 0.01 M Na₂SO₄. The sensor showed excellent selectivity for CATS, with the best response, the lowest limit of detection and the widest range measured for CP cation, as expected.

The new sensor exhibited excellent selectivity for CP cation compared to the inorganic and organic cations commonly present in commercial formulations, and it was successfully used as an end-point detector in the potentiometric titration of cationic surfactants in a pH range from 3 to 10. A two-component mixture containing CP and Hyamine was successfully differentially titrated and CATS were successfully potentiometric determined in commercial products using the new sensor.

Keywords: functionalized MWCNT; cationic surfactant; cationic surfactant sensor; commercial products; potentiometric titration

Ovaj rad u cijelosti je izrađen na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

*„Kada pričate, vi samo ponavljate ono što već znate;
ali ako slušate možda naučite nešto novo.“*

Dalai Lama

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	4
2.1. Površinski aktivne tvari ili tenzidi	5
2.1.1. Osobine i/ ili karakteristike tenzida.....	8
2.2. Kemijski senzori	12
2.3. Potenciometrija.....	13
2.3.1. Izravna potenciometrijska mjerenja	15
2.3.2. Potenciometrijska titracija.....	16
2.4. Ionsko-selektivne elektrode	17
2.4.1. Podjela ionsko-selektivnih elektroda	20
2.4.2. Membrana ionsko-selektivne elektrode.....	22
2.4.3. Svojstva ISE s polimernom membranom.....	24
2.4.3.1. Selektivnost.....	24
2.4.3.2. Područje linearnosti	25
2.4.3.3. Radno područje	25
2.4.3.4. Granica kvantifikacije i granica detekcije.....	26
2.4.3.5. Tijek signala.....	27
2.4.3.6. Točnost, preciznosti i istinitost	28
2.4.4. Tenzidne ionsko-selektivne elektrode	30
2.4.4.1. Odziv ionsko-selektivne elektrode za kationske tenzide	30
2.5. Nanotehnologija.....	32
2.5.1. Ugljik.....	34
2.5.2. Ugljikove nanocjevčice	36
2.5.2.1. Geometrija ugljikovih nanocjevčica	42
2.5.2.2. Svojstva ugljikovih nanocjevčica	45
2.5.2.3. Funkcionalizacija ugljikovih nanocjevčica.....	46
2.6. Metode određivanja kationskih tenzida	51
2.6.1. Titracija u dvije faze.....	52
2.6.2. Potenciometrijske metode	53
2.6.3. Spektrofotometrijske metode	55
2.6.4. Mikrofluidičke metode	56
2.7. Primjena funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica	57

3. METODIKA	59
3.1. Instrumentacija i senzorski sustav	60
3.2. Reagensi.....	61
3.2.1. Tenzidi.....	61
3.2.2. Reagensi za pripremu membrane	63
3.2.3. Reagensi za titraciju u dvije faze.....	63
3.2.4. Ostali reagensi	64
3.3. Priprava senzora	66
3.3.1. Sinteza ionskog para.....	66
3.3.2. Priprema membrane	67
3.3.3. Sastavljanje senzora sa čvrstim kontaktom i polimernom tekućom membranom...	67
3.3.4. Održavanje senzora	68
3.4. Postupak mjerenja.....	69
3.4.1. Odzivne karakteristike senzora	69
3.4.2. Utjecaj smetajućih iona na odzivne karakteristike senzora.....	69
3.4.3. Potenciometrijske titracije.....	70
3.4.4. Čisti sustavi	70
3.4.5. Realni sustavi	71
3.4.6. Utjecaj neionskih tenzida na oblik titracijske krivulje	71
3.4.7. Utjecaj pH vrijednosti	71
3.4.8. Titracija u dvije faze (referentna metoda)	72
3.5. Programski alati za višeparametarsku analizu.....	72
3.5.1. Solver	72
3.5.2. SolvStat makro	72
4. REZULTATI I RASPRAVA	73
4.1. FTIR karakterizacija	74
4.2. SEM karakterizacija	76
4.3. Odziv senzora na kationske tenzide.....	81
4.3.1. Dinamički odziv	89
4.3.2. Tijek signala	90
4.4. Smetnje	91
4.4.1. Utjecaj pH	91
4.4.2. Određivanje koeficijenata selektivnosti	92

4.5.	Potenciometrijske titracije	96
4.5.1.	Odabir titranta	96
4.5.2.	Potenciometrijsko određivanje granice detekcije za MWCNT-OSO ₃ ⁻ CP ⁺ senzor ..	99
4.5.3.	Titracija kationskih tenzida	103
4.5.4.	Titracija dvokomponentne smjese kationskih tenzida	105
4.5.5.	Utjecaj neionskih tenzida na titraciju kationskih tenzida.....	107
4.5.6.	Titracija komercijalnih proizvoda	112
5.	ZAKLJUČAK.....	115
6.	LITERATURA	118
7.	ŽIVOTOPIS.....	133

1. UVOD

Postojeća metodologija (referentna metoda) za mjerenje koncentracije kationskih tenzida (CATS) u komercijalnim proizvodima temelji se na tzv. titraciji u dvije faze koja ima niz nedostataka: diskontinuiran postupak, nemogućnost automatizacije, problemi pri detekciji završne točke titracije u obojenim i zamućenim materijalima, veliki utrošak kemikalija, uporaba i zbrinjavanje toksičnih organskih otapala (kloroform) i dr. [1]. Većina nedostataka referentne metode su uklonjeni uporabom potenciometrijskih senzora. Potenciometrijski senzori su važna grupa elektrokemijskih senzora, detektiraju ovisnost aktiviteta analita i promjene potencijala elektrokemijske ćelije, koja se sastoji od indikatorske i referentne elektrode. Najčešće korišten potenciometrijski senzor je ionsko-selektivna elektroda (ISE) s polimernom membranom koja sadrži selektivni receptor (ionofor). Atraktivna alternativa standardnim metodama određivanja ionskih tenzida predstavlja uvođenje ISE. ISE su jednostavni, brzi, točni, osjetljivi, jeftini, ekološki prihvatljivi potenciometrijski senzori, čija se primjena može jednostavno automatizirati. Postoji mnogo tipova ISE, većina ima sljedeći dizajn: membrana bazirana na matrici od poli(vinil klorida) (PVC), koja uključuje plastifikator i senzorski materijal (ionofor), koji je obično ionski par. Variranjem komponenata ISE moguće je konstruirati elektrodu boljih osobina [2 - 5]. Iako su ovakve ISE s tekućom membranom dobri senzori za određivanje CATS i imaju široko područje primjene, one imaju i neka ograničenja kao što su teškoće pri konstrukciji ISE manjih dimenzija i relativno kratak vijek trajanja zbog ispiranja senzorskog materijala. Ispiranje senzorskog materijala u unutarnju otopinu je jedan od većih problema ISE no može se ukloniti uporabom senzora s čvrstim kontaktom (engl. *solid contact*) koji se smatraju obećavajućom generacijom potenciometrijskih senzora, zbog svoje trajnosti, lakoće minijaturizacije i neznatnog održavanja. Takve elektrode su manje lomljive, robusnije, trajnije i lakše za minijaturizaciju nego ISE s tekućom membranom [6].

Čvrsti kontakt između elektronskog vodiča i ionsko-selektivne membrane ključni je element za izradu stabilne polimerne membrane u čvrstom stanju [7]. Pored toga, čvrsti kontakt treba osigurati reverzibilnu tranziciju ionske u elektronsku vodljivost, dovoljno visok redoks kapacitet u cilju postizanja stabilnog potencijala [7], dobru hidrofobnost u cilju eliminiranja neželjenog vodenog sloja između elektronskog vodiča i ionsko-selektivne membrane [8-10], izuzetnu kemijsku stabilnost i odsutnost sporednih reakcija tijekom procesa pretvaranja ionske u elektronsku vodljivost.

Nanotehnologija i primjena nanomaterijala postaje jedna od najzanimljivijih područja u analitičkoj kemiji. Širok izbor nanomaterijala s različitim karakteristikama pronašao je primjenu u mnogim elektrokemijskim sensorima [11]. Potenciometrijski senzori bazirani na

nanomaterijalima predmet su sve većeg interesa posljednjih godina zbog mnogih posebnih osobina koje nanomaterijali imaju [12-19]. Izuzetne električne osobine i razmjerno velika hidrofobnost nanomaterijala čine ih pogodnim za čvrste kontakte pri konstrukciji senzora u čvrstom stanju. Imobilizacija ionofora na nanomaterijale ne samo da otklanja njihovo ispiranje iz senzorske membrane, nego i otvara mogućnost primjene alternativne senzorske membrane. Druga je mogućnost primjene nanomaterijala pri dizajnu potenciometrijskih senzora njihova funkcija kao supstrata za imobilizaciju senzorskog materijala (ionofor, ionski par, ionski asocijat). Nanomaterijali se mogu direktno dispergirati u ionsko-selektivnu membranu tvoreći ISE u čvrstom stanju. Konvencionalni potenciometrijski senzori na bazi polimerne membrane imaju više ograničenja, najvažnije je ispiranje komponenata membrane u otopinu uzorka, ekstrakcija lipofilnih molekula u polimernu membranu kao i nemogućnost primjene u nevodnim otopinama. Funkcionalizacijom (kemijskom modifikacijom) nanomaterijala različitim funkcionalnim grupama mogli bi se prevesti u potencijalne senzorske materijale (ionofore) isključujući potrebu za polimernom membranskom matricom. Do sada je objavljen samo jedan rad o primjeni funkcionaliziranih nanomaterijala za tenzidne senzore [20].

Cilj ovog doktorskog rada je fizikalno-kemijska i analitička karakterizacija funkcionaliziranih nanomaterijala, kao i ispitivanje mogućnosti njihove primjene pri konstrukciji potenciometrijskih tenzidnih senzora za određivanje kationskih tenzida.

Hipoteze na kojima se temelji ovo istraživanje su činjenice da će se primjenom funkcionaliziranih nanomaterijala pripremiti uporabljiv potenciometrijski senzor za kationske tenzide. Imobilizacija ionofora na nanomaterijale poboljšat će svojstva senzorske membrane što će rezultirati smanjenjem ispiranja senzorskog materijala i produžiti radni vijek senzora. Nanomaterijali će se funkcionalizacijom različitim funkcionalnim grupama prevesti u potencijalne ionofore.

U prvom dijelu rada opisana je sinteza novog senzorskog materijala za kationske tenzide na bazi funkcionaliziranih višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica s tekućom PVC membranom. Kao plastifikator upotrijebljen je 2-nitrofenil-oktil eter (*o*-NPOE), a kao nositelj membrane upotrijebljeno je tijelo elektrode, s unutarnjim grafitom spektrografske čistoće, vlastite izrade. Sljedeća faza istraživanja obuhvaćala je karakterizaciju novog senzora što je podrazumijevalo ispitivanje odzivnih karakteristika, utjecaj smetajućih iona na odziv elektrode, titracije čistih i realnih sustava te uspoređivanje dobivenih rezultata s rezultatima referentne metode.

2. OPĆI DIO

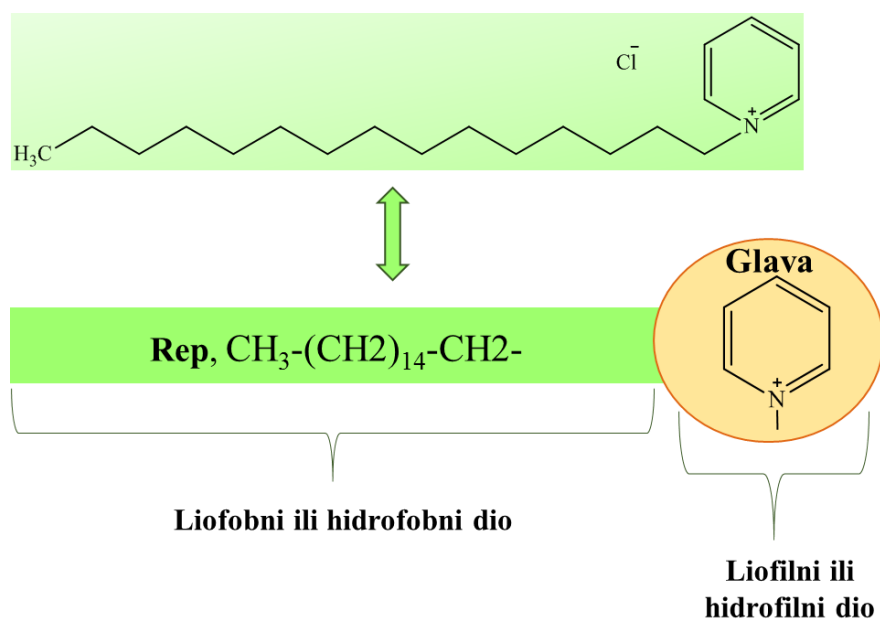
2.1. Površinski aktivne tvari ili tenzidi

Najstariji tenzid je sapun. Potrošnja sapuna i deterdženata datira od polovice prošloga stoljeća, dok se razna prirodna sredstva za čišćenje, pranje i održavanje higijene spominju u kulturama Sumerana, Egipćana, preko Grka i Rimljana do naših dana [21]. Proizvodnja sintetskih tenzida započinje u prvoj polovici 20. stoljeća, ali tek nakon drugog svjetskog rata, s razvojem moderne petrokemijske industrije oni postaju sve dostupniji. Približno 60 % svih tenzida su oni koji se koriste u deterdžentima i proizvodima za čišćenje, poput sredstava za osobnu njegu i toaletu do specifičnih higijenskih proizvoda s industrijskom primjenom. Ostalih 40 % nalazi svoju primjenu u širokom spektru poljoprivrednih (zaštita bilja) i industrijskih proizvoda (solubilizatori i emulgatori) kojima čišćenje nije primarna svrha. Kvaliteta našega života i našega zdravlja uvelike ovisi o dostupnosti i sigurnoj primjeni tenzida. Tenzide koristimo 70 godina, tijekom kojih smo spoznali kako se funkcionalnost tenzida može prilagođavati ovisno o njihovoj svrsi pa su se zbog te spoznaje očekivanja u njihovoj primjeni povećala [22].

Površinski aktivne tvari (engl. *surface active agents* ili *surfactants*) ili tenzidi (lat. *tendo, tendere* = napinjati, engl. *tension* = napetost) su tvari koje imaju svojstvo snižavanja površinske napetosti. Tipični tenzid je alifatska molekula. Najčešće se radi o ugljikovodičnom, a ponekad i fluorougljičnom lancu. Tenzidi se nalaze u prirodi, a mogu se dobiti i sintetskim putem. U prirodi se nalaze kao fosfolipidi od kojih su građene stanične membrane. Oni dobiveni sintetskim putem mogu biti u praškastom obliku (praškasti deterdženti), u obliku vodenih otopina (tekući deterdženti, šamponi, dezinficijensi) i emulzija (kozmetički preparati, sredstva za čišćenje podova i metalnih površina).

To su bifunkcionalni spojevi koji se sastoje od polarne ili liofilne (engl. *solvent-loving group*) glave i nepolarnog ili liofobnog (engl. *solvent-fearing group*) repa, no ako je otapalo voda tada govorimo od hidrofilnoj glavi i hidrofobnom repu (Slika 1.). Hidrofilna skupina čini tenzid topljivim u polarnim otapalima poput vode, a hidrofobna skupina čini tenzid topljivim u nepolarnim otapalima kao što je ulje [22]. Hidrofilna skupina je uglavnom pozitivno ili negativno nabijena, a hidrofobna skupina je dugački ugljikovodični lanac koji nema naboja. Hidrofilna skupina može biti sastavljena od iona (poput sulfonata, sulfata, karbonata, fosfata i kvarternih amonijevih soli), polarnih skupina (primarnih amina, amin oksida, sulfoksida i fosfooksida) i nepolarnih skupina s elektronegativnim atomom (kisikov atom u eterima, aldehidima, ketonima, esterima i dušikov atom u amidima, nitroalkanima i aminima).

Tenzidi, bilo u polarnim ili u nepolarnim tekućinama, se nakupljaju na površini tekućina kako bi netopljivi dio tenzida bio izvan otapala „gurajući se“ između površinskih molekula smanjujući koheziju, a time i površinsku napetost tekućine [23]. Pritom se smanjuje i tlak para otopine. Brzina sniženja površinske napetosti otapala ovisi o brzini gibanja molekula tenzida prema površini. Poznavanjem površinske napetosti otopine jedne površinski aktivne otopljene tvari može se izračunati površina koju zauzima svaka molekula te tvari.



Slika 1. Shematski prikaz dijelova molekule kationskog tenzida.

Prema hidrofilnom dijelu molekule i njihovom elektrokemijskom ponašanju tenzidi se svrstavaju u četiri glavne skupine:

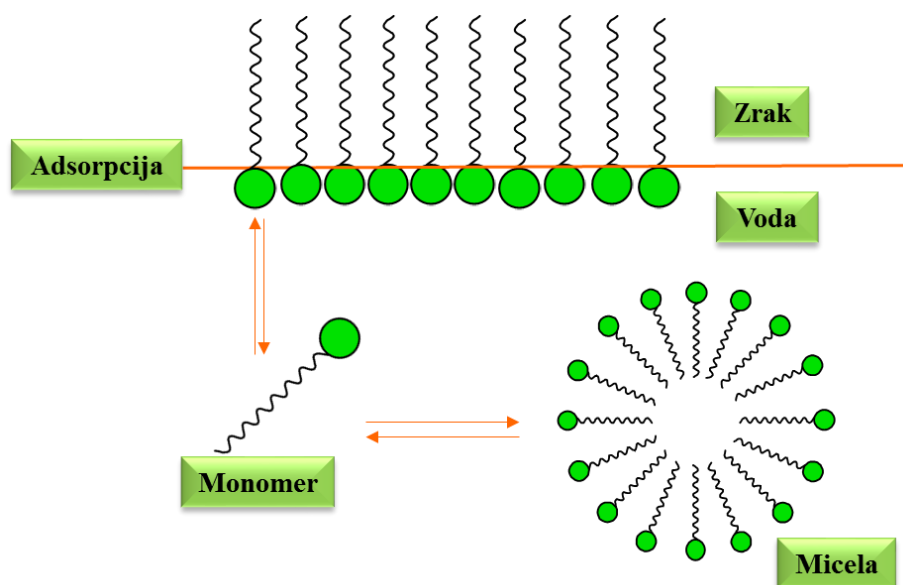
- a) anionski tenzidi (ANS) su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju na negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Najčešće ih nalazimo u praškastim deterdžentima za pranje rublja i dodaju se proizvodima za osobnu njegu;
- b) CATS su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju na pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione;
- c) neionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje ne disociraju u vodenoj otopini; topljivost neionskih tenzida u vodi potječe od funkcionalnih grupa u njihovoj strukturi s jakim

afinitetom prema vodi, biorazgradivi su, blago djeluju na kožu i imaju veliku moć pjenjenja. Po kemijskom sastavu su: derivati etilen oksida (etoksilati), masni alkanolamidi, amin oksidi i esteri;

d) amfolitski tenzidi su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u zavisnosti od uvjeta sredine u kojoj se nalaze mogu disocirati u vodenoj otopini tako da spoj dobije karakteristike ANS ili CATS. Ionizacija amfolitskih tenzida je u širem smislu analogna ponašanju amfoternih spojeva. Po kemijskom sastavu to su: aminopropionati i iminodipropionati, imidazoli i betaini [24].

2.1.1. Osobine i/ ili karakteristike tenzida

Zbog svoje molekulske strukture tenzidi imaju specifične osobine koje možemo podijeliti u dvije velike kategorije: adsorpcija i molekulska samoudruživanje (Slika 2.). Adsorpcija je tendencija nakupljanja molekula tenzida na granici dviju faza. Ova molekulska osobina rezultira makroskopskim svojstvima kao što su kvašenje, pjenjenje, emulgiranje, pranje itd. [24]. Vrlo male koncentracije tenzida stvaraju prave otopine, a oni se u otapalima nalaze kao pojedinačne molekule ili monomeri. S povećanjem njihove koncentracije, raspoloživog prostora za tenzide na površini ima sve manje i površinski monomeri se počinju gomilati u otopini. Hidrofobni repovi tenzida nisu topljivi u vodi, stoga se tenzidi počinju udruživati u agregate, micela. Molekule tenzida u micelama su orijentirane tako da su hidrofobni dijelovi orijentirani prema unutrašnjosti micela, a hidrofilni prema vodi.

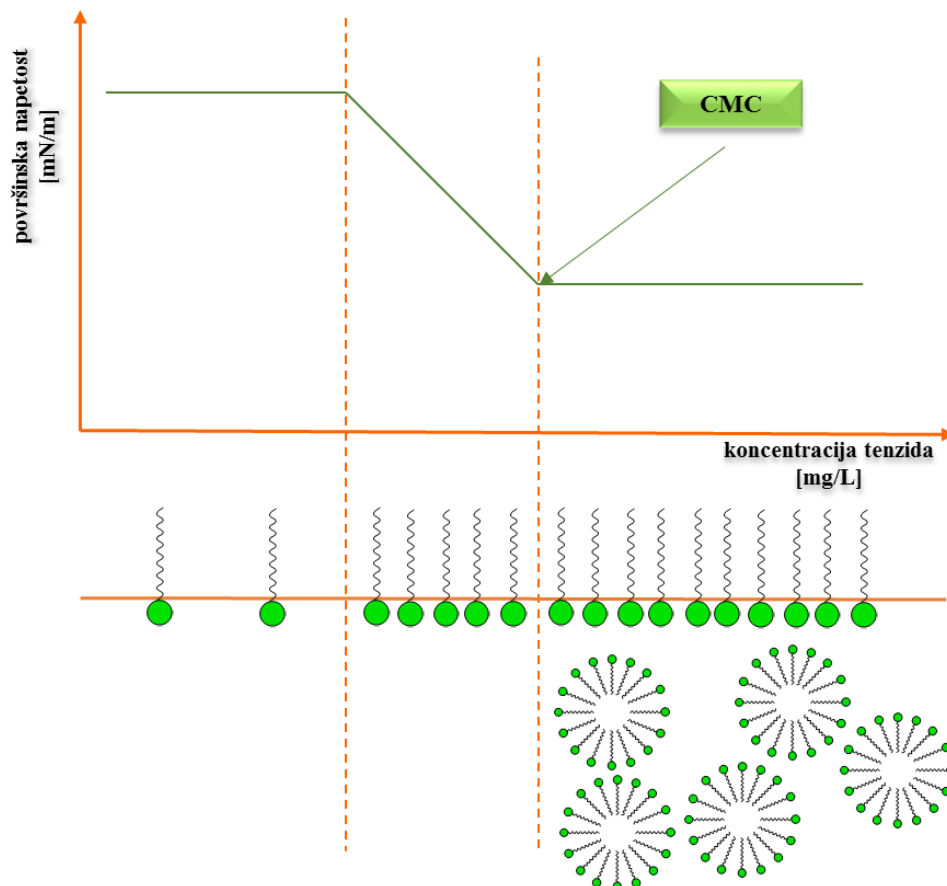


Slika 2. Prikaz osobina tenzida.

Monomeri molekula tenzida su slabo topljivi u vodi i nagomilavaju se na graničnim površinama, pa se malim promjenama koncentracije tenzida jako smanjuje površinska napetost. Daljnjim povećanjem koncentracije tenzida u otopini se formiraju micela koje su vrlo topljive u vodi i ne utječu na površinsku napetost. Micela se u tom području nalaze u termodinamičkoj ravnoteži s monomerima [25]. Karakteristična koncentracija pri kojoj su monomeri i micela u

termodinamičkoj ravnoteži zove se kritična micelarna koncentracija ili CMC (engl. *critical micelle concentration*) (Slika 3.). Područje koncentracije tenzida u kojem se stvaraju micelle, relativno je usko područje i za svaki tenzid specifično, no može se prilično točno odrediti. U području koncentracija pri kojima dolazi do formiranja micela, dolazi i do naglih promjena različitih osobina otopine tenzida kao što su npr.:

- osmotski tlak;
- površinska napetost;
- električna vodljivost;
- rasipanje svjetlosti (promjena mutnoće otopine) [26].



Slika 3. Prikaz u kojem području dolazi do CMC.

Veličina micela najčešće se izražava brojem monomera koji su u njima agregirani, a taj broj se naziva agregacijski broj. Veličina micela može se izraziti i promjerom micela ako su sferne, ili drugim veličinama koje karakteriziraju dimenzije i oblik micela; a može se i izraziti micelarnom masom, koja predstavlja masu svih molekula koje sačinjavaju jednu micelu.

Faktori koji utječu na stvaranje micela:

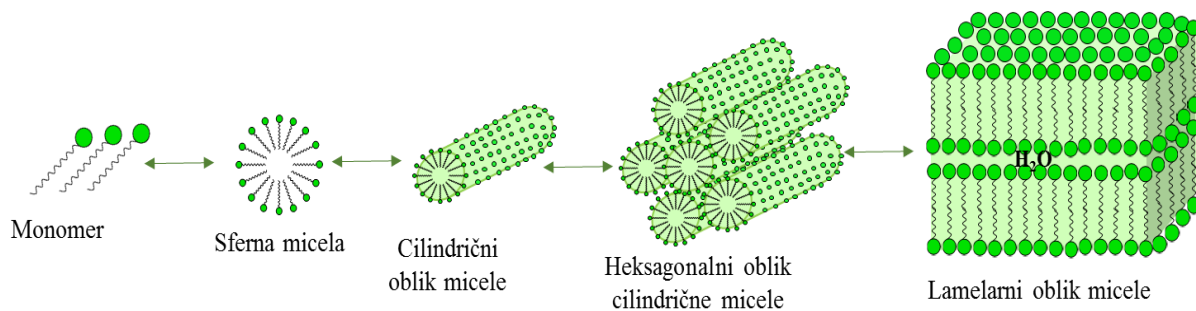
- duljina i razgranatost ugljikovodičnog lanca, jer povećanjem niza ugljikovodičnog lanca opada i CMC, zavisi i od razgranatosti jer grananje hidrofobnog lanca dovodi do steričkih smetnji i otežava formiranje micela, odnosno povećava se CMC [27];
- priroda i položaj polarne grupe (ako je polarna grupa bliže sredini ugljikovodičnog lanca biti će veća vrijednost CMC, jer je u tom slučaju manje izražena tendencija prema micelizaciji);
- utjecaj prirode polarne grupe (veći broj polarnih grupa u molekuli rezultirat će većom CMC);
- temperatura (kod ionskih tenzida povećanjem temperature CMC najprije opada, do oko 25°C, pa zatim pri daljnjem povećanju temperature raste, a kod neionskih tenzida s povećanjem temperature CMC opada) [28];
- prisustvo različitih dodataka [29];
- pH [30];
- ionska jakost [28].

Micela imaju osobinu rasipanja svjetlosti, zbog toga se CMC može odrediti i praćenjem mutnoće otopine. Neionski tenzidi imaju niže CMC razine od ANS i CATS. Ovo temeljno svojstvo formiranja micela omogućava tenzidima svojstva pranja i topljivosti. Budući da su koncentracije tenzida u okolišu ispod CMC, ovo svojstvo vjerojatno nije ključno za njihovu ekotoksičnost [31].

Micela u vodenim otopinama mogu biti: kuglaste (sferne), cilindrične, heksagonalno cilindrične i laminarne (Slika 4.). Pri niskim koncentracijama, <10 %, micela su sfernog oblika, a povećanjem koncentracije povećava im se agregacijski broj. Pri većim koncentracijama dolazi do promjene oblika u cilindrične micela koje se potom udružuju u agregate i formiraju kubične strukture. Tada dolazi do porasta viskoziteta. Ovo predstavlja prijelaznu fazu prema formiranju heksagonalne strukture u kojoj se oko jedne centralne cilindrične micela raspoređuje još šest

cilindričnih micela. Pojava formiranja heksagonalne strukture karakteristična je za široko područje koncentracija. Daljnjim povećanjem koncentracije dolazi do formiranja slojevitih lamelarnih micelarnih struktura u kojima su molekule raspoređene kao bimolekularni paralelni slojevi u kojima su polarne glave paralelno postavljene [26].

U razrijeđenim otopinama micelle formiraju dimere koji nisu stabilni, no kod većih koncentracija počinju formirati termodinamički stabilne micelle.



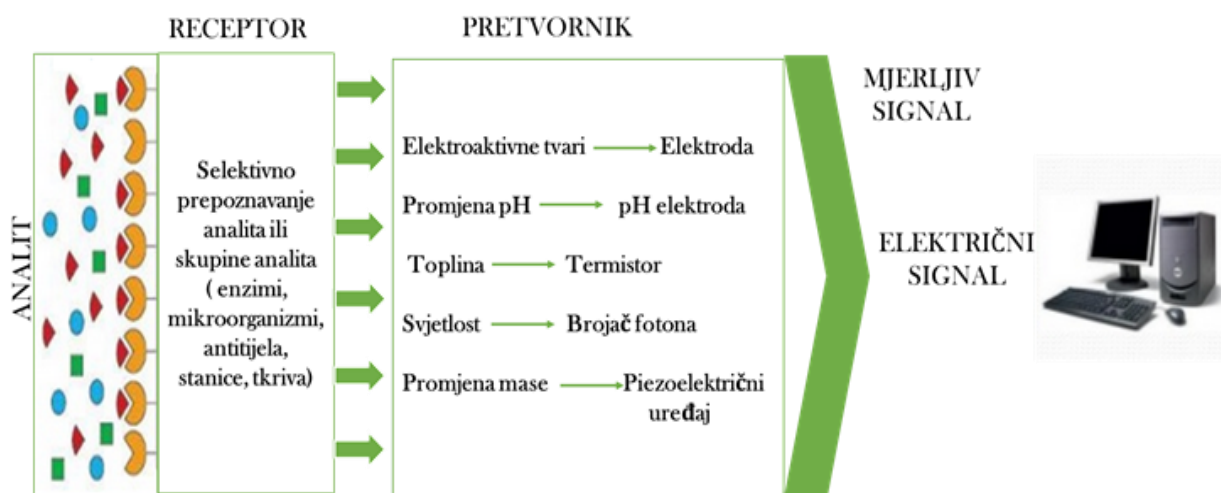
Slika 4. Različiti idealizirani micelarni oblici molekula tenzida u vodenim otopinama.

Najčešće korištene tehnike za određivanje CMC su: kapilarna elektroforeza [32], konduktometrija [33] i spektroskopija [25].

Mnoge tvari koje su inače u vodi netopljive mogu se otopiti u micelarnoj otopini tenzida u vodi, tj. takve molekule se „ugrađuju“ u micelu. Ova pojava naziva se solubilizacija, a tvar koja se otapa naziva se solubilizat ili aditiv. Solubilizacija je moguća samo pri koncentracijama tenzida koje su veće od CMC [34]. Ovo svojstvo micela omogućava njihovo korištenje kao nosač lijekova (koji su hidrofobni), ali im osigurava i zaštitu od biorazgradnje te povećanje biorapoloživosti (hidrofobnih) molekula [35].

2.2. Kemijski senzori

Kemijski senzori omogućavaju određivanje ciljanog analita u prisutnosti smetajućih sastojaka. Imaju sposobnost više ili manje selektivnog prepoznavanja analita. Prema IUPAC-u kemijski senzor je naprava koja kemijsku informaciju pretvara u koristan analitički signal [36]. Osnovni dijelovi svakog kemijskog senzora su: receptorski (prijemni), pretvornički i elektronički dio (Slika 5.). Kemijske senzore možemo podijeliti prema vrsti pretvornika u nekoliko skupina: elektrokemijski, optički, piezoelektrični i temperaturni [37]. Za selektivno vezanje analita na senzor odgovoran je element za prepoznavanje tzv. receptor. Interakcije analita i receptora rezultirat će promjenom jednog ili više kemijsko-fizikalnih parametara. Pretvornik informaciju o analitu prevodi u mjerljiv signal, koji se može pojačati, obrađivati i prikazivati u (nama) pogodnom obliku.



Slika 5. Shematski prikaz (bio)senzora [38].

Senzore možemo podijeliti u tri velike skupine [36]:

- a) fizikalni senzori (mjere udaljenost, masu, temperaturu, tlak itd.)
- b) kemijski senzori (određuju kemijske tvari pomoću kemijskog i fizikalnog odziva)
- c) biosenzori (mjere kemijske tvari pomoću biološkog osjetljivog materijala).

2.3. Potencimetrija

Elektroanalitičke metode su skupina analitičkih postupaka kod kojih podatak o određivanoj molekulskoj vrsti (npr. koncentracija i aktivitet) dobivamo na temelju međusobno razmjernih električnih veličina, tj. s pomoću električnog napona, električne struje, električnog otpora ili električnog naboja.

Potencimetrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala između referentne i indikatorske elektrode uz ravnotežne uvjete. Pri mjerenju kroz sustav ne teče struja, odnosno struja je toliko mala da ne može utjecati na mjerljivo stanje ravnoteže na elektrodama. Mjerni potencijal je proporcionalan logaritmu aktiviteta analita. Vrlo jednostavna analitička metoda sa izvrsnim mogućnostima, vrlo privlačan izbor za provođenje različitih analiza, kako zbog svoje niske cijene i jednostavne primjene instrumenata i aparature, tako zbog kratkog vremena odziva, visoke selektivnosti i vrlo niskih granica detekcije [39].

Referentne elektrode su elektrode čiji je potencijal točno poznat te ne ovisi o koncentraciji analita i drugih prisutnih iona u otopini. One pri prolasku malih struja zadržavaju potencijal. Standardna vodikova elektroda je univerzalna referentna elektroda u odnosu na koju se izražavaju potencijali ostalih referentnih elektroda. Umjesto standardne vodikove elektrode, u praksi se, radi jednostavnosti, često koriste sekundarne referentne elektrode kao Ag|AgCl||zasićeni KCl elektroda poznatija kao kalomel elektroda ili srebro|srebrov klorid referentna elektroda [40].

Indikatorske elektrode su elektrode čiji potencijal ovisi o aktivitetu analita. Većina indikatorskih elektroda daje visoko selektivan odziv na ione analita, koji bi u idealnom slučaju trebao biti brz i reproducibilan.

Potencijal elektrokemijske ćelije (Slika 6.) možemo prikazati jednadžbom (1):

$$E_{\text{ćelije}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{pren}} \quad (1)$$

$E_{\text{ćelije}}$ = potencijal elektrokemijske ćelije (elektromotorna sila, *EMF*) indikatorske elektrode

E_{ref} = potencijal referentne elektrode

E_{pren} = tekućinski kontakt (engl. *liquid junction*).

