

# Priprava polimernih sorbensa s otiskom za ekstrakciju azo-bojila iz dieselskog goriva

---

**Glavač, Antonija**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

*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:149:586318>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-29**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Antonija Glavač

**PRIPRAVA POLIMERNIH SORBENSA S OTISKOM ZA  
EKSTRAKCIJU AZO-BOJILA IZ DIESELSKOG GORIVA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

Članovi povjerenstva: prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

prof. dr. sc. Gordana Matijašić

Zagreb, rujan 2018.

*Prije svega želim zahvaliti mentorici, prof. dr. sc. Dragani Mutavdžić Pavlović, na poticaju, podršci i pomoći tijekom izrade ovog rada.*

*Zahvaljujem prof. dr. sc. Gordani Matijašić sa Zavoda za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo na pomoći pri analizi uzoraka BET metodom te doc. dr. sc. Vilku Mandiću sa Zavoda za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale na pomoći pri toplinskoj analizi uzoraka te također na savjetima i kritikama tijekom rasprave rezultata. Također zahvaljujem prof. dr. sc. Marijani Hranjec sa Zavoda za organsku kemiju na razjašnjenju nedoumica oko interpretacije rezultata.*

*Veliko srčano hvala dr. sc. Ivani Bačić i dr. sc. Hrvoju Sarajliji iz Centra za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“, MUP RH na nesebičnoj pomoći oko eksperimenata, rasprave rezultata i ideja. Hvala vam na svim savjetima, utjehama, podršci i lijepim riječima koje ste mi udijelili tijekom izrade ovog diplomskog rada. Znam da na vas uvijek mogu računati.*

*Beskrajno hvala mojim roditeljima, te djedu i baki na svim pruženim mogućnostima, ohrabrenjima, podršci i osloncu. Hvala što ste uvijek uz mene.*

*Posebno hvala mojoj sestri Luciji što me uvijek ohrabruje i potiče da idem dalje. U mojem srcu je posebno mjesto samo za tebe.*

*Za kraj, najveće hvala moje najvećem osloncu, zaručniku Matiji. Hvala ti za razumijevanje, utjehu i podršku, hvala ti za svaki smijeh koji mi izmamiš na lice, posebno onda kad je teško, hvala ti što stojiš uz mene i hvala ti što zbog tebe uvijek imam snage za ići dalje.*

# SAŽETAK

## Priprava polimernih sorbensa s otiskom za ekstrakciju azo-bojila iz dieselskog goriva

Prijevare vezane uz gorivo predstavljaju veliki problem na svjetskoj razini. Svaka država primjenjuje različitu razinu poreza na gorivo, ovisno o njegovoj upotrebi, a zlouporaba goriva dovodi do milijunskih gubitaka u državnom proračunu. Kako bi se spriječila ilegalna praksa „pranja“ goriva, ona se označavaju prikladnim markerom i bojilom. Najčešće upotrebljavani marker za goriva je Solvent Yellow 124, žuta monoazo boja koja u gorivu nije vidljiva golim okom. Za razliku od markera, bojilo se dodaje kako bi dobili vidljivo obojenje goriva. Obojenje dieselskog goriva uzrokuje Solvent Blue 35, a loživog ulja Solvent Red 19. Upravo je dieselsko gorivo ono čija je primjena najviše u zlouporabi. Plavi diesel koristi se u poljoprivredi i ribarstvu i kao takav nije opterećen porezom. Za razliku od plavog diesela, na diesel koji se koristi za pogon automobila plaća se porez te je on skuplji za 3 kn/L. Za uklanjanje obojenja i markera iz goriva koriste se različite metode nakon čega se ono korisnicima ilegalno prodaje po višoj cijeni. Prisutnost markera i bojila u „pranom“ gorivu je teško odrediti zbog njihove vrlo niske koncentracije. Kako bi se što lakše, točnije i preciznije odredila njihova prisutnost u „pranom“ gorivu pripremljeni su polimeri s otiskom (MIP) bojila, u svrhu povećanja selektivnosti ekstrakcije i kvantifikacije bojila u gorivu. Za karakterizaciju polimera korištene su razne metode poput infracrvene spektrometrije s Fourierovim transformacijama (FTIR), pretražne elektronske mikroskopije (SEM), adsorpcijsko-desorpcijske porozimetrije uz primjenu BET modela za analizu površine, metode toplinske analize (DTA/TGA) te analize oslobođenih plinova sa spektrometrijom masa (EGA-MS). Učinkovitost pripremljenih MIP-ova ispitana je na modelnim uzorcima plavog diesela i loživog ulja i uspoređena sa učinkovitošću ekstrakcije na komercijalnim kolonama. Postavljen je temelj za daljnju nadogradnju i poboljšanje polimera s otiskom bojila za detekciju njihovih izrazito niskih koncentracija u „pranom“ gorivu.

**Ključne riječi:** „pranje“ goriva, Solvent Yellow 124, Solvent Blue 35, Solvent Red 19, polimeri s otiskom, ekstrakcija čvrstom fazom



# ABSTRACT

## Preparation of molecularly imprinted polymers for the extraction of azo dyes from diesel fuel

Fuel related frauds pose a major problem at the global level. Each country applies a different level of fuel tax depending on its use, and fuel misuse leads to millions of losses in the state budget. To prevent the illegal fuel "laundering", they are labeled with a suitable marker and dye. The most commonly used fuel marker is Solvent Yellow 124, yellow monoazo dye that is not visible in the fuel with the naked eye. Unlike marker, the dye is added to get visible coloration of the fuel. Diesel fuel coloration is caused by Solvent Blue 35 and heating oil coloration by Solvent Red 19. It is diesel fuel which is the most misused of its application. Blue diesel is used exclusively for agricultural purposes and as such is not taxed. Unlike blue diesel, the diesel used for the transport of vehicles is taxed and its price is higher for 0,4 €/L. Different methods are used to remove dyes and markers from fuels, after which it is illegally sold to consumers at a higher price. The presence of markers and dyes in "laundered" fuel is difficult to determine due to their very low concentrations. In order to determine their presence in such fuel more easily, accurately and precisely, molecularly imprinted polymers (MIPs) were prepared, for increasing the selectivity of the extraction and quantification of the colorants in the fuel. Various methods such as Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), adsorption-desorption porosimetry using a BET model for surface analysis, thermal analysis (DTA/TGA) and Evolved Gas Analysis-Mass Spectrometry (EGA-MS) have been used to characterize the MIPs. The efficiency of the prepared MIPs was tested on diesel fuel and heating oil model samples and compared with the efficiency of extraction on commercial columns. The basis for further refinement and improvement of molecularly imprinted polymers, for detection of extremely low concentrations of dyes in "laundered" fuel, is laid.

**Keywords:** Fuel "laundering", Solvent Yellow 124, Solvent Blue 35, Solvent Red 19, Molecularly Imprinted Polymers, Solid Phase Extraction

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1. Polimeri s otiskom molekule</b> .....	<b>3</b>
2.1.1. Sinteza polimera s otiskom molekule.....	4
2.1.1.1. Polimeri s otiskom na osnovi kovalentnih interakcija.....	5
2.1.1.2. Polimeri s otiskom na osnovi nekovalentnih interakcija .....	6
2.1.1.3. Optimiranje strukture polimera s otiskom molekule .....	7
2.1.2. Izbor reagensa.....	8
2.1.2.1. Molekula analita .....	8
2.1.2.2. Funkcionalan monomer .....	8
2.1.2.3. Monomeri za umrežavanje.....	10
2.1.2.4. Inicijator.....	12
2.1.2.5. Otapalo.....	13
2.1.3. Ekstrakcija analita .....	14
2.1.3.1. Ekstrakcija uobičajenim otapalima .....	16
2.1.3.1.1. Soxhlet.....	16
2.1.3.1.2. Inkubacija otapalom .....	17
2.1.3.2. Fizikalno potpomognute ekstrakcije.....	17
2.1.3.2.1. Mikrovalna ekstrakcija .....	17
2.1.3.2.2. Ultrazvučna ekstrakcija .....	18
2.1.3.2.3. Tlačna ekstrakcija otapalom.....	19
2.1.3.3. Ekstrakcija subkritičnim i superkritičnim otapalima .....	19
2.1.3.3.1. Ekstrakcija superkritičnim fluidom .....	19
2.1.3.3.2. Ekstrakcija subkritičnim otapalom.....	20
2.1.4. Utjecaj čimbenika na svojstva i učinkovitost MIP-a.....	21
2.1.5. Primjena polimera s otiskom molekule .....	23
2.1.5.1. MIP kao kromatografski medij .....	23
2.1.5.2. Ekstrakcija čvrstom fazom.....	24
<b>2.2. Bojila</b> .....	<b>27</b>
2.2.1. Podjela bojila .....	29
2.2.2. Azo bojila .....	32
2.2.2.1. Priprava azo bojila .....	33
2.2.2.2. Solvent Yellow 124 .....	35
2.2.2.3. Solvent red 19 .....	37

2.2.3. Antrakinonska bojila .....	38
2.2.3.1. Solvent Blue 35.....	40
<b>2.3. Dieselsko gorivo.....</b>	<b>42</b>
2.3.1. Plavi diesel .....	42
2.3.2. Loživo ulje.....	43
<b>2.4. Sorpcija .....</b>	<b>45</b>
2.4.1. Sorpcijske izoterme .....	47
<b>2.5. Metode analize.....</b>	<b>52</b>
2.5.1. Tekućinska kromatografija.....	52
2.5.1.1. Spregnuta spektrometrija masa.....	53
2.5.2. Infracrvena spektrometrija s Fourierovim transformacijama .....	55
2.5.3. Metode toplinske analize .....	59
2.5.3.1. Termogravimetrijska analiza .....	60
2.5.3.2. Diferencijalna toplinska analiza.....	63
2.5.4. Metode analize površine.....	64
2.5.4.1. Pretražna elektronska mikroskopija.....	64
2.5.4.2. Adsorpcijsko-desorpcijska porozimetrija .....	67
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>70</b>
<b>3.1. Materijali .....</b>	<b>69</b>
3.1.1. Kemikalije .....	69
3.1.2. Solvent Yellow 124 .....	70
3.1.3. Solvent Red 19 .....	71
3.1.4. Solvent Blue 35 .....	72
<b>3.2. Instrumenti .....</b>	<b>73</b>
3.2.1. Analitička vaga.....	73
3.2.2. Kuglični mlin.....	73
3.2.3. Stolni homogenizator .....	74
3.2.4. Ultrazvučna kupelj .....	74
3.2.5. Mućkalica .....	75
3.2.6. Uređaj za ekstrakciju čvrstom fazom .....	75
3.2.7. Vakuumski uparivač.....	76
3.2.8. Infracrveni spektrometar .....	76
3.2.9. Pretražni elektronski mikroskop.....	77
3.2.10. Uređaj za određivanje veličina pora .....	78
3.2.11. Tekućinski kromatograf vezan s tandemnim spektrometrom masa .....	78

3.2.12. DTA/TGA analizator .....	79
3.2.13. Pirolitički plinski kromatograf sa spektrometrom masa .....	80
<b>3.3. Opis rada.....</b>	<b>81</b>
3.3.1. Priprema standardnih otopina.....	81
3.3.1.1. Priprema standardnih otopina za pripravu polimera s otiskom .....	81
3.3.1.2. Priprema standardnih otopina za sorpciju.....	81
3.3.1.3. Priprema otopina diesela za ekstrakciju čvrstom fazom.....	81
3.3.2. Priprava polimera s otiskom molekule .....	81
3.3.3. Ispiranje polimera s otiskom .....	84
3.3.4. Određivanje sorpcije mućkanjem .....	86
3.3.5. Ekstrakcija čvrstom fazom .....	86
3.3.6. Analiza uzoraka tekućinskom kromatografijom vezanom s tandemnom spektrometrijom masa .....	91
3.3.7. Analiza uzoraka simultanom primjenom DTA/TGA metode .....	92
3.3.8. Analiza uzoraka pirolitičkom plinskom kromatografijom sa spektrometrijom masa.....	93
3.3.9. Analiza uzoraka adsorpcijsko-desorpcijskom porozimetrijom .....	94
3.3.10. Analiza uzoraka pretražnom elektronskom mikroskopijom .....	94
3.3.11. Analiza uzoraka infracrvenom spektrometrijom s Fourierovim transformacijama .....	94
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>95</b>
<b>4.1. Karakterizacija polimera sa i bez otiska molekule.....</b>	<b>95</b>
4.1.1. Analiza površine polimera.....	95
4.1.1.1. Pretražna elektronska mikroskopija.....	95
4.1.1.2. Adsorpcijsko-desorpcijska porozimetrija .....	101
4.1.2. Toplinska analiza polimera .....	107
4.1.2.1. Simultana DTA/TGA analiza polimera .....	107
4.1.2.2. Analiza oslobođenih plinova sa spektrometrijom masa .....	116
4.1.3. Infracrvena spektrometrija s Fourierovim transformacijama .....	130
<b>4.2. Sorpcija .....</b>	<b>141</b>
<b>4.3. Ekstrakcija čvrstom fazom .....</b>	<b>157</b>
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>166</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>173</b>
<b>7. PRILOZI.....</b>	<b>187</b>
<b>8. ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>196</b>

# **1. UVOD**

Potrošnja goriva je u stalnom porastu što stvara znatnu dobit za naftnu industriju, ali isto tako uzrokuje porast cijene goriva. Osim ekonomskih faktora, lokalni propisi i zakoni također određuju razinu poreza na gorivo, koje se razlikuje od države do države, te ovisi o njegovoj upotrebi i ekološkim razlozima. Razlikujemo goriva koja se primjenjuju za pogon prijevoznih sredstava, goriva za grijanje te goriva za pogon poljoprivrednih strojeva. Plavom dieselu, namijenjenom za upotrebu u poljoprivredi, ribolovu, ribogojstvu i akvakulturi, visina trošarine iznosi 0,0 kn i svrstava se u energente sa smanjenom stopom poreza, za razliku od diesela za pogon prijevoznih sredstava koji je opterećen porezom i kojem je cijena veća za čak 3 kn/L. Kako bi mogli razlikovati goriva ovisno o njihovoj upotrebi i kako bi se spriječila zlouporaba, ona su označena bojilom te markerom. Dodatak tih komponenti ne mijenja fizikalno-kemijska svojstva goriva niti smanjuje njegovu upotrebu. Najčešće upotrebljavani marker u Europskoj Uniji je Solvent Yellow 124, čija je primjena zakonski propisana u Hrvatskoj, a ujedno je i najrašireniji i najčešće korišten marker za razlikovanje goriva u svijetu. Osim markera, kojeg nije moguće uočiti golim okom, nego tek ekstrakcijom klorovodičnom ili sulfatnom kiselinom, goriva su označena i bojilima koja su vidljiva golim okom. Prema „Pravilniku o primjeni zakona o trošarinama što se odnosi na plinsko ulje obojano plavom bojom za namjene u poljoprivredi, ribolovu, ribogojstvu i akvakulturi“, u Hrvatskoj se za označavanje plavog diesela koristi bojilo Solvent Blue 35, a za označavanje loživog ulja, koje se koristi kao gorivo za grijanje, bojilo Solvent Red 19. Njihova količina u gorivima nije zakonski propisana, za razliku od markera SY124 koji se dodaje u gorivo u količini od 6,0 do 9,0 mg/L. Velika razlika u porezu na takva goriva u odnosu na goriva za pogon automobila, te stalno poskupljene istih dovodi do zlouporabe. Ilegalna praksa uklanjanja komponenti za razlikovanje goriva i njihova preprodaja po višoj cijeni naziva se „pranje“ goriva. „Pranje“ goriva odvija se adsorpcijom markera i bojila iz goriva široko dostupnim materijalima i kemikalijama. Gubitci za državu su milijunski, a štetu snose i krajnji korisnici takvog goriva ukoliko je ono loše kvalitete. Osim toga, nepravilno zbrinut otpad koji zaostaje nakon „pranja“ predstavlja ozbiljan ekološki problem.

Budući da marker Solvent Yellow 124 u gorivu nije uočljiv golim okom intenzivno se radi na razvoju analitičkih postupaka za njegovu detekciju, osobito u „pranom“ gorivu gdje su njegove koncentracije izrazito niske. Također, osim markera SY124, važno je dokazati i prisutnost bojila SB35 te SR19. U tu svrhu su pripremljeni polimeri s otiskom upotrebom 4-vinilpiridina, 2-hidroksietil metakrilata i metakrilne kiseline kao funkcionalnih monomera, etilenglikol dimetakrilata kao monomera za umrežavanja, 2,2'-azobisisobutironitrila kao inicijatora

polimerizacije te acetonitrila kao otapala. Bojila SY124, SR19 i SB35 te njihove kombinacije (SYSR i SYSB) korištene su kao molekule analita. Pripravom polimera s otiskom i provedbom ekstrakcije čvrstom fazom željela se na što brži, jednostavniji i točniji način odrediti prisutnost tih bojila u „pranom“ gorivu, pa čak i kad su prisutni u izrazito niskim koncentracijama. Za karakterizaciju polimera korištene su razne instrumentne tehnike poput infracrvene spektrometrije s Fourierovim transformacijama (FTIR), pretražne elektronske mikroskopije (SEM), adsorpcijsko-desorpcijske porozimetrije uz primjenu Brunauer-Emmett-Teller (BET) modela za analizu površine, metode toplinske analize diferencijalna toplinska analiza/termogravimetrija (DTA/TGA) te analize oslobođenih plinova sa spektrometrijom masa (EGA-MS). Učinkovitost ekstrakcije pripremljenih polimera s otiskom praćena je snimanjem na tekućinskom kromatografu s tandemnim spektrometrom masa (LC-MS/MS) te uspoređena s učinkovitošću ekstrakcije bojila na dostupnim komercijalnim kolonama.

## **2. TEORIJSKI DIO**



## **2.1. Polimeri s otiskom molekule**

Tehnologija molekuskog utiskivanja je tehnika koja se brzo razvija, a koristi se za pripremu polimera koji imaju specifična svojstva molekularnog prepoznavanja za određeni spoj te njegove analoge. Polimeri s otiskom molekule (MIP)<sup>1</sup> su pametni materijali dizajnirani u svrhu povećanja selektivnosti prilikom ekstrakcije i kvantifikacije organskih i anorganskih analita iz mnogih kompleksnih matrica poput krvi, urina i otpadnih voda. Takav polimer se priprema miješanjem molekule predloška (molekule analita ili slične molekule) s funkcionalnim monomerom, monomerom za umrežavanje i radikalskim inicijatorom u odgovarajućem otapalu, najčešće aprotičnom i nepolarnom. Zatim se ova „predpolimerizacijska“ smjesa ozrači UV svjetlom ili se podvrgava toplini radi iniciranja reakcije polimerizacije. Tijekom polimerizacije, kompleksi nastali između molekule predloška i funkcionalnog monomera će se stabilizirati unutar dobivenog krutog, visoko umreženog polimera. Nakon polimerizacije, rezultirajući utisnuti polimer sada posjeduje trajnu memoriju za molekulu analita i time omogućava prepoznavanje molekule komplementarne molekulama analita. Trodimenzionalne šupljine koje su komplementarne oblikom i kemijskom funkcionalnošću s molekulom predloška ostaju u polimernoj matrici, a visoki stupanj umrežavanja omogućuje šupljinama zadržavanje njihovog oblika nakon uklanjanja molekule analita (predloška) čime su funkcionalne skupine zadržane u optimalnoj konfiguraciji za povratak i prepoznavanje predloška [1]. Polimeri s otiskom molekule pokazuju vrlo dobru toplinsku i kemijsku stabilnost i mogu se koristiti u agresivnim medijima, a imaju nekoliko prednosti, uključujući nisku cijenu, jednostavnost pripreme, stabilnost skladištenja, mogućnost ponavljanja ekstrakcije bez gubitka aktivnosti, visoku mehaničku čvrstoću te visoku izdržljivost na toplinu i tlak [2]. Takvi polimeri imaju široku primjenu u raznim područjima kao što su kromatografsko odjeljivanje [3], kataliza [4], elektrokemijska mjerenja [5], ekstrakcija čvrstom fazom (SPE)<sup>2</sup> te mikroekstrakcija čvrstom fazom (SPME)<sup>3</sup> [6, 7] i dr.

Koncepcijski sličan pristup objavljen je već početkom 30-ih godina prošlog stoljeća u radovima Polyakova i suradnika [8] koji se odnose na selektivno vezanje liganda na silikatnoj matrici. Wulff i Sarhana [9] te Takagishia i Klotz [10] su 1972. godine neovisno objavili radove o sintezi organskih polimera s preferiranom selektivnošću za pojedine ligande gdje je prvi puta opisana

---

<sup>1</sup>engl. *Molecularly Imprinted Polymers*

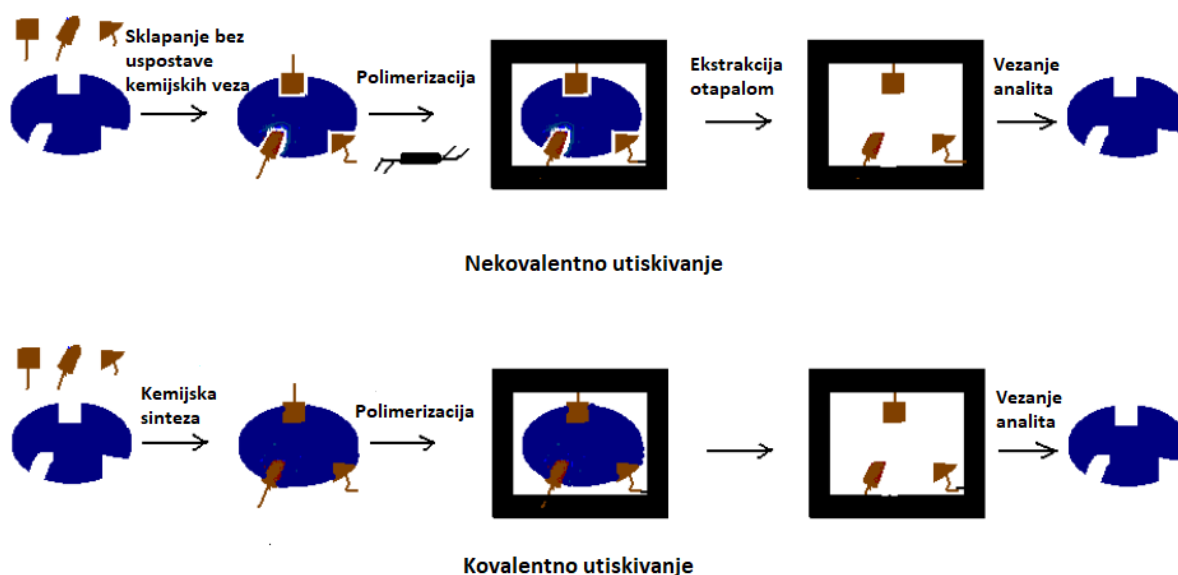
<sup>2</sup>engl. *Solid-Phase Extraction*

<sup>3</sup>engl. *Solid-Phase MicroExtraction*

upotreba molekulskih otisaka u području organskih polimera. Međutim, godinama nakon objavljenih Wulffovih rezultata, učestalost istraživanja u ovom području je bila dosta slaba. Značajan napredak postigli su Mosbach i suradnici 1980-ih godina [11, 12] uvođenjem nekovalentnog postupka u priređivanju otisaka i tako proširili područje njegove primjene koje je do sada bilo ograničeno na polimerizaciju kovalentno vezanih funkcionalnih monomera.

### 2.1.1. Sinteza polimera s otiskom molekule

Polimeri s otiskom molekule se priređuju putem dva, u osnovi, različita postupka – kovalentnim i nekovalentnim vezanjem molekula (Slika 2.1).



**Slika 2.1.** Shematski prikaz kovalentnog i nekovalentnog utiskivanja [2]

U oba slučaja potrebno je izabrati povoljan funkcionalan monomer kako bi se omogućio nastanak interakcija sa funkcionalnim skupinama molekule koja se želi utisnuti u polimer, molekule analita<sup>4</sup>, te polimerizacija. Kod kovalentnog postupka molekula analita je kovalentno vezana s funkcionalnim monomerom, a kod nekovalentnog molekula analita se različitim nekovalentnim međudjelovanjima povezuje s funkcionalnim monomerom. Nekovalentni pristup koristi se mnogo češće zbog tri razloga:

<sup>4</sup>engl. *template molecule*

- 1) lakše se provodi jer se izbjegava zamoran proces sinteze „predpolimerizacijskog“ kompleksa;
- 2) olakšano je uklanjanje molekule analita i obično se provodi kontinuiranom ekstrakcijom;
- 3) veća je raznolikost funkcionalnosti koja se može uvesti u MIP na mjesta za vezivanje [2].

### ***2.1.1.1. Polimeri s otiskom na osnovi kovalentnih interakcija***

Postupak kovalentnog utiskivanja sastoji se od interakcija funkcionalnih monomera s molekulama analita kovalentnim vezama. Kopolimerizacijom nastalog kompleksa funkcionalan monomer-analit s višefunkcionalnim monomerom (monomerom za umrežavanje) mehanizmom slobodnih radikala u pogodnom otapalu nastaju kruti visokoumreženi kopolimeri [13].

Mehanizam slobodnih radikala se najčešće koristi za dobivanje polimera s otiskom zbog niza prednosti. Selektivnost radikala prema monomeru je manja u odnosu na ionske inicijatore, a na reakciju polimerizacije neznatno utječe prisutnost kiselina, lužina ili promjena polarnosti otapala što omogućuje sintezu MIP-a pri bitno različitim uvjetima. Inicijacija polimerizacije je u pravilu toplinska ili fotokemijska. Najčešće korišteni inicijatori polimerizacije u praksi su azo- i peroksidni inicijatori zbog pogodnog vremena poluraspada. Najčešće upotrebljavani peroksidni inicijator je dibenzoil peroksid (DBP), a azoinicijator 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN). Polimerizaciju je moguće provoditi pri različitim temperaturama kako bi se povećala mogućnost ugradnje različitih molekula analita (toplinski nestabilnih ili slabo topljivih). U sintezi polimera s otiskom mehanizmom radikalske polimerizacije vrijede opća pravila i osnovne jednadžbe izvedene za proces radikalske polimerizacije uključujući reakcije inicijacije, propagacije i terminacije. To također uključuje i odstupanja od osnovnih jednadžbi koja mogu biti uzrokovana prijenosom lančane reakcije na monomer, inicijator, otapalo, polimer ili analit. Zbog toga su razvijene razne modelne reakcije koje se koriste prije same polimerizacije kako bi se utvrdio spomenuti utjecaj [14]. Nakon nastanka visokoumreženog kopolimera molekule analita uklanjaju se (obično ekstrakcijom ili hidrolizom) iz nastale umrežene matice čime se dobiva polimer s otiskom koji sadrži šupljine sa specifično orijentiranim funkcionalnim skupinama (mjesta prepoznavanja). Ovakav sustav može s velikom selektivnošću prepoznati molekule komplementarne molekulama analita [13].

Postupak sinteze polimera s otiskom kovalentnim vezanjem molekula funkcionalnih monomera s molekulama analita primjenjuje se u sintezi polimera selektivnih za brojne spojeve poput šećera i njihovih derivata [15] te amino kiselina i njihovih derivata [16] kao i mnogih drugih spojeva.

Wulff i suradnici su prvi proizveli MIP metodom kovalentnog utiskivanja specifičnih derivata šećera i aminokiselina koji su sadržavali vinilfenilboronate. Veliku skupinu MIP-a dobivenih kovalentnim utiskivanjem čine upravo polimeri s otiskom na osnovi borne kiseline i Schiffovih baza, i pomoću njih su prvi put razdvojeni racemati šećera bez prethodne obradbe [17].

Važno je napomenuti da kod pripreve MIP-a kovalentnim utiskivanjem, selektivnost dobivenog MIP-a raste porastom količine monomera za umrežavanje. Općenito se udjeli svih komponenata (molekule analita, funkcionalnog monomera) razlikuju kod kovalentnog i nekovalentnog utiskivanja, a kovalentno utiskivanje često zahtijeva i hidrolizu kiselinom kako bi se prekinule kovalentne veze između molekule analita i funkcionalnog monomera [2].

### ***2.1.1.2. Polimeri s otiskom na osnovi nekovalentnih interakcija***

Nakon Wulffovih radova, Mosbach je sa suradnicima uveo postupak dobivanja polimera s otiskom molekule nekovalentnim interakcijama (npr. ionske, vodikove i/ili dipol-dipol interakcije). Postupak se sastoji u kompleksiranju analita s funkcionalnim monomerima prije polimerizacije nakon čega slijedi kopolimerizacija mehanizmom slobodnih radikala s monomerima za umrežavanje, a zatim ekstrakcija analita i reverzibilno vezanje nekovalentnim vezama. Sinteza polimera s otiskom na ovaj način nije najjednostavnija, ali omogućuje stabilizaciju pojedinačnih slabih nekovalentnih interakcija između analita i funkcionalnih monomera. Stabilizacija rezultira uklapanjem funkcionalnih skupina u mjesta vezanja analita. Većina MIP-ova sintetizira se polimerizacijom funkcionalnih monomera (vinilni, arilni, metakrilni) mehanizmom slobodnih radikala s višefunkcionalnim monomerom u suvišku, istog tipa, što rezultira poroznim organskim umreženim materijalima. Takav način polimerizacije omogućuje nastajanje polimera u visokom iskorištenju u različitim otapalima i pri različitim temperaturama. Utiskivanja različitih boja i alkaloida u poliakrilamidne gelove su prvi primjeri nekovalentnih interakcija u sintezi polimera s otiskom molekule [2, 18].

Postoje i određena ograničenja u sintezi bez obzira na široku primjenu nekovalentnog pristupa. Analit treba biti topljiv u smjesi monomera, treba biti dostupan u preparativnim količinama, stabilan i interaktivan u procesu polimerizacije. Odabir otapala također ovisi o nekoliko

čimbenika kao što je stabilnost kompleksa monomer-analit i povećanje porozne strukture potrebne za brzu kinetiku u interakciji analita s molekulskim šupljinama [2].

### ***2.1.1.3. Optimiranje strukture polimera s otiskom molekule***

Svojstva polimera s otiskom ovise o reakcijama mjesta prepoznavanja, što je najviše izraženo pri uklanjanju molekula analita i ponovnoj ugradnji u molekulske šupljine. U polimerizaciji su poželjne stehiometrijske reakcije funkcionalnog monomera i molekule analita, orijentacija veza treba biti stalna odnosno reakcija treba biti kinetički i termodinamički stabilna te kompleks monomer-analit također treba biti stabilan za vrijeme polimerizacije. Uklanjanje analita treba provesti pri blagim uvjetima i što potpunije. Također je jako bitno da reverzibilno vezanje bude što selektivnije, reakcije aktivnih skupina fiksne i brze, a ravnoteža reakcije optimalna kako bi se jednostavno mogla pomicati u bilo kojem smjeru. Kako interakcije mogu biti kovalentne i nekovalentne, priroda interakcija će odrediti uvjete reakcija dobivanja MIP-a te primjenu. Funkcionalne skupine su, kod kovalentnih ili stehiometrijski nekovalentnih interakcija, stabilizirane za vrijeme polimerizacije, nakon čega su uklopljene isključivo u tiskanim šupljinama polimera. Zato su kovalentne interakcije posebno pogodne kada se veliki postotak analita može ukloniti iz polimera i interakcije s predloškom ubrzati katalizom. Da bi došlo do potpunog kompleksiranja molekula analita kod stehiometrijski nekovalentnih interakcija, potrebno je koristiti veliki suvišak monomernih funkcionalnih skupina u polimerizaciji kako bi se postigla statistička ugradnja većine aktivnih skupina u polimer [19]. Sellergren je ustanovio da je samo 15 % šupljina uklopljenih u polimer dostupno za ponovno preuzimanje molekula analita, dok je preostalih 85 % nepovratno izgubljeno za odvajanje. Kao mogući razlog navodi skupljanje većine šupljina. To je obično slučaj kod nestehiometrijskih nekovalentnih interakcija zbog čega nisu pogodne za preparativna odjeljivanja iako se analiti lako ekstrahiraju, a reverzibilne reakcije sa supstratom su brze. Nasuprot tome, u stehiometrijskim interakcijama uklanjanje analita obično dovodi do bubrenja šupljina što omogućuje ponovno preuzimanje 90-95 % molekula analita [20].

Struktura molekula analita i područje primjene određuju koji je tip interakcija najpogodniji za pojedini slučaj. U sintezi katalizatora prednost imaju kovalentne i stehiometrijski nekovalentne interakcije jer veliku važnost imaju položaj i orijentacija mjesta prepoznavanja i katalitički aktivnih skupina u molekulskim šupljinama. S druge strane, jednostavne nekovalentne interakcije imaju prednost u proizvodnji kromatografskih materijala za analitičke svrhe zbog

lakog dobivanja materijala i zato što višak mjesta prepoznavanja koji može nastati ovakvim interakcijama nema odlučujuću ulogu u razdvajanju [21].

## **2.1.2. Izbor reagensa**

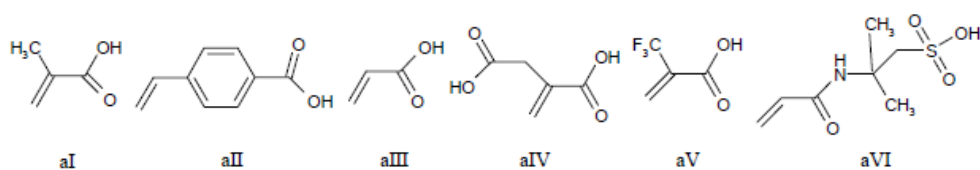
### ***2.1.2.1. Molekula analita***

U svim postupcima molekulskog utiskivanja predložak odnosno molekula analita je od središnje važnosti jer usmjerava „organizaciju“ funkcionalnih grupa koje pristaju funkcionalnim monomerima. Nažalost, sve molekule analita ne mogu obavljati istu funkciju „organizacije“. U pogledu kompatibilnosti s reakcijom polimerizacije mehanizmom slobodnih radikala, predlošci bi trebali idealno biti kemijski inertni pod uvjetima polimerizacije. Stoga se moraju tražiti alternativne strategije molekulskog utiskivanja ukoliko molekula analita ne može sudjelovati u reakciji polimerizacije ili je nestabilna u uvjetima provođenja reakcije. Molekula analita odabire se obzirom na dostupnost, cijenu te mogućnost stvaranja jakih interakcija s funkcionalnim monomerom [14]. Postoji nekoliko segmenata o kojima je potrebno razmisliti prije upotrebe neke molekule analita: sadrži li molekula polimerizirajuće skupine, postoji li mogućnost da molekula analita inhibira ili uspori reakciju polimerizacije te hoće li molekula analita biti stabilna pri umjereno povišenim temperaturama (npr. oko 60 °C ako se koristi AIBN kao inicijator polimerizacije) ili nakon izlaganja UV zračenju [22].

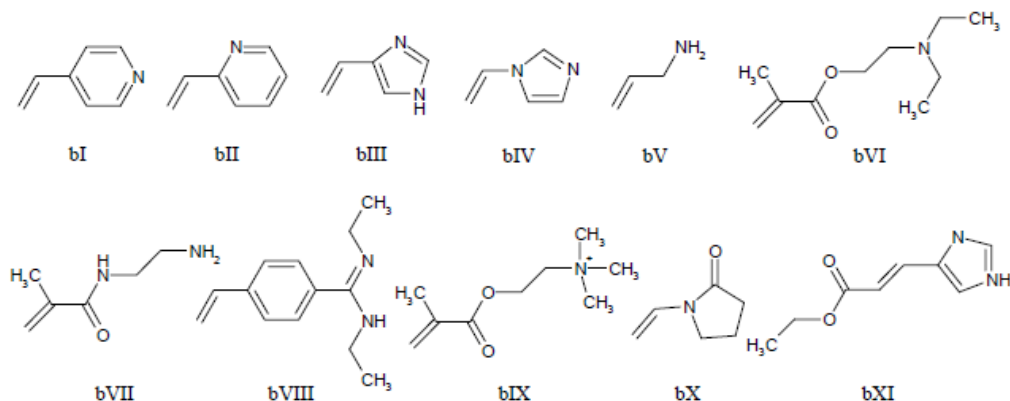
### ***2.1.2.2. Funkcionalan monomer***

Funkcionalni monomeri odgovorni su za interakcije vezanja u utisnutim veznim mjestima. Obično se koriste u suvišku obzirom na molekulu analita i to u omjeru 1:4. Vrlo je važno uskladiti funkcionalnost molekule analita i funkcionalnog monomera (npr. proton donor s proton akceptorom) kako bi se povećala učinkovitosti utiskivanja te stvaranja kompleksa monomer-analit. Velik broj funkcionalnih monomera s kemijski različitim strukturama i polarnostima komercijalno je dostupan, a mnogo više njih može se pripremiti racionalnim dizajnom. Slika 2.2 prikazuje cijeli niz funkcionalnih monomera koji su najčešće u primjeni [14].

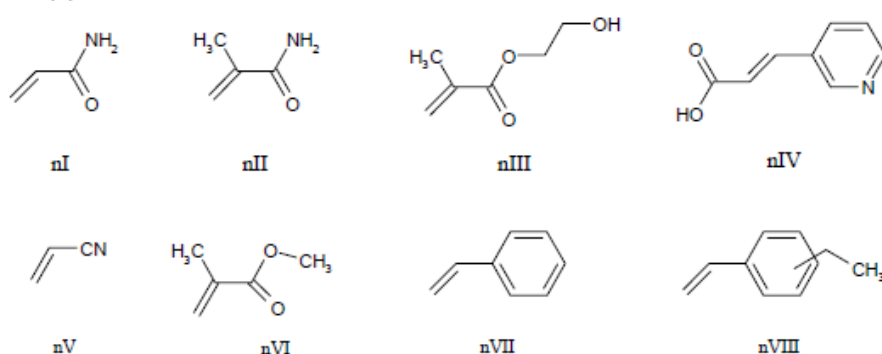
### Kiseli (a)



### Bazični (b)



### Neutralni (n)



**Slika 2.2.** Funkcionalni monomeri: **Kiseli**; **aI**: metakrilna kiselina (MAA); **aII**: *p*-vinilbenzojeva kiselina; **aIII**: akrilna kiselina (AA); **aIV**: itakonska kiselina; **aV**: 2-(trifluorometil)-akrilna kiselina (TFMAA); **aVI**: akrilamido-(2-metil)-propan sulfonska kiselina (AMPASA). **Bazični**; **bI**: 4-vinilpiridin (4-VP); **bII**: 2-vinilpiridin (2-VP); **bIII**: 4-(5)-vinilimidazol; **bIV**: 1-vinilimidazol; **bV**: alilamin; **bVI**: *N,N*-diethyl aminoetil metakrilamin (DEAEM); **bVII**: *N*-(2-aminetil)-metakrilamid; **bVIII**: *N,N*-diethyl-4-stirilamidin; **bIX**: *N,N,N*-trimetil aminoetilmetakrilat; **bX**: *N*-vinilpirolidon (NVP); **bXI**: urokanski etil ester. **Neutralni**; **nI**: akrilamid; **nII**: metakrilamid; **nIII**: 2-hidroksietil metakrilat (2-HEMA); **nIV**: trans-3-(3-piridil)-akrilna kiselina; **nV**: akrilonitril (AN); **nVI**: metil metakrilat (MMA); **nVII**: stiren; **nVIII**: etilstiren [14]

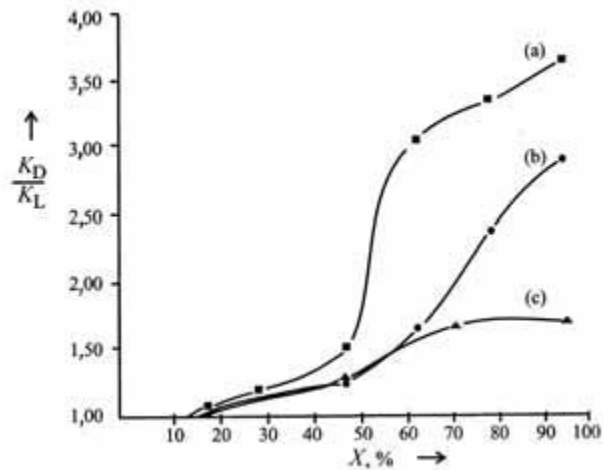
### **2.1.2.3. Monomeri za umrežavanje**

Prilikom sinteze polimera s otiskom molekule monomer za umrežavanje ima tri glavne funkcije. Osim što je važan za kontrolu morfologije polimerne matice, služi kao stabilizator utisnutog mjesta i daje mehaničku stabilnost polimernoj matici. Općenito se monomeri za umrežavanje, prilikom pripreme MIP-a, dodaju u količini od 80 % (obzirom na molekulu analita) ili više. Osim što mora biti kompatibilan s molekulom analita, monomer za umrežavanje mora biti kompatibilan i s funkcionalnim monomerom [2].

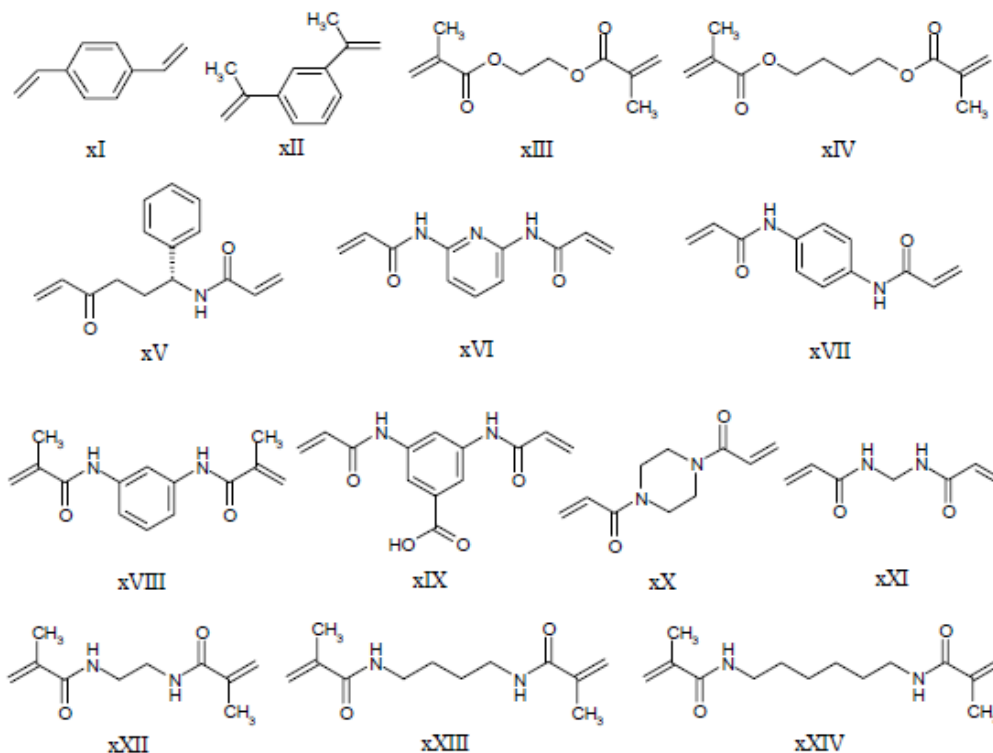
U sintezi tiskanih polimera koristi se velik broj difunkcionalnih monomera poput: *N,N'*-metilendiakrilamida, *N,N'*-diakriloil-1,4-diaminobenzena, etilenglikol dimetakrilata (EGDMA), divinilbenzena (DVB), trimetil propan trimetakrilata (TRIM), pentaeritriol triakrilata (PETRA), diakrilamida i dimetakrilamida te *N,O*-diakriloil fenilalaninola. U praksi se najčešće koriste EGDMA i DVB [21]. Wulff i suradnici su svojim istraživanjima ustanovili da su smole priređene s DVB-om u kromatografiji manje selektivne i toplinski stabilne u usporedbi s onima na osnovi metakrilata. Slabija svojstva polimera s DVB-om pripisuju se slabijoj solvataciji u većini standardnih otapala koja se koriste u kromatografiji [23]. EGDMA se najčešće primjenjuje kao sredstvo za umrežavanje prilikom sinteze polimera na osnovi metakrilata. Razlog tome su mehanička i toplinska stabilnost materijala na osnovi EGDMA, dobra sposobnost solvatacije u većini medija i brzi prijenos topline uz dobra svojstva prepoznavanja različitih analita. EGDMA također ima prednost zbog toga što zadržava selektivnost u duljem razdoblju i pri povišenoj temperaturi što je dokazano primjenom u tekućinskoj kromatografiji visoke učinkovitosti (HPLC). Na Slici 2.3 je prikazana promjena selektivnosti polimera u ovisnosti o vrsti i količini sredstava za umrežavanje (EGDMA, DVB i tetraetilen metakrilat) [19].

Poznat je velik broj monomera za umrežavanje pogodnih za molekulsko utiskivanje, od kojih je većina komercijalno dostupna. Slike 2.4a i 2.4b prikazuju kemijske strukture nekoliko poznatih spojeva koji se primjenjuju kao umreživala prilikom dobivanja polimera s otiskom molekule.

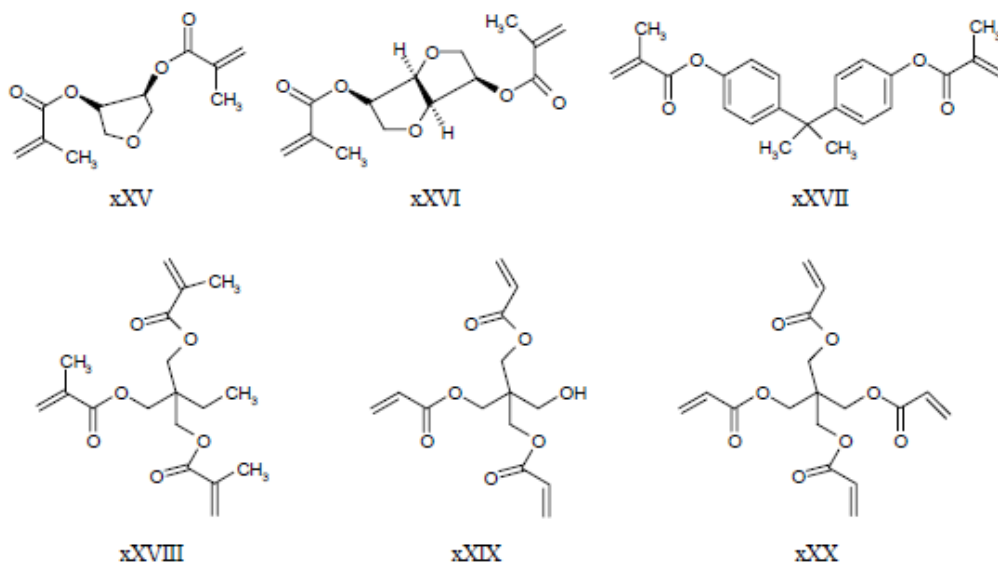




**Slika 2.3.** Selektivnost polimera ovisno o vrsti i količini različitih monomera za umrežavanje: a) EGDMA; b) DVB; c) tetraetilen metakrilat [19]



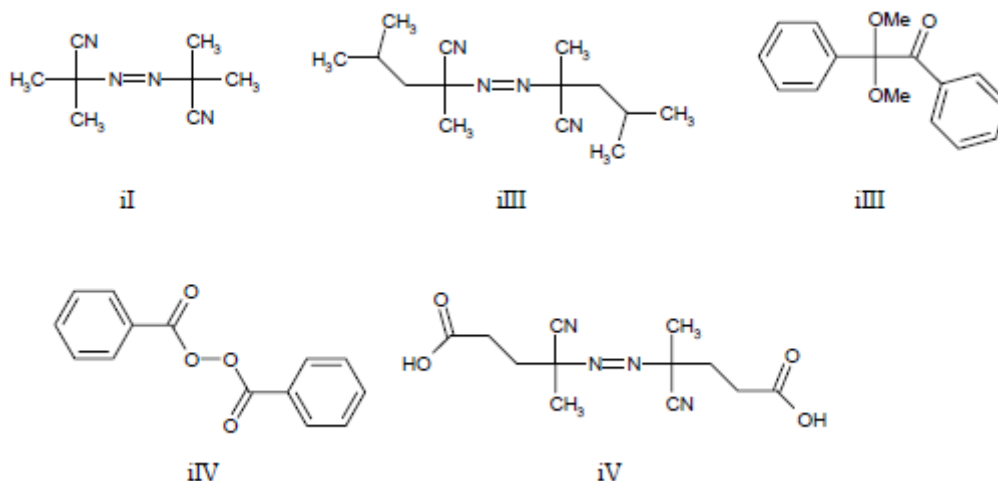
**Slika 2.4a** Monomeri za umrežavanje. **xI:** *p*-divinilbenzen (DVB); **xII:** 1,3-diizopropenil benzen (DIP); **xIII:** etilenglikol dimetakrilat (EGDMA); **xIV:** tetrametilen dimetakrilat (TDMA); **xV:** *N,O*-bisakriloil- fenilalaninol; **xVI:** 2,6-bisakriloilamidopiridin; **xVII:** 1,4,-fenilen diakrilamid; **xVIII:** *N,N'*-1,3-fenilenbis(2-metil-2-propenamid) (PDBMP); **xIX:** 3,5-bisakrilamido benzojeva kiselina; **xX:** 1,4-diakriloil piperazin (DAP); **xXI:** *N,N'*-metilen bisakrilamid (MDAA); **xXII:** *N,N'*-etilen bismetakrilamid; **xXIII:** *N,N'*-tetrametilen bismetakrilamid; **xXIV:** *N,N'*-heksametilen bismetakrilamid [14]



**Slika 2.4b** Monomeri za umrežavanje. **xXV**: anhidroeritritol dimetakrilat; **xXVI**: 1,4;3,6-dianhidro-*D*-sorbitol-2,5-dimetakrilat; **xXVII**: izopropilenbis(1,4-fenilen) dimetakrilat; **xXVIII**: trimetilpropan trimetakrilat (TRIM); **xXIX**: pentaeritritol triakrilat (PETRA); **xXX**: pentaeritritol tetraakrilat (PETEA) [14]

#### 2.1.2.4. Inicijator

Mnogi kemijski inicijatori mogu se koristiti kao izvor radikala u reakcijama polimerizacije mehanizmom slobodnih radikala (Slika 2.5). Obično se koriste u malim količinama u usporedbi s monomerom, npr. 1 mas. % ili 1 mol. % u odnosu na ukupni broj molova polimerizirajućih dvostrukih veza. Razgradnja inicijatora na radikale može se pokrenuti i kontrolirati na više načina, uključujući toplinu, svjetlost te kemijsko/elektrokemijsko sredstvo, ovisno o prirodi samog inicijatora. Na primjer, azoinicijator 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) može se lako raspasti fotolizom (UV) ili termolizom, da bi se dobili stabilizirani radikali koji mogu pokrenuti rast brojnih vinil monomera. AIBN može polimerizirati metilmetakrilat pod toplinskim ili fotokemijskim uvjetima da bi se dobio poli(metil metakrilat) [14].



**Slika 2.5.** Kemijske strukture najčešće korištenih inicijatora u procesu molekuskog utiskivanja. **iI:** 2,2`-azobisizobutironitril (AIBN); **iIII:** azobisdimetilvaleronitril (ABDV); **iIII:** dimetilacetil benzil; **iIV:** benzoil peroksid (BPO); **iV:** 4,4`-azo(4-cijanovalerična kiselina) [14]

### 2.1.2.5. Otapalo

Otapala igraju važnu ulogu u stvaranju porozne strukture MIP-a, poznatog kao makroporozni polimer, zbog čega se često nazivaju „porozna“ otapala. Poznato je da priroda otapala određuje jačinu nekovalentnih interakcija i utječe na morfologiju polimera koja, očito, izravno utječe na učinkovitost MIP-a. Prvo, molekula predloška, inicijator, funkcionalan monomer i monomer za umrežavanje moraju biti topljivi u poroznom otapalu. Drugo, porozna otapala trebaju proizvesti velike pore u polimeru, kako bi se osigurao dobar protok dobivenog polimera. Treće, porozna otapala trebaju biti relativno niske polarnosti, kako bi se smanjile interferencije tijekom stvaranja kompleksa između molekule otiska i funkcionalnog monomera, budući je ovo vrlo važno za dobivanje visoke selektivnosti MIP-a [2].

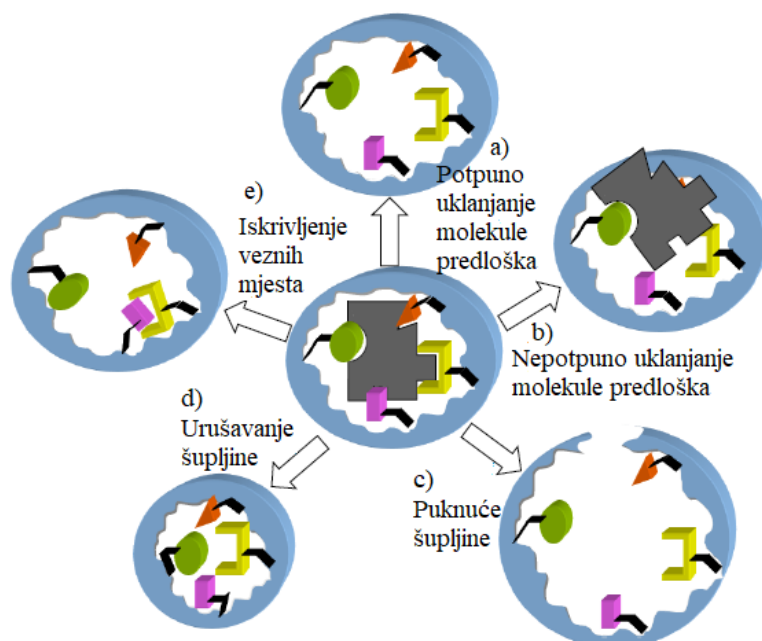
Upotreba termodinamički dobrog otapala ima tendenciju stvaranja polimera s dobro razvijenim strukturama pora i visokim specifičnim površinama, dok upotreba termodinamički slabog otapala dovodi do polimera sa slabo razvijenim strukturama pora i niskim specifičnim površinama. Iako molekularno prepoznavanje slabi povećanjem polarnosti otapala, u nekim polarnijim otapalima (metanol/voda) su uočene jake interakcije između molekule predloška i monomera. Osim dvostruke uloge kao otapala i sredstva za stvaranja pora, kod nekovalentnog utiskivanja pažljiv odabir otapala može povećati vjerojatnost nastanka kompleksa analit-monomer [14].

### 2.1.3. Ekstrakcija analita

Nakon kopolimerizacije funkcionalnog monomera s molekulom umrežavala i nastanka visoko umreženog krutog polimera s otiskom slijedi postupak uklanjanja analita iz polimerne matice. Uklanjanje analita rezultirat će nastankom šupljina definiranog oblika i veličine pogodnih za prepoznavanje molekula komplementarnih molekulama analita. Međutim, potpuno uklanjanje molekule analita (Slika 2.6a), koje je za određene primjene veoma važno, u praksi je vrlo kompleksno. To je teško postići čak i nakon iscrpnih ciklusa pranja, uglavnom zbog slabe prodornosti otapala u visoko umrežene regije ili zbog nedovoljne topljivosti predložaka u otapalu da bi se prekinula interakcija s utisnutim šupljinama. U slučaju velikih molekula i proteina, zabilježena je trajnost izvornog predložka od gotovo 25 % [24, 25]. Zaostajanje izvorne molekule predložka uzrokuje ne samo smanjenje broja šupljina prikladnih za ponovno povezivanje (Slika 2.6b), već i „krvarenje“<sup>5</sup> preostalog predložka tijekom eluiranja kromatografskih kolona na bazi MIP-a za ekstrakciju čvrstom fazom [26] ili tijekom analize [27]. Čak i u slučaju MIP-a pripremljenih nekovalentnim pristupom, vezanje predložka na komponente utisnute šupljine može biti tako snažno da je potrebno „izvlačenje“ pod drastičnim uvjetima [28]. Ponekad se primjenjuje i postupak toplinskog tretiranja materijala, međutim, takvim se postupkom može samo djelomično smanjiti količina ugrađenog analita u umreženoj matici i to samo kod polimera s otiskom postojanih pri visokim temperaturama. Osim toga, toplinskim postupkom može se utjecati na svojstva polimera kao posljedica djelomične razgradnje, a ekstremni pH ili temperatura koji se primjenjuje dulje vrijeme mogu dovesti do izobličenja te čak i raskida šupljine tijekom uklanjanja (Slika 2.6c), što rezultira dobivanjem MIP-a slabe selektivnosti i ponovljivosti [29]. Nadalje, promjene stupnja bubrenja MIP mreže tijekom ekstrakcije i naknadnog sušenja mogu dovesti do urušavanja šupljine, prostorno ometajući ulazak ciljane molekule ili do izobličenja veznih točaka ili jakosti interakcija (Slika 2.6d) [20, 31]. Zaostajanje određene količine analita u polimerima s otiskom kod primjene u području katalizatora ili u preparativnom odjeljivanju ne mora utjecati na rezultat, međutim, u kromatografiji, prilikom odjeljivanja malih količina analita, može dovesti do pogrešnih zaključaka. Izdvojena količina analita određuje se iz količine analita u ekstraktu, ili iz količine analita u polimeru. U tu se svrhu najčešće primjenjuju nuklearna magnetska rezonancija (<sup>1</sup>HNMR), tekućinska kromatografija visoke učinkovitosti (HPLC), plinska kromatografija (GC) i elementarna analiza [2].