Tekućinski kontakt nastaje na granici između dva elektrolita. Javlja se na kontaktu referentne elektrode i otopine u ćeliji. Potencijal indikatorske elektrode odgovor je na promjenu aktiviteta

ionske vrste koja se određuje, mjeri se u sklopu s odabranom pogodnom referentnom elektrodom i dan je Nernstovim izrazom (Jednadžba (2)):

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{(\text{oks})}}{a_{(\text{red})}} = E^{\circ} + \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{a_{(\text{oks})}}{a_{(\text{red})}} \quad (2)$$

E = potencijal

E° = standardni redukcijski potencijal

R = opća plinska konstanta, $8.3143 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

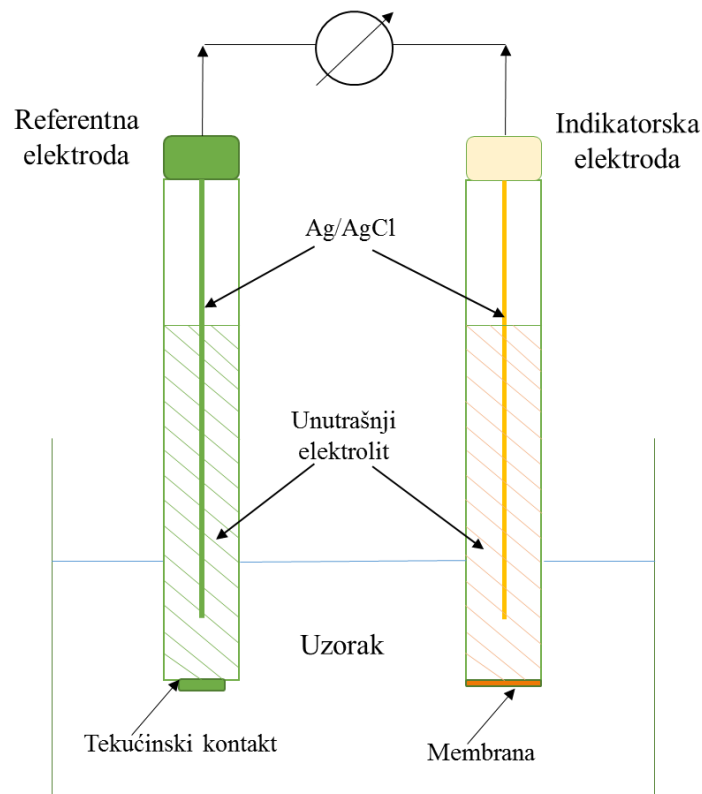
F = Faradayeva konstanta, $96\,487 \text{ Cmol}^{-1}$

T = apsolutna temperatura [K]

$a_{(\text{oks})}$ = aktivitet oksidiranog oblika iona

$a_{(\text{red})}$ = aktivitet reduciranog oblika iona

n = naboj iona



Slika 6. Shema elektrokemijske ćelije.

Izraz u razlomku predstavlja Nernstov nagib elektrode (S , engl. *slope*) i on pri standardnoj temperaturi (298 K) iznosi 0.059 za jednovalentne katione ($n = +1$). Nagib odgovara promjeni potencijala sustava uzrokovanj promjenom aktiviteta analita za faktor deset.

$$S = \frac{2.303RT}{nF} \quad (3)$$

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

Aktivitet je djelotvorna koncentracija neke tvari u otopinama elektrolita. U idealnoj otopini na čestice otopljene tvari djeluju samo molekule otapala, dok kod realnih otopina privlačne sile između iona u otopini rastu s povećanjem naboja iona i povećanjem njihove koncentracije, čime se smanjuje efektivna koncentracija iona u otopini [41]. Aktivitet je mjerilo međusobne interakcije različitih molekula unutar neidealnog sustava i predstavlja efektivnu koncentraciju iona, koja je obično manja od stvarne koncentracije. U vezi je s molarnom koncentracijom i koeficijentom aktiviteta, prema jednadžbi (4).

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

a = aktivitet jedinke

c = molarna koncentracija jedinke

f = koeficijent aktiviteta

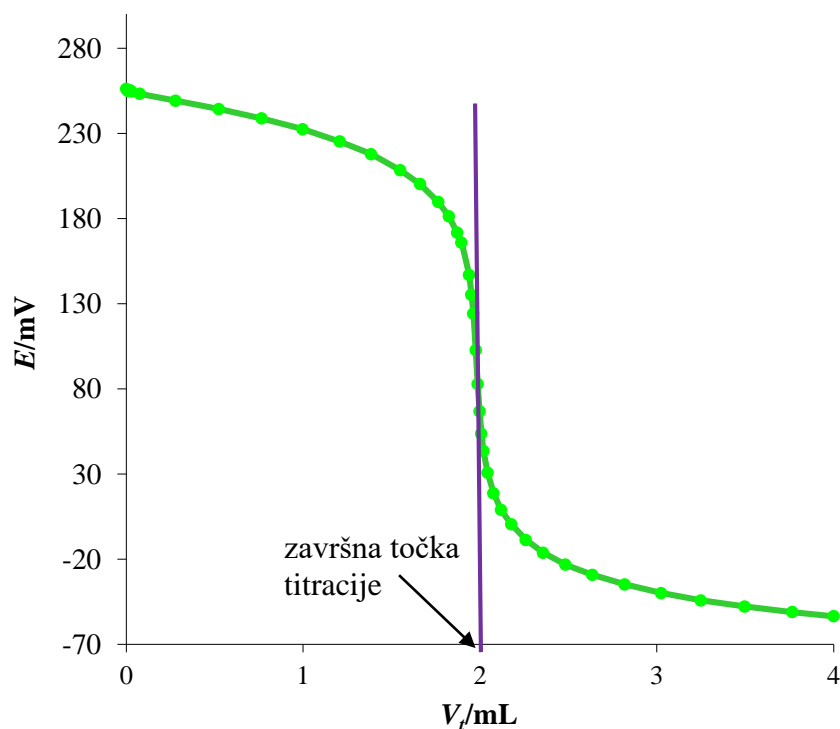
2.3.1. Izravna potenciometrijska mjerenja

Izravna potenciometrijska mjerenja su brz i pogodan način određivanja aktiviteta brojnih kationa i aniona. Primjenom te tehnike potrebno je izmjeriti samo potencijal indikatorske elektrode uronjene u ispitivanu otopinu i otopinu poznate koncentracije. Izravna potenciometrijska analiza može se lako prilagoditi za kontinuirano i automatsko bilježenje analitičkih podataka [42].

2.3.2. Potenciometrijska titracija

Potenciometrijska titracija je volumetrijska metoda kojom se mjeri potencijal između dvije elektrode (referentne i indikatorske elektrode) kao funkcija dodanog volumena reagensa. Temeljni princip potenciometrijske titracije je određivanje nepoznate koncentracije ispitivane otopine titracijom s nekom standardnom otopinom pri čemu nagla promjena potencijala indikatorske elektrode ukazuje i određuje završnu točku titracije [43]. Instrumentalno određivanje završne točke ima niz prednosti u odnosu na korištenje indikatora. Vizualno određivanje završne točke ima dosta subjektivnih faktora, a ne može se koristiti u mutnim i obojenim otopinama. Potenciometrijske metode određivanja završne točke mogu se primijeniti, ne samo za kiselo-bazne titracije već i kod taložnih, redoks i drugih titracija.

Titracijska krivulja ima karakterističan sigmoidalni oblik (Slika 7.). Dio krivulje s maksimalnom promjenom potencijala je ekvivalentna točka titracije. Završnu točku titracije možemo točnije odrediti iz derivacijske krivulje $\Delta E/\Delta V$ gdje maksimum krivulje određuje završnu točku titracije.



Slika 7. Potenciometrijska titracijska krivulja i način određivanja točke ekvivalencije.

2.4. Ionsko-selektivne elektrode

ISE prvi put opisuje Cremer 1906. godine [44]. ISE pripadaju najstarijoj skupini kemijskih senzora, te su danas rutinski alat za različite analize u industriji, klinikama, u analizi okoliša itd. [45]. Predstavljaju senzore temeljene na potenciometrijskim, amperometrijskim i konduktometrijskim tehnikama, iako se sam pojam odnosi na potenciometrijske senzore [46]. ISE, kao indikatorske elektrode, imaju selektivan odziv na neku vrstu iona u otopini uzorka, za koji je odgovorna ionsko-selektivna membrana. ISE daju odziv na aktivitet iona analita, a logaritam aktiviteta analita proporcionalan je potencijalu izmjenenom na membrani, u odnosu na referentnu elektrodu.

Prednosti ISE [47]:

- niska cijena
- jednostavna aparatura
- ekološki prihvatljivije
- brza i jednostavna mjerenja
- pogodna za analizu u zamućenim i obojenim otopinama
- prilagodljivost različitim analizama (engl. *on-site*, *ship-board*, *in-situ*)
- ekonomičnost
- brz odziv i široko koncentracijsko područje mjerenja
- dobivanje informacije u realnom vremenu
- ne zahtijeva posebnu pripremu uzoraka
- mogućnost minijaturizacije
- niska granica detekcije-visoka osjetljivost
- mala potrošnja kemikalija
- veliki temperaturni interval (0 °C – 80 °C)
- pogodna za određivanje aniona (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_4^- , itd.) i kationa (Na^+ , Pb^{2+} , itd.)
- do danas moguće odrediti s ISE više od 60 različitih iona.

ISE je elektrokemijski senzor koji stvara elektrokemijski potencijal opisan Nernstovom jednažbom (Jednažba (5)) kada se uroni u otopinu koja sadrži slobodne ione određene vrste.

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} = E^o + \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{a_1}{a_2} \quad (5)$$

a_1 = aktivitet iona u ispitivanoj otopini
 a_2 = aktivitet iona u referentnoj otopini.

Aktivitet iona u referentnoj otopini je konstantan te proizlazi sljedeća jednažba (6):

$$E = E^{o'} + \frac{2,303RT}{nF} \log a_1 \quad (6)$$

gdje je $E^{o'}$ nova konstanta koja ovisi o referentnoj otopini.

Elektrode reagiraju samo na promjenu aktiviteta slobodnih, ne asociiranih iona, a ne reagiraju na ione koji su na bilo koji način vezani. ISE nisu specifične za određenu vrstu iona te reagiraju i na neke druge ione u otopini što je ujedno i nedostatak ove elektrode. U otopini koja osim ispitivanih iona sadrži i smetajući ion jednažba (7) dobiva oblik:

$$E = E^o + \frac{2,303RT}{zF} \log [a + K_{AB}^{pot} \cdot a_x^{1/|z_x|}] \quad (7)$$

K_{AB}^{pot} = koeficijent selektivnosti za smetajući ion

a_x = aktivitet smetajućeg iona

z_x = naboj smetajućeg iona

te za sve smetajuće ione u otopine jednažba poprima ovakav oblik, s predznakom – za anione, a + za katione:

$$E = E^o \pm \frac{2,303RT}{zF} \log [a + \Sigma K_{AB}^{pot} \cdot a_x^{1/|z_x|}] \quad (8).$$

Pri niskim koncentracijama iona u otopini vrijedi Debye-Hückel-ova jednažba:

$$\log f_i = \frac{0,5z_i^2\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}, \text{ vrijedi za } \mu \leq 0,2 \quad (9)$$

μ = ionska jakost

z_i = naboj

gdje je μ jednak:

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1z_1^2 + c_2z_2^2 + \dots + cz_n^2) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (10).$$

Ako je $\mu < 0.5$ tada vrijedi Davies-ova jednačba:

$$-\log f_i = Az_i^2 \left[\frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} - 0.2 \right] \quad (11)$$

z_i = naboj iona i

A = konstanta (0.512 iznosi za vodu)

f_i = koeficijent aktiviteta

μ = ionska jakost definirana kao $\mu = 0.5 \sum c_i z_i^2$

Kao što je i opisano u prethodnim jednačbama, odziv elektrode će ovisiti o aktivitetu analita, a ne o njegovoj koncentraciji. Analitičara najčešće zanima koncentracija ispitivanog analita, no koeficijenti aktiviteta nisu često dostupni jer je ionska jakost (mjerena koncentracija iona u otopini) ili nepoznata ili toliko velika da Debye-Huckle-ova jednačba nije primjenjiva. Kako bi se riješio taj problem tj. održala stalna ionska jakost otopina, u svaku baždarnu otopinu i mjerni uzorak dodaje se otopina za podešavanje ionske jakosti (engl. *ionic strength adjustor*).

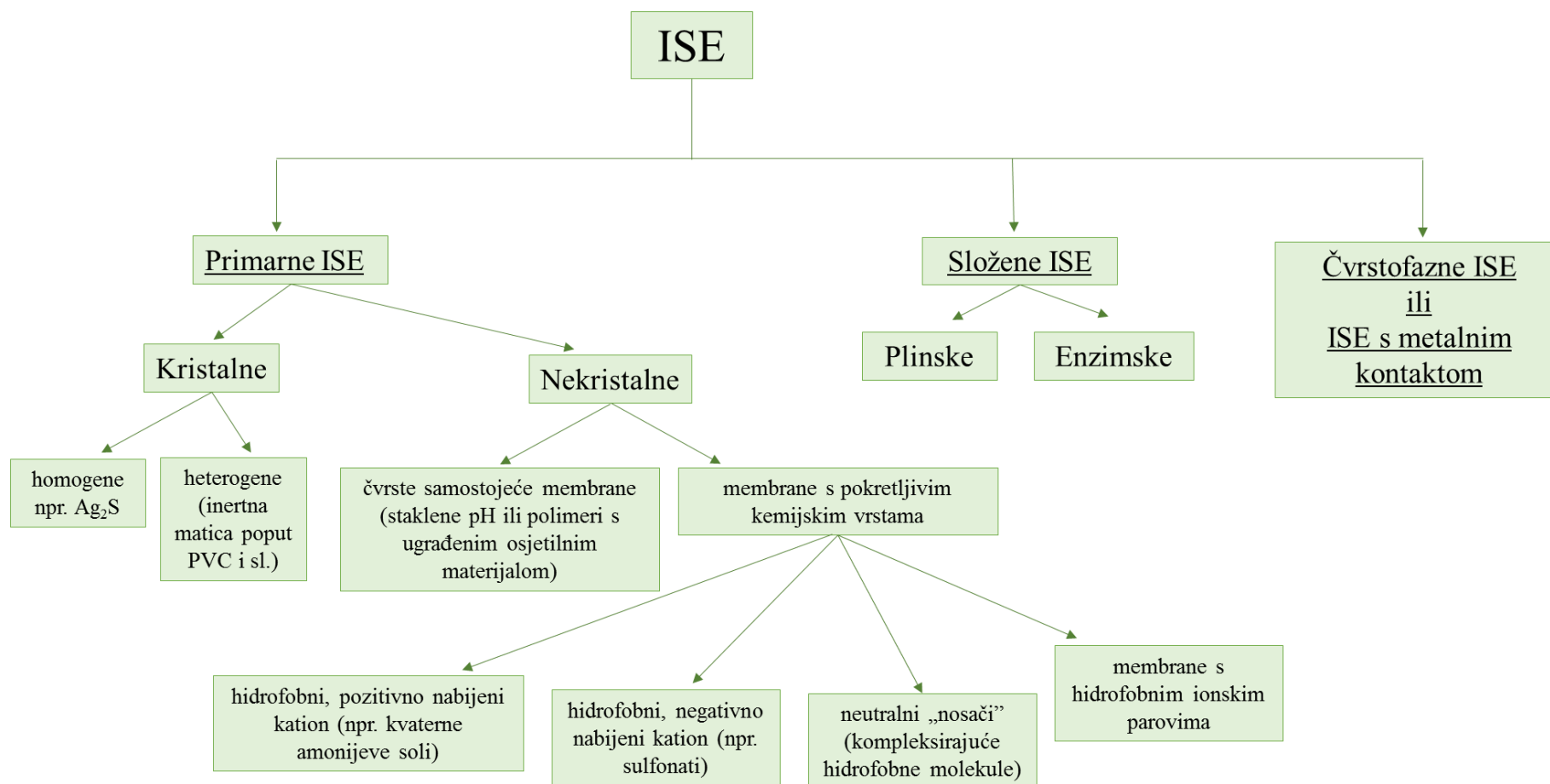
Iako imaju gotovo sve osobine dobrog senzora, ISE imaju i nedostatke: utjecaj smetajućih iona može biti veći ili manji, te istjecanje elektrolita što umanjuje radni vijek senzora [48].

2.4.1. Podjela ionsko-selektivnih elektroda

ISE se, u osnovi, mogu podijeliti u dvije osnovne grupe prema sastavu membrane:

- elektrode s čvrstom membranom
- elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom (polimernom/tekućom membranom).

No ta se podjela, iako jednostavna, ne čini praktičnom jer ne daje uvid u sam sastav membrane, prirodu unutarnjeg kontakta i način prepoznavanja analita, stoga IUPAC preporučuje klasifikaciju ISE obzirom na tip, prirodu i sastav selektivne membrane, njenog senzorskog materijala i načina izvedbe unutarnjeg kontakta prema slici 8. [46].



Slika 8. Shema podjele ISE.

2.4.2. Membrana ionsko-selektivne elektrode

Ionsko-selektivna membrana ima veliku ulogu u svim potenciometrijskim senzorima; određuje karakteristike senzora i ponašanje prema određenim ionima prisutnima u otopini. Sastav membrane izravno utječe na njena ionsko-izmjenjivačka svojstva. Priroda i količina tvari od kojih se ionsko-selektivna membrana sastoji te njihov međusobni omjer imaju presudni utjecaj na karakteristike senzora.

Membrana ISE se sastoji od [49]:

- *polimerna matrica*, osigurava mehaničku stabilnost membrane, smanjuje viskoznost, osigurava dobru mobilnost pri izmjeni iona. Pri odabiru matrice treba voditi računa o tome da bude kemijski inertna i ne reagira kemijski s ionima analita. Najčešće se koristi PVC, koji mora biti plastificiran;
- *plastifikator*, dodaje se u membranu jer smanjuje viskoznost i osigurava dobru mobilnost sastojaka kroz membranu. Plastifikator je dominantna komponenta u polimernim membranama, djeluje i kao membransko otapalo te može utjecati na lipofilnost, topljivost, selektivnost i izlučivanje iz membrane. Plastifikator mora biti lipofilan, ne smije otapati membranu i mora omogućiti konstantnu viskoznost membrane kako bi se ionofor i njegov kompleks mogli dovoljno gibati, što je važno za uspostavu stabilnog unutarnjeg polja. Kako bi se postigla homogena organska faza važno je da plastifikator bude kompatibilan s polimerom, a svi ostali dijelovi membrane moraju biti topljivi u plastifikatoru. Tipični PVC plastifikatori za ionsko-selektivne membrane su *o*-NPOE (polaran) i bis(2-etilheksil) ftalat (DOP, nepolaran);
- *lipofilni dodatci*, onemogućuju koekstrakciju značajnih količina protuiona u membranu, zajedno s ionima analita i tako osiguravaju elektroneutralnost membrane [45]. Zato je membrana propusna samo za ione istog predznaka naboja kao što su ioni analita (Donnanova isključivost) što je nužno za Nernstov odziv elektrode. Promjena količine lipofilnih dodataka u membrani bitno utječe na selektivnost membrane na način da se povećavanjem njihove količine preferiraju dvovalentni ioni u odnosu na jednovalentne ione. Membrane selektivne na katione, kao lipofilno mjesto, najčešće sadrže derivate tetrafenilborata, a membrane selektivne na anione sadrže tetraalkilamonijeve soli;
- *ionofor (prenositelj ili ligand)* ima najveći utjecaj na selektivnost membrane jer omogućava reverzibilno vezanje određenog iona. U idealnom slučaju, ionofor formira

reverzibilne i relativno jake komplekse s ciljanim ionom, a ne kompleksira s drugim ionima pa stoga nema smetnji. Ionofor mora biti zadržan unutar membrane, kako bi se sastav membrane održao konstantnim, zato osim centra za vezanje, mora sadržavati i brojne lipofilne grupe.

Određene kemijske molekule mogu biti ionofori samo ako zadovoljavaju sljedeće kemijske uvjete:

- a) ionofor, ponajprije, mora kompleksirati s ciljanim ionom (analitom) tako da konstanta nastajanja kompleksa bude oko 10^6 za 1:1 kompleks, a to će rezultirati ciljanim ionom kao dominantnom kemijskom vrstom u membrani u odnosu na druge kemijske vrste istog naboja;
- b) labilnost ion(analit)-ionofor kompleksa omogućava reverzibilnu izmjenu iona i stvaranje razlike potencijala prema Nernstovom pravilu;
- c) ionofor mora biti liofilan, liofilnost ionofora će sprječavati njegovo izlučivanje iz membrane u otopinu, te samim time povećati životni vijek membrane tj. cijelog senzora;
- d) ionofor mora biti ili mora imati relativno velike molekule, jer će one sprječavati sparivanje iona unutar membrane što će rezultirati ne smanjenjem vodljivosti membrane [50];
- e) naziv ionofor, kao prenositelj naboja, govori kako on mora biti mobilan i mehanizmom difuzije mora na sebi prenositi ciljani ion kroz membranu.

Tipična ionsko-selektivna membrana se sastoji od oko 30 % PVC, oko 65 % plastifikatora i nekoliko % ionofora te lipofilnih dodataka [45]. Postoci izražavaju maseni udio konstituenata membrane.

2.4.3. Svojstva ISE s polimernom membranom

Svaki senzor, pa tako i ISE, određuju njegove osobine: selektivnost, područje linearnosti, radno područje, granica kvantificiranja i granica detekcije, tijek, točnost, preciznost i istinitost.

2.4.3.1. Selektivnost

Selektivnost je vjerojatno najvažnija karakteristika ionsko-selektivne membrane, koja određuje njezinu specifičnost za ion analita (A) u prisutnosti smetajućih iona (B). Smetnje drugih iona unutar uzorka određene su njihovom kompetitivnom ekstrakcijom u membransku fazu. Rijetke su membrane selektivne samo za željeni analit, te je stoga nužno pri izboru senzora prepoznati ili predvidjeti moguće smetnje, koje treba maskirati ili selektivno ukloniti. U kvalitativnoj analizi selektivan je onaj reagens koji reagira s malim brojem sličnih tvari, a specifičan onaj koji u danim uvjetima daje reakciju samo s jednim sastojkom [51]. Sintezom i ugradnjom u polimernu matricu, lipofilnih i selektivnih ionofora (liganda), mogu se dobiti ISE zadovoljavajućih potenciometrijskih i elektrokemijskih svojstava [45].

U slučaju da otopina sadrži i druge ione tada odziv ISE možemo opisati Nicolskii-Eisenmanovom jednadžbom (12):

$$E_{A,B} = E_A^{\circ} + S \cdot \log \cdot (a_A + \sum_{B=1}^N K_{A,B}^{\text{pot}} \cdot a_B^{\frac{n_B}{n_A}}) \quad (12)$$

$E_{A,B}$ = izmjereni potencijal (EMF)

E_A° = standardni elektrodni potencijal

S = nagib elektrode

a_A = aktivitet iona analita

a_B = aktivitet smetajućeg iona

n_A = naboj iona analita

n_B = naboj smetajućeg iona

$K_{A,B}^{\text{pot}}$ = koeficijent potenciometrijske selektivnosti za primarni ion A u odnosu na smetajući ion B.

Praktično se koeficijent selektivnosti može odrediti metodama miješanih otopina (metoda stalne smetnje, metoda stalnog primarnog iona, metoda dviju otopina i metoda usporednog potencijala) ili metodama odvojenih otopina (metoda odvojenih otopina istih aktiviteta i metoda odvojenih otopina istih potencijala) [52].

2.4.3.2. Područje linearnosti

Linearnost (mjerno područje) je određena kao mogućnost senzora da unutar određenog koncentracijskog područja daje odziv proporcionalan koncentraciji analita u uzorku [53]. Test linearnosti potvrđuje da su otopine uzorka u koncentracijskom području u kojemu je odgovor detektora, linearno proporcionalne koncentraciji. Test se obično provodi na pet koncentracija u željenome radnom području metode [54]. Procjenjuje se matematički i grafički (umjerna krivulja ili kalibracijski pravac) prema jednadžbi (13).

$$y = a \cdot x + b \quad (13)$$

y = mjereni parametar

a = odsječak na ordinati ili slijepa vrijednost

x = koncentracija

b = nagib pravca

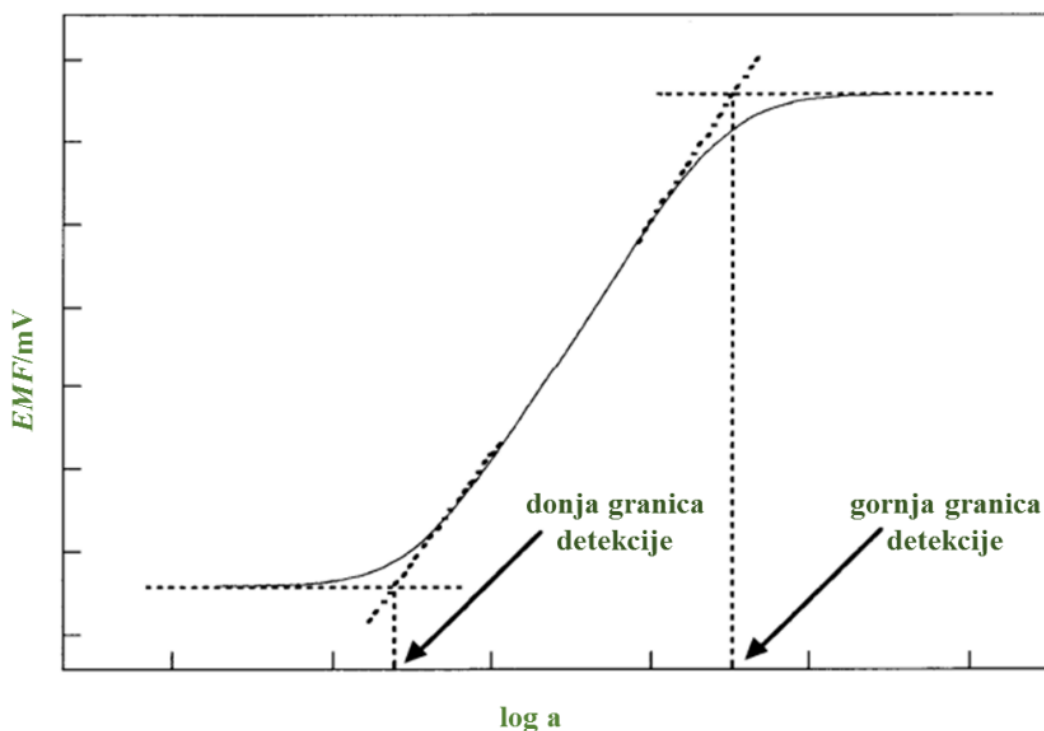
Za koeficijent determinacije uobičajeno se postavlja kriterij $R^2 \geq 0.99$, te se smatra dokazom prihvatljivog uklapanja podataka u regresijski pravac. Za vrlo niske koncentracije prihvaća se i kriterij $R^2 \geq 0.98$ [53].

2.4.3.3. Radno područje

Radno područje je raspon između gornje i donje koncentracije analita unutar kojega analitički senzor ima prihvatljivu točnost, preciznost i linearnost (preporučeno radno područje je 80-120 % koncentracije ispitivanog uzorka) i grubo odgovara području u kojem senzor ima Nernstovski nagib. Za određivanje tog parametra nije potrebno provoditi zasebne eksperimente, nego se zaključci izvode iz studije linearnosti.

2.4.3.4. Granica kvantifikacije i granica detekcije

Prema IUPAC-u [46], granica detekcije je definirana kao presjek ekstrapoliranih linearnih područja baždarne krivulje (Slika 9.).



Slika 9. Određivanje granice detekcije ISE.

Granica detekcije ili dokazivanja je najmanja količina analita koja se može kvalitativno dokazivati, dok je granica kvantifikacije najmanja količina analita koja se može, dovoljno pouzdano, kvantitativno odrediti [51]. Procjena može biti vizualna ili statistička. Vizualna se procjena može primijeniti i kod neinstrumentalnih i instrumentalnih metoda, uglavnom samo za granicu detekcije (svojstvo instrumenta da razlikuje signal od šuma instrumenta), a procjenjuje se najmanji signal koji se nedvojbeno može prepoznati. Omjer signal/šum može se primijeniti samo na analitičke postupke s baznom linijom, a prihvatljivi su omjeri 3 : 1 za granicu detekcije i 10 : 1 za granicu kvantifikacije. Statistički se granice detekcije i kvantifikacije mogu odrediti na bazi standardnog odstupanja signala i nagiba prema jednadžbi (14).

$$L_D = 3.3 s/a \quad (14)$$

odnosno

$$L_Q = 10 s/a \quad (15)$$

pri čemu je a nagib, a s standardno odstupanje regresijskog pravca. Parametar granice kvantifikacije iznimno je važan kod metoda kojima se određuju analiti u tragovima koji i u vrlo niskim koncentracijama mogu štetno djelovati na zdravlje ljudi i okoliš [53].

2.4.3.5. Tijek signala

Tijek signala (engl. *drift*) ili vrijeme odziva prema IUPAC-u, je vrijeme između trenutka u kojem je ISE uronjena u otopinu (ili trenutka u kojem je koncentracija primarnog iona promijenjena u otopini) i trenutka u kojem je potencijal jednak konačnom ili se mijenja u skladu s prethodno određenim uvjetima točnosti (npr. 0.3 mV/min). Određivanje tijeka izvedeno je pravocrtnim prilagođavanjem skupine podataka skupljenih u specifičnom periodu vremena u otopini stalnog sastava, koncentracije i temperature [55].

2.4.3.6. Točnost, preciznosti i istinitost

Točnost je stupanj podudarnosti između rezultata ispitivanja i prihvaćene referentne vrijednosti. Utvrđuje se utvrđivanjem istinitosti i preciznosti. Kako bi mjerenje smatrali točnim eksperimentalni podaci ne smiju odstupati više od $\pm 5\%$. Odstupanje se izračunava prema jednadžbi (16):

$$\text{pogreška (\%)} = \frac{\text{dobiveni rezultat} - \text{očekivani rezultat}}{\text{očekivani rezultat}} \cdot 100 \quad (16).$$

Preciznost senzora definiramo kao slaganje između niza mjerenja provedenih iz istog homogenog niza uzoraka prema propisanom analitičkom postupku. Eksperimenti preciznosti se rade u homogenim stvarnim uzorcima tj. u pripremljenim uzorcima. Ovisno o uvjetima u kojima se određuje, razlikujemo:

1. ponovljivost je parametar kojom se izražava preciznost rezultata; analiza istog uzorka kojega pod istim uvjetima analizira isti analitičar, na istoj opremi u kratkom vremenskom razdoblju [56];
2. međupreciznost je parametar koji opisuje rezultate ako su rađeni duže vrijeme u istom laboratoriju, no koji je bio podložan očekivanim promjenama (različiti analitičari, instrumenti, reagensi iz različitih boca i različitih dobavljača) [57];
3. obnovljivost je parametar koji nam opisuje rezultate ako su rađeni duže vrijeme u različitim laboratorijima, taj se parametar određuje u svrhu normiranja metode i rijetko ga provodi sam laboratorij [58].

Najbolji pokazatelji preciznosti su standardno odstupanje (Jednadžba (17)), varijanca ili srednje kvadratno odstupanje (Jednadžba (18)) i relativno standardno odstupanje (Jednadžba (19)).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (17)$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (18)$$

s = standardno odstupanje

s^2 = varijanca

n = ograničeni broj mjerenja

\bar{x} = srednja vrijednost

x_i = izmjerena vrijednost ($i = 1$ do n)

$n-1$ = stupanj slobode

$$RSO = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 [\%] \quad (19)$$

RSO = relativno standardno odstupanje

Istinitost metode definira se stupanj podudarnosti između srednje vrijednosti dobivene iz velikog niza rezultata ispitivanja i prihvaćene referentne vrijednosti. Istinitost se obično izražava kao mjerno odstupanje. Brojčani pokazatelj istinitosti eksperimentalno je utvrđen kao sustavna pogreška mjernog uređaja (engl. *bias*) koja se računa kao razlika aritmetičke sredine rezultata i referentne vrijednosti (Jednadžba (20)).

$$b = \bar{x} - x_{\text{ref}} \quad (20)$$

b = sustavna pogreška mjernog uređaja

\bar{x} = srednja vrijednost

x_{ref} = referentna vrijednost

ili sustavna pogreška mjernog uređaja, ali u postocima (Jednadžba (21))

$$b(\%) = \frac{\bar{x} - x_{\text{ref}}}{x_{\text{ref}}} \cdot 100 \% \quad (21).$$

Također, istinitost možemo procijeniti usporedbom rezultata ispitivane metode s rezultatima dobivenim referentnom metodom, te analizom uzorka poznate koncentracije i na kraju nacjepljivanjem matice ili uzorka poznatom koncentracijom referentnog materijala.

2.4.4. Tenzidne ionsko-selektivne elektrode

ISE koje se primjenjuju za određivanje tenzida nazivaju se još i tenzidne ionsko-selektivne elektrode [4, 59-66]. Prvu takvu elektrodu su razvili Gavach i suradnici 1970. godine [67, 68]. Do danas postoji više od 200 različitih tenzidnih ionsko-selektivnih elektroda, te su postale primarni alat za određivanje tenzida. Najčešće korištene tenzidne ionsko-selektivne elektrode su one s plastificiranom PVC membranom. Elektrode tog tipa su široko korištene zbog jednostavnosti i jeftine pripreme. Tenzidne ionsko-selektivne elektrode s PVC membranom mogu se konstruirati na razne načine: elektrode s tekućom membranom, elektrode s plastičnom membranom i elektrode s prevučenom žicom.

2.4.4.1. Odziv ionsko-selektivne elektrode za kationske tenzide

Tenzidi imaju sposobnost formiranja ionskih asocijata s ionima suprotnog naboja što je i temelj potenciometrijskog određivanja tenzida.



CAT^+ = kationi CATS, kationske boje, veliki kompleksni kationi, veliki organski kationi, itd.

AN^- = anioni ANS, veliki organski i anorganski anioni, itd.

Nastali ionski parovi tj. ionski asocijati, najčešće su netopljivi u vodi, te se mogu ekstrahirati u nepolarnim otapalima (svojstvo koje se koristi pri izolaciji senzorskog materijala). U praksi se koriste samo jednovalentni anioni i kationi, te su ioni unutar ionskih asocijata uvijek u odnosu 1:1.

Odziv ISE na CATS temelji se na sljedećem:

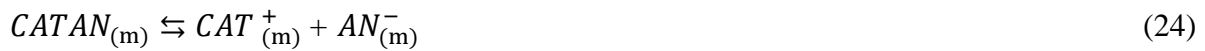
- a) ion analita, CS^+ potječe od potpuno disociranog kationskog tenzida CSX



CS^+ = kation kationskog tenzida

X^- = jednovalentni anion (najčešće Cl^- i Br^-)

b) senzorski materijal predstavlja električki nabijeni nosač *CATAN*. Disocijacija senzorskog materijala odvija se prema shemi:



(m)= predstavlja membransku fazu.

Reakcija ionske izmjene u membrani odvija se prema sljedećoj shemi:



Tekuća membrana s ionsko-izmjenjivačkim parom, u kontaktu je s vodenim otopinama kationa CS_{det}^+ (kation analita) i CS_{int}^+ (smetajući kation). Prevladajuće vrste koje postoje unutar takve membrane su slobodna mjesta AN^- i slobodni CS_{det}^+ i CS_{int}^+ , te su u membranskoj fazi moguće sljedeće kompeticijske reakcije:



i



Konstante stabilnosti tih reakcija su:

$$\beta_{CS_{det}AN^-} = \frac{[CS_{det}AN]}{[CS_{det}^+][AN^-]} \quad (28)$$

i

$$\beta_{CS_{int}AN^-} = \frac{[CS_{int}AN]}{[CS_{int}^+][AN^-]} \quad (29).$$

2.5. Nanotehnologija

Nanotehnologija je „znanost o malom“, to je sposobnost promatranja, mjerenja, manipuliranja i proizvodnje na nanometarskoj skali od 1 do 100 nm. Mala promjena u strukturi materijala može rezultirati posve novim svojstvima. Nanotehnologija je uzela zamah tek posljednjih godina iz jednostavnog razloga što znanstvenici prije nisu imali tehnologiju za tako male veličine [69].

Iako je ideja o nanotehnologiji potekla od fizičara Richarda Feynmana već u 50-im godinama, tek 2000-ih je SAD pokrenuo prvi nacionalni program za nanotehnologiju. U posljednjem desetljeću nanotehnologija je doživjela veliki rast i danas je u svakodnevnoj primjeni iako možda toga nismo svjesni [69].

Nanomaterijale možemo podijeliti prema njihovoj veličini i morfologiji (oblik i struktura), porijekla i njihovog kemijskog sastava. Podjelu prema njihovoj veličini i morfologiji predložili su *Pokropivny* i *Skorokhod* 2008. godine [70]. S obzirom da je veličina karakteristika nanomaterijala, što ukazuje i sam naziv *nano*, nanomaterijali se mogu podijeliti u četiri osnovne skupine:

- nultodimenzionalni (0D)
- jednodimenzionalni (1D)
- dvodimenzionalni (2D)
- trodimenzionalni (3D).

Za razliku od nultodimenzionalnih nanostrukture, kod kojih su sve dimenzije manje od 100 nm, jednodimenzionalne nanostrukture imaju bar jednu dimenziju veću od 100 nm [71]. Postoje različiti morfološki oblici 1D nanostrukture, od kojih su u nanotehnologiji najčešće proučavani sljedeći: nanovlakna (engl. *nanofibers*), nanožice (engl. *nanowires*), nanotrake (engl. *nanobelts*), nanošipke (engl. *nanorods*), nanocjevčice (engl. *nanotubes*). Dok 2D strukturi pripada grafit, a 3D strukturi pripada dijamant.

Primjena nanomaterijala je široka, primjenjuju se na odjeći za zaštitu od mrlja, zaštiti na naočalama, ambalažama za hranu, lijekovima u medicini, kremama za njegu, tehnikama i svakim danom broj primjena raste sve više. Očekuje se da će biti moguće napraviti od nanožica jako male procesore i elektroničke uređaje, što bi značajno utjecalo na budući izgled i funkcionalnost potrošačke elektronike.

Naime, utvrđeno je da strukture dimenzija manjih od 100 nm imaju nova, različita svojstva od svojstava koja ista materija ima u strukturi velikih dimenzija. To se očituje u fizikalnim i kemijskim svojstvima koja sada ovise o veličini čestice. Najočitiiji učinak pri smanjenju dimenzija materijalne čestice jest veliko povećanje površine u odnosu na volumen tvari. Kod nanočestica fizikalno-kemijska svojstva površine dominiraju svojstvima u unutrašnjosti tvari.

Prema porijeklu nanomaterijali mogu biti prirodni ili antropogeni. U prirodne nanomaterijale možemo svrstati npr. fuleren i čađu. Njihovo prirodno porijeklo može poticati od kometa i asteroida koji su iz kozmosa stigli do zemljine površine, a mogu se formirati i iz policikličnih aromatičnih ugljikovodika iz algi u toku metamorfoze na temperaturama između 300 °C i 500 °C, u prisustvu elementarnog sumpora ili tokom prirodnih procesa sagorijevanja [72]. Nanomaterijali antropogenog porijekla mogu se formirati slučajno tokom raznih aktivnosti (proizvodnje: hrane, električne energije, dizel goriva) ili mogu biti proizvedeni za različite namjene [73].

Prema kemijskom sastavu nanomaterijali se mogu podijeliti na organske i neorganske. U grupu organskih nanomaterijala pripadaju materijali koji sadrže ugljik. Ugljikovi nanomaterijali uglavnom se sastoje od preko 95 % ugljika i danas se mogu sintetizirati s velikom kontrolom u pogledu sastava (organski, polimerni, biološki), strukture i sadržaja funkcionalnih grupa.

2.5.1. Ugljik

Antoine Lavoisier 1789. godine uvodi ugljik kao kemijski element u svoju knjigu [74]. Međunarodni naziv je izveden od latinske riječi *carbo* što znači ugljen. Ugljik je jedinstven i zanimljiv element u periodnom sustavu elemenata zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava. U elementarnom stanju ugljik ima šest elektrona i elektronsku konfiguraciju $1s^2 2s^2 2p^2$. Mala razlika energije između 2s i 2p nivoa olakšava pobuđivanje jednog elektrona iz s orbitale u praznu p orbitalu višeg energetskog nivoa. U zavisnosti od vezivanja sa susjednim atomima, ovo pobuđivanje dovodi do sp, sp^2 ili sp^3 hibridizacije na ugljikovom atomu. Energija oslobođena iz kovalentnog vezivanja sa susjednim atomima kompenzira energiju prelaska elektrona u više energetsko stanje [75]. Hibridizacije ugljika objašnjavaju raznovrsnost njegovih spojeva (do sada je otkriveno oko 16 milijuna spojeva ugljika), kao i razliku u konfiguracijama ugljika (Slika 10.). U zavisnosti od tipa hibridizacije ugljik može postojati u dvije (najpoznatije) alotropske modifikacije: dijamant, grafit, grafen i fuleren. Dijamant i grafit su faze čvrstog ugljika poznate od najranijih vremena. Fuleren je nedavno otkriven, zatim su slijedila otkrića fulerena raznovrsnih oblika i svojstava, a među njima su bile i ugljikove nanocjevčice (engl. *carbon nanotubes*, CNT).

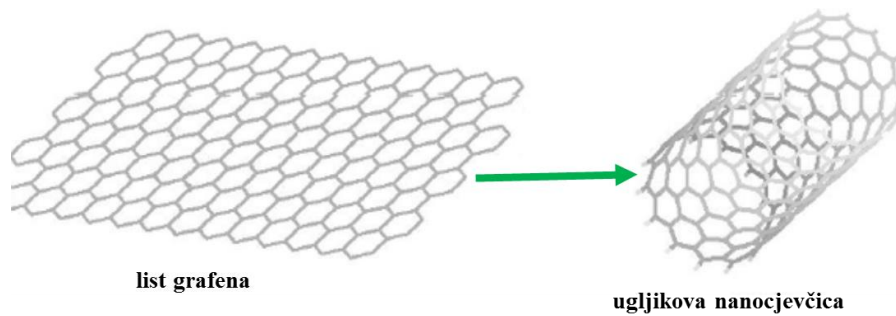
Na visokim temperaturama ili tlakovima, ugljik zauzima termodinamički povoljnu tetraedarsku sp^3 hibridizaciju dijamanta. Na nižim temperaturama, ugljik posjeduje sp^2 hibridizaciju u jednoj ravnini i oblikuje listove monosloja u kojima je vezan s tri σ kovalentne i jednom π vezom za susjedne C-atome. Slabe interakcije izvan ravnine su zbir van der Waals-ovih sila i interakcija između preklopljenih π molekulskih orbitala paralelnih listova. Na nanoskali, grafenski slojevi su termodinamički stabilniji kao trodimenzionalne strukture. Velika energija koja se generira od zakrivljene planarne površine grafita kompenzira se smanjenjem nepovoljnih horizontalnih veza. Fulereni i CNT zato imaju mnoge osobine grafita, ali također pokazuju različite i promjenljive osobine kao posljedice kvantnih efekata na nanoskali, poboljšan karakter sp^3 hibridizacije i zatvorenu topologiju [76].



Slika 10. Mnoge kemijske i električne karakteristike spojeva ugljika su određene dominantnim hibridizacijskim stanjem ugljika [75].

2.5.2. Ugljikove nanocjevčice

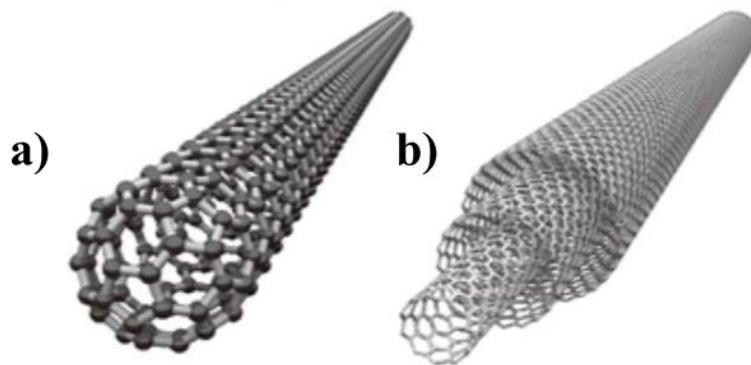
CNT je otkrio Sumio Iijima 1991. godine, tijekom sinteze fulerena [77]. To su strukture cilindričnog oblika koje su nastale uvijanjem jednog ili više listova grafena dimenzija promjera između 0.7 i 1.4 nm, a dužina i nekoliko tisuća puta veća od promjera, te se mogu smatrati jednodimenzionalnim strukturama. Sastoje se iz dva dijela: zida cjevčica i „kapica“ fullerenske strukture na vrhovima cilindara (Slika 11.) [78]. Nanocjevčice se razlikuju od grafenskih ploča na dva načina. Prvo, jednodimenzionalna geometrija nanocjevčica izaziva zatvaranje na krajevima [79]. Drugo, orijentacija uvijenih listova grafena ima veliki utjecaj na elektronske osobine CNT. Za razliku od nultodimenzionalnih nanomaterijala, stupanj zakrivljenosti u nanocjevčicama je ograničen na jednu dimenziju, a jači sp^2 karakter ovog vezivanja smanjuje pritisak energije na bočne ugljikove atome [80].



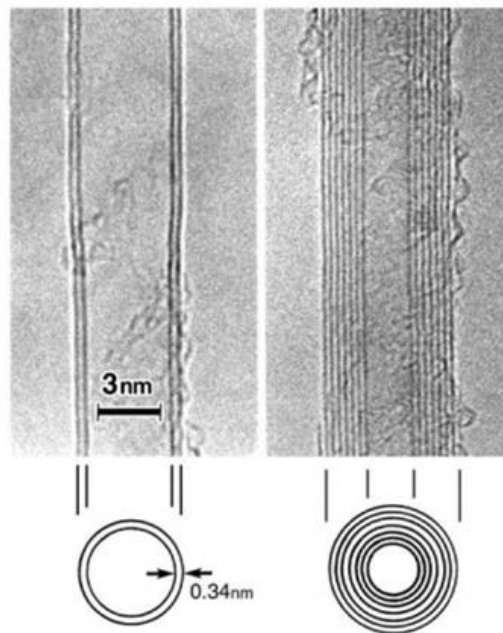
Slika 11. Slikoviti prikaz uvijanja lista grafena u ugljikovu nanocjevčicu [81].

U zavisnosti od broja grafenskih listova razlikuju se dva osnovna tipa ugljikovih nanocjevčica još kako ih je i Iijima podijelio [82]:

- a) ugljikove jednostjenčane nanocjevčice (engl. *single-walled carbon nanotubes*, SWCNT), jedan koncentrični valjak, promjera od 0.4 do 3.0 nm i duljine od 20 do 1000 nm [22], a stjenka je debljine jednog atoma ugljika (Slika 12. a)),
- b) ugljikove višestjenčane nanocjevčice (engl. *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT), 2-10 koncentričnih valjaka ili jednostjenčanih nanocjevčica, promjera od 1.4 do 100 nm te duljine od 1 do 50 μm [21] (Slika 12. b) i Slika 13.).



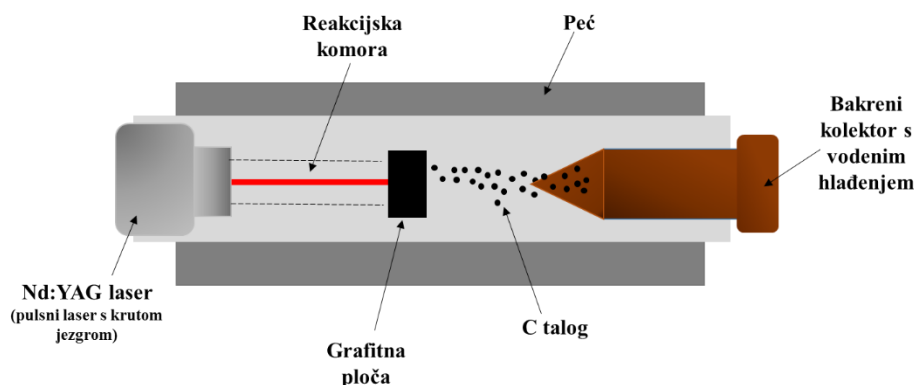
Slika 12. Prikaz ugljikovih nanocjevčica: a) jednostjenčane nanocjevčice, jedan koncentrični valjak; b) višestjenčane nanocjevčice, nekoliko koncentričnih valjaka [83].



Slika 13. Prikazi višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica prvi puta snimljene s transmisijskim elektronskim mikroskopom [77].

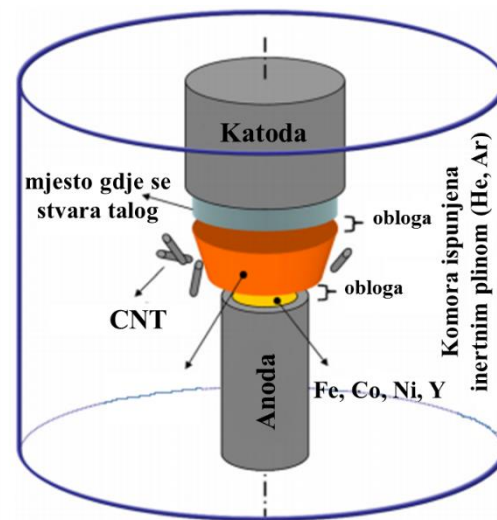
CNT najčešće se dobivaju [84]:

- a) metodom laserske ablacije (engl. *laser ablation*). Aparatura (Slika 14.) se sastoji od grafitne ploče zatvorene u atmosferi inertnog plina (Ar, He ili u novije doba N) pod vrlo niskim tlakom. Pulsni laser se koristi za isparavanje grafitne ploče koja se grije na 1200 °C. Hlađenjem isparenog ugljika dolazi do njegove brze kondenzacije i formiranja klastera na površini plinskog katalizatora. Od svih klastera, cjevaste molekule rastu u SWCNT dok čestice katalizatora ne postanu prevelike ili dok uvjeti ne postanu takvi da ugljik više ne može difundirati preko površine katalizatora [85]. Prilikom uporabe čistih grafitnih elektroda sinteza će ići u smjeru SWCNT, a ako je jedna elektroda smjesa, grafita sa Co, Ni, Fe ili Y, tada sinteza ide u smjeru MWCNT. CNT sintetizirane ovom metodom su čišće (oko 90% čistoće) nego one sintetizirane metodom lučnog pražnjenja, dok promjenom parametara tijekom proizvodnje možemo utjecati na promjer i veličinu nanocjevčica.



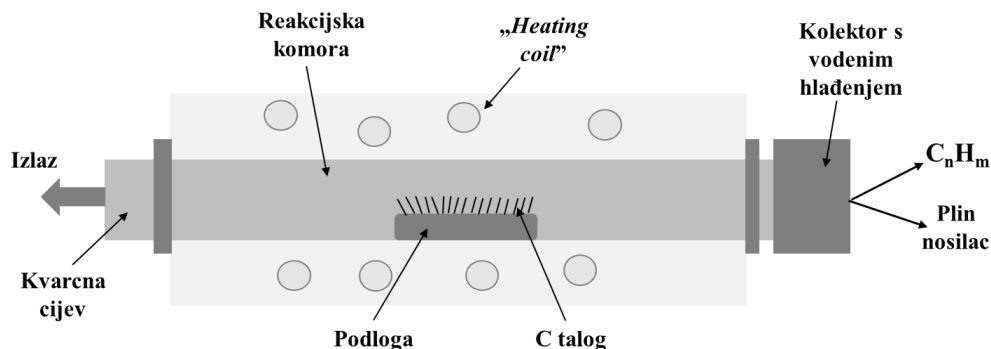
Slika 14. Shematski prikaz aparature za lasersku ablaciju [85].

- b) metodom lučnog pražnjenja (engl. *arc-discharge*). Ova metoda se najprije koristila za proizvodnju fulerena C_{60} , a danas je najjednostavnija metoda za dobivanje SWCNT i MWCNT [86]. Dvije grafitne elektrode u međusobnom razmaku od 1 mm smještene su u prostoru koji je ispunjen inertnim plinom (najčešće Ar i He) na vrlo niskom tlaku (500 – 700 mbar). Jednosmjerna struja (50 – 100 A), pri naponu od oko 20 V stvara visokotemperaturno pražnjenje ($> 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$, plazma) između dvije grafitne elektrode [87] (Slika 15.). Pražnjenje dovodi do otparavanja grafitnih štapića te kondenziranjem nastaje talog koji uz CNT sadrži različite fulerene i amorfni ugljik. Ukoliko je cilj ove metode sinteza SWCNT tada će anoda sadržavati katalizator (Fe, Co, Ni, Y). Kvaliteta odnosno čistoća CNT ovisit će ponajprije o vrsti katalizatora koji se koristi, tlaku, plinu, struji te i o samoj geometriji sustava [88]. Promjer CNT sintetiziranih ovom metodom iznosi 1.2 nm do 1.4 nm. Uporabom obje grafitne elektrode glavni će produkt biti MWCNT promjera 1-3 nm. U ovom procesu nije potreban katalizator, koriste se čiste grafitne elektrode, zbog toga MWCNT nije potrebno pročišćavati kiselinom tako da mogu biti sintetizirane s vrlo malo „defekata“.



Slika 15. Shematski prikaz aparature za metodu lučnog pražnjenja [88].

- c) metodom kemijske depozicije pare (engl. *chemical vapor deposition*, CVD) (Slika 16.). Ova metoda zahtjeva izvor ugljika u plinskoj fazi i izvor energije kao što je plazma ili grijani kvarc za prijenos energije plinovitim molekulama ugljika. Najčešći izvori plinovitog ugljika su metan, monoksid ili acetilen. Izvor energije služi za „razbijanje“ molekula na reaktivni atomski ugljik. Zatim će ugljik difundirati na podlogu gdje se atomi zagriju i oblože katalizatorima (Ni, Fe ili Co) i tu CNT počinju rasti. Uporabom ove metode može se kontrolirati rast i promjer CNT. Uz uporabu odgovarajućeg katalizatora razvijat će se SWCNT [89]. Temperature za sintezu nanocjevčica CVD metodom su od 650 °C do 900 °C [90]. Prednosti metode CVD su: niska temperatura, mali troškovi za sklapanje aparature, mogućnost sinteze ugljikovih nanocjevčica u većim količinama te lako kontroliranje procesa. CVD se koristi za sintezu SWCNT i MWCNT [91].

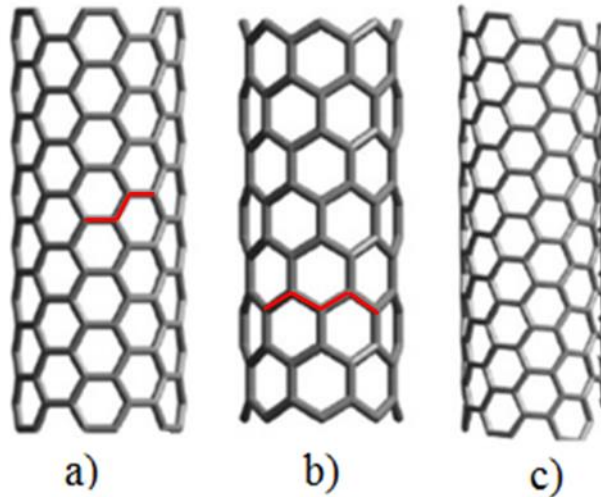


Slika 16. Shematski prikaz aparature za kemijsku depoziciju pare koja koristi kvarc kao izvor energije [85].

Čistoća CNT je dosta bitna za njihovu primjenu, a različitim procesima sinteze one sadrže dosta nečistoća stoga pročišćavanje ima veliki značaj. Glavne nečistoće nastale procesom sinteze CNT su grafit, amorfni ugljik, metalni katalizatori i manji fulereni. Tehnike pročišćavanja CNT mogu biti podijeljene na one kod kojih se selekcija odvija prema veličini (odvajanje CNT od nečistoća) i one kod kojih će se selekcija odvijati prema strukturi (detaljnija selekcija prema promjeru). U tehnike pročišćavanja pripadaju oksidacija, tretman kiselinom, kaljenje, ultrasonifikacija, mikrofiltracija, feromagnetna separacija, funkcionalizacija, kromatografske tehnike i pročišćavanje polimerom. U industriji se koriste oksidacijske tehnike i kiselinske tehnike pročišćavanja koje mogu narušiti strukturu CNT.

2.5.2.1. Geometrija ugljikovih nanocjevčica

Postoji više načina na koje se može listić grafena uviti, jer se krajevi bilo kojeg vektora koji spajaju dvije kristalografske ekvivalentne točke u listu grafena mogu spojiti, zbog toga imamo tri oblika ugljikovih nanocjevčica (Slika 17.) [92].



Slika 17. Postoje tri oblika SWCNT : a) engl. *armchair*, b) engl. *zigzag*, c) engl. *chiral*; dobile su ime prema obliku poprečnog prstena ugljikovih atoma [93].

Vektor je linearna kombinacija dva translacijska vektora rešetke a i b . Jedinična ćelija je određena vektorima C_h i T (Slika 18.), pri čemu T predstavlja CNT os, a C_h je jednak [94]:

$$C_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = (n, m) \quad (30)$$

gdje su a_1 (duž *zigzag* linije) i a_2 (duž *armchair* linije) jedinični vektori, a n i m brojevi koji predstavljaju moguću cilindričnu CNT strukturu. Promjer nanocjevčice možemo izraziti sljedećom jednačinom [95]:

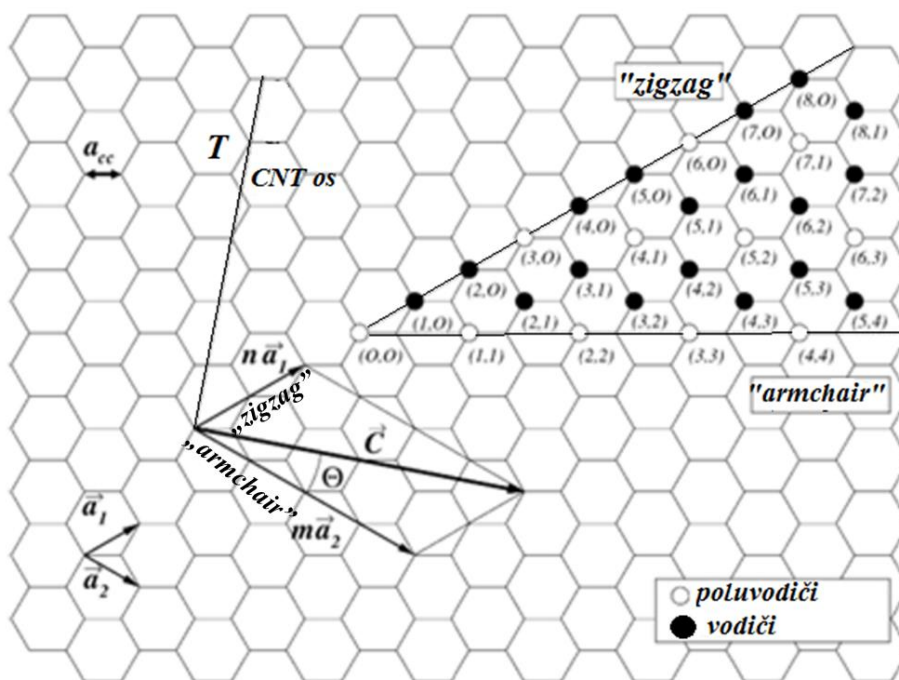
$$d = \frac{|C_h|}{\pi} = 0.0783nm \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (31)$$

Uvijanjem grafenske ravnine oko osi simetrije formira se oblik *zigzag* ($m = 0$) ili *armchair* ($n = m$). Kut uvijanja ili kiralni kut (θ) formira se između C_h i linije *armchair* i jednak je

$$\theta = \sin^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \right] \quad (32)$$

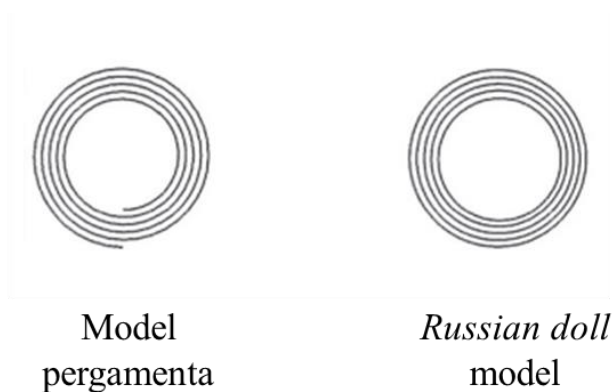
Kiralnost nanocjevčice je određena orijentacijom šestočlanog ugljikovog prstena rešetke u odnosu na CNT os. *Armchair* oblik se formira onog trenutka kada se C_h vektor nalazi na *armchair* liniji ($\theta = 0$) (Slika 17. a)), a ako je $\theta = 30^\circ$ tada će se formirati *zigzag* oblik (Slika 17. b)). Kada je grafenska ravnina uvinuta u suprotnome pravcu od osi simetrije onda CNT poprima *chiral* oblik ($0^\circ < \theta > 30^\circ$) (Slika 17. c)).

Različiti CNT tipovi imaju različita električna svojstva [96]. Ako je $n = m$ nanocjevčica je vodič, ako je $n - m$ višekratnik broja 3, nanocjevčica je poluvodič s malim zabranjenim pojasom, a inače je nanocjevčica umjereni poluvodič. U skladu s pravilom slijedi da su nanocjevčice *armchair* oblika vodiči, a svi ostali oblici su poluvodiči. Možemo reći da su dvije trećine nanocjevčica poluvodiči, a trećina je metalna [97]. Navedeno pravilo odstupa kod nanocjevčica malih promjera. Zabranjeno područje poluvodičkih nanocjevčica može biti od 0 do 2 eV, dok vodljive nanocjevčice teoretski mogu voditi struju gustoće do $4 \cdot 10^9$ A/cm² što je tisuću puta više od metala poput bakra [98].



Slika 18. Različiti načini spajanja vektora [99].

Geometrija MWCNT je malo drugačija. MWCNT se sastoje od koncentričnih jednoslojnih ugljikovih nanocjevčica različitih promjera. Postoje dva modela koja se koriste za opisivanje strukture MWCNT (Slika 19.). “*Russian doll*“ model podrazumijeva da su slojevi grafena urolani i poredani u koncentrične cilindre, dok model pergamenta podrazumijeva da je jedan sloj grafena uvijen sam oko svoje osi i nalikuje svitku pergamenta.



Slika 19. Shematski prikaz poprečnog presjeka dvaju modela MWCNT [100].

2.5.2.2. Svojstva ugljikovih nanocjevčica

Nanocjevčice imaju najjednostavniji kemijski sastav i konfiguraciju atomskih veza, a od svih nanomaterijala pokazuju najekstremniju različitost u strukturi i svojstvima koja ovise o toj strukturi [84].

Svojstva CNT na kojima se temelji njihova primjena:

- stabilne su do 2800 °C u vakuumu i do 750 °C na zraku [101] (smatra se da to svojstvo proizlazi iz njihove grafitne prirode i specifične šesterokutne strukture u kojoj se sile istezanja raspoređuju većom površinom i dijelom zbog jakosti kemijske veze između atoma ugljika);
- veliki omjer između duljine i radijusa;
- građene su od sp^2 ugljikovih atoma te zbog takve građe imaju dobra električna svojstva (prijenos elektrona) kao posljedicu "slobodnih" elektrona na površini cjevčica "oslobođenih" u sp^2 hibridizaciji atomskih orbitala ugljika [102], imaju električna svojstva metala, poluvodiča (duž cijele osi) ili izolatora (na krajevima), što ovisi o njihovom promjeru, kiralnosti i površinskoj modifikaciji;
- imaju veliku mehaničku čvrstoću; čvršće su i fleksibilnije od ugljikova vlakna (engl. *carbon fiber*), stotinu puta čvršće od čeličnih istog presjeka, a znatno lakše od aluminija;
- svojstva im se mogu promijeniti umetanjem metala u unutrašnjost cijevi, pri čemu nastaju električni i magnetski nanovodovi; mogu se umetnuti i plinovi i tako služe za spremanje ili odvajanje plinova [103];
- CNT se odlikuju velikom specifičnom površinom, koja se za MWCNT kreće do $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, a u slučaju pojedinih MWCNT i do $1300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Zbog prisutnih praznina unutar jezgre, CNT imaju malu gustoću ($\rho = 6.0 \text{ gcm}^{-3}$ SWCNT, $\rho = 1-2 \text{ gcm}^{-3}$ MWCNT) [104].

2.5.2.3. Funkcionalizacija ugljikovih nanocjevčica

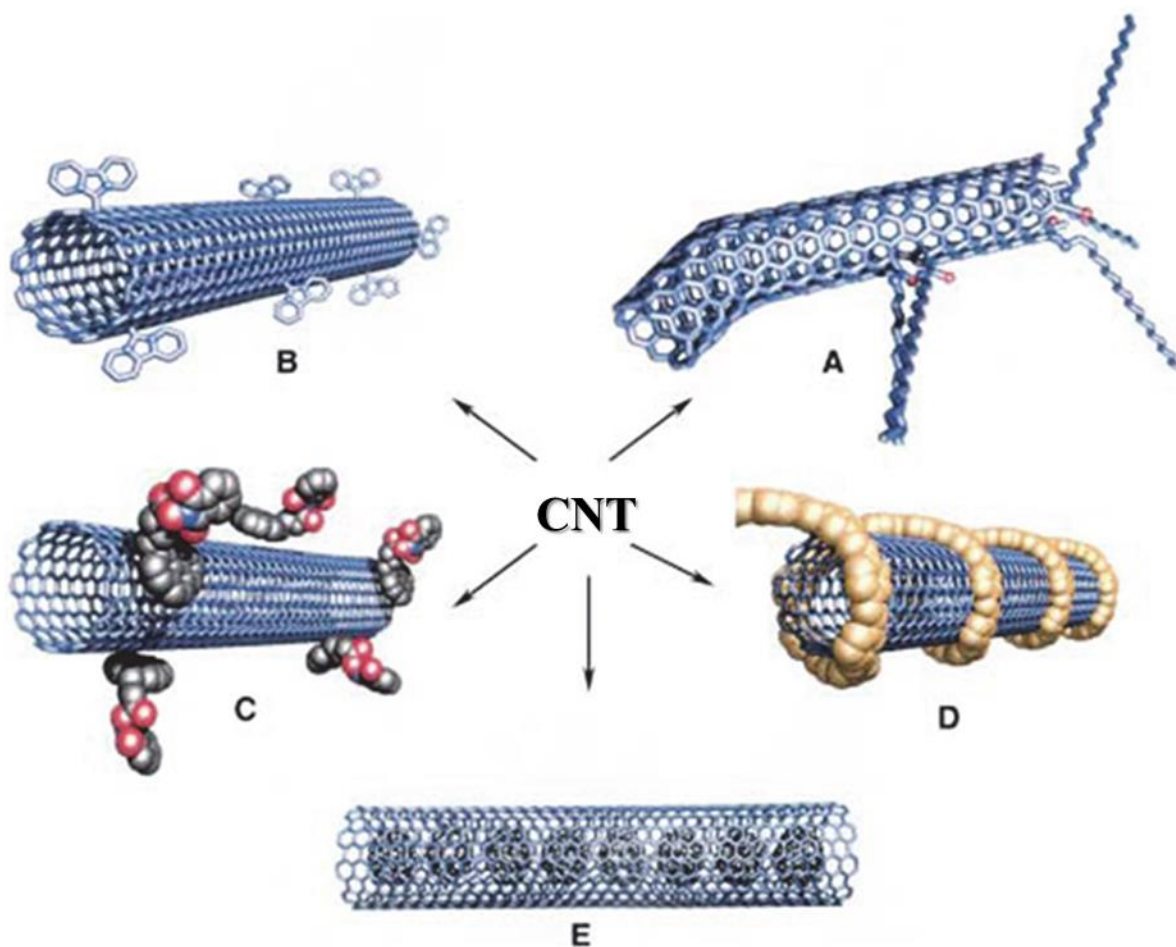
Jake van der Waalsove sile i $\pi - \pi$ interakcije koje se pojavljuju između ugljikovih nanocjevčica uvelike otežavaju njihovu manipulaciju i upotrebu, te dovode do male disperzije CNT u polarnim otapalima [105]. Hidrofobne karakteristike CNT dovode do sušenja i istiskivanja intersticijalne vode iz pojedinih dijelova njihove strukture [105], zbog toga teže aglomeraciji i taloženju u vodi, kao polarnom otapalu, zahvaljujući privlačnim interakcijama, uglavnom Londonovim disperzijskim silama.

CNT imaju veliki potencijal za primjenu u različitim tehnologijama, međutim mala disperzivnost i teška manipulacija u vodenim otapalima, znatno ograničavaju njihovu upotrebu. Kako bismo povećali disperzivnost CNT podliježu mehaničkim ili kemijskim metodama disperzije. Mehanička metoda disperzije je ultrazvuk koji razdvaja CNT, dok je kemijska metoda funkcionalizacija. Funkcionalizacijom se povećavaju adhezivna svojstva i smanjuje se tendencija stvaranja aglomerata u polarnim otapalima. Agresivna kemijska funkcionalizacija, kao što je korištenje jakih kiselina na visokim temperaturama, može dovesti do narušavanja CNT strukture.

Funkcionalizacija se može provoditi:

- a) mehanički, gdje dolazi do usitnjavanja nanocjevčica te nastajanja reaktivnih mjesta mehaničkim putem;
- b) zračenjem, gdje energija zračenja stvara reaktivna mjesta na nanocjevčicama, površina nanocjevčica se tretira plazmom, γ -zračenjem i snopom elektrona te nema upotrebe otapala;
- c) endohedralno ispunjavanje unutrašnjih šupljina nanocjevčica - endohedralna funkcionalizacija;
- d) fizikalno-kemijskim metodama, što je najčešće korištena metoda za funkcionalizaciju ugljikovih nanocjevčica, a razlikujemo kovalentno i nekovalentno funkcionaliziranje.

Postoje različiti načini CNT funkcionalizacije koji se mogu pronaći u literaturi, a mogu se podijeliti u tri velike grupe: a) kovalentna, b) nekovalentna i c) endohedralna (Slika 20.).

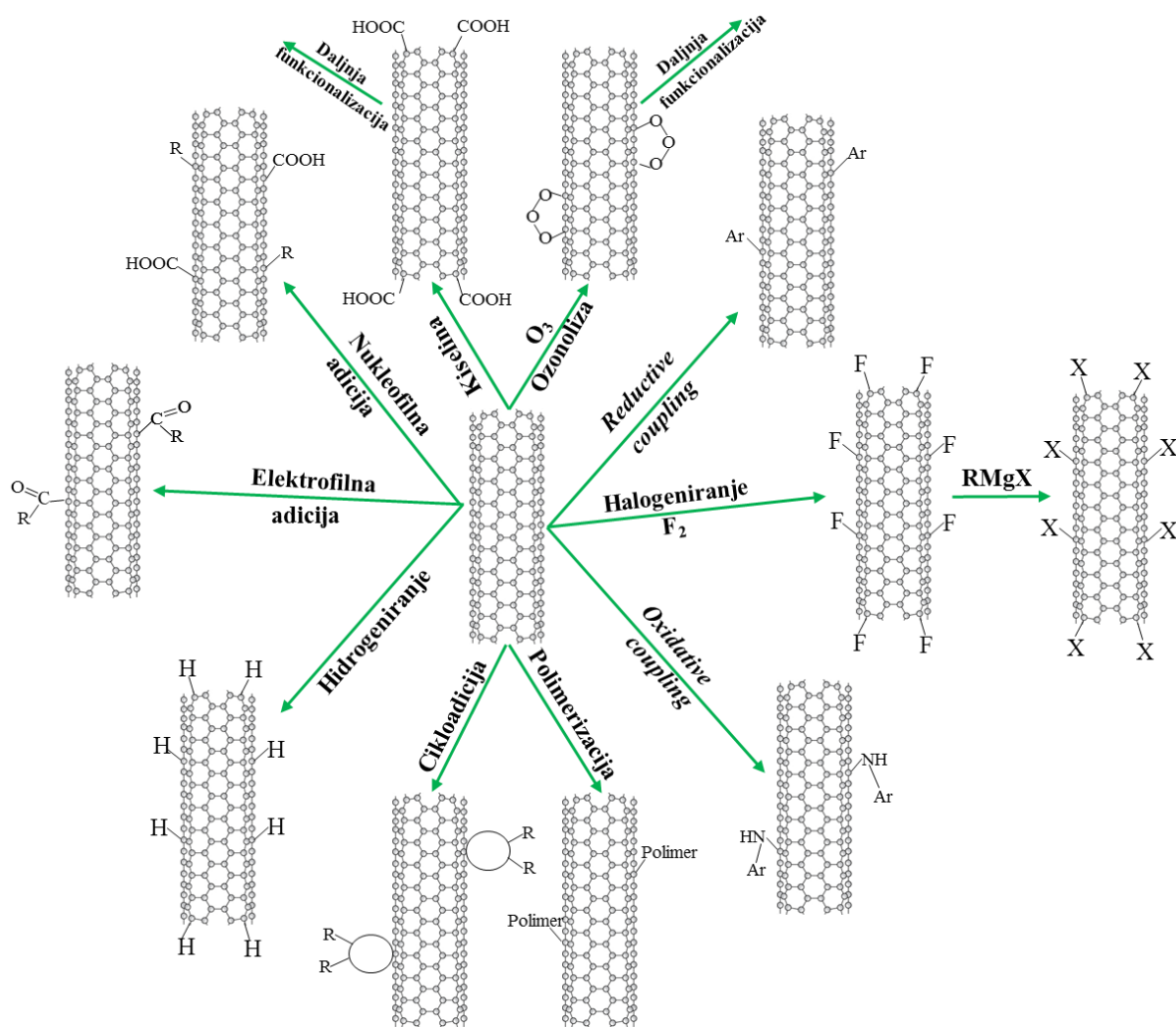


Slika 20. Mogućnost funkcionalizacije ugljikovih nanocjevčica: (A) funkcionalizacija preko „defektnih“ grupa, (B) kovalentna funkcionalizacija bočnih zidova, (C) nekovalentna funkcionalizacija tenzidima, (D) nekovalentna funkcionalizacija polimerima, (E) endohedralna funkcionalizacija (u ovom primjeru sa C₆₀) [99].