---

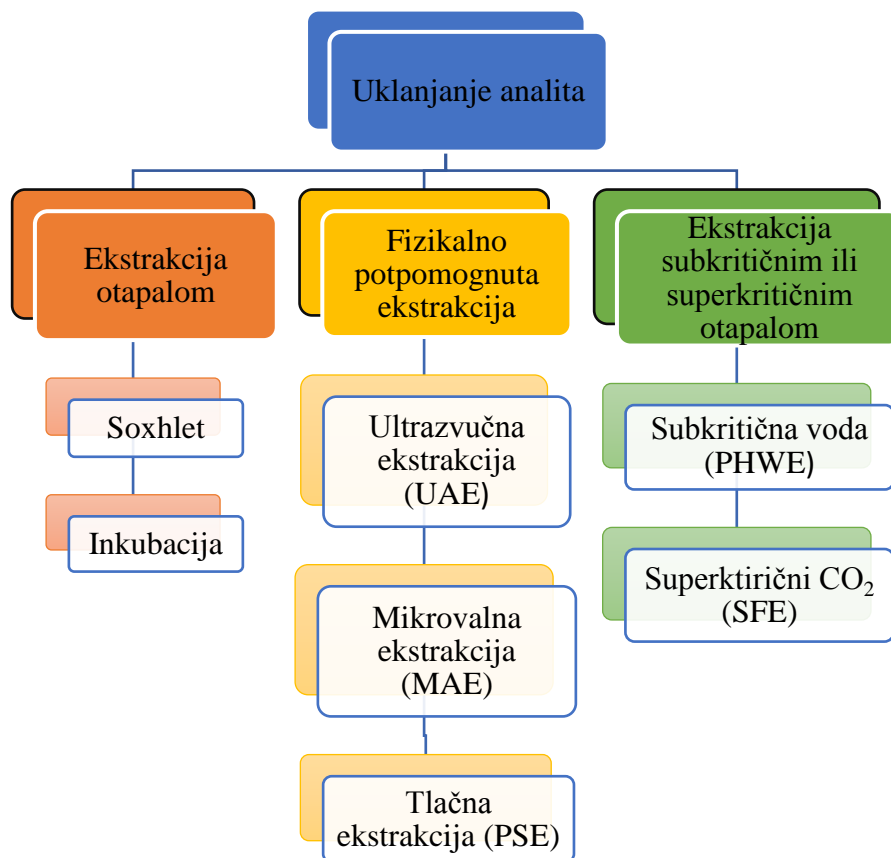
<sup>5</sup>engl. *bleeding*



**Slika 2.6.** Shema promjena induciranih u MIP-u tijekom uklanjanja molekule analita [32]

Velik je broj mogućnosti uklanjanja analita iz pripremljenog polimera s otiskom [33, 34], a neke od tehnika su već dobro poznate (Slika 2.7). Svaka tehnika ekstrakcije ima svoje prednosti, iako donošenje odluke o tome koju tehniku izabrati nije lako budući se mora razmotriti priroda i stabilnost predložaka i MIP-a. Ipak, treba uzeti u obzir i sljedeća opća pravila: jednostavnost korištenja, kratko vrijeme rada, ekološki prihvatljiva otapala, minimalna količina otapala, niski ekonomski trošak i mogućnost korištenja u industrijskom mjerilu [35]. Počevši od ekstrakcije s uobičajenim otapalima, razvijene su tri glavne strategije ekstrakcije slijedeći zelenu kemiju i ekonomski učinkovite principe: ekstrakcija uobičajenim otapalom, ekstrakcija pomoću subkritičnih (npr. vruće vode pod tlakom) ili superkritičnih (npr. CO<sub>2</sub>) otapala te fizikalno potpomognuta ekstrakcija otapalom<sup>6</sup> (tj. ekstrakcija uz istodobnu primjenu fizikalnih fenomena).

<sup>6</sup> engl. *Physically-Assisted Extraction*



**Slika 2.7.** Tri glavna pristupa dostupna za uklanjanje predloška [32]

### **2.1.3.1. Ekstrakcija uobičajenim otapalima**

#### **2.1.3.1.1. Soxhlet**

Ekstrakcija organskim otapalima pomoću Soxhlet aparature standardna je metoda od njezine pojave prije skoro 135 godina i obično se koristi kao referenca za usporedbu obzirom na druge dostupne metode. Soxhlet ekstrakcija izvodi se tako da se pogodno otapalo upari, kondenzira i zatim propušta kroz usitnjeni i homogenizirani čvrsti uzorak koji se nalazi u naprstku za ekstrakciju. Nakon toga se otapalo vraća u tikvicu zajedno s ekstraktom. Proces se kontinuirano ponavlja nekoliko sati. Kako otapalo cirkulira kroz MIP čestice, postupak se može smatrati kontinuiranom ekstrakcijom. Optimizacija iskorištenja uklanjanja predloška zahtijeva odabir najprikladnijeg hlapljivog otapala koje otapa predložak, te namještanje volumena otapala i vremena rada. Otapalo ili smjesa otapala koja se koriste za ekstrakciju moraju imati veliki afinitet prema analitu, mali afinitet prema uzorku, malu viskoznost i veliku hlapljivost tako da se lako uklanjaju iz ekstrahiranog uzorka. Iskorištenje Soxhlet ekstrakcije je 50-100 % ovisno o ekstrahiranom spoju. Najčešće se koristi za ekstrakciju organskih spojeva, pesticida i

polikloriranih bifenila (PCB) iz uzoraka tla, sedimenata, biljnog i životinjskog tkiva te iz čvrstog otpada.

Glavne prednosti Soxhlet ekstrakcije su: (i) čestice MIP-a (1-100 g) se kontinuirano ispiru sa svježim otapalom; (ii) ekstrakcija se provodi s vrućim otapalom, što može pogodovati topljivosti predloška; (iii) nema potrebe za filtracijom nakon ekstrakcije kako bi se sakupile MIP čestice; (iv) oprema je pristupačna i operator se može lako obučiti; i (v) moguća primjena na gotovo bilo koju polimernu maticu. S druge strane, može se spomenuti i nekoliko nedostataka: (i) potrebno je dugo vrijeme ekstrakcije (10-24 h); (ii) količina organskog otapala je dosta velika (50-300 mL), što predstavlja ekološki i financijski problem, kao i naknadno uparavanje za kvantificiranje količine uklonjenog predloška; (iii) rizik od razgradnje toplinski nestabilnih predložaka uzrokovanih povišenom temperaturom; (iv) čestice MIP-a uglavnom su statične tijekom procesa što ometa protok otapala oko njih i odgađa postupak ekstrakcije; i (v) automatizacija je otežana [36].

#### *2.1.3.1.2. Inkubacija otapalom*

Umetanje MIP-a u otapala koja mogu potaknuti bubrenje i istovremeno olakšati otapanje je najjednostavniji način izdvajanja predloška. Metoda se obično provodi pri blagim uvjetima, a kemijska stabilnost polimera nije ugrožena, kao što se može dogoditi tijekom ekstrakcije Soxhlet-om [37]. Velika količina medija (potrebna za stvaranje velike koncentracije gradijenta između MIP-a i otapala), zagrijavanje i miješanje otapala ili oscilacija cijelog sustava može ubrzati proces, iako općenito uklanjanje i dalje zahtijeva nekoliko sati. Zanimljivo je napomenuti da, iako su upotreba Soxhlet ekstrakcije i inkubacije u toluen-etanol otapalu dovele do skoro potpunog uklanjanja predloška kod nekih vrsta MIP-ova, dobiveni MIP ponašao se sasvim drugačije u kasnijim istraživanjima gdje je dokazano da su MIP-ovi ekstrahirani inkubacijom u toluen-etanol otapalu postigli adsorpcijsku ravnotežu puno brže, odnosno da su u istom vremenu uklonjene dvostruko veće količine molekule analita obzirom na MIP-ove ekstrahirane pomoću Soxhlet-a [38].

#### *2.1.3.2. Fizikalno potpomognute ekstrakcije*

##### *2.1.3.2.1. Mikrovalna ekstrakcija*

Mikrovalovi, elektromagnetski valovi u rasponu od 300-3x10<sup>6</sup> MHz, u izravnoj interakciji s molekulama tvari uzrokuju ionsku provodnost i rotaciju dipola [39]. Pri toj interakciji tvari

apsorbiraju energiju, uz naknadno povećanje temperature, ovisno o njihovom faktoru disipacije ( $\tan \delta$ , tj. omjeru između dielektričnog gubitka i dielektrične konstante). Polarna otapala i ionske otopine posjeduju znatno veći  $\tan \delta$  od nepolarnih otapala [40]. Osim snage mikrovalova, odabir otapala je također kritična točka zbog utjecaja na apsorpciju mikrovalova, topljivost otapala i solvataciju MIP-a. Različito od poboljšanja u konvencionalnoj ekstrakciji, učinkovitost mikrovalne ekstrakcije (MAE)<sup>7</sup> može se smanjiti zbog neodgovarajućeg miješanja. MAE obično uključuje 10 puta manje otapala (25-50 mL) od klasičnih metoda i zahtijeva mnogo kraće vrijeme obrade (3 min do 1 h). Ove značajke dovode do povoljnog smanjenja troškova povezanih s otapalima, energijom i vremenom, u usporedbi s klasičnom ekstrakcijom, te se smatra zelenom tehnikom [41]. Mikrovalovi velike snage mogu uzrokovati brzo uklanjanje predloška, međutim, prekomjerno visoku temperaturu, koja je u ovom slučaju popratna pojava, treba izbjegavati u slučaju nestabilnih MIP-ova. Loša svojstva mikrovalne ekstrakcije su potreba za razdvajanjem ekstrakta od uzorka dekantiranjem, filtriranjem ili centrifugiranjem te hlađenje ćelije za mikrovalnu ekstrakciju nakon ekstrahiranja na sobnu temperaturu prije otvaranja, čime se gubi dosta vremena koje se dobiva ovom brzom metodom ekstrakcije. Veličina čestica obično je u rasponu od 0,1 do 2 mm; što su čestice manje, to je veće iskorištenje [40].

#### 2.1.3.2.2. *Ultrazvučna ekstrakcija*

Ultrazvučna ekstrakcija (UAE)<sup>8</sup> osigurava djelotvorniju ekstrakciju od mućkanja u tikvici i Soxhlet ekstrakcije. Uzrok povećanoj djelotvornosti ultrazvučne ekstrakcije je mnogo bolji kontakt između čvrste tvari i otapala. Ultrazvučna ekstrakcija najčešće se koristi za čvrste uzorke. Ultrazvuk obuhvaća zvučne valove kojima je frekvencija veća od gornje granice osjetljivosti ljudskog uha, tj. veća od približno 20 kHz. Ultrazvučna energija uzrokuje učinak poznat kao kavitacija, što dovodi do formiranja malih mjehurića u tekućini i mehaničke erozije ili loma čvrstih čestica. Posljedica toga je lokalno povećanje temperature (što pogoduje topljivosti i difuziji) i tlaka (koji pogoduje penetraciji i transportu) [42, 43]. Bitni učinci ultrazvuka na proces ekstrakcije analita iz čvrstog uzorka su smanjenje čestica i ubrzani prijenos mase tvari. Ultrazvučno zračenje može se primjenjivati odgovarajućim kupeljima ili sondama; sonde omogućuju lokalizirani tretman, ali je cijena visoka [44]. U tipičnom postupku ekstrakcije potpomognute ultrazvukom (UAE), polimerni uzorak (MIP) stavlja se u dodir s

---

<sup>7</sup>engl. *Microwave-Assisted Extraction*

<sup>8</sup>engl. *Ultrasound-Assisted Extraction*



određenim volumenom otapala (10-30 mL), a zatim se primjenjuje ultrazvuk 3-60 min. Velika prednost je u mogućnosti ekstrahiranja relativno velike mase uzorka (do 30 g). Postupak se provodi u više ciklusa, a nakon svakog ciklusa se zamjenjuje otapalo. Nakon ekstrakcije, čisti polimer dobiva se centrifugiranjem i/ili filtracijom. Budući da povećanje temperature tijekom ultrazvučnog zračenja nije previsoko, UAE je prikladna za toplinski nestabilne polimere koji ne mogu izdržati uvjete Soxhlet ekstrakcije [45].

### *2.1.3.2.3. Tlačna ekstrakcija otapalom*

Tlačna ekstrakcija otapalom (PSE)<sup>9</sup> komercijalno je dostupna od 1995. godine [46]. Tehnika uključuje upotrebu zagrijanih organskih i vodenih otapala u tekućoj fazi pod tlakom dovoljno visokim da spriječi vrenje. Korištenje visoke temperature (50-200 °C) i tlaka (10-20 MPa) uvelike olakšava prodiranje otapala u maticu uzorka koja se treba ekstrahirati (zbog smanjenja viskoznosti i površinske napetosti). Takav način ekstrakcije zahtijeva manje otapala (15 mL za 10 g uzorka) i kraće vrijeme (10-25 min) [47]. Visoka temperatura olakšava otapanje tvari koja se treba ekstrahirati i smanjuje interakcije s maticom [48]. Relevantna prednost ove tehnike je svestranost otapala i smjesa koje se mogu koristiti za ekstrakciju, što ga čini pogodnim za uklanjanje gotovo bilo koje supstance. Nadalje, može se jednostavno automatizirati za istovremenu ili uzastopnu ekstrakciju relevantnog broja uzoraka. Međutim, navedena metoda je još skuplja od MAE ili ekstrakcije superkritičnim fluidom (SFE)<sup>10</sup> [49].

### ***2.1.3.3. Ekstrakcija subkritičnim i superkritičnim otapalima***

#### *2.1.3.3.1. Ekstrakcija superkritičnim fluidom*

Plin ili kapljevina zagrijani na temperaturu iznad kritične i kontinuirano tlačeni do tlaka iznad kritičnog prelaze u superkritični fluid. Superkritični fluidi pokazuju značajke između onih tekućina (sposobnost visoke solvatacije) i plinova (visoka difuzivnost), što je prilično povoljno za difuziju u čvrste mreže MIP-a i za solvataciju širokog spektra tvari. Ove značajke čine superkritične fluide posebno atraktivnim za ekstrakciju. Ekstrakcija se može provesti statički (ekstrakcijska ćelija napunjena tekućinom u ravnoteži), dinamički (superkritični fluid kontinuirano teče kroz ćeliju) ili kao recirkulacija (isti fluid se pumpa kroz komoru nekoliko

---

<sup>9</sup>engl. *Pressurized Solvent Extraction*

<sup>10</sup>engl. *Supercritical Fluid Extraction*

puta) [50]. Da bi se efikasno optimirala ekstrakcija iz svakog materijala potrebno je prilagoditi parametre kao što su protok superkritičnog fluida, tlak, temperatura, način ekstrakcije (statička, dinamička, recirkulacija), prisutnost modifikatora polarnosti, vrijeme ekstrakcije i sustav prikupljanja ekstrahiranih tvari [51]. Ekstrakcijska sposobnost superkritičnog fluida jako ovisi o njegovoj gustoći, koja se može prilagoditi promjenom tlaka i temperature. Što je veća gustoća, to je bolja interakcija s analitom koji se ispire. Povećanje tlaka povećava gustoću, ali utječe na smanjenje difuznosti. Općenito, superkritični fluidi imaju niske vrijednosti površinske napetosti, što olakšava prodor odnosno brzinu protoka fluida u polimernu maticu, kao i nisku dielektričnu konstantu, koja favorizira solvataciju hidrofobnih predložaka. Trajanje ekstrakcije manje je od 30 minuta. Djelotvornost ekstrakcije može se mijenjati promjenom temperature i tlaka, a kao modifikatori dodaju se male količine organskih otapala. Velika selektivnost ekstrakcije postiže se ako postoji znatna razlika u fizikalnim svojstvima (molekularnoj masi, polarnosti) između matice i analita. Većina fluida koji se koriste za ekstrakciju ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ) slaba su otapala, pa je ograničeno područje polarnosti i molekulske mase analita koji se mogu učinkovito ekstrahirati. Ekstrakcija superkritičnim fluidom obično koristi  $\text{CO}_2$  kao osnovni fluid.  $\text{CO}_2$  nije otrovan, zapaljiv, niti skup, klasificira se kao nepolarno otapalo, ali ima određeni afinitet prema nekim otapalima i mnoge su velike organske molekule topive u njemu. Da bi  $\text{CO}_2$  mogao ekstrahirati polarne molekule dodaju mu se modifikatori polarnosti (metanol, etanol, propanol, heksan, acetonitril, diklormetan), ali se mora paziti da su uvjeti ( $p$  i  $T$ ) podešeni tako da postoji samo jedna faza. Uz navedene nedostatke SFE metoda ima i mnoge prednosti u odnosu na ekstrakciju otapalom. Znatno je kraće vrijeme ekstrakcije, smanjena je mogućnost zagađenja uzorka, potrebna je mnogo manja količina uzorka i otapala za ekstrakciju. Uz ove prednosti ona pruža mnoge mogućnosti povezivanja s instrumentima za tekućinsku i plinsku kromatografiju, a izdvajanje otapala iz otopine izvodi se dekompresijom, zato jer je otapalo na sobnoj temperaturi i normalnom tlaku plin [52].

#### 2.1.3.3.2. *Ekstrakcija subkritičnim otapalom*

Prikladnost vode, kao najjeftinijeg zelenog otapala za uklanjanje predložaka iz MIP-a, može se znatno poboljšati uz pomoć visokog tlaka (10-60 bar) i temperature (100-374 °C) [53]. Tlačnu ekstrakciju zagrijanom vodom (PHWE)<sup>11</sup> ili ekstrakciju pregrijanom vodom (SHWE)<sup>12</sup>, uvela je sredinom 90-ih Hawthorn-eova skupina [54]. Interes za ovu metodu temelji se na velikom

---

<sup>11</sup>engl. *Pressurized Hot-Water Extraction*

<sup>12</sup>engl. *Superheated-Water Extraction*

smanjenju polarnosti vode do kojeg dolazi kad se voda zagrije na visoku temperaturu. Smanjenje vrijednosti dielektrične konstante s 80 (pri 25 °C) na 27 (pri 250 °C i 50 bara) i čak do 10 pri temperaturi iznad 300 °C otvara mogućnost otapanja širokog raspona polarnih, ionskih i nepolarnih spojeva. Istodobno smanjenje površinske napetosti i viskoznosti značajno povećava difuziju i brzinu prijenosa mase. S druge strane, tolika toplinska energija može kidati van der Waalove sile, vodikove veze ili dipol-dipol interakcije koje se javljaju u sustavu, a visoki tlak omogućuje vodi da prođe u inače nedostupne regije. Razvijeni su termodinamički i kinetički modeli koji objašnjavaju mehanizam ekstrakcije SHWE. Prema tim modelima, ekstrakcija uključuje desorpciju otapala iz veznih mjesta, nakon čega slijedi eluiranje iz matice uslijed razdjeljivanja otopljene tvari u otapalo. SHWE jedinica je vrlo jednostavna što je prednost ove tehnike. Iako se SHWE često naziva tehnikom bez otapala, većinu vremena se vodeni ekstrakt skuplja u organskom otapalu. Glavno ograničenje tehnike je da nije prikladna za nestabilne predloške i polimerne matice [55-57].

## **2.1.4. Utjecaj čimbenika na svojstva i učinkovitost MIP-a**

Najvažnije odluke prilikom sinteze MIP-a odnose se na izbor funkcionalnog monomera, stabiliziranje kompleksa monomer-analit, pravilan odabir veličine i oblika analita te konformacijske krutosti kompleksa monomer-analit.

### **› Izbor funkcionalnog monomera**

Prije početka polimerizacije važno je imati u vidu afinitet funkcionalnog monomera prema analitu jer struktura nastalih kompleksa primarno definira mjesta vezanja. Broj mjesta vezanja moguće je povećati stabiliziranjem monomer-analit kompleksa. Ujedno, ako se smanji broj slobodnih, nepovezanih funkcionalnih monomera, broj nespecifičnih mjesta vezanja bit će minimalan. Veliku primjenu (kod nekovalentnog utiskivanja) ima metakrilna kiselina zbog sposobnosti karboksilne kiseline da stvara vodikove veze. Kompleksi povezani vodikovim vezama, čija čvrstoća za određenu kiselinu raste porastom jakosti lužine, nastaju u neprotionskim otapalima kao što su acetonitril, karboksilne kiseline i amino baze. Kao rezultat toga, analiti koji sadrže Brönstedove baze ili funkcionalne skupine koje mogu tvoriti vodikove veze, su potencijalno pogodni analiti za sustav MAA/EGDMA [20]. I u slučaju monomera MAA koji ima široku primjenu, potreban je veliki suvišak monomera kako bi se postigla odgovarajuća selektivnost, a i tada samo u otapalima male do srednje polarnosti i jakosti vodikovih veza [58].

Osnova za izbor funkcionalnog monomera je komplementarnost funkcionalnih skupina analita i monomera. Tako su za analite koji sadrže kiselinske skupine, osnovni funkcionalni monomeri, lužnati monomeri na osnovi 2- ili 4-vinilpiridina (VP). Posebno su pogodni za utiskivanje analita kao što su karboksilne kiseline čime se dobivaju materijali koji su selektivnošću usporedivi s polimerima na osnovi MAA [59].

Akrilatni i vinilni funkcionalni monomeri su osnova u sintezi polimera s otiskom molekule od početka razvoja ovog područja, međutim, u posljednje vrijeme sve se više istražuje primjena polifenola i poliuretana koji su pogodniji za neke primjene ili se jednostavno priređuju. Važan nedostatak im je sužen izbor monomera [60].

#### › **Utjecaj broja interakcijskih mjesta analita**

Analiti koji posjeduju više slobodnih aktivnih skupina za interakcije s funkcionalnim monomerima lakše stvaraju mjesta prepoznavanja veće specifičnosti i afiniteta prema analitu [19].

#### › **Termodinamička razmatranja**

Tijekom procesa optimiranja svojstava polimera s otiskom molekule važan dio, s termodinamičkog stajališta, je stabilizacija kompleksa monomer-analit. Entalpijski i entropijski doprinos u asocijaciji odredit će kako će se kompleks ponašati s promjenom temperature polimerizacije, dok promjena slobodnog obujma interakcije određuje kako će se kompleks ponašati s promjenom tlaka polimerizacije. Reakcija otapala s monomer-analit kompleksom pak ukazuje koliko ona stabilizira komplekse u otopini, u odnosu na slobodne komponente. Individualni pristup optimiranja svakog sustava omogućuje određivanje ponašanja kompleksa. Međutim, druga mogućnost je jednostavno povećati koncentraciju analita ili monomera [61].

#### › **Koncentracija funkcionalnog monomera i analita**

Kako bi se mogle predvidjeti pogodne početne koncentracije monomera i analita u otopini, u svrhu dobivanja što više aktivnih mjesta prepoznavanje visokog afiniteta, potrebno je poznavati konstante asocijacije monomera i analita u otopini. Svojstva molekulskih polimera s otiskom ovise i o sastavu smjese monomer-analit, što je karakteristično, osim za nekovalentno, i za kovalentno vezanje [62].

### › **Utjecaj krutosti kompleksa monomer-analit**

Da bi sintetizirali MIP optimalnih svojstava potrebna je usklađenost svojstava krutosti i fleksibilnosti polimernih lanaca. Dok krutost osigurava očuvanje željene strukture molekulskih šupljina nakon uklanjanja molekula analita, određena fleksibilnost lanca potrebna je kako bi se postigla brza ravnoteža u oslobađanju i ponovnome vezanju molekula analita u kalupnim šupljinama. Pritom je važno postići što bolja mehanička i toplinska svojstva polimera te što bolju pristupačnost molekulskih šupljina. Nadalje, što je bolje definirana konformacija monomera i analita, manji je broj stabilnih konformacijskih izomera koji mogu biti utisnuti, a veći broj utvrđenih položaja za prepoznavanje [61]. Neki od najdjelotvornijih polimera s otiskom molekule su tiskani s krutim analitima, kao što su dušikovi heterocikli [63].

## **2.1.5. Primjena polimera s otiskom molekule**

U osnovi se primjena polimera s otiskom molekule može svrstati u sljedeća područja [21]:

- › enantioselektivni ili strukturno selektivni nosači za čvrsto-tekućinsku ili tankoslojnu kromatografiju (uključujući razdvajanje makromolekula s vrlo malim strukturnim razlikama (optički izomeri));
- › sredstva za oponašanje enzima;
- › katalitički aktivni spojevi u enzimskoj tehnologiji ili organskoj sintezi;
- › senzori u područjima u kojima se polimeri koriste kao zamjena za biološke materijale.

### **2.1.5.1. MIP kao kromatografski medij**

Upotrebljivost MIP-a najbolje se provjerava testiranjem njegove upotrebe kao nepokretne faze u kromatografiji [87, 88]. MIP materijal (usitnjeni MIP) se pakira u HPLC kolonu te se potom mjere karakteristike zadržavanja predložaka u različitim pokretnim fazama. Iz eksperimentalnih podataka se izračunavaju korisni parametri kao što su faktor zadržavanja, faktor utiskivanja i vršna asimetrija koji se potom koriste za procjenu afiniteta i drugih svojstava MIP-a. Prilikom svake sinteze MIP-a potrebno je sintetizirati i polimer bez otiska molekule (NIP)<sup>13</sup> na isti način kao i MIP, ali u odsutnosti molekule predložka u polimernoj smjesi. NIP se koristi kao referentni materijal za procjenu utiskivanja i usporedbu selektivnosti NIP i MIP materijala.

---

<sup>13</sup>engl. *Non-Imprinted Polymer*

Procjena MIP-a kao nepokretne faze u HPLC-u može biti provedena usporedbom faktora zadržavanja ( $k$ ), faktora razdvajanja ( $\alpha$ ), i faktora utiskivanja ( $I_f$ ) molekule predloška, pri čemu je jedna kolona punjena MIP, a druga NIP materijalom. Analit bi trebao biti snažnije zadržan u MIP-u nego u NIP-u, a jednadžbe su dane u nastavku:

$$k = \frac{(t_R - t_0)}{t_0} = \frac{(c_o - c)}{c} \frac{V}{m} \quad (2 - 1)$$

$$I_f = \frac{k_{MIP}}{k_{NIP}} \quad (2 - 2)$$

$$\alpha = \frac{k_{template}}{k_{comp}} \quad (2 - 3)$$

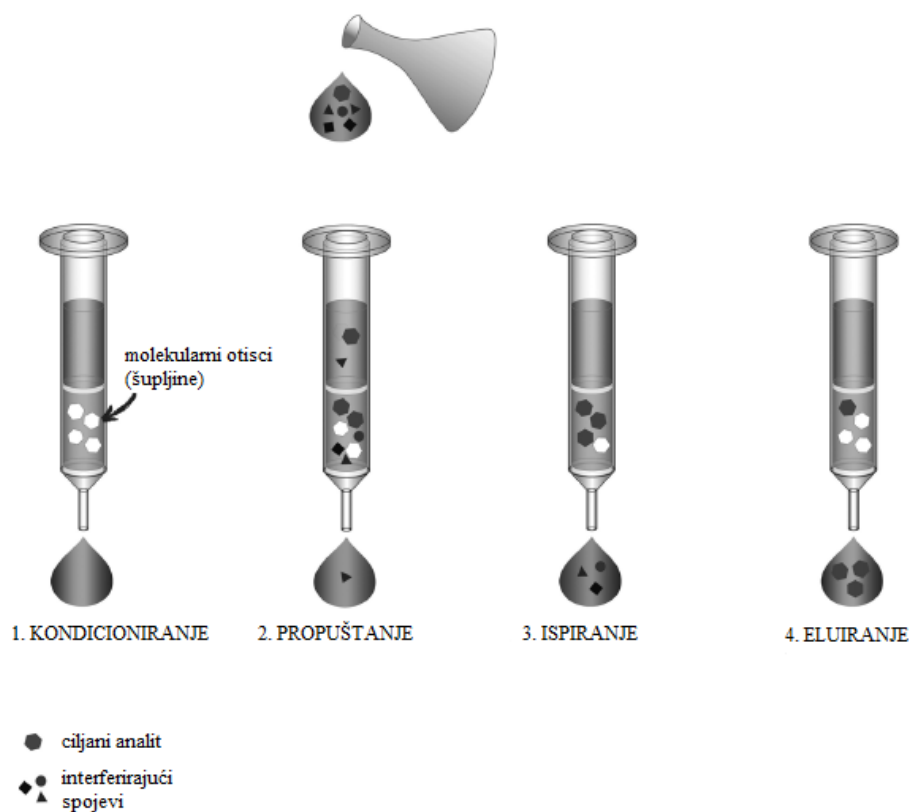
gdje je  $t_R$  vrijeme zadržavanja analita,  $t_0$  mrtvo vrijeme,  $c_0$  i  $c$  su početne i konačne koncentracije,  $V$  je volumen otopine, a  $m$  je masa ispitivanog polimera,  $k_{MIP}$  je faktor zadržavanja ciljanog analita u koloni punjenoj polimerom s otiskom,  $k_{NIP}$  je faktor zadržavanja u koloni punjenoj polimerom bez otiska,  $k_{template}$  je faktor zadržavanja molekule analita,  $k_{comp}$  je faktor zadržavanja analoga molekule analita ili drugog referentnog spoja [64].

### **2.1.5.2. Ekstrakcija čvrstom fazom**

Jedna od najprimjenjivijih metoda pripreme uzorka, koja je potisnula ekstrakciju tekuće-tekuće iz uporabe, je ekstrakcija čvrstom fazom (SPE) gdje se ekstrakcija analita ostvaruje njegovom raspodjelom između čvrste i tekuće faze. To je tehnika predobrade uzorka, koja se koristi za koncentriranje tragova analita, pročišćavanje ili pojednostavljenje matice uzorka uklanjanjem neželjenih sastojaka te izmjenu otapala (npr. vodeno otapalo s organskim). Kod ekstrakcije čvrstom fazom uzorak se propušta kroz kolonu za ekstrakciju punjenu čvrstim sorpcijskim materijalom, a željeni spojevi se ekstrahiraju iz tekuće na čvrstu fazu. Čvrstu fazu (punilo) najčešće čine sitne porozne čestice silikagela s vezanom organskom fazom ili organski polimer, kao što je umreženi polistiren. Silikagel je jedan od najčešće korištenih sorbensa zbog svoje porozne strukture. Svi silikageli su oksidi silicija opće formula  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gdje je svaki atom silicija okružen s četiri atoma kisika tako da nastaje tetraedar. Adsorpcijska svojstva silikagela ovise o broju, položaju i međusobnom odnosu hidroksilnih skupina na površini silikagela. Spojevi koji su se vezali na čvrstu fazu mogu se ukloniti ispiranjem s odgovarajućim

otapalom. Na primjer, većina organskih spojeva može se eluirati sa SPE kolone organskim otapalima poput acetona, acetonitrila ili metanola. Postupak ima niz prednosti kao što su brzina, selektivnost, efikasnost i mali utrošak štetnih otapala zbog čega posljednjih desetak godina iz analitičke uporabe istiskuje ekstrakciju tekuće-tekuće, posebno kad je riječ o koncentriranju tragova analita i uklanjanju interferencija. Postupak se sastoji od četiri osnovna koraka (Slika 2.8):

- 1) kondicioniranje kolone odnosno solvatacija sorbensa pri čemu se kolona ispire odgovarajućim otapalom i priprema za interakciju s analitom;
- 2) propuštanje uzorka kroz čvrstu fazu pri čemu dolazi do vezanja analita na površinu sorbensa, tj. zadržavanja;
- 3) ispiranje sorbensa odgovarajućim otapalom, pri čemu se ispiru interferencije, a analit ostaje vezan za čvrstu fazu;
- 4) eluiranje analita (desorpcija) odgovarajućim otapalom (eluensom) [64].



**Slika 2.8.** Princip ekstrakcije čvrstom fazom [64]

Afinitet prema čvrstoj fazi puno je veći nego prema matrici uzorka, pa se pravilnim izborom sorbensa postiže zahtijevana selektivnost i kapacitet te privlačenje analita. Sorbens se bira

obzirom na moguće interakcije s funkcionalnim skupinama analita, ali isto tako i obzirom na karakteristike matice i njene moguće interakcije sa sorbentsom i analitom [65]. Zbog toga je vrlo važno poznavati fizikalno-kemijska svojstva traženog analita. Prilikom ekstrakcije sastojaka različite polarnosti treba se usredotočiti na najpolarniji jer on tijekom ekstrakcije može biti izgubljen [66]. Osim toga, važno je između različitih sorbensa izabrati onaj koji ekstrakciji čvrstom fazom omogućuje izoliranje različitih analita iz raznovrsnih i složenih uzoraka jer jake interakcije koje se javljaju između sorbensa i analita povećavaju složenost postupka eluiranja. Sorbensi koji se rabe u SPE dijele se na klasične i izrazito selektivne. Klasični sorbensi, poput C8 ili C18 kemijski modificiranog silikagela, ionoizmjenjivačkih smola i polimernih sorbensa ne mogu izolirati ekstremno polarni analit iz velikog obujma uzorka. Glavni nedostatak im je nedovoljna selektivnost i ekstrahiranje interferencija iz matice uzorka zajedno sa željenim analitom što dovodi do smanjenja signala ili povećanja učinka matice prilikom mjerenja spektrometrijom masa. Kako bi se poboljšao ekstrakcijski postupak, razvijeni su sorbensi koji mogu selektivno ekstrahirati tragove analita. Osim polimernih sorbensa s otiskom molekule (MIP), to su različiti afinitetni ligandi (proteini, umjetna bojila, imobilizirani metalni ioni, peptidi, antitijela, imunosorbensi (IS)), te sorbensi s ograničenjem pristupa (RAM)<sup>14</sup>. Upravo su molekularski tiskani polimeri najzanimljiviji za ovakav postupak ekstrakcije. Nakon završetka polimerizacije, molekula predloška (analita) se uklanja oslobađajući pritom slobodna mjesta koja pri ekstrakcijskom postupku „prepoznaju“ i vežu istovrsnu molekulu iz uzorka [67].

Ova vrsta ekstrakcije provodi se u SPE kolonama. Osim što sorbensi mogu biti punjeni u male kolone, čvrsti sorbensne mase između 100 i 2000 mg može biti i u obliku diska [68]. U usporedbi s ekstrakcijom tekuće-tekuće, utrošak organskog otapala smanjuje se 90 % pri uporabi diskova i 70 % uporabom SPE kolona zbog čega je ova metoda ekološki prihvatljiva [69]. Nedostatak uporabe diskova pred kolonama je manji obujam prodora, uglavnom za polarnije sastojke [68].

---

<sup>14</sup>engl. *Restricted Access Material*



## 2.2. Bojila


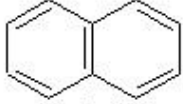
Boja je vidni osjet ovisan o frekvenciji svjetlosnog zračenja. Ljudsko oko zapaža samo „vidljivo“ zračenje, tj. elektromagnetsko zračenje valne duljine od približno 380 do 760 nm. Zračenje svake pojedine valne duljine na različite načine podražuje prijamne mehanizme oka (receptore, čunjiće u mrežnici oka) što daje dojam određene boje. Tako je osjet zelene boje izazvan zračenjem valne duljine od približno 500 do 570 nm, a žute od 570 do 600 nm. Prijelazi između boja su postupni i normalno ljudsko oko može u cijelom vidljivom spektru razlikovati oko 160 različitih nijansi boja, a zanimljivo je da čak oko 87 % ukupnih osjetilnih dojmova dobivamo kroz boje koje nas okružuju [70]. Boje se koriste i istražuju već više od 2000 godina te su već stari Egipćani vadili purpurnu boju iz puževa, čađu upotrebljavali kao crnu boju, a cinober i željezni oksid kao crvenu boju [71].

**Tablica 2.1.** Odnos između valnih duljina apsorbiranog svjetla i tona boje (komplementarni odnos) [72]

$\lambda$ (nm)	Apsorbirana boja svjetla	Reflektirana boja svjetla
380-430	Ljubičasta	Zeleno-žuta
430-480	Plava	Žuta
480-490	Zeleno-plava	Narančasta
490-510	Plavo-zelena	Crvena
510-540	Zelena	Crveno-ljubičasta
540-570	Žuto-zelena	Ljubičasta
570-580	Žuta	Plava
580-600	Narančasta	Zeleno-plava
600-680	Crvena	Plavo-zelena
680-700	Crveno-ljubičasta	Zelena

Bojila su organske tvari koje se koriste za bojenje tekstila, kože, krzna, papira, polimernih materijala, živežnih namirnica, farmaceutskih proizvoda i sl. Za razliku od boja i lakova koji se u tankom sloju nanose na površinu materijala, bojila ulaze u materijal te s njim stvaraju kemijsku vezu, vežu se za njega fizikalnim silama ili unutar materijala tvore netopljive spojeve. Bojila apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra te su zbog toga obojene. Neka tvar pokazuje obojenje ukoliko selektivno apsorbira vidljivo svjetlo, odnosno ako apsorbira elektromagnetsko zračenje određenih valnih duljina od 380 do 750 nm, a propušta ili reflektira zračenje ostalih valnih duljina u spektru (Tablica 2.1) [72, 73].

1876. godine iznesena je jedna od najranijih teorija u vezi konstitucije bojila i boje, a iznio ju je O. Witt. Poznato je da je zajedničko kemijsko svojstvo svih tvari koje pokazuju obojenost nezasićenost veza u strukturi njihove molekule. Prema Witt-ovoj teoriji, koja vrijedi i danas, obojenost ovisi o kemijskoj strukturi molekule odnosno o broju i razmještanju kemijskih veza i kromofora. Kromoforne skupine su skupine atoma koje uzrokuju apsorpciju svjetla u navedenom području te boju organskih spojeva, a najvažnije su prikazane na Slici 2.9.

$\begin{array}{c}   \quad   \\ -C=C- \\ \text{Etilenska} \\ \text{skupina} \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ -C=O \\ \text{Karbonilna} \\ \text{skupina} \end{array}$	$\begin{array}{c} -C\equiv C- \\ \text{Acetilenska} \\ \text{skupina} \end{array}$	$\begin{array}{c} -N=N- \\ \text{Azo skupina} \end{array}$	$\begin{array}{c} -N=N- \\   \\ O \\ \text{Azoksi} \\ \text{skupina} \end{array}$
$\begin{array}{c} -HN=C- \\   \\ \text{Karbaminska} \\ \text{skupina} \end{array}$	$\begin{array}{c} \quad O \\ \quad // \\ -N \\ \quad \backslash \\ \quad O \\ \text{Nitro skupina} \end{array}$	$\begin{array}{c} -N=O \\ \text{Nitrozo skupina} \end{array}$	$\begin{array}{c} \quad S \\ \quad // \\ -N \\ \quad \backslash \\ \quad S \\ \text{Tiocianat} \\ \text{skupina} \end{array}$	 Benzen
 Naftalen	$\begin{array}{c} X=C_6H_4=C \\ X = O, N \text{ ili } S \\ \text{Kinoidna skupina} \end{array}$	$\begin{array}{c} HN=C_6H_4=O \\ \text{Kinoniminska} \\ \text{skupina} \end{array}$		
$\begin{array}{c} HC=CH \\   \quad \quad \quad   \\   \quad \quad \quad C=C-CH_3 \\   \quad \quad \quad   \\ HC=CH \quad \quad \quad CH_3 \\ \text{Dimetilfulven} \\ \text{(ciklopentadien-izobutilen)} \end{array}$				

**Slika 2.9.** Najvažnije kromoforne skupine prema Wittu [74]

Obojene tvari su uvijek nezasićeni spojevi jer kromoforne skupine sadrže dvostruke i trostruke veze. Da bi neki organski spoj bio obojen, njegova molekula mora sadržavati određeni broj kromofora povezanih međusobno tako da su im dvostruke veze konjugirane. Kemijski spoj koji sadrži samo kromofornu skupinu i sustav dvostrukih veza naziva se kromogen i još uvijek nije bojilo u tehničkom smislu jer ne posjeduje afinitet prema tekstilnom ili drugom materijalu. Kromogen postaje tehničko bojilo tek onda kada se u sustav uvede auksokromna skupina jer on

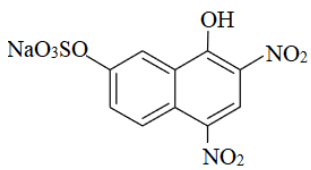
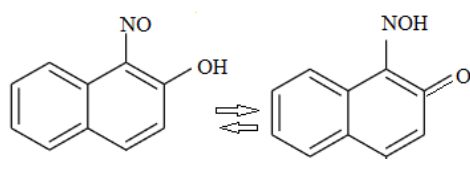
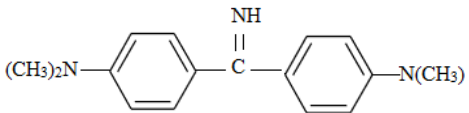
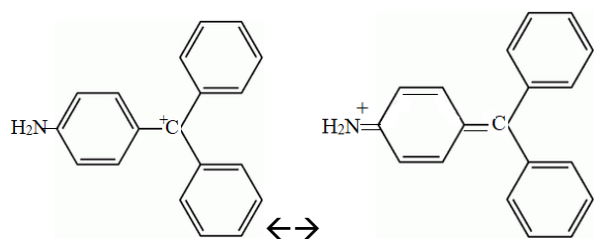
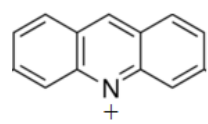
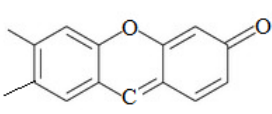
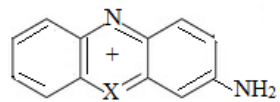
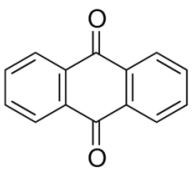
tada zadobiva afinitet prema materijalu koji se želi obojiti. Auksokromne skupine ne mogu same po sebi uvjetovati obojenost, ali mogu produbiti obojenost nekog već obojenog spoja ili pak izazvati obojenost bezbojnog kromogena. Takve auksokromne skupine su  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  (gdje je R alkilni ili arilni ostatak), odnosno funkcionalne skupine koje mogu tvoriti soli. Skupine kao što su karboksilna ( $-\text{COOH}$ ) i sulfonska ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) mogu povećati topljivost bojila u vodi. Auksokromna skupina djeluje na dva načina. Prvotno uzrokuje batokromni pomak u vidljivom dijelu spektra (mijenjanje nijanse bojila od žute preko narančaste, pa sve do zelene), a potom uzrokuje i primjenska svojstva bojila pri vezanju na različite materijale. Hoće li doći do apsorpcije u vidljivom dijelu spektra i koja će valna duljina biti apsorbirana ovisi o broju dvostrukih veza, broju konjugiranih dvostrukih veza te konjugiranih benzenskih jezgri, prisustvu heteroatoma (N, O, S) u konjugiranom lancu, grananju konjugacije te prisustvu metiliranih amino skupina [74, 75]. Pomak apsorpcije prema većim valnim duljinama uzrokovan je povećanjem broja aromatskih prstenova u spoju. Također, na valnu duljinu apsorpcije utječu i supstituenti, bez obzira jesu li elektron donori ili akceptori [76].

## 2.2.1. Podjela bojila

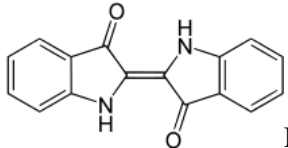
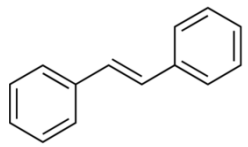
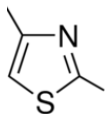
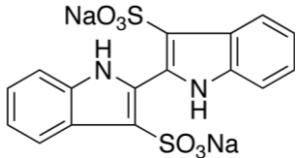
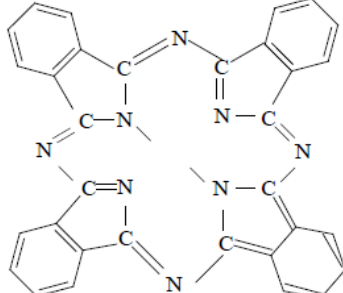
Osnovna podjela svih bojila je podjela prema podrijetlu. Prema toj se podjeli bojila dijele na prirodna i sintetska. Prirodna bojila dobivaju se izdvajanjem biljnih ili životinjskih sastojaka kao što su sadnice u cvatu iz kojih je moguće dobiti indigo boju, puževi iz kojih se dobiva purpurna boja, insekti, korijenje i sl. Sintetska bojila pojavljuju se u drugoj polovici 19. stoljeća nakon što je W.H. Perkin sintetizirao mauvein iz anilina. Njihova upotreba danas je gotovo u potpunosti zamijenila prirodna bojila jer im je cijena znatno manja, a osim toga su kemijski stabilnija i imaju veću učinkovitost bojenja [77].

Sintetska bojila mogu se klasificirati ovisno o kemijskom karakteru i svojstvima vezanim uz sam način bojenja. Kemijska klasifikacija uzima u obzir konstituciju, kromoforne grupe te postupak dobivanja i dijeli bojila u nekoliko grupa prikazanih u Tablici 2.2. Od svih skupina, azo bojila danas čine najveću i najraznovrsniju skupinu sintetskih organskih bojila, koje odmah potom prate antrakinonska bojila.

**Tablica 2.2.** Podjela bojila prema kemijskoj strukturi [72]

Skupine bojila	Kemijska struktura
Nitro	
Nitrozo	 kao metalkompleks
Difenilmetanska	
Trifenilmetanska	 -NH <sub>2</sub> ili -OH skupine kao auksokromi u <i>p</i> -položaju
Akridinska	
Ksantenska	
Diazinska Oksazinska Tiazinska	 X: NR=Diazin, O=Oksazin, S=Tiazin
Metinska	$D - (CH = CH)_x - A$ ; D=elektron donor, A=elektron akceptor sposoban za konjugaciju
Antrakinonska	 + auksokrom

Tablica 2.2. Nastavak

Skupine bojila	Kemijska struktura
Indigoidna	 <p style="text-align: right;">Indigo</p>
Stilbenska	
Tiazolna	
Leukoestri (Indigosol)	
Azo: Monoazo Diazo Triazo Poliazo	$Ar - N = N - Ar;$ $Ar - N = N - R - N = N - Ar;$ $Ar - N = N - R - N = N - R - N = N - Ar;$ $Ar - (-N = N -)_{>4} - Ar$
Sumporna	Struktura ovih bojila nije definirana. Opća formula je Ar-S-S-Ar. Kao kromofori se nalaze tiazol, tiazin itd.
Ftalocijaninska	

Prema primjenskim svojstvima sintetska bojila dijele se na:

- › Bojila topljiva u vodi – bazna bojila, kisela bojila, kiselomočilska bojila, metalokompleksna bojila, supstrantivna (direktna) bojila, reaktivna bojila, leuko-esteri reduktivnih bojila (indigosoli);
- › Bojila netopljiva u vodi – reduktivna i sumporna bojila, disperzijska bojila, bojila topljiva u mastima i uljima, pigmentna bojila, boje i lakovi;
- › Bojila koja se grade na tekstilnom vlaknu – naftol-AS-bojila, acetatna bojila za razvijanje, oksidacijska bojila, bojila koja nastaju u diazotipiji, bojila za višeslojnu fotografiju [78].

Postoji i baza bojila gdje su bojila razvrstana prema kemijskoj strukturi te području i metodama primjene, a naziva se indeks boja (C.I.)<sup>15</sup>. U indeksu boja, bojila i pigmenti označeni su dvjema oznakama. Prva oznaka, C.I. generičko ime (npr. C.I. Solvent Yellow 124) odnosi se na područje primjene i način bojenja, dok se druga oznaka, C.I. konstitucijski broj (npr. C.I. 111155) odnosi na strukturu bojila, topljivost i podatke o sintezi [79]. U indeksu boja registrirano je oko 8000 bojila koja uz generička imena imaju i više od 40000 komercijalnih. Tako je Solvent Yellow 124 komercijalno poznat i kao Sudan 455, Somalia Yellow LBN i T10 Yellow [75].

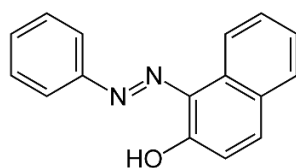
## 2.2.2. Azo bojila

Azo bojila su najzastupljenija komercijalna skupina bojila, odnosno, imaju najširi spektar primjene. Većina ih se koristi za bojanje materijala iz vodenog medija, a neka i za bojanje materijala iz nevodnih medija. U indeksu boja (C.I.) registrirano je više od 1900 individualnih azo bojila različite konstitucije. Pripadaju skupini umjetnih bojila koje karakterizira jedna ili više azo skupina (-N=N-) pa govorimo o mono-, di-, tri- i poliazo bojilima. Prema kemijskoj strukturi razlikuju se, osim po broju kromofornih azo grupa, i po broju aromatskih jezgara te vrsti i broju auzokromnih i hidrofilnih grupa. Prema primjenskim svojstvima, azo bojila se dijele na ona topljiva u vodi (bazna, kisela, direktna, kiselomočilska, reaktivna, metalokompleksna, leuko-esteri), netopljiva u vodi (redukcijaska, disperzna, pigmentna te bojila topljiva u mastima i uljima), te bojila koja se grade na vlaknu (naftol-AS, oksidacijska bojila i bojila za fotografije).

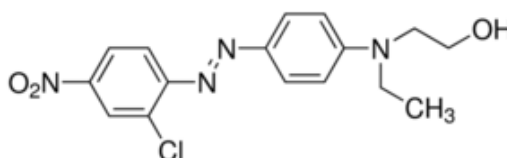
---

<sup>15</sup>engl. *Colour Index*

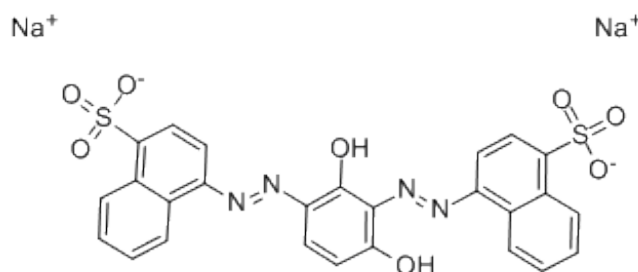
Azo boje otkrivene su 1856. godine, zahvaljujući Perkinu, od kada one postaju najzastupljenija komercijalna skupina bojila s ukupno 3000 različitih spojeva. Procjenjuje se da 70 % mase svih bojila koja se proizvode otpada na azo bojila zbog čega su to bojila koja najčešće možemo naći u okolišu te s kojima ljudi najčešće dolaze u kontakt [80]. Razlog tako široke upotrebe je lagana i jeftina sinteza, stabilnost i velika raznolikost nijansi u odnosu na prirodna bojila. Azo boje imaju širok spektar primjene, a najčešće se primjenjuju u tekstilnoj industriji (bojanje prirodnih i sintetskih materijala), industriji papira, kože, plastičnih masa i dr. Na Slici 2.10 su prikazane kemijske strukture, kemijsko ime i CAS broj nekih često korištenih azo boja.



a) CAS: 842-07-9; 1-fenilazo-2-naftol



b) CAS: 3180-81-2; 2-[4-(2-klor-4-nitrofenil)diazenil-*N*-etilanilin] etanol



c) CAS: 5850-16-8; dinatrijev 4,4'-[(2,4-dihidroksi-1,3-fenilen)bis(azo)] bisnaftalen-1-sulfonat

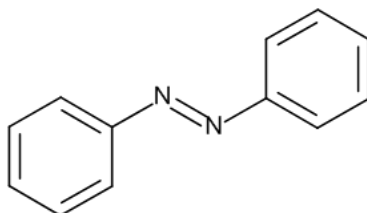
**Slika 2.10.** Kemijske strukture, kemijsko ime i CAS broj nekih azo bojila: a) žuta; b) crvena; c) smeđa [73]

### 2.2.2.1. Priprava azo bojila [74, 75]

Osnovne sirovine za sintezu organskih bojila su aromatski spojevi kao što su benzen, toluen, fenol, ksilen, naftalen, antracen, krezol, piridin, difeniloksid i drugi. Te komponente mogu se relativno jednostavnim kemijskim reakcijama prevesti u intermedijere za bojila. Najčešće

reakcije su sulfoniranje, halogeniranje, nitriranje, oksidacija, redukcija. Tek kada dobiveni intermedijeri reagiraju međusobno dobiva se konačni produkt odnosno sintetičko bojilo.

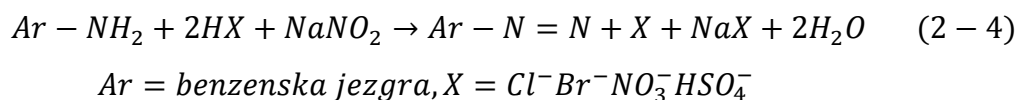
Azo bojila se teorijski izvode iz azobenzena (Slika 2.11), najjednostavnijeg aromatskog azo spoja.



**Slika 2.11.** Struktura azobenzena [81]

Azobenzen nastaje alkalnom redukcijom nitrobenzena ( $C_6H_5NO_2$ ) i nema karakter bojila. Spoj s karakterom bojila nastaje tek onda kada je azobenzen supstituiran amino, hidroksilnim, karboksilnim, sulfonskim ili sulfonamidnim skupinama ili pak ako se radi o sustavu izocikličkih ili heterocikličkih aromatskih prstena koji su kondenzirani ili supstituirani aromatima ili navedenim skupinama. Gotovo sva azo bojila proizvode se načelno na isti način, sintezom u dva reakcijska stupnja.

Diazotacija aromatskih i heteroaromatskih primarnih amina prvi je od dva reakcijska koraka pripreve. Diazotacija se provodi reakcijom natrijevog nitrita s nekim primarnim arilaminom (npr. sulfanilna kiselina) u vodenoj otopini mineralne kiseline pri približno  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , prema jednadžbi:

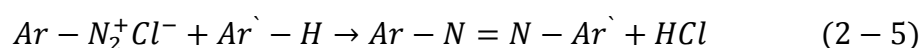


Na izvođenje procesa diazotacije utječu koncentracija mineralne kiseline i pH, koncentracija natrijevog nitrita, bazičnost aromatskih amina i temperatura. U reakciji se obično koristi klorovodična kiselina jer daje najtopljiviju sol s aromatskim aminima. Upotreba viška kiseline, najmanje 2, a često 2,5 mola, neophodna je za nesmetano odvijanje reakcije diazotacije. Suprotno koncentraciji mineralne kiseline, natrijev nitrit ne smije biti prisutan u suvišku. Natrijev nitrit se mora upotrebljavati u točno teorijski potrebnoj količini jer bi u protivnom suvišak nitrita diazotirao ili nitrozirao kopolacijsku komponentu, a u konačnici bi moglo doći i



do promjene strukture bojila. Ovisno o bazičnosti aromatskih amina, diazotacija se provodi u različitim medijima: u vodenoj otopini mineralne kiseline, u koncentriranoj kiselini (diazotacija slabo bazičnih amina provodi se u 90-96 %-tnoj H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ili u suspenziji. Kako se aromatske diazonijeve soli razlažu pri višim temperaturama, reakcija se obično provodi pri temperaturi od 0 °C do 5 °C.

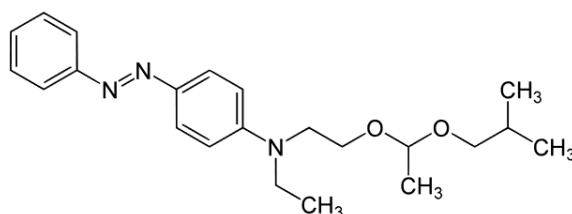
Drugi reakcijski stupanj pripreve azo bojila je proces azo kopulacije. Diazonijeva sol, dobivena u prvom reakcijskom stupnju, spaja se s različitim aromatskim spojevima (kopulacijske komponente) pri čemu nastaju azo spojevi općenite formule Ar-N=N-Ar', prema jednadžbi:



Reakcija azo kopulacije odvija se pri točno određenoj kiselosti/bazičnosti medija. To se objašnjava ponašanjem diazonijevog iona i spojeva s kojima reagira, najčešće amina i fenola. Ako se kopulacija zbog nepovoljnih reakcijskih uvjeta odvija sporo, može doći do sporednih reakcija te na taj način do onečišćenja konačnog produkta (bojila) i do promjene obojenja. Brzina azo kopulacije u vodenom mediju, kod određene temperature, ovisna je i o pH zbog kemijskih karakteristika diazo molekule i kopulacijske komponente. Kopulacijske komponente mogu biti: aromatske hidroksi molekule (fenoli, naftoli...), keto spojevi skloni enolizaciji, tvari koje sadrže reaktivne metilenske skupine, aromatski amini (primarni, sekundarni, tercijarni), fenol i naftol eteri te ugljikovodici. Svim komponentama za kopulaciju, koje se upotrebljavaju u sintezi azo bojila, zajedničko je da imaju aktivni vodikov atom vezan na ugljikovu atomu.

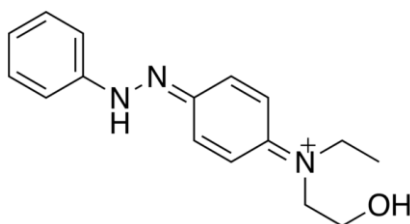
#### 2.2.2.2. *Solvent Yellow 124*

Solvent Yellow 124 je žuta monoazo boja koja se upotrebljava kao marker za goriva u svrhu razlikovanja goriva različitih poreznih razreda (Slika 2.12) [82].