Nekovalentne interakcije CNT podrazumijevaju formiranje nekovalentnih agregata s tenzidima (površinski aktivnim molekulama), oslojavanje CNT polimerima, uključujući i DNK [106], nekovalentne interakcije biomolekula i CNT (Slika 20. (C) i (D)). Nekovalentna funkcionalizacija može se provoditi adsorpcijom, oslojavanjem te izravnim i neizravnim putem. Kod nekovalentne funkcionalizacije neizbježna je uporaba organskih spojeva, čija se veličina kreće od malih molekula do polimera. Površinska svojstva CNT modificiraju se oslojavanjem medijatora oko njih ili adsorpcijom medijatora na CNT. Sve interakcije kod ove vrste funkcionalizacija temelje se na $\pi - \pi$ privlačenjima, van der Waalsovima silama i prijenosu naboja.

Kovalentna funkcionalizacija, ili engl. *defect functionalization* [107], (Slika 20. (A) i (B)) uglavnom se javlja na krajevima CNT i/ili na njihovim bočnim zidovima, gdje se pojavljuju sp^3 hibridizirana mjesta ($\sigma - \pi$ veza) tzv. „defektna“ mjesta [106], pri čemu se funkcionalna grupa kovalentnom vezom direktno veže za površinu ili indirektno za neku funkcionalnu grupu (npr. $-\text{COOH}$, $-\text{COH}$ ili $-\text{OH}$). Direktna funkcionalizacija bočnih zidova CNT organskim grupama je moguća uporabom reaktivnih vrsta kao što su nitreni, karbeni i radikali [108,109]. Indirektna kovalentna funkcionalizacija koristi kemijske transformacije karboksilnih grupa na otvorenim krajevima CNT i rupama na bočnim zidovima. Ove karboksilne grupe su mogle postojati na tek proizvedenim CNT, ali i nastati tokom oksidativnog pročišćavanja.

Kod kovalentne funkcionalizacije dolazi do stvaranja kovalentne veze između CNT i reaktivne molekule (njenog dijela) i do narušavanja sp^2 hibridizacije, a kod nekovalentne funkcionalizacije sp^2 hibridizacija ostaje sačuvana i time se poboljšava dispergiranosti [110]. Različiti primjeri kovalentne funkcionalizaciji su prikazani na Slika 21.



Slika 21. Primjeri kovalentne funkcionalizacije.

Funkcionalizacija učinjena kovalentnim vezanjem molekula (određene molekule ili više njih) na bočne stjenke nanocjevčica može potpuno promijeniti njihova električna svojstva, tj. učiniti ih električnim izolatorima. Zato prednost ima funkcionalizacija površine uz nekovalentno vezanje. Pri kemijskoj funkcionalizaciji površina CNT se najčešće, u cilju postizanja što uspješnije interakcije s ciljanim analitom, prekrije određenim polimerom jer polimer sprječava reakcije s neželjenim molekulama, a svojstva nanocjevčica se ne mijenjaju.

Endohedralna funkcionalizacija podrazumijeva umetanje različitih nanostrukturiranih materijala (oksida metala, fluorescentnih nanočestica, polimera, C₆₀ i ugljikovih nanovlakana) unutar CNT [111] (Slika 20. (E)).

2.6. Metode određivanja kationskih tenzida

Zbog pozitivno nabijene organske grupe (dominira pozitivno nabijen dušikov atom, mogući su i sumpor i fosfor, no rijetko), CATS adsorbiraju na negativno nabijene površine kao što su tkanine, kosa i stanične membrane bakterija, zato se ova vrsta tenzida najčešće koristi u sredstvima za omekšavanje, sredstvima za uređivanje kose i u antibakterijskim sredstvima. Imaju pozitivno nabijen hidrofil, kvarterni amonijev kation. U aerobnim uvjetima su biorazgradivi, ali zadržavaju toksičnost i pri malim koncentracijama. Kako se velike količine kationskih tenzida svakodnevno proizvode i koriste, važno je odrediti njihove točne koncentracije. U usporedbi s anionskim i neionskim tenzidima, kationski predstavljaju jednu manju grupu. CATS 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. [22]. CATS su uglavnom blago kiseli i nisu kompatibilni s lužnatim otopinama. Kompatibilni su s neionskim, ali ne i s anionskim tenzidima. CATS se nikada ne smiju upotrebljavati u smjesi s anionskim tenzidom (AN), jer su to ioni suprotnog naboja, pa čine netopljive soli koje nisu površinski aktivne tvari.

2.6.1. Titracija u dvije faze

Titracija u dvije faze je standardna (volumetrijska) metoda za određivanje CATS [112,113]. Metoda se temelji na ekstrakciji ionskog para kationskog tenzida (CAT) i anionske boje (indikatora) u organskom otapalu (najčešće kloroform). Zatim se u malim inkrementima dodaje AN kao titrant koji prvo reagira s CAT u vodenom sloju, a zatim istiskuje anionski indikator iz njegove soli s CAT, pri čemu boja, koja sama po sebi nije topljiva u organskom sloju, prelazi u vodeni sloj. Kada je na taj način sav anionski indikator istisnut, kloroformski sloj se obezboji i to predstavlja završnu točku titracije. Nedostaci ove metode su: vizualna detekcija završne točke (problem kod mutnih i obojenih uzoraka), ovisnost točnosti određivanja o iskustvu analitičara koji izvodi metodu, upitna primjenjivost kod sve složenijih sastava deterdženata (kemijske interferencije), teška automatizacija metode, uporaba kloroforma (kancerogeno organsko otapalo) te povećani troškovi za zbrinjavanje otpada. Unatoč nizu nedostataka ova metoda se i danas koristi kao referentna u mnogim laboratorijima.

Sakai [114] je predložio metodu za određivanje kvarternih amonijevih soli i aromatskih amina u farmaceutskim proizvodima titracijom u dvije faze. Natrijev tetrakis(4-fluorofenil)borat i natrijev tetrafenilborat korišteni su kao titranti, a kalijev tetrabromofenolftalein-etil-ester kao indikator. Detekcija završne točke titracije je vizualna.

2.6.2. Potenciometrijske metode

Potenciometrijskim metodama moguće je izbjeći sve nedostatke titracije u dvije faze koristeći ISE kao indikator tijekom potenciometrijske titracije. Metode se temelje na stvaranju ionskog para između CAT i anionskog titranta.

Gavach i Seta [115] su 1970. prvi razvili tenzidno-selektivnu elektrodu s tekućom membranom za određivanje CATS, temeljenu na formiranju ionskog asocijata CAT i pikratnog ili tetrafenilboratnog aniona.

Fogg i suradnici [116] su, 1974. godine, razvili ISE za određivanje CATS s čvrstom membranom od silikonske gume (engl. *silicon-rubber heterogeneous solid-state electrode*).

Vytrás i suradnici [117-119] priredili su elektrodu od aluminijske žice prevučene plastificiranom PVC membranom. Elektroda se koristila za određivanje i CATS i ANS tenzida. Koristili su natrijev tetrafenilborat kao titrant. Elektroda je davala oštre skokove potencijala u ekvivalentnoj točki. Vytrás je objavio i revijalni članak koji opisuje korištenje elektroda ovog tipa za određivanje svih vrsta tenzida [120]. Također je pokazao da ukoliko prilikom rada elektroda osjetljiva na ionske tenzide promijeni svoje osobine, dovoljno je izvesti nekoliko titracija kako bi elektroda povratila svoja svojstva. To objašnjava spontanom ugrađivanjem ionskog para koji nastaje tijekom titracije u membranu elektrode [121].

Abbas i suradnici [122] su koristili PVC membranu za određivanje CATS u vodici za ispiranje usta u kojoj je kao senzorski materijal bio ionski par cetilpiridinijev jodomerkurat.

Mahajan i suradnici [123] koristili su ionske asocijate tetradeciltrimetilamonijeva dodecilsulfata (TTA⁺) i heksadecilpiridinijeva dodecilsulfata (HPy⁺) pri razvoju ISE s PVC membranom za određivanje CAT.

Matysik i suradnici [124] razvili su jednokratne planarne elektrode s čvrstim membranama (engl. *all-solid state electrode*) za određivanje ionskih tenzida. Membrane tih elektroda sastojale su se od zeolita i polimera polidimetilsiloksana.

Kulapin i suradnici [115,125] su PVC molekulskim sitima modificirali površine elektroda s čvrstim kontaktom, za određivanje CATS, te kasnije i za određivanje AN i neionskih tenzida.

Sak-Bosnar i suradnici [126] opisali su ISE za određivanje CATS koja je sadržavala kalcijev ionofor N,N,N',N'-tetracikloheksil-3-oksapentandiamid ugrađen u PVC membranu u kojoj je *o*-NPOE bio plastifikator, tetrahidrofuran (THF) otapalo, a kalijev tetrakis(4-klorofenil)-borat

lipofilni anionski aditiv. Elektrode su bile grafitna Ružičkina elektroda i platinska elektroda. Kao titrant korišten je natrijev dodecilsulfat. Elektrode su uspješno korištene i za određivanje CATS u komercijalnim sustavima. Nadalje, usporedili su karakteristike elektroda s nekoliko različitih senzorskih materijala: dodecildimetilbenzilamonijev dodecilsulfat, dodecildimetilbenzilamonijev dodecilbensulfonat, tetraheksadecilamonijev dodecilsulfonat i benzetonijev dodecilsulfat [127]. Elektrode s čvrstim membranama imale su tefloniziranu grafitnu vodljivu podlogu prevučenu PVC membranom koja je sadržavala senzorski materijal. Elektrode su uspješno korištene i za određivanje CATS u komercijalnim proizvodima. Ista skupina autora razvila je novu elektrodu u kojoj je senzorski materijal bio didecil-2-metilimidazolijev tetrafenilborat [3]. Elektroda je pokazivala Nernstovski odziv i bila je praktički neovisna o promjeni pH vrijednosti sustava.

Mohameda i suradnici [128] razvili su novu vrstu "screen-printed" elektrode za određivanje cetilpiridinijevog klorida, a kao titrant koristili su natrijev tetrafenilborat. Elektroda je pokazivala stabilan Nernstovski odziv, mjerno područje elektrode je bilo do $8 \cdot 10^{-7}$ M.

2.6.3. Spektrofotometrijske metode

Spektrofotometrijske metode za određivanje CATS temelje se na ekstrakciji ionskog asocijata CAT i anionske boje u organskom otapalu, pri čemu ionski asocijat mora biti lako topljiv u organskom otapalu, a netopljiv u vodi, a boja treba biti dobro topljiva u vodi, a netopljiva u organskom otapalu. Kao boje za CATS koriste se narančasto II [129], plavo V [130] i malahit zeleno [131].

Few i Ottewill [132] opisali su spektrometrijsku metodu za određivanje CATS u vodenoj otopini koncentracije 10^{-5} M. Metoda se temeljila na stvaranju kompleksa između CAT i anionske boje (koja je netopljiva u vodi), te kvantitativnoj ekstrakciji organske faze pri čemu je intenzitet boje u organskoj fazi direktno proporcionalan koncentraciji CAT. Metoda se može upotrebljavati u širokom pH i koncentracijskom području.

Sheiham i Pinfeld [133] predložili su spektrofotometrijsku metodu temeljenu na stvaranju ionskog kompleksa između pikrinske kiseline i CAT kao zamjenu do tada korištenim bromfenolu i bromtimol plavom.

Shuting i Shulin [134] opisali su spektrofotometrijsku metodu za određivanje CATS temeljenu na stvaranju ljubičasto crvenog ionskog asocijata između novog reagensa BTDA (benzotriakso-diazoaminobenzen) i CAT. Predložena metoda je vrlo jednostavna i brza, a nema potrebu za uporabom toksičnih otapala. Koristila se za određivanje CATS u otpadnim vodama i pokazala zadovoljavajuće rezultate.

Yokoyama i suradnici [135] opisali su metodu za određivanje CATS temeljenu na stvaranju kompleksa CAT, te Cu^{2+} iona i tetrafenil porfintetrasulfonske kiseline koji predstavljaju kromofor. Ekstrakcija se umjesto u kloroformu odvija u 2-metoksietanolu.

Vakh i suradnici [136] razvili su novu, jednostavnu metodu za određivanje CATS i ANS UV-VIS spektroskopijom. Metoda uključuje ekstrakciju ionskog asocijata CAT ili AN s organskom bojom (metil narančasto i azuro A) tijekom disperzije otapala (CHCl_3) pomoću mjehurića CO_2 . Granica detekcije iznosi 30 $\mu\text{g/L}$. Metoda je uspješno primijenjena za određivanje tenzida u uzorcima otpadnih voda.

2.6.4. Mikrofluidičke metode

Skeggs, 1957. godine, prvi put spominje tehnike koje su bazirane na principu neprekinutog toka. Opisao je automatsku analizu u kojoj se razvoj glavnih instrumenata temeljio na transportu tekućina u uvjetima neprekinutog ili dinamičkog toka [137]. *Ružička i Hansen* [138] su 1975. godine prvi put opisali analitički postupak s injektiranjem u protok (engl. *flow injection analysis*, FIA). FIA je automatizirana analitička metoda u kojoj se uzorak injektira u kontinuirani protok pokretne faze i miješa s reagensom prije nego što dospije do detektora [139]. Tim se postupkom, koji se rabi u rutinskim metodama, povećava mjerna preciznost te smanjuje utrošak reagensa.

Korištenje analize injektiranjem u protok za određivanje CATS se najčešće kombinira sa spektrofotometrijskim (UV-VIS) detektorima.

Yamamoto [140] opisuje novu spektrofotometrijsku metodu za određivanje ionskih tenzida uz korištenje FIA sustava pomoću kiselih boja.

Agrawal i suradnici [141] predložili su novu i jednostavnu analizu za određivanje CATS uz korištenje FIA sustava uz UV-Vis detektor temeljenu na poboljšanoj apsorpciji Bi(III)-I⁻ u prisutnosti CATS. Analiza je primijenjena na analizu onečišćenja tenzidima u uzorcima iz okoliša, tj. jezerske vode i komunalne / industrijske otpadne vode.

Lavorante i suradnici [142] razvili su metodu za određivanje CAT i AN u uzorcima otpadnih voda uz korištenje FIA sustava kombiniranog s UV-VIS detekcijom. Određivanje CATS temeljilo se na formiranju terciarnog kompleksa kationskog tenzida, Fe³⁺ iona i krom azurola S koristeći cetilpiridinijev klorid kao referentnu standardnu otopinu.

2.7. Primjena funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica

Islam M. F. i suradnici [143] uspjeli su adsorbirati (nekovalentna funkcionalizacija) različite tenzide na površine CNT. Tenzidi s dužim alkilnim lancima adsorbirali su se cijelom dužinom lanca, te se pokazalo kako natrijev dodecilbensensulfonat i Triton X-100 bolje disperziraju od natrijevog dodecilsulfata zbog benzenskih prstenova.

Kuzmany H. i suradnici [144] funkcionalizaciju su proveli tako da su SWCNT ispunili sa C₆₀ i C₇₀. Funkcionalizaciju su potvrdili transmisijskim elektronskim mikroskopom.

O`Connell M. J. i suradnici [145] su postigli disperziju SWCNT u vodi tako da su ih funkcionalizirali (obložili) polimerima. Kao najbolji polimeri za oslojavanje CNT pokazali su se PVP (polivinilpirolidon) i PSS (polistiren sulfonat).

Kaempgen M. i Roth S. [146] priredili su pH senzor s SWCNT koje su polimerizirali anilinom. Senzor je pokazao Nerstovski nagib između 60 i 70 mV/dekada.

Shen J. i suradnici [147] su funkcionalizirali MWCNT aminom nakon karboksiliranja i aciliranja. Funkcionalizaciju su potvrdili infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (engl. *fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR). Kao rezultat su dobili bolju disperziranost MWCNT-CO-R-NH₂ u vodi, a manju disperziranost u metanolu i acetonu.

Crespo i suradnici [148] razvili su novi tip "all-solid-state" ISE, a SWCNT nanijeli su kao provodljivi sloj. Elektroda je bila namijenjena za određivanje K⁺ iona, a pokazivala je Nerstovski nagib od 58.4 mV/dekada.

R. Hernández i suradnici [13] priredili su novu "solid-state" ISE za određivanje Ca²⁺ u biljnom soku. Za bolju provodnost elektrona na elektrodu su nanijeli sloj CNT. Elektroda je bila izuzetno stabilna, područje linearnosti 10⁻⁵ do 10^{-2.5} M, imala je granicu detekcije do 10^{-6.2} M, te se pokazala jako dobrom elektrodom za određivanje Ca²⁺ u biljnim sokovima različitih biljaka.

Parra E. J. i suradnici [149] su priredili novi materijal (benzo18-kruna 6) koji su kovalentno povezali na MWCNT kao ionofor u izradi potenciometrijskog senzora (ISE sa čvrstim kontaktom) za određivanje Pb²⁺. Senzor je pokazao izuzetno veliku selektivnost na Pb²⁺.

Ji i suradnici [150] su funkcionalizirali MWCNT sa sulfonskom kiselinom i dobili reaktivnu sulfatnu grupu koju su potvrdili FTIR-om i TEM-om (engl. *transmission electron microscopy*).

Upravo te funkcionalizirane MWCNT su im poslužile kao uspješan katalizator za daljnju esterifikaciju glicerola s kiselinom.

Najafi i suradnici [20] opisali su izradu tenzidnog senzora s PVC polimernom membranom, selektivnog na heksadeciltrimetilamonijev i dodecilsulfatni ion koristeći modificirane SWCNT. Razvili su dvije različite membrane u jednoj je ionofor bio SWCNT-dodecilsulfatni ion, dok u drugoj je bio SWCNT-heksadeciltrimetilamonijev ion. Senzor je analitički i elektroanalitički karakteriziran; ispitan je odziv senzora na spomenute tenzidne ione, određen je nagib baždarnog pravca, područje linearnog odziva, granice detekcije kao i selektivnost.

3. METODIKA

3.1. Instrumentacija i senzorski sustav

Za ispitivanje odzivnih karakteristika senzora, utjecaja interferenata, te za direktnu potenciometriju, korišten je automatski sustav za doziranje otopina (765 Dosimat, Metrohm, Švicarska) s pripadajućom izmjenjivom jedinicom za doziranje (806 Exchange unit, Metrohm, Švicarska), te magnetska miješalica (728 Stirrer, Metrohm, Švicarska). Uređaj je kontroliran programom vlastite izrade.

Za izvođenje potenciometrijskih titracija korišten je automatski univerzalni titrator (808 Titrand, Metrohm, Švicarska) uz pripadajuću izmjenjivu jedinicu za doziranje (806 Exchange unit, Metrohm, Švicarska) i magnetsku mješalicu (801 Titration stand, Metrohm, Švicarska). Uređaj je kontroliran komercijalnim programom Tiamo 1.1 (Metrohm, Švicarska).

Indikatorski sustav sastojao se od vlastito izrađenog senzora s čvrstim kontaktom i tekućom polimernom membranom kao indikatorske elektrode i srebro|srebrov klorid|| 3 M KCl referentne elektrode (Metrohm, Švicarska). Kao senzorski materijal indikatorske elektrode korištene su funkcionalizirane MWCNT. Unutrašnji elektrolit referentne elektrode bio je 3 M kalijev klorid.

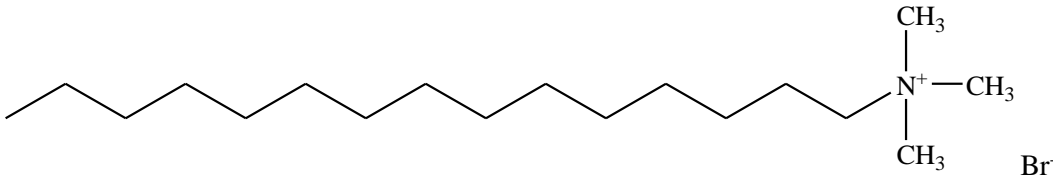
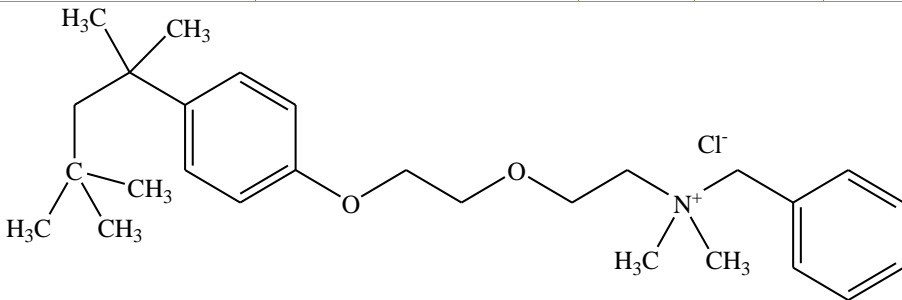
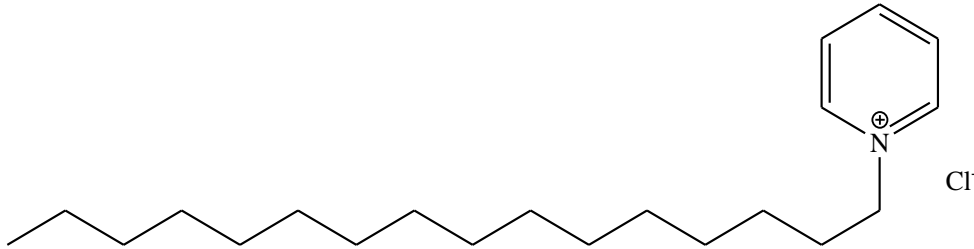
Za pripremu senzorskog materijala korištena je centrifuga A Centric 200R (Tehtnica, Slovenia) s dva različita rotora: 0135 R-24 (max. 16.200 rpm) i 110 RA-12 (max. 5.000 rpm) te ultrazvučna kupelj RK-100 (BADELIN, Njemačka).

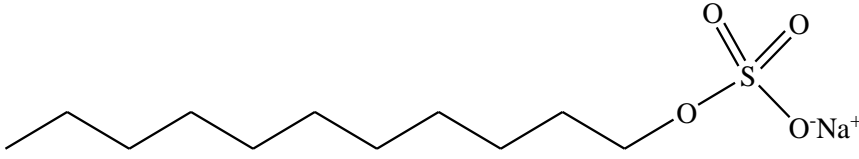
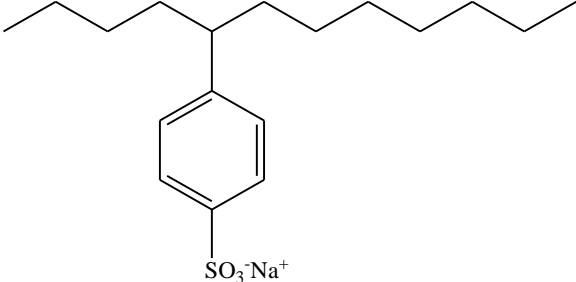
3.2. Reagensi

3.2.1. Tenzidi

Otopine svih korištenih kationskih, anionskih i neionskih tenzida (analitičke čistoće), priređene su u deioniziranoj vodi.

Tablica 1. Tenzidi koji su korišteni u ispitivanjima.

Naziv kationskog tenzida	Molekulska formula	Mr	W [%]	Proizvođač
heksadeciltrimetilamonijev bromid (CTAB)	$C_{19}H_{42}BrN$	364.45	≥ 96.0	Fluka, Švicarska
				
diizobutil-fenoksietoksi-etil-dimetil-benzil-amonijev klorid, benzetonijev klorid, Hyamine 1622 (Hyamine)	$C_{27}H_{42}ClNO_2$	448.08	≥ 96.0	Fluka, Švicarska
				
cetilpiridinijev klorid (CPC)	$C_{21}H_{38}ClN$	358.00	99.0	Merck, Njemačka
				

Naziv anionskog tenzida	Molekulska formula	Mr	W [%]	Proizvođač
natrijev dodecilsulfat (NaDDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$	288.372	99.0	Fluka, Švicarska
				
natrijev dodecilbenzensulfonat (NaDBS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	348.48	≈ 82.0	Fluka, Švicarska
				

Tablica 2. Neionski tenzidi koji su korišteni u ispitivanjima.

Naziv neionskog tenzida	Molekulska formula	Mr	W [%]	Proizvođač
C16/C18 – masni alkohol poliglikol etera (8 EO) Genapol T 080	$\text{R-O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_8-\text{H}$	610	100	Clariant, Švicarska
C16/C18 – masni alkohol poliglikol etera (11 EO) Genapol T 110	$\text{R-O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{11}-\text{H}$	745	100	Clariant, Švicarska
C16/C18 – masni alkohol poliglikol etera (15 EO) Genapol T 150	$\text{R-O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{15}-\text{H}$	920	100	Clariant, Švicarska

3.2.2. Reagensi za pripremu membrane

Tablica 3. Kemikalije potrebne za pripremu membrane.

Naziv kemikalije	Molekulska formula	Mr	W [%]	Proizvođač
MWCNT-OH promjer od 20 do 30 nm duljina od 10 do 30 μm	/	/	+95	IoLiTec, Germany
Klorosulfonska kiselina	HSO_3Cl	116.52	99	Acros Organics B.V.B.A., Belgium
<i>o</i> -NPOE	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	251.32	≥ 99	Fluka, Švicarska
PVC	$(\text{CH}_2\text{CHCl})_n$	/	99.5	Fluka, Švicarska
Kalijev karbonat	K_2CO_3	138.20 5	p.a.	BDH Prolabo, Australia
THF	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	72.11	≥ 99.5	Fisher Scientific, UK
n-heksan	C_6H_{14}	86.17	97	Carlo Erba, Italy
Dimetilformamid (DMF)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	73.09	99.8	Gram-Mol, Croatia

3.2.3. Reagensi za titraciju u dvije faze

Tablica 4. Kemikalije potrebne za izvođenje titracije u dvije faze.

Naziv kemikalije	Molekulska formula	Mr	W [%]	Proizvođač
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46.07	100	Gram-Mol, Croatia
Diimidijev bromid	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{BrN}_3$	380.28	98	Acros Organics, Belgija
Disulfon plavo	$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{NaO}_6\text{S}_2$	566.7	p.a.	Acros Organics, Belgija
Propan-2-ol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60.09	99.7	Carlo Erba, Italy
Sumporna kiselina	H_2SO_4	98.08	96	Carlo Erba, Italy
Kloroform	CHCl_3	119.38	100	Carlo Erba, Italy

3.2.4. Ostali reagensi

Natrijev sulfat korišten je za podešavanje ionske jakosti otopina pri mjerenju odzivnih karakteristika senzora, a klorovodična kiselina i natrijev hidroksid korišteni su za ispitivanje utjecaja pH.

Tablica 5. Kemikalije koje su korištene u podešavanju ionske jakosti i pH vrijednosti i kao unutarnji elektrolit referentne elektrode.

Naziv kemikalije	Molekulska formula	Mr	W [%]	Proizvođač
Natrijev sulfat	Na ₂ SO ₄	142,04	p.a.	Kemika, Hrvatska
Kalijev klorid	KCl	58,44	100	Sigma-Aldrich, SAD
Natrijev hidroksid	NaOH	39,99	p.a.	T.T.T., Hrvatska
Klorovodična kiselina	HCl	36,46	37	Carlo Erba, Italija

Tablica 6. Kemikalije koje su korištene za ispitivanje utjecaja smetajućih iona na odziv senzora.

Naziv kemikalije	Molekulska formula	Mr	W [%]	Proizvođač
Kalcijev klorid	CaCl ₂	110.98	p.a.	Kemika, Hrvatska
Amonijev nitrat	NH ₄ NO ₃	80.04	p.a.	Kemika, Hrvatska
Litijev klorid	LiCl	74.55	p.a.	Kemika, Hrvatska
Natrijev klorid	NaCl	58.44	p.a.	Sigma-Aldrich, SAD
Magnezijev sulfat	MgSO ₄	120.37	p.a.	Kemika, Hrvatska
Cinkov klorid	ZnCl ₂	136.29	p.a.	Kemika, Hrvatska
Benziltrimetilamonijev klorid	C ₆ H ₅ CH ₂ N(Cl)(CH ₃)	185.69	98	Acros Organics, Belgija
Benziltriethylamonijev klorid	C ₆ H ₅ CH ₂ N(Cl)(C ₂ H ₅) ₃	227.77	98	Acros Organics, Belgija
Tetraetilamonijev klorid	(C ₂ H ₅) ₄ N(Cl)	165.70	99	Acros Organics, Belgija
Tetrametilamonijev klorid	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	61.08	98	Acros Organics, Belgija
Trietanolamin	(HOC ₂ CH ₂) ₃ N	149.19	98	Carlo Erba, Italija
Etanolamin	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂	61.08	100	Acros Organics, Belgija
Dietanolamin	(CH ₂ OHCH ₂) ₂ NH	105.20	98	Acros Organics, Belgija

3.3. Priprava senzora

3.3.1. Sinteza ionskog para

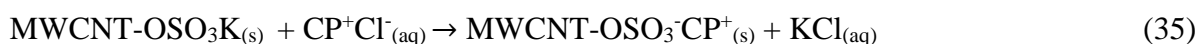
Modifikacija MWCNT-OH se provodila slično kao što su je opisali Jia i suradnici [150]. Odvagano je 250 mg MWCNT-OH, te dispergirano u 4 mL THF-a uz polagano dodavanje (kap po kap) 375 μ L klorosulfonske kiseline. Disperzija je stavljena 6 sati na refluks na temperaturi od 70 °C, a nakon refluksa hladena je pri sobnoj temperaturi.



Nakon hlađenja dodano je 25 mg K_2CO_3 i smjesa je stavljena na centrifugu (10 min, 15 000 rpm), nakon centrifugiranja talog se suši na 40 °C, 24 sata, a vodeni dio iznad taloga je bačen.



Nakon sušenja talog je pet puta ispran s ultračistom vodom i centrifugiran (10 min, 15 000 rpm) do pH vrijednosti 5. Talog (MWCNT-OSO₃H) je stavljen na sušenje 60 °C, 24 sata. Odvagano je 50 mg MWCNT-OSO₃H te dodano 2 mL ultračiste vode i stavljeno nekoliko minuta na ultrazvučnu kupelj, što je rezultiralo stabilnom homogenom suspenzijom. Zatim je toj suspenziji polaganim dodavanjem dokapano 10 mL CPC-a ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ M) dok se nije stvorio pahuljasti talog i nestala homogena suspenzija te poslije stavljena na magnetsku miješalicu (24 sata).



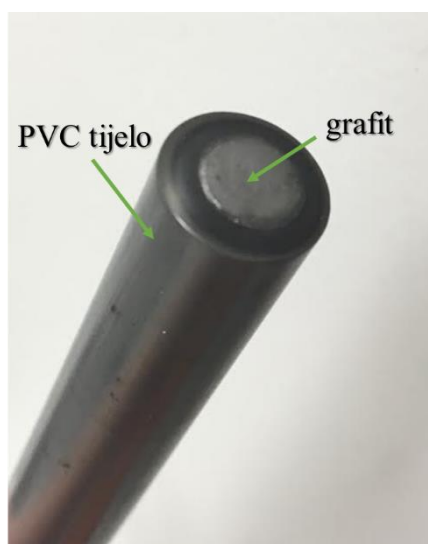
Nakon magnetskog miješanja ostavljeno je da se pahuljasti talog istaloži i zatim je odekantiran tekući dio, a talog je ispran s ultračistom vodom i centrifugiran (5 min, 5 000 rpm) te osušen na 60 °C, 24 sata, kako bi otklonili zaostali CPC i sol. Kako bi se uklonio zaostatak vode talog, koji je ujedno i nastali novi ionski par (MWCNT-OSO₃⁻CP⁺), je ispran s 20 μ L DMF-a i 1 mL n-heksana te ponovno centrifugiran i sušen na 60 °C, 24 sata.

3.3.2. Priprema membrane

Odvagano je 0.0018 g novog senzorskog materijala (MWCNT-OSO₃⁻CP⁺), a zatim je direktno na nanocjevčice dokapano 10 μL DMF-a i u to dodano 1 mL THF-a, 0.0300 g PVC-a i 57.5 μL *o*-NPOE. Smjesa je stavljena 10-tak minuta na ultrazvučnu kupelj kako bi se dobila što homogenija membrana.

3.3.3. Sastavljanje senzora sa čvrstim kontaktom i polimernom tekućom membranom

Tijelo senzora je izrađeno od plastificiranog dijela SIMONA[®] PVC-C CORZAN dugog 12 mm unutar kojeg se nalazi spektrografski grafitni štapić promjera 6 mm (Slika 22.). Površina grafitne elektrode je ispolirana (brusnim papirom prvo sa P600 te onda sa P3000) do metalnog sjaja, a na dio spektrografskog grafita naneseo je 20 μL grafenske paste koja se sušila na zraku 4 sata.



Slika 22. Prikaz senzorskog tijela.

Membrana je na senzor nanosena “*drop-casting*“ metodom. Nakon nanošenja, senzor je ostavljen na mirnom mjestu da bi otapalo (THF) isparilo (najmanje 24 sata) (Slika 23.).

U cilju odabira idealnog volumena nanosa membrane na senzor ispitana su 3 različita volumena (20 μL , 70 μL i 120 μL). Sva tri senzora su testirana kao indikatori pri potenciometrijskim titracijama CPC s NaDDS (oba $c = 4 \cdot 10^{-3}$ M) kao titrantom. Senzor sa 70 μL debljine membranskog nanosa pokazivao je najbolje rezultate, te je izabran za daljnja mjerenja.



Slika 23. Shema senzora.

3.3.4. Održavanje senzora

Senzor (Slika 24.) je između mjerenja čuvan u vlažnoj atmosferi. Vijek trajanja senzora je 6 mjeseci, no ovisi o uvjetima mjerenja. Između svakog mjerenja senzor je potrebno isprati s ultračistom vodom i oprezno osušiti.



Slika 24. Prikaz senzora vlastite izrade.

3.4. Postupak mjerenja

3.4.1. Odzivne karakteristike senzora

Odzivne karakteristike senzora ispitivane su prema CATS (CPC, Hyamine, CTAB) i ANS (NaDDS i NaDBS), u području od $2.5 \cdot 10^{-8}$ M do $5 \cdot 10^{-3}$ M. U 20 mL ultračiste vode i natrijevog sulfata ($c = 10^{-2}$ M), dodavani su, u unaprijed određenim vremenskim intervalima, određeni inkrementi analita.

Dinamički odziv mjeren je prema CPC u području od $1 \cdot 10^{-7}$ M do $1 \cdot 10^{-3}$ M u 50 mL ultračiste vode i $1 \cdot 10^{-2}$ M Na_2SO_4 .

Ispitivanja su rađena pri sobnoj temperaturi uz stalno miješanje magnetskom miješalicom i bez podešavanja pH vrijednosti otopine.

3.4.2. Utjecaj smetajućih iona na odzivne karakteristike senzora

Ispitane su odzivne karakteristike senzora na organske i anorganske anione koji su najčešće prisutni u komercijalnim proizvodima za čišćenje dostupnima na tržištu. Utjecaj smetajućih iona ispitan je metodom stalne koncentracije smetajućih iona ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ M).

3.4.3. Potenciometrijske titracije

Sva mjerenja i titracije izvedeni su pri sobnoj temperaturi uz miješanje magnetskom miješalicom, te bez podešavanje ionske jakosti i pH vrijednosti otopina. CATS (CPC, CTAB i Hyamine) i tri komercijalna proizvoda su korišteni kao analiti, a NaDDS i NaDBS korišteni su kao titranti u potenciometrijskim titracijama. Mjerenja su izvedena na titratoru koji je podešen za rad u DET metodi (engl. *dynamic equivalence point titration*) uz vrijeme uspostavljanja ravnoteže 120 s i posmak naponskog signala (engl. *signal drift*) od 5 mV/min, no pri koncentracijama $1 \cdot 10^{-4}$ M i nižim, te pri titraciji komercijalnih proizvoda korištena je MET metoda (engl. *monotonic equivalence point titration*) pri kojoj su u jednakim vremenski intervalima dodavani jednaki volumeni titranta. Vrijeme prije početka titracije za sva mjerenja bilo je 120 s dok je ukupni volumen analita bio 25 mL.

3.4.4. Čisti sustavi

U čistim sustavima titriran je CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-5}$ M i $2 \cdot 10^{-5}$ M) s NaDDS (jednakih koncentracija kao CPC) i NaDBS ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ M); te CTAB i Hyamine, oba koncentracija $c = 4 \cdot 10^{-3}$ M uz NaDDS kao titrant ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M).

Titrirana je i smjesa kationskih tenzida, koja je sadržavala CPC i Hyamine, a kao titrant korištena je otopina NaDDS. Sve su otopine pripremljene u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-3}$ M.

3.4.5. Realni sustavi

Titrirana su 3 komercijalna proizvoda s različitim sadržajem kationskih tenzida: dezinficijens za ruke, dezinficijens za rublje i omekšivač za rublje. Uzorci su titrirani otopinom NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M) bez podešavanja pH vrijednosti.

3.4.6. Utjecaj neionskih tenzida na oblik titracijske krivulje

Ispitan je utjecaj etoksiliranih neionskih tenzida (EONS) na potenciometrijsku titraciju anionskih tenzida. Kao EONS upotrijebljeni su Genapol T 080, 110, 150 ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ M) dok je kao titrant upotrijebljen NaDDS koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ M.

3.4.7. Utjecaj pH vrijednosti

Utjecaj pH vrijednosti na stabilnost novog senzora je ispitivan u području od 1 do 12. pH vrijednost se podešavala s NaOH i HCl koncentracija 1M, 0.1 M, 0.01 M. Istraživanja su izvedena u otopinama CPC pri dvije koncentracije ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M i $4 \cdot 10^{-4}$ M).

3.4.8. Titracija u dvije faze (referentna metoda)

Titracija u dvije faze ili dvofazna titracija izvodi se prema međunarodnom standardu (ISO 2271:1989) [1]. Ova metoda koristi se za određivanje kationskih tenzida u vodenim otopinama komercijalnih deterdženata. Titracijom u dvije faze CAT se određuje titracijom sa standardnom otopinom AN (NaDDS) uz miješani kiseli indikator. Miješani indikator sastoji se od smjese kationske boje (diimidijev bromid) i anionske boje (disulfon plavo). Titracija se izvodi u sustavu voda-kloroform.

3.5. Programski alati za višeparametarsku analizu

3.5.1. Solver

Unutar programa Microsoft Excel nalazi se optimizacijski modelni sustav *Solver*. Koristi se za rješavanje linearnih i nelinearnih problemskih zadataka. *Solver* unutar zadane formule nalazi optimalne vrijednosti, prilagođavajući vrijednosti ćelija rezultatu koji je određen formulom. Program omogućava uspoređivanje eksperimentalnih podataka s podacima koji su predviđeni modelom varirajući zadane parametre. Nakon optimiranja između dva niza podataka izračuna se zbroj kvadrata rezidua (SSR). Izračunavanje se temelji na algoritmu koji smanjuje pogrešku (SSR) između dva niza podataka na minimalnu vrijednost u usporedbi sa zadanom vrijednosti koja je obično nula.

3.5.2. SolvStat makro

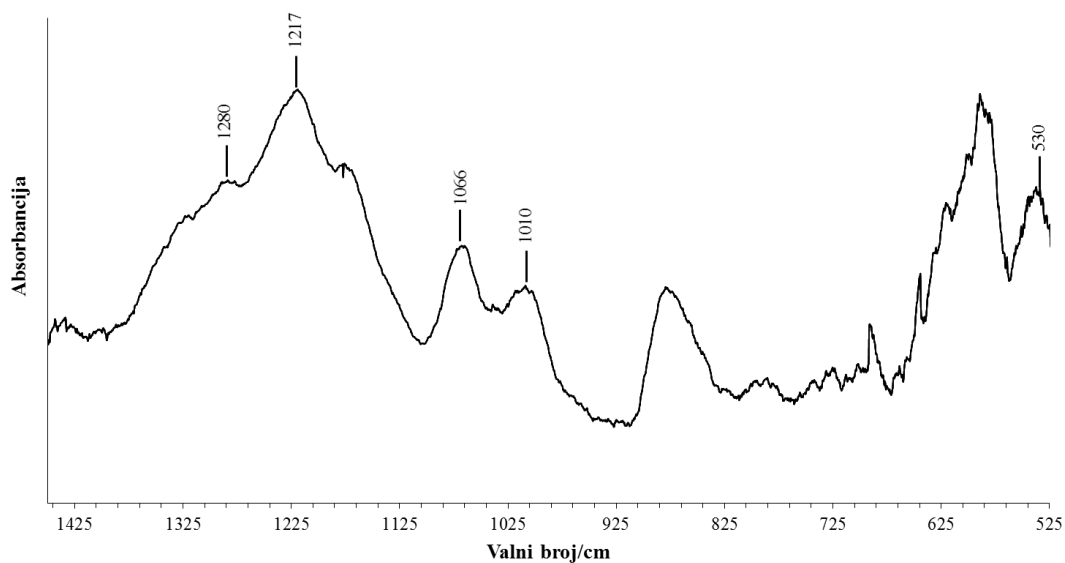
SolvStat makro je naredba koja provodi regresijsku statističku analizu za *Solver* računajući standardnu devijaciju koeficijenta, koeficijent korelacije i standardnu pogrešku, a može se primijeniti i za linearnu i za nelinearnu regresiju. Izračun se provodi na temelju poznatih vrijednosti, te onih dobivenih *Solverom*.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. FTIR karakterizacija

Infracrvena (IR) spektroskopija je instrumentalna metoda za detekciju, odnosno identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. Kada govorimo o IR spektroskopiji, podrazumijevamo područje spektra elektromagnetskog zračenja u rasponu od 2.5-15.0 mm. Infracrveni spektar prikazuje karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u točno unaprijed definiranim područjima valnih brojeva, prilikom čega je na apscisi uvijek valni broj (cm^{-1}), a na ordinati absorbancija. Svaki organski ili anorganski spoj ima karakterističan spektar koji ne pokazuje ni jedna druga supstanca. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je tehnika mjerenja koja upotrebljava snimanje infracrvenog spektra. Infracrveno svjetlo prolazi kroz interferometar, pa zatim kroz ispitivani uzorak. Izravno snimljen signal zove se interferogram i on predstavlja svjetlosni izlaz funkcije pozicije ogledala. Pomoću Fourierove transformacije se obrađuju rezultati tako da se dobiveni podaci pretvaraju u svjetlosni izlaz kao funkcija valnog broja, tj. pretvaraju se u spektar uzorka.

Na slici 25 je prikazan infracrveni spektar MWCNT-OSO₃H. Dobiveni IR spektar snimljen je pomoću SHIMADZU FTIR- 8400 S spektrofotometra u valnom području od 400 do 4000 cm^{-1} uz razlučenje od 4 cm^{-1} . Za prikupljanje i obradu podataka koristio se program IR solution 1.30 xy.



Slika 25. Spektar apsorpcije IR zračenja s područjima deformacija MWCNT-OH i MWCNT-OSO₃H.

Pri IR mjerenjima MWCNT u kojima se KBr koristio za pozadinsku snimku nisu uočeni vibracijski maksimumi koji su karakteristični za pojedine funkcijske skupine. Zbog toga se u daljnjim mjerenjima za pozadinsku snimku koristio MWCNT-OH pri čemu se jasno može odrediti supstitucija hidroksilne skupine sa –OSO₃H (Slika 25.).

U području između 520 i 660 cm⁻¹, zabilježene su različite deformacijske vibracije –SO₂ skupine. Maksimum na IR spektru pri 530 cm⁻¹ predstavlja zibanje –SO₂ funkcijske skupine dok se vibracija pri 560 i 650 cm⁻¹ može pripisati savijanju SO₂ skupine.

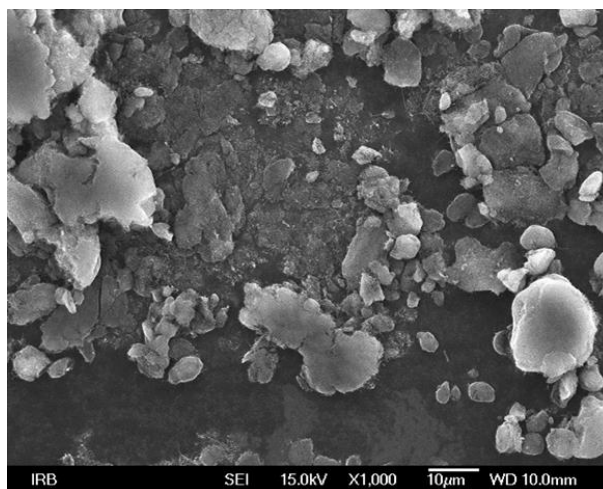
Maksimum pri 1010 cm⁻¹ odnosi se na istezanje S-O veze u sulfoksidu. Najvažniji maksimumi su različite istezne vibracije –OSO₃ skupine koje su uočene na 1066 cm⁻¹ (simetrično istezanje) i pri 1217 i 1280 cm⁻¹ (asimetrično istezanje).

4.2. SEM karakterizacija

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) omogućava istraživanje mikrostruktura nevidljivih ljudskom oku uvećanjem i do 1.000.000 puta. Osnove rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Snop elektrona pobuđuje (izbija) elektrone u sastavu atoma uzorka. Energija elektrona iz snopa u izravnoj je proporciji s interaktivno pobuđenim elektronima iz uzorka. Energije proizašlih elektrona iz uzorka skupljaju se i mjere specijalnim detektorima i uz pomoć mikroprocesora stvara se pseudotrodimenzionalna slika i valnih duljina elektrona jedinstvena za element koji se nalazi u uzorku. [115]

Komercijalni derivatizirani uzorci: MWCNT-OH (uzorak 1), MWCNT-OSO₃⁻, (derivatiziran s klorsulfonskom kiselinom)(uzorak 2), MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ (derivatiziran s CPC) (uzorak 3) kao i polimerna membrana s inkorporiranim MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ kao ionoforom (uzorak 4), karakterizirani su pretražnom elektronskom mikroskopijom na uređaju Jeol JSM 7000F. Uređaj je opremljen i spektrometrom karakterističnog X-zračenja (engl. *Energy dispersive spectroscopy*, EDS) koji omogućava i elementnu mikroanalizu uzorka.

Na slici 26 je prikazan uzorak 1 (1.000 X). Vidljivo je da su nanocjevčice aglomerirane, što je posebno uočljivo pri većem uvećanju na slici 27 (150.000 x), gdje je i vidljivo kako se dimenzije nanocjevčica uklapaju u specifikacije proizvođača (20-30 nm). Elementna analiza (EDS) potvrđuje prisustvo kisika (3,21 rel. %) što ukazuje da su nanocjevčice funkcionalizirane OH skupinom.

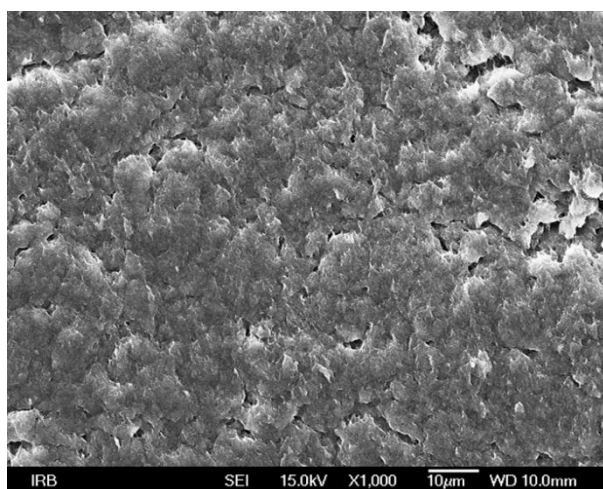


Slika 26. Prikaz uzorka 1 snimljenog SEM-om pri povećanju od 1000 puta.

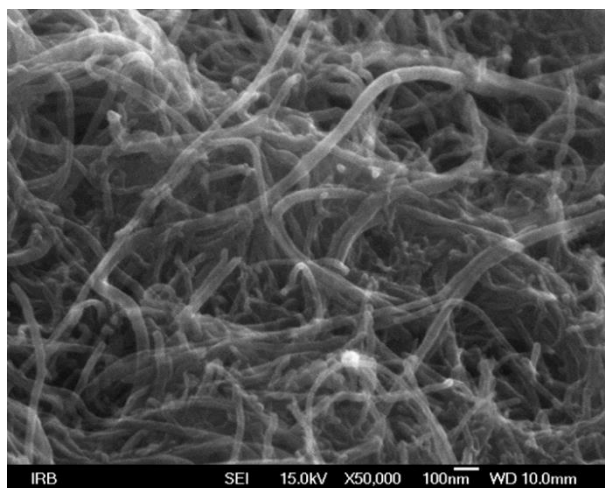


Slika 27. Prikaz uzorka 1 snimljenog SEM-om pri povećanju od 150000 puta.

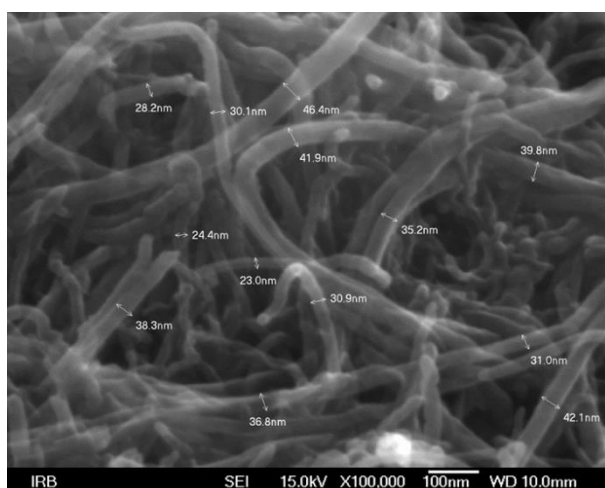
Na slici 28 je prikazan uzorak 2 (1.000 X). Vidljivo je da su nanocjevčice i dalje u obliku aglomerata isprepletenih nanocjevčica, ali homogenije distribuiranih u odnosu na uzorak 1. To je bolje uočljivo pri većim uvećanjima, slika 29 i 30 (50.000 i 100.000 X respektivno). Dimenzije nanocjevčica uklapaju se i nadalje u specifikacije proizvođača. Elementna analiza (EDS) potvrđuje prisustvo kisika (13,48 rel. %) što je znatno više nego u uzorku 1, kao i sumpora (0,70 rel. %), što potvrđuje da su nanocjevčice funkcionalizirane $-\text{OSO}_3^-$ skupinom.



Slika 28. Prikaz uzorka 2 snimljenog SEM-om pri povećanju od 1000 puta.

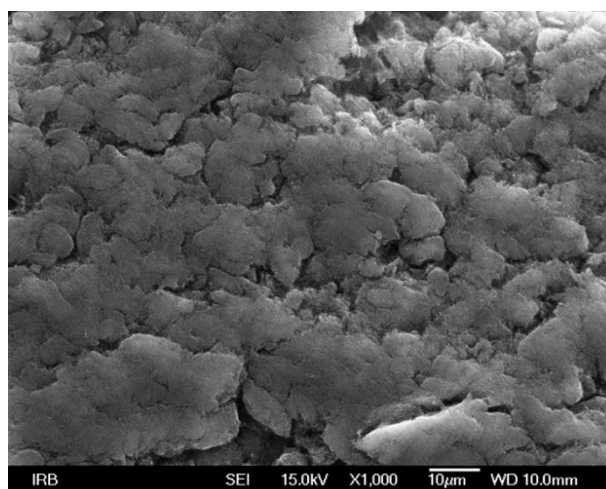


Slika 29. Prikaz uzorka 2 snimljenog SEM-om pri povećanju od 50000 puta.

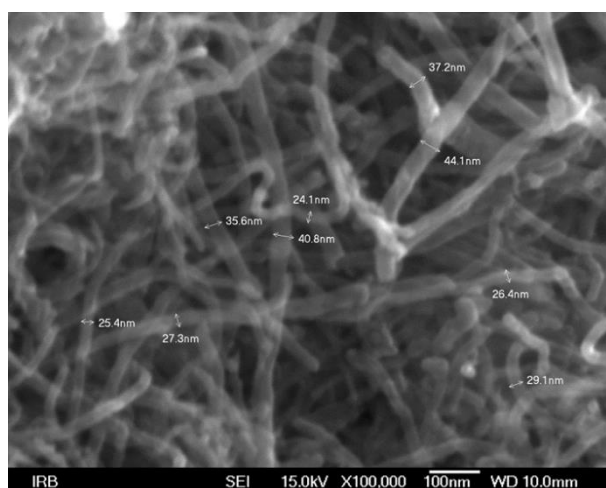


Slika 30. Prikaz uzorka 2 snimljenog SEM-om pri povećanju od 50000 puta.

Na slici 31 je prikazan uzorak 3 (1.000 X). Vidljivo je da su nanocjevčice i dalje u obliku aglomerata isprepletenih nanocjevčica, nešto krupnijih, manje homogeno distribuiranih u odnosu na uzorak 2. To je bolje uočljivo pri većem uvećanju, slika 32 (100.000 X). Dimenzije nanocjevčica također su u okvirima specifikacija proizvođača. Elementna analiza (EDS) potvrđuje prisustvo kisika (5,48 rel. %) kao i sumpora (0,17 rel. %) što je znatno manje nego u uzorku 2. To ukazuje da su nanocjevčice funkcionalizirane $-\text{OSO}_3^-\text{CP}^+$ skupinom, čime je i relativni udio spomenutih elemenata niži.

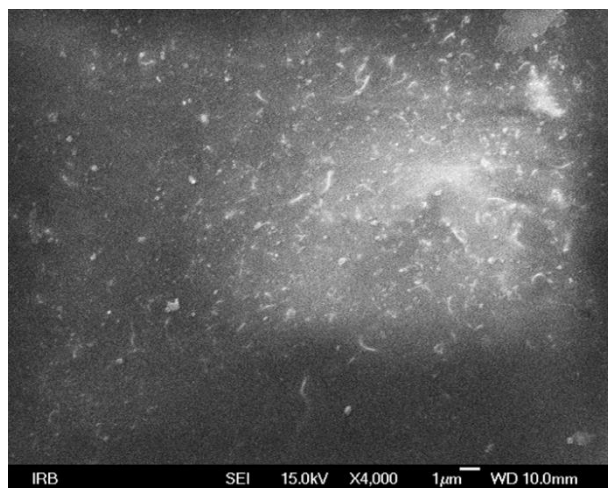


Slika 31. Prikaz uzorka 3 snimljenog SEM-om pri povećanju od 1000 puta.



Slika 32. Prikaz uzorka 3 snimljenog SEM-om pri povećanju od 100000 puta.

Na slici 33 je prikazan uzorak 4 (4.000 X). Vidljivo je da su modificirane nanocjevčice (ionofor) prilično homogeno dispergirane u strukturi membrane.



Slika 33. Prikaz uzorka 3 snimljenog SEM-om pri povećanju od 4000 puta.

4.3. Odziv senzora na kationske tenzide

Ionski tenzidi reagiraju s organskim i anorganskim ionima suprotnog naboja (najčešće tenzidima suprotnog naboja) prema sljedećoj reakciji:



Nastali produkt je gotovo netopljiv u vodi, no lako topljiv u organskim otapalima. U potenciometrijskim titracijama CATS obično su titrirani pomoću standardnih otopina tenzida suprotnog naboja.

Tenzidno-selektivan potenciometrijski senzor temeljen na ionskom paru daje odziv na CATS i ANS prema Nernstovoj jednadžbi:

$$E = E^\circ + S \log_a(CAT^+), \text{ za CATS} \quad (37)$$

$$E = E^\circ - S \log_a(AN^-), \text{ za ANS} \quad (38)$$

gdje su $a(CAT^+)$ i $a(AN^-)$ aktiviteti odgovarajućih tenzidnih iona.

Osjetljivi dio membrane senzora je ionski par CAT^+AN^- , čija disocijacija se može opisati na sljedeći način:



s odgovarajućom konstantom produkta topljivosti (K_{sp}) ionskog asocijata (CATAN):

$$K_{sp} = a(CAT^+) \cdot a(AN^-) \quad (40).$$

Iz jednadžbe (40), $a(CAT^+) = K_{sp} / a(AN^-)$, nakon umetanja u jednadžbu (38) i preuređivanja dan je odziv senzora:

$$E = const + S \cdot \log_a a_{AN^-} \quad (41)$$

gdje je $const = E + S \cdot \log_a K_{sp}$.

Iz jednadžbe (41) može se zaključiti kako promjena potencijala tijekom titracije ovisi o K_{sp} vrijednosti ionskog para koji nastaje tijekom titracije.

Niža K_{sp} vrijednost uzrokuje veću promjenu potencijala u završnoj točki titracije, što rezultira osjetljivijim određivanjem tenzida. Ako razlika pK_{sp} vrijednosti iona koji nastaju tijekom titracije smjese kationskih tenzida iznosi 3-4 jedinice dobiju se dobro odvojene titracijske krivulje pojedinog kationskog tenzida, što rezultira mogućnošću određivanja smjese kationskih tenzida.

Novi MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor (funkcionalizirane MWCNT sa sulfatnom grupom i kationom CP⁺(cetiliridinijev) kao senzorski element) ima potenciometrijski odziv na CATS.

Elektrodni potencijal takvog senzora u otopini ionskog tenzida (*si*) opisan je Nernstovim izrazom:

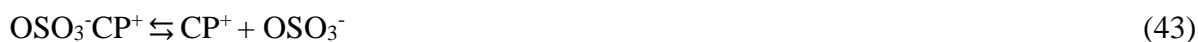
$$E = E^{\circ} + S \cdot \log a_{si} \quad (42)$$

gdje je S pozitivan za CATS ili negativan ako se radi o ANS (prema teorijskoj vrijednosti iznosi 59.2 mV/dekada aktiviteta pri 25 °C); a_{si} = aktivitet ionskog tenzida.

Za određivanje CATS koristi se ANS dugog alkilnog lanca [115] kako bi se smanjila mobilnost unutar membrane. U slučaju MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ ionskog asocijata, MWCNT-OSO₃⁻ nije mobilan unutar membrane te formira elektrostatsku barijeru za proboj aniona. Stoga bi, tenzidno-selektivan senzor s MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ ionskim asocijatom, trebao imati bolji odziv prema CATS.

Ovakav tenzidno-selektivan senzor se može koristiti za direktno potenciometrijsko određivanje ionskih tenzida, no zbog brojnih smetajućih vrsta u proučavanim uzorcima i realnim sustavima njegova glavna primjena je u potenciometrijskim titracijama (Jednadžba (36)).

MWCNT su kovalentno vezane sa senzorskim materijalom i imobilizirane u membranu kao MWCNT-OSO₃⁻CP⁺. Disocijacija kovalentno vezanog ionskog para OSO₃⁻CP⁺ može se opisati na sljedeći način:



gdje CP⁺ predstavlja snažno lipofilan kation, a OSO₃⁻ snažno hidrofilan anion.

Elektrokemijska ravnoteža može se opisati na sljedeći način:

$$E_{PB} = \frac{\mu_{\text{CP}^+ (m)} - \mu_{\text{CP}^+ (aq)}}{z_{\text{CP}^+} \cdot F} + \frac{RT}{z_{\text{CP}^+} \cdot F} \ln \frac{a_{\text{CP}^+ (aq)}}{a_{\text{CP}^+ (m)}} \quad (44)$$

gdje su $a_{\text{CP}^+ (aq)}$ i $a_{\text{CP}^+ (m)}$ aktiviteti CP⁺ u vodenoj i membranskoj fazi, te μ_{CP^+} standardni elektrokemijski potencijal CP⁺ kationa u naznačenoj fazi, a E_{PB} je granični potencijal (engl. *phase-boundary potential*).

Jednadžba (44) prelazi do Nernstovske jednadžbe ako je aktivitet CP⁺ u membrani, $a_{\text{CP}^+ (m)}$ neovisna o sastavu uzorka:

$$E_{PB} = E_{PB, \text{CP}^+}^{\circ} + \frac{RT}{z_{\text{CP}^+} \cdot F} \ln a_{\text{CP}^+} \quad (45).$$

Senzorska sposobnost MWCNT počiva na izuzetnoj osjetljivosti njihovih električnih osobina na promjene sastava ispitivane otopine.

Otuda bi se mehanizam predloženog senzora (ISE) mogao pripisati prisutnosti CP^+ iona u otopini u blizini MWCNT, regulirajući njihov naboj, te tako omogućujući ion-elektron prijenos. To se može opisati kao asimetrični kondenzator u kojem jednu stranu tvore elektroni iz MWCNTs stijenke, a drugu stranu CP^+ ioni iz otopine ili ionsko-selektivna membrana ako se koristi kao čvrsti kontakt u ISE. Ion-elektron prijenos rezultat je električnog dvosloja nastalog na granici ISE membrana/čvrsti kontakt, a rezultirajuća EMF ovisi o količini naboja u električnom dvosloju.

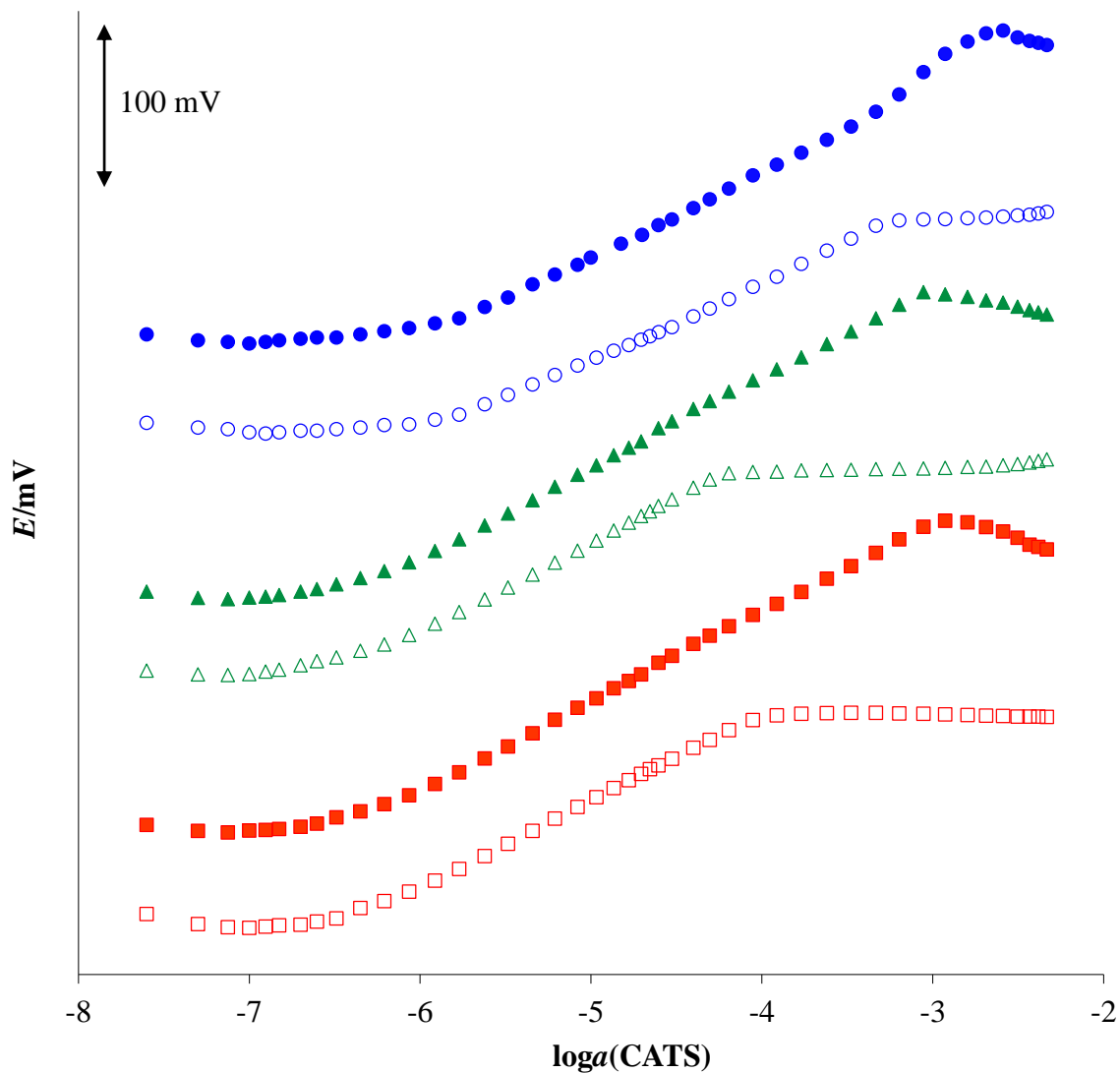
Na slikama 34 i 35 prikazane su karakteristike odziva novog MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzora na odabrane CATS (CPC, Hyamine i CTAB) i ANS (NaDDS i NaDBS). Odziv na ANS ispitan je kako bi se dokazala veća selektivnost novog senzora na CATS. Statistička obrada karakteristika odziva MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzora prikazana je u tablici 7.

Tablica 7. Statistika odzivnih karakteristika MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzora za CATS i ANS.

Analiti	Parametri					Radno područje [M]
	Nagib [mV/dekada aktiviteta] ^{a)}	Odsječak na y-osi [mV]	Standardna pogreška	Koef. deter.* [R ²]	Granica detekcije [M]	
CPC u H₂O	58.9 ± 0.6	442.9	1.3	0.9994	1.2 · 10 ⁻⁷	1.5 · 10 ⁻⁷ – 9.1 · 10 ⁻⁴
CPC u Na₂SO₄ 0.01 M	58.2 ± 0.5	600.6	0.9	0.9993	1.2 · 10 ⁻⁷	1.6 · 10 ⁻⁷ – 6.5 · 10 ⁻⁵
CTAB u H₂O	56.6 ± 0.8	413.6	1.5	0.9990	2.5 · 10 ⁻⁷	3.5 · 10 ⁻⁷ – 1.2 · 10 ⁻³
CTAB u Na₂SO₄ 0.01 M	55.5 ± 0.8	547.7	0.5	0.9998	3.2 · 10 ⁻⁷	4.5 · 10 ⁻⁷ – 1.2 · 10 ⁻⁴
Hyamine u H₂O	52.1 ± 1.2	453.6	2.9	0.9976	1.5 · 10 ⁻⁶	2.0 · 10 ⁻⁶ – 2.2 · 10 ⁻³
Hyamine u Na₂SO₄ 0.01 M	49.7 ± 1.2	505.8	2.1	0.9970	1.5 · 10 ⁻⁶	2.5 · 10 ⁻⁶ – 6.5 · 10 ⁻⁴
NaDDS u H₂O	-52.9 ± 1.0	-259.1	1.6	0.9993	1.5 · 10 ⁻⁶	3.6 · 10 ⁻⁶ – 5.0 · 10 ⁻³
NaDBS u H₂O	-51.2 ± 1.5	-295.3	3.2	0.9962	2.5 · 10 ⁻⁶	4.2 · 10 ⁻⁶ – 9.1 · 10 ⁻⁴

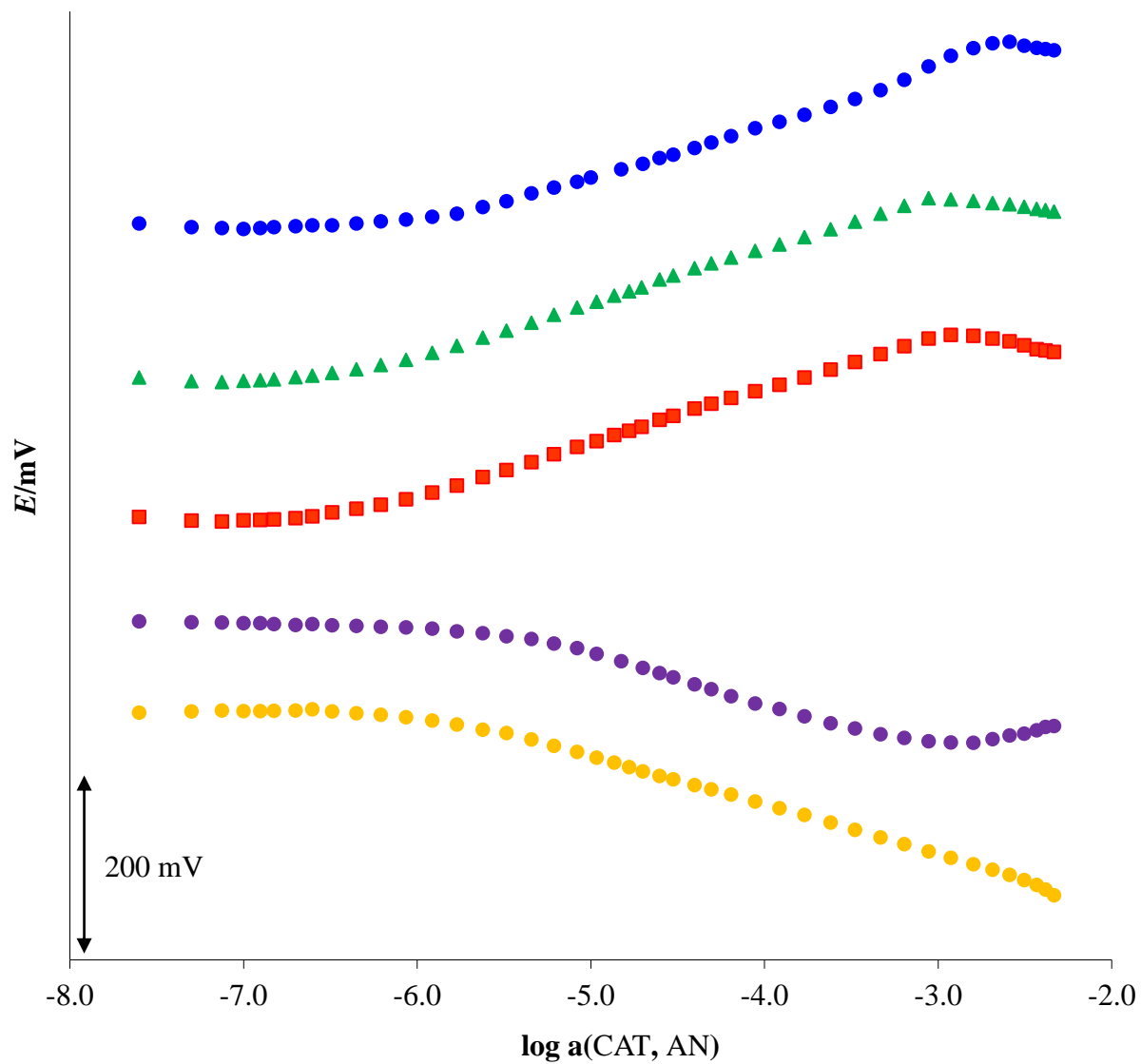
a) prosjek 5 mjerenja ± interval pouzdanosti 95%

*koeficijent determinacije



Slika 34. Odzivne karakteristike MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzora na Hyamine, CPC i CTAB u vodi i 0.01 M Na₂SO₄. (● Hyamine u vodi, ○ Hyamine u Na₂SO₄, ▲ CPC u vodi, △ CPC u Na₂SO₄, ■ CTAB u vodi, □ CTAB u Na₂SO₄)

U ovoj, kao i na sljedećim slikama, krivulje su zbog preglednosti pomaknute vodoravno ili okomito.