**Slika 2.12.** Solvent Yellow 124; *N*-etil-*N*-[2-(izobutoksietoksi)etil](4-fenilazofenil)amin [83]

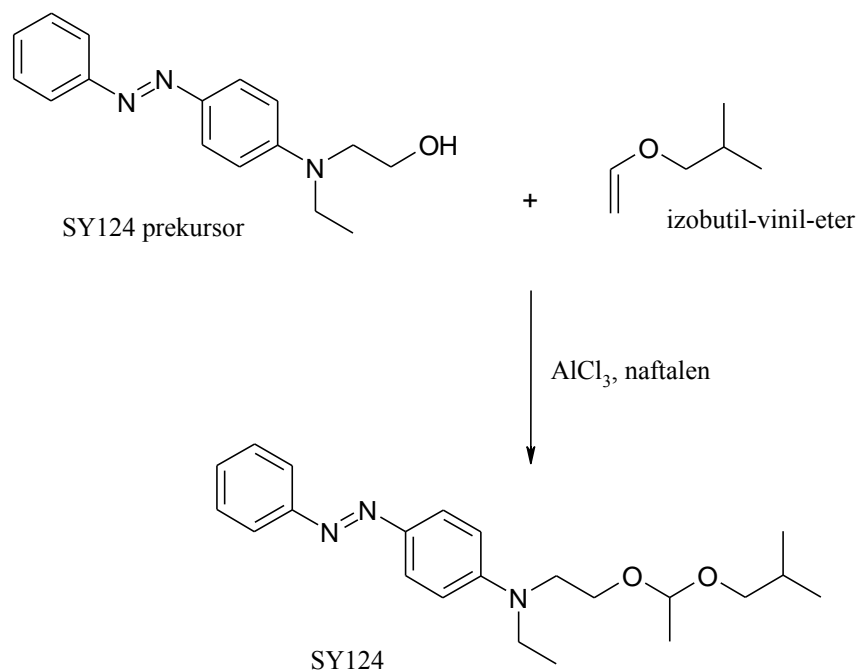
Komercijalna imena koja se još koriste za ovaj marker su Somalia Yellow, Sudan 455, T10 Yellow i dr. Obojenje SY124 ovisi o pH području otopine, pa je u kiselom ružičaste, a u lužnatom žute boje. Fiskalni marker SY124 ne mijenja boju goriva, odnosno nije vidljiv golim okom, već tek kada je ekstrahiran iz goriva razrijeđenom klorovodičnom ili sulfatnom kiselinom. Pri tome žuta neutralna molekula SY124 topljiva u gorivu prelazi u ružičasti produkt topljiv u vodi (Slika 2.13) [84].



**Slika 2.13.** Hidrolizirani oblik molekule SY124 [84]

Moguće ga je uočiti već pri koncentracijama od 0,3 mg/L, a propisano je da se u goriva mora dodati u količini ne manjoj od 6 mg/L, ali niti većoj od 9 mg/L. Količina markera u gorivu određuje se referentnom metodom Europske unije za određivanje markera u plinskom ulju, metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti, HPLC, uz UV/DAD detekciju [85, 86].

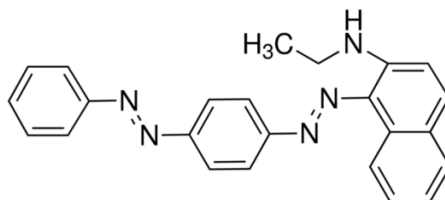
Proizvodnja SY124 provodi se industrijski, iz SY124 prekursora i izobutil-vinil-etera u otopini aromatskih ugljikovodika (Slika 2.14) [87].



**Slika 2.14.** Reakcija nastajanja SY124 [87]

### 2.2.2.3. Solvent red 19

Solvent Red 19 (SR19) poznat još pod imenima Sudan Red 7B, Fat Red 7B, Typogen Carmine, Organol bordeaux B, Hexatype carmine B, Lacquer red V3B, Oil violet, je crvena diazo boja (Slika 2.15) [88]. Koristi se za označavanje plinskih ulja za grijanje, u količini koja je vidljiva golim okom, kako bi bilo omogućeno vizualno razlikovanje plinskog ulja za pogon od plinskog ulja za grijanje [89]. Osim toga, primjenjuje se i u biologiji za bojanje masti u životinjskom tkivu, te kao crvena boja za tonere [90].

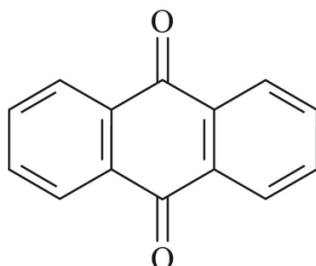


**Slika 2.15.** Solvent Red 19; *N*-etil-1-((4-fenildiazenil)fenil)diazenil)naftalen-2-amin [88]

SR19 dobiva se diazotizacijom anilina i pretvorbom u *p*-aminoazobenzen, nakon čega slijedi diazotizacija i reakcija s *N*-etil-2-aminonaftalenom [91].

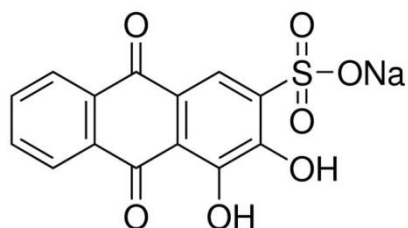
### 2.2.3. Antrakinonska bojila [92]

Antrakinon ( $C_{14}H_8O_2$ ) je najvažniji derivat antracena. To je blijedožuta kristalna tvar netopljiva u vodi, a slabo topljiva u alkoholu, eteru i acetonu (Slika 2.16).

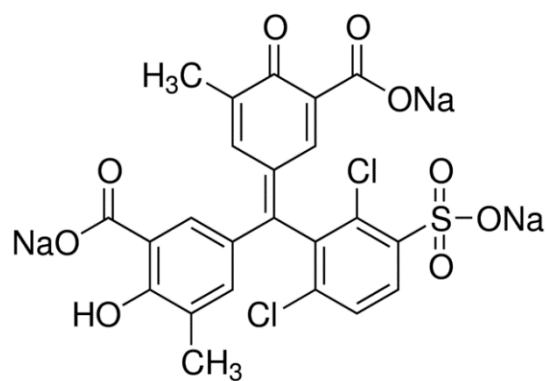


**Slika 2.16.** Struktura antrakinona [93]

Antrakinon se dobiva oksidacijom antracena pomoću natrijeva dikromata te sintetski iz anhidrida ftalne kiseline i benzena. Služi za proizvodnju važnih antrakinonskih bojila kao što je alizarin. Kromofor antrakinonskih bojila je karbonilna grupa koja se nalazi u strukturi antrakinona. Antrakinonska bojila po brojnosti i raširenosti primjene slijede azo bojila. U *Colour Index*-u su klasificirana u dvije glavne grupe: bojila koja ne sadrže heterocikličku jezgru spojenu na centralni sustav, kao što je C.I. Mordant Red 3 prikazan na Slici 2.17, te bojila s heterocikličkom jezgrom kao što je C.I. Mordant Blue 27 (Slika 2.18).



**Slika 2.17.** C.I. Mordant Red 3 [92]



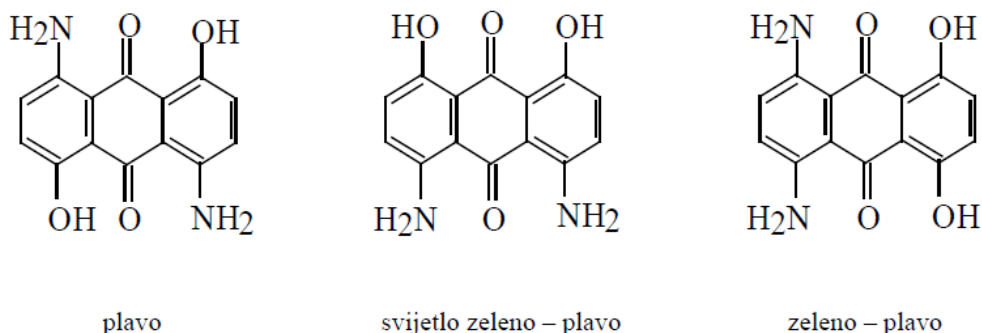
**Slika 2.18.** C.I. Mordant Blue 27 [92]

Uvođenjem auksokroma u gotovo bezbojni antrakinon dobivaju se različito obojeni spojevi, što ovisi o njihovom broju, vrsti i položaju. Najčešće prisutni auksokromi u molekulama ovih bojila su amino (-NH<sub>2</sub>) i hidroksilne (-OH) grupe te njihovi supstituirani oblici (-NHR, -NR<sub>2</sub>, -NHCOR, OR). Batokromni pomak u jednostavnim antrakinonima raste porastom bazičnosti supstituenta što je pokazano u Tablici 2.3.

**Tablica 2.3.** Apsorpcijski maksimumi 1-supstituiranih antrakinona [92]

Supstituent	$\lambda_{\max}$ , nm
H	327
Cl	337
OCH <sub>3</sub>	380
OH	405
NHCOCH <sub>3</sub>	410
NHCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	415
SCH <sub>3</sub>	438
NH <sub>2</sub>	465
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	504
NHCH <sub>3</sub>	508
NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	508

Utjecaj položaja auksokromnih skupina na obojenje antrakinona prikazan je na izomerima diaminohidroksiantrakinona (Slika 2.19).



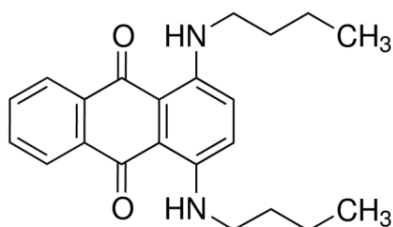
**Slika 2.19.** Izomeri diaminohidroksiantrakinona [92]

Ustanovljeno je da antrakinonska bojila, u usporedbi s azo bojilima, imaju stabilniju strukturu, veću otpornost prema gubitku obojenja te manju biorazgradivost [94].

### 2.2.3.1. Solvent Blue 35

Solvent Blue 35 (Blue 2N, Blue B, Oil Blue B) je plava antrakinonska boja koja se koristi za bojanje alkoholnih i ugljikovodičnih otapala, uključujući ulja, masti i voskove. Koristi se također u lakovima i tintama, a u nekim zemljama se koristi kao bojilo za gorivo. Kada se izloži otopini 5 %-tne klorovodične kiseline SB35 postaje prljavo zelen.

U Hrvatskoj je plavi diesel namijenjen za upotrebu u poljoprivredi, ribogojstvu, ribolovu i akvakulturi te kao takav ima visinu trošarine 0,0 kn što ga svrstava u energente sa smanjenom stopom poreza. Već je spomenuto u Poglavlju 2.2.2.2 da se takva goriva označavaju prikladnom bojom i markerom da bi se izbjegla zlouporaba. Osim što sadržava marker SY124, plavi diesel boji se plavom bojom C.I. Solvent Blue 35 (Slika 2.20) [85, 86].



**Slika 2.20.** Solvent Blue 35; 1,4-bis(butilamino)-9,10-antrakinon [95]

Postupak pripreme SB35 obuhvaća dodavanje etanola, bezvodnog natrijevog sulfata, 1,4-dihidroksiantrakinona, leuko-1,4-dihidroksiantrakinona, octene kiseline i *n*-butilamina u

reaktor. Reaktor se zagrijava do temperature refluksa, pod tlakom od 0,08 MPa ili manje, 1-4 h. Nakon toga slijedi destilacija etanola i *n*-butilamina, dodavanje lužine te filtriranje, pranje, sušenje i ispuštanje. Octena kiselina koristi se kao katalizator, bezvodni natrijev sulfat kao agens koji apsorbira vodu, a 1,4-dihidroksiantrakinon se miješa s leuko-1,4-dihidroksianthrakinonom da bi se ubrzala reakcija i povećalo iskorištenje [96].

## **2.3. Dieselsko gorivo [97]**

Dieselsko gorivo jedan je od glavnih produkata prerade nafte. To je smjesa petrolejske frakcije i frakcije lakog plinskog ulja vrelišta  $t_v = 160-360$  °C, a sadrži pretežito ugljikovodike  $C_{15}$  do  $C_{25}$ . Diesel je dobio ime po njemačkom inženjeru Rudolfu Dieselu, izumitelju dieselskog motora s unutarnjim izgaranjem. Dieselski motor je karakterističan po tome što nema svjećice, a u cilindru se komprimira čist zrak, koji postiže toliku temperaturu da se nakon ubrizgavanja goriva u cilindar motora gorivo samozapaljuje. Tlakovi i temperature u cilindru veći su nego kod benzinskih motora, kao i stupanj iskorištenja.

Pokazatelj kakvoće, posebno sklonosti zapaljenja označen je cetanskim brojem (CB). Cetanski broj određuje se u normiranim motorima uspoređujući izgaranje s referentnom smjesom ugljikovodika, lako zapaljivog cetana (CB = 100) i teško zapaljivog  $\alpha$ -metilnaftalena (CB = 0). Cetanski broj dieselskih goriva obično je u rasponu od 45 do 65, a danas i više. Zakašnjelo paljenje i štetno lupajuće izgaranje javlja se kod goriva s malom vrijednosti CB, a poželjno brzo paljenje kod velikih. Vrijednost cetanskog broja može se povećati dodatkom aditiva kao što su nitro spojevi, od kojih je najčešći 2-etilheksil-nitrat. Kakvoća dieselskog goriva propisana je normom EN 590, pa od 2009. godine, u zemljama Europske zajednice, mora zadovoljavati sljedeće uvjete: gustoća 820-846 kg/m<sup>3</sup>, volumni udio destilata do 340 °C > 95 vol. %, sadržaj aromatskih ugljikovodika < 15 %, sadržaj policikličkih aromatskih ugljikovodika < 2 %, sadržaj sumporovih spojeva < 10 mg/kg, te cetanski broj > 51.

Dieselska goriva su vrlo ekonomična jer im je specifična potrošnja 30 do 40 % manja u odnosu na potrošnju benzinskih motora iste snage, a stupanj djelovanja iznosi oko 48 %, dok je kod Otto motora najveći stupanj djelovanja motora oko 40 %. Najveći nedostaci su veća masa motora po jedinici snage, složenija i skuplja konstrukcija te otežano paljenje pri niskim temperaturama.

Nekoliko je vrsta dieselskog goriva, a prema uporabi se dijele na goriva za pogon automobila, kamiona, traktora, brodskih i željezničkih motora, vojnih vozila i dr. Proizvodne vrste u Hrvatskoj dijele se na diesel, eurodiesel, eurodiesel BS (bez sumpora) i plavi diesel.

### **2.3.1. Plavi diesel**

Obični i plavi diesel potpuno su isti po sastavu, samo se razlikuju po boji, jer je plavi diesel oslobođen poreza. Prema Zakonu o trošarinama oporezivi su samo oni energenti koji se koriste kao goriva za grijanje, pogonska goriva ili električna energija. Porez na energent ovisi o



njegovoj namjeni i ekološkim razlozima. Plavi diesel (plinsko ulje) je energent kojem visina trošarina iznosi 0,0 kn i kao takvo ga korisnici mogu koristiti samo za namjene u poljoprivredi i to isključivo za pogon poljoprivrednih strojeva i registriranih vozila za prijevoz pčela te za namjene u ribolovstvu, ribogojstvu i akvakulturi, samo za rad pogonskih i pomoćnih motora ribarskih plovila kojima se obavljaju navedene djelatnosti [98].

Da bi se izbjegla njegova zlouporaba boji se plavom bojom C.I. Solvent Blue 35 (Poglavlje 2.2.3.1) i mora sadržavati marker C.I. Solvent Yellow 124 (Poglavlje 2.2.2.2). Fiskalni marker (SY124) ne mijenja boju goriva [85]. Kako je plavi diesel jeftiniji za 3 kn/L u odnosu na eurodiesel, česta je praksa uklanjanje obojenja i markera iz plavog diesela i njegova prodaja kao eurodiesel što se naziva „pranje“ goriva [99]. Plinsko ulje koje se nalazi u spremniku motornih vozila, plovila i drugih motora/strojeva, smatra se označenim ukoliko sadrži marker u bilo kojoj koncentraciji i bez obzira na boju. Za nenamjensko korištenje označenih plinskih ulja propisane su visoke kazne u prekršajnom, ali i upravnom postupku. Ako se prilikom kontrole motornih vozila te drugih objekata utvrdi da se označeno plinsko ulje koristi u druge svrhe osim u one propisane Zakonom o trošarinama, vlasniku tog vozila/objekta obračunava se trošarina. Trošarina se obračunava na količine koje odgovaraju obujmu spremnika goriva i to uvećane sto puta, prema najvišem iznosu trošarine koja je propisana za energent koji se koristi kao pogonsko gorivo. Ako se pak utvrdi da se energent snižene trošarine, energent na koji nije plaćena trošarina ili je primijenjeno oslobađanje od trošarine, kupuje, prevozi, prerađuje, posjeduje, drži ili prodaje, suprotno Zakonu o trošarinama, tada se toj osobi obračunava trošarina na one količine energenta koje su bile predmet nezakonitog postupanja. Trošarine su uvećane dvadeset puta osobi koja je kupovala energent, a sto puta osobi koja ga je posjedovala, prevozila, držala, prerađivala ili prodavala [98].

### **2.3.2. Loživo ulje [97]**

Loživo ulje je skupina naftnih tekućih proizvoda, odnosno smjesa ugljikovodika visokog vrelišta i najviše se koristi kao visokokalorično gorivo za loženje te je zbog toga zakonski olakšano PDV-om. To su više naftne destilacijske frakcije dobivene nakon odvajanja benzina i drugih „lakih“ sastojaka, ili su izravan ostatak pri atmosferskoj ili vakuumskoj destilaciji.

Razlikuju se destilacijska loživa ulja (posebno, ekstra lako i lako) koja nastaju izravnom destilacijom te ostatna loživa ulja odnosno naftni destilacijski ostaci. Destilacijska loživa ulja su manje gustoće i viskoznosti te malog udjela sumporovih spojeva, a pretežito služe kao goriva za grijanje u domaćinstvima, školama i drugim javnim ustanovama (malim industrijskim

pećima). Takvo gorivo mora biti označeno crvenom bojom (C.I. Solvent Red 19) u količini koja je vidljiva golim okom i omogućuje razlikovanje naspram goriva za pogon, te markerom SY124 [100]. Od ostalih loživih ulja najzastupljenija su teška loživa ulja, mazut ili bunker ulje, koja najviše služe za pogon parnih kotlova u termoelektranama i toplanama, industrijskim pećima, za pogon brodskih motora itd.

## 2.4. Sorpcija [101]

Adsorpcija je sposobnost neke čvrste tvari, zvane adsorbens, da na svojoj graničnoj površini veže (adsorbira) molekule plina ili otopljene tvari iz otopina (adsorbant), stvarajući tako molekularni ili atomski film kojeg nazivamo adsorbat. To svojstvo je posebno izraženo za porozne tvari čija je specifična aktivna površina vrlo velika, znato veća od geometrijske. Ovaj pojam se često zamjenjuje s pojmom apsorpcije, međutim riječ je o sasvim drugačijem procesu. Apсорpcija predstavlja jednolično miješanje čestica dviju faza, dok adsorpcija podrazumijeva akumulaciju čestica na samoj površini. Oba procesa se mogu nazvati sorpcijama, dok suprotan proces zovemo desorpcijom. Prilikom proučavanja adsorpcije u suštini se proučava volumen adsorbiranih čestica plina ili koncentracija adsorbiranih otopljenih čestica iz otopine, površina koju te čestice zauzimaju na adsorbensu, ovisnost tih parametara o temperaturi i tlaku te same karakteristike adsorbata i adsorbensa.

Faktori koji utječu na adsorpciju, odnosno količinu adsorbirane tvari na površini adsorbensa, su specifična svojstva površine (polarnost, poroznost i naboj površine), priroda adsorbata, vrsta adsorbensa, pH otopine te temperatura. Tako su porozne tvari puno bolje za adsorpciju zbog velike specifične aktivne površine, a adsorpcija je također bolja kod negativno nabijenih površina kao što je ona aktivnog ugljena. Nadalje, što je veća topljivost adsorbata to je jača veza adsorbata i otapala pa je adsorpcija slabija što ukazuje da manja topljivost adsorbata znači bolju adsorpciju. Također vrijedi Traubeovo pravilo da veći broj ugljikovih atoma u lancu molekule adsorbata osigurava bolju adsorpciju. Vrlo je važan i odabir adsorbensa jer će njegov površinski karakter utjecati na učinkovitost sorpcije. Najčešće upotrebljavani adsorbensi su aktivni ugljen, silikagel i zeoliti, a uz njih se još koriste prirodni i obrađivani ugljen, tekući pepeo, metalni oksidi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), treset i dr. Najčešći zahtjevi za adsorbens su da ima veliku specifičnu površinu, veliku aktivnost, odnosno sposobnost vezanja adsorbata kad je njegova koncentracija mala, da je kemijski inertan prema adsorbatu, da je postojan na visokim temperaturama te da pri desorpciji lako otpušta molekule adsorbata. Adsorbens može biti opisan specifičnom površinom ( $s$ ) i raspodjelom pora. Specifična površina je definirana kao:

$$s = \frac{A_s}{m} \quad (2 - 6)$$

pri čemu je  $A_s$  površina adsorbensa (čvrste tvari), a  $m$  masa adsorbensa. Raspodjela pora govori o veličini i količini pora prisutnih u adsorbensu. Razlikujemo makropore (širina pora oko 50 nm), mezopore (širina pora između 2 i 50 nm) i mikropore (širina pora manja od 2 nm).

pH otopine utječe na sam doseg reakcije, a adsorpciji pogoduju niske temperature jer je to egzoterman proces popraćen oslobađanjem topline [102, 103].

Ukoliko adsorbens ima poroznu strukturu, adsorpcijski proces odvija se u četiri faze:

- i. tvar koja se adsorbira difuzijom ili turbulentnim miješanjem dopijeva do graničnog sloja adsorbensa;
- ii. tvar difuzijom prolazi kroz granični sloj do površine adsorbensa koja ovisi o udaljenosti, debljini i površini graničnog sloja;
- iii. nakon prolaska kroz granični sloj, tvar kroz pore dolazi do adsorpcijskih mjesta;
- iv. adsorbat se veže na površini za slobodna adsorpcijska mjesta.

Koeficijent raspodjele  $K_d$  opisuje omjer između koncentracije komponente sorbirane na adsorbens u odnosu na njezinu ravnotežnu koncentraciju u otopini:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (2 - 7)$$

gdje  $q_e$  predstavlja količinu adsorbirane tvari na adsorbens u mg/g (tlo, sediment i dr.), a  $C_e$  ravnotežnu koncentraciju adsorbirane tvari u otopini u mg/L. Velika vrijednost koeficijenta raspodjele ukazuje na jaku sorpciju, a mala vrijednost na slabu sorpciju odnosno brzo i lako ispiranje sorbirane komponente s adsorbensa i veliku mobilnost komponente na adsorbensu [104].

Ako koncentracija adsorbirane tvari raste, tada govorimo o pozitivnoj adsorpciji. U tom slučaju se adsorbirani sloj može kretati ili biti statičan, ovisno o vrsti i jačini veza između adsorbensa i adsorbiranih molekula. Debljina sloja pri pozitivnoj adsorpciji može biti različita: pri jednoslojnoj adsorpciji je adsorbirani sloj debljine jedne molekule i sve su u kontaktu s površinom adsorbensa dok pri višeslojnoj neke adsorbirane molekule nisu. Negativna adsorpcija označava proces u kojem se koncentracija adsorbirane tvari smanjuje.

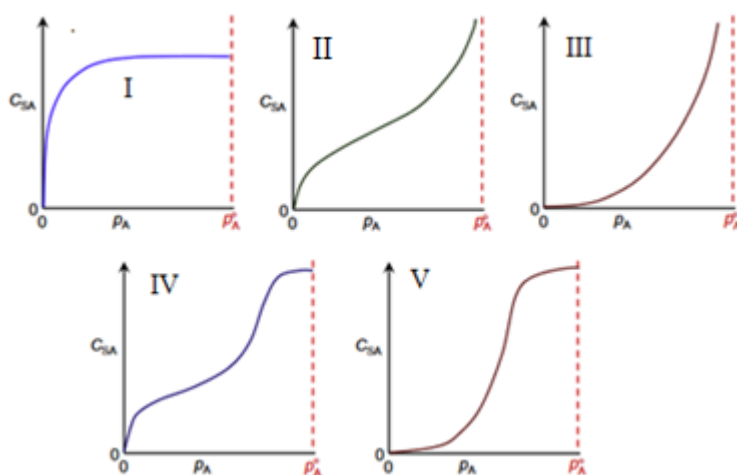
Zanimljivo je promatrati kakva je priroda veza između adsorbiranih molekula i čvrste površine koja dovodi do takvog procesa. Taj nam „problem“ daje drugu podjelu adsorpcije na fizikalnu i kemijsku. Fizikalnu sorpciju karakteriziraju slabe Van der Waalsove sile kohezije (Londonove

sile, dipolarne interakcije, itd.) između molekula plinova i tekućina pri čemu sile vezanja ovise o veličini molekula adsorbanta (veća molekula adsorbanta, veća sila vezanja). Molekule nisu vezane za određeno mjesto na površini adsorbensa nego se mogu po njoj kretati translatorno. Odvija se uglavnom na nižim temperaturama i karakteriziraju je niska energija adsorpcije te brzo postizanje ravnoteže ( $10^{-8}$  s), uz malo oslobođene topline ( $< 40$  kJ/mol). Budući je fizikalna adsorpcija brz i reverzibilan proces, događa se u neku ruku na skoro svim čvrstim tvarima (osim u ekstremnim uvjetima kao što je visoka temperatura). Kemijska adsorpcija je izazvana kemijskom reakcijom između adsorbensa i adsorbanta pri čemu se molekule adsorbanta ne mogu kretati po površini adsorbensa. Karakteriziraju je jake lokalne veze i povišena temperatura. Oslobođena količina energije je vrlo velika ( $> 100$  kJ/mol), čak do 400 kJ/mol, kao kod prave kemijske reakcije, međutim, postizanje ravnoteže može trajati satima ili danima. Za razliku od fizikalne adsorpcije, kemisorpcija je nepovratan proces zbog otežane desorpcije, odnosno kidanja nastalih kovalentnih veza. Ukoliko ipak dođe do desorpcije, to više nije isti proces, npr. na aktivnom ugljenu se adsorbira  $O_2$ , ali se desorbira  $CO_2$ . Kemijska adsorpcija, sporiji i selektivniji proces, ima široku primjenu u kemiji. Ne samo da može mijenjati reaktivnost jedne vrste molekula koje adsorbiraju, već može dovesti do reakcije između dviju različitih vrsta adsorbiranih molekula. Samo neki od tipova reakcija u kojima sudjeluje kemijska adsorpcija su: polimerizacije, katalitičke reakcije, depolimerizacije, izomerizacije, fotolitičke reakcije itd. Osim u kemijskim reakcijama koristi se i u analitičkim tehnikama. Različite vrste kromatografije (hidrofobna, plinska i kromatografija ionske izmjene) baziraju se na adsorpciji. Kao treća vrsta adsorpcije navodi se ionska adsorpcija gdje nastaju ionske veze (djelovanje elektrostatskog naboja) pa se ne oslobađa toliko topline. Po energetsom efektu bliže je kemijskoj, a po brzini fizikalnoj adsorpciji.

### **2.4.1. Sorpcijske izoterme [105-107]**

Za prikaz ovisnosti ravnotežne količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa, u ovisnosti o koncentraciji ili tlaku, pri određenoj temperaturi koriste se sorpcijske izoterme. Adsorpcijske izoterme moraju dobro opisivati sve pojave koje se odvijaju tijekom adsorpcije - početnu monoslojnu adsorpciju, višeslojnu adsorpciju (ako je prisutna), interakcije među adsorbiranim molekulama, interakcije s površinom itd. Za dani proces neki ili svi od tih faktora su bitni. Iz tog razloga postoji više vrsta izoterma, a najviše su korištene one koje opisuju adsorpciju molekula na međupovršinu čvrsto/plinovito. Brunauer [108] je za takve procese podijelio izoterme u pet kategorija prikazanih na Slici 2.21. Nama najzanimljiviji je tip I jer

opisuje jednoslojnu adsorpciju i naziva se Langmuirov tip. Tipovi II-V opisuju složenije i višeslojne procese.



Slika 2.21. Prikaz pet osnovnih oblika izoterma [109]

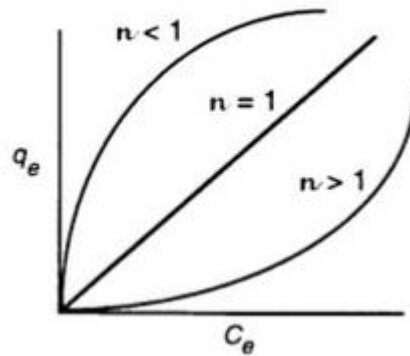
Iako su prvi put uvedene prije stotinjak godina, Freundlichova i Langmuirova izoterma su i dalje najčešće korištene. Razlog tome je jednostavnost primijenjenih jednačbi i određivanja odgovarajućih parametara te mogućnost interpretiranja širokog spektra eksperimentalnih podataka za raznovrsne adsorpcijske procese. Jednačbe ovih izoterma mogu se lako linearizirati što omogućuje brzo određivanje njihovih parametara, grafički ili linearnom regresijom. Svoju „popularnost“ duguju svojoj jednostavnosti, budući da njihova uporaba često pokazuje sustavna odstupanja u odnosu na eksperimentalne podatke.

Freundlichova izoterma je najranije poznati model koji opisuje neidealnu i reverzibilnu adsorpciju (adsorbirane molekule asociraju i disociraju na površini). Ona je empirijska i primjenjuje se pri višeslojnim procesima kada vjerojatnost adsorpcije nije jednaka za sva mjesta na površini adsorbensa. Ovisnost količine adsorbirane tvari (mg/g) iz otopine o njezinoj ravnotežnoj koncentraciji (mg/L) dana je jednačbom:

$$q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2 - 8)$$

gdje je  $q_e$  količina adsorbirane tvari na čvrstoj površini (mg/g),  $C_e$  ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari u otopini (mg/L),  $K_F$  konstanta koja govori o kapacitetu adsorpcije, a  $1/n$  intenzitet adsorpcije. Veći koeficijent označava uspješniju adsorpciju, dok vrijednost manja od 1 pokazuje da dolazi do disocijacije. U slučaju kada je  $n < 1$  recipročna vrijednost koeficijenta

$n$  odgovara broju molekula koje asociraju na površinu čvrste tvari. U slučaju  $n = 1$  problem se svodi na jednostavnu linearnu izotermu (Slika 2.22). Za vrijednosti veće od 1 slobodna energija raste zbog većeg broja molekula koje sorbiraju u blizini adsorbensa. Veća vrijednost  $K_F$  upućuje na veću količinu adsorbata vezanog na površini.



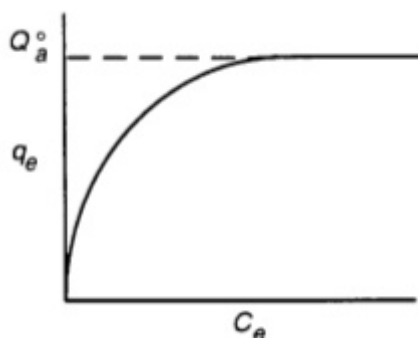
**Slika 2.22.** Grafički prikaz raznih oblika Freundlichovih izoterma [110]

Freundlichova izoterma se još i danas puno koristi, bez obzira na velik broj teorijski izvedenih izoterma, ali je kritizirana zbog nezadovoljavanja osnovnih termodinamičkih principa jer se ne približava Henry-evom zakonu pri niskim koncentracijama.

Langmuirovom izotermom je opisana adsorpcija plina na čvrstu fazu u kojoj molekule plina zauzimaju jednaku površinu pri adsorpciji, ali se ne vežu i ne disociraju s površine adsorbensa, nema interakcija među njima, mogućnost adsorpcije je jednako vjerojatna na cijeloj površini adsorbensa (svaka molekula ima konstantnu entalpiju i sorpcijsku aktivacijsku energiju) i isključivo je jednoslojna. Adsorpcija, u tom slučaju prestaje kada je zauzeta sva površina adsorbensa. Za takav tip izoterme karakterističan je tzv. „plato“. To je točka zasićenja nakon koje više nema adsorpcije. Naime, Langmuir je pretpostavljao da svaki adsorbens ima određen broj aktivnih mjesta na kojima može doći do adsorpcije, odnosno da je kapacitet površine adsorbensa ograničen. Kada je pokrivenost površine potpuna, onda je uspostavljena ravnoteža u monomolekularnom sloju, odnosno kada molekula zauzme neko slobodno mjesto na površini adsorbensa, daljnja adsorpcija na to mjesto nije moguća. Matematički izraz Langmuirove izoterme dan je jednadžbom:

$$q_e = \frac{Q_{max} * b * C_e}{1 + b * C_e} \quad (2 - 9)$$

u kojem  $Q_{\max}$  ( $Q_a$ ) predstavlja maksimalan kapacitet adsorpcije monosloja (ukupan broj slobodnih površinskih mjesta za adsorpciju), a  $b$  konstantu karakterističnu za svaki pojedini sustav koja se određuje empirijski (Slika 2.23).

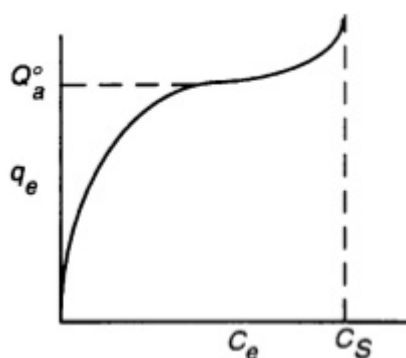


**Slika 2.23.** Grafički prikaz Langmuirove izoterme [110]

Kako je monoslojna adsorpcija moguća samo ako su interakcije između adsorbiranih molekula puno slabije od onih između adsorbata i adsorbensa, a takvi procesi su jako rijetki, velik broj adsorpcijskih pojava nije se mogao objasniti ovim modelom izoterme. Učinjen je iskorak naspram Langmuirove izoterme i pretpostavilo se da na većini krutih površina dolazi do višeslojne adsorpcije te je razvijena Brunauer-Emmett-Teller izoterma (Slika 2.24):

$$q_e = \frac{q_s * C_{BET} * C_e}{(C_s - C_e) * \left[ 1 + (C_{BET} - 1) * \left( \frac{C_e}{C_s} \right) \right]} \quad (2 - 10)$$

gdje  $C_s$  i  $q_s$  ( $Q_a$ ) predstavljaju kapacitet zasićenja monosloja i teorijski kapacitet zasićenja, a  $C_{BET}$  konstantu karakterističnu za sustav.



**Slika 2.24.** Grafički prikaz BET izoterme [110]



Postoji velik broj razvijenih modela izoterma koje su formulirane na kinetičkom, termodinamičkom ili potencijalnom pristupu, a neki od modela dani su u Tablici 2.4.

**Tablica 2.4.** Popis poznatijih adsorpcijskih izoterma [106]

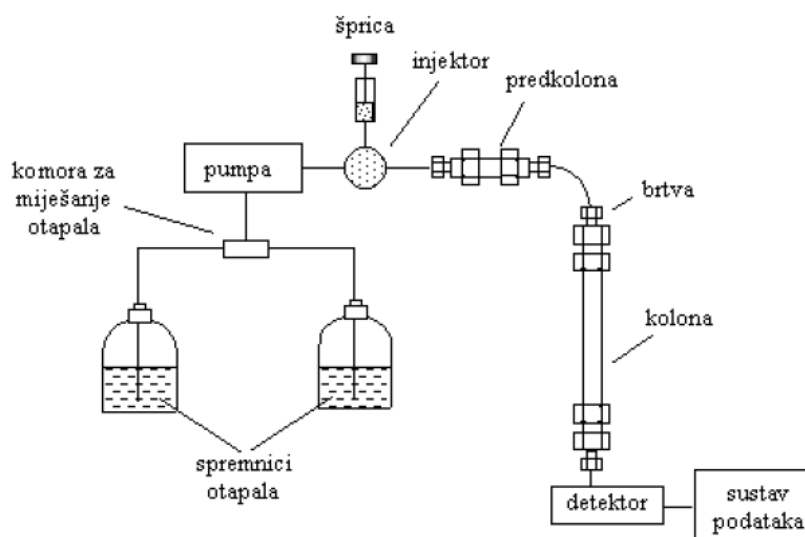
Izoterma	Nelinearan oblik	Linearan oblik	Grafički prikaz
<b>Langmuir</b>	$q_e = \frac{Q_o * b * C_e}{1 + b * C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{b * Q_o * C_e}$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$
<b>Freundlich</b>	$q_e = K_F * C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} * \log C_e$	$\log q_e$ vs $\log C_e$
<b>Dubinin-Radushkevich</b>	$q_e = (q_s) \exp(-k_{ad} \varepsilon^2)$	$\ln(q_e) = \ln(q_s) - k_{ad} \varepsilon^2$	$\ln(q_e)$ vs $\varepsilon^2$
<b>Tempkin</b>	$q_e = \frac{R * T}{b * T} * \ln A_T * C_e$	$q_e = \frac{R * T}{b * T} * \ln A_T + \left(\frac{R * T}{b * T}\right) * \ln C_e$	$q_e$ vs $\ln C_e$
<b>Flory-Huggins</b>	$\frac{\theta}{C_0} = K_{FH} * (1 - \theta)^{n_{FH}}$	$\log\left(\frac{\theta}{C_0}\right) = \log(K_{FH}) + n_{FH} * \log(1 - \theta)$	$\log\left(\frac{\theta}{C_0}\right)$ vs $\log(1 - \theta)$
<b>BET</b>	$q_e = \frac{q_s * C_{BET} * C_e}{(C_s - C_e) * \left[1 + (C_{BET} - 1) \left(\frac{C_e}{C_s}\right)\right]}$	$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_s * C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1) C_e}{q_s * C_{BET} C_s}$	$\frac{C_e}{q_s(C_s - C_e)}$ vs $\frac{C_e}{C_s}$

## 2.5. Metode analize

### 2.5.1. Tekućinska kromatografija

Kromatografija je fizikalna metoda koja se koristi za razdvajanje smjesa na način da se sastojci koji se razdvajaju raspodjeljuju između dvije faze od kojih je jedna nepokretna<sup>16</sup>, a druga pokretna<sup>17</sup>. Ako je pokretna faza tekućina tada govorimo o tekućinskoj kromatografiji. To je tehnika koja se primjenjuje za razdvajanje širokog raspona molekula kao što su polimeri, male molekule farmaceutika i njihovih metabolita, proteini i sl. Zbog mogućnosti odjeljivanja spojeva male i velike molekulske mase te toplinski nestabilnih spojeva nalazi primjenu u medicini, farmaciji, ekologiji, forenzici, suvremenim biološkim znanostima, analitičkoj i preparativnoj kemiji [111].

Postoje dvije vrste tekućinske kromatografije (LC)<sup>18</sup>: klasična i LC visoke djelotvornosti (HPLC)<sup>19</sup>. Klasična LC koristi velike kolone, duljine i do 50 cm, pakirane poroznim materijalom, a pokretna faza prolazi gravitacijski zbog čega je protok mali i metoda nije posebno učinkovita. HPLC je suvremenija analitička tehnika kod koje se pokretna faza dovodi pomoću pumpe, a uzorak se ubacuje pomoću ručnog ili automatskog injektora. Stupci za HPLC punjeni su silikatnim ili polimernim materijalom. Jedan takav sustav prikazan je na Slici 2.25.



**Slika 2.25.** Shematski prikaz tekućinskog kromatografa [112]

<sup>16</sup>engl. *stationary phase, adsorbent*

<sup>17</sup>engl. *mobile phase, eluent*

<sup>18</sup>engl. *Liquid Chromatography*

<sup>19</sup>engl. *High Performance Liquid Chromatography*

Tekućinski kromatograf sastoji se od sustava za dovod pokretne faze, sustava za injektiranje, kolone i detektora. U kromatografskoj analizi važan je pravilan odabir pokretne faze, a analizirani uzorak se mora dobro otapati u pokretnoj fazi. Osim toga, tekućina mora biti visoke čistoće te ne smije sadržavati otopljene plinove i čvrste čestice. Sustav za dovod pokretne faze sastoji se od spremnika pokretne faze i pumpe koja omogućuje potiskivanje pokretne faze u kromatografsku kolonu uz kontrolirani tlak. Pod visokim tlakom i stalnom brzinom u rasponu od 0,1 do 10 mL/min, pumpa ubacuje pokretnu fazu u stupac, a uzorak se automatskim dodavanjem unosi u sustav za injektiranje. Otapalo prolazi kroz injektor te unosi uzorak u kolonu. Kolona je obično od nehrđajućeg čelika, duljine 50-250 mm, unutarnjeg promjera 2-4,6 mm, a označena je obzirom na korištenu nepokretnu fazu (C18, C8, C4, NH<sub>2</sub>, Ph-NH<sub>2</sub>, CN, grafitna, SiO<sub>2</sub>, gel-propusna itd.). Puni se česticama veličine 1,7-5 μm, a najčešće 4 do 5 μm. U sustavu, osim glavne kolone, postoje i predkolone koje služe za zaštitu kromatografske kolone.

Detektor ima važnu ulogu detekcije komponenti koje izlaze iz stupca nakon eluiranja. Detektor generira električni signal koji je razmjeran intenzitetu neke osobine pokretne faze ili tvari koja se eluira. Vrste detektora koje se koriste u HPLC-u su UV-VIS detektor, fluorescentni detektor, elektrokemijski detektor, detektor indeksa loma, spektrometar masa (MS).

HPLC koristi pumpe koje pod velikim tlakom dovode otapalo kroz kolonu napunjenu nepokretnom fazom zbog čega je moguće koristiti punila puno manje veličine čestica nego u klasičnoj tekućinskoj kromatografiji. Time je omogućeno povećanje dodirne površine čime se znatno povećava učinkovitost kromatografskog odjeljivanja. Iz istog razloga je povećana i brzina ekstrakcije jer više nije potrebno dugo čekati da otopina prođe kroz kolonu. Još jedna prednost u odnosu na klasičnu tekućinsku kromatografiju je mogućnost korištenja osjetljivih metoda detekcije [113-115].

### ***2.5.1.1. Spregnuta spektrometrija masa***

Spektrometrija masa jedna je od najvažnijih analitičkih tehnika. Primjenjuje se za određivanje strukture molekula, elementnog sastava uzorka, omjera izotopa u uzorku te kvalitativnog i kvantitativnog određivanja sastava smjese. Temelj tehnike je analiza molekula prema omjeru mase i naboja ( $m/z$ ). Uređaj se naziva spektrometar masa, a sastoji se od ionskog izvora u kojem se ioniziraju molekule, analizatora masa koji razdvaja ione na temelju omjera mase i naboja, detektora i sustava za obradu podataka (računalo). Tijekom procesa ionizacije molekule prelaze

u molekulske ione koji se mogu fragmentirati na druge ione odnosno fragmente. Kao rezultat analize dobiva se spektar masa koji predstavlja ovisnost relativnog intenziteta iona o njihovom omjeru mase i naboja. Ionizacijske tehnike koje se koriste su ionizacija elektronima (EI)<sup>20</sup>, kemijska ionizacija (CI)<sup>21</sup>, bombardiranje brzim atomima (FAB)<sup>22</sup>, maticom potpomognuta ionizacija/desorpcija laserom (MALDI)<sup>23</sup> i ionizacija elektroraspršenjem (ESI)<sup>24</sup> [116].

Spregnuta (tandemna) spektrometrija masa (MS/MS, odnosno MS<sup>n</sup>) je metoda u kojoj analize masa slijede jedna za drugom. Tekućinska kromatografija i spektrometrija masa bile su dvije potpuno odvojene tehnike sve do sedamdesetih godina kad je došlo do njihovog uspješnog povezivanja. MS/MS instrumenti mogu biti spregnuti vremenski ili prostorno. Prostorno spregnuti uređaji zahtijevaju odvojene analizatore masa u svakom stupnju analize. Takvi analizatori masa su magnetni, sektorski, kvadrupolni (Q)<sup>25</sup> i uređaji koji mjere vrijeme preleta (TOF)<sup>26</sup>. S druge strane mjerni uređaji s ionskom klopkom (IT)<sup>27</sup>, te ionsko-ciklotronskom rezonancijom s Fourierovim transformacijama (FTICR)<sup>28</sup> primjer su vremenski spregnutog sustava gdje se svi stupnjevi MS/MS analize provode u istom analizatoru, ali vremenski odvojeno [117, 118].

Postoji nekoliko načina praćenja odjeljivanja spektrometrijom masa, a najviše se primjenjuje MRM<sup>29</sup>, odnosno praćenje višestrukih reakcija jednog ili više odabranih fragmenata koji služe za snimanje iona produkta<sup>30</sup>. Detektiranje određene fragmentacije, tj. odabrane reakcije zasniva se na reakciji raspada iona koji su karakteristični za analizirani spoj. Određeni ion propusti se u kolizijsku ćeliju pri čemu dolazi do razbijanja odabranog iona u sudarima s kolizijskim plinom, a potom se prati jedan ili više tako nastalih iona fragmenata. Podešavanjem parametara svih analizatora masa omogućen je prolaz samo onih iona koji nastaju reakcijom razlaganja spoja koji se prati u odabranom području reakcije. Molekulski ioni (M<sup>+</sup>, (M+H)<sup>+</sup>, (M-H)<sup>-</sup>) koji nastaju u ionskom izvoru ulaze u analizator masa. U prvom analizatoru se izdvaja željeni ion, a potom u kolizijskoj ćeliji, nakon srazom izazvane disocijacije molekuskog iona i inertnog

---

<sup>20</sup>engl. *Electron-Impact Ionization*

<sup>21</sup>engl. *Chemical Ionization*

<sup>22</sup>engl. *Fast Atom Bombardment*

<sup>23</sup>engl. *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*

<sup>24</sup>engl. *ElectroSpray Ionization*

<sup>25</sup>engl. *Quadrupole*

<sup>26</sup>engl. *Time of Flight*

<sup>27</sup>engl. *Ion Trap*

<sup>28</sup>engl. *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance*

<sup>29</sup>engl. *Multiple Reaction Monitoring*

<sup>30</sup>engl. *Product Ion*

plina (CID)<sup>31</sup>, nastaju ioni, produkti odabranog iona, kojima se u drugom analizatoru određuju omjeri  $m/z$ . Serijskim povezivanjem analizatora granica detekcije spušta se na pikogramske i femtogramske vrijednosti te omogućuje analiziranje složenih smjesa [119].

## 2.5.2. Infracrvena spektrometrija s Fourierovim transformacijama

Infracrvena spektrometrija (IR)<sup>32</sup> je instrumentna metoda za detekciju, odnosno identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. Prvenstveno pruža informacije o funkcionalnim skupinama molekula koje apsorbiraju karakteristični dio spektra IR zračenja, ali je moguća i kvantitativna analiza iz intenziteta propuštenog ili reflektiranog zračenja koje je proporcionalno koncentraciji. U IR spektrometriji najčešće se koristi srednje područje infracrvenog spektra u rasponu od 2,5 do 25  $\mu\text{m}$  što odgovara valnim brojevima od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$ . Molekula apsorbira samo zračenje čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veza u molekuli. Zbog toga se infracrvena spektrometrija još naziva i vibracijska spektrometrija.

Pri apsorpciji elektromagnetskog zračenja u infracrvenom području moguće su molekulske deformacije istezanjem i svijanjem što se odražava kroz promjene duljina veza i kuta između atoma u molekuli. Svaka molekula ima karakteristične vibracije koje ovise o čvrstoći veza i masi dijelova molekula koje vibriraju. Postoje dvije vrste vibracija. Deformacije istezanja<sup>33</sup> mogu biti simetrične ili asimetrične, a deformacije svijanja<sup>34</sup> u zamišljenoj ravnini ili izvan nje, pa svijanje može biti strižno, klaćenjem, uvijanjem i zibanjem. Da bi došlo do apsorpcije IR zračenja u funkcionalnoj skupini mora doći do promjene dipolnog momenta pri određenoj deformaciji. IR spektar najčešće se dobiva mjerenjem apsorpcije IR zračenja, premda se koriste i IR emisija i refleksija. IR spektar nekog spoja daje važne informacije o njegovoj kemijskoj strukturi i molekulskoj prirodi. Na Slici 2.26 prikazan je infracrveni spektar na kojem se mogu uočiti karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u točno definiranim područjima valnih brojeva, pri čemu je na apscisi valni broj ( $\text{cm}^{-1}$ ), a na ordinati apsorbancija (%). U svakom IR spektru razlikuju se dva područja. Područje skupinskih frekvencija (4000-1000  $\text{cm}^{-1}$ ) je područje u kojemu su frekvencije apsorpcijske vrste pojedinih funkcionalnih skupina neovisne o okolini, te područje otiska prstiju (< 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) u kojemu apsorpcijske vrpce ovise o okolini.

---

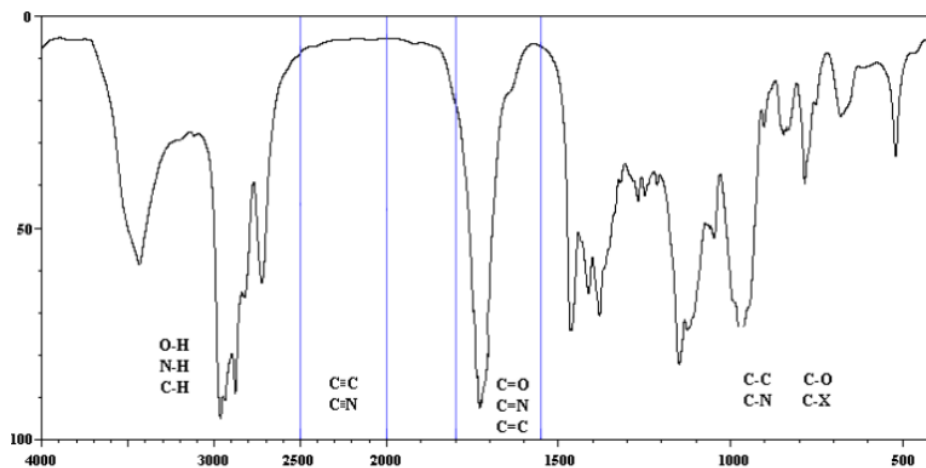
<sup>31</sup>engl. *Collision Induced Dissociation*

<sup>32</sup>engl. *Infrared Spectroscopy*

<sup>33</sup>engl. *stretching*

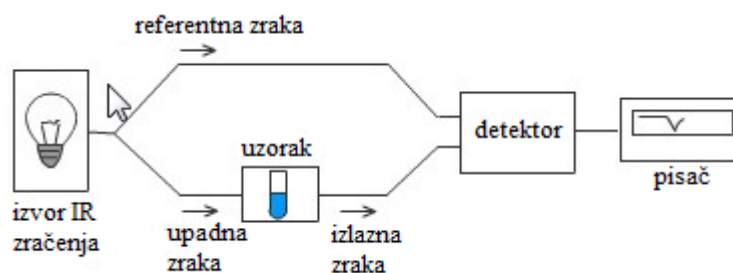
<sup>34</sup>engl. *bending*

Najvažnije informacije dobivaju se iz područja skupinskih frekvencija. Neke funkcionalne skupine mogu se vidjeti kao kombinacija različitih vibracija kao što je kod esterske skupine, COOR, koja sadrži C=O i C-O veze [120-122].



Slika 2.26. Infracrveni spektar [120]

U optičkoj spektrometriji rabe se dva tipa spektrometra: disperzijski i interferometrijski. Sastavni dijelovi disperzijskog spektrometra su izvor zračenja, selektor valnih duljina, kiveta za uzorak, pretvornik zračenja, sustav za očitavanje signala (detektor), procesor signala (računalo) i pisac (Slika 2.27).



Slika 2.27. Disperzijski spektrometar [123]

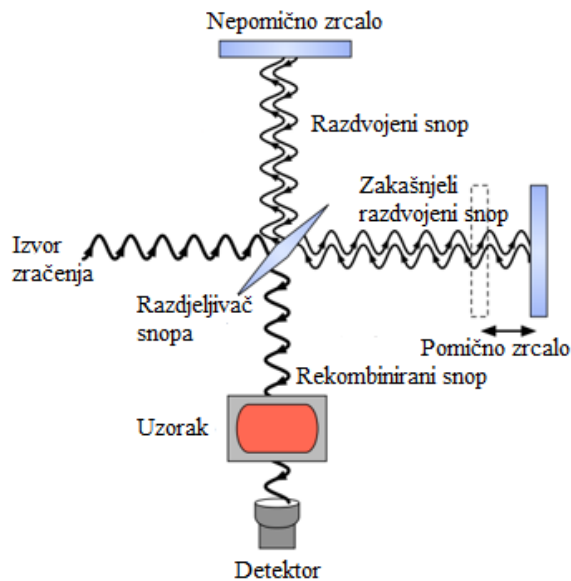
Izvor zračenja mora biti stabilan i snažan izvor elektromagnetskog zračenja energije u mjernom području spektrometra. Zračenje dolazi na monokromator koji omogućuje izbor valne duljine (frekvencije) mjerenja. Sastoji se od disperzijskog elementa, što je kod IR spektrometra difrakcijska rešetka, i sustava optike. Promatrani uzorci mogu biti čvrste tvari, tekućine ili plinovi. Zrake preko njih putuju do detektora infracrvenog spektrometra koji mjeri intenzitet

zračenja te je povezan sa sustavom elektronike. Kao detektori se koriste fotomultiplikator, fotodioda i fotonaponski detektori.

U interferometrijskom spektrometru disperzijski selektor valnih duljina (prizma ili optička rešetka s pukotinama i filtrima) zamijenjen je interferometrom, koji mjeri spektre u vremenskoj domeni (sve frekvencije se mjere istovremeno), a računalo prenosi podatke u frekvencijsku domenu korištenjem tzv. diskretne Fourierove transformacije [124]. FTIR<sup>35</sup> ima mogućnost identifikacije nepoznatih materijala, određivanja kvalitete ili postojanosti uzorka te količine komponenata u sustavu. Metoda je razvijena kako bi prevladala ograničenja koja sadrže disperzijski sustavi. Glavni problem bilo je sporo skeniranje procesa zbog čega je napravljen jednostavan optički uređaj, interferometar. Interferometar proizvodi jedinstvenu vrstu signala koji ima sve infracrvene frekvencije zapisane u sebi zbog čega se signal može mjeriti jako brzo, obično u jednoj sekundi. Većina interferometara sadrži razdjeljivač snopa zraka koji prima ulaznu infracrvenu zraku i razdvaja je u dvije optičke zrake (Slika 2.28). Jedna zraka se reflektira od ravnog zrcala koje je fiksirano u mjestu, a druga zraka se reflektira od ravnog zrcala koje je na mehanizmu koji dozvoljava tom zrcalu da se pomiče po kratkoj udaljenosti (par milimetara) od razdjeljivača zraka. Zbog toga što je put jedne zrake konstantne duljine, a druge se konstantno mijenja kako se zrcalo pomiče, signal koji izlazi iz interferometra je rezultat djelovanja između te dvije zrake. Rezultirajući signal se zove interferogram i ima jedinstveno svojstvo da svaki podatak zrake koji tvori signal ima informacije o svakoj infracrvenoj frekvenciji koja dolazi iz izvora. To znači da se sve frekvencije istovremeno mjere, što dovodi do ekstremno brzih vremena mjerenja [125, 126].

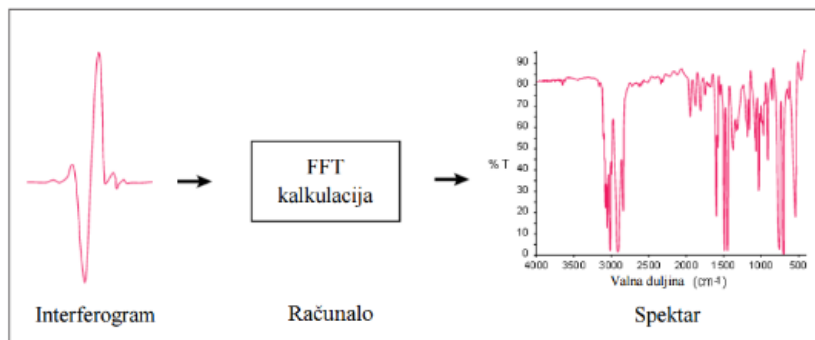
---

<sup>35</sup>engl. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*



**Slika 2.28.** Interferometrijski spektrometar [127]

Metoda zahtjeva sredstvo za dekodiranje pojedinih frekvencija. Taj zahtjev se rješava uporabom matematičke tehnike zvane Fourierova transformacija. Ova transformacija je izvedena pomoću računala koji prikazuje korisniku željeni spektar podataka potrebnih za analizu. Primjer takvog postupka može se vidjeti na Slici 2.29.