Slika 35. Odzivne karakteristike MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzora na Hyamine, CPC, CTAB, NaDDS i NaDBS vodi. (● Hyamine, ▲ CPC, ■ CTAB, ● NaDBS, ● NaDDS).

Vrijednosti nagiba i koeficijenta determinacije izračunate su iz linearnog područja kalibracijske krivulje na seriji od 5 mjerenja primjenom linearne regresijske analize. Koeficijenti aktiviteta izračunati su prema Daviesovoj jednadžbi, dok su granice detekcije određene prema IUPAC-ovim preporukama [152]. Iz literature je poznato da u području viših koncentracija tenzida i u prisutnosti elektrolita dolazi do odstupanja od linearnosti uzrokovanog stvaranjem micela, što je i vidljivo na slikama 34 i 35. U kojem će se području micela početi stvarati ponajprije ovisi o samoj prirodi analita.

MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor je pokazao Nernstovski nagib (58.9 ± 0.6 mV/dekada aktiviteta) u vodi, između $1.5 \cdot 10^{-7}$ - $9.1 \cdot 10^{-4}$ M i sub-Nernstovski nagib (58.2 ± 0.5 mV/dekada aktiviteta) u 0.01 M Na₂SO₄ između $1.6 \cdot 10^{-7}$ - $6.5 \cdot 10^{-5}$ M za CP⁺ kation; sub-Nernstovski nagib (56.6 ± 0.8 mV/dekada aktiviteta) između $3.5 \cdot 10^{-7}$ - $1.2 \cdot 10^{-3}$ M u vodi i sub-Nernstovski nagib (55.5 ± 0.8 mV/dekada aktiviteta) između $4.5 \cdot 10^{-7}$ - $1.2 \cdot 10^{-4}$ M u 0.01 M Na₂SO₄ za CTA⁺ (cetiltrimetilamonij) kation; sub-Nernstovski nagib (52.1 ± 1.2 mV/dekada aktiviteta) između $2.0 \cdot 10^{-6}$ - $2.2 \cdot 10^{-3}$ M u vodi i sub-Nernstovski nagib (49.7 ± 1.2 mV/dekada aktiviteta) između $2.5 \cdot 10^{-6}$ - $6.5 \cdot 10^{-4}$ M u 0.01 M Na₂SO₄ za Hyamine. Iz navedenog se može zaključiti kako granice detekcije istraživanih CATS idu prema sljedećem redoslijedu CPC < CTAB < Hyamine.

Za NaDDS MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor je pokazao sub-Nernstovski nagib (-52.9 ± 1.0 mV/dekada aktiviteta) između $3.6 \cdot 10^{-6}$ - $5.0 \cdot 10^{-3}$ M u vodi, a za NaDBS sub-Nernstovski nagib (-51.2 ± 1.5 mV/dekada aktiviteta) između $4.2 \cdot 10^{-6}$ - $9.1 \cdot 10^{-4}$ M u vodi. Treba naglasiti da su granice detekcije za ispitivane CATS (osim Hyamine) oko jednog reda veličina manje od onih određenih za ispitivane ANS.

Usporedba novog senzora sa ostalim potenciometrijskim tenzidnim sensorima za kationske tenzide prikazana je u tablici 8.

Tablica 8. Usporedba novog senzora s drugim potenciometrijskim sensorima za CPC u H₂O.

Senzor	Ionofor	Nagib [mV/dekada aktiviteta] ^{a)}	Koef. deter.* [R ²]	Granica detekcije [M]	Radno područje [M]	Radno pH područje	Radni vijek / mjeseci
Senzor s čvrstim kontaktom (MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor)	MWCNT-OSO ₃ ⁻ CP ⁺	58.9 ± 0.6	0.9994	1.2 · 10 ⁻⁷	1.5 · 10 ⁻⁷ – 9.1 · 10 ⁻⁴	3-10	6
ISE s tekućom membranom [3]	DMI-TPB**	59.8 ± 0.9	0.9992	4.6 · 10 ⁻⁶	5.0 · 10 ⁻⁶ – 1.0 · 10 ⁻⁴	-	-
Screen-printed elektroda [153]	CP-TPB	60.7 ± 1.7	0.9980	8.0 · 10 ⁻⁷	1.0 · 10 ⁻⁶ – 1.0 · 10 ⁻²	2-8	3
ISE s tekućom membranom [154]	CPC-SnP***	29.1	0.9920	-	5.0 · 10 ⁻⁶ – 5.0 · 10 ⁻³	2-6	-
ISE s tekućim elektrolitom [155]	[Fe(SCN) ₆ (CP) ₃]****	57.5 ± 0.4	0.9900	8.0 · 10 ⁻⁷	1.0 · 10 ⁻⁶ – 1.0 · 10 ⁻³	1-6	-

a) prosjek 5 mjerenja ± interval pouzdanosti 95%

*koeficijent determinacije

**DMI-TPB - 1,3-didecil-2-metilimidazolij-tetrafenilborat

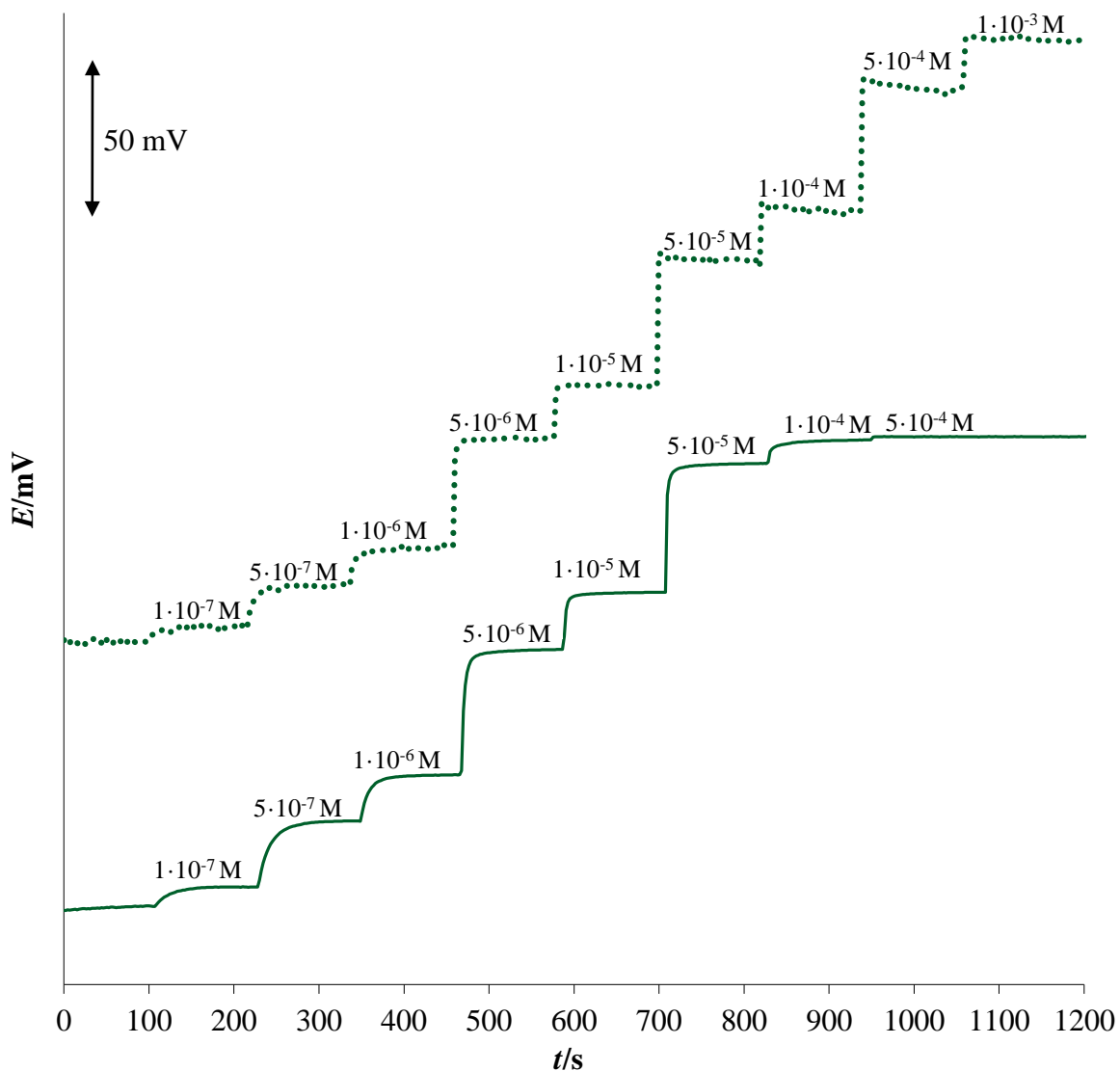
***SnP – kositreni (IV) fosfat

****[Fe(SCN)₆(CP)₃]- cetilpiridiniij željezov tiocijanat

4.3.1. Dinamički odziv

Dinamički odziv je vrijeme koje je potrebno da se dostigne 90, 95 ili 99 % vrijednosti ukupne promjene potencijala pri danoj promjeni aktiviteta uzorka. Važan je parametar odzivnih karakteristika senzora, posebice pri mjerenjima velikih serija uzoraka, pri praćenju brzih procesa/reakcija koje se zbivaju pri različitim industrijskim procesima ili pri praćenju brzih biokemijskih reakcija.

Slika 36 predstavlja dinamički odziv MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzora na CP⁺ u vodi i u 0.01 M Na₂SO₄.



Slika 36. Dinamički odziv MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzora na CPC u H₂O i u 0.01 M Na₂SO₄ (••• u H₂O; — u Na₂SO₄).

Iz slike 36 je vidljivo da je prosječno vrijeme odziva za promjene koncentracije CPC veće od $5 \cdot 10^{-6}$ M u vodi 5 sekundi. Elektrodni potencijal je konstantan iznad $1 \cdot 10^{-4}$ M u otopini Na_2SO_4 zbog stvaranja micela. Prosječno vrijeme odziva za promjene koncentracije CPC veće od $5 \cdot 10^{-6}$ M u 0.01 M otopini Na_2SO_4 je 9 sekundi. Iz navedenog je vidljivo da senzor daje vrlo brz odziv na ispitivani CAT.

4.3.2. Tijek signala

Tijek signala, kao postupna elektrodna promjena potenciometrijskog signala u funkciji vremena, izmjeren je u $4 \cdot 10^{-3}$ M otopini CPC i u 7 g/L otopini dezinficijensa za ruke pri 25°C primjenom linearne regresijske analize. Za MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor tijekom signala u otopini CPC opisan je sljedećom jednačbom:

$$E = 0.00015 \cdot t(\text{s}) + 259.93 \quad (46)$$

tj. izmjereni tijek signala je bio 0.3 mV/sat, dok je u otopini dezinficijensa za ruke definiran prema sljedećoj jednačbi:

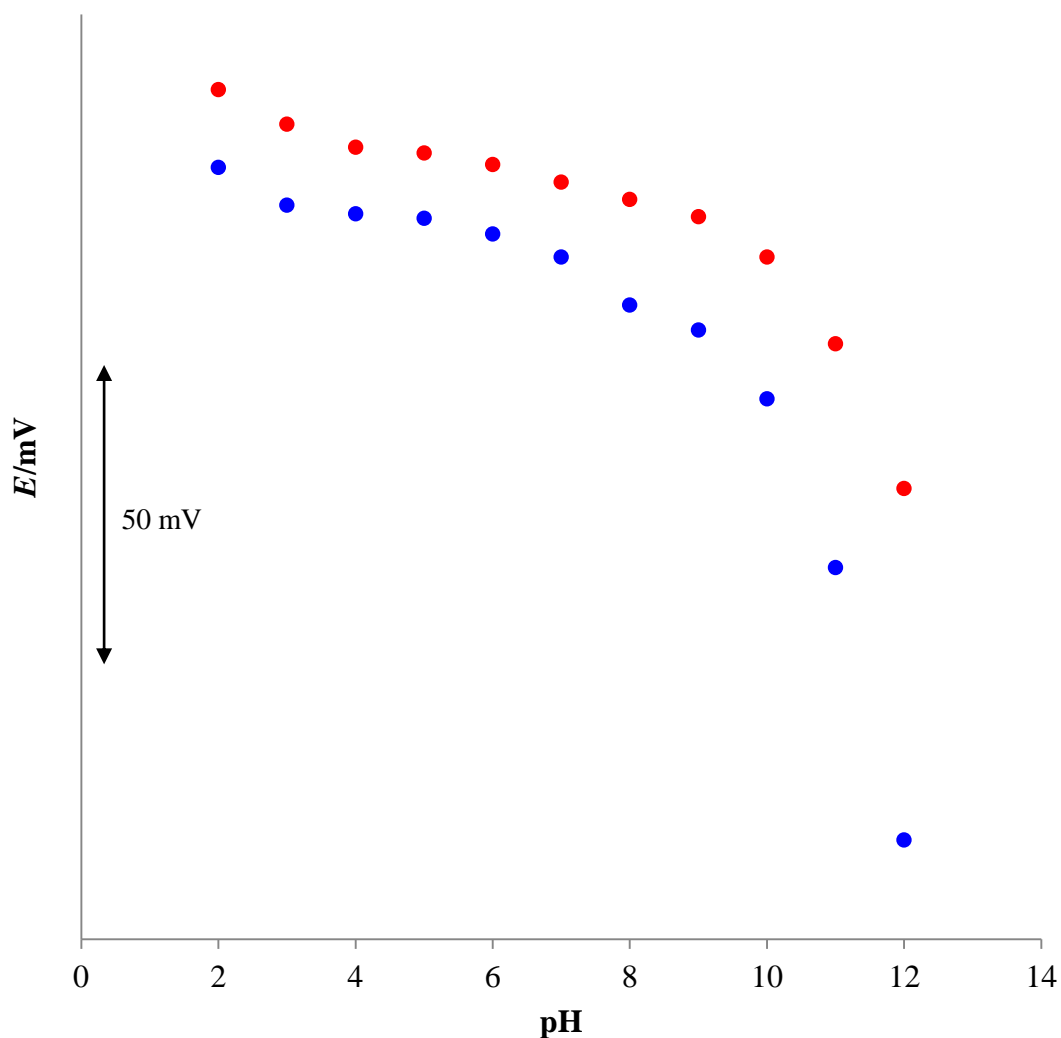
$$E = 0.00047 \cdot t(\text{s}) + 246.21 \quad (47)$$

tj. izmjereni tijek signala je bio 0.8 mV/sat.

4.4. Smetnje

4.4.1. Utjecaj pH

Mnogi komercijalni proizvodi su kiseli ili lužnati stoga je potrebno ispitati utjecaj pH vrijednosti na odziv elektrode. Potencijal elektrode je bio stabilan u pH području od 3 do 10 (Slika 37.), što ukazuje na mogućnost korištenja MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzora za određivanje CATS u komercijalnim proizvodima.



Slika 37. Utjecaj pH vrijednosti na potenciometrijski odziv MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzora u otopinama CPC (● 4·10⁻⁴ M CPC ● 4·10⁻³ M CPC).

4.4.2. Određivanje koeficijenta selektivnosti

Utjecaj smetajućih iona na odziv tenzidnog senzora za CATS opisan je i definiran Nikolskii-Eisenmanovom jednačbom:

$$E = E_{C_{det}^+}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left[a_{C_{det}^+} + K_{C_{det}^+ C_{int}^+}^{pot} \cdot a_{C_{int}^+} \right] \quad (48)$$

$K_{C_{det}^+ C_{int}^+}^{pot}$ = koeficijent selektiviteta

$a_{C_{det}^+}$ i $a_{C_{int}^+}$ = aktiviteti analita (*det*) i smetajućeg iona (*int*).

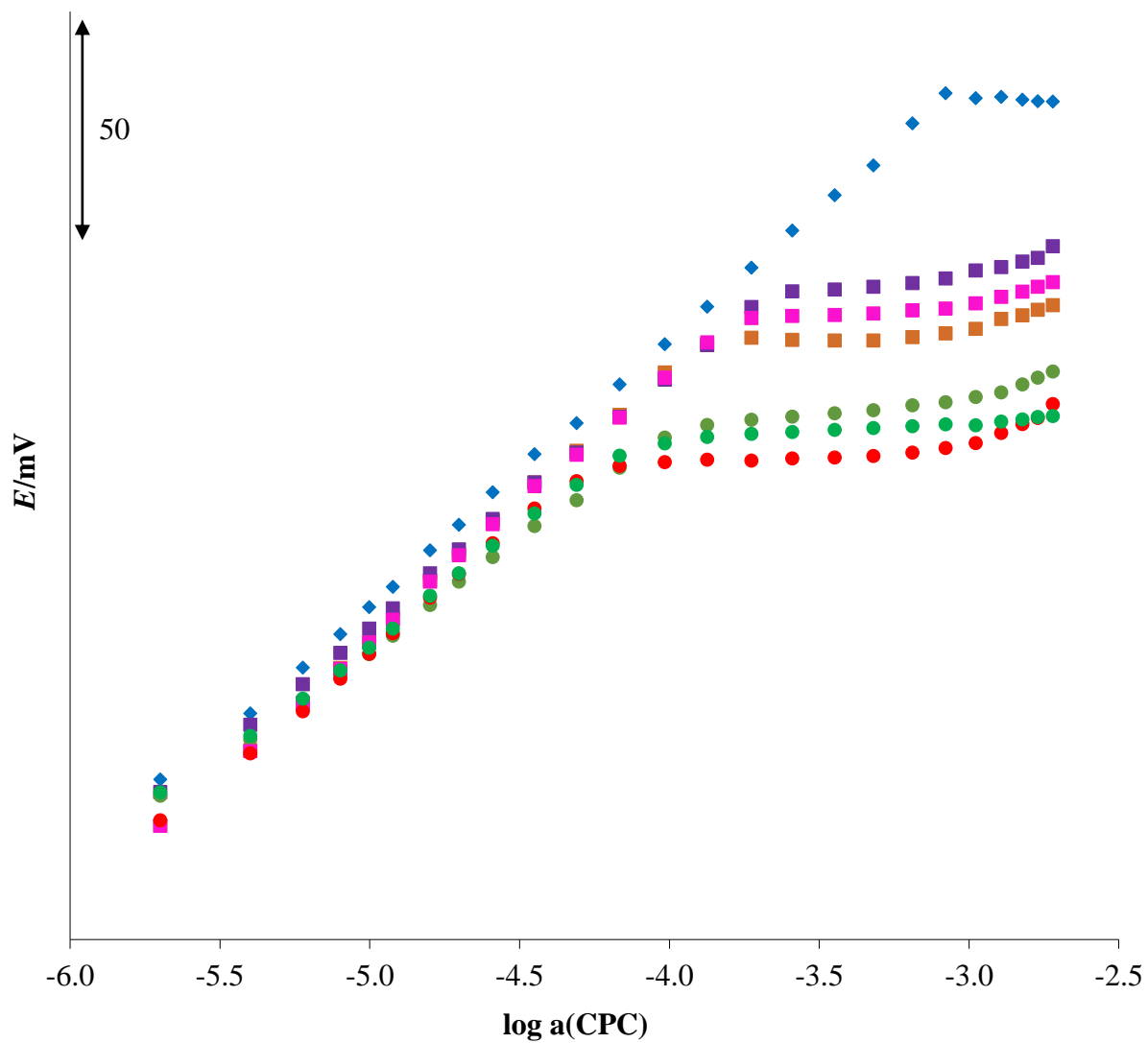
Za mjerenja koeficijenta potencimetrijske selektivnosti novog MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzora korištena je metoda pri čemu je stalna koncentracija smetajućih iona, odziv senzora mjeren u seriji otopina različitih aktiviteta analita CPC ($a_{C_{det}^+}$) i stalnog aktiviteta smetajućeg iona ($a_{C_{int}^+}$).

Rezultati su dobiveni prilagođavanjem eksperimentalnih podataka Nikolskii-Eisenmanovoj jednačbi koja je korištena kao model, koristeći *Solver* (analitički alat Microsoft Excela). Izračunati koeficijenti selektivnosti prikazani su u tablici 9. Pri svim mjerenjima kao analit korišten je CPC u području od $2 \cdot 10^{-6}$ do $2 \cdot 10^{-3}$ M, koncentracija smetajućeg iona je bila $1 \cdot 10^{-2}$ M. Na slikama 38 i 39 prikazane su odzivne karakteristike MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzora na različite anorganske i organske katione.

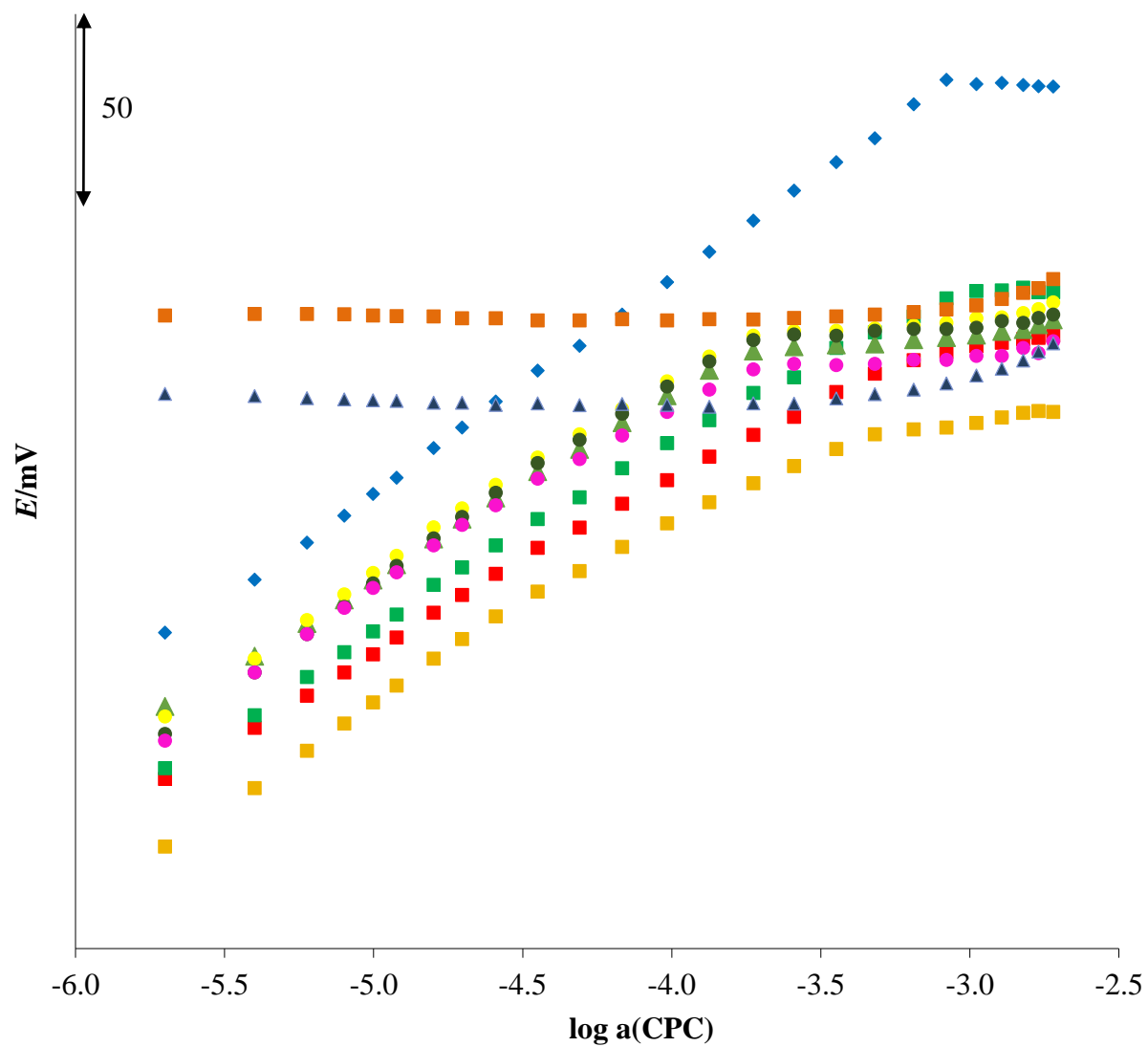
Tablica 9. Potencijometrijski koeficijenti selektivnosti, za različite katione najčešće prisutne u komercijalnim proizvodima, dobiveni metodom stalne koncentracije smetajućeg iona i za MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor. CPC je korišten kao primarni ion, a koncentracija smetajućeg iona iznosi 1·10⁻² M.

Smetajući ion (kationi)	pK_{ij}^{pot}
Amonij	4.16
Natrij	5.53
Litij	4.64
Magnezij	5.35
Kalcij	5.61
Cink	5.09
Etanolamin	5.10
Dietanolamin	4.94
Trietanolamin	4.88
Tetraetilamonij	4.97
Tetrametilamonij	5.64
Benziltrimetilamonij	5.27
Benziltriethylamonij	5.03
CTAB	0.65
Hyamine	0.42

MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor je pokazao, očekivano, izvrsnu selektivnost za CPC u odnosu na sve ispitivane anorganske i organske katione. Vrijednosti dobivenih koeficijenata selektivnosti su nekoliko redova veličina manje od onih dobivenih klasičnim senzorom s polimernom tekućom membranom [3, 156, 157].



Slika 38. Krivulje odziva MWCNT-OSO₃CP⁺ senzora na anorganske smetajuće katione (■ H_2O , ● Zn^{2+} , ● Mg^{2+} , ● NH_4^+ , ■ Li^+ , ■ Na^+ , ■ Ca^{2+}).

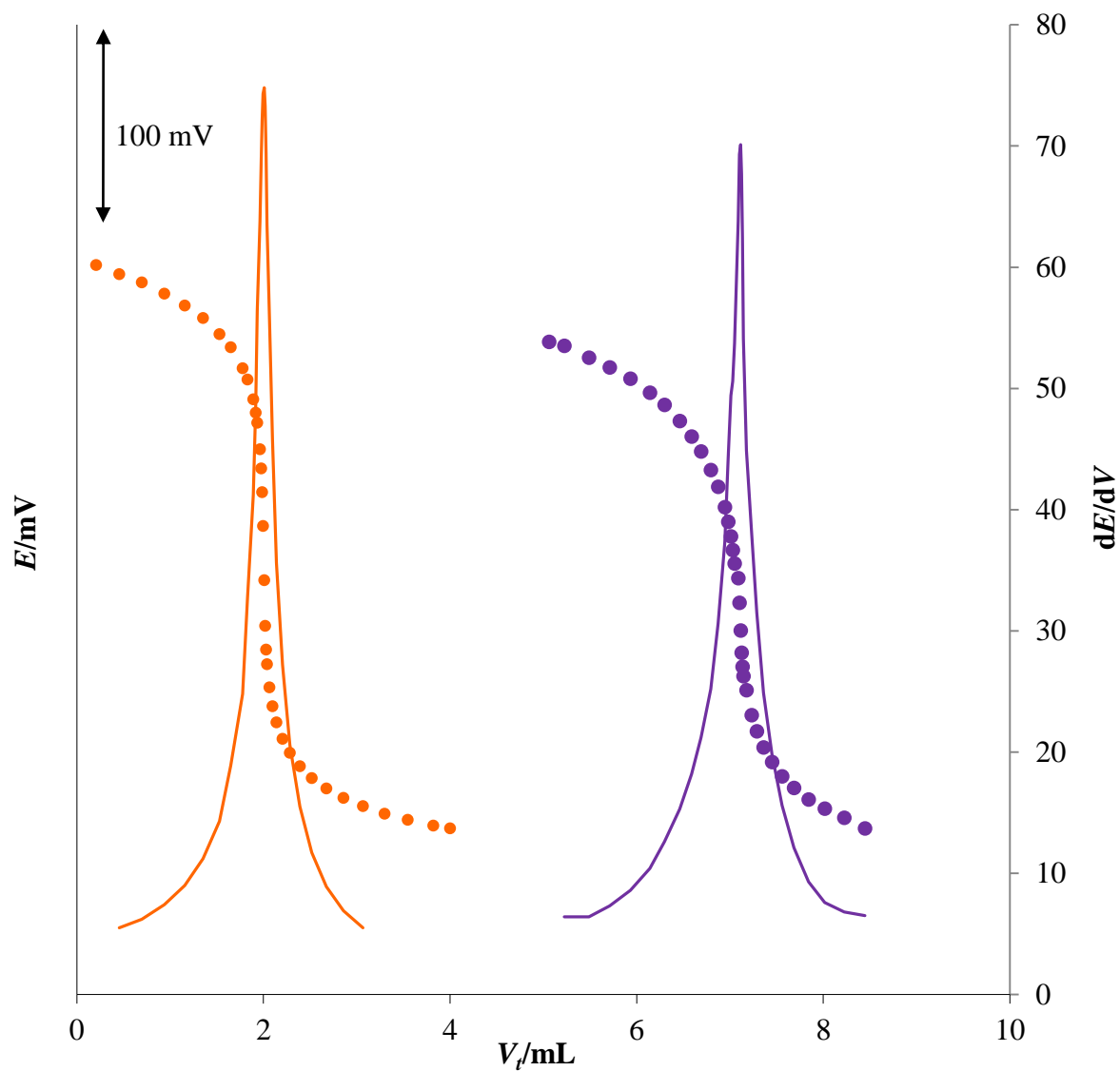


Slika 39. Krivulje odziva MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzora na organske smetajuće katione (■ H₂O, ■ dietanolamin, ■ etanolamin, ■ trietanolamin, ▲ tetrametilamonij, ● tetraetilamonij, ● benziltriethylamonij, ● benzilmetilamonij, ■ Hyamine, ▲ CTAB).

4.5. Potenciometrijske titracije

4.5.1. Odabir titranta

MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor je testiran za detekciju završne točke potenciometrijskih titracija. Kao titranti pri potenciometrijskom određivanju CAT koristili su se NaDDS i NaDBS. Njihove standardne otopine ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M) korištene su za titraciju otopine CPC. Titracijske krivulje sa oba testirana titranta prikazane su na slici 40.



Slika 40. Potenciometrijske titracijske krivulje i njihove prve derivacije za CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M) uz NaDDS (●, —) i NaDBS (●, —) ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M) kao titrante i novi MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor kao detektor završne točke titracije.

Podaci dobiveni potenciometrijskom titracijom koristeći NaDDS i NaDBS kao titrante su prikazani u tablici 10. Titracijske krivulje za CPC s NaDBS-om imale su skok potencijala od 208 mV, dok su s NaDDS-om pokazale oštru infleksiju u završnim točkama titracije, pri čemu su skokovi potencijala bili 291.8 mV, te je stoga NaDDS bio odabran kao titrant u daljnjim istraživanjima.

Tablica 10. Statistika određivanja CPC uz različite titrante ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M).

Parametri		Titrant	
		NaDDS	NaDBS
Skok potencijala u EP* [mv]		291.8	208
Vrijednost potencijala u EP [mV] ^{a)}		272.1 ± 2.2	69.4 ± 13.4
Prva derivacija u EP [mV/mL] ^{a)}		74.8 ± 0.3	67.3 ± 4.4
Točnost/%		100.6	104.42
Preciznost	SD**	0.053	0.211
	RSO	0.0005	0.0020
	CV***	0.053	1.0097

a) prosjek 5 mjerenja ± interval pouzdanosti 95%

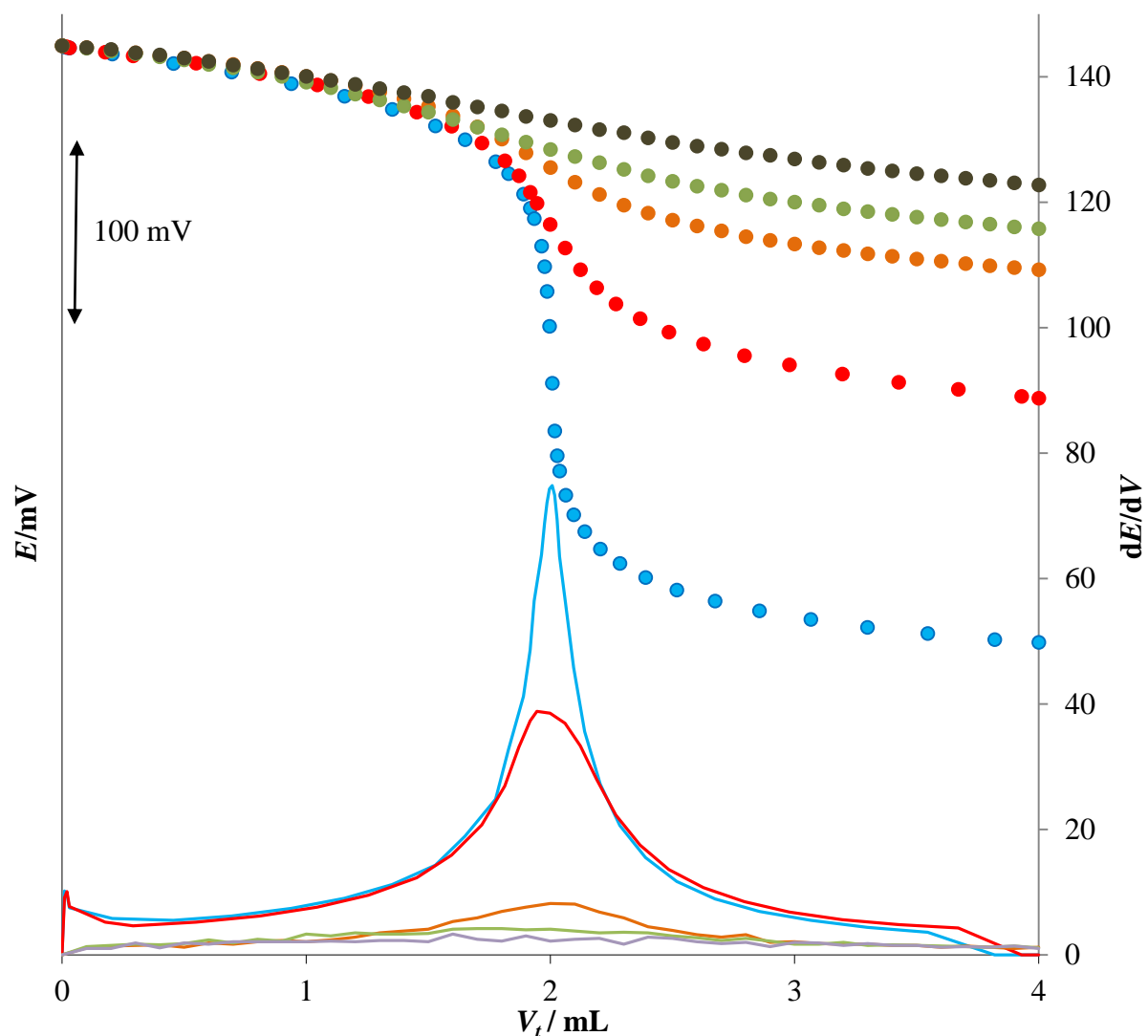
*EP (engl. *equivalence point*, završna točka titracije)

**SD = standardno odstupanje

*** CV = koeficijent varijacije

4.5.2. Potenciometrijsko određivanje granice detekcije za MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor

Granica detekcije ili otkrivanja je najmanja koncentracija (aktivitet) analita koja se može dokazati. Glavna primjena novo razvijenog senzora je indikacija završne točke potenciometrijske titracije pri određivanju CATS. Ispitivan je utjecaj koncentracije titranta na oblik potenciometrijskih titracijskih krivulja u cilju iznalaženja najniže koncentracije titranta koja će dati još uvijek dovoljno izraženu, analitički uporabljivu točku infleksije; pri čemu su koncentracije titranta i analita u svim slučajevima bile jednake. Kao titrant pri potenciometrijskom određivanju CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-5}$ M i $2 \cdot 10^{-5}$ M) koristio se NaDDS različitih koncentracija ($c = 4 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-5}$ M i $2 \cdot 10^{-5}$ M). Titracijske krivulje i njihove prve derivacije su prikazane na slici 41, a rezultati su prikazani u tablici 11. Točke ekvivalencije sa slabije izraženom infleksijom, pri koncentracijama $c = 1 \cdot 10^{-4}$ M i nižim, određivale su se iz derivacijske krivulje korištenjem Savitzky-Golay-Barak metode [158].