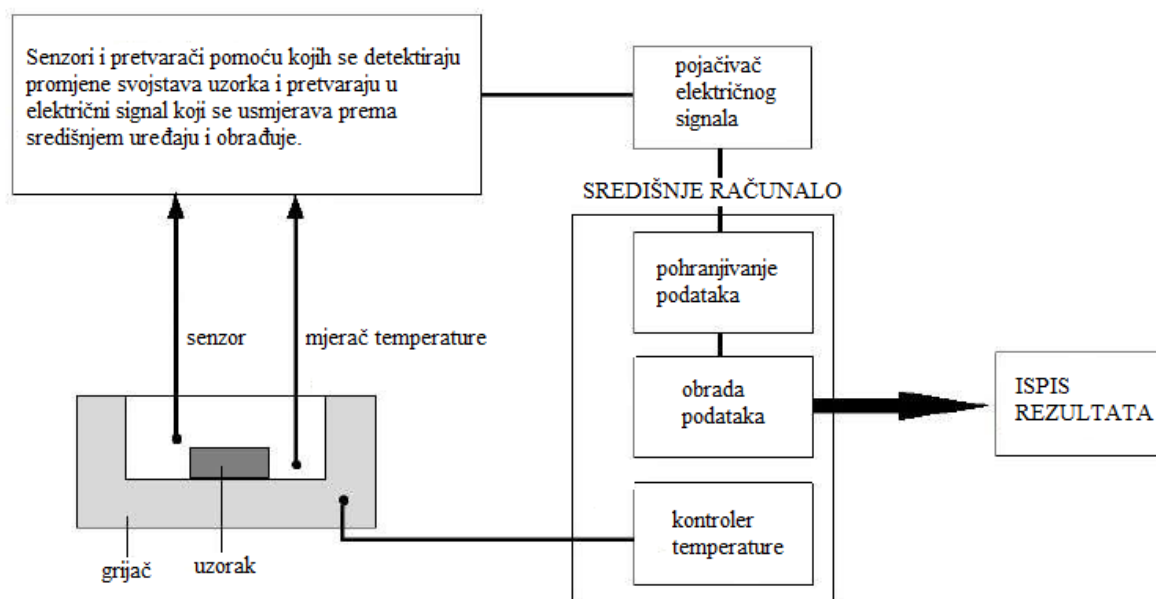
**Slika 2.29.** Primjer Fourierove transformacije [123]

Prednosti infracrvene spektrometrije s Fourierovim transformacijama (FTIR) su velika brzina (jer se sve frekvencije mjere istovremeno), osjetljivost (detektori koji se koriste su puno osjetljiviji), mehanička jednostavnost (pokretno zrcalo u interferometru je jedini pokretljivi dio u instrumentu pa je mogućnost kvara jako mala), kalibracija (instrumenti se automatski kalibriraju i ne trebaju više nikad biti kalibrirani od strane korisnika). Velika osjetljivost omogućuje identifikaciju čak i najmanjih čestica i nečistoća [128].



### 2.5.3. Metode toplinske analize

Toplinska analiza obuhvaća grupu metoda pomoću kojih se određuju fizikalne i kemijske karakteristike uzorka kao funkcija temperature i/ili vremena, pri čemu se uzorak izlaže određenom temperaturnom programu u kontroliranoj atmosferi. Taj program može biti hlađenje ili zagrijavanje (neizotermni), održavanje konstantne temperature (izotermni) ili bilo koja njihova kombinacija. Temperaturno područje rada je od  $-150$  do  $1600$  °C, a masa uzorka od  $\sim 1$  mg do nekoliko grama, ovisno o mjernoj tehnici. Promjenom temperature uzorka, u uzorku dolazi do promjena fizikalnih i/ili kemijskih svojstava koje se prate mjerenjem promjena različitih fizikalno-kemijskih veličina. Promjene svojstava detektiraju se pomoću odgovarajućih senzora, prevode u električni signal i prenose u računalo u kojem se ti podaci obrađuju i ispisuju. Kao rezultat toplinske analize, dobiva se grafički prikaz ovisnosti promatranog svojstva o temperaturi ili vremenu koji nazivamo termoanalitička krivulja. Na Slici 2.30. je shematski prikazan pojednostavljen sustav za toplinsku analizu.



Slika 2.30. Shematski prikaz sustava za toplinsku analizu [129]

Područje primjene toplinske analize je jako široko, pa zbog toga postoji veliki broj metoda koje se primjenjuju [129]. Podjela ovih metoda je dana u Tablici 2.6.

**Tablica 2.6.** Pregled metoda toplinske analize [129]

METODA	KRATICA	MJERENO SVOJSTVO
Termogravimetrijska analiza	TGA	promjena mase uzorka
Diferencijalna toplinska analiza	DTA	razlika u temperaturi između referentnog materijala i uzorka
Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija / Razlikovna pretražna kalorimetrija	DSC	razlika toplinskih tokova prema uzorku i referentnom materijalu ili snaga primijenjena na grijaču potrebna za kompenzaciju temperaturne razlike između uzorka i referentnog materijala
Termooptometrija	TOP	promjena optičkih svojstava
Termosonometrija	TS	promjena akustičkih svojstava
Termomagnetometrija	TM	promjena magnetskih svojstava uzorka
Analiza nastalih plinova	EGA	analiza plinova nastalih u reakciji
Termomehanička analiza	TMA	mjerenje deformacije uzorka
Dinamička mehanička analiza	DMA	promjena mehaničkih svojstava
Dielektrična toplinska analiza	DETA	promjene električne vodljivosti i kapaciteta uzorka

### ***2.5.3.1. Termogravimetrijska analiza [130-133]***

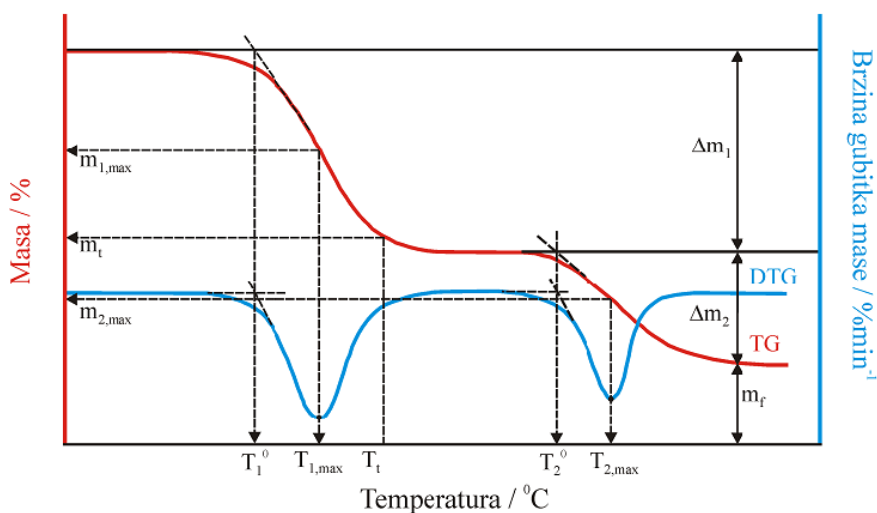
Termogravimetrijska analiza (TGA)<sup>36</sup> jedna je od najviše korištenih metoda toplinske analize. Ova tehnika temelji se na kontinuiranom praćenju promjene mase uzorka u ovisnosti o vremenu i/ili temperaturi. Praćenje promjene mase uzorka u vremenu pri konstantnoj temperaturi nazivamo izotermna termogravimetrija. Međutim, kada govorimo o termogravimetriji najčešće se podrazumijevaju mjerenja kod kojih se uzorak zagrijava uz konstantnu brzinu promjene temperature. Takav način mjerenja naziva se dinamička termogravimetrija.

Promjena mase omogućuje kvantitativnu i kvalitativnu analizu uzorka. Prilikom analize važno je odrediti pojedini korak u kojem dolazi do promjene mase te odrediti temperaturu karakterističnu za taj korak. Promjena mase najčešće se izražava kao postotni udio od početne mase uzorka.

Uređaj termogravimetar sastavljen je od nosača uzorka spojenog s termovagom i pećnice koja osigurava kontrolirano zagrijavanje uzorka. Kako tijekom termogravimetrijske analize sastav i

<sup>36</sup>engl. *ThermoGravimetric Analysis*

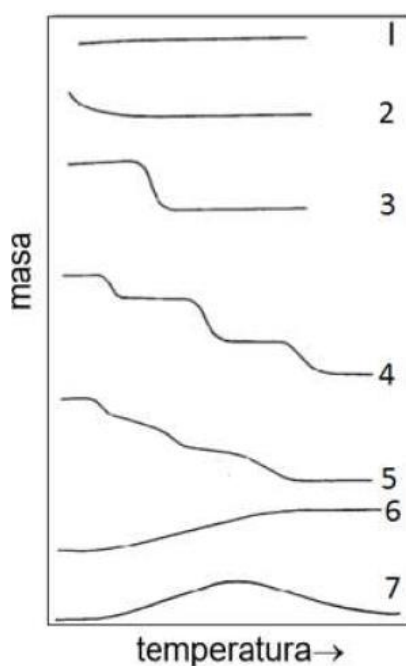
tlak atmosfere ne bi utjecali na točnost dobivenih podataka, termovaga s uzorkom mora se nalaziti u kontroliranoj atmosferi, i to u inertnoj (argon ili dušik) ili reaktivnoj (kisik ili zrak). Srce ove tehnike je termovaga. Elektronska mikrovaga i peć su povezane s računalom i odgovarajućim programom za prikupljanje i analizu podataka. Uzorak se istovremeno zagrijavanje ili hlađenje važe uz kontroliranu promjenu temperature u određenom vremenu. Ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i/ili vremenu opisujemo termogravimetrijskom krivuljom. TGA krivulja može biti jednostupanjska ili višestupanjska, ovisno o tome u koliko koraka se analizirani uzorak raspada. Analizom dobivene krivulje određuju se temperatura pri kojoj je došlo do promjene mase te maseni udio komponente koja je uklonjena iz uzorka. Deriviranjem TG krivulje dobije se tzv. DTG krivulja koja predstavlja ovisnost brzine promjene mase o temperaturi, a pokazuje seriju pikova koji odgovaraju pojedinim stupnjevima razgradnje uzorka (Slika 2.31). Najvažnije značajke koje je pritom moguće očitati su: temperatura početke razgradnje ( $T^0$ , onset, određuje se kao sjecište tangenti povučeneh uz baznu liniju i uz silazni dio DTG krivulje u točki minimuma, °C), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{max}$ , određuje se kao temperatura minimuma DTG krivulje, °C), konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $\alpha_m$ ), konačna masa uzorka ( $m_f$ , g), brzina gubitka mase uzorka ( $R_{max}$ , %) te gubitak mase uzorka ( $\Delta m$ , g).



**Slika 2.31.** Određivanje značajki termogravimetrijskih krivulja [134]

Iz oblika krivulje može se zaključiti do kakve je promjene u masi došlo promjenom temperature (Slika 2.32). Iz oblika krivulje 1 vidljivo je da tijekom zagrijavanja nema raspada koji je praćen gubitkom mase. Krivulja 2 ukazuje na činjenicu da dolazi do brzog gubitka mase pri niskim temperaturama. Ovakva krivulja se često dobiva u slučaju snimanja vlažnog uzorka. Ponovnim

pokretanjem eksperimenta nakon završetka ovog koraka u pravilu se dobiva krivulja 1. Krivulja 3 prikazuje raspad tvari u jednom koraku (stupnju). Raspad tvari u tri koraka uz nastajanje toplinski stabilnih međuprodukata prikazan je krivuljom 4. Raspad u tri koraka, ali uz nastajanje nestabilnih međuprodukata prikazan je na krivulji 5. Toplinski nestabilni međuprodukti se u ovom slučaju odmah dalje raspadaju te su koraci raspada zbog toga slabo uočljivi. Bolje razlučivanje koraka toplinskog raspada moguće je dobiti ponavljanjem eksperimenta uz manju brzinu zagrijavanja. Na krivulji 6 može se vidjeti povećanje mase tijekom zagrijavanja što je posljedica kemijske reakcije poput primjerice oksidacije metala. Krivulja 7 pokazuje povećanje mase zbog kemijske reakcije nakon koje slijedi raspad nastalog spoja na višim temperaturama.



**Slika 2.32.** Prikaz termogravimetrijskih krivulja različitog oblika [128]

Izgled TGA krivulje ponajprije ovisi o prirodi samog uzorka i o uvjetima u kojima se provode eksperimenti, ali također i o brojnim drugim faktorima. Veliki broj faktora ovisi i o instrumentu na kojem se izvodi analiza. Prema tome čimbenike koji utječu na izgled TGA krivulje možemo podijeliti na one instrumentne te na karakteristike samog uzorka. Instrumentni faktori koji utječu na izgled krivulje su brzina zagrijavanja/hlađenja peći, atmosfera unutar peći, geometrija peći i nosača uzorka, osjetljivost i brzina mehanizma bilježenja podataka te vrsta materijala posudice za uzorak. Karakteristike uzorka koje imaju utjecaj na izgled krivulje su masa uzorka, veličina čestica, rastresitost uzorka, priroda uzorka, toplinska vodljivost i dr. Tako je na primjer masu uzorka potrebno prilagoditi osjetljivosti pojedine termovage. U slučaju većih masa uzorka

treba uzeti u obzir da će zagrijavanje dulje trajati i da će konačna temperatura biti viša. Brzina zagrijavanja uzorka utječe na temperaturu početka i temperaturu završetka toplinskog događaja odnosno na temperaturni interval u kojem dolazi do koraka toplinskog raspada. Kod malih brzina zagrijavanja (sporija brzina porasta temperature) temperaturni interval je kraći dok je kod velikih brzina zagrijavanja on duži.

TGA instrument također može biti ukomponiran s FTIR instrumentom ili spektrometrijom masa za analizu plinova. Rastom temperature različite hlapljive komponente napuštaju uzorak te se mogu specifično odrediti takvim tehnikama. Ova tehnika se naziva EGA<sup>37</sup>. Uloga EGA komponente, koja može biti prilagođeni uređaj za termogravimetriju ili zasebna pirolitička jedinica, je omogućiti kontrolirano zagrijavanje uzorka čiji se plinoviti produkti kolonom prenose u spektrometar masa u kojem se detektiraju. Kod EGA–MS analize rezultat je kromatogram (termogram) ukupne ionske struje, koji pokazuje ovisnost jačine signala o vremenu zadržavanja odnosno temperaturi [135].

### ***2.5.3.2. Diferencijalna toplinska analiza [136, 137]***

Diferencijalna toplinska analiza<sup>38</sup> postupak je koji se često koristi pri analizi materijala koji reagira ili se raspada na višim temperaturama. Prati se razlika u temperaturi između uzorka i inertnog referentnog materijala. Fazne promjene i kemijske reakcije koje se odvijaju u uzorku povećavaju temperaturnu razliku na temperaturama koje su karakteristične za uzorak. Temperaturna razlika posljedica je različitih procesa izazvanih toplinom koji se mogu okarakterizirati kao isparavanje, gubitak otapala, kristalizacija, razgradnja itd. tokom zagrijavanja ili hlađenja. DTA krivulja bilježi razlike tijekom reakcija u uzorku, pokazujući toplinske učinke kao odstupanja od nulte linije. Koordinate rezultirajućeg DTA dijagrama su  $\Delta T$  (ordinata) i temperatura uzorka (apscisa). Pojedini događaji se u dijagramu očituju kao egzotermni maksimumi (zbog oslobađanja topline) odnosno endotermni minimumi (zbog primanja topline). Endotermne reakcije uključuju procese poput dehidracije (ispuštanje apsorbirane vode i vode koja je vezana u strukturi, kao H<sub>2</sub>O ili OH), strukturnog raspada, taljenja, sublimacije, isparavanja, dok egzotermne reakcije uključuju procese poput oksidacije, kristalizacije, umrežavanja itd.

---

<sup>37</sup>engl. *Evolved Gas Analysis*

<sup>38</sup> engl. *Differential Thermal Analysis*, DTA

Faktori koji mogu utjecati na DTA analizu su atmosfera peći, vrsta materijala od kojeg je napravljen držač uzorka, vrsta termoparova, brzina zagrijavanja, referentni materijal, veličina zrna ispitivanog materijala, količina uzorka.

DTA uređaji rade u temperaturnom području do 1500 °C što je prednost u odnosu na druge metode kao što je diferencijalna pretražna kalorimetrija. Najveća prednost DTA tehnike je jednostavnost i mogućnost rada u različitim eksperimentalnim uvjetima (visoki tlak ili vakuum). Dodatna prednost DTA u odnosu na DSC je što ona dozvoljava simultano snimanje promjene mase uzorka, dok DSC zahtijeva konstantnu masu tokom entalpijskih mjerenja. DTA krivulja je korisna za bolje razumijevanje rezultata dobivenih pomoću difrakcije X-zraka, kemijske analize i sl.

## **2.5.4. Metode analize površine**

Veličina čestica je značajan parametar u ponašanju prašaka, granulata, krema, emulzija i suspenzija te utječe na njihovu stabilnost, skladištenje, terapijsku aktivnost, bioraspoloživost, tečenje, adhezivnost, svojstva sušenja, otapanje, filtriranje te toplinsku provodljivost. Čestice različitih veličina i raspodjela veličina pokazuju različita ponašanja. Na primjer, manje čestice imaju veću specifičnu površinu i nasipnu gustoću, a poroznost, brzina tečenja i topljivost se značajno razlikuju od većih čestica. Veličina čestica može se odrediti na nekoliko načina, direktnim i indirektnim metodama. Direktnim metodama mjeri se neka dimenzija koja karakterizira veličinu te čestice, dok se indirektnim metodama mjeri svojstvo skupa čestica koje ovise o veličini čestica. U direktne metode ubraja se određivanje veličine čestica mikroskopom, metodom laserske difrakcije i sijanjem, a u indirektno metode, sedimentacijska metoda, BET metoda i metoda pomoću Coulterova brojila [139].

### **2.5.4.1. Pretražna elektronska mikroskopija [140]**

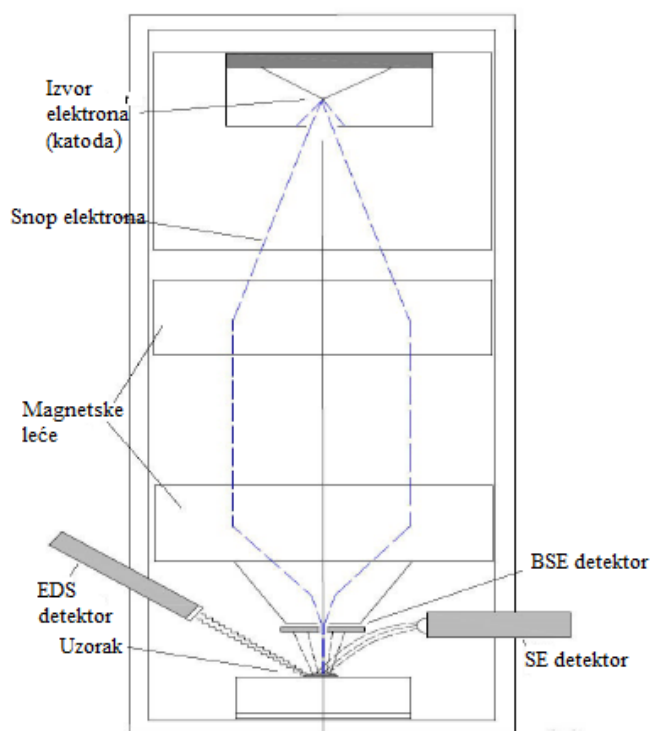
Pretražni elektronski mikroskop (SEM)<sup>39</sup> predstavlja vrstu elektronskog mikroskopa pomoću kojeg je moguće dobiti sliku površine uzorka visoke rezolucije. Uslijed načina na koji slika nastaje, SEM snimci imaju karakterističan, skoro trodimenzionalni izgled i daju mogućnost proučavanja morfologije površine uzorka. Glavna osobina ovog mikroskopa je da se uzorak može promatrati direktno u reflektiranom snopu elektrona sa znatno boljom rezolucijom nego

---

<sup>39</sup>engl. *Scanning Electron Microscop*

kod optičkog mikroskopa. To je idealan uređaj za snimanje površina svih vrsta materijala (metali, tekstil, prirodni materijali itd.), a moguća je i analiza kemijskog sastava površine detekcijom karakterističnog rendgenskog zračenja. Najčešća primjena SEM-a je u području tekstilnih znanosti, analizi tragova pucanja (forenzika), biologiji i medicini, raznim geološkim disciplinama i dr. [141].

Osnove rada pretražnog elektronskog mikroskopa sastoje se od pretraživanja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda smještena u emisijskoj komori. Elektroni se ubrzavaju na putu između katode i anode koje se nalaze pod visokim naponom. Elektroni se dalje fokusiraju i usmjeravaju pomoću magnetskih leća na površinu uzorka (Slika 2.34). SEM konstruira virtualnu sliku iz signala koji su emitirani iz uzorka. Uređaj radi na način da elektronski snop prelazi liniju po liniju preko kvadratnog predloška na površini uzorka. Oblik predloška pretraživanja definira površinu koja će biti prikazana na slici. U svakom trenutku procesa snop elektrona osvjetljava samo jednu točku na predlošku. Kako se snop elektrona pomiče od točke do točke stvaraju se signali različite jakosti, odražavajući na taj način različitosti u uzorku. Suvremeni uređaji imaju mogućnost digitalne obrade, odnosno pretvaranje analognih signala iz detektora u skup numeričkih vrijednosti, s kojima se naknadno može manipulirati na željeni način. Komora i kolona elektronskog mikroskopa za vrijeme rada nalaze se pod niskim ili visokim vakuumom. Prilikom udara elektrona o površinu uzorka, događaju se razni efekti koje koristimo za dobivanje slike i provođenje analize u SEM-u [142].



**Slika 2.34.** Shema osnovnih elemenata SEM-a [143]

Kod pretražne elektronske mikroskopije najčešće se koriste tri vrste detektora:

- SE<sup>40</sup> – detektor sekundarnih elektrona
- BSE<sup>41</sup> – detektor unazad raspršenih elektrona
- EDS<sup>42</sup> – energijski razlučujući spektrometar.

Detektor unazad raspršenih elektrona (BSE) detektira elektrone iz elektronskog snopa mikroskopa koji se odbijaju od atomske jezgre atoma uzorka bez promjene energije. BSE pokazuje uzorak u nijansama sive boje koje odgovaraju atomskim masama atoma uzorka. Koristi se za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzorka, a ujedno smanjuje efekt nabijanja izazvan nakupljanjem elektrona na površini uzorka pa se uz njegovu upotrebu mogu snimati i uzorci koji nisu električki vodljivi.

Drugi efekt koji se javlja u trenutku sudara elektrona iz snopa i uzorka je izbijanje elektrona iz vanjskih ljuski elektronskog omotača atoma. Te izbijene elektrone nazivamo sekundarnim elektronima (SE). SE detektor prikazuje površinu uzorka u velikoj rezoluciji zbog čega je posebno pogodan za proučavanje morfologije.

<sup>40</sup>engl. *Secondary Electron*

<sup>41</sup>engl. *Back Scatter Electron*

<sup>42</sup>engl. *Energy Dispersive Spectrometer*



Kod izbijanja elektrona iz unutarnjih ljuski elektronskog omotača atoma ostaje praznina, koja se popuni elektronom iz druge elektronske ljuske više energije. Prilikom tog prijelaza elektrona emitira se jedan kvant energije ili X-zraka. Energija ovako nastalog zračenja karakteristična je za svaki kemijski element. Ova vrsta zračenja detektira se energijski razlučujućim spektrometrom i služi za određivanje elementnog sastava uzorka [144].

Izrazite prednosti SEM-a u odnosu na svjetlosne mikroskope su velika rezolucija (razlučivost) – sposobnost da se "vide" veoma mali objekti, zatim dubina polja – sposobnost da objekti različite "visine" na analiziranoj površini ostanu u fokusu, te mikroanaliza – sposobnost analize sastava uzorka na vrlo malim površinama. Uz to zahtijeva minimalnu pripremu uzorka. Nedostatak ove metode je tzv. nabijanje uzorka odnosno nakupljanje elektrona na površini nevodljivih uzoraka što onemogućava dobivanje kvalitetnih signala. Ovaj problem može se riješiti prevlačenjem uzorka tankim vodljivim filmom (npr. Au, Pt, Pd). SEM se mora postaviti u prostoriju u kojoj nema električnog i magnetskog djelovanja, te utjecaja vibracija, a sam uređaj je vrlo skup [145].

#### **2.5.4.2. Adsorpcijsko-desorpcijska porozimetrija [146]**

Brunauer-Emmett-Teller metoda (BET) omogućuje određivanje specifične površine praškastih uzoraka te ukupnog volumena pora čestica, a temelji se na višeslojnoj adsorpciji inertnog plina (dušika ili kripton) na površinu čestica. Plin koji se adsorbira pomiješan je s drugim inertnim, nekondenzirajućim plinom, obično helijem. Dušik se najčešće koristi jer je komercijalno dostupan u visokom stupnju čistoće, ali i zbog činjenice da se fizikalno adsorbira na velik broj površina. Ovom metodom mogu se odrediti površine od 1 do 1200 m<sup>2</sup>/g. Metoda polazi od pretpostavke da su sve pore cilindričnog oblika. Mjeri se volumen plina adsorbiranog u porama u ovisnosti o parcijalnom tlaku pri konstantnoj temperaturi. Kako bi se snimila i desorpcijska krivulja, ovaj proces se ponavlja, ali obrnutim slijedom pri čemu se dobije adsorpcijsko-desorpcijska izoterma dušika. Metoda predstavlja Langmuirovu teoriju adsorpcije primijenjenu na višeslojnu adsorpciju, a kao rezultati se dobivaju izoterme karakterističnog S oblika. Primjenom izraza (2-16) i (2-17) moguće je odrediti volumen dušika koji je potreban za popunjavanje monosloja i izračunati specifičnu površinu adsorbata:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1) p}{c V_m p_0}; \quad (2 - 16)$$

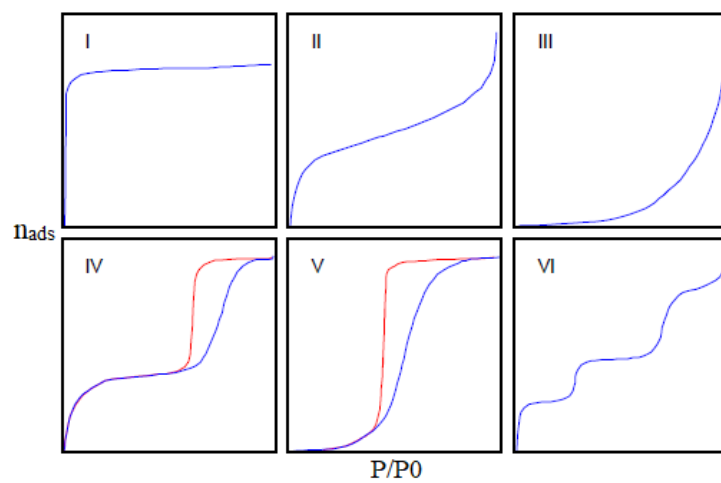
gdje su:  $V$  volumen plina adsorbiran pri tlaku  $p$ ,  $V_m$  volumen plina koji tvori monosloj,  $p$  ravnotežni tlak,  $p_0$  tlak adsorbata pri temperaturi adsorpcije,  $c$  konstanta za par adsorbens-adsorbat (BET konstanta).

Količina adsorbiranog plina ovisi o dostupnosti površine na kojoj se plin adsorbira, temperaturi, tlaku plina i o jačini međudjelovanja između molekula plina i površine na koju se adsorbira. Volumen adsorbiranog plina proporcionalan je specifičnoj površini tijela. Specifična površina je realna površina u koju su uključene sve mikroskopski male neravnine i pore:

$$S_g = N_A * n_m * \sigma ; \quad (2 - 17)$$

$S_g$  predstavlja specifičnu površinu ( $m^2/g$ ),  $N_A$  Avogadrovu konstantu ( $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $n_m$  količinu tvari adsorbirane u monosloju.

Odnos između adsorbirane količine dušika i ravnotežnog tlaka plina poznat je kao adsorpcijska izoterma. Adsorpcijska izoterma funkcija je općih i specifičnih interakcija između adsorbanta i adsorbata kontrolirana strukturom površine adsorbata i geometrijom pora. Postoji nekoliko vrsta izotermi, a iz same izoterme moguće je odrediti vrstu i svojstva pora te jačinu interakcija između adsorbanta i adsorbata (Slika 2.35). Snimanjem adsorpcijsko-desorpcijskih krivulja, mikroporozni materijali s izrazito uskim mikroporama poput ultramikropora ( $< 0,7 \text{ nm}$ ) dat će izotermu oblika I, dok će materijali sa širim mikroporama, kao što su supermikropore ( $0,7-2 \text{ nm}$ ) dati izotermu oblika II. Izoterme mezoporoznih materijala odgovaraju tipu IV i V. Za uske mezopore (cilindrične pore manje od  $\sim 4 \text{ nm}$  za argon pri  $87 \text{ K}$  i dušik pri  $77 \text{ K}$ ) izoterma je potpuno reverzibilna. Kad širina pora prelazi određenu kritičnu širinu, ovisno o sustavu adsorpcije i temperaturi (veće od  $\sim 4 \text{ nm}$  za argon pri  $87 \text{ K}$  i dušik pri  $77 \text{ K}$ ) javlja se histereza prilikom snimanja desorpcijske krivulje (tip IV i V). Pojava i oblik histereze povezani su s adsorpcijskom metastabilnošću (odgođena kondenzacija u mezoporama zbog metastabilnosti adsorbiranog višesloja) i, u nekim slučajevima, mrežnim efektima pora koji utječu na desorpciju. Izoterme tipa V poseban su slučaj adsorpcije u mikro i/ili mezoporama gdje su interakcije između adsorbanta i adsorbata relativno slabe [152].



**Slika 2.35.** IUPAC-ova klasifikacija adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dobivenih BET analizom  
[153]

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 3.1. Materijali

### 3.1.1. Kemikalije

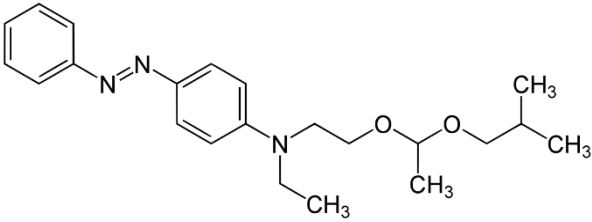
Popis korištenih kemikalija dan je u Tablici 3.1.

**Tablica 3.1.** Popis korištenih kemikalija

<b>Kemikalija</b>	<b>Empirijska formula</b>	<b>Proizvođač</b>	<b>Stupanj čistoće</b>
4-vinilpiridin	$C_7H_7N$	Sigma Aldrich, Njemačka	95 %
Metakrilna kiselina	$C_4H_6O_2$	Sigma Aldrich, Njemačka	99,5 %
2-hidroksietil metakrilat	$C_6H_{10}O_3$	Acros Organics, New Jersey	98 %
Etilenglikol dimetakrilat	$C_{10}H_{14}O_4$	Acros Organics, New Jersey	98 %
Heksan	$C_6H_{14}$	Sigma Aldrich, Njemačka	<i>puriss. p.a.</i>
Toluen	$C_7H_8$	Merck, Njemačka	<i>p.a.</i>
Acetonitril	$CH_3CN$	Merck, Njemačka	<i>LiChrosolv</i>
Diklormetan	$CH_2Cl_2$	Merck, Njemačka	<i>Emparta</i>
Metanol	$CH_3OH$	Merck, Njemačka	<i>LiChrosolv</i>
Octena kiselina	$CH_3COOH$	Merck, Njemačka	<i>p.a.</i>
Aceton	$C_3H_6O$	Sigma Aldrich, Njemačka	<i>puriss. p.a.</i>

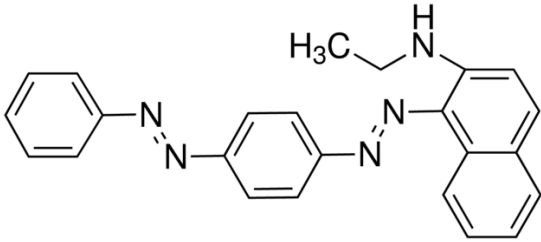
### 3.1.2. Solvent Yellow 124

Tablica 3.2. Dostupni podaci za marker Solvent Yellow 124 [147]

Euromarker	Solvent Yellow 124
Naziv po IUPAC-u	<i>N</i> -etil- <i>N</i> -[2-(izobutoksietoksi)etil](4-fenilazofenil)amin
Sinonimi	Sudan 455, Somalia Yellow, T10
CAS broj	34432-92-3
Empirijska formula	C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Molekulska struktura	
Molarna masa, g/mol	369,5
T <sub>v</sub> , °C	489
Gustoća, g/cm <sup>3</sup>	1,02

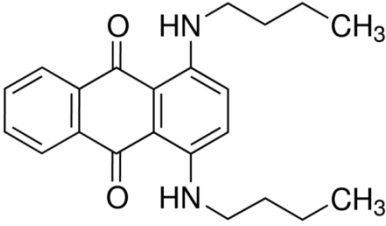
### 3.1.3. Solvent Red 19

Tablica 3.3. Dostupni podaci za marker Solvent Red 19 [148]

Euromarker	Solvent Red 19
Naziv po IUPAC-u	<i>N</i> -etil-1-((4-fenildiazenil)fenil)diazenil)naftalen-2-amin
Sinonimi	Sudan Red 7B, Fat Red 7B, Typogen Carmine, Organol bordeaux B, Hexatype carmine B, Lacquer red V3B, Oil violetF
CAS broj	6368-75-5
Empirijska formula	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub>
Molekulska struktura	
Molarna masa, g/mol	379,47
T <sub>m</sub> , °C	130
Topljivost u vodi	netopljiv

### 3.1.4. Solvent Blue 35

Tablica 3.4. Dostupni podaci za marker Solvent Blue 35 [149]

Euromarker	Solvent Blue 35
Naziv po IUPAC-u	1,4-bis(butilamino)-9,10-antrakinon
Sinonimi	Solvent Blue 35, Blue 2N, Blue B, Oil Blue B
CAS broj	17354-14-2
Empirijska formula	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Molekulska struktura	
Molarna masa, g/mol	350,46
T <sub>m</sub> , °C	120
Gustoća, g/cm <sup>3</sup>	0,66
Topljivost u vodi	netopljiv
Topljivost	acetone, benzen, toluen



## 3.2. Instrumenti

### 3.2.1. Analitička vaga

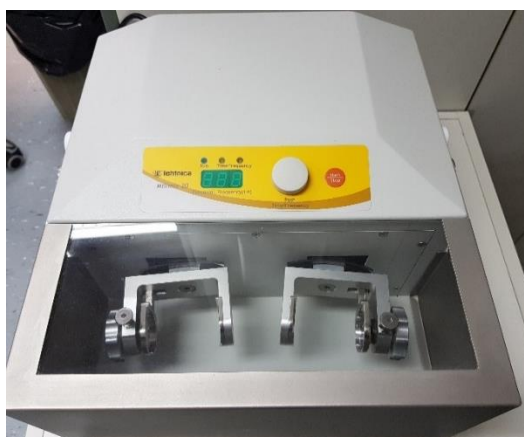
Analitička vaga je instrument koji se koristi za precizno određivanje mase uzorka. Korištena je analitička vaga Mettler Toledo XA105DU (Slika 3.1), čiji je maksimalan kapacitet 120 g, a mogućnost očitavanja 0,01 g.



Slika 3.1. Analitička vaga Mettler Toledo XA105DU

### 3.2.2. Kuglični mlin

Za usitnjavanje pripremljenih polimera korišten je kuglični mlin Tehnica MillMix 20 s prilagodljivom frekvencijom u rasponu od 1 do 30 Hz te vremenskim brojačem od 5 sekundi do 30 minuta (Slika 3.2). Koristi se za brzo i učinkovito usitnjavanje i homogeniziranje teških suhih uzoraka.



Slika 3.2. Kuglični mlin Tehnica MillMix 20

### 3.2.3. Stolni homogenizator

Homogenizator (Slika 3.3) se koristi za miješanje različitih uzoraka u epruветama volumena od 1,5 do 50 mL. Uređaj omogućava regulaciju brzine homogenizacije (750-3000 rpm). Mogućnost homogenizacije uzoraka tkiva, suspenzija stanica te raznih mješavina kemikalija.



Slika 3.3. Stolni homogenizator Stuart

### 3.2.4. Ultrazvučna kupelj

Ultrazvučna kupelj Sonis (Slika 3.4), podešavanja vremena rada do 15 min i temperature do 90 °C, koristi se za dispergiranje uzoraka u pripremi za različite analize te čišćenje.



Slika 3.4. Ultrazvučna kupelj Sonis

### 3.2.5. Mućkalica

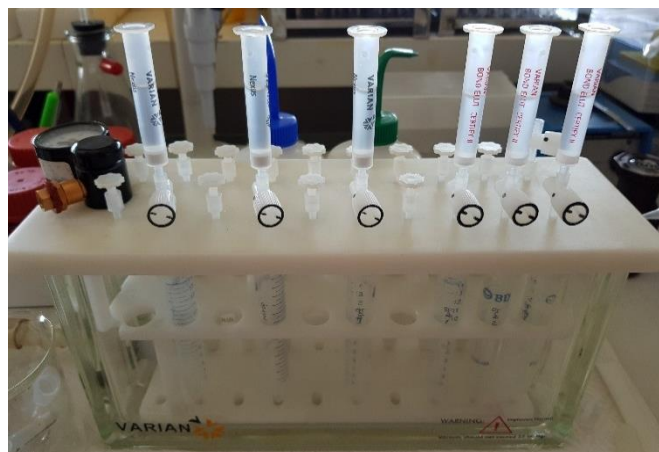
Za mućkanje uzoraka korištena je mućkalica New Brunswick Scientific, Innova 4080 (Slika 3.5). Mućkalica ima mogućnost podešavanja temperature u intervalu od 5-80 °C i brzine 25-500 okretaja/min.



Slika 3.5. Mućkalica New Brunswick Scientific, Innova 408

### 3.2.6. Uređaj za ekstrakciju čvrstom fazom

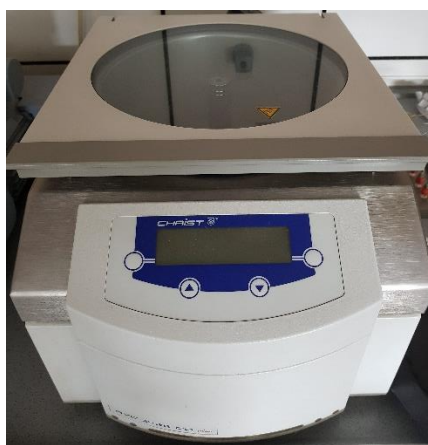
Za ekstrakciju čvrstom fazom korištena je Varian aparatura (Slika 3.6). Aparatura se sastoji od vakuum pumpe i posude s poklopcem na koji se istovremeno može staviti 20 kolona za ekstrakciju čvrstom fazom. Poklopac aparature ima sustav kontrole protoka ventilima koji omogućava lakšu provedbu i kontrolu ekstrakcije kroz svaku SPE cijev. Ventili na poklopcu usmjeravaju uzorak u staklene kivete.



**Slika 3.6.** Uređaj za ekstrakciju čvrstom fazom Varian

### 3.2.7. Vakuumski uparivač

Vakuumski koncentratori koriste kombinaciju toplinske, vakuumske i centrifugalne sile za isparavanje hlapljivih uzoraka. Metoda se koristi za isparavanje, sušenje, pročišćavanje i brzo koncentriranje uzoraka. Korišten je vakuumski uparivač Christ RVC 2-25 CDplus (Slika 3.7).



**Slika 3.7.** Vakuumski uparivač Christ RVC 2-25 CDplus

### 3.2.8. Infracrveni spektrometar

Za snimanje infracrvenih spektara polimera korišten je infracrveni spektrometar s Fourierovom transformacijom proizvođača Bruker, model Alpha (Slika 3.8). Spektralni opseg instrumenta je  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  uz razlučivanje  $4\text{ cm}^{-1}$ .



**Slika 3.8.** Infracrveni spektrometar Bruker

### **3.2.9. Pretražni elektronski mikroskop**

Pretražni elektronski mikroskop služi za promatranje uzoraka pod visokim povećanjem te razlučivanje detalja koje je nemoguće postići konvencionalnom optičkom mikroskopijom. Za istraživanje morfologije uzoraka korišten je pretražni elektronski mikroskop TESCAN Mira3 (Slika 3.9) uz emisiju elektrona primjenom električnog polja.



**Slika 3.9.** Pretražni elektronski mikroskop TESCAN Mira3

### 3.2.10. Uređaj za određivanje veličina pora

Specifična površina, raspodjela veličina pora i volumen pora određeni su snimanjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika koje su opisane Brunauer-Emmett-Tellerovim modelom (BET) korištenjem uređaja Micromeritics ASAP 2000 (SAD). Sustav je opremljen s dvije jedinice za otplinjavanje i jednom za analizu. Prije same analize tzv. otplinjavanjem uklanja se vlaga i eventualne nečistoće koje mogu začepiti ili ispuniti pore. Uzorci se najčešće otplinjavaju pri temperaturi do 400 °C. Odabir temperature ovisi o toplinskoj postojanosti uzorka. Metoda je pogodna za uzorke čija je specifična površina veća od 1 m<sup>2</sup>/g.



Slika 3.10. Uređaj za određivanje veličina pora, ASAP 2000 (Micromeritics, SAD)

### 3.2.11. Tekućinski kromatograf vezan s tandemnim spektrometrom masa

Uzorci su snimani na vezanom sustavu tekućinske kromatografije i spektrometrije masa HPLC-ESI-MS/MS<sup>43</sup> koji se sastoji od HPLC uređaja Shimadzu Prominence serije 20 (Slika 3.11) i MS/MS spektrometra masa AB Sciex QTrap 3200 uz programsku podršku za upravljanje i obradu podataka Analyst 1.6.1. Ionizacija uzoraka provedena je elektroraspršenjem u pozitivnom načinu ionizacije. Korištena je kolona Agilent Technologies Poroshell 120 EC-C18. Kolona je punjena sorbensom promjera čestica 2,7 µm, a dimenzije kolone su 2,1x100 mm.

---

<sup>43</sup>engl. *High Performance Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-Tandem Mass Spectrometry*



**Slika 3.11.** Tekućinski kromatograf HPLC (Shimadzu Prominence serije 20) vezan na MS/MS (AB Sciex QTrap 3200)

### 3.2.12. DTA/TGA analizator

Toplinska svojstva uzoraka određena su diferencijalnom toplinskom analizom (DTA) te termogravimetrijskom analizom (TGA) pomoću simultanog DTA/TGA analizatora Netzsch STA 409 (Slika 3.12). Simultanom primjenom DTA/TGA metode kvalitativno i kvantitativno se određuju konverzijske temperature, entalpije te promjene mase krutina i kapljevina, paralelnim mjerenjem toplinskih tokova u uzorku i referentnom materijalu kao funkcija temperature i vremena. Simultana DTA/TGA analiza može se provoditi u temperaturnom području od 25 °C do 1550 °C, a sva se mjerenja mogu provoditi u izotermnim i neizotermnim uvjetima i u oksidacijskoj, redukcijskoj i inertnoj atmosferi, uz brzine zagrijavanja u rasponu 0,1-100 °C/min.



**Slika 3.12.** Simultani DTA/TGA analizator „Netzsch STA 409“



### 3.2.13. Pirolitički plinski kromatograf sa spektrometrom masa

Toplinska razgradnja uzoraka provedena je na pirolitičkoj jedinici EGA/Py-3030D tvrtke Frontier Lab (Slika 3.13). Pirolitička jedinica sastoji se od ulazne jedinice, kvarcne pirolitičke cijevi, keramičkih grijača i ventila kroz koji ulazi plin nosioc (helij). Raspon radnih temperatura pirolizatora je od 10 °C do 1050 °C.

Oslobođeni plinoviti produkti analizirani su tandemnim sustavom plinskog kromatografa i spektrometra masa GC-MS-QP2010 Plus, tvrtke Shimadzu. Plinski kromatograf spojen je na kvadrupolni spektrometar masa kojim su detektirani analiti. Plinoviti produkti u ionskoj komori spektrometra masa ionizirani su udarima elektrona, EI<sup>44</sup>, energije 70 eV, uz programsku podršku za obradu i upravljanje podataka LabSolutions GCMS solution verzija 2.7.1.



**Slika 3.13.** Pirolitička jedinica EGA/Py-3030D povezana s GC-MS-QP2010

---

<sup>44</sup> engl. *Electron Impact Ionization*



### **3.3. Opis rada**

#### **3.3.1. Priprema standardnih otopina**

##### ***3.3.1.1. Priprema standardnih otopina za pripravu polimera s otiskom***

Standardna otopina indikatora SY124, mase 50 mg, prenesena je kvantitativno višekratnim ispiranjem toluenom u petrijevu zdjelicu. Otopina je ostavljena kako bi sav toluen ispario. Preostali suhi ostatak indikatora je potom otopljen u acetonitrilu i kvantitativno prenesen u odmjernu tikvicu od 100 mL čime je dobivena otopina SY124 koncentracije 500 mg/L. Standardna otopina indikatora SB35, koncentracije 500 mg/L, dobivena je otapanjem 51 mg praškastog indikatora u 100 mL acetonitrila, a standardna otopina indikatora SR19 otapanjem 48 mg praškastog indikatora u 100 mL acetonitrila.

##### ***3.3.1.2. Priprema standardnih otopina za sorpciju***

Razrjeđenjem standardnih otopina indikatora SY124, SB35 i SR19 koncentracije 500 mg/L pripremljene su otopine indikatora u acetonitrilu za eksperiment sorpcije (Poglavlje 3.3.4) koncentracija 0,001; 0,01; 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 50,0 mg/L.

##### ***3.3.1.3. Priprema otopina diesela za ekstrakciju čvrstom fazom***

Za pripremu otopina diesela, označenih bojilima SY124, SB35, SR19, te njihovim kombinacijama (SYSR i SYSB), potrebnih za provedbu ekstrakcije čvrstom fazom (Poglavlje 3.3.5), korištene su standardne otopine indikatora SY124, SB35 i SR19 koncentracije 500 mg/L kao i u Poglavlju 3.3.1.1., ali pripremljene u heksanu jer je heksan mješljiv s dieselom za razliku od acetonitrila kojim se ne može dobiti homogena otopina diesela.

#### **3.3.2. Priprava polimera s otiskom molekule**

Pripremljeno je 15 polimera s otiskom molekula bojila te tri polimera bez otiska molekule bojila. Od 15 polimera s otiskom molekule tri polimera s otiskom pripremljena su u prisutnosti bojila SY124 i s tri različita funkcionalna monomera – 2-hidroksietil metakrilatom (HEMA);

metakrilnom kiselinom (MAA); 4-vinilpiridinom (4VP), tri polimera s otiskom bojila SR19 s tri različita funkcionalna monomera, tri s bojilom SB35, tri s kombinacijom bojila SY124/SR19 te tri s kombinacijom bojila SY124/SB35 (Slika 3.14).

Otopine su pripravane u epruветama u koje je redom stavljena standardna otopina bojila, funkcionalan monomer, monomer za umrežavanje te inicijator polimerizacije. Standardna otopina bojila dodana je u količini od 12 mL, odnosno 6 mL svakog bojila kod kombiniranih MIP-ova. Kao funkcionalni monomeri korišteni su metakrilna kiselina (MAA; 0,35 mL), 4-vinilpiridin (4VP, 0,45 mL) te 2-hidroksietil metakrilat (HEMA, 0,48 mL). Monomer za umrežavanje je etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) dodan u količini od 3,85 mL, a inicijator polimerizacije 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) dodan u količini od 48,0 mg. Epruvete su stavljene u ultrazvučnu kupelj na jednu minutu kako bi se otopine homogenizirale, te su zatvorene čepom i stavljene u sušionik na 24 h i temperaturu od 60 °C. NIP-ovi su pripremani na isti način osim što je umjesto standardne otopine bojila dodano 12 mL čistog acetonitrila.



**Slika 3.14.** Pripremljene otopine za dobivanje polimera s otiskom molekule

Nakon 24 sata u sušioniku na temperaturi od 60 °C nastao je visokoumreženi kruti polimer (Slika 3.15).



**Slika 3.15.** Polimeri s otiskom molekule nakon 24 h u sušioniku

Vidljivo je da su polimeri zadržali boju standardnih otopina, a između različitih funkcionalnih monomera su uočene male razlike u nijansama. Kod polimera bez otiska je vidljivo da monomer 4VP daje drugačiju boju NIP-u, u odnosu na MAA i HEMA (Slika 3.16). Očekivani su bijeli NIP-ovi, jer su i same otopine bezbojne zbog toga što je umjesto standardne otopine bojila dodan čisti acetonitril, međutim, NIP dobiven sa 4-vinilpiridinom je svjetloružičaste boje.



**Slika 3.16.** Razlika u boji dobivenih NIP-ova obzirom na izbor funkcionalnog monomera

Dobiveni MIP-ovi i NIP-ovi su usitnjeni u tarioniku (Slika 3.17) te potom u kugličnom mlinu, 30 sekundi na frekvenciji od 20 Hz, kako bi se dobila jednolika veličina čestica usitnjenog polimera što je bilo veoma važno za postupak ispiranja.



**Slika 3.17.** Usitnjavanje dobivenih MIP-ova i NIP-ova u tarioniku

### **3.3.3. Ispiranje polimera s otiskom**

Za ispiranje dobivenih polimera s otiskom isprobano je nekoliko otapala – metanol/octena kiselina u omjeru 90/10, diklormetan, acetonitril, heksan te aceton. Budući je SB35 antrakinonsko bojilo, topljivo u nepolarnim otapalima, otopina metanol/octena kiselina nije bila pogodna za njegovo ispiranje, već se boljim pokazao heksan. Dodatni problem kod korištenja otopine metanol/octena kiselina za ispiranje bojila SY124 je njegova hidroliza u kiselom mediju, gdje je osim bojila SY124 bilo potrebno isprati i njegov hidrolizirani oblik koji je imao tendenciju zaostajanja u uzorku. Acetonitril se pokazao dobrim za ispiranje bojila SB35, međutim ne toliko dobrim za bojila SR19 i SY124. Heksan je bolji za ispiranje sva tri bojila od acetonitrila, međutim, količine potrebne za ispiranje su znatno veće nego kod upotrebe acetona. Aceton se pokazao kao najbolji izbor jer je za ispiranje 0,5 g dobivenog MIP-a dovoljno oko 50 mL acetona (uz upotrebu ultrazvuka). Diklormetan je najlošiji izbor jer otapa polimer.

Također je ispitan utjecaj usitnjavanja uzorka i upotrebe ultrazvuka. Protok otapala kroz uzorak usitnjen na kugličnom mlinu je puno ujednačeniji nego kod uzoraka usitnjanih u tarioniku. Uočen je značajan utjecaj ultrazvuka na ispiranje bojila iz pripremljenih polimera, gdje ultrazvuk ubrzava ispiranje bez obzira na korišteno otapalo, a posebno kod acetona koji se pokazao najpogodnijim otapalom.

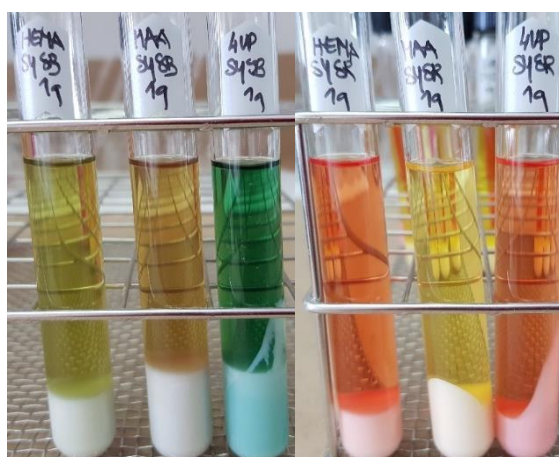
Prema rezultatima dobivenim navedenim eksperimentima razvijen je protokol za ispiranje. Uzorci su prije ispiranja usitnjeni na kugličnom mlinu 30 s frekvencijom 20 Hz. Prvi korak ispiranja potpomognut je ultrazvukom. U epruvete je stavljeno 0,5 g usitnjenog MIP-a te je dodano 10 mL acetona. Epruvete su potom stavljene u ultrazvučnu kupelj na 30 min. Postupak je ponavljan 5 puta (5x10 mL acetona) pri čemu je svaki put zamijenjena otopina za ispiranje. Nakon toga, daljnje ispiranje provedeno je na lijevku pomoću filter papira pri čemu su uzorci

višeputno ispirani s ukupno 15 mL acetona. Učinkovitost ispiranja praćena je tehnikom LC-MS/MS.

Na Slikama 3.18 i 3.19 prikazani su uzorci polimera s otiskom otopljeni u acetonu. Vidljivo je da i kod polimera s otiskom pojedinaćnih bojila, kao i kombinacije bojila, polimer koji sadrži 4-vinilpiridin kao funkcionalan monomer pokazuje najintenzivnije obojenje, a onaj s metakrilnom kiselinom najslabije. Izuzetak su polimeri sa SY124 kao bojilom kod kojih nije vidljiva razlika u obojenju.



**Slika 3.18.** Polimeri s otiskom pojedinaćnih bojila otopljeni u acetonu (s lijeva na desno: HEMA; MAA; 4VP)



**Slika 3.19.** Polimeri s otiskom kombinacije bojila otopljeni u acetonu (s lijeva na desno: HEMA; MAA; 4VP)

### 3.3.4. Određivanje sorpcije mućkanjem

Izvagano je 5 mg uzorka polimera s otiskom prethodno ispranog acetonom (Poglavlje 3.3.3), kao i polimera bez otiska (NIP) te su pripremljene standardne otopine svakog bojila pojedinačno u acetonitrilu koncentracija 0,001; 0,01; 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 i 50,0 mg/L (Poglavlje 3.3.1.2). Na svaki uzorak ispranog polimera s otiskom dodano je 4 mL standardne otopine bojila koje je prethodno bilo utisnuto u polimer, a u MIP s otiskom kombinacije bojila dodano je 2 mL svake standardne otopine pojedinačnog bojila koje je bilo utisnuto u polimer, tj. ukupno 4 mL standardne otopine bojila. Na uzorak polimera bez otiska dodano je 4 mL standardne otopine svakog pojedinačnog bojila te njihovih kombinacija jer NIP-ovi nemaju otisak specifičan samo za jedno bojilo već se koriste kao referentni materijal za procjenu utiskivanja i usporedbu selektivnosti NIP i MIP materijala. Pripremljeni uzorci mućkani su 24 h na sobnoj temperaturi od 25 °C. Mućkanje je provedeno u zatamnjenom prostoru kako bi se izbjegla fotorazgradnja uzoraka. Nakon mućkanja bistri dio otopine je filtriran i spremljen u staklenu bočicu nakon čega je snimljen na LC-MS/MS-u. Sva mjerenja provedena su u tri ponavljanja.

Za potrebe snimanja na LC-MS/MS-u uzorci svih bojila koncentracija 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 i 50,0 mg/L su razrijeđeni, dok je za bojilo SB35 dodatno razrijeđena i koncentracija 0,5 mg/L. Uzorci su razrijeđivani na način da je iz uzoraka bojila koncentracije 0,5 mg/L uzeto 200 µL uzorka u koji je dodano 800 µL acetonitrila (razrijeđeno na 1 mL), te redom za koncentraciju 1,0 mg/L 100 µL, za koncentraciju 2,5 mg/L 25 µL, za koncentraciju 5,0 mg/L 10 µL, za koncentraciju 10,0 mg/L 5 µL, a za koncentraciju 50,0 mg/L 3 µL uzorka.

### 3.3.5. Ekstrakcija čvrstom fazom

Ekstrakcijom čvrstom fazom prvo je ispitana učinkovitost silikagela 60 (veličina čestica 0,0163 mm) jer je jedan od najčešće korištenih sorbensa zbog svoje porozne strukture i velike specifične površine. Pripremljene su kolone silikagela mase 250 mg zbog dokazanog najvećeg iskorištenja ekstrakcije [150]. Korištene su polipropilenske prazne kolone od 3 mL (Slika 3.20) te polietilenske frite (20 µm) koje su stavljene na dno kolone i površinu uzorka.





**Slika 3.20.** SPE kolone korištene za silikagel

Na silikagelu mase 250 mg prvo je ispitan kapacitet kolone odnosno njezino zasićenje za uzorak diesela koncentracije 0,5 i 5,0 mg/L označen pojedinačnim bojilima (SY124; SR19; SB35) te kombinacijom bojila (SY124/SR19; SY124/SB35) kako bi se odredila potrebna količina uzorka diesela za ekstrakciju. Pripremljene otopine diesela prikazane su na Slici 3.21.



**Slika 3.21.** Otopine diesela, označene pojedinačnim bojilima i njihovim kombinacijama, koncentracija 0,5 i 5,0 mg/L korištene za ekstrakciju čvrstom fazom

Rezultati su pokazali da silikagel, mase 250 mg, za sva bojila i obje koncentracije otopine diesela, može maksimalno adsorbirati 100  $\mu$ L uzorka diesela pri čemu dolazi do zasićenja kolone. U daljnjim eksperimentima je zbog toga korišteno 100  $\mu$ L uzorka diesela za sorbens mase 250 mg. Prilikom ispitivanja kapaciteta kolone na silikagelu ustanovljeno je da postoje neke nečistoće koje znatno povećavaju signal prilikom snimanja na LC-MS/MS-u. Zbog toga je prije kondicioniranja uveden dodatni korak pranja kolone sa 6 mL acetona kako bi se uklonile eventualne nečistoće koje mogu davati pogrešne rezultate.