Slika 41. Potenciometrijske titracijske krivulje i njihove prve derivacije za CPC uz NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) kao titrant i novi MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor kao detektor završne točke titracije. (●, — $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; ●, — $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; ●, — $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; ●, — $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; ●, — $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

Tablica 11. Statistika CPC određivanja uz različite koncentracije NaDDS kao titranta.

Parametri	Koncentracija titranta [M]					
	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	
Skok potencijala u EP [mV]	291.8	147.5	94.5	81.6	52.8	
Vrijednost potencijala u EP [mV] ^{a)}	272.1 ± 2.2	105.5 ± 3.6	101.2 ± 2.8	281.5 ± 0.9	255.6 ± 3.3	
Prva derivacija u EP [mV/mL] ^{a)}	74.8 ± 0.3	41.6 ± 3.9	8.3 ± 0.5	4.3 ± 0.2	2.3 ± 0.4	
Točnost [%]	100.6	98.88	98.84	88.73	90.39	
Preciznost	SD	0.053	0.625	1.815	2.510	10.065
	RSO	0.0005	0.0063	0.0184	0.0283	0.1114
	CV	0.053	0.632	1.836	2.829	11.135

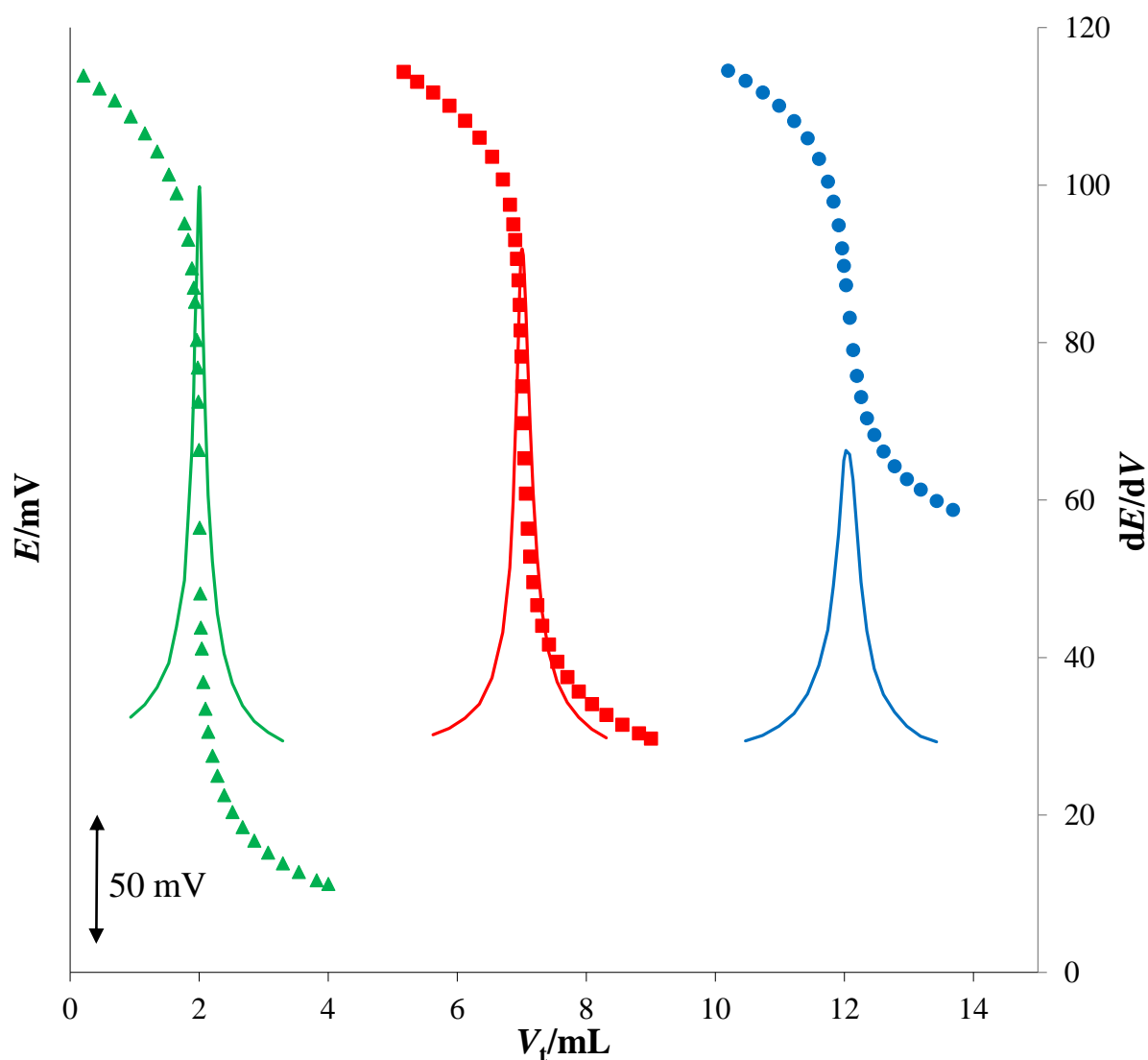
a) prosjek 5 mjerenja \pm interval pouzdanosti 95%

Sve titracijske krivulje, uključujući i one dobivene korištenjem CPC ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ M) pokazuju izražen skok potencijala u završnoj točki, te analitički uporabljivu i pouzdanu točku infleksije. Visine skokova potencijala pri titraciji CPC kreću se u intervalu od 291.8 mV za $4 \cdot 10^{-3}$ M NaDDS do 52.8 mV za $2 \cdot 10^{-5}$ M NaDDS.

Na temelju podataka prikazanih u tablici 11, vidljivo je kako senzor, čak i pri vrlo niskim koncentracijama titranta, daje rezultate zadovoljavajuće točnosti.

4.5.3. Titracija kationskih tenzida

Titrirana su tri CATS (CPC, CTAB i Hyamine) kako bi se ispitala primjenjivost senzora za određivanje CATS, te u svrhu odabira analita za daljnja istraživanja. Kao titrant se koristio NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M), a MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor kao detektor završne točke titracije u potenciometrijskim mjerenjima. Titracijske krivulje testiranih CATS prikazane su na slici 42.



Slika 42. Potenciometrijske titracijske krivulje i njihove prve derivacije za CPC (▲,—), CTAB (■,—) i Hyamine (●,—) ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M) uz NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M) kao titrant i novi MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor kao detektor završne točke titracije.

Tablica 12. Statistika određivanja različitih CATS uz NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M) kao titrant.

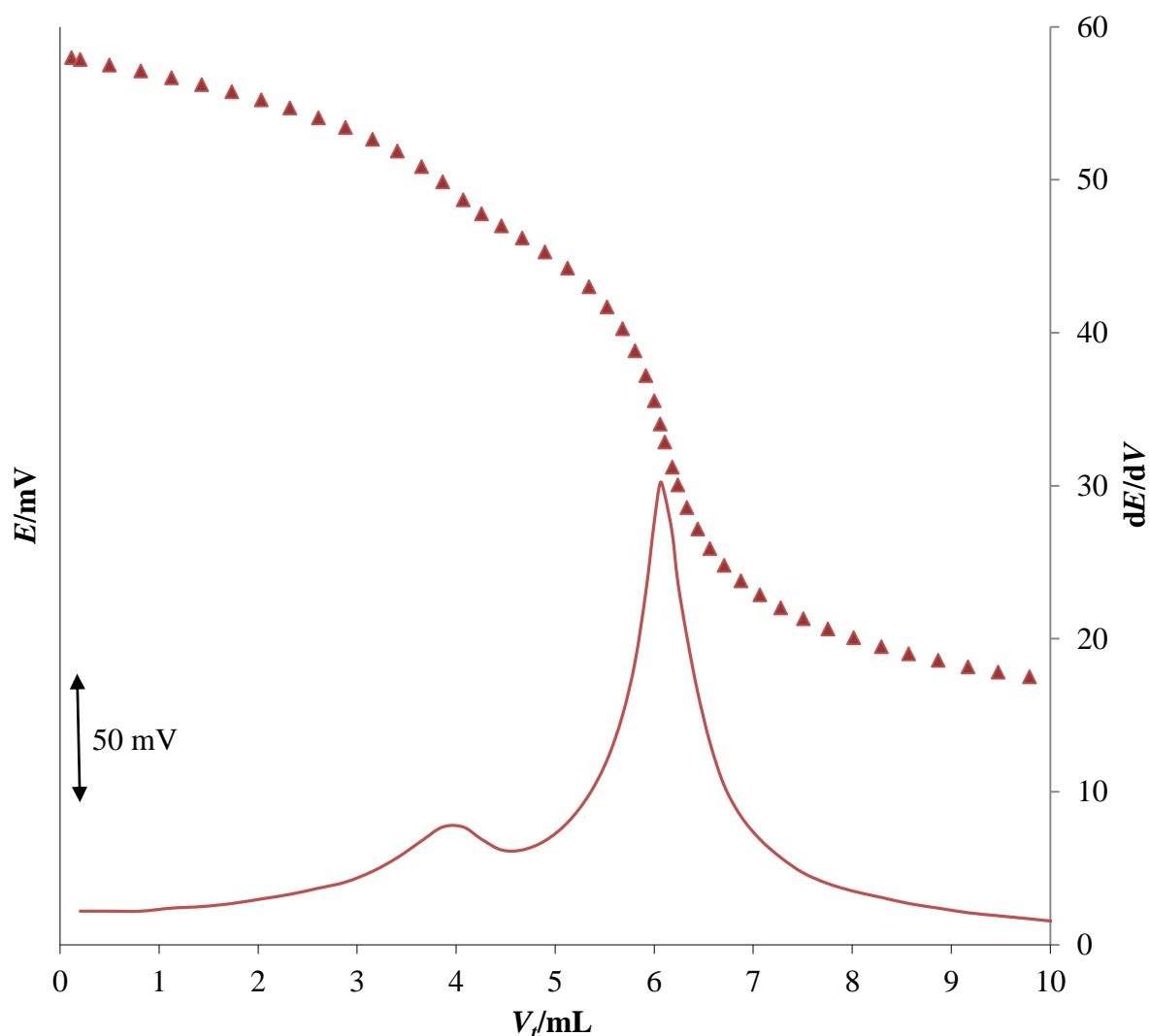
Parameteri		Analiti		
		CPC	CTAB	Hyamine
Skok potencijala u EP [mV]		291.8	214	139
Vrijednost potencijala u EP [mV] ^{a)}		272.1 ± 2.2	180.2 ± 22.5	90.3 ± 4.7
Vrijednost prve derivacije u EP [mV/mL] ^{a)}		74.8 ± 0.3	67.9 ± 4.7	42.3 ± 1.1
Točnost [%]		100.6	100.85	102.77
Preciznost	SD	0.053	0.083	0.189
	RSO	0.0005	0.0008	0.0018
	CV	0.053	0.082	0.184

a) prosjek 5 mjerenja ± interval pouzdanosti 95%

Iz podataka u tablici 12, vidljivo je kako je titracija CPC rezultirala najvećom preciznošću i najvećim skokom potencijala u završnoj točki titracije, što je dokaz da novi senzor pokazuje bolju selektivnost za CP^+ katione u usporedbi s ostalim istraživanim CATS.

4.5.4. Titracija dvokomponentne smjese kationskih tenzida

Komercijalni proizvodi često sadrže dva ili više CATS u svome sastavu, zbog toga je MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor testiran u titraciji dvokomponentne smjese CATS. Pripadajuće potenciometrijske titracijske krivulje i njihove prve derivacije prikazane su na slici 43. Hyamine i CPC (oba $c = 1 \cdot 10^{-3}$ M) u smjesi su titrirani uz NaDDS ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ M) kao titrant. Rezultati su prikazani u tablici 13.



Slika 43. Potenciometrijska titracijska krivulja i njena prva derivacija za dvokomponentnu smjesu, Hyamine i CPC (oba $c = 1 \cdot 10^{-3}$ M), uz NaDDS ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ M) kao titrant i novi MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor kao detektor završne točke titracije.

Tablica 13. Rezultati potenciometrijskih titracija CATS u dvokomponentnoj smjesi, uz MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor kao detektor završne točke titracije i NaDDS ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ M) kao titrant.

CATS	Dodano [mol]	Nađeno [mol] \pm RSD [%] ^{a)}	Iskorištenje [%] ^{a)}
Hyamine	$2 \cdot 10^{-6}$	$2.13 \cdot 10^{-6} \pm 0.2$	106.3
CPC	$4 \cdot 10^{-6}$	$3.95 \cdot 10^{-6} \pm 0.5$	98.7

a) prosjek 3 mjerenja \pm interval pouzdanosti 95%

Iz slike 43 se mogu vidjeti dvije točke infleksije i njihove prve derivacije za oba CAT u smjesi. Stoga, MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor možemo primijeniti za točno i precizno određivanje CATS u smjesi.

4.5.5. Utjecaj neionskih tenzida na titraciju kationskih tenzida

EONS se često koriste u mješavinama zajedno s CATS u komercijalnim proizvodima. Stoga, ispitan je utjecaj kemijske prirode i koncentracije EONS (koji se najčešće susreću u komercijalnim deterdžentima i općenito u sredstvima za čišćenje) na potencimetrijske titracije kationskih tenzida.

EONS, s različitim brojem EO skupina (8, 11 i 15), posebno su dodavani u različitim molarnim omjerima u otopinu CAT koja je potencimetrijski titrirana.

U prvom dijelu ispitivanja otopini CPC dodavana je otopina EONS s 8 EO skupina u različitim molarnim omjerima CPC:EONS (1:1, 1:2, 1:3 i 1:5). Rezultirajuće krivulje titracija ovog dijela ispitivanja prikazane su na slici 44, a rezultati u tablici 14.

U drugom dijelu ispita se utjecaj broja EO grupa na potencimetrijsku krivulju kationskih tenzida. Titrirane su otopine CPC i 3 EONS s različitim brojem EO skupina (8, 11 i 15), pri istim molarnim omjerima EONS:NaDDS (2:1). Rezultati ovih ispitivanja prikazani su na slici 45 i u tablici 15.

Na temelju blagog pada infleksije u završnoj točki titracije uočljivo je da oblik titracijskih krivulja uvelike ovisi o broju EO skupina u molekuli EONS.

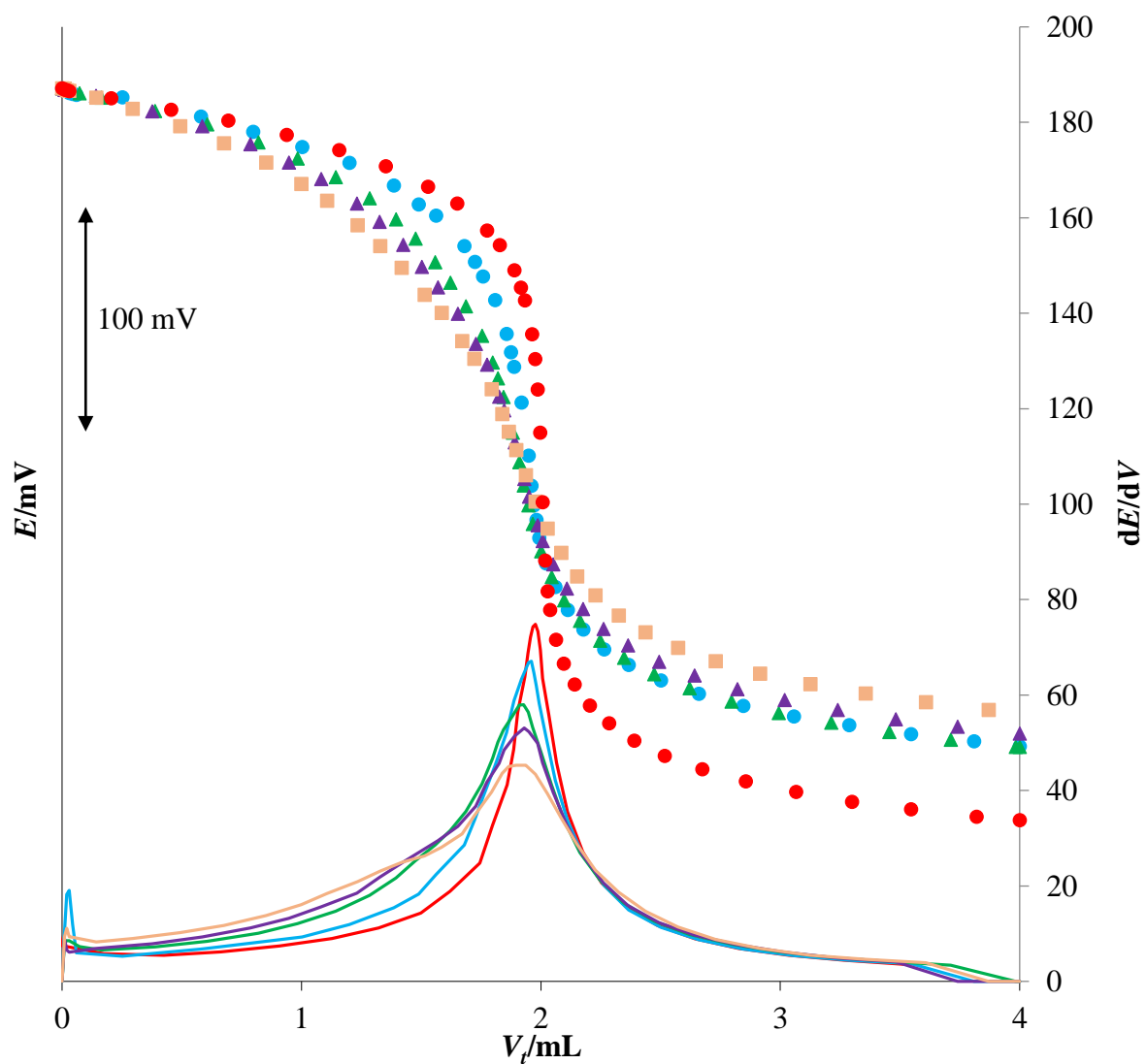
Komercijalni proizvodi vrlo rijetko sadrže više EONS od spomenutog kritičnog odnosa EONS:CAT veći od 5 pa se može zaključiti da EONS ne smetaju ozbiljno pri potencimetrijskim titracijama CATS u uobičajenim komercijalnim formulacijama na bazi CATS.

Iz slika 44 i 45 može se zaključiti kako ni broj EO grupa, niti priroda EONS nisu značajno utjecali na oblik titracijske krivulje kationskih tenzida, te je u svim slučajevima moguće točno i pouzdano odrediti CATS.

Tablica 14. Statistika određivanja CPC u prisutnosti različitih koncentracija EONS sa 8 EO grupa.

CPC:NS omjer	Dodano [mol]	Nađeno [mol] \pm RSD [%] ^{a)}	Iskorištenje [%] ^{a)}
1:0	$8 \cdot 10^{-6}$	$8.05 \cdot 10^{-6} \pm 0.3$	100.6
1:1	$8 \cdot 10^{-6}$	$7.79 \cdot 10^{-6} \pm 0.8$	97.4
1:2	$8 \cdot 10^{-6}$	$7.70 \cdot 10^{-6} \pm 0.5$	96.3
1:3	$8 \cdot 10^{-6}$	$7.76 \cdot 10^{-6} \pm 0.2$	97.0
1:5	$8 \cdot 10^{-6}$	$7.71 \cdot 10^{-6} \pm 1.8$	96.4

a) prosjek 3 mjerenja \pm interval pouzdanosti 95%

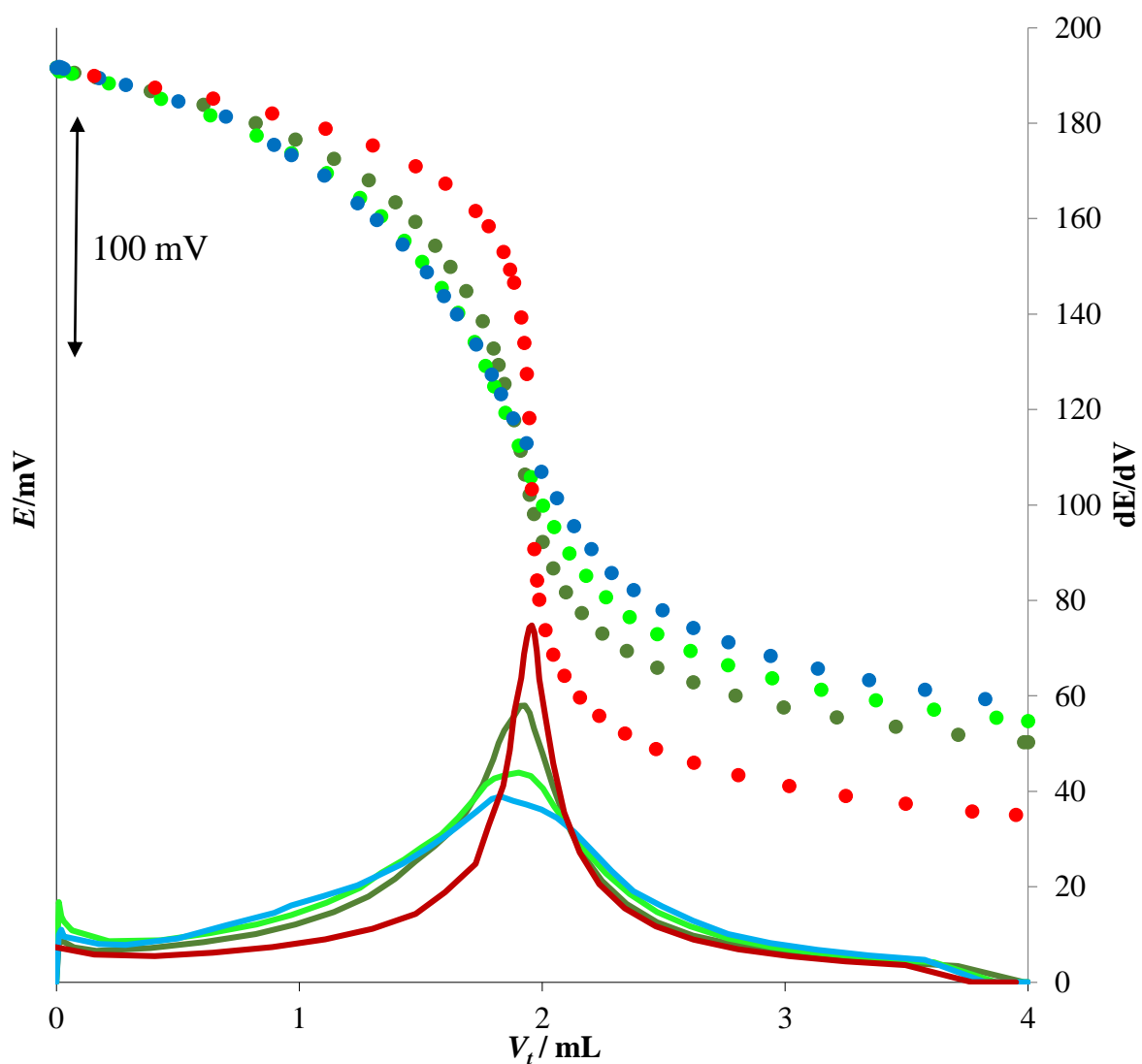


Slika 44. Utjecaj različitih količina etoksiliranog neionskog tenzida (EONS, 8 EO grupa) na oblik titracijskih krivulja CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M) i njihovih prvih derivacija, koristeći NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M) kao titrant i MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor kao detektor završne točke titracije. (CPC:Genapol T 080 molarnih odnosa: ● 1:0, ● 1:1, ▲ 1:2, ▲ 1:3, ■ 1:5, — 1:0, — 1:1, — 1:2, — 1:3, — 1:5).

Tablica 15. Statistika određivanja CPC u prisutnosti EONS s različitim brojem EO grupa uz stalni omjer CPC:EONS = 1:2.

Broj EO grupa	Dodano [mol]	Nađeno [mol] ± RSD [%] ^{a)}	Iskorištenje [%] ^{a)}
0	$8 \cdot 10^{-6}$	$8.05 \cdot 10^{-6} \pm 0.3$	100.6
8	$8 \cdot 10^{-6}$	$7.70 \cdot 10^{-6} \pm 0.5$	96.3
11	$8 \cdot 10^{-6}$	$7.64 \cdot 10^{-6} \pm 0.8$	95.5
15	$8 \cdot 10^{-6}$	$7.91 \cdot 10^{-6} \pm 4.8$	98.9

a) prosjek 5 mjerenja ± interval pouzdanosti 95%



Slika 45. Utjecaj prirode EONS (broja EO grupa) pri konstantnom molarnom odnosu CPC:EONS 1:2 na oblik titracijskih krivulja CPC i njihovih prvih derivacija koristeći NaDDS kao titrant i MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor kao indikator završne točke titracije (● CPC bez dodatka, ● 8 EO grupa, ● 11 EO grupa, ● 15 EO grupa, — CPC, — 8 EO grupa, — 11 EO grupa, — 15 EO grupa).

4.5.6. Titracija komercijalnih proizvoda

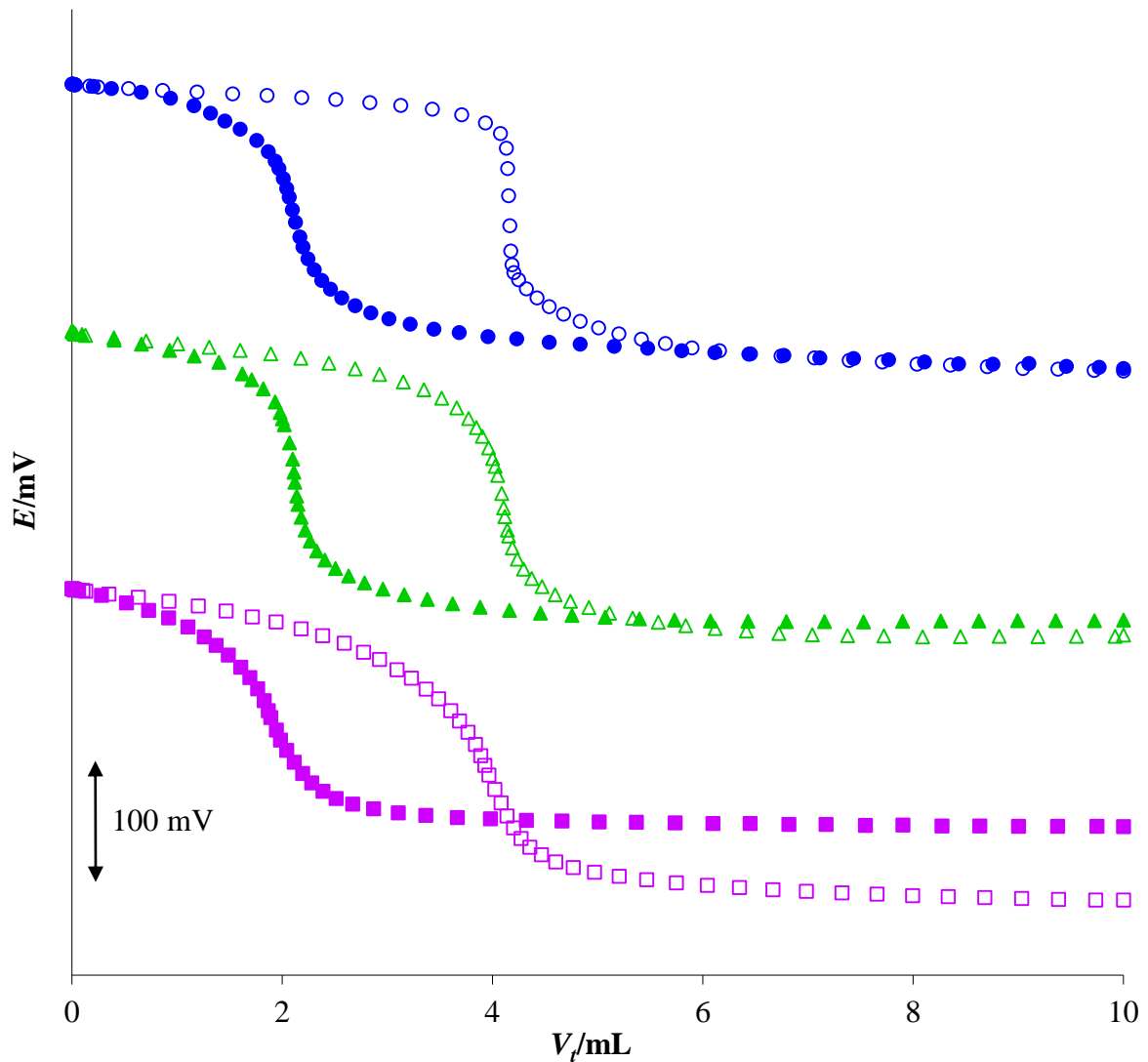
CATS su jedna od glavnih komponenti u komercijalnim proizvodima kao što su dezinficijensi, algicidi, fungicidi, omekšivači i proizvodi za osobnu njegu. Dakle, određivanje CATS potenciometrijskim titracijama je jedan od glavnih ciljeva za MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor.

Titrirana su tri komercijalna proizvoda s različitim sadržajem CATS: omekšivač, dezinficijens za rublje i dezinficijens za ruke. Standardna otopina NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M) korištena je kao titrant. Za detekciju završne točke titracije korišten je novi MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor.

Krivulje potenciometrijskih titracija tri komercijalna proizvoda i s poznatim dodatkom CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M), dobivene korištenjem MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzora kao detektora završne točke titracije, prikazane su na slici 46. Dobivene titracijske krivulje sva tri komercijalna proizvoda, omogućuju pouzdanu lokaciju završne točke i egzaktnu kvantifikaciju CATS.

Rezultati potenciometrijskih određivanja za sva tri komercijalna proizvoda uz korištenje MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzora kao detektora završne točke titracije kao i usporedba sa standardnom metodom titracijom u dvije faze, navedeni su u tablicama 16 i 17. Vidljivo je da nema značajne razlike između rezultata određivanja CATS titracijom u dvije faze i koristeći MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor (pri razini pouzdanosti 95% koristeći Studentov t-test).

Temeljem metode poznatog dodatka CPC može se zaključiti da rezultati dobiveni primjenom novog senzora, kao detektora završne točke, daju zadovoljavajuću točnost i preciznost.



Slika 46. Titracijske krivulje tri komercijalna proizvoda i s poznatim dodatkom CPC primjenom MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzora kao detektora završne točke titracije (● dezinficijens za ruke, ○ dezinficijens za ruke + 2 mL CPC, ▲ dezinficijens za rublje, △ dezinficijens za rublje + 2 mL CPC, ■ omekšivač za rublje, □ omekšivač za rublje + 2 mL CPC).

Tablica 16. Rezultati potenciometrijskih titracija komercijalnih proizvoda i uz dodatak poznate količine CPC dobiveni korištenjem NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M) kao titranta i MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzora kao detektora završne točke titracije.

Proizvod	CAT nađeno [mol L ⁻¹] ± RSD [%] ^{a)}	CPC dodano [mol]	CPC nađeno [mol] ± RSD [%] ^{a)}	Iskorištenje [%] ^{a)}
Omekšivač za rublje	$1.26 \cdot 10^{-3} \pm 0.4$	$8 \cdot 10^{-6}$	$8.21 \cdot 10^{-6} \pm 0.7$	102.6
Dezinficijens za rublje	$1.68 \cdot 10^{-3} \pm 1.3$	$8 \cdot 10^{-6}$	$8.03 \cdot 10^{-6} \pm 0.3$	100.3
Dezinficijens za ruke	$4.27 \cdot 10^{-3} \pm 1.7$	$8 \cdot 10^{-6}$	$8.06 \cdot 10^{-6} \pm 2.2$	100.8

a) prosjek 5 mjerenja ± interval pouzdanosti 95%

Tablica 17. Rezultati potenciometrijskog određivanja CATS u tri komercijalna proizvoda uz NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M) kao titrant i MWCNT-OSO₃⁻CP⁺ senzor kao detektor završne točke titracije, i njihova usporedba s rezultatima dobivenim standardnom metodom, titracijom u dvije faze.

Proizvod	MWCNT-OSO ₃ ⁻ CP ⁺ senzor [%] ^{a)}	Standardna metoda [%] ^{b)}
Omekšivač za rublje	44.3	44.5
Dezinficijens za rublje	3.01	3.07
Dezinficijens za ruke	5.47	5.51

a) prosjek 5 mjerenja; b) prosjek 3 mjerenja

5. ZAKLJUČAK

Priređene su MWCNT funkcionalizirane kovalentno vezanim $-\text{OSO}_3^-\text{CP}^+$ ionskim parom (MWCNT- $\text{OSO}_3^-\text{CP}^+$).

FTIR, SEM i EDS korištene su za fizikalnokemijsku i morfološku karakterizaciju MWCNT- $\text{OSO}_3^-\text{CP}^+$.

MWCNT- $\text{OSO}_3^-\text{CP}^+$ primijenjen je kao senzorski element novog potenciometrijskog senzora za kationske tenzide, te ugrađen u polimernu tekuću membranu na bazi PVC i *o*-NPOE.

Kao vodljivi supstrat i čvrsti kontakt upotrijebljen je grafit spektrografske čistoće.

Primjenom potenciometrijskih metoda određene su i izračunate najvažnije analitičke i fizikalno-kemijske karakteristike MWCNT- $\text{OSO}_3^-\text{CP}^+$ senzora: nagib, dinamički odziv i vrijeme odziva, tijek signala, područje linearnog odziva, granice detekcije, potenciometrijski koeficijenti selektivnosti.