Ekstrakcija čvrstom fazom (SPE) započinje pripremom kolona sa sorbentom (silikagel, komercijalne kolone, MIP) koje se postavljaju na aparaturu za ekstrakciju čvrstom fazom. Postupak se sastoji od pet faza, a započinje ispiranjem kolone sa 6 mL acetona kako bi se uklonile eventualne nečistoće. Zatim slijedi kondicioniranje kolone kako bi se kolona pripremila za interakciju s analitom. Za kondicioniranje kolone korišteno je 2 mL heksana. Tijekom kondicioniranja je važno da se kolona ne osuši jer se u protivnom cijeli postupak mora ponoviti. Kad zaostane tanki sloj heksana na koloni, kroz kolonu se propušta 100  $\mu$ L uzorka diesela. Nakon propuštanja diesela na sorbentu je vidljiv tanak sloj bojila (Slika 3.22), što je posebno vidljivo kod koncentracije 5 mg/L.



**Slika 3.22.** Sloj bojila na koloni vidljiv nakon propuštanja uzorka diesela

Sljedeći korak je ispiranje kolone sa 4 mL heksana kako bi se uklonile interferencije, odnosno u našem slučaju diesel. Prilikom ispiranja heksanom analit ostaje vezan za čvrstu fazu. Važno je dobro odabrati otapalo za ispiranje kako ne bi došlo do eluiranja analita. Eluiranje analita, odnosno bojila, provodi se ispiranjem kolone sa 2 mL acetona. Aceton je bio najpogodnije otapalo za ispiranje polimera s otiskom te je zato odabran kao eluens. Ekstrakt se sakuplja u staklenu kivetu i nakon završetka eluiranja kvantitativno prenosi u staklenu bočicu za uzorke ispiranjem acetonom i potom uparava u vakuurom koncentratoru. Na isti način je ispitan uzorak diesela (slijepa proba) koji nije označen bojilom kako bi se odredio eventualni utjecaj matice na signal analita. Na suhi ostatak doda se 100  $\mu$ L pokretne faze kolone, u našem slučaju acetonitrila, odnosno onoliko pokretne faze koliko je dodano uzorka diesela na kolonu. Uzorci su snimani na LC-MS/MS-u. Kao i kod sorpcije, za potrebe snimanja na LC-MS/MS-u, uzorci koncentracije 5 mg/L su razrjeđivani prije snimanja, a uzorci koncentracije 0,5 mg/L razrjeđeni su samo kod bojila SB35.



Osim silikagela, ispitana je učinkovitost ekstrakcije pet različitih komercijalnih kolona kako bi se njihova iskorištenja mogla usporediti s iskorištenjem dobivenim s prethodno pripremljenim polimerima s otiskom kao i onima bez otiska. Popis i specifikacije korištenih komercijalnih kolona dane su u Tablicama 3.5a i 3.5b), a kolone su prikazane na Slici 3.23.



**Slika 3.23.** Komercijalne kolone

Kapacitet kolone određen za 250 mg silikagela prilagođen je na masu uzorka komercijalnih kolona. Tako je na kolonu *Chromabond C18*, mase 500 mg, propušteno 200  $\mu\text{L}$  uzorka, kolonu *Strata Screen C GF* mase 200 mg 80  $\mu\text{L}$ , kolonu *Bond Elut Certify I* mase 130 mg 50  $\mu\text{L}$ , kolonu *Nexus Varian* mase 60 mg 25  $\mu\text{L}$ , a na kolonu *Bond Elut Certify II* mase 50 mg 20  $\mu\text{L}$  uzorka diesela. Sva mjerenja provedena su u tri ponavljanja.

**Tablica 3.5a)** Specifikacije komercijalnih kolona korištenih za ekstrakciju čvrstom fazom [151]

Komercijalna kolona	Proizvođač	Masa, mg	Specifična površina, $\text{m}^2/\text{g}$	Prosječna veličina čestica, $\mu\text{m}$	Prosječni promjer pora, nm
<i>C18</i>	Chromabond	500	500	45	6,0
<i>Strata Screen-C GF</i>	Phenomenex	200	520	/	6,3
<i>Bond Elut Certify I</i>	Agilent	130	501	52	6,9
<i>Nexus</i>	Varian	60	575	70	10/45
<i>Bond Elut Certify II</i>	Varian	50	483	57	7,0

**Tablica 3.5b)** Specifikacije komercijalnih kolona korištenih za ekstrakciju čvrstom fazom [151]

<b>Komercijalna kolona</b>	<b>Povezana funkcionalna skupina/osnovni materijal</b>	<b>Primarni mehanizam zadržavanja</b>	<b>Tipične vrste uzoraka</b>	<b>**</b>
<i>C18</i>	trifunkcionalni oktadecil/silika	izrazito nepolaran	voda, biološki uzorci	najmanje selektivan sorbens na bazi silike
<i>Strata Screen-C GF</i>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,01 %)/ SiO <sub>2</sub> (99,8 %)	izrazito polaran		
<i>Bond Elut Certify I</i>	oktil (C8) i benzensulfonska kiselina (SCX)/silika	nepolaran/jaka kationska izmjena	urin, biološki uzorci	
<i>Nexus</i>		nepolaran/slaba kationska izmjena	veterinarstvo, primjena u okolišu	ne zahtijeva kondicioniranje, veliko iskorištenje
<i>Bond Elut Certify II</i>	oktil (C8) i kvaterni amin (SAX)/silika	nepolaran/jaka anionska izmjena	urin, biološki uzorci	

Nakon provedbe ekstrakcije čvrstom fazom na komercijalnim kolonama, isti je postupak proveden na polimerima s otiskom (nakon uklanjanja bojila) i polimerima bez otiska. Izvagano je 250 mg polimera te su pripremljene kolone na isti način kao i za silikagel. Cijeli postupak ekstrakcije čvrstom fazom proveden je na isti način. Na polimere bez otiska (NIP), propuštene su otopine diesela svih pojedinačnih bojila i kombinacija bojila, dok je na polimere s otiskom (MIP) propuštena otopina diesela onog bojila ili kombinacije bojila koja je bila prethodno utisnuta u polimer. Ispitivanje na polimerima bez otiska provedeno je u dva ponavljanja, a na polimerima s otiskom u tri ponavljanja.

### 3.3.6. Analiza uzoraka tekućinskom kromatografijom vezanom s tandemnom spektrometrijom masa

Nakon provedbe sorpcije i ekstrakcije čvrstom fazom, dobiveni uzorci i standardne otopine snimljeni su na HPLC-MS/MS uređaju. Korištena je kromatografska kolona Poroshell 120 EC-C18, dimenzija 2,1x100 mm s veličinom čestica 2,7 µm, na 40 °C uz čisti acetonitril kao pokretnu fazu, izokratno uz ukupni protok od 0,6 mL/min. Količina injektiranog uzorka u kolonu iznosila je 5 µL. Analiti su snimljeni u MRM načinu analize, a ionizacija uzoraka provedena je elektroraspršenjem u pozitivnom modu. FIA<sup>45</sup> optimizacija i ugađanje spektrometra masa napravljeni su izravnim injektiranjem standarda analita otopljenih u acetonitrilu. Optimizirani naponi (DP, EP, CE) i ostale vrijednosti za MRM parove (prekursor/produkt) prikazani su u Tablicama 3.6 i 3.7

**Tablica 3.6.** Parametri mjerenja spektrometra masa MRM analizom

CUR <sup>46</sup>	20,00
IS <sup>47</sup> (V)	5000,00
TEM <sup>48</sup> (°C)	600,00
GS1 <sup>49</sup>	60,00
GS2	45,00
Ihe <sup>50</sup>	ON
CAD <sup>51</sup>	Medium

---

<sup>45</sup> engl. *Flow Injection Acquisition*

<sup>46</sup> engl. *Curtain Gas*

<sup>47</sup> engl. *Ion Spray Voltage*

<sup>48</sup> engl. *Spraying Gas Temperature*

<sup>49</sup> engl. *Spraying Gas*

<sup>50</sup> engl. *Interface Heater*

<sup>51</sup> engl. *Collision Activated Decomposition*

**Tablica 3.7.** Optimizirani naponi i vrijednosti za MRM parove (prekursor/produkt)

Spoj	Ion prekursor, $m/z$	Ion produkt, $m/z$	DP <sup>52</sup> (V)	EP <sup>53</sup> (V)	CE <sup>54</sup> (V)
SY124	370,400	→ 270,50	51,00	4,50	39,00
	370,400	→ 252,20	46,00	5,50	27,00
	370,400	→ 132,20	36,00	12,00	39,00
	370,400	→ 77,00	41,00	5,50	75,00
SY124, hidrolizirani	270,400	→ 210,00	40,00	3,00	35,00
	270,400	→ 134,00	40,00	4,50	35,00
	270,400	→ 77,00	50,00	3,00	35,00
	270,400	→ 239,40	50,00	5,50	35,00
SR19	380,20	→ 183,00	41,00	4,00	23,00
	380,20	→ 169,00	31,00	7,00	39,00
	380,20	→ 142,00	41,00	5,00	47,00
	380,20	→ 115,00	36,00	5,00	77,00
SB35	351,20	→ 294,00	40,00	9,00	30,00
	351,20	→ 251,00	40,00	10,00	35,00
	351,20	→ 308,00	50,00	8,00	35,00
	351,20	→ 223,00	40,00	7,00	40,00

### 3.3.7. Analiza uzoraka simultanom primjenom DTA/TGA metode

Za praćenje toplinskog ponašanja polimera s otiskom (kojem je prethodno uklonjeno bojilo), kao i polimera bez otiska, primijenjena je simultana tehnika toplinske analize DTA/TG. Za analizu je korišteno oko 20 mg uzorka, te isto toliko korunda ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) kao referentnog materijala. Uzorci su stavljeni u platinske lončice te zagrijani od 25 °C do 700 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C/min u struji sintetskog zraka brzine protoka 30 cm<sup>3</sup>/min.

<sup>52</sup> engl. *Declustering Potential*

<sup>53</sup> engl. *Entrance Potential*

<sup>54</sup> engl. *Collision Energy*

### 3.3.8. Analiza uzoraka pirolitičkom plinskom kromatografijom sa spektrometrijom masa

Analiza oslobođenih plinova ispranih polimera s otiskom te polimera bez otiska, mase 1 mg, provedena je u pirolitičkoj jedinici EGA/Py-330D tvrtke Frontier Lab. Temperaturni program usklađen je s temperaturnim programom prethodno opisane DTA/TGA tehnike te su uzorci zagrijavani u rasponu 40-700 °C pri brzini zagrijavanja 10 °C/min. Kao nosač uzorka korištene su teflonske posudice. Nakon pirolize uzorci su analizirani tandemnim sustavom plinskog kromatografa i spektrometra masa. Kao pokretna faza koristio se helij. Uvjeti kromatografskog odjeljivanja i mjerenja spektara masa navedeni su u Tablicama 3.8 i 3.9. Pojedini spojevi identificirani su usporedbom spektara masa iz ukupnog ionskog kromatograma<sup>55</sup> sa spektrom masa poznatog spoja pohranjenog u certificiranim bazama podataka (NIST08, WILEY275).

**Tablica 3.8.** Uvjeti kromatografskog odjeljivanja

Kolona	Ultra ALLOY EGA (2,5 m x 150 µm)
Temperatura injektora	300 °C
Način rada	Razdvajanje protoka ( <i>split</i> )
„Split“ omjer	50:1
Tlak	50 kPa
Protok kroz kolonu	23,7 mL/min
Temperatura kolone	300 °C
Plin nosioc	Helij

**Tablica 3.9.** Uvjeti mjerenja spektara masa

Detektor	Kvadrupolni analizator masa
Energija elektrona	70 eV
Raspon <i>m/z</i>	10-300 Da
Temperatura međuspoja	300 °C
Temperatura ionskog izvora	230 °C

<sup>55</sup> engl. *Total Ion Chromatogram*, TIC

### **3.3.9. Analiza uzoraka adsorpcijsko-desorpcijskom porozimetrijom**

Prije same analize iz uzoraka je, postupkom otplinjavanja, uklonjena vlaga i eventualne nečistoće koje mogu začepiti ili ispuniti pore uzorka. Odvagnuta količina uzorka stavljena je u staklenu kivetu, postavljena u uređaj, te je provedeno otplinjavanje pri 100 °C do postizanja vakuuma ( $6,7 \times 10^{-4}$  Pa).

### **3.3.10. Analiza uzoraka pretražnom elektronskom mikroskopijom**

Za istraživanje morfologije polimera s otiskom te polimera bez otiska korišten je pretražni elektronski mikroskop TESCAN Mira3. Obzirom da se analiza materijala izvodi pod elektronskim snopom, ispitivani uzorak mora biti provodljiv kako ne bi došlo do zagrijavanja i naelektriziranosti uzorka. Zbog slabe vodljivosti polimera uzorci su prethodno napareni tankim slojem zlata. Tijekom snimanja radna udaljenost iznosila je 15 mm, a napon ubrzanja 25 kV. Oslikavanje površine polimera postignuto je pomoću detektora sekundarnih i unazad raspršenih elektrona (TESCAN) uz podršku računalnog programa Tescan MiraTC. Dobiveni spektri obrađeni su programom Bruker Quantax.

### **3.3.11. Analiza uzoraka infracrvenom spektrometrijom s Fourierovim transformacijama**

Dobiveni IR spektri polimera s otiskom i polimera bez otiska rezultat su uprosječivanja 10 snimaka. Spektar svakog uzorka snimljen je tri puta kako bi se utvrdila ponovljivost mjerenja. Sva mjerenja vršena su primjenom tehnike prigušene potpune refleksije (ATR) s dijamantom kao jednorefleksijskim elementom. Korekcija bazne linije<sup>56</sup> i automatsko određivanje valnih brojeva vrpci<sup>57</sup> provedeno je računalno pomoću programa OPUS 7.0.

---

<sup>56</sup> engl. *concave rubberband correction*

<sup>57</sup> engl. *peak picking*

## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

## **4.1. Karakterizacija polimera sa i bez otiska molekule**

### **4.1.1. Analiza površine polimera**

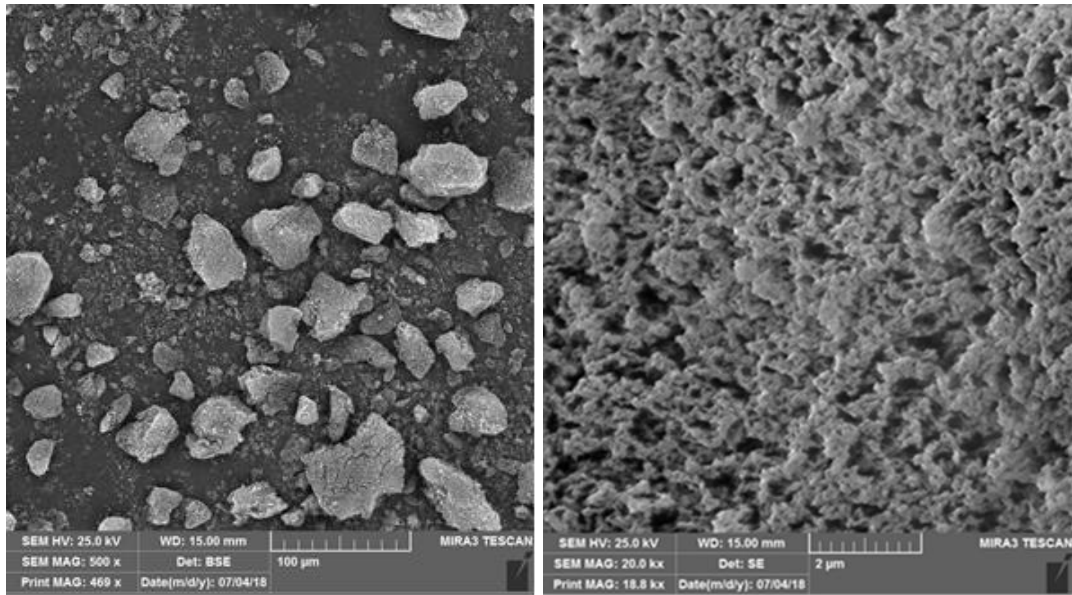
#### ***4.1.1.1. Pretražna elektronska mikroskopija***

Pretražna elektronska mikroskopija korištena je za proučavanje oblika, veličine, morfologije i poroznosti pripremljenih polimera s otiskom bojila (kojima je prethodno uklonjeno bojilo), kao i polimera bez otiska. Pri proučavanju morfologije uzoraka važno je uzeti u obzir da su svi polimeri nakon prvotnog usitnjavanja u tarioniku dodatno usitnjeni na kugličnom mlinu 30 s na frekvenciji 20 Hz. To je bilo nužno zbog učinkovitijeg, ekonomičnijeg i bržeg „pranja“ bojila iz polimera s otiskom.

Za istraživanje svojstava površine polimera najznačajniji su sekundarni elektroni (SE) i unazad raspršeni elektroni (BSE). Sekundarnim elektronima promatra se topografija neravnih uzoraka. Topografski kontrast nastaje zbog veće emisije sekundarnih elektrona na povišenim dijelovima uzorka, koji će na "slici" biti svjetliji, odnosno tamniji ako emisija elektrona potječe iz udubina i zasjenjenih dijelova. Unazad raspršeni elektroni su pogodniji za dobivanje kompozicijskog kontrasta [140]. Zbog boljeg kontrasta su, za snimanje uvećanja od 500x, korišteni unazad raspršeni elektroni, dok su za snimanje uvećanja od 20,0kx i 50,0kx korišteni sekundarni elektroni.

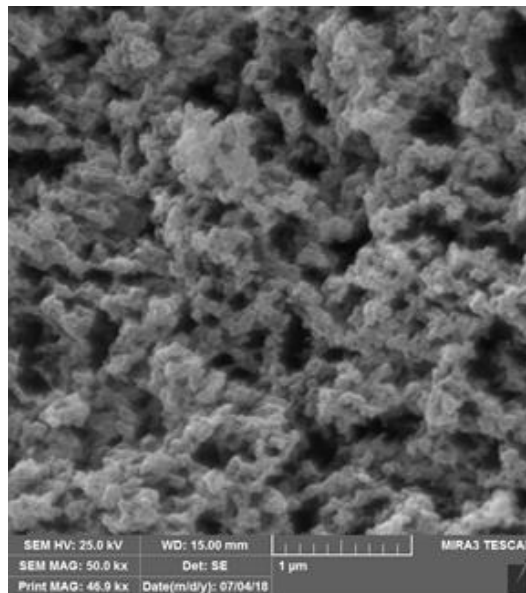
Morfologija te veličina čestica polimera bez otiska, tri različita funkcionalna monomera (NIP-HEMA, NIP-MAA, NIP-4VP), prikazana je na Slikama 4.1-4.3. Značajna razlika u morfologiji polimera, ovisno o funkcionalnom monomeru, nije uočljiva. Vidljivo je da su pore polimera zbijene. Veličina čestica polimera sa 2-hidroksietil metakrilatom kao funkcionalnim monomerom (NIP-HEMA) kreće se u rasponu od 60 do 90 nm, kao i kod 4-vinilpiridina (NIP-4VP), a za metakrilnu kiselinu (NIP-MAA) u rasponu od 90 do 150 nm.





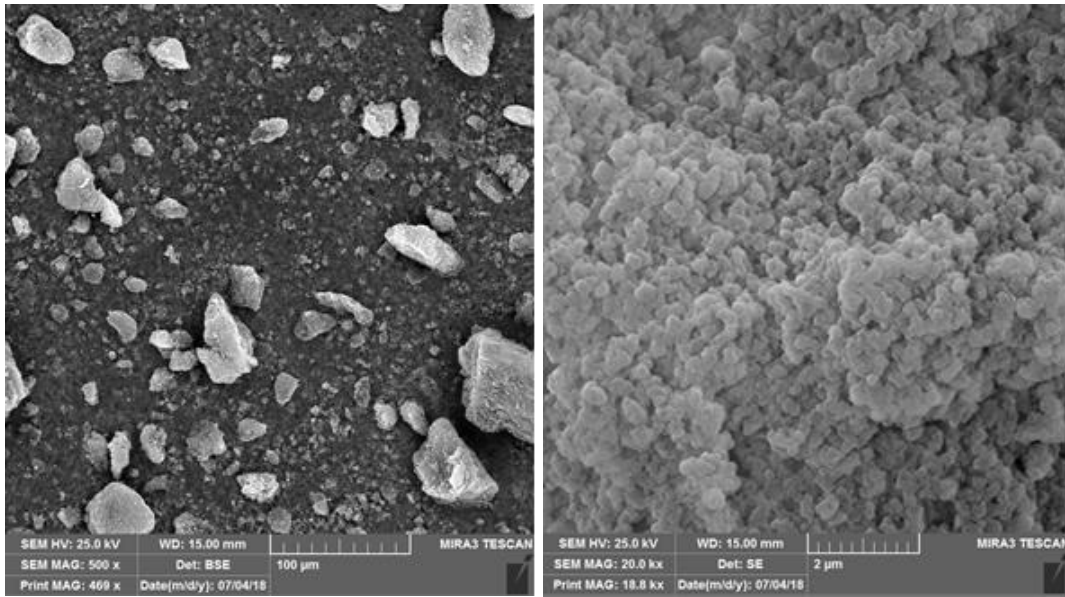
A

B



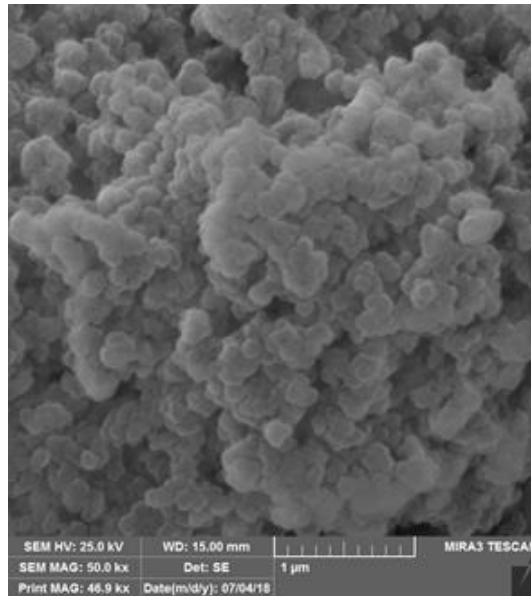
C

**Slika 4.1.** SEM slika površine uzorka polimera bez otiska, NIP-HEMA, pri povećanju A) 500x; B) 20,0kx; C) 50,0kx



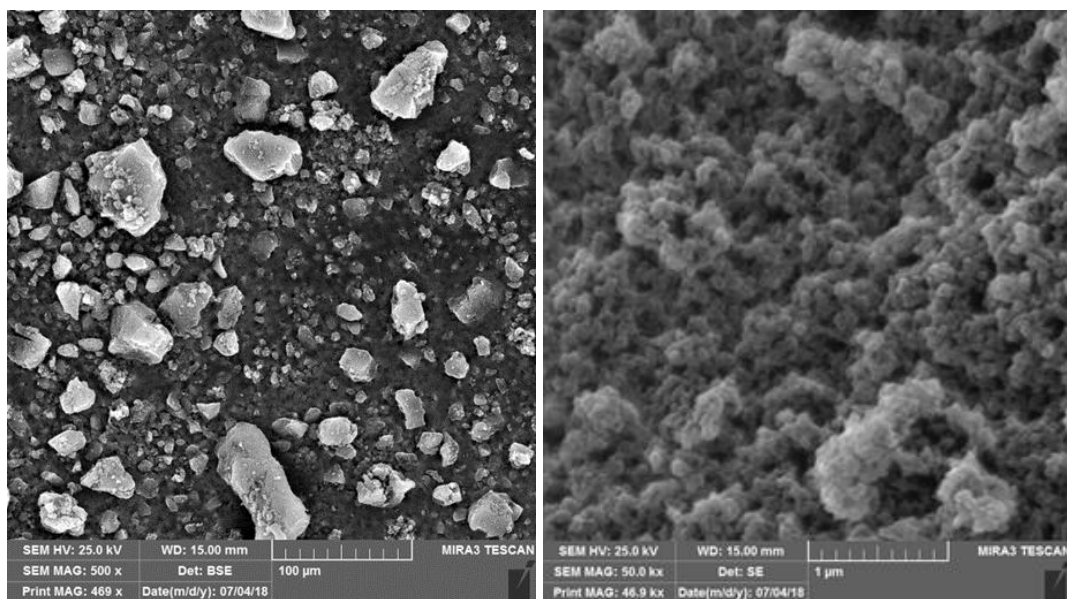
A

B



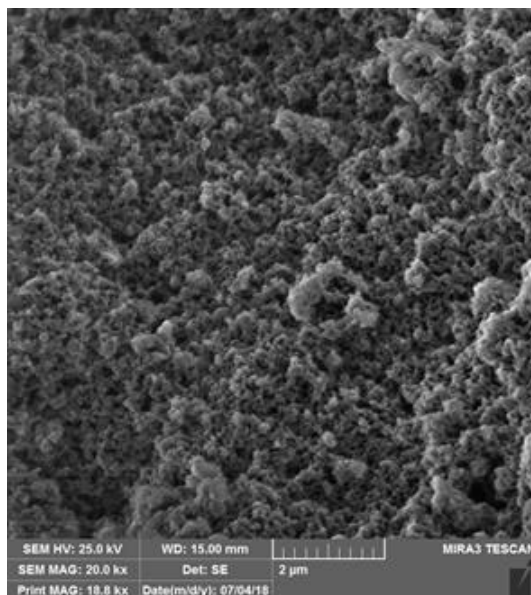
C

**Slika 4.2.** SEM slika površine uzorka polimera bez otiska, NIP-MAA, pri povećanju A) 500x; B) 20,0kx; C) 50,0kx



A

B

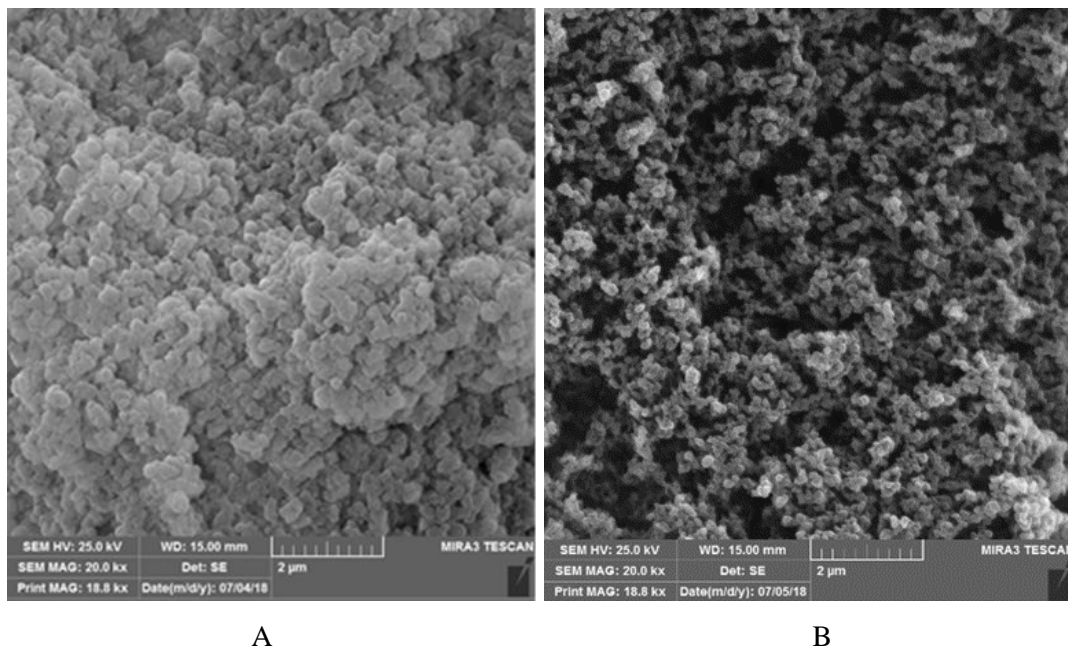


C

**Slika 4.3.** SEM slika površine uzorka polimera bez otiska, NIP-4VP, pri povećanju A) 500x; B) 20,0kx; C) 50,0kx

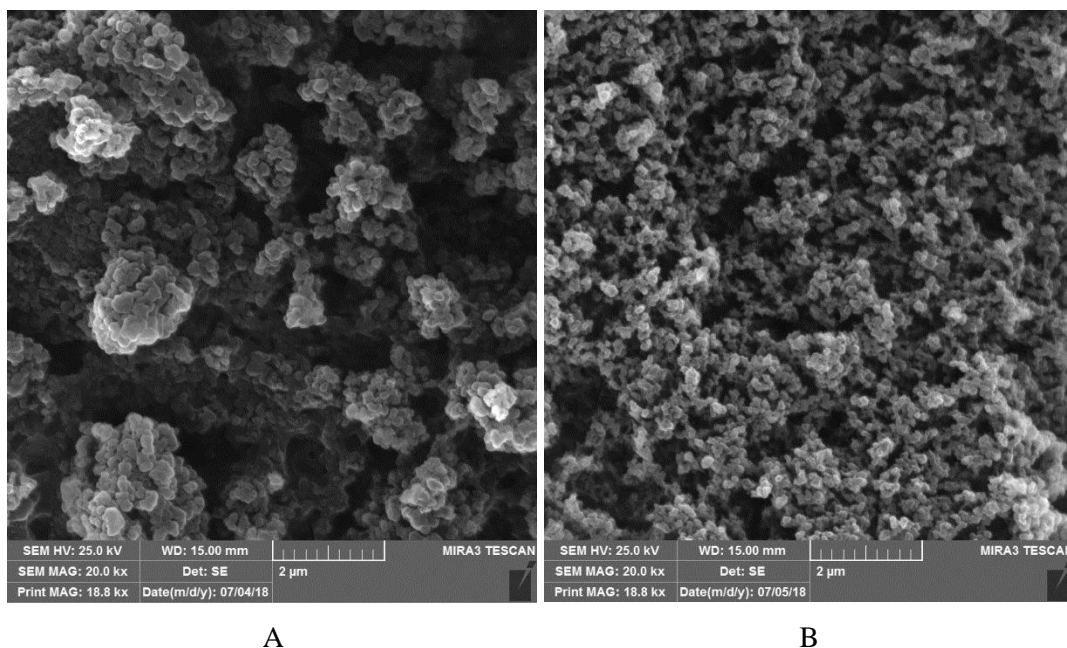
Na Slici 4.4 prikazana je usporedba polimera bez otiska NIP-MAA te polimera s otiskom MAA-SB35. Polimeri su pripremljeni na isti način, osim što je za pripremu NIP-MAA korišten čisti acetonitril, a za MAA-SB35, otopina acetonitrila određene koncentracije bojila SB35. Mogu se primijetiti značajne razlike u SEM slikama polimera. Površina polimera MAA-SB35 (Slika 4.4B) pokazuje porozniju strukturu od polimera NIP-MAA (Slika 4.4A). Osim toga polimer bez otiska (NIP-MAA) ima glađi i ujednačeniji oblik od utisnutog polimera (MAA-

SB35) koji ima nepravilniju i grublju morfologiju poput mikročestica s malim šupljinama. Zbijena struktura NIP-MAA je posljedica nedostatka molekule analita, odnosno toga da nijedno specifično vezno mjesto nije stvoreno za molekulu analita (bojila) [154].



**Slika 4.4.** SEM slika površine uzorka polimera pri povećanju 20,0kx za A) NIP-MAA; B) MAA-SB35

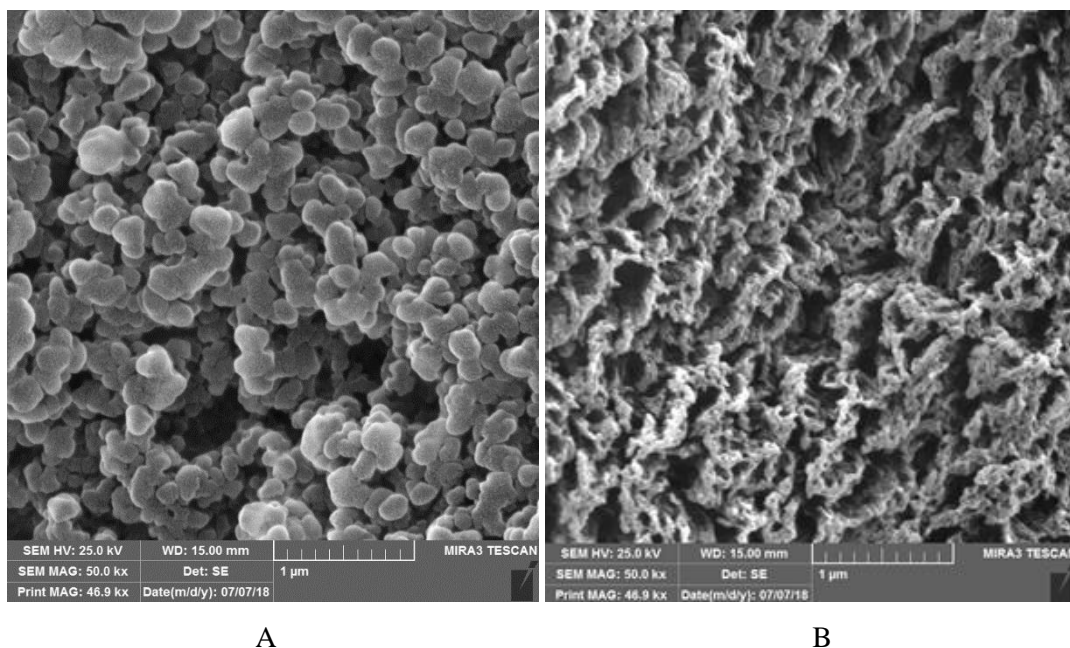
Slika 4.5 prikazuje polimer MAA-SB35 prije uklanjanja molekule analita (bojila SB35), te nakon uklanjanja bojila ultrazvučnom ekstrakcijom. Uočeno je da polimer MAA-SB35, prije pranja, odnosno uklanjanja molekule bojila (Slika 4.5A), sadrži čestice veličina od 90 do 180 nm, dok su one kod polimera, kojem je uklonjena molekula bojila (Slika 4.5B), manje veličine, u rasponu od 70 do 110 nm. Razlog tome je ultrazvučno uklanjanje bojila iz polimera, pri čemu upotrijebljena ultrazvučna energija uzrokuje učinak poznat kao kavitacija što dovodi do formiranja malih mjehurića u tekućini te mehaničke erozije ili loma čvrstih čestica [32].



**Slika 4.5.** SEM slika površine uzorka polimera pri povećanju 20,0kx za A) MAA-SB35 prije uklanjanja bojila; B) MAA-SB35 nakon uklanjanja bojila

Morfologija polimera pripremljenih s funkcionalnim monomerom HEMA, slična je onoj pripremljenoj s metakrilnom kiselinom (Slika 4.6A). Čestice čine nakupine koje podsjećaju na cvjetaču [155]. Za razliku od polimera na bazi metakrilata, polimer pripremljen sa 4-vinilpiridinom (Slika 4.6B) tvori kanaličastu strukturu [154]. Kanaličasta struktura izražena je kod polimera 4VP-SYSR i 4VP-SYSB, dok je kod polimera dobivenih utiskivanjem pojedinačnog bojila takva struktura manje uočljiva.

Važan čimbenik u stvaranju polimera je priroda otapala i volumen otapala koji se koristi za pripremu polimera, kao i proces uklanjanja molekule analita iz polimera. Porogen igra važnu ulogu u završnoj morfologiji polimera, utječući na morfologiju površine i promjer pora. Kako je acetonitril, istog volumena, korišten za pripremu svih polimera, te je za uklanjanje molekule bojila iz polimera korištena ultrazvučna ekstrakcija, utjecaj na sve polimere je jednak te se ovakve razlike u morfologiji mogu pripisati isključivo utjecaju funkcionalnog monomera [154].



**Slika 4.6.** SEM slika površine uzorka polimera pri povećanju 50,0kx za A) HEMA-SR19 ; B) 4VP-SYSB

#### ***4.1.1.2. Adsorpcijsko-desorpcijska porozimetrija***

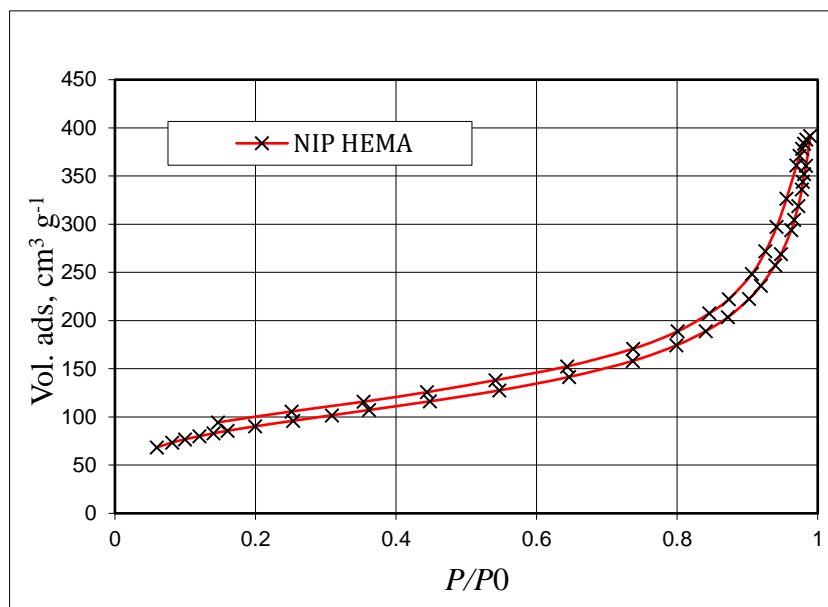
Specifična površina, raspodjela veličina pora i volumen pora određeni su snimanjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika koje su opisane Brunauer-Emmett-Tellerovim (BET) modelom. Tom se metodom dobiva ukupna površina uzorka koja uključuje i vanjsku površinu kolektiva čestica i površinu samih pora.

Prema klasifikaciji Međunarodne unije za čistu i primijenjenu kemiju<sup>58</sup> porozni su materijali, ovisno o promjeru pora, podijeljeni u tri skupine [156]. Razlikuju se: mikropore (promjer do 2 nm), mezopore (promjer od 2 do 50 nm) i makropore (promjer veći od 50 nm). Mezopore imaju veći utjecaj na proces adsorpcije većih molekula, kao što su molekule organskih tvari, dok su mikropore važne za adsorpciju malih molekula. Pore većeg promjera od 50 nm teško se razlikuju od vanjske površine [157]. Prema dobivenim rezultatima svi pripremljeni polimeri su mezoporozni, a većina posjeduje i određeni udio mikropora. Mezoporoznost polimera vidljiva je iz oblika izoterme polimera (Slika 4.7), koji odgovara tipu IV (Poglavlje 2.5.4.2). Takav tip izoterme opisuje adsorpciju u mezoporama koja se sastoji od višeslojne adsorpcije praćene kapilarnom kondenzacijom. Kada širina pora prelazi određenu kritičnu širinu, ovisno o adsorpcijskom sustavu i temperaturi, kondenzaciju u porama prati histereza. Pojava histereze i

<sup>58</sup> engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*

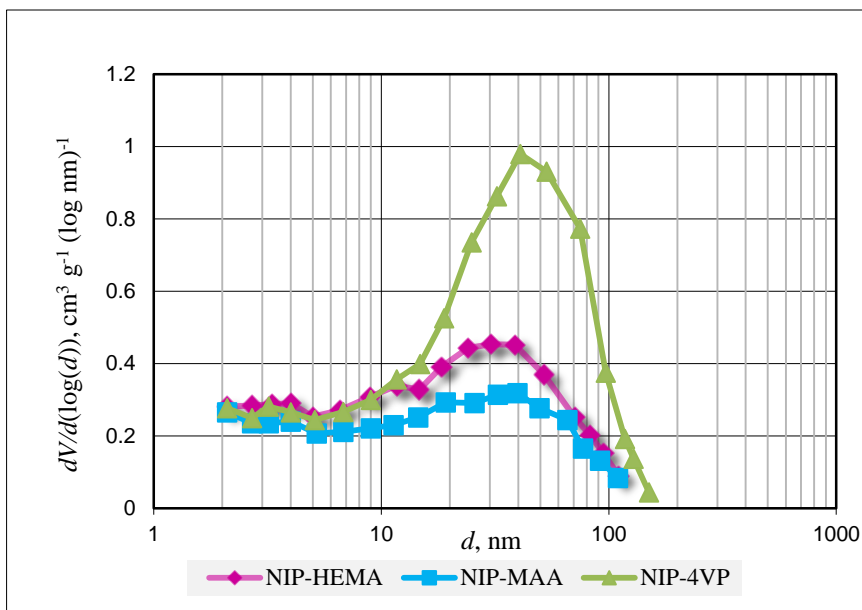


oblik histereze povezani su s adsorpcijskom metastabilnošću (odgođena kondenzacija u mezoporama zbog metastabilnosti adsorbiranog višesloja) i, u nekim slučajevima, mrežnim efektima pora koji utječu na desorpciju [152].



**Slika 4.7.** Izoterma polimera bez otiska NIP-HEMA

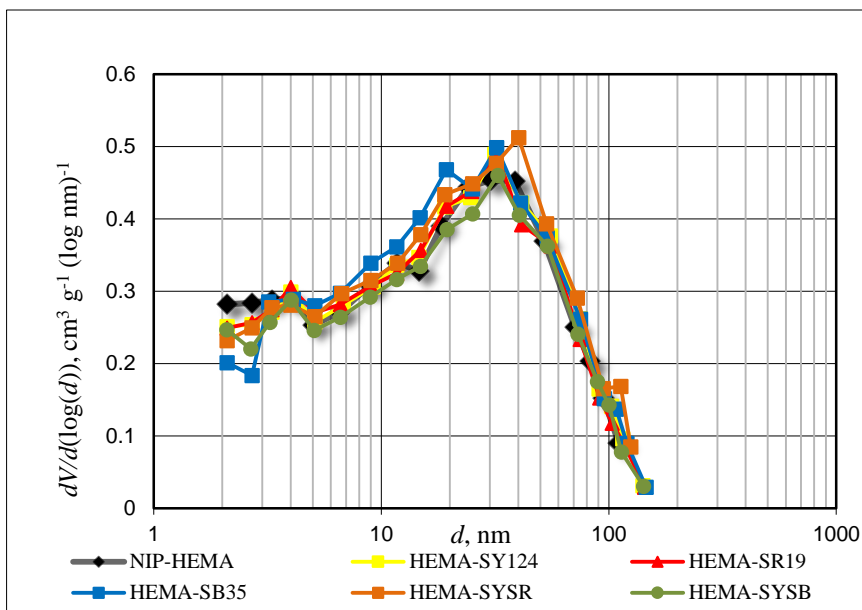
U Tablici 4.1 prikazane su vrijednosti dobivene BET analizom za polimere s otiskom, kojima je prethodno uklonjeno bojilo, te za polimere bez otiska. Promatrajući polimere bez otiska vidljivo je da polimer NIP-4VP posjeduje najveću specifičnu površinu ( $353,70 \text{ m}^2/\text{g}$ ), međutim razlike nisu toliko velike obzirom na polimere pripremljene s monomerima HEMA i MAA (NIP-MAA  $334,42 \text{ m}^2/\text{g}$ ; NIP-HEMA  $329,10 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Prosječan promjer pora polimera NIP-4VP veći je u odnosu na polimere NIP-MAA i NIP-HEMA, a ukupni volumen pora je čak dvostruko veći. Isto tako NIP-4VP i NIP-HEMA sadrže puno manji volumen mikropora ( $\sim 5 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) nego što je to slučaj kod polimera NIP-MAA ( $23,75 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Raspodjela veličina pora sva tri polimera bez otiska prikazana je na Slici 4.8. Iz raspodjele veličina pora vidljiva je najveća prisutnost pora od 10 do 100 nm, što je posebno izraženo kod polimera NIP-4VP.



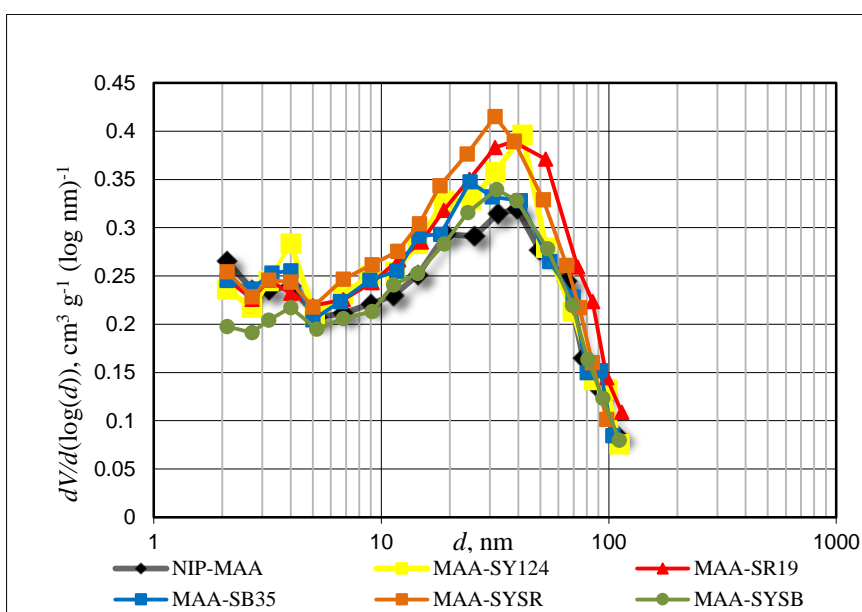
**Slika 4.8.** Raspodjela veličina pora polimera bez otiska NIP-HEMA, NIP-MAA i NIP-4VP

Promatranjem polimera bez otiska, te odgovarajućih polimera s otiskom zamijećeno je da polimeri s otiskom imaju veći prosječan promjer pora što ukazuje da je došlo do ugradnje molekule bojila u polimer i stvaranja otiska, te samim time do proširenja pora. Povećanje promjera pora prati smanjenje specifične površine. Manja specifična površina polimera s otiskom (kojima je prethodno uklonjeno bojilo), obzirom na polimere bez otiska ukazuje na uklanjanje molekule bojila nakon utiskivanja. Što je veća razlika specifične površine polimera bez otiska i polimera s otiskom, bolji je učinak uklanjanja molekule bojila. Ukupni volumen pora polimera s otiskom, koji sadrže HEMA i MAA kao funkcionalan monomer, sličan je ili nešto veći u odnosu na analogne polimere bez otiska, što je također indikator učinkovitosti ispiranja utisnutog bojila. Uklanjanjem molekula bojila iz polimera, u polimeru zaostaju prazne pore, pa je ukupni volumen pora ispranih polimera s otiskom veći obzirom na ukupni volumen pora polimera bez otiska. To je vidljivo i iz raspodjele veličine pora, gdje je uočeno podudaranje samog oblika krivulja polimera sa i bez otiska te veća prisutnost pora, u rasponu od 10 do 100 nm, polimera s otiskom naspram polimera bez otiska.





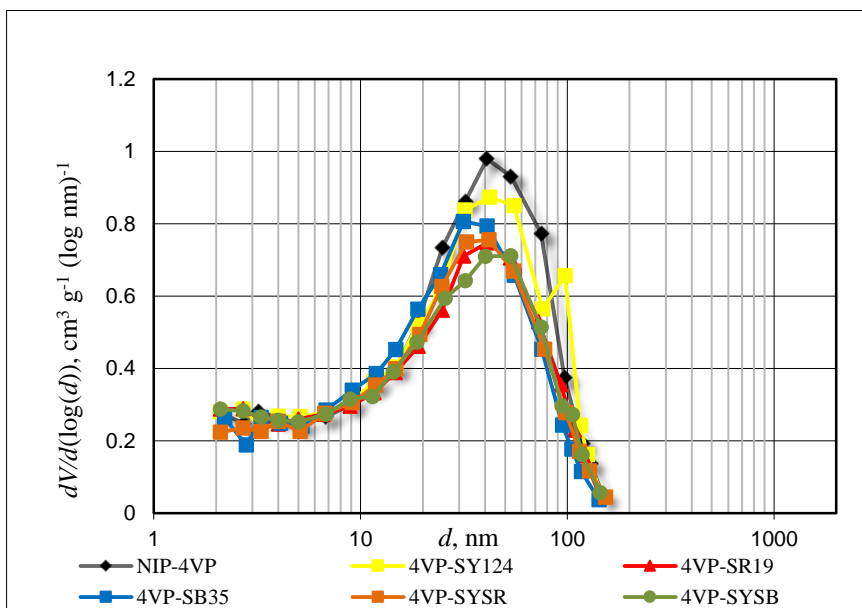
**Slika 4.9.** Raspodjela veličina pora polimera bez otiska NIP-HEMA i odgovarajućih polimera s otiskom



**Slika 4.10.** Raspodjela veličina pora polimera bez otiska NIP-MAA i odgovarajućih polimera s otiskom

Međutim, kod svih polimera s otiskom pripremljenih sa 4VP, ukupni volumen pora manji je u odnosu na polimer bez otiska, NIP-4VP. Iz raspodjele veličina pora vidljivo je da je udio pora u rasponu od 10 do 100 nm veći kod polimera bez otiska (Slika 4.11). Također je vidljiv i pomak raspodjele polimera s otiskom obzirom na polimer bez otiska, odnosno uočeno je da polimeri s

otiskom sadrže manji udio većih pora ( $> 60$  nm). Razlog tome može biti urušavanje nastalih utisnutih mjesta, prilikom uklanjanja molekule bojila ispiranjem, pri čemu su veće pore „nestale“ što je vidljivo iz pomaka raspodjele. Isto tako, nije isključena mogućnost da su neke molekule bojila „zapele“ u strukturi polimera, čime nije došlo do pravog utiskivanja te se takve molekule nisu mogle ukloniti iz polimera ispiranjem što je doprinijelo smanjenju ukupnog volumena pora.



**Slika 4.11.** Raspodjela veličina pora polimera bez otiska NIP-4VP i odgovarajućih polimera s otiskom

**Tablica 4.1.** Rezultati analize površine polimera sa i bez otiska dobiveni snimanjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika opisanih Brunauer-Emmett-Tellerovim (BET) modelom

Polimer	Svojstva				
	Specifična površina $S_{BET}$ , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Specifična površina mikropora $S_{BETmikro}$ , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Ukupni volumen pora (1,7–300 nm) $V_{pora} \cdot 10^3$ , cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Ukupni volumen mikropora $V_{mikropora} \cdot 10^3$ , cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Prosječni promjer pora $d$ , nm
<b>NIP-HEMA</b>	329,10	18,59	565,09	4,66	6,47
<b>HEMA-SY124</b>	320,31	15,21	582,46	3,35	6,62
<b>HEMA-SR19</b>	317,25	13,52	575,82	2,49	6,60
<b>HEMA-SB35</b>	271,42	-	597,73	-	7,56
<b>HEMA-SYSR</b>	314,66	22,66	602,88	6,00	6,85
<b>HEMA-SYSB</b>	288,68	5,50	547,75	→ 0	6,78
<b>NIP-MAA</b>	334,42	57,64	426,66	23,75	5,29
<b>MAA-SY124</b>	300,64	26,94	472,00	9,36	5,87
<b>MAA-SR19</b>	317,69	44,11	491,71	17,59	6,00
<b>MAA-SB35</b>	313,17	39,00	456,17	14,95	5,60
<b>MAA-SYSR</b>	323,20	45,16	484,55	18,01	5,88
<b>MAA-SYSB</b>	208,79	-	417,60	-	7,19
<b>NIP-4VP</b>	353,70	20,96	909,40	4,82	7,14
<b>4VP-SY124</b>	354,62	13,72	858,01	2,00	7,32
<b>4VP-SR19</b>	347,80	13,06	760,35	1,64	7,11
<b>4VP-SB35</b>	252,07	-	780,19	-	9,24
<b>4VP-SYSR</b>	293,99	2,95	759,45	→ 0	7,97
<b>4VP-SYSB</b>	335,57	8,98	756,17	→ 0	7,22

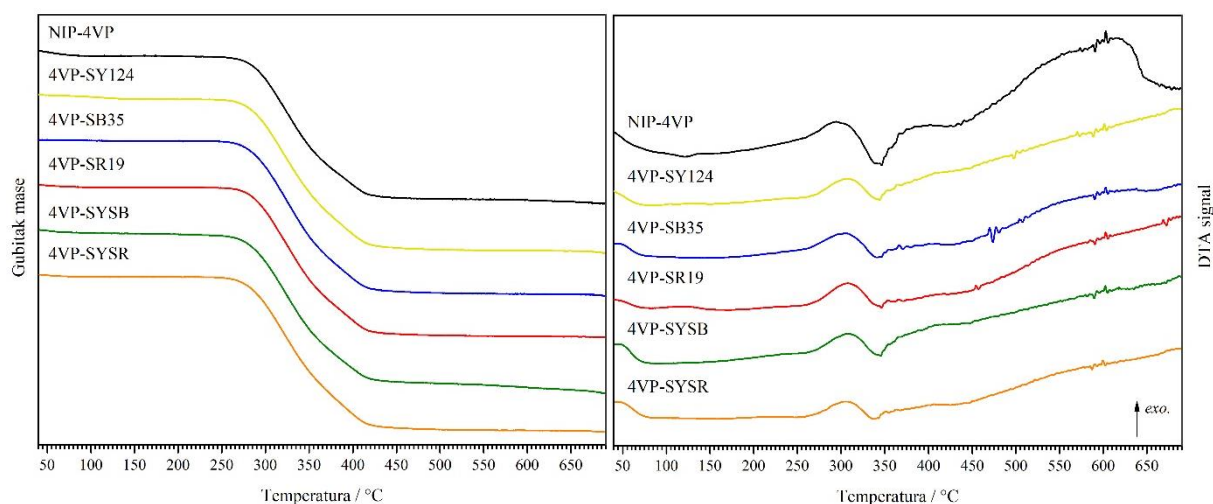
## 4.1.2. Toplinska analiza polimera

### 4.1.2.1. Simultana DTA/TGA analiza polimera

Metoda simultane toplinske analize; diferencijalna toplinska analiza/termogravimetrijska analiza (DTA/TGA), primijenjena je radi utvrđivanja toplinske stabilnosti pripremljenih polimera bez otiska i polimera s otiskom nakon uklanjanja bojila. Toplinska stabilnost određena je praćenjem promjene gubitka mase polimera tijekom režima linearnog zagrijavanja, odnosno praćenjem toplinskih događaja koji se pri tome odvijaju.

Termoanalitičke krivulje istovrsnih polimera bez otiska i onih s otiskom prikazane su na Slikama 4.12-4.14, a dobivene karakteristične vrijednosti sažete su u Tablicama 4.2-4.4. Pojedinačne termoanalitičke krivulje prikazane su u Prilozima 7.1-7.3 ovog rada.

Prema TGA krivuljama na Slici 4.12, Prilogu 7.1 te podacima iz Tablice 4.2, moguće je predložiti mehanizam toplinske razgradnje 4VP polimera sa i bez otiska, u temperaturnom području 40-700 °C, kroz najmanje četiri područja gubitka mase, pri čemu svi polimeri imaju veoma sličan razgradni profil. Iz DTA krivulja vidljivo je da su područja gubitka mase praćena energetske promjenama koje su posebno naglašene u rasponu srednjih temperatura zagrijavanja.



**Slika 4.12.** DTA krivulje i krivulje gubitka mase 4VP polimera sa i bez otiska u temperaturnom području 40-700 °C

**Tablica 4.2.** Podaci o toplinskoj stabilnosti NIP-4VP i odgovarajućih polimera s otiskom, mjereni simultanom tehnikom DTA/TGA u struji sintetskog zraka

Gubitak mase		Toplinski događaj	Maksimum pika / °C	Gubitak mase		Toplinski događaj	Maksimum pika / °C
Temperaturno područje / °C	$\Delta m$ / %			Temperaturno područje / °C	$\Delta m$ / %		
<b>NIP-4VP</b>				<b>4VP-SY124</b>			
40-86	3	egzotermni	-	40-144	2	egzotermni	122
86-195	-	endotermni	120	144-240	-	-	-
195-360	56	egzotermni	295	240-358	57	egzotermni	308
		endotermni	343			endotermni	345
360-430	23	egzotermni	395	358-432	25	egzotermni	410
430-700	4	oba	615	432-700	4	oba	-
<b>4VP-SB35</b>				<b>4VP-SR19</b>			
40-137	1	egzotermni	-	40-96	1,5	egzotermni	-
137-245	-	-	-	96-246	-	-	-
245-356	57	egzotermni	308	246-356	54,5	egzotermni	306
		endotermni	343			endotermni	343
356-424	25	egzotermni	406	356-426	26	egzotermni	408
424-700	4	oba	-	426-700	3	oba	-
<b>4VP-SYSB</b>				<b>4VP-SYSR</b>			
40-98	2	egzotermni	-	40-82	1,5	egzotermni	-
98-201	-	-	-	82-239	-	-	-
201-355	56	egzotermni	308	239-355	55,5	egzotermni	306
		endotermni	344			endotermni	340
355-424	27	egzotermni	407	355-426	27,5	egzotermni	407
424-700	8	oba	-	426-700	4	oba	-

Početni blagi gubitak mase od 1 do 3 % događa se između 40 i 145 °C, a može se pripisati izlasku neizreagiranih monomera, monomera za umrežavanje, generalno isparavanju organskih otapala zaostalih u polimerima i uklanjanju adsorbirane vlage iz zraka [158-160]. U nastavku toplinske obrade materijal se počinje toplinski razgrađivati pri čemu do izražaja dolazi različita toplinska otpornost različitih uzoraka. Zapravo ta toplinska stabilnost počiva na različitoj obradi materijala, primjerice utiskivanjem bojila na polimere sa 4VP. To se očituje u pomicanju toplinski efekata povezanih sa razgradnjom materijala prema višim temperaturama. Povećanje stabilnosti posebno je izraženo kod polimera s otiskom SY124, SB35, SR19 i SYSR bojila, kod kojih je početna temperatura razgradnje u odnosu na NIP-4VP pomaknuta prema višim vrijednostima za oko 50 °C. Ovaj učinak znatno je slabije izražen kod polimera s otiskom 4VP-

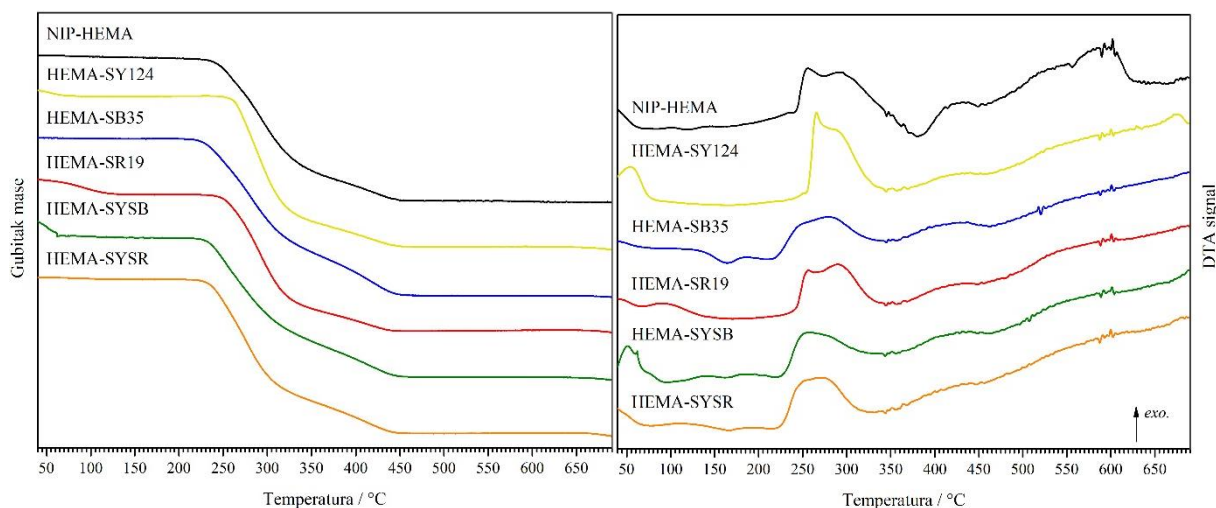
SYSB. Područje stabilnosti polimera vidljivo je i iz DTA krivulja, gdje osim kod NIP-4VP pri nižim temperaturama nisu uočene značajne energetske promjene. DTA krivulja NIP-4VP u rasponu 86-195 °C karakterizirana je slabim endotermnim minimumom pri 120 °C koji bi se, budući da nema promjene mase uzorka, mogao pripisati događaju poput omekšavanja strukture polimera.

Kako se vidi iz Slike 4.12 masa NIP-4VP i pripadajućih uzoraka s otiskom naglo se smanjuje u temperaturnom području od oko 240 do 355 °C s prosječnim gubitkom mase od 56 %, što se može povezati s reakcijama pucanja primarnih veza u polimeru uz uklanjanje prvenstveno monomernih jedinica [161-163]. Za razliku od ostalih uzoraka, naglom gubitku mase kod NIP-4VP i 4VP-SYSB prethodi blago smanjenje mase koje započinje pri temperaturi 195 °C odnosno 201 °C, a koje se može pripisati izraženijem odcjepljenju bočnih segmenata u strukturi polimera [160]. Isto se može smatrati smanjenjem homogenosti polimera, pri čemu materijal i dalje zadržava funkcionalna svojstva. Istovremeno s promjenom mase, u DTA krivuljama razvija se egzotermni pik s maksimumom pri 295 °C kod NIP-4VP, odnosno pri 306 °C i 308 °C kod njegovih inačica s bojilom. Ovaj pomak u maksimumu egzoternog pika sukladan je opaženoj povećanoj temperaturnoj stabilnosti polimera s otiskom. Slijedi ga endotermni minimum na temperaturi oko 343 °C koji predstavlja efekt oslobađanja plinovitih produkata toplinske razgradnje organskog materijala; ugljikovih oksida. Dinamika izlaska plinova razgradnje često može uz samu temperaturu toplinske obrade značajno ovisiti i o morfologiji materijala.

Treći značajan korak toplinske razgradnje s gubitkom mase od 23 % kod NIP-4VP i 25-27 % kod polimera s otiskom odvija se u rasponu temperatura 355-432 °C. Ovo područje gubitka mase popraćeno je nizom blagih, neizraženih, ali međusobno preklapljenih egzotermnih i endotermnih efekata pripisanih daljnjoj toplinskoj degradaciji i oksidaciji polimernih ostataka, te ostatnih fragmenata, uz razvoj i izlazak plinovitih produkata [163].

Dodatnim povećanjem temperature opaža se blago, ali kontinuirano smanjenje mase zbog naknadnog toplinsko-oksidacijskog izgaranja preostalih organskih spojeva i polimernih fragmenata. U konačnici, pri 700 °C ukupni gubitak mase većine polimera je u rasponu 85-88 %, osim kod 4VP-SYSB kod kojega iznosi 93 %.

Za razliku od polimera sa 4-vinilpiridinom čiji su profili toplinske razgradnje međusobno slični, kod polimera sa 2-hidroksietil metakrilatom očigledno je da utiskivanje različitih bojila u strukturu osnovnog polimera uzrokuje značajnije razlike u njihovoj toplinskoj stabilnosti, ali i energetskom profilu razgradnje (Slika 4.13, Tablica 4.3).



**Slika 4.13.** DTA krivulje i krivulje gubitka mase HEMA polimera sa i bez otiska u temperaturnom području 40-700 °C

Toplinska razgradnja svih HEMA polimera sa i bez otiska u rasponu temperatura 40-700 °C odvija se kroz četiri temperaturna područja. Uzorak polimera bez otiska NIP-HEMA karakterizira kontinuirani gubitak mase od početka zagrijavanja sve do 450 °C. Početni blagi gubitak mase praćen je endotermnim maksimumima u DTA krivulji karakterističnim za isparavanja. Intenzivan gubitak mase od 64 % u području od 228-335 °C povezan je s višestupnjevitim preklapljenim egzotermnim procesom gorenja tj. razgradnje polimera s maksimumima na 256 °C odnosno 294 °C. Kao i kod polimera sa 4-vinilpiridinom razgradnja u ovom području može se pripisati uklanjanju bočnih monomera s krajeva lanaca, odnosno monomera iz ostatka polimerne strukture. Bitno je naglasiti da je kod HEMA polimera prva faza uklanjanja monomera znatno intenzivniji energetski događaj, nego kod polimera sa 4-vinilpiridinom. U trećem koraku smanjenja mase od 22,5 %, koji se odvija od 335 do 451 °C, do izražaja dolazi endotermni efekt oslobađanja plinovitih produkata te u nastavku toplinska degradacija i oksidacija polimernih ostataka, te ostatnih fragmenata, uz razvoj i izlazak plinovitih produkata koja se vidi kao niz međusobno preklapljenih egzotermnih i endotermnih efekata. Daljnjim povećanjem temperature do 570 °C izostaju značajni toplinski efekti, a do 700 °C uzorak gubi još 1 % mase.

U odnosu na polimer bez otiska, jedino HEMA-SY124 pokazuje veću toplinsku stabilnost. S obzirom na početnu temperaturu depolimerizacije uzorak HEMA-SR19 može se smatrati jednako stabilan kao i NIP-HEMA, dok se preostali polimeri počinju razgrađivati pri nižim temperaturama. Kod svih polimera glavnina smanjenja mase događa se do temperature od oko 455 °C, nakon čega slijedi područje bez značajnih toplinskih efekata, odnosno završni gubitak mase od 1 do 2 %. Nastavno na razlike u tijeku toplinske razgradnje, postoji i razlika u ukupnom gubitku mase koji je najmanji kod uzorka NIP-HEMA i iznosi 90,5 %, dok je pri temperaturi 700 °C uzorak HEMA-SYSR gotovo u potpunosti razgrađen.

Energetski tijek razgradnje uzoraka s utisnutim bojilima također se razlikuje u odnosu na uzorak bez bojila. Promatrajući područje od početne temperature pa do početka raspada glavnine uzoraka, uočeno je da se endotermni minimumi pripisani isparavanju kod NIP-HEMA javljaju još jedino kod uzorka HEMA-SYSB, što je u skladu s kontinuiranim gubitkom mase. HEMA-SYSR također pokazuje dva endotermna minimuma, koji međutim potječu od različitih efekata. Prvi minimum pri 77 °C povezan je s blagim gubitkom mase i može potjecati od efekta isparavanja, dok se drugi minimum pri 165 °C javlja u području stabilnosti mase i vjerojatno se može povezati s taljenjem, odnosno promjenama u strukturi polimera. Sličan endotermni efekt pri temperaturi od 164 °C prisutan je i kod uzorka HEMA-SB35. Suprotno tome, kod polimera s otiskom SY124 i SR19 takvi endotermni događaji nisu dovoljno izraženi.

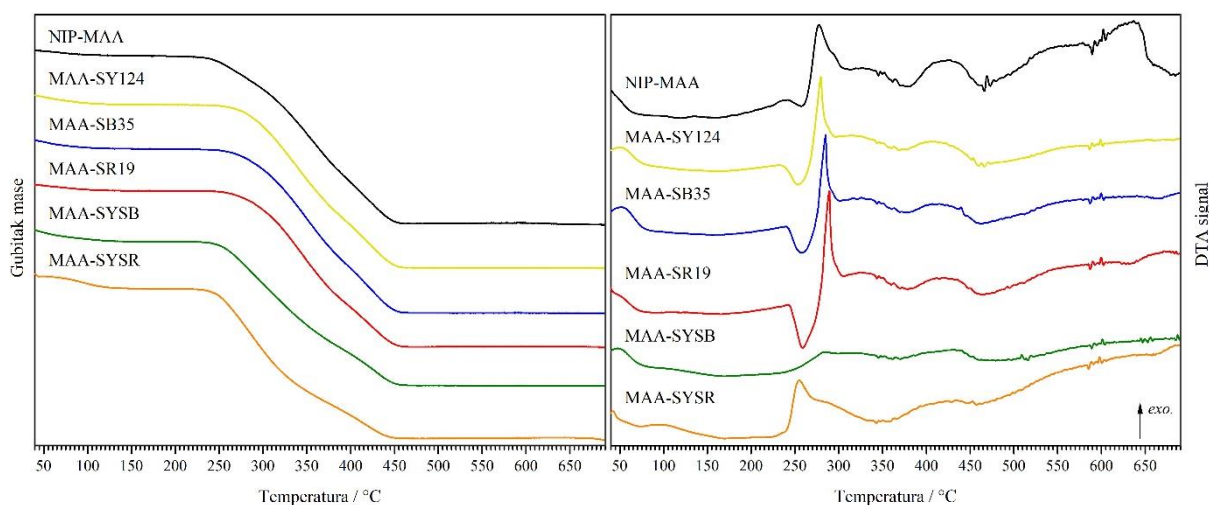
Temperaturno područje, od oko 200 do 455 °C u DTA krivuljama svih polimera s otiskom, karakterizirano je višestrukim egzotermnim maksimumima uzrokovanim pucanjem primarnih veza i oslobađanjem monomera i polimernih fragmenata te izgaranjem organskih ostataka. S druge strane, endotermni minimum oslobađanja plinovitih produkata vidljiv kod NIP-HEMA pri 381 °C nije zabilježen kod polimera s otiskom bojila.



**Tablica 4.3.** Podaci o toplinskoj stabilnosti NIP-HEMA i odgovarajućih polimera s otiskom, mjereni simultanom tehnikom DTA/TGA u struji sintetskog zraka

Gubitak mase		Toplinski događaj	Maksimum pika / °C	Gubitak mase		Toplinski događaj	Maksimum pika / °C
Temperaturno područje / °C	$\Delta m$ / %			Temperaturno područje / °C	$\Delta m$ / %		
<b>NIP-HEMA</b>				<b>HEMA-SY124</b>			
40-228	3	endotermni	81	40-88	4	egzotermni	54
			120	88-245	-	-	-
228-335	64	egzotermni	256	245-331	69	egzotermni	266
			294				289
335-451	22,5	endotermni	381	331-455	19,5	egzotermni	429
		egzotermni	431				
451-579	-	oba	-	455-645	-	oba	-
579-700	1		602	645-700	2		674
<b>HEMA-SB35</b>				<b>HEMA-SR19</b>			
40-103	0,5	egzotermni	-	40-137	9,5	egzotermni	90
103-201	-	endotermni	164	137-227	-	-	-
201-330	63,5	egzotermni	248	227-332	65,5	egzotermni	257
			278				289
330-464	32,5	egzotermni	430	332-446	17,5	egzotermni	425
464-661	-	oba	-	446-655	-	oba	-
661-700	1			655-700	1,5		
<b>HEMA-SYSB</b>				<b>HEMA-SYSR</b>			
60-212	1	endotermni	96	40-132	1	endotermni	77
			163	132-211	-	endotermni	165
212-316	56	egzotermni	254	211-318	68	egzotermni	250
			283				275
316-456	32,5	egzotermni	431	318-453	28	egzotermni	425
456-633	-	oba	-	453-655	-	oba	-
633-700	1,5			655-700	2		

Termoanalitičke krivulje polimera s metakrilnom kiselinom (Slika 4.14, Prilog 7.3, Tablica 4.4) otkrivaju zanimljiv utjecaj bojila na toplinsko ponašanje ovog polimera.



**Slika 4.14.** DTA krivulje i krivulje gubitka mase MAA polimera sa i bez otiska u temperaturnom području 40-700 °C

Dok se kod polimera bez otiska NIP-MAA toplinska razgradnja uzorka odvija kroz pet područja, kod polimera s bojilima opažena su samo tri koraka gubitka mase. Kod svih polimera detektirano je početno smanjenje mase od 3 do 8 % koje završava u rasponu 125-140 °C, nakon čega slijedi interval bez gubitka mase. Kako je već prethodno opisano, ovaj gubitak mase pripisuje se razgradnji i izlasku slobodnih monomera, umreživala te uklanjanju otapala i adsorbirane vlage. Međutim, endotermni minimum isparavanja prisutan je jedino u DTA krivulji polimera bez otiska NIP-MAA i to pri 118 °C. Također, u području bez gubitka mase (~140-210 °C), jedino je kod NIP-MAA uočen endotermni događaj pri 164 °C, koji je kao i u prethodnim primjerima pripisan mekšanju strukture polimera. Kod polimera s bojilom u ovom području DTA tehnikom nisu zabilježene značajne toplinske promjene. Reakcije depolimerizacije koje se očituju kao naglašeni gubitak mase uzorka započinju najranije kod polimera bez otiska NIP-MAA pri 212 °C, slijede polimeri s kombinacijom bojila MAA-SYSB i MAA-SYSR (219 i 226 °C), dok polimeri s jednim bojilom pokazuju najveću stabilnost i čine skupinu uzoraka koji se razgrađuju na temperaturi od 235 °C i višoj. Iz TGA krivulje kod NIP-MAA bilo je moguće odrediti tri slabo odvojena područja gubitka mase. Istovremeno, kod uzoraka s otiskom, depolimerizacija i izgaranje odvijaju se tijekom dva područja gubitka mase. Promjene koje se događaju u polimerima u rasponu 200-460 °C primarno su egzotermnog karaktera. Kod NIP-MAA može se razlučiti pet djelomično preklapljenih egzotermnih

prijelaza, koji odgovaraju pucanju veza u strukturi polimera odnosno naknadnoj dodatnoj razgradnji polimernih fragmenata. Kao i kod prethodnih polimera uočen je niz preklopljenih egzotermnih i endotermnih efekata koji odgovaraju izgaranju nastalih fragmenata te razvoju i izlasku plinovitih produkata što je vidljivo i kod MAA polimera s otiskom. Uzorci s otiskom jednog bojila pokazuju četiri egzotermna prijelaza, čiji su maksimumi kod MAA-SY124 detektirani na najnižim, a kod MAA-SR19 na najvišim temperaturama u ovoj grupi uzoraka. DTA krivulje polimera s otiskom kombinacije bojila, MAA-SYSB i MAA-SYSR, sadrže tri egzotermna maksimuma i značajno se razlikuju od DTA krivulja ostalih polimera s metakrilnom kiselinom. Unatoč razlikama u mehanizmu razgradnje, kod svih polimera glavna uzorka može se smatrati izgorena (razgrađena) do temperature od oko 460 °C, nakon koje nisu zabilježene daljnje značajnije promjene mase. U literaturi se navodi da do temperature od 450-460 °C dolazi do potpunog raspada ovog tipa polimerne matice [158, 164, 165], što je slučaj i s uzorkom NIP-MAA. Kod uzoraka s otiskom najveći ostatak mase zabilježen je kod MAA-SYSB (13,5 %), a preostali uzorci su razgrađeni između 90 i 96 %.

**Tablica 4.4.** Podaci o toplinskoj stabilnosti NIP-MAA i odgovarajućih polimera s otiskom, mjereni simultanom tehnikom DTA/TGA u struji sintetskog zraka

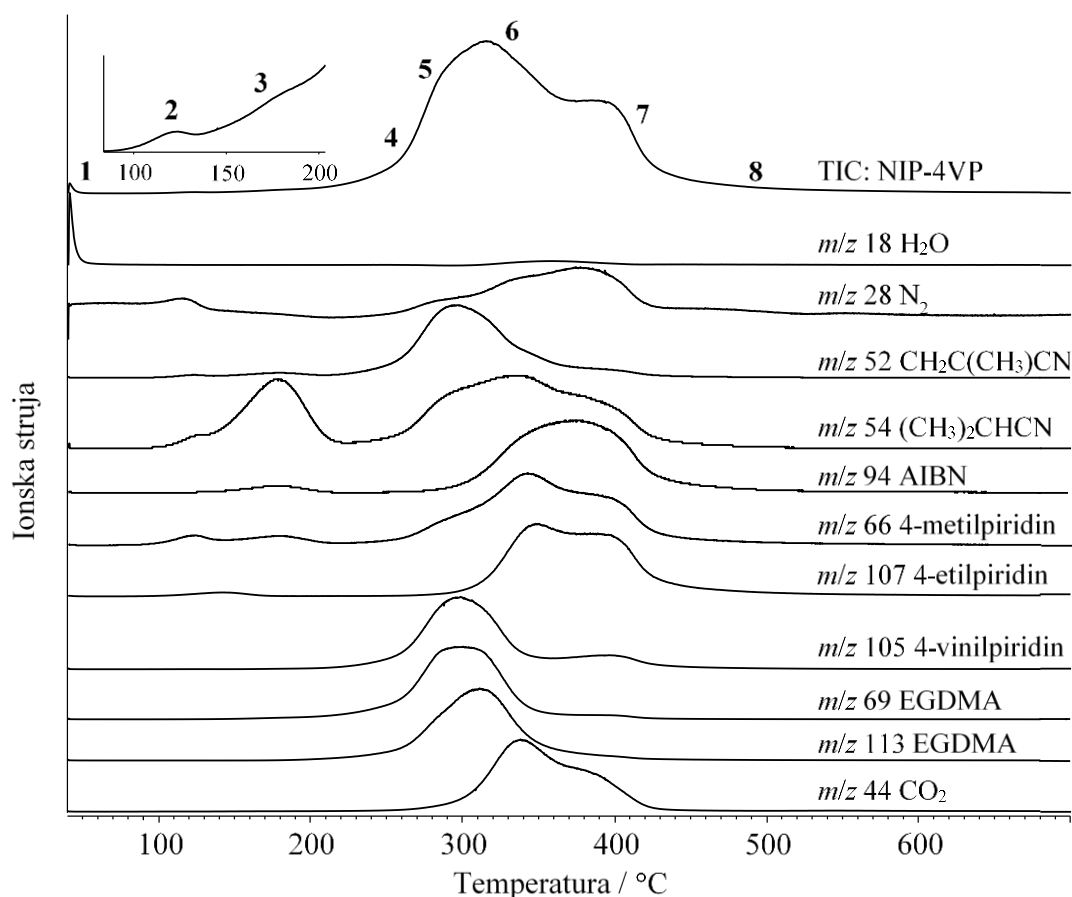
Gubitak mase		Toplinski događaj	Maksimum pika / °C	Gubitak mase		Toplinski događaj	Maksimum pika / °C
Temperaturno područje / °C	$\Delta m$ / %			Temperaturno područje / °C	$\Delta m$ / %		
<b>NIP-MAA</b>				<b>MAA-SY124</b>			
40-125	3	endotermni	118	40-140	5,5	egzotermni	50
125-212	-	endotermni	164	140-236	-	-	-
212-310	22,5	egzotermni	242	236-374	54,5	egzotermni	234
			278				279
			294				316
310-382	40	egzotermni	327	374-460	36	egzotermni	408
382-455	32	egzotermni	426				
455-620	-	egzotermni	-	460-700	-	egzotermni	-
620-700	1	egzotermni	637				
<b>MAA-SB35</b>				<b>MAA-SR19</b>			
40-130	5	egzotermni	51	40-132	3,5	egzotermni	-
130-235	-	-	-	132-241	-	-	-
235-375	54	egzotermni	240	241-375	54	egzotermni	242
			285				289
			327				327
375-461	37	egzotermni	414	373-461	32,5	egzotermni	420
461-700	-	egzotermni	-	461-700	-	egzotermni	-
<b>MAA-SYSB</b>				<b>MAA-SYSR</b>			
40-130	5,5	egzotermni	48	40-142	8	egzotermni	95
130-226	-	-	-	142-219	-	-	-
226-364	52,5	egzotermni	284	219-340	54	egzotermni	255
			321				288
364-462	28,5	egzotermni	430	340-458	29	egzotermni	426
462-700	-	egzotermni	-	458-667	-	egzotermni	-
				667-700	1		

Iz prethodnih rezultata može se zaključiti da su svi pripremljeni polimeri stabilni u rasponu temperatura 200-245 °C. Većina polimera s otiskom pokazala je veću toplinsku stabilnost u odnosu na odgovarajuće polimere bez otiska, što se posebno odnosi na polimere sa 4-vinilpiridinom i metakrilnom kiselinom. Međutim, ne može se isključiti da je povećana stabilnost tih polimera u stvari posljedica nepotpunog uklanjanja bojila iz strukture polimera,

iako LC-MS/MS tehnikom njihova prisutnost u ekstraktima nakon postupka pranja nije detektirana. Naime, u literaturi se navodi da neoprani polimeri, tj. oni koji sadrže molekule analita imaju veću toplinsku stabilnost u odnosu na odgovarajuće polimere bez otiska. Ovaj pozitivan učinak objašnjava se stvaranjem dodatnih veza između osnovnog polimera i analita, što učvršćuje strukturu polimera. S druge strane, polimeri s otiskom kod kojih je analit u potpunosti uklonjen pokazuju sličnu ili manju toplinsku stabilnost u odnosu na polimer bez otiska. To je pak posljedica destabilizacije strukture polimera zbog nastanka poroznije strukture nakon uklanjanja predloška odnosno molekule analita [161, 166, 167]. Kroz raspravu je bilo moguće uvidjeti da razlike u postignutom stupnju poroznosti, tj. morfologiji uzoraka također značajno doprinose mehanizmu toplinske razgradnje uzoraka, ponajprije kroz različitu dinamiku difuzije plinovitih produkata dobivenih razgradnjom gorenjem.

#### ***4.1.2.2. Analiza oslobođenih plinova sa spektrometrijom masa***

Analiza oslobođenih plinova spregnuta sa spektrometrijom masa (EGA-MS) primijenjena je kao dodatna tehnika za procjenu mehanizama toplinske razgradnje polimera temeljem informacija o kvalitativnom sastavu oslobođenih tvari. Oslobođanje plinovitih produkata tijekom EGA-MS analize praćeno je u temperaturnom području od 40 do 700 °C. Analizirani su polimeri bez otiska kao i njihove inačice s otiskom bojila. Dobiveni termogrami ionske struje ekstrahirani po karakterističnim omjerima  $m/z$  (EIC) za polimere bez otiska prikazani su na Slikama 4.15, 4.18, i 4.21, a termogrami ukupne ionske struje (TIC) polimera s obzirom na bojilo prikazani su na Slikama 4.16, 4.19 i 4.22. Toplinski rasponi i identificirani produkti za polimere bez otiska prikazani su u Tablicama 4.5, 4.7 i 4.9, a omjeri mase i naboja ionskih fragmenata ( $m/z$ ) pojedinih spojeva kao i temperaturna područja u kojima se pojavljuju prikazani su u Tablicama 4.6, 4.8 i 4.10.



**Slika 1.15.** Termogrami ukupne ionske struje (TIC) polimera bez otiska NIP-4VP i ionskih struja ekstrahiranih po karakterističnim omjerima  $m/z$ . Brojevima od 1 do 8 naznačena su glavna područja toplinske razgradnje

**Tablica 4.5.** Temperaturna područja razgradnje polimera bez otiska NIP-4VP i detektirani plinoviti produkti. U Tablici su navedeni i produkti koji nisu naznačeni na Slici 4.15

Područje	Temperaturno područje / °C	Maksimum pika / °C	Plinoviti produkti
1	40-60	-	H <sub>2</sub> O
2	90-135	120	N <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )CN, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCN, ksilen, 4-metilpiridin, 4-etilpiridin
3	135-200	175	4-etilpiridin, AIBN
4	200-250	-	EGDMA <sup>m</sup> , 4-vinilpiridin
5	250-300	-	EGDMA <sup>m</sup> , EGDMA <sup>s</sup> , 4-vinilpiridin
6	300-370	315	EGDMA <sup>m,s</sup> , 4-vinilpiridin, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O,
7	370-440	390	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> , različiti fragmenti
8	> 440	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> , različiti fragmenti

<sup>m</sup> monomer

<sup>s</sup> dio segmenta polimernih molekula

**Tablica 4.6.** Omjeri mase i naboja ( $m/z$ ) korišteni za identifikaciju plinovitih produkata i temperaturna područja u kojima se pojavljuju

Plinoviti produkti	$m/z$	Temperaturno područje / °C	Maksimum pika / °C
CH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub>	16, 15	> 380 kontinuirano	500
H <sub>2</sub> O	18, 17	40-55 300-410 > 410 kontinuirano	45 360 -
CO	28, 16	> 430 kontinuirano	-
N <sub>2</sub>	28	95-135	115
CO <sub>2</sub>	44, 28, 22	290-430 > 430 kontinuirano	340, 380 -
CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )CN	41, 67, 52	100-135	120
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCN	42, 68, 54	100-135	125
AIBN	121, 94, 54, 41	140-210	180
ksilen	91, 106	100-140	120
4-metilpiridin	93, 66, 39	100-130	120
4-etilpiridin	107, 92, 79, 65	100-160	140
4-vinilpiridin	105, 78, 52	200-340	300
EGDMA <sup>m</sup>	69, 41, 113, 170, 180	200-300	-
EGDMA <sup>s</sup>	69, 41, 113, 170, 180 + $m/z > 200$	290-360	310
različiti fragmenti	kombinacije $m/z$ bez odgovarajućih omjera	370-440 > 440 kontinuirano	- -

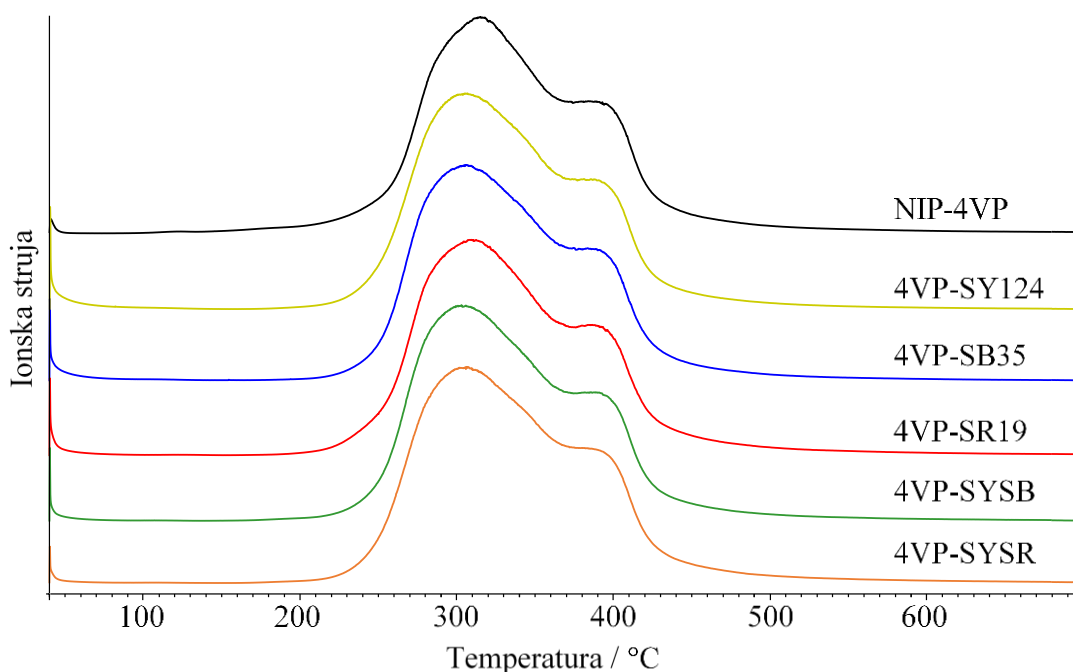
<sup>m</sup> monomer      <sup>s</sup> dio segmenta polimernih molekula

Profil ukupne ionske struje polimera bez otiska NIP-4VP može se podijeliti u osam područja koja označavaju glavne stupnjeve toplinske razgradnje. Na niskim temperaturama ukupna ionska struja je mala, ali daje vrijedne informacije o događajima koji prethode degradaciji polimera. U samom početku analize u rasponu 40-60 °C (područje 1) dolazi do otpuštanja molekula vode, koje obzirom na potpuno organski put pripreve uzoraka, potječu od vlage iz zraka adsorbirane na površinu polimera. Otpuštanje vode koja se pri višim temperaturama pojavljuje zajedno s CO<sub>2</sub> i CO može se pripisati izgaranju organskih spojeva. U spektrima masa u području niskih temperatura nije detektirana prisutnost otapala acetonitrila i acetona koji su korišteni u pripravi odnosno pranju polimera, a nije detektiran ni značajan udio slobodnih molekula umreživala EGDMA i monomera 4-vinilpiridina. S povećanjem temperature u području 90-135 °C (pik 2), slijedi istovremeno razvijanje dušika (N<sub>2</sub>), 2-metil-2-propen nitrila

( $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$ ) i 2-metilpropan nitrila ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$ ), koji su razgradni produkti inicijatora 2,2'-azobis(izobutironitrila) (AIBN). Razgradni produkti nastali su vjerojatno već u postupku pripreme uzoraka te su ostali zarobljeni u mikroporama polimera, a njihovo oslobađanje moglo bi se povezati s mekšanjem polimera uslijed zagrijavanja. Ovoj pretpostavci ide u prilog nekoliko činjenica. Pri višim temperaturama detektirane su i nerazgrađene molekule AIBN-a. Nadalje, kod polimera s otiskom nije zabilježeno oslobađanje ovih spojeva, što se može objasniti njihovim lakšim uklanjanjem zbog manjeg broja mikropora (Poglavlje 4.1.1.2). Ovakva zapažanja u skladu su s rezultatima DTA analize, kojom je kod uzorka NIP-4VP registriran slabi endotermni minimum pri 120 °C, dok kod uzoraka s otiskom takve promjene nema. Doprinos intenzitetu pika 2 daju i 4-metilpiridin odnosno 4-etilpiridin kao razgradni produkti 4-vinilpiridina. U ovom temperaturnom području detektirani su i tragovi ksilena (nije prikazan na Slici 4.15). Poznato je da dimerizacija i ciklizacija nižih alkena mogu voditi razvoju aromatskih ugljikovodika, premda je takva pojava uobičajena pri višim temperaturama [168]. U nastavku termograma može se razlučiti blagi, ali novi porast ionske struje koji čini područje 3, kojemu najviše doprinosi oslobađanje već spomenutog nerazgrađenog AIBN-a kao i nastavak oslobađanja 4-etilpiridina. Područje 4 (200-250 °C) može se smatrati početkom razgradnje ili točnije depolimerizacije uzorka, tijekom koje dolazi do pucanja primarnih veza na krajevima polimernog lanca ili na mjestu najslabije veze u lancu uz oslobađanje monomernih jedinica 4-vinilpiridina i umreživala EGDMA. Ove dvije komponente progresivno se razvijaju u području 5. Time je potvrđeno da iznad temperature 250 °C dolazi do statističkog pucanja primarnih veza ostatka polimernih lanaca uz gotovo potpuno uklanjanje monomernih jedinica, a posljedično i do značajnog smanjenja mase polimera što je i vidljivo iz TGA krivulje na Slici 4.12 i Prilogu 7.1. Pri temperaturi od oko 300 °C tj. na prijelazu u područje označeno brojem 6, u spektrima masa upadljivo se povećava intenzitet ionske struje fragmenta  $m/z$  113 u odnosu na  $m/z$  69, koji su prikazani na Slici 4.15, a korišteni su za praćenje oslobađanja EGDMA monomera. Stoga bi se moglo zaključiti da u ovoj fazi razgradnje ne nastaju samo monomeri EGDMA, nego da dolazi i do njihove toplinske razgradnje, ali i do nastajanja polimernih segmenata različite duljine lanca koji sadrže EGDMA i tako doprinose promijenjenom izgledu spektara masa [169]. Nastajanje duljih segmenata polimernih molekula potvrđuje prisutnost fragmenata u spektrima masa čiji je  $m/z$  veći od 198, a koji odgovara molekulskom maksimumu EGDMA monomera. Prema literaturi, toplinska razgradnja većine polimera odvija se mehanizmom slobodnih radikala, a do nastajanja polimernih segmenata različite duljine lanca i povećanja molekulske mase dolazi uslijed disproporcioniranja ili kombinacije dvaju radikala [163]. Kako su ove reakcije karakteristične za fazu terminacije moglo bi se reći da ona započinje



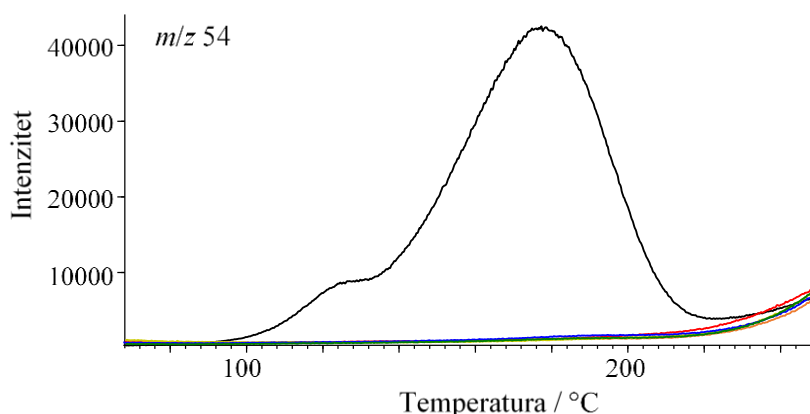
već pri 300 °C i završava oko 360 °C, nakon koje su intenziteti ionski struja fragmenata, koji opisuju 4-vinilpiridin ( $m/z$  105), EGDMA monomer i polimerne segmente koji sadrže EGDMA ( $m/z$  69 i  $m/z$  113), značajno smanjeni. Postepeno smanjenje intenziteta ovih vrsta prati i postepeno povećanje signala CO<sub>2</sub>, čiji je razvoj posljedica izgaranja polimernih ostataka uz pomoć kisika iz zraka. Maksimum razvoja CO<sub>2</sub> zabilježen je pri temperaturi 340 °C, što se podudara s endotermnim minimumom pri 343 °C u DTA krivulji (Slika 4.12, Prilog 7.1). Sedmi stupanj u termogramu odraz je intenzivne toplinsko-oksidacijske razgradnje polimernih ostataka, što u spektrima masa rezultira nizom ionskih fragmenata koji opisuju složenu smjesu razgradnih produkata, uključujući H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> i CH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> (nije prikazan na Slici 4.15). Razvijanje metana ukazuje na raspad alkilnih lanaca. Nakon 410 °C naglo se smanjuje intenzitet ukupne ionske struje (TIC), a spektri masa snimljeni u temperaturnom području 8 (iznad 440 °C) uglavnom pokazuju prisutnost CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> i CH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>, što u konačnici vodi do stvaranja karboniziranog nerazgradivog ostatka.



**Slika 4.16.** Termogrami ukupne ionske struje (TIC) polimera bez otiska NIP-4VP i odgovarajućih polimera s otiskom bojila

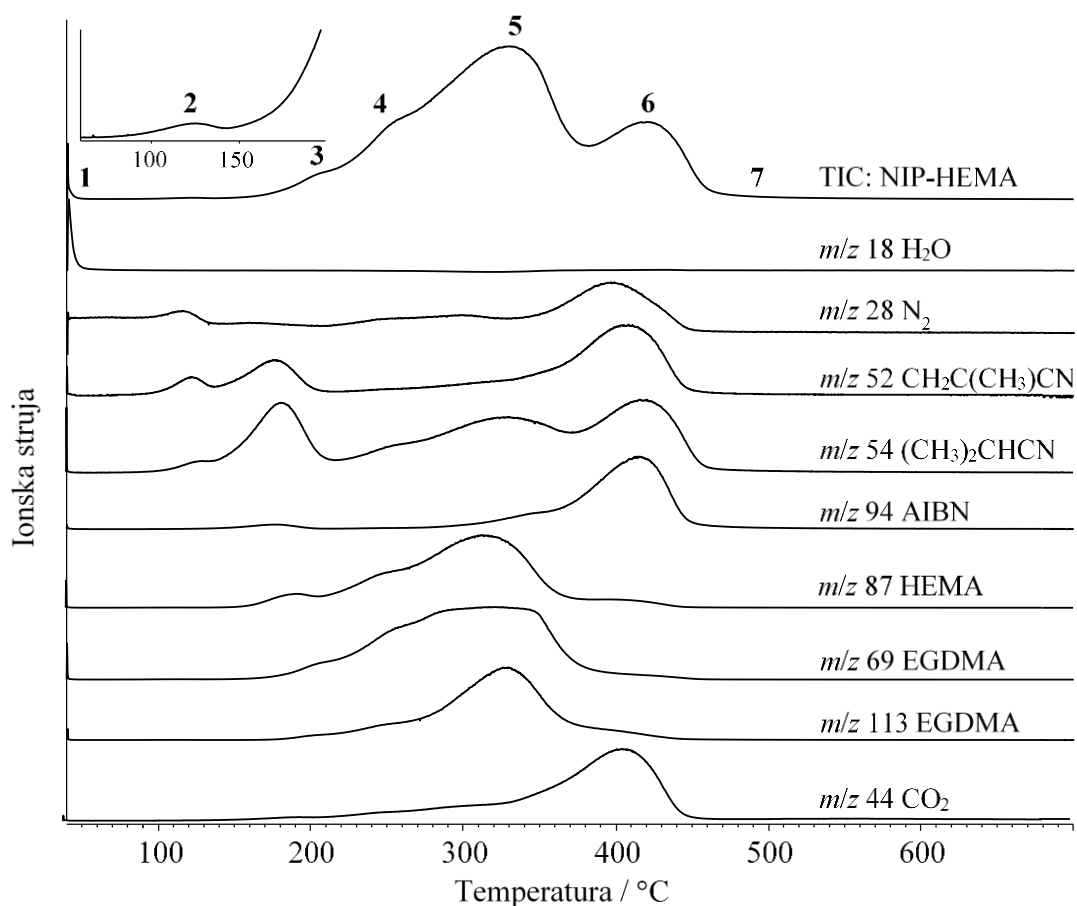
Profili termograma polimera na bazi 4-vinilpiridina s otiskom bojila slični su, kako međusobno, tako i s termogramom uzorka NIP-4VP (Slika 4.16). Ipak, detaljnom analizom mogu se uočiti i određene razlike koje su najjače naglašene u niskotemperaturnom području. Termogrami se mogu podijeliti na 6 temperaturnih područja razgradnje: 1) 40-100 °C, 2) 220-250 °C, 3) 250-

310 °C, 4) 310-370 °C, 5) 370-440 °C i 6) > 440 °C. Pri niskim temperaturama, u području 1, kao osnovne komponente identificirani su slobodna EGDMA i 4-vinilpiridin čiji je udio u ukupnoj ionskoj struji znatno veći od udjela adsorbirane vode. Prisutnost veće količine nepolimeriziranog početnog materijala kod polimera s otiskom u odnosu na NIP-4VP, ukazuje na smanjeni stupanj polimerizacije zbog utiskivanja bojila u strukturu polimera. Kako je već prethodno rečeno, kod polimera s otiskom izostao je razvoj plinovitih produkata u rasponu temperatura 100-220 °C (Slika 4.17) kao posljedica manjeg broja mikropora, ali i povećanja ukupnog promjera pora u uzorcima (Poglavlje 4.1.1.2).



**Slika 4.17.** Termogrami ionske struje polimera bez otiska NIP-4VP (crno) i polimera s otiskom ekstrahiranih po omjeru  $m/z$  54, koji predstavljaju oslobađanje 2-metilpropan nitrila i AIBN

Također, kod polimera s otiskom, depolimerizacija uz oslobađanje monomera EGDMA i 4-vinilpiridina započinje na nešto višoj temperaturi (220 °C) u odnosu na NIP-4VP. Međutim, kod polimera s otiskom depolimerizacija i statističko pucanje veza uz uklanjanje monomernih jedinica odvijaju se brže, budući je maksimum razvoja plinovitih produkata kod utisnutih polimera (~310 °C) uočen čak na nešto nižoj temperaturi nego kod NIP-4VP (Slika 4.16). Daljnjim povećanjem temperature započinje faza terminacije i svi uzorci ponašaju se veoma slično. Treba naglasiti da u cijelom istraživanju ni kod jednog uzorka polimera s otiskom, ovom tehnikom, nisu detektirani ostaci bojila.



**Slika 4.18.** Termogrami ukupne ionske struje (TIC) polimera bez otiska NIP-HEMA i ionskih struja ekstrahiranih po karakterističnim omjerima  $m/z$ . Brojevima od 1 do 7 naznačena su glavna područja toplinske razgradnje

**Tablica 4.7.** Temperaturna područja razgradnje polimera bez otiska NIP-HEMA i detektirani plinoviti produkti. U Tablici su navedeni i produkti koji nisu naznačeni na Slici 4.18

Područje	Temperaturno područje / °C	Maksimum pika / °C	Plinoviti produkti
1	40-50	-	H <sub>2</sub> O, EGDMA, HEMA
2	90-135	120	N <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )CN, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCN, ksilen
3	135-215	200	AIBN, HEMA, EGDMA <sup>m</sup>
4	215-260	250	EGDMA <sup>m</sup> , HEMA
5	260-370	320	EGDMA <sup>m,s</sup> , HEMA, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O,
6	370-460	410	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> , različiti fragmenti
7	> 460	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> , različiti fragmenti

<sup>m</sup> monomer

<sup>s</sup> dio segmenta polimernih molekula

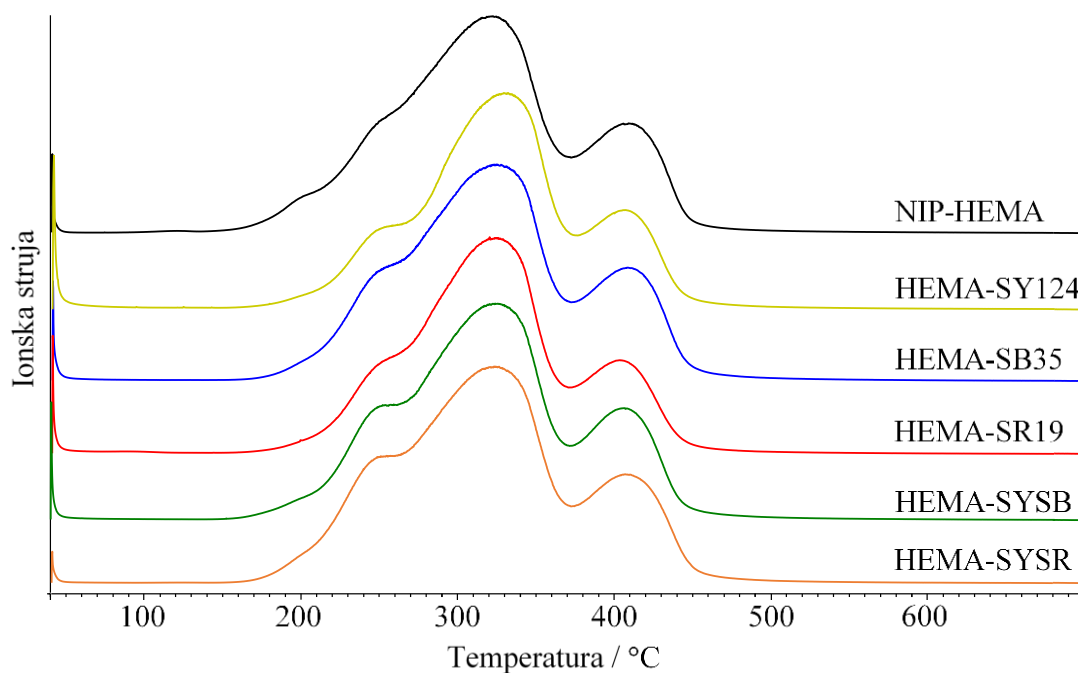
**Tablica 4.8.** Omjeri mase i naboja ( $m/z$ ) korišteni za identifikaciju plinovitih produkata i temperaturna područja u kojima se pojavljuju

Plinoviti produkti	$m/z$	Temperaturno područje / °C	Maksimum pika / °C
CH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub>	16, 15	> 360 kontinuirano	410
H <sub>2</sub> O	18, 17	40-55 340-450 > 450 kontinuirano	45 - -
CO	28, 16	340-450 > 450 kontinuirano	395 -
N <sub>2</sub>	28	95-135	115
CO <sub>2</sub>	44, 28, 22	340-450 > 450 kontinuirano	400 -
CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )CN	41, 67, 52	100-135	120
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCN	42, 68, 54	100-130	125
AIBN	121, 94, 54, 41	140-210	180
ksilen	91, 106	100-140	120
HEMA	69, 41, 87, 100	150-205 205-260 260-370	190 250 310
EGDMA <sup>m</sup>	69, 41, 113, 170, 180	170-210 210-260 260-370	200 250 -
EGDMA <sup>s</sup>	69, 41, 113, 170, 180 + $m/z > 200$	290-370	325
različiti fragmenti	kombinacije $m/z$ bez odgovarajućih omjera	370-460 > 460 kontinuirano	- -

<sup>m</sup> monomer      <sup>s</sup> dio segmenta polimernih molekula

U termogramu polimera sa 2-hidroksietil metakrilatom bez otiska (Slika 4.18) može se razlučiti sedam stupnjeva toplinske razgradnje. Za razliku od polimera sa 4-vinilpiridinom u području 1 osim adsorbirane vode prisutne su i molekule neizreagiranog početnog materijala, EGDMA i HEMA. Molekule otapala acetonitrila i acetona, kao i kod svih drugih uzoraka, nisu detektirane. Pikovi označeni kao 2 i 3, koji obuhvaćaju raspon temperatura od 90-135 °C odnosno 135-215 °C, predstavljaju oslobađanje razgradnih produkata inicijatora 2,2'-azobis(izobutironitrila) ali i njegovih nerazgrađenih molekula. I u ovom slučaju prisutnost im se može obrazložiti zadržavanjem u mikroporama uzorka i naknadnim oslobađanjem zbog relaksacije strukture polimera potaknute toplinskom obradom. Zapažanja su sukladna DTA krivulji uzorka NIP-HEMA na kojoj su ovom području zabilježena dva endotermna minimuma (Slika 4.13, Prilog 7.2, Tablica 4.3). U području 3, oko 150 °C primijećen je razvoj ionske struje koji potječe od

HEMA monomera, a pri nešto višoj temperaturi (170 °C) i EGDMA monomera, što se može smatrati naznakom početka depolimerizacije uzorka. U termogramu polimera NIP-HEMA, faze depolimerizacije i statističkog cijepanja veza uz nastajanje EGDMA i HEMA monomera, vidljive su kao dva odvojena područja označena brojevima 3 i 4, koja se protežu do temperature 260 °C. Daljnjim zagrijavanjem zabilježen je jaki razvoj ukupne ionske struje (260-320 °C, dio područja 5), a spektri masa otkrivaju da pri temperaturi 290 °C započinje faza terminacije koja traje do kraja područja 5, odnosno 370 °C. Fazu terminacije razgradnje polimera karakterizira porast i zatim pad ionske struje fragmenata  $m/z$  113 (koji predstavlja EGDMA) i  $m/z$  100 (koji predstavlja HEMA), pojava fragmenata više molekulske mase čiji je  $m/z$  veći od 200 te povećanje signala CO<sub>2</sub>. U području 6 i 7 odvija se sustavno izgaranja polimernih ostataka uz oslobađanje organskih spojeva različitih molekulske mase i plinova CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> i CH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>.

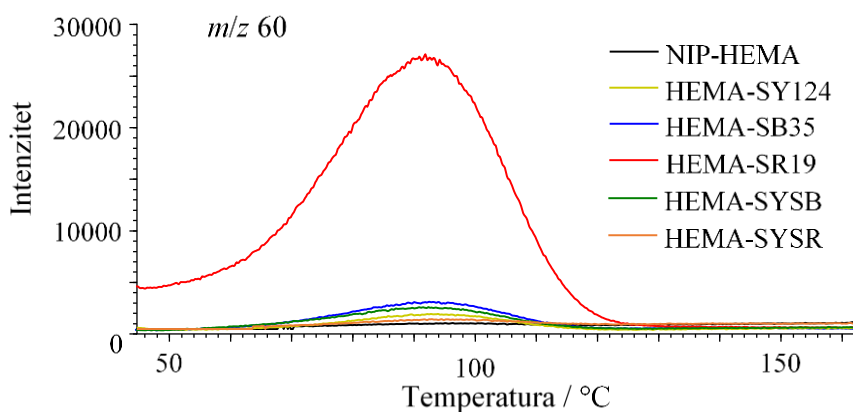


**Slika 4.19.** Termogrami ukupne ionske struje (TIC) polimera bez otiska NIP-HEMA i odgovarajućih polimera s otiskom bojila

Kod uzoraka s otiskom iz ove grupe polimera termogrami se mogu podijeliti na šest temperaturnih područja razgradnje: 1) 40-50 °C, 2) 135-260 °C, 3) 260-370 °C, 4) 310-370 °C, 5) 370-460 °C i 6) > 460 °C (Slika 4.19). U odnosu na NIP-HEMA može se izdvojiti nekoliko najznačajnijih razlika. Prva se odnosi na područje 100-200 °C, u kojemu nije došlo do otpuštanja razgradnih produkata inicijatora AIBN kao ni njegovih nerazgrađenih molekula, zbog već objašnjenih razloga. Nadalje, kod uzoraka s otiskom u području 150-215 °C

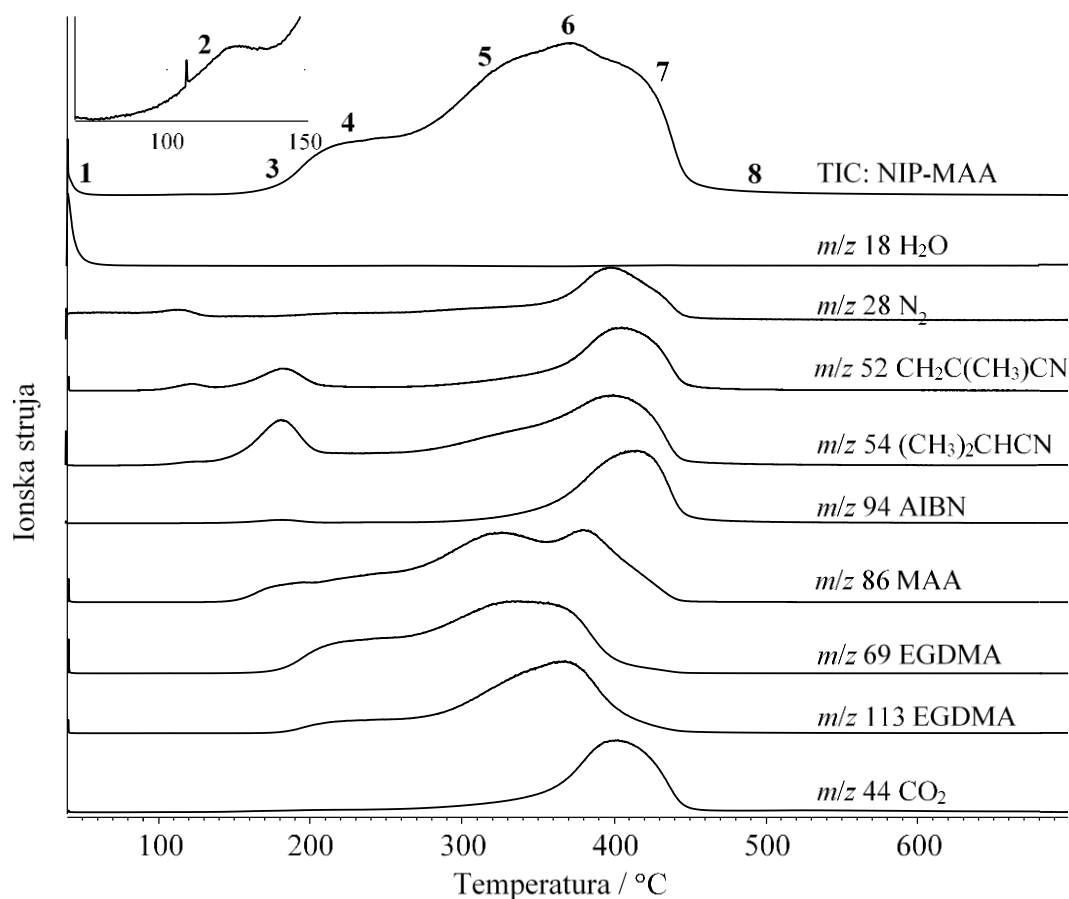
primijećeno je slabije oslobađanje EDGMA i HEMA monomera nego kod uzorka bez otiska, što ukazuje na manji utjecaj mehanizma depolimerizacije na početku razgradnje. Naravno, povećanjem temperature razgradnja se ubrzava zahvaljujući statističkom cijepanju primarnih veza polimernih lanaca. Ovakvo promijenjeno toplinsko ponašanje neosporno je posljedica utiskivanja bojila u strukturu polimera. Pri višim temperaturama, posebno u fazi intenzivne razgradnje polimera i izgaranja njegovih ostataka, utjecaj utiskivanja bojila više nije vidljiv i svi polimeri pokazuju veoma slično toplinsko ponašanje. U nastavku, potrebno je naglasiti veću toplinsku stabilnost koja je uočena kod HEMA-SY124 uzorka, a odnosi se na slabiji razvoj ionske struje u području 135-260 °C, što je vidljivo i iz termogravimetrijskih podataka (Slika 4.13, Prilog 7.2, Tablica 4.3), gdje glavni gubitak mase uzorka započinje pri 245 °C. Međutim, kako je u intervalu do 331 °C (što je ujedno temperatura maksimuma ionske struje i najjača razgradnja koju pokazuje EGA-MS tehnika) razgrađeno gotovo 70 % mase uzorka, može se zaključiti da je početna odgoda toplinske razgradnje uzorka, nadoknađena bržom razgradnjom pri višim temperaturama. Osim HEMA-SY124, uzorci HEMA-SYSB i HEMA-SYSR također imaju dobru podudarnost u temperaturama maksimalne razgradnje koje su određene EGA i TGA tehnikama (~320 °C). Dok je kod NIP-HEMA, HEMA-SB35 i HEMA-SR19 maksimalna razgradnja određena na temperaturi višoj za ~10 °C u odnosu na rezultate termogravimetrijske analize.

Suprotno stabilnosti HEMA-SY124 uzorka, kod polimera s otiskom kombinacije bojila HEMA-SYSR, primijećen je najjači razvoj ionske struje u rasponu 190-260 °C u odnosu na druge uzorke. Ovakvo ponašanje značilo bi da, nakon što toplinska razgradnja započne, HEMA-SYSR ima najmanju stabilnost. Moguće objašnjenje moglo bi se pronaći u rezultatima BET analize (Tablica 4.1), koja je pokazala da ovaj uzorak ima najveći ukupni volumen pora i mikropora, što bi moglo utjecati na podložnost toplinskoj razgradnji. Kod uzorka HEMA-SR19 u DTA krivulji pri 90 °C prisutan je dobro definiran egzotermni maksimum, kakav se ne nalazi kod ostalih uzoraka. Kako je HEMA-SR19 jedini uzorak u ovoj skupini kod kojega je u rasponu 65-120 °C registriran značajan razvoj octene kiseline ( $m/z$  43, 45, 60) (Slika 4.20) s maksimumom na 95 °C, gotovo je sigurno da je to uzrok spomenutog egzoternog događaja.