Novi senzorski materijal značajno je doprinio elektroanalitičkoj stabilnosti membrane i u najvećoj mjeri otklonio ispiranje senzorskog materijala, što je jedan od najvećih nedostataka tekuće polimerne membrane. Vijek trajanja senzora time je značajno produljen kao i njegova otpornost prema uzorcima koji sadrže kompleksniji matriks. Šum mjerenja također je značajno smanjen.

Za potenciometrijske titracije CATS odabrana je standardna otopina NaDDS kao titrant.

Novi je senzor ispoljio izuzetnu selektivnost za CP kation u odnosu na većinu organskih i anorganskih kationa koji se najčešće koriste u sastavima komercijalnih proizvoda koji sadrže CATS. Potenciometrijski koeficijenti selektivnosti su određeni prilagođavanjem eksperimentalnih podataka dobivenih metodom stalne koncentracije smetajućih iona, a izračunati su Nikolskii–Eisenmanovom jednadžbom primjenom *Solvera* (softverski alat Microsoft Excela).

Senzor pokazuje uporabljive analitičke karakteristike u području pH vrijednosti od 3 do 10.

Ispitan je i utjecaj kemijske prirode i koncentracije etoksiliranih neionskih tenzida (EONS) na potenciometrijsku titraciju kationskih tenzida. Utvrđeno je da prisutnost EONS koji sadrže 8, 11 i 15 etoksi (EO) grupa (najčešće korišteni neionski tenzidi u sastavima detergenskih proizvoda) neznatno utječe na oblik titracijskih krivulja i na pouzdanost detekcije završne točke titracije, a time i na točnost određivanja CATS. Također je utvrđeno da porastom koncentracije

EONS dolazi do neznatnog smanjenja infleksije na titracijskoj krivulji, što još uvijek omogućava pouzdanu lokaciju završne točke. Tek kad je odnos EONS:CAT veći od 5, dolazi do znatnijeg smanjenja skoka potencijala u točki infleksije, ali je taj odnos u sastavima proizvoda koji sadrže CATS u pravilu znatno manji od 5.

Najznačajnija primjena novog senzora je u potenciometrijskim titracijama, gdje služi kao detektor završne točke titracije.

Novi senzor se može koristiti za određivanje koncentracije CATS direktnom potenciometrijom ili potenciometrijskom titracijom, ali je, zbog velikog broja smetajućih vrsta u realnim uzorcima, njegova glavna primjena u potenciometrijskim titracijama. U svim potenciometrijskim titracijama CATS, kao i dvokomponentne smjese CATS (CPC i Hyamine), dobiveni su vrlo točni rezultati, te analitički uporabljive titracijske krivulje s jasno izraženim i velikim skokovima potencijala u završnoj točki titracije.

Uporabljivost novog senzora za određivanje CATS u realnim uzorcima testirana je u otopinama tri komercijalna proizvoda koji sadrže različite koncentracije kationskih tenzida, a dobiveni rezultati pokazali su zadovoljavajuće slaganje s rezultatima dobivenim titracijom u dvije faze, standardnom metodom za određivanje CATS.

6. LITERATURA

- [1] Surface active agents, Detergents, Determination of cationic-active matter content, Part 1: High-molecular-mass cationic-active matter, ISO 2871-1, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland 1989
- [2] B. J. Birch, R. N. Cockcroft, Analysis of ionic surfactants in the detergent industry using ion-selective electrodes, *Ion. Sel. Electrode Rev.* 4 (1981) 1-41.
- [3] D. Madunić-Čačić, M. Sak-Bosnar, O. Galović, N. Sakač, R. Matešić-Puač, Determination of cationic surfactants in pharmaceutical disinfectants using a new sensitive potentiometric sensor, *Talanta* 76 (2008) 259-264.
- [4] D. Madunić-Čačić, M. Sak-Bosnar, R. Matešić-Puač, Z. Grabarić, Determination of anionic surfactants in real systems using 1,3-didecyl-2-methyl-imidazoliumtetraphenylborate as sensing material, *Sensor Lett.* 6 (2008) 339-346.
- [5] J. Wang, Z. Du, W. Wang, W. Xue, Titrimetric determination of anionic surfactant content in anionic/nonionic surfactant mixture solution by anionic surfactant selective electrode, *Turk. J. Chem.* 36 (2012) 545-555.
- [6] L. Tymecki, S. Glab, R. Koncki, Miniaturized, planar ion-selective electrodes fabricated by means of thick-film technology, *Sensors* 6 (2006) 390-396.
- [7] J. Bobacka, Potential stability of all-solid-state ion-selective electrodes using conducting polymers as ion-to-electron transducers, *Anal. Chem.* 71 (1999) 4932-4937.
- [8] R. De Marco, J.-P. Veder, G. Clarke, A. Nelson, K. Prince, E. Pretsch, E. Bakker, Evidence of a water layer in solid-contact polymeric ion sensors, *Phys. Chem.* 10 (2008) 73-76.
- [9] J.-P. Veder, K. Patel, G. Clarke, E. Grygolowicz-Pawlak, D. S. Silvester, R. De Marco, E. Pretsch, E. Bakker, Synchrotron radiation/Fourier transform-infrared microspectroscopy study of undesirable water inclusions in solid-contact polymeric ion-selective electrodes, *Anal. Chem.* 82 (2010) 6203-6207.
- [10] T. Lindfors, L. Höfler, G. Jágerszki, R. B. E. Gyurcsányi, Hyphenated FT-IR attenuated total reflection and electrochemical impedance spectroscopy technique to study the water uptake and potential stability of polymeric solid contact ion-selective electrodes, *Anal. Chem.* 83 (2011) 4902-4908.

- [11] R. Mohammadzadeh Kakhki, Application of nanoparticles in the potentiometric ion selective electrodes, *Russ. J. Electrochem.* 49 (5) (2013) 515-524.
- [12] G. A. Crespo, S. Macho, J. Bobacka, F. Xavier Rius, Transduction mechanism of carbon nanotubes in solid-contact ion-selective electrodes, *Anal. Chem.* 81 (2009) 676-681.
- [13] R. Hernández, J. Riu, F. X. Rius, Determination of calcium ion in sap using carbon nanotube-based ion-selective electrodes, *Analyst* 135 (2010) 1979-1985.
- [14] F. X. Rius-Ruiz, G. A. Crespo, D. Bejarano-Nosas, P. Blondeau, J. Riu, F. X. Rius, Potentiometric strip cell based on carbon nanotubes as transducer layer: toward low-cost decentralized measurements, *Anal. Chem.* 83 (2011) 8810-8815.
- [15] X.-G. Li, H. Feng, M.-R. Huang, G.-L. Gu, M. G. Moloney, Ultrasensitive Pb(II) potentiometric sensor based on copolyaniline nanoparticles in a plasticizer-free membrane with a long lifetime, *Anal. Chem.* 84 (2012) 134-140.
- [16] F. Li, J. Ye, M. Zhou, S. Gan, Q. Zhang, D. Haa, L. Niu, All-solid-state potassium-selective electrode using graphene as the solid contact, *Analyst* 137 (2012) 618-623.
- [17] E. Jaworska, W. Lewandowski, J. Mieczkowski, K. Maksymiuk, Agata Michalska, Simple and disposable potentiometric sensors based on graphene or multi-walled carbon nanotubes – carbon-plastic potentiometric sensors, *Analyst* 138 (2013) 2363-2371.
- [18] R. Liang, L. Kou, Z. Chen, W. Qin, Molecularly imprinted nanoparticles based potentiometric sensor with a nanomolar detection limit, *Sensors and Actuators B: Chemical* 81 (2013) 972-977.
- [19] S. Mao, J. Chang, G. Zhou, J. Chen, Nanomaterial-enabled rapid detection of water contaminants, *Small* 11 (2015) 5336-5359.
- [20] M. Najafi, L. Maleki, A. A. Rafati, Novel surfactant selective electrochemical sensors based on single walled carbon nanotubes, *J. Mol. Liq* 159 (2011) 226-229.
- [21] D. Hršak, Rezultati poredbenih ispitivanja anionskih tenzida u ovlaštenim laboratorijima, knjiga sažetaka sa 6. stručnog sastanka laboratorija ovlaštenih za ispitivanje voda / B. Raspor, Z. Ledeki, S. Širac (ur.) , Zagreb (2010) Državna uprava za vode, 35-37.

- [22] R. Farn, Chemistry and technology of surfactants, Blackwell Publishing Ltd, (2006) 1-300.
- [23] J. Radošević, Napetost površine vodenih otopina: utjecaj pH i suprotno nabijenih polielektrolita, Zagreb (2009) 1-68.
- [24]
http://kemija.unios.hr/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/ODABRANA_POGLAVLJA_ANALITICKE_KEMIJE.ppt (2.01. 2017.)
- [25] A. Domínguez, A. Fernández, N. González, E. Iglesias, L. Montenegro, Determination of critical micelle concentration of some surfactants by three techniques, J. Chem. Educ. 74 (10) (1997) 1227-1231.
- [26] <http://documents.tips/documents/tenzidi-3-micelesolubilizacija.html> (2.01. 2017.)
- [27] A. Bhattarai, G. Shrivastav, C. N. Adhikari, Study of critical micelle concentration of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in pure water in presence and absence of magnesium sulphate and sodium sulphate by measuring conductivity meter, BIBECHANA 11 (1) (2014) 123-127.
- [28] P. Garidel, A. Hildebrand, R. Neubert, A. Blume, Thermodynamic characterization of bile salt aggregation as a function of temperature and ionic strength using isothermal titration calorimetry, Langmuir 16 (12) (2000) 5267–5275.
- [29] C.-E. Lin, H.-C. Huang, H.-W. Chen, A capillary electrophoresis study on the influence of β -cyclodextrin on the critical micelle concentration of sodium dodecyl sulfate, J. Chromatogr. A 197 (2001) 297-310.
- [30] K.-H. Kang, H.-U. Kim, K.-H. Lim, Effect of temperature on critical micelle concentration and thermodynamic potentials of micellization of anionic ammonium dodecyl sulfate and cationic octadecyl trimethyl ammonium chloride, Colloids Surf., A 189 (2001) 113-121.
- [31] T. Ivanković, T. Hrenović, Surfactants in the environment, University of Zagreb faculty of science, Review (2009) 95-110.
- [32] H. Nakamura, A. Sano, K. Matsuura, Determination of critical micell concentration by capillary electrophoresis using 2-naphalenemethanol as a marker for micellar formation, Anal. Sci. 14 (1998) 379-382.

- [33] P. Mukerjee, K. J. Mysels, Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactants Systems; National Standard Reference Data System 36, Nat. Bur. Stand. (U.S.), Washington DC, 1971.
- [34] W. J. Dulfer, M. W. C. Bakker, H. A. J. Govers, Micellar solubility and micelle/water partitioning of polychlorinated biphenyls in solutions of sodium dodecyl sulfate, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 985–992.
- [35] I. Pepić, Kopolimerne micide: terapijski sustav za primjenu lijeka, *Farm. Glas.* 61 (5) (2005) 295-315.
- [36] A. Hulanicki, S. Geab, F. Ingman, Chemical sensors definitions and classification, *Pure & App. Chem.* 63 (9) (1991) 1247-1250.
- [37] B. R. Eggins, *Chemical sensors and biosensors*, John Wiley&Sons Ltd, (2002).
- [38] D. Grieshaber, R. MacKenzie, J. Vörös, E. Reimhult, Enzymatic biosensors- principles and applications, *Sensors* 8 (3) (2008) 1400-1458.
- [39] A. Düzgün, G. A. Zelada-Guillén, G. A. Crespo, S. Macho, J. Riu, F. X. Rius, Nanostructured materials in potentiometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 171-181.
- [40] http://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (15.2.2017.)
- [41] <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=polu%C4%8Dlanak> (16.2.2017.)
- [42] D. A. Skoog, D. M. West, F. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999., str. 1-927.
- [43] E. Generalić, S. Krka, *Analitička kemija, vježbe*, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2011) 47.
- [44] M. Cremer, Über die Ursache der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, zugleich ein Beitrag zur Lehre von Polyphasischen Elektrolytketten, *Z. Biol.* 47 (1906) 562.
- [45] K. Mskysiuk, A. Michalska, Ion-selective electrodes – classical systems and new ideas, *Chemik* 69 (7) (2015) 373-382.
- [46] http://old.iupac.org/publications/analytical_compendium/ (15.2.2017.)

- [47] P. Bühlman, E. Pretsch, E. Bakker, Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1593-1688.
- [48] B. G. Lipták, *Process measurement and analysis*, Butterworth-Heinemann Limited, Oxford, 1995, str. 1127-1764.
- [49] F. Faridbod, M. Reza Ganjali, R. Dinarvand, P. Norouzi, The fabrication of potentiometric membrane sensors and their applications, *Afr. J. Biotechnol.* 6 (2007) 2960-2987.
- [50] M. Nägele, E. Bakker, E. Pretsch., General description of the simultaneous response of potentiometric ionophore-based sensors to ions of different charge, *Anal. Chem.* 71 (5) (1999) 1041–1048.
- [51] M. Kaštelan- Macan, *Kemijska analiza u sustavu kvalitete*, Školska knjiga, Zagreb 2003.
- [52] Y. Umezawa, P. Bühlmann, K. Umezawa, K. Tohda, S. Amemiya, Potentiometric selectivity coefficients of ion selective electrodes. Part I. Inorganic cations (Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1851-1856.
- [53] K. Lazarić, *Validacija analitičkih metoda*, Laboratoriji, 61-64.
- [54] <http://www.svijet-kvalitete.com/index.php/ispitivanje/2387-validacija-analitickih-metoda-practicni-aspekt> (19.2.2017.)
- [55] V. Rumenjak, S. Milardović, I. Kruhak, Preporuke IFCC radne grupe za selektivne elektrode za nazivlje, definicije i konvencije u vezi s ionsko-selektivnim elektrodama pri određivanju elektrolita u krvi, prijevod, *Biochem. Med.* 7 (1-2) (1997) 63-73.
- [56] N. Mikulec, D. Samaržija, N. Antunac, Š. Zamberlin, Z. Kuliš, I. Horvat, Parametri validacije instrumentalne metode za utvrđivanje ukupnog broja bakterija u mlijeku *Mljekarstvo* 54 (4) (2004) 299-314.
- [57] <https://www.scribd.com/document/54867302/Menadzment-u-Transportu-i-Komunikacijama-Sefkija-Cekic-Ivan-Bosnjak-2000> (15.2.2017)
- [58] <http://www.laboratorijskeanalize.com/analize/u/urea/> (15.2.2017.)

- [59] N. V. Shvedene, T. V. Shishkanova, I. V. Pletnev, N. V. Belchenko, V. V. Kovalev, A. K. Rozov, E. A. Shokova, Surfactant ion selective membrane electrodes, *Anal. Lett.* 29 (6) (1996) 843-858.
- [60] M. Gerlache, Z. Sentiirk, J. C. Vir, J. M. Kauffmann, Potentiometric analysis of ionic surfactants by a new type of ion-selective electrode, *Anal. Chim. Acta* 349 (1997) 59-65.
- [61] R. Matešić-Puač, M. Stojanović, M. Sak-Bosnar, D. Hasenay, M. Šeruga, Cationic surfactants response of N,N,N',N'-tetracyclohexyl-3-oxapentanediamide - based PVC membrane ion-selective electrode, *Tenside Surf. Det.* 37 (2000) 222-228.
- [62] R. Matešić-Puač, M. Sak-Bosnar, M. Bilić, Potentiometric determination of soaps and mixtures of soaps with anionic surfactants using a new surfactant sensor, *Tenside Surf. Det.* 39 (2002) 72-76.
- [63] J. Seguí, J. Lizondo-Sabater, A. Benito, R. Martínez-Máñez, T. Pardo, F. Sancenón, J. Soto, A new ion-selective electrode for anionic surfactants, *Talanta* 71 (2007) 333-338.
- [64] J. Wang, Z. Du, W. Wang, W. Xue, Ion-selective electrode for anionic surfactants using hexadecyl trimethyl ammonium bromide-sodium dodecylsulfate as an active ionophore, *Int. J. Electrochem.* (2011) 1-7.
- [65] M. Samardžić, M. Sak-Bosnar, D. Madunić-Čačić, Simultaneous potentiometric determination of cationic and ethoxylated nonionic surfactants in liquid cleaners and disinfectants, *Talanta* 83 (2011) 789-794.
- [66] G. Li, H. Maab, J. Hao, Surfactant ion-selective electrodes: A promising approach to the study of the aggregation of ionic surfactants in solution, *Soft Matter* 8 (2012) 896-909.
- [67] C. Gavach, P. Seta, Dosage potentiométrique des ions alkyl-triméthyl-ammonium a longue chaîne et tetrabutyl-ammonium, *Anal. Chim. Acta* 5 (1970) 407-412.
- [68] C. Gavach, C. Bertrand, Electrodes spécifiques d'anions a longue chaîne hydrocarbonée: application au dosage potentiométrique de détergents anioniques, *Anal. Chim. Acta*, 1971, 55, 385-393.
- [69] <http://www.geek.hr/clanak/sto-je-to-nanotehnologija/> (28.lipnja 2016.)

- [70] V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod, New dimensionality classifications of nanostructures, *Physica E*. 40 (2008) 2521-2525.
- [71] V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod, Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science, *Els. Sci.* 27 (2007) 990-993.
- [72] D. Heymann, L. W. Jenneskens, J. Jehlicka, C. Koper, E. Vlietstra, Terrestrial and extraterrestrial fullerenes. *Fuller. Nanotub. Car. N.* 11 (2003) 333–370
- [73] B. Nowack, T. D. Bucheli, Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment, *Environ. Pollut.* 150 (2007) 5–22.
- [74] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, Školska knjiga,*
- [75] M. S. Mauter, M. Elimelech, Environmental applications of carbonbased nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5843–5859.
- [76] E. H. L Falcao, F. Wudl, Carbon allotropes: beyond graphiteand diamond. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82 (2007) 524–531.
- [77] A. Iijima, Carbo nanotubes: past, present and future, *Physica B* (323) (2002) 1-5.
- [78] J. Košak, Goranka Bilalbegović, Struktura jednostjenčanih ugljikovih nanocjevčica, *Matematičko-fizički list*, LIII 1(2002.-2003.) 20
- [79] C. S. Lu, F. Su, S. Hu, Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions. *App. Surf. Sci.* 254 (2008) 7035–7041.
- [80] C.Y. Lu, F.S. Su, Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 113–121.
- [81] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, Charles M. Lieber, Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Nature* 391 (1998) 62-64.
- [82] D. Grieshaber, R. MacKenzie, J. Vörös, E. Reimhult, Enzymatic biosensors- principles and applications, *Sensors* 8 (3) (2008) 1400-1458.
- [83] L. S. Cividanes, E. A.N. Simonetti, M. B. Moraes, F. W. Fernandes, G. P. Thim, Influence of carbon nanotubes on epoxy resin cure reaction using differentt: A comprehensive review, *Polym. Eng. Sci.* (2014) 2461-2469.

- [84] M. Trojanowicz, Analytical applications of carbon nanotubes: a review, *Trends in analytical chemistry* 25 (5) (2006) 480-489.
- [85] J. P. Gore, A. Sane, Flame synthesis of carbon nanotubes, *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*, Vol. 7, InTech, 2011, str. 122-146.
- [86] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, Large-scale synthesis of carbon nanotubes, *Nature* 358 (1992) 220-222.
- [87] Y. Yan, J. Miao, Z. Yang, F.-X. Xiao, H. B. Yang, B. Liu, Yanhui Yang, Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 3295-3346.
- [88] M. Kundrapu, J. Li, A. Shashurin, M. Keidar, A model of carbon nanotube synthesis in arc discharge plasmas, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 305-315.
- [89] S.B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A.M. Rao, Z. Mao, E.C. Dickey, F. Derbyshire, Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition, *Chemical Physics Letters* 315 (1999) 25–30.
- [90] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass, *Science* 282 (1998) 1105-1107.
- [91] H. W. Zhu, C. L. Xu, D.H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands, *Science* 296 (2002) 884-886.
- [92] V. N. Popov, Carbon nanotubes: Properties and application. *Mater. Sci. Eng., R* 43 (3) (2004) 61-102.
- [93] V. Choudhary, A. Gupta, Polymer/carbon nanotube nanocomposites, *Carbon nanotubes – polymer nanocomposites*, Vol. 4, InTech, Rijeka, 2011, str. 64-90.
- [94] T. Belin, F. Epron, Characterization methods of carbon nanotubes: a review, *Materials science and engineering* 119 (2005) 105-118.
- [95] C. M. Wang, Y. Y. Zhang, Y. Xiang, J. N. Reddy, Recent studies on buckling of carbon nanotubes, *Appl. Mech. Rev.* 63 (2010) (030804):1-18.

- [96] A. Kis, A. Zettl, Nanomechanics of carbon nanotubes, *Phil. Trans. R. Soc. A* 366 (2008) 1591-1611.
- [97] J. Košak, Goranka Bilalbegović, Tranzistori i integrirani krugovi s ugljikovim nanocjevčicama, *Matematičko-fizički list*, LIII 2 (2002.-2003.) (str. 74) 1-7.
- [98] A. Merkoçi, M. Pumera, X. Llopis, B. Pérez, M. del Valle, S. Alegret, New materials for electrochemical sensing VI: Carbon nanotubes, *Trends in analytical chemistry* 24 (2005) 826-838.
- [99] I.-Y. Jeon, D. W. Chang, N. A. Kumar, J.-B. Baek, Functionalization of carbon nanotubes, *Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites*, Vol. 5, InTech, Rijeka, 2011, str. 91-111.
- [100] C. Hong An Wong, M. Pumera, Unscrolling of multi-walled carbon nanotubes: towards micrometre-scale graphene oxide sheets, *Phys. Chem.* 15 (2013) 7755-7759.
- [101] P. G. Collins, P. Avouris, Nanotubes for Electronics, *Sci. Am.* 283 (2000) 62-69.
- [102] G. A. Rivas, M. D. Rubianes, M. C. Rodriguez, N. F. Ferreyra, G. L. Luque, M. L. Pedano, S. A. Miscoria, C. Parrado, Carbon nanotubes for electrochemical biosensing, *Talanta* 74 (2007) 291-307.
- [103] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Media Print, tiskara Hrastić Zagreb (2010), 634-637.
- [104] Z. S. Veličković, *Modifikacija i primena višeslojnih ugljeničnih nanocevi za izdvajanje arsena iz vode*, doktorska disertacija, Beograd (2013) 1-164.
- [105] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, R. E. Fischer, Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, *Science* 273 (1996) 483-487.
- [106] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chemistry of Carbon Nanotubes*, *Chem.Rev.*106 (2006) 1105-1136.
- [107] Y. Zang, Y. Bai, B. Yan, Functionalized carbon nanotubes for potential medicinal applications, *Drug Discovery Today* 15 (11/12) (2010) 428-435.
- [108] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, Solution properties of single-walled carbon nanotubes, *Science* 282 (1998) (5386): 8-95.

- [109] A. Hirsch, Functionalization of single-walled carbon nanotubes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 1853-1859.
- [110] L. Meng, C. Fu, Q. Lu, Advanced technology for functionalized of carbon nanotubes, *Progress in Natural Science* 19 (2009) 801-810.
- [111] J.P. Tessonnier, O. Ersen, G. Weinberg, C. Pham-Huu, D.S. Su, R. Schlo, Selective deposition of metal nanoparticles inside or outside multiwalled carbon nanotubes, *ACS nano* 3 (2009) 2081-2089.
- [112] Surface active agents, Detergents, Determination of cationic-active matter content, Part 1: High-molecular-mass cationic-active matter, ISO 2871-1, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland 1988.
- [113] M. Tsubouchi, H. Mitsushio, N. Yamasaki, Determination of cationic surfactants by two-phase titration, *Anal. Chem.* 53 (12) (1981) 1957-1959.
- [114] T. Sakai, Stepwise determination of quaternary ammonium salts and aromatic amines in pharmaceuticals by ion association titration, *Anal. Sci.* 17 (12) (2001) 1379-1382.
- [115] A. I. Kulapin, R. K. Chernova, E. G. Kulapina, N. M. Mikhaleva, Separate detection of homologous surfactants by means of solid-contact unmodified and modified with molecular sieves potentiometric sensors, *Talanta* 66 (2005) 619-626.
- [116] A. G. Fogg, A.S. Pathan, D. T. Burns, A liquid-state tetrafluoroborate ion-selective electrode based on brilliant green tetrafluoroborate, *Anal. Chim. Acta* 69 (1974) 238-242.
- [117] K. Vytr̃as, J. Kalous, J. Symerský, Determination of some ampholytic and cationic surfactants by potentiometric titrations based on ion-pair formation, *Anal. Chim. Acta* 177 (1985) 219-223.
- [118] K. Vytr̃as, M. Dajkova, Coated-wire organic ion-selective electrodes in titrations based on ion-pair formation, *Anal. Chim. Acta* 141 (1982) 377-382.
- [119] K. Vytr̃as, J. Kalous, J. Symersky: *Anal. Chim. Acta* 177 (1985) 219-223.
- [120] K. Vytr̃as, Coated wire electrodes in the analysis of surfactants of various types – an overview, *Electroanalysis* 3 (1991) 343-347.

- [121] K. Vytras, Potentiometric titrations based on ion-pair formation, *Ion-Sel. Electrode Rev.* 7 (1985) 77-164.
- [122] M. N Abbas, , G. A. E Mostafa, A. M. A Homoda, Cetylpyridinium–iodomercurate PVC membrane ion selective electrode for the determination of cetylpyridinium cation in Ezafluor mouth wash and as a detector for some potentiometric titrations, *Talanta* 53 (2) (2000) 425-432.
- [123] R.K. Mahajan, I. Kaur, M.S, Bakshi, Cationic surfactant-selective potentiometric sensors based on neutral ion-pair carrier complexes , *J. Surfact. Deterg.* 7 (2004) 131-134.
- [124] S. Matysik, F.-M. Matysik, W.-D. Einicke, A disposable electrode based on zeolite polymer membranes for potentiometric titrations of ionic surfactants, *Sens. Actuators B* 85 (2002) 104-108.
- [125] A. I. Kulapin, R. K. Chernova, E. B. Nikol'skaya, E. G. Kulapina, Modified Potentiometric Sensors for the Separate Determination of Cationic Surfactants, *J. Anal. Chem.* 58 (2003) 282-286.
- [126] R. Matešić-Puač, M. Stojanović, M. Sak-Bosnar, D. Hasenay, M. Šeruga, Cationic surfactants response of N,N,N',N'-tetracyclohexyl-3- oxapentanediamide- based PVC membrane ion-selective electrode, *Tenside Surf. Det.* 37 (2000) 222-228.
- [127] R. Matešić-Puač, M. Sak-Bosnar, M. Bilić, B. S. Grabarić, New ion-pair based all-solid-state surfactant sensitive sensor for potentiometric determination of cationic surfactants *Electroanalysis* 16 (2004) 843-851.
- [128] G. G. Mohameda, T. A. Alib, M. F. El-Shahatc, A. M. Al-Sabaghb, M. A. Migahedb, E. Khaledd, Potentiometric determination of cetylpyridinium chloride using a new type of screen-printed ion selective electrodes, *Anal. Chim. Acta* 673 (1) (2010) 79-87.
- [129] G. V. Scott, Spectrophotometric determination of cationic surfactants with Orange II, *Anal. Chem.* 40 (4) (1968) 768-773.
- [130] M. Idouhar, A. Tazerouti, Spectrophotometric determination of cationic surfactants using patent Blue V: Application to the wastewater industry in algiers, *J. Surfactants Deterg.* 11 (4) (2008) 263-267.
- [131] X. L. Huang, J. Z. Zhang J. Z., Surfactant-sensitized malachite green method for trace determination of orthophosphate in aqueous solution, *Anal. Chim. Acta.* 580(1) (2006) 55-67.

- [132] A. V. Few, R. H. Ottewill, A spectrophotometric method for the determination of cationic detergents, *J. Colloid Sci.* 11 (1956) 34-38.
- [133] I. Sheiham, T. A. Pinfeld, The spectrophotometric determination of cationic surfactants with picric acid, *Analyst* 94 (1969) 387-388.
- [134] L. Shuting, Z. Shulin, Spectrophotometric determination of cationic surfactants with benzothiazolyldiazoaminoazobenzene, *Anal. Chim. Acta* 501 (1) (2004) 99-102.
- [135] Y. Yokoyama, H. Kubo, H. Sato, Highly sensitive spectrophotometric determination of cationic surfactants in ground waters as their Cu(II)-TPPS aggregates preceded by solid-phase fractionation, *Talanta* 77 (2008) 667-672.
- [136] C. Vakh, E. Evdokimova, A. Pochivalov, L. Moskvina, A. Bulatov, Effervescence assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by microvolume UV-Vis spectrophotometric determination of surfactants in water, *Toxicol. Environ. Chem.* (2016) *in press*
- [137] J. F. Staden, Solving the problems of sequential injection systems as process analyzers. Elsevier, *Analytica Chimica Acta* 467 (2002) 61-73.
- [138] J. Ružička, E. H. Hansen, Flow injection analyses: Part I. A new concept of fast continuous flow analysis, *Anal. Chim. Acta* 78 (1975) 145-157.
- [139] M. Kaštelan-Macan, Enciklopedijski rječnik analitičkog nazivlja, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; Mentor (2014) pp 251.
- [140] K. Yamamoto, Spectrophotometric method for the determination of ionic surfactants by flow-injection analysis with acidic dyes, *Anal. Chim. Acta* 246 (2) (1991) 333-339.
- [141] K. Agrawal, G. Agnihotri, K. Shrivastava, G. L. Mundhara, K. S. Patel, P. Hoffmann, Determination of cationic surfactants in environmental samples by flow injection analysis, *Microchim. Acta* 147 (4) (2004) 273-278.
- [142] A. F. Lavorante, A. Morales-Rubio, M. de la Guardia, B.F. Reis, A multicommutated stop-flow system employing LEDs-based photometer for the sequential determination of anionic and cationic surfactants in water, *Anal. Chim. Acta* 600 (2007) 58-65.

- [143] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, and A. G. Yodh, High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water, *Nano Lett.* 3 (2) (2003) 269-273.
- [144] H. Kuzmany, A. Kukovecz, F. Simon, M. Holzweber, Ch. Kramberger, T. Pichler, Functionalization of carbon nanotubes, *Synthetic metals* 141 (2004) 113-122.
- [145] L. Vaisman, H. D. Wagner, G. Marom, The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes, *Advances in Colloid and Interface Science* 128–130 (2006) 37-46.
- [146] M. Kaempgen, S. Roth, Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors, *Journal of electroanalytical chemistry* 586 (2006) 72-76.
- [147] J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu, M. Ye, Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering* 464 (2007) 151-156.
- [148] G.A. Crespo, S. Macho, F.X. Rius, Ion-selective electrodes using carbon nanotubes as ion-to-electron transducers, *Anal. Chem.* 80 (2008) 1316-1322.
- [149] E. J. Parra, P. Blondeau, G.A. Crespo, F. X. Rius, An effective nanostructured assembly for ion-selective electrodes. An ionophore covalently linked to carbon nanotubes for Pb^{2+} determination, *Chem. Commun.* 47 (2011) 2438-2440.
- [150] X. Jia, Y. Chena, X. Wang, W. Liu, Sulphate functionalized multiwalled carbon nanotubes as catalysts for the esterification of glycerol with acetic acid, *Kinet. Catal.* 52 (4) (2011) 555-558.
- [151] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Nature* 391 (1998) 62-64.
- [152] Y. Umezawa, P. Bühlmann, K. Umezawa, K. Tohda, S. Amemiya, Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1851-2082.
- [153] G. G. Mohamed, T. A. Ali, M. F. El-Shahat, A. M. Al-Sabagh, M. A. Migahed, E. Khaled, Potentiometric determination of cetylpyridinium chloride using a new type of screen-printed ion selective electrodes, *Analytica Chimica Acta* 673 (2010) 79-87.

[154] S. Devi, M. C. Chattopadhyaya, A new PVC membrane ion selective electrode for determination of cationic surfactant in mouthwash, *J. Surfac. Deterg.* 15 (2012) 387-391.

[155] G. A. E. Mostafa, PVC matrix membrane sensor for potentiometric determination of cetylpyridinium chloride, *Anal. Sci.* 17 (2001) 1043-1047.

[156] G. A. E. Mostafa, s-Benzylthiuronium PVC matrix membrane sensor for potentiometric determination of cationic surfactants in some pharmaceutical formulation, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 41 (2006) 1110-1115.

[157] T. Masadome, Cationic Surfactant-Selective Electrode Based on a Hydrophobic Cation Exchanger, *Microchim. Acta* 140 (2002) 227-231.

[158] P. Barak, Smoothing and Differentiation by an Adaptive-Degree Polynomial Filter, *Anal. Chem.* 67 (1995) 2758-2762.

7. ŽIVOTOPIS

Mateja Hajduković, [REDACTED] je završila osnovnu školu te Prirodoslovno-matematičku gimnaziju. Diplomirala je na Sveučilištu J.J. Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju. Diplomski rad pod naslovom „Određivanje aminokiselina elektroforezom na mikročipu“ obranila je 19. srpnja 2012. godine te stječe naziv magistra edukacije iz područja kemije. Dobitnica je Rektorove nagrade za seminarski rad po nazivom „Diferencijalno potencimetrijsko određivanje kationskih i etoksiliranih neionskih tenzida u smjesi“ uz to je i dobitnica Sveučilišne stipendije za kategoriju nadarenih studenata, za akademsku godinu 2011./2012. Godine 2013. zapošljava se kao učitelj kemije na stručnom osposobljavanju u osnovnoj školi i odrađuje stručno-pedagošku praksu u trajanju od jedne godine te studenog 2014. godine polaže stručni ispit za zanimanje učitelja kemije. Od veljače 2015. godine radi kao asistent (na projektu) na Odjelu za kemiju u Osijeku i iste godine upisuje poslijediplomski doktorski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Kemijsko inženjerstvo i primijenjena kemija. U međuvremenu 11. travnja 2015. godine završava poslijediplomski specijalistički studij Zaštita prirode i okoliša u Osijeku. Do sada je kao koautor objavila 4 izvorna znanstvena rada u prestižnim znanstvenim časopisima visokog faktora odjeka indeksiranim u WoS i *Current Contents* bazama (*Sensors and Actuators B: Chemical*, *Talanta* i *Food chemistry*); aktivno sudjelovala na 7 međunarodnih znanstvenih skupova te je suradnica na dva projekta.

Popis objavljenih znanstvenih radova:

1. **M. Hajduković**, M. Samardžić, O. Galović, M. Sak-Bosnar, A functionalized nanomaterial based, new, solid state cationic-surfactant-selective sensor with fast response and low noise, *Sensors and actuators, B, Chemical*. 251 (2017) 795-803
IF = 5.401 (2016.), Q1 (2016.)
2. M. Samardžić, O. Galović, **M. Hajduković**, M. Sak-Bosnar, A novel, fast responding, low noise potentiometric sensor containing a carbon-based polymeric membrane for measuring surfactants in industrial and environmental applications, *Talanta* 162 (2017) 316–323
IF = 4.052 (2015.), Q1 (2015.)
3. M. Jozanović, **M. Hajduković**, O. Galović, G. Kralik, Z. Kralik, Nikola Sakač, M. Medvidović-Kosanović, M. Sak-Bosnar, Determination of anti-oxidative histidine dipeptides in poultry by microchip capillary electrophoresis with contactless conductivity detection, *Food Chemistry* 221 (2017) 1658-1665
IF = 4.035 (2015.), Q1 (2015.)
4. O. Galović, M. Samardžić, **M. Hajduković**, M. Sak-Bosnar, A New Graphene-based Surfactant Sensor for the Determination of Anionic Surfactants in Real Samples, *Sensors and actuators, B, Chemical*. 236 (2016) 257-267
IF = 4.758 (2015.), Q1 (2015.)