**Slika 4.20.** Termogrami ionske struje polimera bez otiska NIP-HEMA i polimera s otiskom ekstrahiranih po omjeru  $m/z$  60, koji predstavlja oslobađanje octene kiseline

S druge strane, rezultati EGA-MS analize nisu dali informacije koje bi omogućile dodatno objašnjenje endotermnih minimuma kod uzoraka HEMA-SYSR i HEMA-SYSB.



**Slika 4.21.** Termogrami ukupne ionske struje (TIC) polimera bez otiska NIP-MAA i ionskih struja ekstrahiranih po karakterističnim omjerima  $m/z$ . Brojevima od 1 do 8 naznačena su glavna područja toplinske razgradnje

**Tablica 4.9.** Temperaturna područja razgradnje polimera bez otiska NIP-MAA i detektirani plinoviti produkti. U Tablici su navedeni i produkti koji nisu naznačeni na Slici 4.21

Područje	Temperaturno područje / °C	Maksimum pika / °C	Plinoviti produkti
1	40-60	-	H <sub>2</sub> O, EGDMA
2	90-135	120	N <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )CN, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCN, ksilen
3	135-180	-	ksilen, AIBN, MAA
4	180-260	230	EGDMA <sup>m</sup> , MAA
5	260-360	340	EGDMA <sup>m</sup> , EGDMA <sup>s</sup> , MAA
6	360-390	370	EGDMA <sup>m,s</sup> , MAA, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O,
7	390-455	410	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> , različiti fragmenti
8	> 455	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> , različiti fragmenti

<sup>m</sup> monomer      <sup>s</sup>dio segmenta polimernih molekula

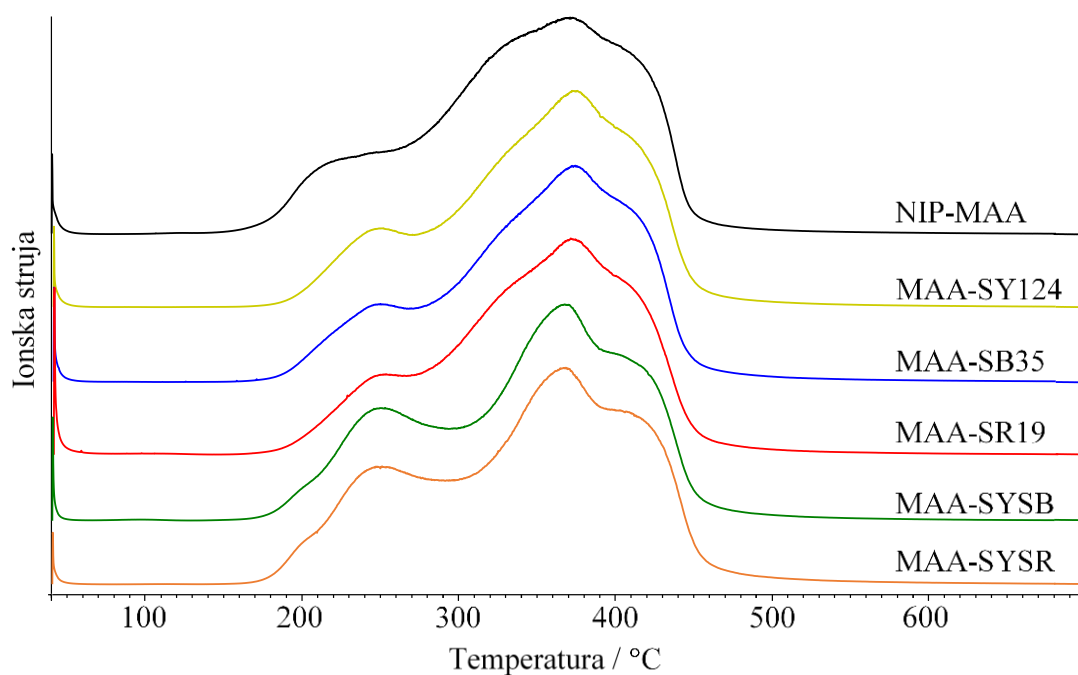
**Tablica 4.10.** Omjeri mase i naboja (*m/z*) korišteni za identifikaciju plinovitih produkata i temperaturna područja u kojima se pojavljuju

Plinoviti produkti	<i>m/z</i>	Temperaturno područje / °C	Maksimum pika / °C
CH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub>	16, 15	> 360 kontinuirano	420
H <sub>2</sub> O	18, 17	40-55 370-450 > 450 kontinuirano	- - -
CO	28, 16	350-450 > 450 kontinuirano	400 -
N <sub>2</sub>	28	95-135	115
CO <sub>2</sub>	44, 28, 22	360-450 > 450 kontinuirano	400 -
CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )CN	41, 67, 52	100-135	120
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCN	42, 68, 54	100-140	120
AIBN	121, 94, 54, 41	145-205	180
ksilen	91, 106	105-160	130
MAA	41, 86, 69, 45	150-200 200-260 260-355	190 250 325
EGDMA <sup>m</sup>	69, 41, 113, 170, 180	180-260 260-370	240 250
EGDMA <sup>s</sup>	69, 41, 113, 170, 180 + <i>m/z</i> > 200	310-370	325
različiti fragmenti	kombinacije <i>m/z</i> bez odgovarajućih omjera	370-455 > 455 kontinuirano	- -

<sup>m</sup> monomer      <sup>s</sup>dio segmenta polimernih molekula



Termogram polimera s metakrilnom kiselinom bez otiska opisuje osam stupnjeva toplinske razgradnje. Prva tri stupnja slična su kao i kod prethodnih vrsta polimera, s tom razlikom da se uz već poznate razgradne produkte inicijatora i nerazgrađeni AIBN u ovom slučaju oslobađa molekula metakrilne kiseline (MAA). Kod NIP-MAA faza depolimerizacije i statističkog pucanja veza u polimernim lancima, koje rezultira oslobađanjem primarno monomernih jedinica EDGMA i MAA, traje do 310 °C, što je najširi temperaturni raspon u odnosu na druge vrste polimera. Nakon 310 °C, pojačava se ionska struja fragmenta  $m/z$  113, nastaju polimerni fragmenti molekulskih masa iznad  $m/z$  200, pa se može reći da toplinska razgradnja polimera prelazi u fazu terminacije. Temperatura od 310 °C, očitana je i kao završna temperatura prvog značajnog gubitka mase u TGA krivulji (Slika 4.14, Tablica 4.4). Faza terminacije intenzivno traje do 390 °C, nakon čega započinje toplinsko-oksidacijska razgradnja organskih spojeva i polimernih ostataka.



**Slika 4.22.** Termogrami ukupne ionske struje (TIC) polimera bez otiska NIP-MAA i odgovarajućih polimera s otiskom bojila

U dosadašnjim razmatranjima uočene su manje ili veće razlike u profilima termograma polimera bez otiska i polimera s otiskom. Tako je i kod polimera na bazi metakrilne kiseline, jedino što su uočene razlike znatno veće i pokazuju određenu sljedivost. Kako se vidi na Slici 4.22, toplinska razgradnja polimera s otiskom mogla bi se podijeliti u dvije grupe. Prvu grupu čine polimeri s otiskom jednog bojila MAA-SY124, MAA-SB35 i MAA-SR19, dok se u drugoj

grupi nalaze polimeri s kombinacijom bojila MAA-SYSB i MAA-SYSR. Kod obje grupe uzoraka termogrami se mogu podijeliti u šest područja, ali s različitim temperaturnim rasponima što je posebno izraženo u području srednjih temperatura, tj. rasponu temperatura u kojem se odvija glavina toplinske razgradnje uzoraka, što je sažeto u Tablici 4.11.

**Tablica 4.11.** Temperaturna područja razgradnje polimera bez otiska NIP-MAA i s otiskom

Područje	Temperaturno područje / °C		
	NIP-MAA	Polimeri s otiskom jednog bojila	Polimeri s otiskom kombinacije bojila
1	40-60	40-60	40-60
2	90-135	-	-
3	135-180	-	-
4	180-260	170-270	170-210
5	260-360	270-355	210-295
6	360-390	355-400	295-390
7	390-455	400-455	390-455
8	> 455	> 455	> 455

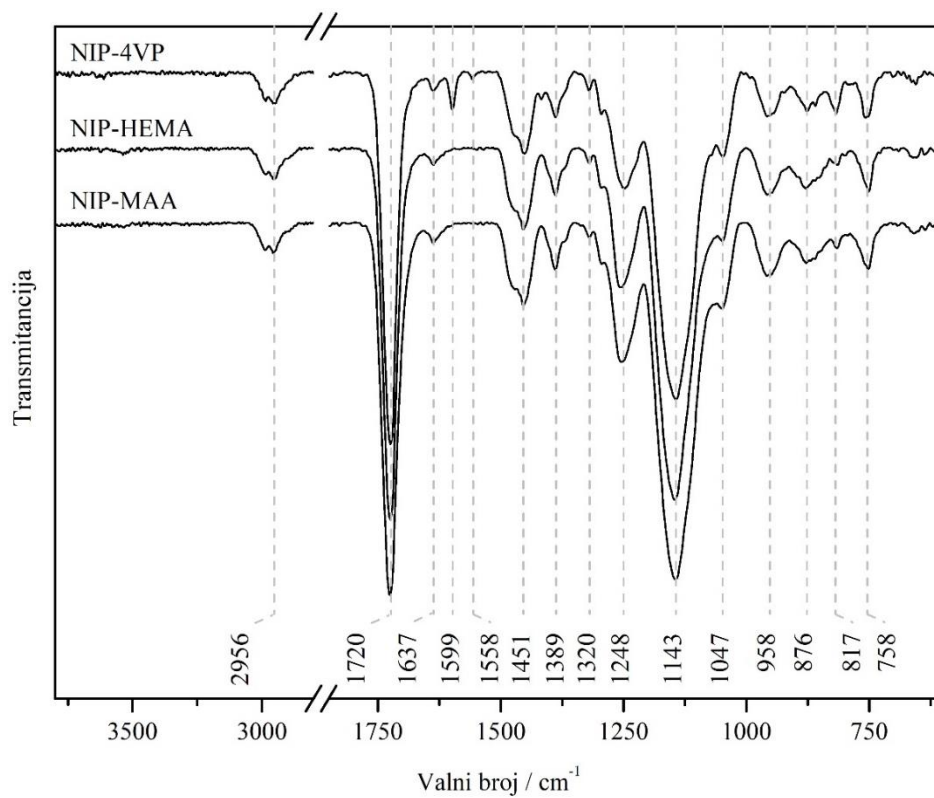
Ako se ostavi po strani područje od 40-60 °C, kao i činjenica da kod polimera s otiskom već očekivano nisu detektirani razgradni produkti molekule inicijatora, može se izvući više zaključaka. Polimeri s otiskom jednog bojila razgradnju započinju na sličnoj temperaturi kao i polimeri s kombinacijom bojila, ali se razgradnja u rasponu 170-270 °C odvija pretežno jednim mehanizmom i to vjerojatno depolimerizacijom budući je rast ionske struje umjeren. Nova faza razgradnje iznad 270 °C, jasno je odijeljena pregibom na krivulji termograma i potpomognuta je jačim doprinosom statističkog cijepanja veza. Na nju se pak u kontinuitetu nastavlja faza terminacije, koja u rasponu 355-400 °C postaje osnovni način razgradnje. Za razliku, razgradnja polimera s kombinacijom bojila započinje depolimerizacijom (170-210 °C) na koju se nadovezuje statističko cijepanje veza (210-295 °C), što rezultira intenzivnijim razvojem ionske struje EGDMA i MAA monomera i većim gubitkom mase. Slijedi ih, pregibom na krivulji, odvojena faza terminacije koja završava na oko 390 °C. Pri još višim temperaturama gube se razlike među uzorcima i završno izgaranje polimernih ostataka i organskih spojeva odvija se sličnim ritmom. Od dodatnih specifičnosti može se naglasiti jedino razvijanje octene kiseline kod MAA-SR19, u rasponu 70-115 °C, s maksimumom na 90 °C

Tehnikom analize oslobođenih plinova potvrđene su razlike u toplinskoj stabilnosti i razgradnim putovima među različitim vrstama polimera, a također je potvrđen te dodatno pojašnjen utjecaj utiskivanja bojila u strukturu polimera. Uočeno je da se razgradnja svih polimernih uzoraka odvija sličnim mehanizmima, ali različitim intenzitetima i trajanja što se jasno odražava kroz razlike u profilima termograma. Najmanji utjecaj utiskivanja bojila u osnovni polimer na toplinsku razgradnju određen je kod polimera sa 4-vinilpiridinom, dok je otisak bojila kod polimera s metakrilnom kiselinom prouzročio najjasnije promjene u toplinskom ponašanju.

### **4.1.3. Infracrvena spektrometrija s Fourierovim transformacijama**

Metoda infracrvene spektrometrije s Fourierovim transformacijama (FTIR) primijenjena je s ciljem utvrđivanja karakteristika kemijske strukture pripremljenih polimera bez otiska, polimera s otiskom bojila i polimera s otiskom bojila kojima je bojilo prethodno uklonjeno ispiranjem acetonom.

FTIR spektri polimera bez otiska (NIP-4VP, NIP-HEMA, NIP-MAA) prikazani su na Slici 4.23, dok su spektri polimera s otiskom bojila Solvent Blue 35, prije i nakon uklanjanja bojila, prikazani na Slikama 4.24-4.26. Spektri polimera s otiskom bojila SY124, SR19 i njihovih kombinacija SYSR i SYSB, prije i nakon uklanjanja bojila, prikazani su u Prilozima 7.4-7.9. Opažene vibracijske vrpce asignirane su sukladno literaturnim podacima i objedinjene u Tablicama 4.12-4.14. Bojilo SB35 odabrano je za prikaz iz razloga što njegovo utiskivanje u polimer, kao i uklanjanje, uzrokuje tri različita učinka, koja dobro opisuju i učinke drugih bojila.



**Slika 4.23.** FTIR spektri polimera bez otiska NIP-4VP, NIP-HEMA i NIP-MAA

**Tablica 4.12.** Vibracijske vrpce u FTIR spektrima polimera bez otiska NIP-4VP te 4VP polimera s otiskom bojila, prije i nakon uklanjanja bojila. Deblje otisnute vrijednosti naglašavaju povećanje intenziteta vrpce u odnosu na polimer bez otiska

Valni broj / cm <sup>-1</sup>											
NIP-4VP	4VP-SY124		4VP-SB35		4VP-SR19		4VP-SYSB		4VP-SYSR		Vibracija
	prije	nakon	prije	nakon	prije	nakon	prije	nakon	prije	nakon	
2985 w	2983 w	2983 w	2985 w	2984 w	2987 w	2983 w	2983 w	2982 w	2985 w	2983 w	v <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
2956 w	2957 w	2956 w	2955 w	2950 s	2954 w	2949 w	2955 w	2955 w	2953 w	2955 w	v <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>
-	2927 w	2927 w	2928 w	-	-	-	-	-	-	-	v <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
2917 w	-	-	-	2913 w	2917 w	2917 w	-	-	-	-	v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>
1725 s	1722 s	1724 s	1720 s	1722 s	1725 s	1726 s	1722 s	1724 s	1720 s	1723 s	v C=O
1637 w	<b>1637 w</b>	1638 w	<b>1637 w</b>	<b>1638 w</b>	1638 w	1639 w	<b>1637 w</b>	<b>1638 w</b>	<b>1637 w</b>	<b>1638 w</b>	v C=C
1599 w	1598 w	1599 w	1597 w	1598 w	1598 w	1599 w	1598 w	1599 w	1598 w	1598 w	v piridin
1558 w	1558 w	1558 w	1557 w	1560 w	1559 w	1556 w	1558 w	1557 w	1559 w	1557 w	v piridin
1472 sh	1472 sh	1472 sh	1472 sh	1472 sh	1471 sh	1471 sh	1472 sh	1472 sh	1473 sh	1473 sh	δ <sub>sc</sub> CH <sub>2</sub>
1451 m	1454 m	1454 m	1453 m	1453 m	1452 m	1453 m	1454 m	1454 m	1453 m	1453 m	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> , δ <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>
1417 w	1416 w	1417 w	1417 w	1417 w	1416 w	1418 w	1416 w	1417 w	1415 w	1417 w	v piridin
1401 sh	1401 w	1401 sh	1401 w	1401 sh	1401 sh	1401 sh	1401 w	1401 sh	1401 w	1401 sh	δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> , δ <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>
1389 w	1388 w	1388 w	1387 w	1388 w	1389 w	1388 w	1388 w	1388 w	1388 w	1388 w	
1368 sh	1369 w	1369 w	1368 w	1368 sh	1368 sh	1368 sh	1369 w	1369 w	1368 w	1368 sh	
1320 w	<b>1320 w</b>	1320 w	<b>1320 w</b>	<b>1320 w</b>	1321 w	1321 w	<b>1320 w</b>	<b>1320 w</b>	<b>1320 w</b>	<b>1320 w</b>	v C-O monomer
1296 w	<b>1295 m</b>	1296 w	<b>1295 m</b>	<b>1296 w</b>	1295 w	1296 w	<b>1295 m</b>	<b>1296 w</b>	<b>1295 m</b>	<b>1296 w</b>	v C-O
1248 m	1246 m	1247 m	1247 m	1247 m	1249 m	1247 m	1246 m	1246 m	1247 m	1247 m	v C-O-C
1143 s	1149 s	1143 s	1148 s	1142 s	1141 s	1143 s	1147 s	1143 s	1147 s	1142 s	v <sub>as</sub> C-O-C
1047 w	1049 w	1050 w	1048 w	1051 w	1048 w	1050 w	1048 w	1050 w	1049 w	1050 w	v C-O
-	<b>1005 w</b>	-	<b>1005 w</b>	-	-	-	<b>1002 w</b>	-	<b>1004 w</b>	-	v piridin (disanje prstena)
993 w	994 w	994 w	995 w	993 w	994 w	998 w	994 w	994 w	994 w	994 w	v piridin (disanje prstena)
958 w	<b>944 m</b>	949 w	<b>943 m</b>	<b>949 w</b>	953 w	949 w	<b>946 m</b>	<b>949 w</b>	<b>944 m</b>	<b>949 w</b>	δ <sub>oop</sub> C-H
876 w	882 w	879 w	881 w	878 w	876 w	880 w	879 w	880 w	881 w	880 w	v C-C
817 w	<b>815 m</b>	816 w	<b>814 m</b>	<b>816 w</b>	818 w	817 w	<b>815 m</b>	<b>816 w</b>	<b>815 m</b>	<b>815 w</b>	δ <sub>tw</sub> CH <sub>2</sub> , δ C-H (piridin)
758 w	751 w	753 w	753 w	755 w	751 w	755 w	755 w	756 w	754 w	755 w	δ <sub>rc</sub> C-H

v istezanje, δ deformacija, w slaba, m srednja, s jaka, sh rame, s simetrično, as antisimetrično, oop izvan ravnine, sc striženje, tw uvijanje, rc zibanje, n/i nije identificiran

**Tablica 4.13.** Vibracijske vrpce u FTIR spektrima polimera bez otiska NIP-HEMA te HEMA polimera s otiskom bojila, prije i nakon uklanjanja bojila. Deblje otisnute vrijednosti naglašavaju povećanje intenziteta vrpce u odnosu na polimer bez otiska

Valni broj / cm <sup>-1</sup>												Vibracija
NIP-HEMA	HEMA-SY124		HEMA-SB35		HEMA-SR19		HEMA-SYSB		HEMA-SYSR			
	prije	nakon	prije	nakon	prije	nakon	prije	nakon	prije	nakon		
3537 w	3553 w	-	3539 w	3534 w	3538 w	3537 w	3531 w	3531 w	3529 w	3529 w		v O-H
2984 w	2983 w	2984 w	2983 w	2985 w	2986 w	2983 w	2983 w	2986 w	2983 w	2983 w		v <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
2953 w	2956 w	2955 w	2957 w	2955 w	2954 w	2953 w	2953 w	2956 w	2956 w	2956 w		v <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>
-	-	-	2930 w	2928 w	2928 w	2928 w	-	2927 w	2928 w	2928 w		v <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
-	-	-	2890 w	2892 w	-	-	-	-	-	-		v C-H
1725 s	1725 s	1726 s	1717 s	1724 s	1719 s	1724 s	1724 s	1724 s	1721 s	1724 s		v C=O
1637 w	1638 w	1637 w	<b>1637 m</b>	1637 w	<b>1637 w</b>	1637 w	1638 w	1637 w	<b>1637 w</b>	<b>1637 w</b>		v C=C
1473 sh	1473 sh	1473 sh	1473 sh	1474 sh	1476 sh	1472 sh	1473 sh	1473 sh	1471 sh	1471 sh		δ <sub>sc</sub> CH <sub>2</sub>
1454 m	1454 m	1452 m	<b>1452 m</b>	1454 m	1453 m	1453 m	1455 m	1454 m	1453 m	1454 m		δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> , δ <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>
1404 sh	1404 sh	1404 sh	<b>1403 w</b>	1404 sh	1402 w	1404 sh	1404 sh	1404 sh	1402 w	1404 sh		δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> , δ <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>
1389 w	1389 w	1389 w	1382 w	1389 w	1387 w	1389 w	1388 w	1389 w	1388 w	1389 w		
1370 sh	1370 sh	1370 sh	<b>1369 w</b>	1370 sh	1369 w	1369 w	1370 sh	1366 w	1366 w	1367 w		
1320 w	1320 w	1320 w	<b>1319 w</b>	1320 w	<b>1320 w</b>	1320 w	1320 w	1320 w	<b>1320 w</b>	<b>1321 w</b>		v C-O monomer
1295 w	1296 w	1295 w	<b>1295 m</b>	1295 w	<b>1295 m</b>	1295 w	1296 w	1296 w	<b>1296 w</b>	<b>1296 w</b>		v C-O
1255 m	1255 m	1255 m	1260 m	1253 m	1257 m	1254 m	1256 m	1254 m	1255 m	1255 m		v C-O-C
1145 s	1144 s	1146 s	1145 s	1144 s	1147 s	1144 s	1144 s	1144 s	1148 s	1144 s		v <sub>as</sub> C-O-C
1049 w	1050 w	1052 w	<b>1048 w</b>	1051 w	<b>1050 w</b>	1051 w	1050 w	1050 w	1050 w	1051 w		v C-O
-	-	-	1009 w	-	1007 w	-	-	-	1007 sh	-		n/i
952 w	953 w	950 w	<b>942 m</b>	953 w	<b>943 m</b>	951 w	954 w	952 w	<b>944 w</b>	<b>950 w</b>		δ <sub>oop</sub> C-H
879 w	880 w	882 w	883 w	877 w	882 w	874 w	879 w	874 w	881 w	881 w		v C-C
814 w	815 w	817 w	<b>814 m</b>	817 w	<b>814 m</b>	817 w	815 w	816 w	<b>815 w</b>	<b>816 w</b>		δ <sub>tw</sub> CH <sub>2</sub>
751 w	752 w	756 w	750 w	755 w	750 w	755 w	752 w	756 w	754 w	755 w		δ <sub>rc</sub> C-H

v istezanje, δ deformacija, w slaba, m srednja, s jaka, sh rame, s simetrično, as antisimetrično, oop izvan ravnine, sc striženje, tw uvijanje, rc zibanje, n/i nije identificiran

**Tablica 4.14.** Vibracijske vrpce u FTIR spektrima polimera bez otiska NIP-MAA te MAA polimera s otiskom bojila, prije i nakon uklanjanja bojila. Deblje otisnute vrijednosti naglašavaju povećanje intenziteta vrpce u odnosu na polimer bez otiska

Valni broj / cm <sup>-1</sup>												Vibracija
NIP-MAA	MAA-SY124		MAA-SB35		MAA-SR19		MAA-SYSB		MAA-SYSR			
	prije	nakon	prije	nakon	prije	nakon	prije	nakon	prije	nakon		
-	-	-	-	3529 w	-	3528 w	-	3575 w	-	-		v O-H
2988 w	2986 w	2986 w	2988 w	2986 w	2984 w	2986 w	2983 w	2986 w	2986 w	2985 w		v <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
2956 w	2957 w	2954 w	2955 w	2955 w	2958 w	2957 w	2957 w	2958 w	2956 w	2956 w		v <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>
-	-	-	-	-	2931 w	-	2928 w	2929 w	2927 w	2931 w		v <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
-	-	-	-	-	2895 w	-	-	2900 w	2894 w	-		v C-H
1726 s	1725 s	1725 s	1726 s	1725 s	1716 s	1725 s	1720 s	1723 s	1719 s	1724 s		v C=O
1637 w	1637 w	1637 w	1636 w	1636 w	<b>1636 m</b>	1636 w	<b>1637 w</b>	<b>1637 w</b>	<b>1637 w</b>	<b>1637 w</b>		v C=C
1472 sh	1476 sh	1471 sh	1471 sh	1473 sh	1477 sh	1471 sh	1474 sh	1472 sh	1473 sh	1473 sh		δ <sub>sc</sub> CH <sub>2</sub>
1454 m	1453 m	1454 m	1455 m	1454 m	<b>1452 m</b>	1454 m	<b>1453 m</b>	1454 m	<b>1453 m</b>	1454 m		δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> , δ <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>
1402 sh	1402 sh	1402 sh	1402 sh	1402 sh	<b>1403 w</b>	1402 sh	<b>1402 w</b>	1402 sh	<b>1403 w</b>	1402 sh		δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> , δ <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>
1389 w	1389 w	1389 w	1389 w	1389 w	1380 w	1389 w	1387 w	1389 w	1387	1389		
1369 sh	1369 sh	1366 w	1370 w	1368 w	<b>1369 w</b>	1367 w	<b>1370 w</b>	1370 w	<b>1370 w</b>	1369 sh		
1320 w	1320 w	1320 w	1320 w	1319 w	<b>1319 w</b>	1320 w	<b>1320 w</b>	<b>1320 w</b>	<b>1320 w</b>	<b>1320 w</b>		v C-O monomer
1294 w	1295 w	1295 w	1294 w	1294 w	<b>1295 m</b>	1295 w	<b>1295 m</b>	<b>1297 w</b>	<b>1295 m</b>	<b>1297 w</b>		v C-O
1254 m	1257 m	1255 m	1253 m	1255 m	1254 m	1253 m	1257 m	1255 m	1253 m	1255 m		v C-O-C
1144 s	1146 s	1145 s	1145 s	1145 s	1143 s	1146 s	1148 s	1145 s	1147 s	1145 s		v <sub>as</sub> C-O-C
1050 w	1049 w	1049 w	1051 w	1048 w	<b>1047 w</b>	1049 w	<b>1049 w</b>	<b>1048 w</b>	<b>1050 w</b>	1049 w		v C-O
-	-	-	-	-	1007 w	-	1006 w	1005 w	1006 w	1004 w		n/i
958 w	954 w	956 w	954 w	957 w	<b>941 m</b>	958 w	<b>943 m</b>	<b>948 w</b>	<b>943 m</b>	<b>948 w</b>		δ <sub>oop</sub> C-H
878 w	874 w	874 w	878 w	876 w	<b>881 w</b>	874 w	<b>882 w</b>	<b>878 w</b>	<b>881 w</b>	876 w		v C-C
815 w	816 w	816 w	812 w	816 w	<b>813 m</b>	816 w	<b>814 m</b>	<b>816 w</b>	<b>814 m</b>	<b>815 w</b>		δ <sub>tw</sub> CH <sub>2</sub>
752 w	751 w	755 w	755 w	751 w	749 w	753 w	751 w	751 w	750 w	752 w		δ <sub>rc</sub> C-H

v istezanje, δ deformacija, w slaba, m srednja, s jaka, sh rame, s simetrično, as antisimetrično, oop izvan ravnine, sc striženje, tw uvijanje, rc zibanje, n/i nije identificiran

Kao što je vidljivo iz Slike 4.23, FTIR spektri polimera bez otiska znatno se podudaraju što ukazuje na sličnu strukturu polimerne okosnice [158]. Naime, u spektrima dominiraju vibracijske vrpce umreživala etilenglikol dimetakrilata (EGDMA) kao najzastupljenije komponente. Na prisutnost polimeriziranog EGDMA ukazuje intenzivna vrpca pri  $1725\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara istezanju C=O veza. Kod EGDMA monomera ova vrpca se pojavljuje pri  $1712\text{ cm}^{-1}$  i njezin pomak prema višim valnim brojevima dokaz je uspješne polimerizacije. Kod polimera sa 4-vinilpiridinom kao funkcionalnim monomerom ova vibracija potječe isključivo od istezanja C=O esterske skupine EGDMA. S druge strane, kod polimera sa 2-hidroksietil metakrilatom i metakrilnom kiselinom kao funkcionalnim monomerima, doprinos ovoj vrpci daju i istezanja esterske karbonilne skupine HEMA odnosno karbonila iz karboksilne skupine MAA. Budući se ove vibracije javljaju u istom području kao kod EGDMA teško ih je razlikovati, što dodatno onemogućava i znatno manji udio funkcionalnih monomera, korišten u pripravi polimera (Poglavlje 3.3.2), u odnosu na monomer za umrežavanje [170]. Ovo objašnjenje može se primijeniti na većinu vibracija prisutnih u FTIR spektrima polimera sa HEMA i MAA. Vibracija istezanja C=C vinilne skupine, koja je prisutna kao slaba apsorpcija pri  $1637\text{ cm}^{-1}$ , koristi se kao mjera pretvorbe monomera u polimer i uspješnosti polimerizacije. Budući u reakcijama polimerizacije mehanizmom slobodnih radikala dvostruka vinilna skupina prelazi u jednostruku C–C vezu, za očekivati je da će ova vrpca kod potpune polimerizacije izostati ili će barem biti slabog intenziteta [171-173]. Neki autori prisutnost ove slabe vrpce objašnjavaju doprinosom vibracija terminalne  $-\text{C}=\text{CH}_2$  grupe EGDMA umreživala, a ne ostatkom nepolimeriziranih početnih monomera [173]. Vibracije u području  $\sim 1500\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$  mogu se pripisati simetričnim i antisimetričnim deformacijama metilnih i metilenskih skupina. Odras antisimetričnih deformacija je vrpca s maksimumom na  $1451\text{ cm}^{-1}$  kod NIP-4VP, odnosno na  $1454\text{ cm}^{-1}$  kod NIP-HEMA i NIP-MAA. Na ovoj vrpci vidljivo je rame pri  $1472\text{ cm}^{-1}$  što odgovara vibracijskim modovima metilenskih skupina od kojih se u literaturi izdvaja strižna deformacija  $-\text{CH}_2$  skupina glikolnog dijela polimerizirane EGDMA [174]. Niz slabo razlučenih vrpca s maksimumom pri  $1389\text{ cm}^{-1}$  potječe od simetričnih savijanja C–H veza u  $\text{CH}_3$  i  $\text{CH}_2$  skupinama [174-176]. Za ove skupine karakteristična su i antisimetrična i simetrična istezanja C–H veza koja se u spektrima pojavljuju kao slabe vrpce u području  $\sim 2990\text{-}2925\text{ cm}^{-1}$ . U rasponu od  $1350\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$  prisutni su vibracijski modovi esterskih veza među kojima dominira istezanje C–O–C veza, što rezultira vrpcom jakog intenziteta pri  $1144\text{ cm}^{-1}$ . Iz ovog niza vibracijskih modova može se dodatno izdvojiti slaba vrpca istezanja C–O veze pri  $1320\text{ cm}^{-1}$ , čiji se maksimum veoma dobro podudara s maksimumom odgovarajuće vrpce u EGDMA monomeru što bi također moglo poslužiti kao mjera dosega polimerizacije [173]. Vrpce u

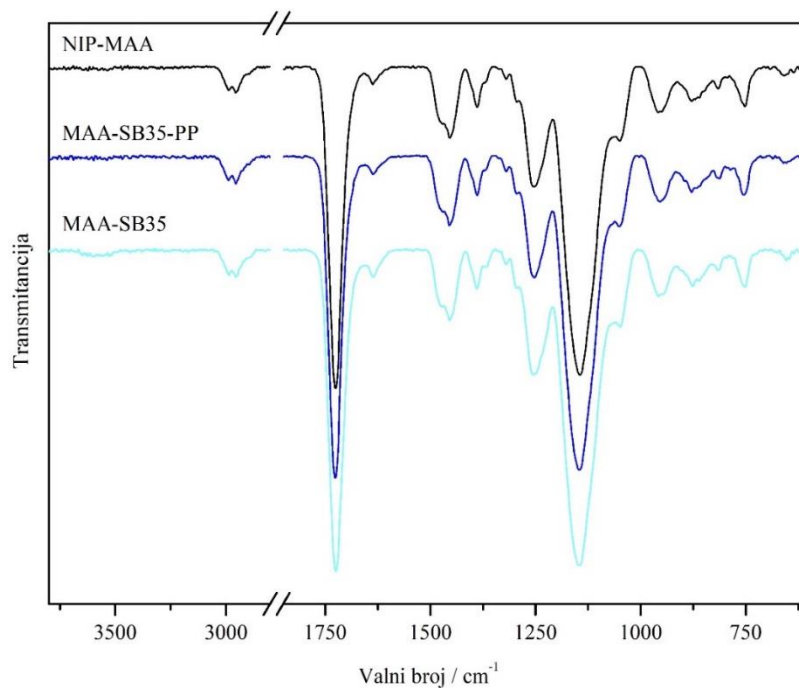


području otiska prstiju, pri valnim brojevima nižim od  $1050\text{ cm}^{-1}$ , obuhvaćaju istežne vibracije C–C veza kostura molekule pri  $\sim 880\text{ cm}^{-1}$ , odnosno deformacije C–H veza izvan ravnine te njihovo uvijanje i zibanje [175, 177].

Za razliku od spektara polimera sa HEMA i MAA kao funkcionalnim monomerima, u spektru NIP-4VP prisutne su još četiri vrpce pri  $1599$ ,  $1558$ ,  $1417$  i  $994\text{ cm}^{-1}$ , koje su doprinos vibracija piridinskog prstena iz 4-vinilpiridina. Prema literaturi vibracija na  $1599\text{ cm}^{-1}$  uniformno se pripisuje istežanju C=N veze, dok se za vrpce pri  $1558\text{ cm}^{-1}$  navode istežanja C=N, ali i C=C veza prstena. Vrpca pri  $1417\text{ cm}^{-1}$  najčešće se objašnjava istežanjem C–N veze piridinskog prstena. Na vibracije aromatskog prstena, tzv. disanje prstena, odnosi se slaba, ali važna vrpca na oko  $994\text{ cm}^{-1}$ . Upravo je ova vrpca podložna utjecaju vodikovih veza koje analiti stvaraju s polimerom preko atoma dušika iz piridinskog prstena [170, 178, 179].

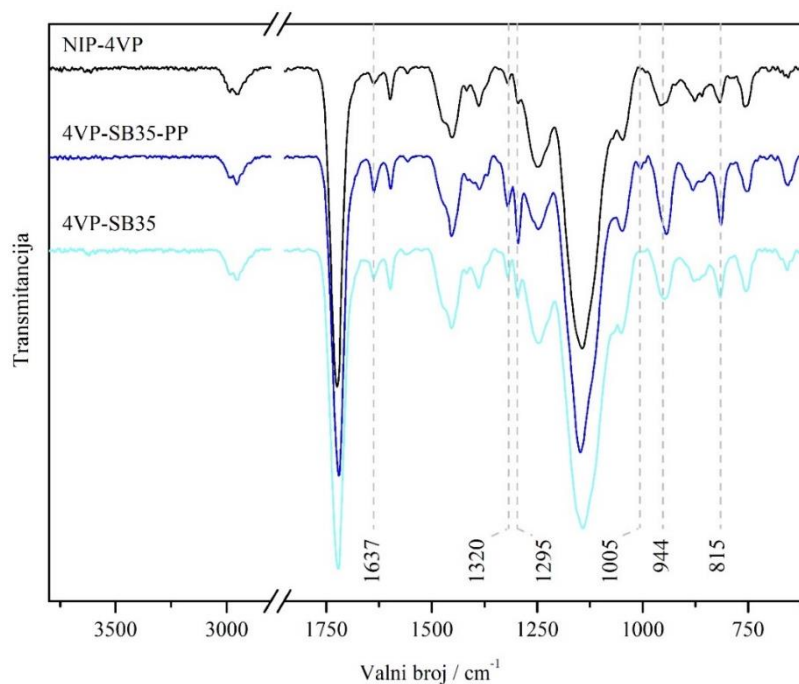
Također, treba naglasiti da je jedino kod uzorka NIP-HEMA u spektru uočena široka i veoma slaba vrpca pri  $3537\text{ cm}^{-1}$  koja potječe od istežanja O–H veze hidroksilne skupine 2-hidroksietil metakrilata.

Utiskivanje bojila u polimere (Slike 4.24-4.26, Prilozi 7.4-7.9, Tablice 4.12-4.14), kao i njihovo uklanjanje acetonom, imalo je neočekivan utjecaj na izgled FTIR spektara. Kod manjeg broja uzoraka (4VP-SR19-PP, HEMA-SY124-PP, HEMA-SYSB-PP, MAA-SY124-PP, MAA-SB35-PP) dodatak pojedinačnih bojila ili njihove kombinacije nije uzrokovao nikakve promjene u spektrima u odnosu na odgovarajuće polimere bez otiska kako je prikazano na primjeru MAA-SB35-PP (Slika 4.24). Takav izostanak vidljivih interakcija između polimera i analita ukazuje na stabilnost polimerne mreže [180].

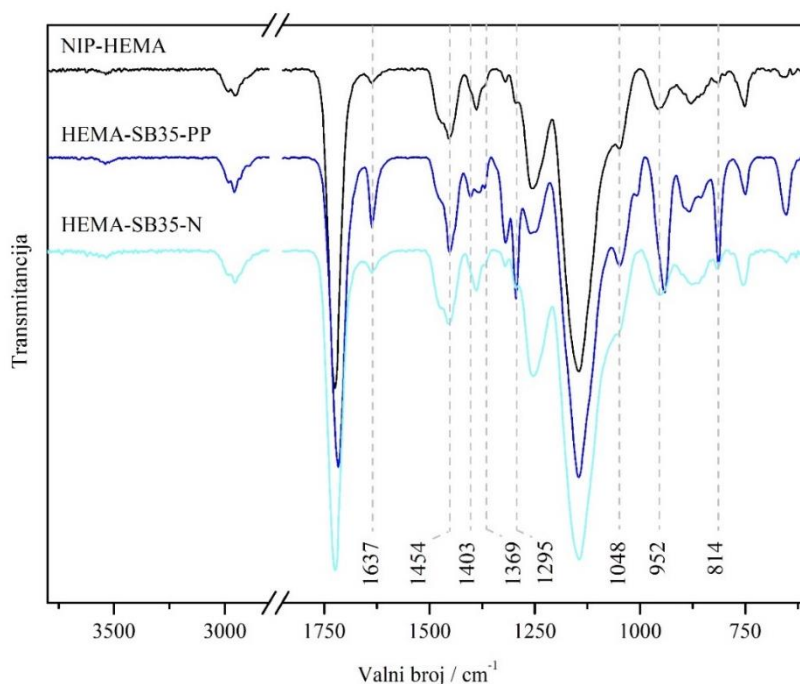


**Slika 4.24.** FTIR spektri polimera bez otiska NIP-MAA, polimera s otiskom bojila prije uklanjanja bojila MAA-SB35-PP i polimera s otiskom nakon uklanjanja bojila MAA-SB35

Neočekivano, kod preostalih uzoraka utiskivanje bojila izazvalo je povećanje intenziteta nekoliko vrpci u spektrima, pomak karbonilne vrpce prema nižim valnim brojevima, odnosno pojavu novih vrpci (Slike 4.25 i 4.26).



**Slika 4.25.** FTIR spektri polimera bez otiska NIP-4VP, polimera s otiskom bojila prije uklanjanja bojila 4VP-SB35-PP i polimera s otiskom nakon uklanjanja bojila 4VP-SB35



**Slika 4.26.** FTIR spektri polimera bez otiska NIP-HEMA, polimera s otiskom bojila prije uklanjanja bojila HEMA-SB35-PP i polimera s otiskom nakon uklanjanja bojila HEMA-SB35

Kod polimera sa 4-vinilpiridinom (Slika 4.25) povećao se intenzitet pet vrpce koje se odnose na istezanje C=C veze vinilne skupine ( $1637\text{ cm}^{-1}$ ), istezanje C–O esterskih veza pri  $1320$  i  $1295\text{ cm}^{-1}$  te vrpce pri  $958\text{ cm}^{-1}$  i  $815\text{ cm}^{-1}$  koje su asignirane kao savijanje vodikovih atoma C–H veze izvan ravnine odnosno deformacije pripisane uvijanju alifatskih C–H veza te savijanju C–H veza piridinskog prstena. Budući u pregledanoj literaturi nisu opisane ovakve promjene, bez dodatnih istraživanja teško je tvrditi što je njihov točan uzrok. Međutim, temeljem prethodnih objašnjenja nameću se neke mogućnosti. Uzevši u obzir povećanje intenziteta vrpce istezanja C=C veza, za koju je poznato da je odraz stupnja polimerizacije, moguće je da je dodatkom molekule bojila došlo do nepotpune polimerizacije te je u uzorku prisutan veći udio EGDMA monomera. Tomu u prilog ide i primijećeno povećanje vrpce istezanja C–O esterske veze pri  $1320\text{ cm}^{-1}$  koja je pripisana EGDMA monomeru. S druge strane, ne može se isključiti da ovom efektu povećanja intenziteta vrpce doprinosi i razgranatija struktura polimera s bojilima. Ovu tezu podupire objašnjenje koje su za vrpce istezanja C=C veza dali Basar i sur. [173] i u stvari je pripisali vibraciji terminalne  $\text{–C=CH}_2$  skupine polimeriziranog EGDMA umreživala. Isti autori terminalnoj  $\text{–C=CH}_2$  skupini pripisuju i vibraciju savijanja uočenu na  $941\text{ cm}^{-1}$ , što bi odgovaralo povećanju intenziteta vrpce pri  $958\text{ cm}^{-1}$ , koja je istovremeno pomaknuta prema nižim valnim brojevima u rasponu  $943\text{–}946\text{ cm}^{-1}$ . Dodatak bojila uzrokovao je i blagi pomak karbonilne vrpce prema nižim vrijednostima valnih brojeva za  $\Delta 3\text{–}5\text{ cm}^{-1}$  što

bi pak mogao biti dokaz nastanka nespecifičnih interakcija između molekula bojila i karbonilnih skupina EGDMA monomera iz polimerne okosnice.

Nažalost, infracrvena spektrometrija nije nedvojbeno potvrdila specifično vezanje bojila na polimer sa 4-vinilpiridinom uz stvaranje vodikovih veza. Naime, vodikove veze uzrokuju značajne promjene u vibracijskim modovima istezanja C=N veza i disanja piridinskog prstena što je pripisano povećanju njegove krutosti. Promjene se odražavaju kroz pomak vrpce prema višim valnim brojevima. Zbog interferencija s vrpcom istezanja vinilne C=C veze u području iznad  $1600\text{ cm}^{-1}$ , nije bilo moguće uočiti eventualni pomak istežne vibracije C=N veze. Za razliku, u području  $1002\text{--}1005\text{ cm}^{-1}$  uočena je slaba, ali dobro razlučena vrpca koja nije prisutna u uzorku bez otiska, a mogla bi se pripisati utjecaju vodikove veze na disanje piridinskog prstena [178, 179]. Ipak, dvojbeno je radi li se o takvom efektu budući je razvoj slične, ali intenzivnije vrpce opažen i kod polimera sa HEMA i MAA, koji zasigurno ne sadrže piridinski prsten.

Kod polimera sa HEMA i MAA kao funkcionalnim monomerima, dodatak bojila uzrokovao je povećanje intenziteta još većeg broja vrpce u IR spektrima (Slike 4.24 i 4.25, Tablice 4.13 i 4.14). Tako je uočeno i povećanje intenziteta vrpce koje se odnose na antisimetrične i simetrične deformacije CH<sub>2</sub> i CH<sub>3</sub> skupina te vibracije istezanja C–O veze pri  $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ . Kod polimera sa MAA došlo je i do promjene intenziteta vrpce koja se odnosi na vibracije kostura molekula uz istovremeni blagi pomak maksimuma prema višim valnim brojevima za  $\Delta 3\text{--}4\text{ cm}^{-1}$ . Prethodna objašnjenja mogu se primijeniti i na ove promjene. Primijećeni pomak maksimuma jake vrpce istezanja C=O skupina prema nižim vrijednostima vjerojatno je posljedica specifičnih reakcija između molekula bojila i karbonilne skupine 2-hidroksietil metakrilata odnosno metakrilne kiseline kao segmenata polimernih lanaca. Uvođenje bojila u strukturu polimera uzrokovalo je i detekciju nove vibracije vidljive kao slabi pik ili rame pri valnim brojevima oko  $1006\text{ cm}^{-1}$ , koja nije asignirana.

Slike 4.25 i 4.26 otkrivaju još jedan aspekt djelovanja bojila na IR spektre, koji se odnosi na promjene u spektrima nakon uklanjanja bojila pranjem acetonom. Infracrveni spektri uzoraka s otiskom 4VP-SY124, HEMA-SB35, HEMA-SR19 i MAA-SR19 ne pokazuju značajne razlike u odnosu na polimere bez otiska, što bi značilo da su bojila uklonjena u velikoj mjeri ako ne i potpuno. Za razliku, kod preostalih uzoraka (4VP-SB35, 4VP-SYSB, 4VP-SYSR, HEMA-SYSR, MAA-SYSB, MAA-SYSR) intenziteti promijenjenih vrpce su smanjeni, ali su još uvijek vidljivo veći od intenziteta odgovarajućih vrpce kod polimera bez otiska. Ovakav rezultat može se obrazložiti nepotpunim uklanjanjem bojila.

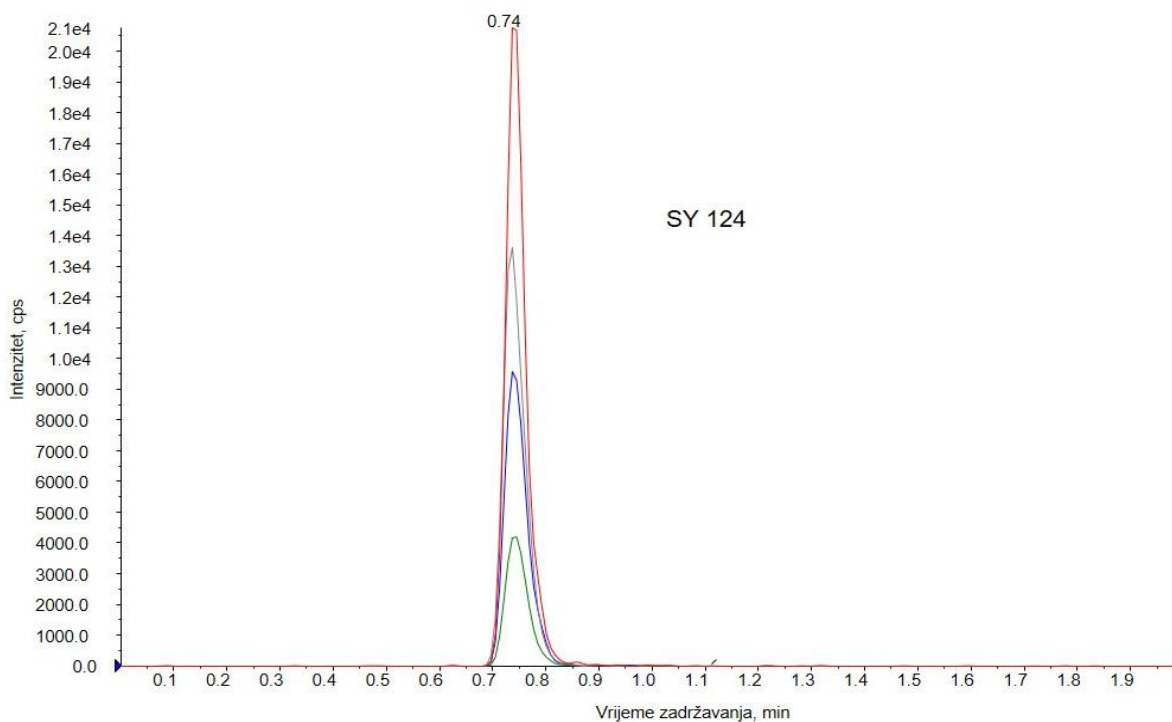
Na kraju, ni u jednom uzorku nisu uočene vrpce samih bojila SY124, SB35 i SR19, budući je njihova koncentracija preniska i nalazi se ispod granice detekcije instrumenta korištenog za analizu.

Infracrvena spektroskopija dala je važne informacije o strukturi pripremljenih polimera, o utjecaju bojila na njihovu strukturu kao i učinkovitosti primijenjenog postupka pranja. Iako ova metoda predstavlja važan korak u karakterizaciji novih materijala, očigledno su potrebna i dodatna istraživanja, jer trenutni rezultati nisu dali odgovor na sva pitanja.

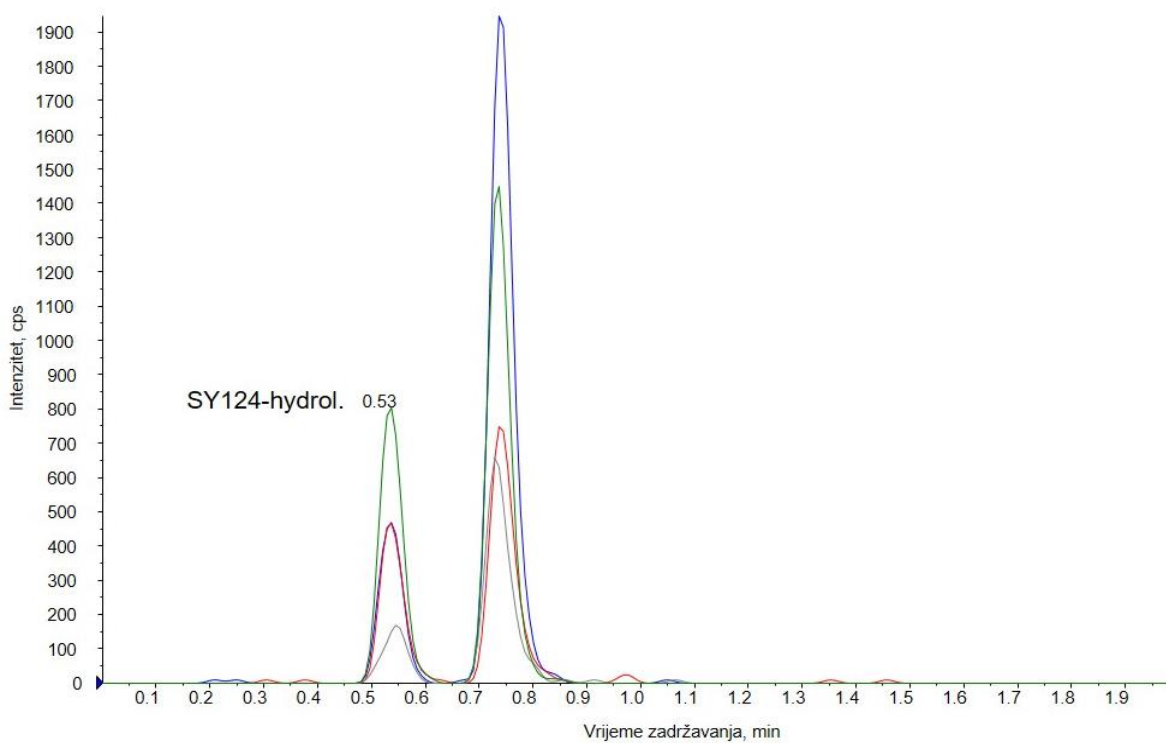
## 4.2. Sorpcija

Ispitana je sorpcija bojila SY124, SR19, SB35 iz otopina u kojima se nalaze pojedinačno ili u kombinaciji (SYSR i SYSB), različitih koncentracija, na pripremljene polimere s otiskom, kojima je prethodno uklonjeno bojilo, te na polimere bez otiska. Pritom je bilo važno odrediti koeficijent raspodjele,  $K_d$ , odnosno omjer polimer/otopina za sorpciju kako bi utvrdili koji polimer je najbolji sorbens. Koeficijent raspodjele opisuje omjer između bojila sorbiranog na polimer u odnosu na ravnotežnu koncentraciju bojila u otopini.

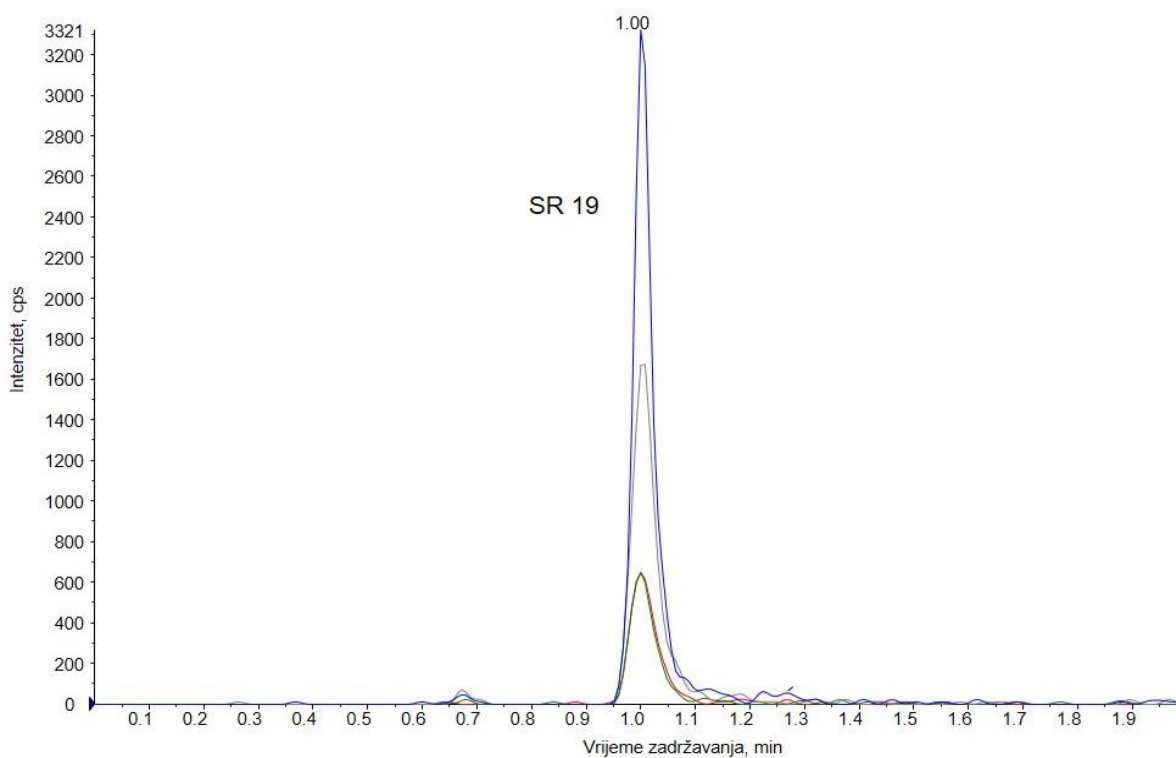
Zbog granice kvantifikacije analitičke metode kojom provodimo mjerenje važan nam je raspon koncentracija bojila u otopini. Ako je sorpcija bojila na polimer znatna, preostala količina bojila u otopini je mala zbog čega je nužno da se uzorci analiziraju tehnikom koja može detektirati tako male koncentracije te je za potrebe snimanja korišten tekućinski kromatograf vezan s tandemnim spektrometrom masa (LC-MS/MS). Ovakav sustav tekućinskog kromatografa s tandemnim spektrometrom masa ima brojne prednosti kao što su: velika osjetljivost, robusnost, selektivnost i širi raspon  $m/z$  čime se proširuje paleta mogućih analiziranih tvari. Za praćenje promjena u otopinama bojila nakon ultrazvučne obrade korišten je MRM način analize (Poglavlje 2.5.1.1). Takav način prikupljanja podataka omogućuje visok stupanj selektivnosti i specifičnosti te povećava osjetljivost određivanja, a praćenje odabranih reakcija sastoji se u biranju iona, razlaganju odabranog iona kolizijom i praćenju jednog ili više iona nastalih nakon kolizije. U našem slučaju odabrana su četiri molekulska iona za praćenje: molekula SY124 ( $m/z = 370,4$ ), hidrolizirani oblik te molekule ( $m/z = 270,4$ ), molekula SR19 ( $m/z = 380,2$ ) te molekula SB35 ( $m/z = 351,2$ ). Kolizijom su nastala četiri fragmenta svake molekule. Nastali fragmenti molekule SY124 nakon kolizije,  $m/z = 270,5$ ;  $252,2$ ;  $132,2$ ;  $77,0$ , hidroliziranog oblika molekule SY124,  $m/z = 210,0$ ;  $134,0$ ;  $77,0$ ;  $239,4$ , molekule SR19,  $m/z = 183,0$ ;  $169,0$ ;  $142,0$ ;  $115,0$ , molekule SB35,  $m/z = 294,0$ ;  $251,0$ ;  $308,0$ ;  $223,0$ . Da bi se potvrdila struktura praćenih molekula snimljeni su i tzv. *Product ion* spektri masa, kako bi se molekule SY124, SY124 hidrolizirani oblik, SB35 i SR19 mogle spremirati u bazu podataka i u budućnosti koristiti za dodatnu identifikaciju u spornim uzorcima. Za MRM snimanje praćena su po četiri ionska prijelaza nastala kolizijom molekule bojila. Kromatogrami snimljeni MRM načinom dani su na Slikama 4.27-4.30.



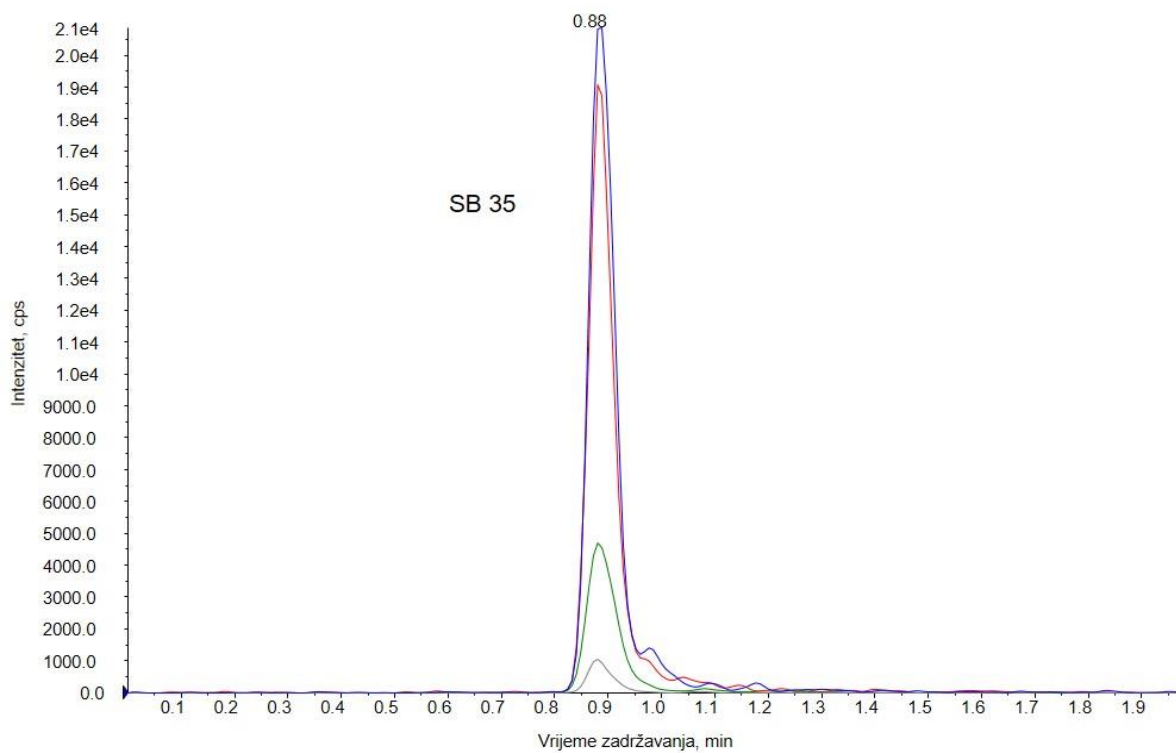
**Slika 4.27.** Kromatogram odgovarajućih prijelaza (370,4 → 270,5; 370,4 → 252,2; 370,4 → 132,2; 370,4 → 77,0) za molekulu bojila SY124



**Slika 4.28.** Kromatogram odgovarajućih prijelaza (270,4 → 210,0; 270,4 → 134,0; 270,4 → 77,0; 270,4 → 239,4) za hidrolizirani oblik molekule SY124



**Slika 4.29.** Kromatogram odgovarajućih prijelaza (380,2 → 183,0; 380,2 → 169,0; 380,2 → 142,0; 380,2 → 115,0) za molekulu SR19

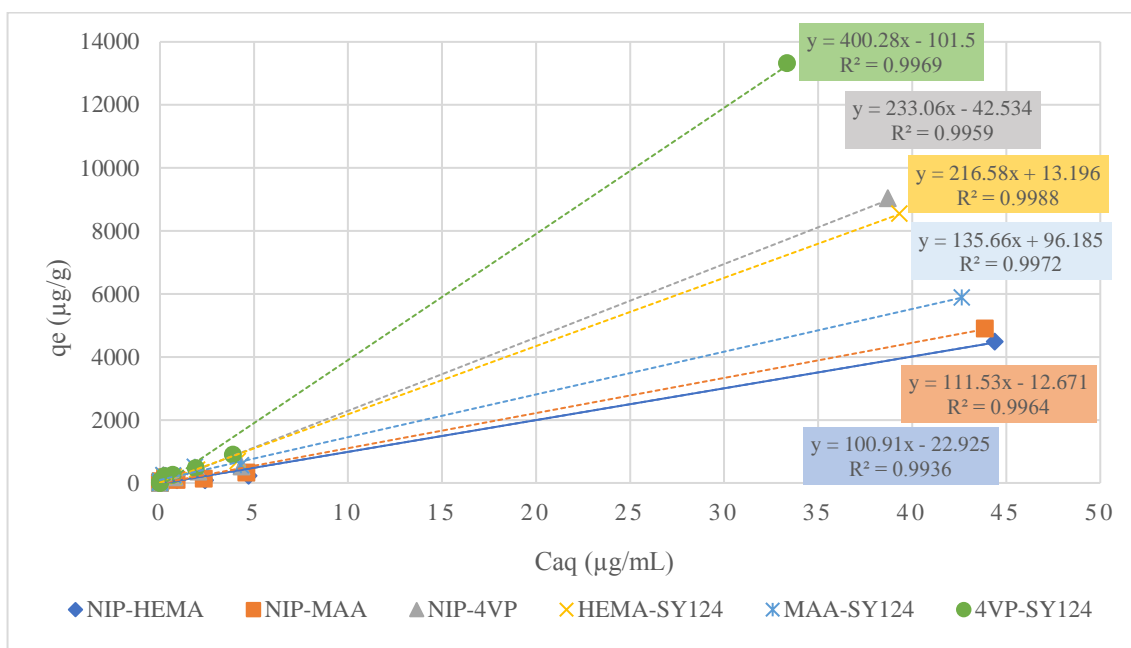


**Slika 4.30.** Kromatogram odgovarajućih prijelaza (351,0 → 294,0; 351,0 → 251,0; 351,0 → 308,0; 351,0 → 223,0) za molekulu SB35

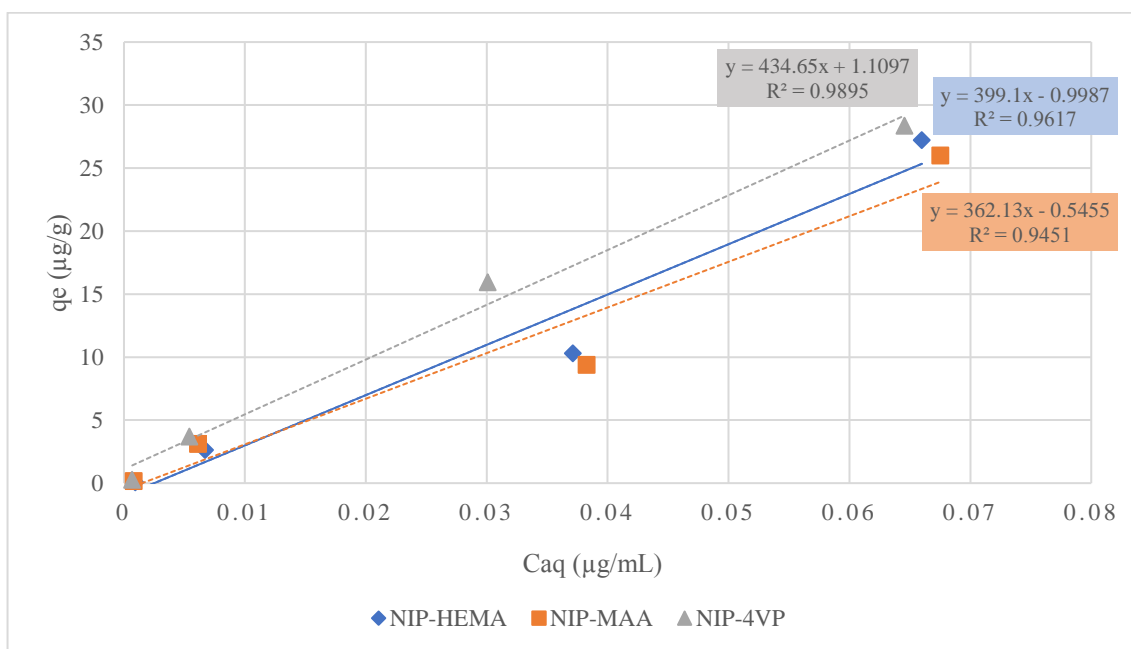


Eksperimentalni podaci sorpcije bojila na polimere opisani su linearnim izotermama. Prikazane su vrijednosti koeficijenta raspodjele za pojedine polimere te je napravljena usporedba polimera da bi se prikazalo koji je polimer najbolji sorbens te kako se polimeri ponašaju ovisno o vrsti sorbiranog bojila i njegovoj koncentraciji.

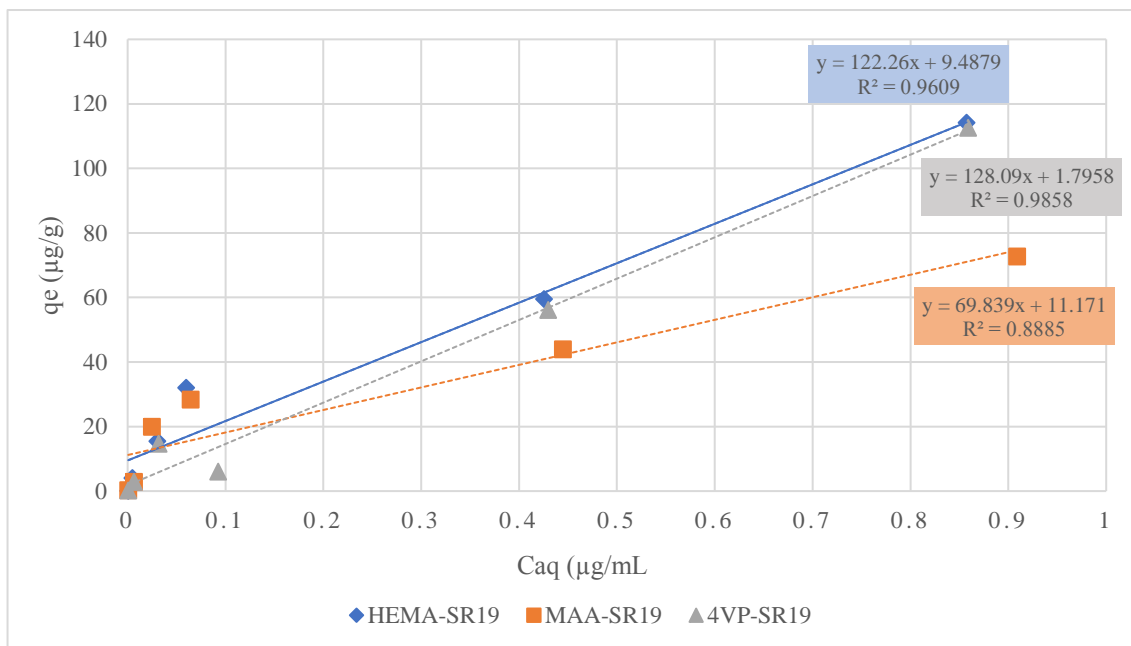
Na Slikama 4.31-4.38 prikazane su sorpcijske izoterme za polimere sa i bez otiska, ovisno o vrsti sorbiranog bojila, a u Tablicama 4.15 i 4.16 dani su njihovi parametri.



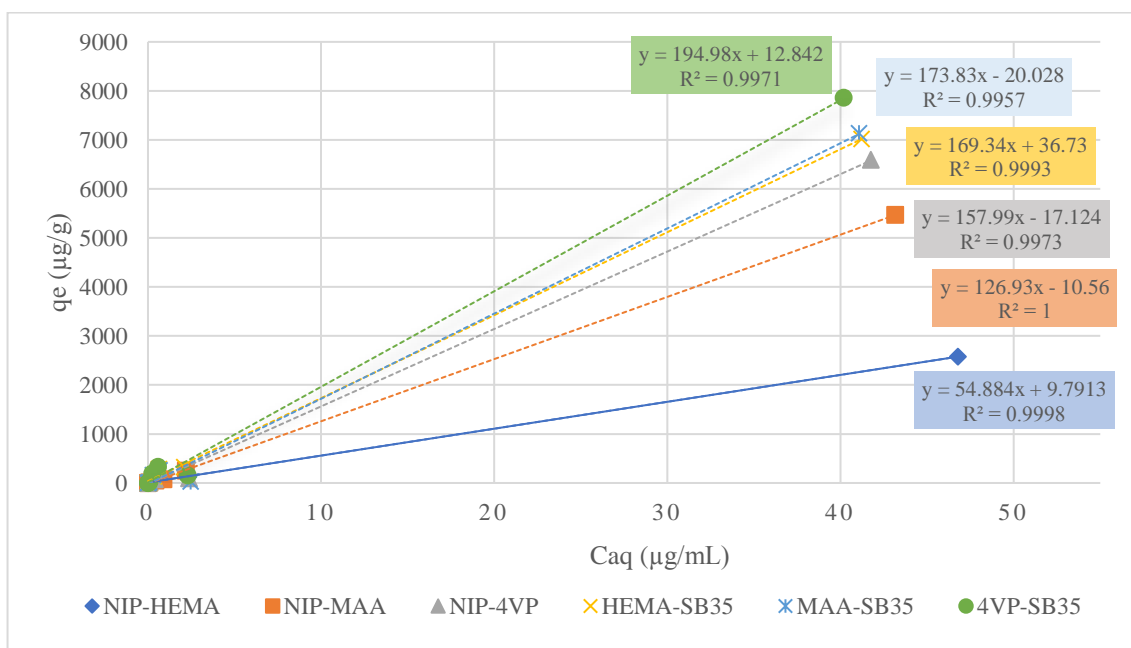
**Slika 4.31.** Prikaz linearnih sorpcijskih izotermi za polimere sa i bez otiska za sorpciju bojila SY124



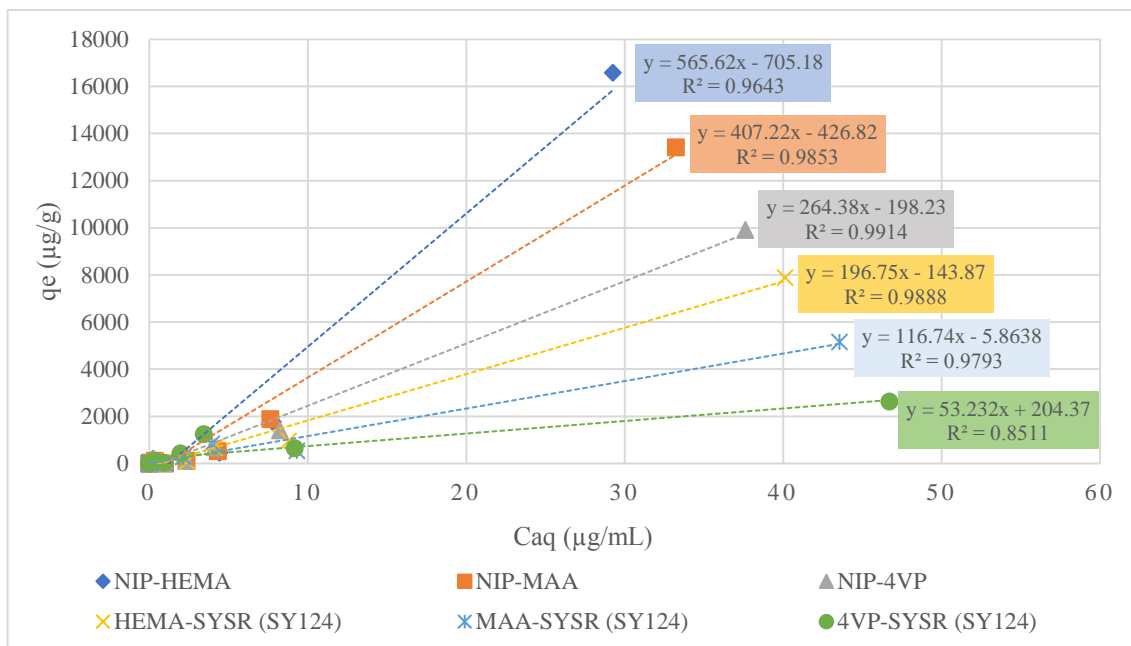
**Slika 4.32.** Prikaz linearnih sorpcijskih izotermi za polimere bez otiska za sorpciju bojila SR19



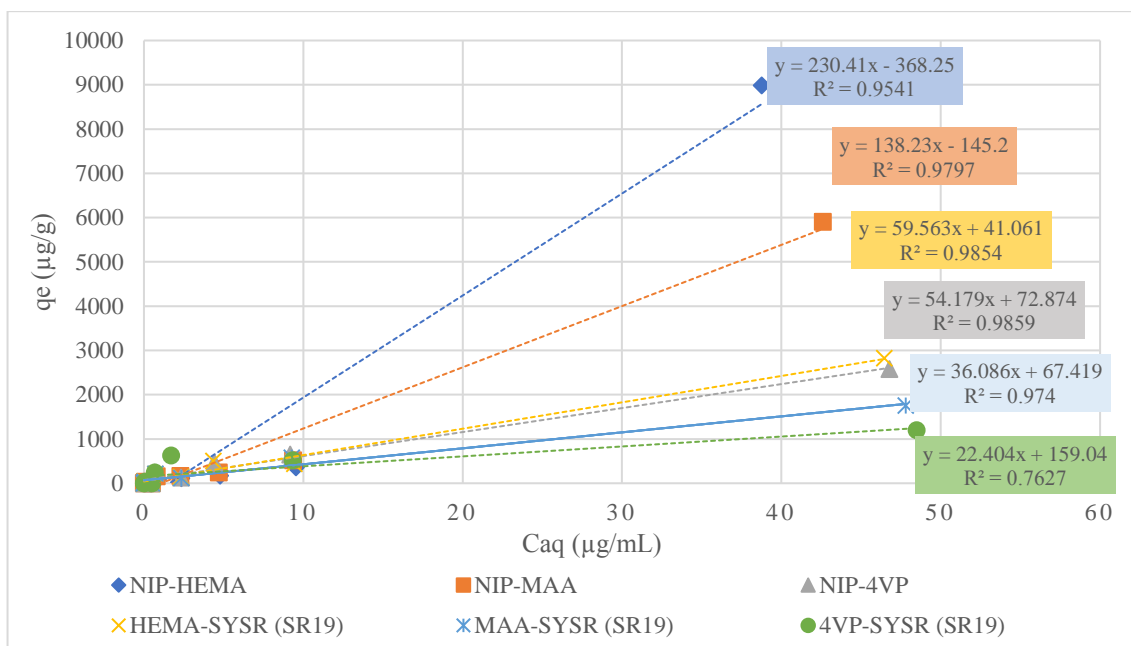
Slika 4.33. Prikaz linearnih sorpcijskih izoterma za polimere s otiskom za sorpciju bojila SR19



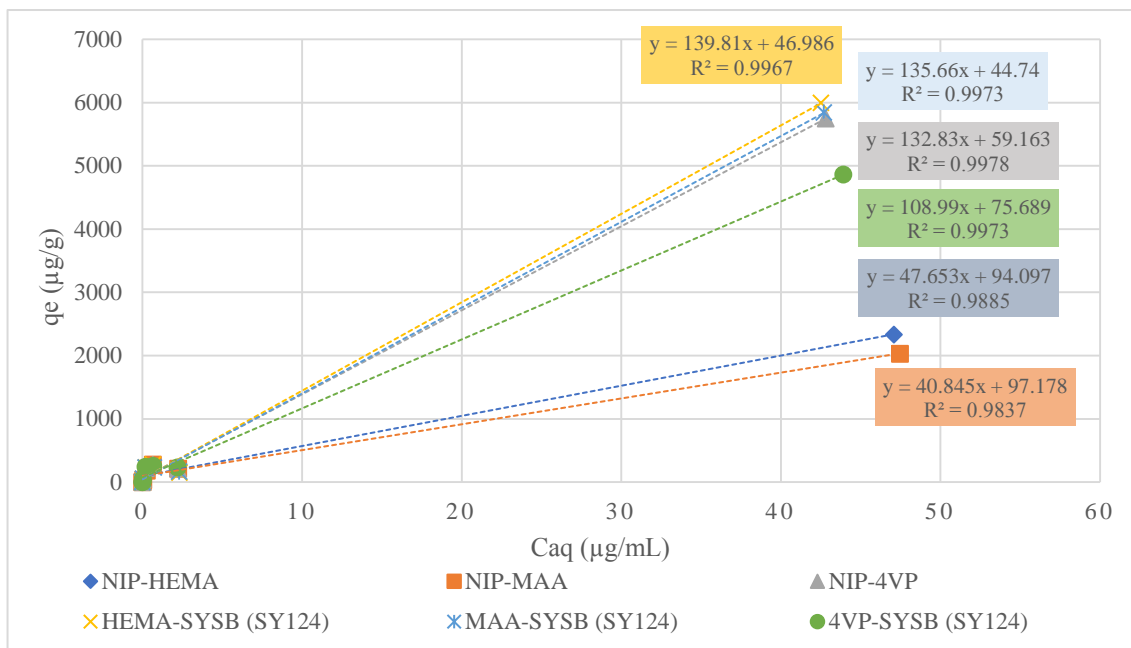
Slika 4.34. Prikaz linearnih sorpcijskih izoterma za polimere sa i bez otiska za sorpciju bojila SB35



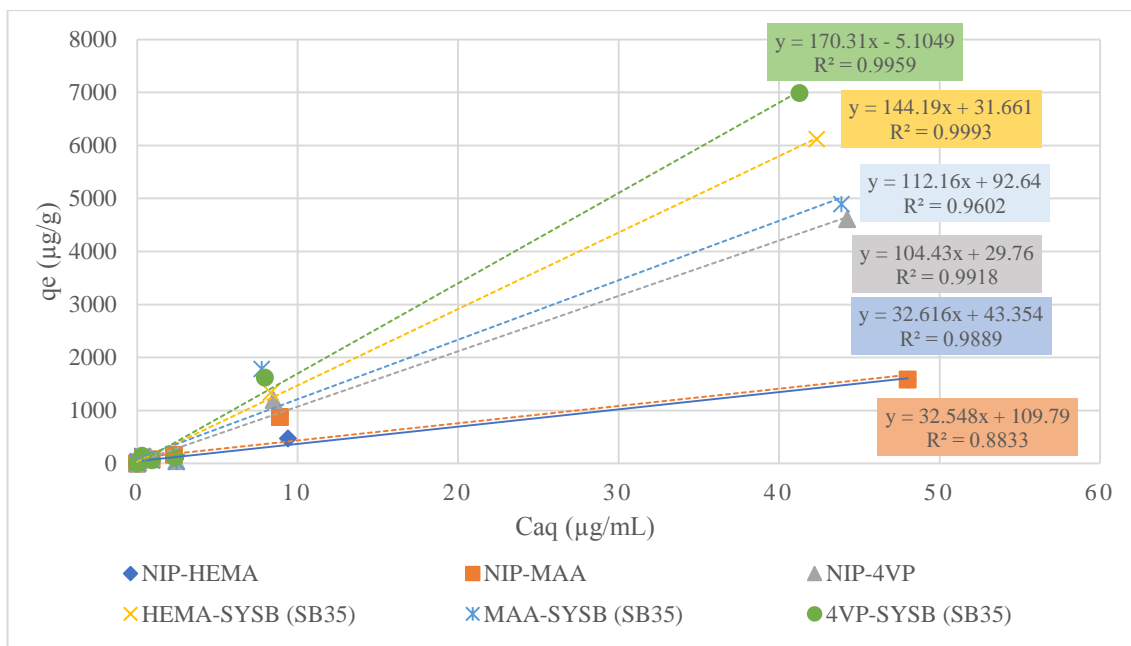
**Slika 4.35.** Prikaz linearnih sorpcijskih izoterma za polimere sa i bez otiska za sorpciju bojila SY124 (iz kombinacije bojila SYSR)



**Slika 4.36.** Prikaz linearnih sorpcijskih izoterma za polimere sa i bez otiska za sorpciju bojila SR19 (iz kombinacije bojila SYSR)



**Slika 4.37.** Prikaz linearnih sorpcijskih izoterma za polimere sa i bez otiska za sorpciju bojila SY124 (iz kombinacije bojila SYSB)



**Slika 4.38.** Prikaz linearnih sorpcijskih izoterma za polimere sa i bez otiska za sorpciju bojila SB35 (iz kombinacije bojila SYSB)

**Tablica 4.15.** Vrijednosti regresijskog koeficijenta linearnih sorpcijskih izotermi

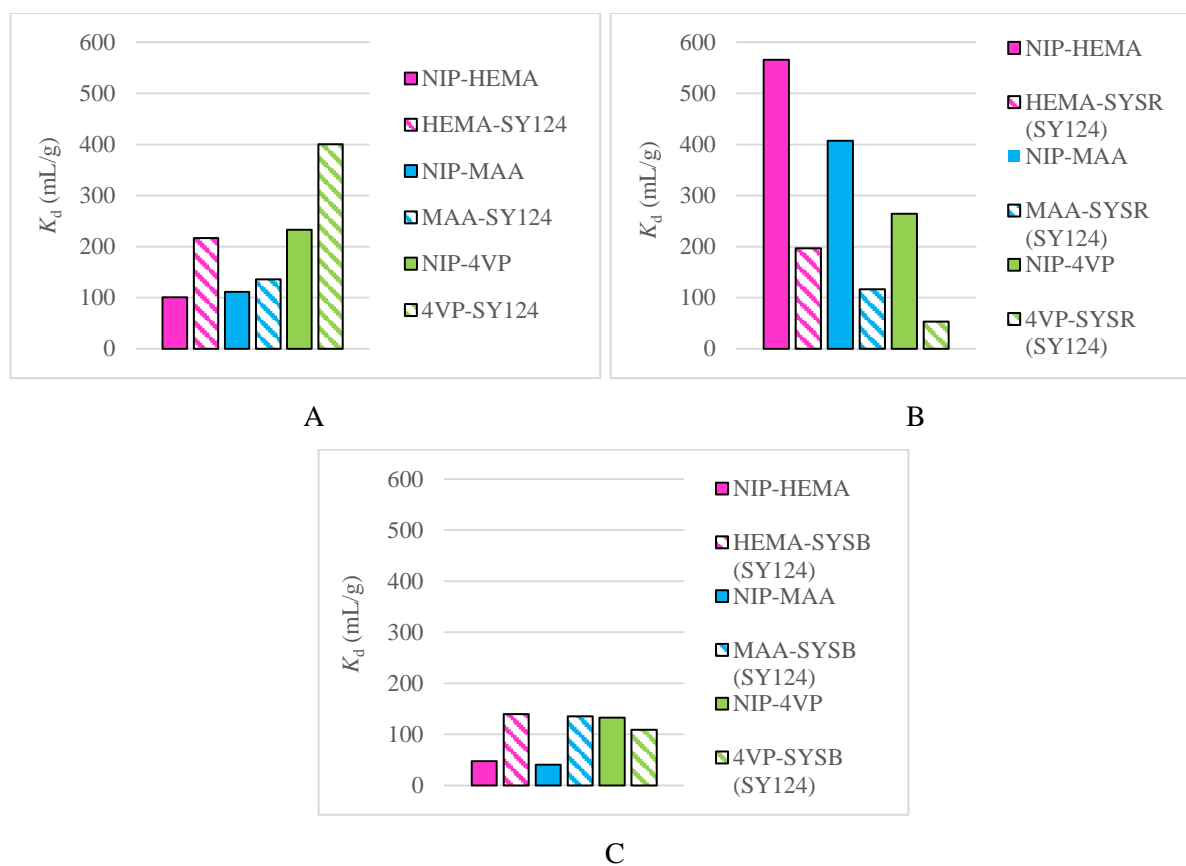
Polimer	Bojilo/ $R^2$						
	SY124	SR19	SB35	SYSR		SYSB	
				SY124	SR19	SY124	SB35
<b>NIP-HEMA</b>	0,9936	0,9617	0,9998	0,9643	0,9541	0,9885	0,9889
<b>NIP-MAA</b>	0,9964	0,9451	1	0,9853	0,9797	0,9837	0,8833
<b>NIP-4VP</b>	0,9959	0,9895	0,9973	0,9914	0,9859	0,9978	0,9918
<b>MIP-HEMA</b>	0,9988	0,9609	0,9993	0,9888	0,9854	0,9967	0,9993
<b>MIP-MAA</b>	0,9972	0,8885	0,9957	0,9793	0,9740	0,9973	0,9602
<b>MIP-4VP</b>	0,9969	0,9858	0,9971	0,8511	0,7627	0,9973	0,9959

Sorpcijske izoterme služe za opis sorpcijske ravnoteže kojom se opisuje povezanost količine adsorbata (bojila) akumulirane na površini adsorbensa (polimera) i ravnotežne koncentracije otopljenog adsorbata. Linearna izoterma je najjednostavniji oblik sorpcijske izoterme i prikazuje afinitet adsorbata prema površini adsorbensa koji je konstantan u cijelom promatranom području. Vrijednosti regresijskog koeficijenta linearnih izotermi kreću se od 0,94 do 1,00 uz iznimku nekoliko izotermi gdje se vrijednost kreće oko 0,80. Tako velike vrijednosti regresijskog koeficijenta upućuju na dobar odabir sorpcijskih izotermi za opis sorpcije bojila na pripremljene polimere (Tablica 4.15).

Sorpcija bojila iz otopina kombinacije bojila na pripremljene polimere sa i bez otiska provedena je zbog ispitivanja razlike ponašanja pojedinog bojila, samostalno, te u prisutnosti drugog bojila. Ispitivanje je provedeno jer se u gorivu nikad ne nalazi samo jedno bojilo, već uvijek njihova kombinacija. Marker SY124 nalazi se u plavom dieselu u kombinaciji s bojilom SB35, a u loživom ulju u kombinaciji s bojilom SR19 pa su za ispitivanje sorpcije pripremljene takve kombinacije bojila. Kombinacija bojila SR19 i SB35 nije ispitana jer se kao takva ne nalazi ni u jednom gorivu. Uočeno je da se sorpcija bojila razlikuje ovisno o tome je li provedena iz otopine pojedinačnog bojila ili otopine kombinacije bojila.

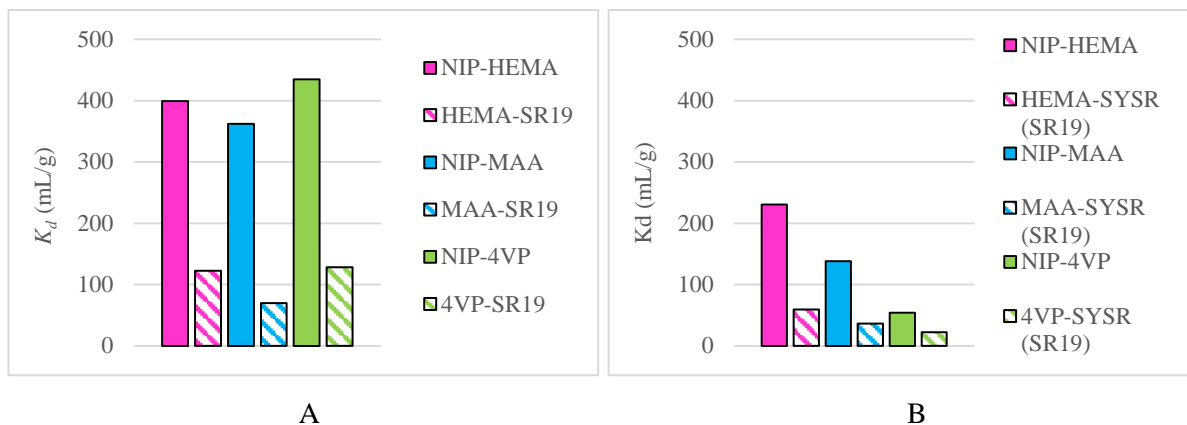
Na Slici 4.39 prikazana je usporedba sorpcije bojila SY124 iz otopine u kojoj se nalazi zasebno (A), obzirom na otopinu u kojoj se nalazi u kombinaciji s bojilom SR19 (B), odnosno SB35 (C). Na Slikama 4.40 i 4.41 prikazana je ista usporedba za bojilo SR19 te SB35. Vrijednosti koeficijenata raspodjele dane su u Tablici 4.16.

Sorpcija bojila SY124, na polimer bez otiska (NIP) najbolja je iz otopine u kojoj se nalazi u kombinaciji s bojilom SR19 (Slika 4.39B), a najlošija iz otopine kombinacije bojila SY124 (Slika 4.39C). Za razliku od polimera bez otiska, kod polimera s otiskom, sorpcija SY124 je dosta velika i iz otopine u kojoj se nalazilo samo bojilo SY124 (Slika 4.39A) te iz otopine kombinacije bojila, za polimere koji sadrže HEMA i MAA kao funkcionalan monomer. Za polimer s otiskom koji sadrži 4VP kao funkcionalan monomer, sorpcija SY124 znatno je veća iz otopine koja sadrži samo bojilo SY124 ( $K_d = 400,28 \text{ mL/g}$ ) nego iz otopine kombinacije bojila ( $K_{d(\text{SYSR})} = 53,23 \text{ mL/g}$ ,  $K_{d(\text{SYSB})} = 108,99 \text{ mL/g}$ ).



**Slika 4.39.** Usporedba sorpcije bojila SY124 iz otopine u kojoj se nalazi zasebno (A), obzirom na otopinu u kojoj se nalazi u kombinaciji s bojilom SR19 (B) i SB35 (C)

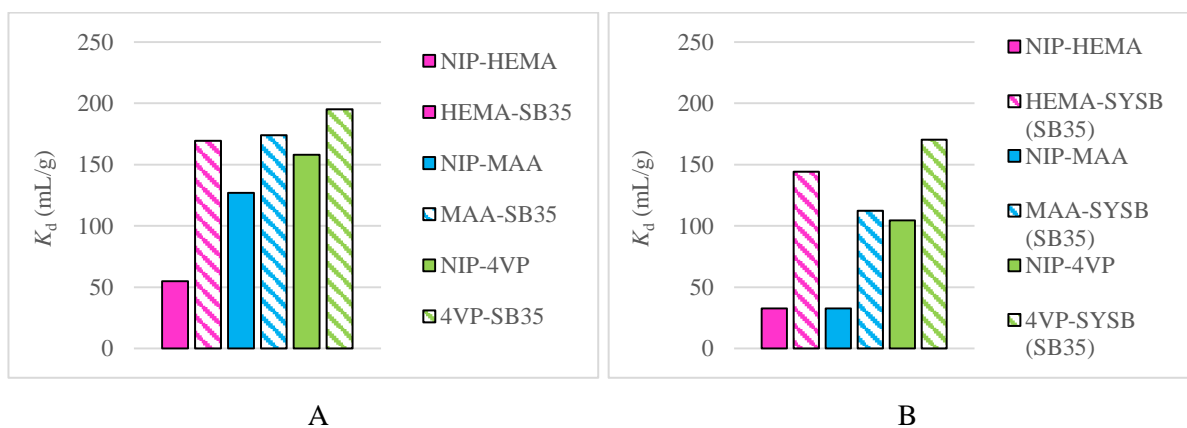
Sorpcija bojila SR19, koje se nalazi u loživom ulju, je čak dvostruko veća iz otopine u kojoj se nalazi zasebno (Slika 4.40A), u odnosu na otopinu u kojoj se nalazi u kombinaciji s markerom SY124 (Slika 4.40B), što vrijedi za sve pripremljene polimere. Zanimljivo je što sorpciji bojila SY124 na polimer pogoduje prisutnost bojila SR19, međutim, za sorpciju bojila SR19 bolje je kad bojilo SY124 nije prisutno.



**Slika 4.40.** Usporedba sorpcije bojila SR19 iz otopine u kojoj se nalazi zasebno (A), obzirom na otopinu u kojoj se nalazi u kombinaciji s bojilom SY124 (B)

Isto je zapaženo i kod sorpcije bojila SB35 gdje je vidljivo da prisutnost bojila SY124 umanjuje mogućnost sorpcije bojila SB35 što je jače izraženo kod polimera bez otiska (Slika 4.41B).

Uočeno je da je prilikom sorpcije bojila SY124 i SR19 iz otopine kombinacije bojila SYSR, sorpcija bojila SY124 znatno veća od sorpcije bojila SR19 za sve polimere. Drugačije ponašanje uočeno je kod sorpcije bojila SY124 u kombinaciji s bojilom SB35 gdje je sorpcija oba bojila podjednaka za sve polimere.



**Slika 4.41.** Usporedba sorpcije bojila SB35 iz otopine u kojoj se nalazi zasebno (A), obzirom na otopinu u kojoj se nalazi u kombinaciji s bojilom SY124 (C)

**Tablica 4.16.** Vrijednosti koeficijenta raspodjele

Polimer	Bojilo/ $K_d$ (mL/g)						
	SY124	SR19	SB35	SYSR		SYSB	
				SY124	SR19	SY124	SB35
<b>NIP-HEMA</b>	100,91	399,10	54,88	565,62	230,41	47,65	32,62
<b>NIP-MAA</b>	111,53	362,13	126,93	407,22	138,23	40,85	32,55
<b>NIP-4VP</b>	233,06	434,65	157,99	264,38	54,18	132,83	104,43
<b>MIP-HEMA</b>	216,58	122,26	169,34	196,75	59,563	139,81	144,19
<b>MIP-MAA</b>	135,66	69,84	173,83	116,74	36,09	135,66	112,16
<b>MIP-4VP</b>	400,28	128,09	194,98	53,23	22,40	108,99	170,31

Sorpcija bojila na polimere sa i bez otiska provedena je u širokom rasponu koncentracija (0,001-50,0 mg/L) te je uočeno da se postotak sorpcije znatno razlikuje za pojedino bojilo ovisno o koncentraciji otopine iz koje sorbira. Sorpcija bojila SY124 najviša je pri koncentraciji 0,01 mg/L (za polimere bez otiska u rasponu od 74,37 % do 77,66 %, a za polimere s otiskom od 82,97 % do 85,01 %) te opada prema višim koncentracijama, što vrijedi za sve polimere. Pri koncentraciji od 0,001 mg/L uočena je nešto slabija sorpcija SY124, ali i dalje veća od 55 %. Sorpcija bojila SY124 iz otopina u kojima se nalazi u kombinaciji s bojilom SR19, odnosno SB35 pokazuje istu zakonitost, kao i kod sorpcije iz otopine u kojoj se nalazi bez prisustva drugih bojila, a jedina razlika je u nešto manjem postotku sorpcije. Za polimere bez otiska, postotak sorpcije SY124 iz kombinacije SYSR kreće se u rasponu od 43,82 % do 72,85 %, a iz kombinacije SYSB od 46,68 % do 53,27 %, a za polimere s otiskom od 64,91 % do 70,46 %, odnosno za SYSB od 56,57 % do 67,51 %.

Najveći postotak sorpcije za bojilo SR19 dobiven je pri koncentraciji od 0,01 mg/L. Postotak sorpcije za NIP-ove kreće se u rasponu od 32,94 % do 45,99 %, a za MIP-ove od 35,75 % do 50,93 %. Te su vrijednosti nešto veće prilikom sorpcije iz otopine kombinacije bojila SYSR. Zasićenje se javlja već pri koncentraciji od 1,0 mg/L.

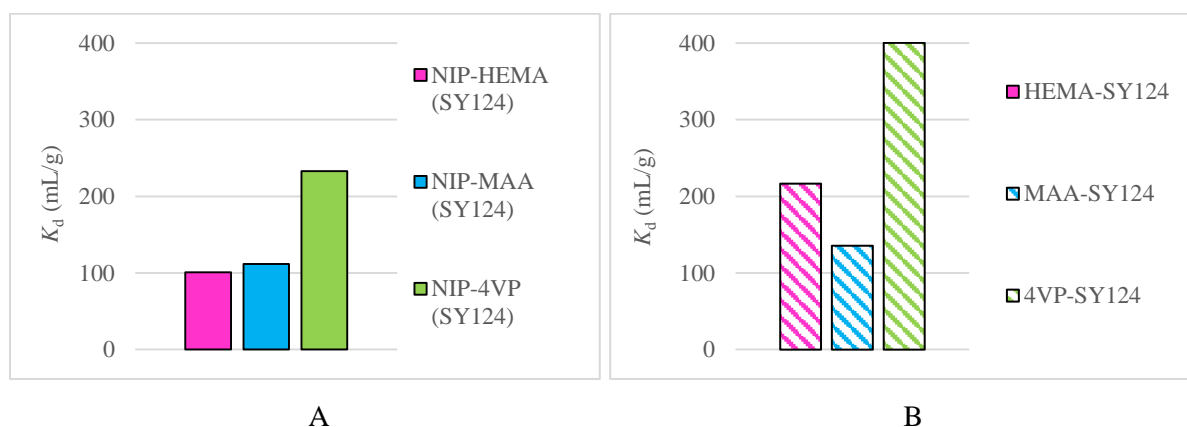
Najmanji postotak sorpcije zabilježen je za bojilo SB35, međutim, njemu najbolje odgovara koncentracija 0,001 mg/L, za razliku od ostalih bojila kojima je ta koncentracija bila preniska. Pri koncentraciji od 0,01 mg/L, postotak sorpcije za NIP-ove iznosi od 15,00 % do 25,39 %, a za MIP-ove od 14,62 % do 16,73 %. Malo veći postotak sorpcije uočen je iz otopine u kojoj se nalazi u kombinaciji s bojilom SY124.

Kao što je već spomenuto, NIP se koristi kao referentni materijal za procjenu utiskivanja i usporedbu selektivnosti NIP i MIP materijala. NIP, polimer bez otiska, ne sadrži molekulu

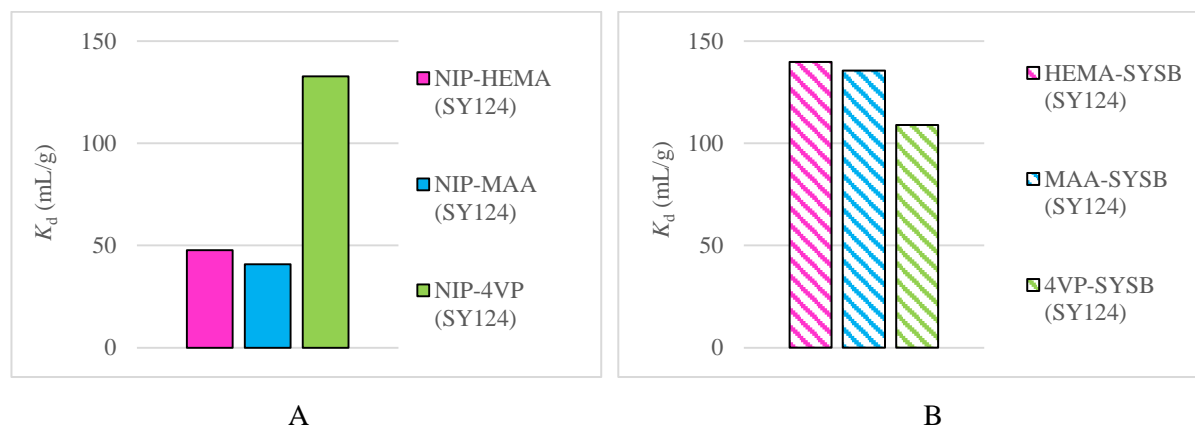


analita pa se očekuje da bi analit trebao biti snažnije zadržan u MIP-u nego u NIP-u. Na Slikama 4.42 do 4.48 dan je grafički prikaz usporedbe koeficijenta raspodjele za polimer sa i bez otiska za svako bojilo.

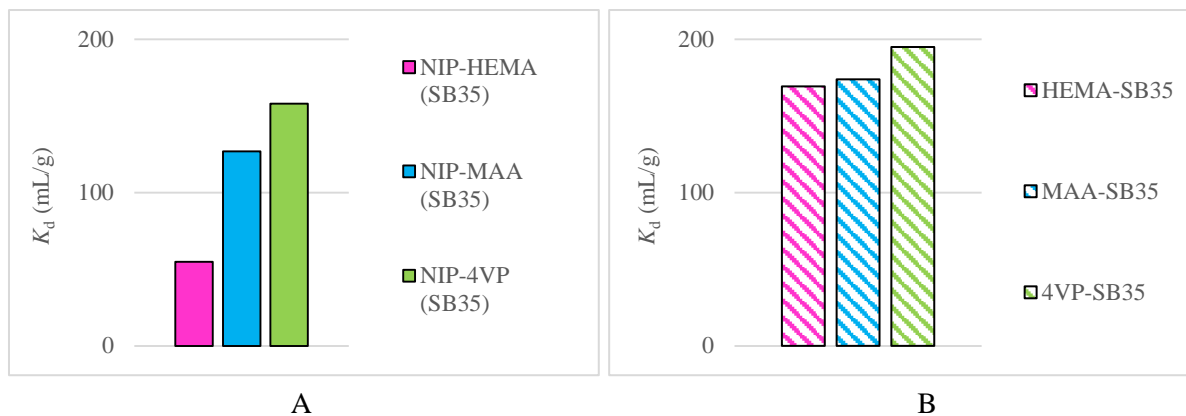
Kod sorpcije bojila SY124, iz otopine u kojoj se nalazi zasebno (Slika 4.42), kao i iz otopine u kojoj se nalazi u kombinaciji s bojilom SB35 (Slika 4.43), vidljivo je da je polimer s otiskom, MIP (neovisno o funkcionalnom monomeru) bolji od polimera bez otiska, NIP, što se i očekivalo. To vrijedi i za sorpciju bojila SB35 (Slika 4.44 i 4.45).



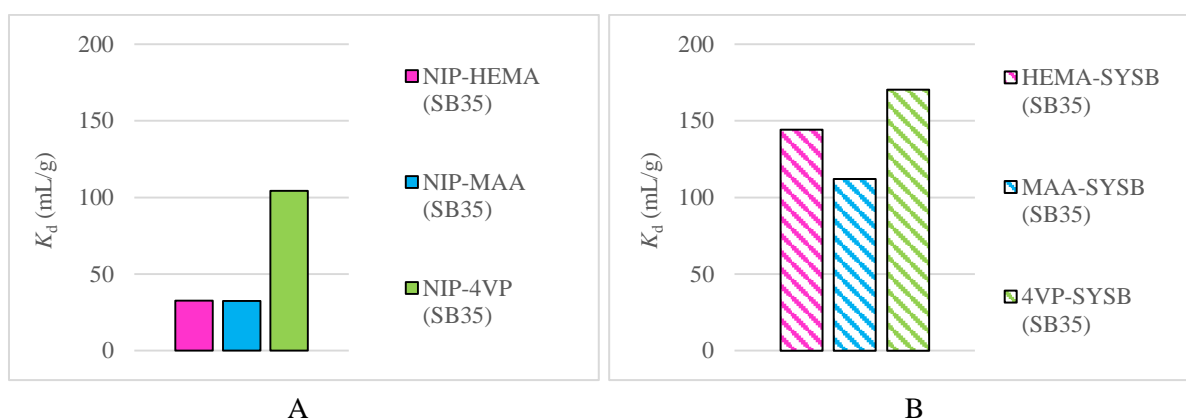
**Slika 4.42.** Usporedba polimera bez otiska (A) i s otiskom (B) za sorpciju bojila SY124, iz otopine u kojoj se nalazi zasebno, ovisno o funkcionalnom monomeru



**Slika 4.43.** Usporedba polimera bez otiska (A) i s otiskom (B) za sorpciju bojila SY124, iz otopine kombinacije bojila SYSB, ovisno o funkcionalnom monomeru

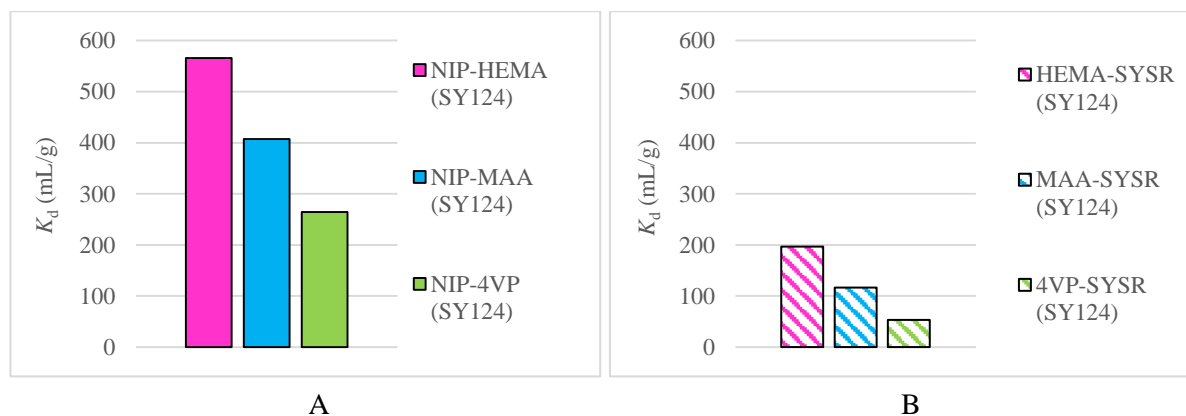


**Slika 4.44.** Usporedba polimera bez otiska (A) i s otiskom (B) za sorpciju bojila SB35, iz otopine u kojoj se nalazi zasebno, ovisno o funkcionalnom monomeru

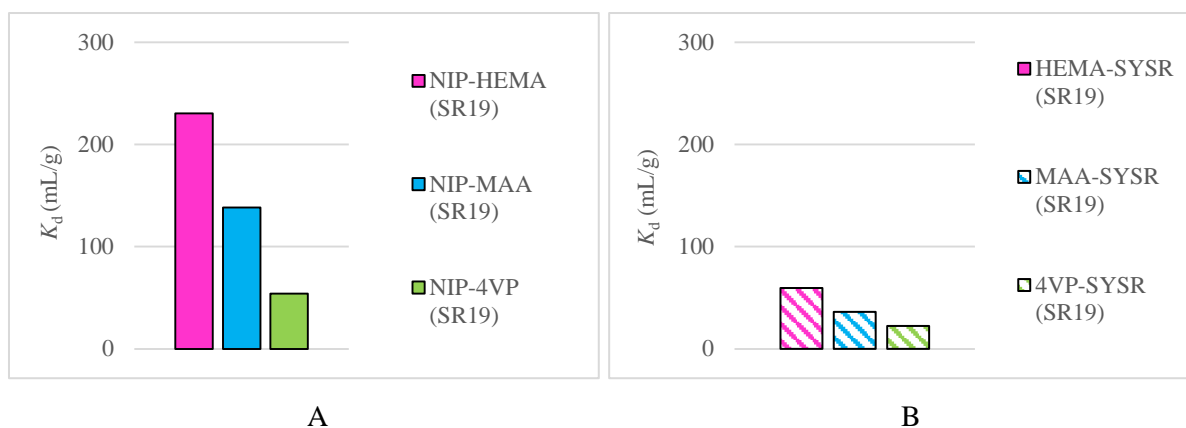


**Slika 4.45.** Usporedba polimera bez otiska (A) i s otiskom (B) za sorpciju bojila SB35, iz otopine kombinacije bojila SYSB, ovisno o funkcionalnom monomeru

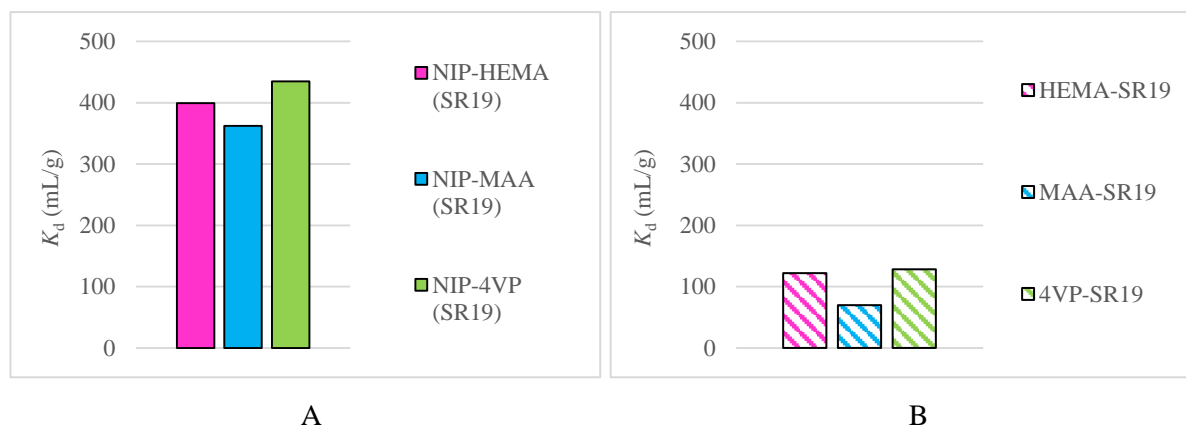
Suprotan trend uočen je kod kombinacije bojila SYSR (Slika 4.46 i 4.47) gdje je sorpcija bojila SY124 i SR19 bolja na polimeru bez otiska (NIP), nego na polimeru s otiskom. To je također uočeno kod sorpcije bojila SR19 iz otopine u kojoj nije bilo prisutno bojilo SY124.



**Slika 4.46.** Usporedba polimera bez otiska (A) i s otiskom (B) za sorpciju bojila SY124, iz otopine kombinacije bojila SYSR, ovisno o funkcionalnom monomeru



**Slika 4.47.** Usporedba polimera bez otiska (A) i s otiskom (B) za sorpciju bojila SR19 iz otopine kombinacije bojila SYSR ovisno o funkcionalnom monomeru



**Slika 4.48.** Usporedba polimera bez otiska (A) i s otiskom (B) za sorpciju bojila SR19 ovisno o funkcionalnom monomeru

Za sorpciju gotovo svih bojila najboljim se sorbensom pokazao polimer koji sadrži 4VP kao funkcionalan monomer, što vrijedi za polimere sa i bez otiska. Kod sorpcije nekih bojila, kao što je SY124, iz otopine u kojoj se nalazi zasebno, ta je razlika jako uočljiva, dok kod drugih, kao što je SR19, vrijednosti nisu toliko različite obzirom na polimere pripremljene s monomerima HEMA i MAA. Veća sposobnost sorpcije polimera, koji sadrži 4-vinilpiridin kao funkcionalan monomer, može se obrazložiti znatno većim volumenom pora u odnosu na polimere koji sadrže HEMA i MAA kao funkcionalan monomer. Osim dvostruko većeg volumena pora, polimeri sa 4VP imaju najmanji udio mikropora, a prosječan promjer pora veći je od 7 nm. Za sorpciju su pogodnije velike pore kako bi molekule analita mogle lakše prodrijeti u strukturu polimera što je i razlog zašto su se polimeri pripremljeni s metakrilnom kiselinom pokazali kao lošiji sorbensi. Naime, polimeri s metakrilnom kiselinom sadrže znatno veći

volumen mikropora (od  $9,36 \times 10^3$  do  $23,75 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) pri čemu je molekulama bojila, koje su ionako dosta velike, otežan prolazak u pore polimera.

Polimer bez otiska, NIP-HEMA, te polimer s otiskom HEMA-SYSR ističu se kao najbolji sorbensi za sorpciju bojila SY124 i SR19 iz otopine kombinacije bojila SYSR, dok se kod tog sustava polimer 4VP pokazao najlošijim. Dobra sorpcija na ovim polimerima nije uvjetovana samo poroznošću polimera, već fizikalno-kemijskim svojstvima 2-hidroksietil metakrilata, odnosno vodikovim vezama koje stvara s molekulama bojila. Također, nije poznato kakva je međuovisnost bojila kada se nalaze u kombinaciji, pa je teško govoriti o tome koji faktor prevladava prilikom sorpcije. Primjer utjecaja jednog bojila na drugo vidljiv je iz koeficijenta raspodjele, gdje  $K_d$ , za sorpciju bojila SY124 na polimer 4VP-SY124 iznosi 400,28 mL/g, dok za sorpciju na polimer 4VP-SYSR ta vrijednost iznosi 53,23 mL/g. Znatno veća sorpcija bojila SY124, kad sorbira iz otopine u kojoj se nalazi pojedinačno, u odnosu na otopinu u kojoj se nalazi i bojilo SR19 uvjetovana je prisutnošću drugog bojila i međusobnim „natjecanjem“ za slobodna sorpcijska mjesta.

Iz omjera koeficijenta raspodjele nekog spoja na polimer s otiskom ( $K_d(\text{MIP})$ , mL/g) i koeficijenta raspodjele tog istog spoja na polimer bez otiska ( $K_d(\text{NIP})$ , mL/g) može se odrediti faktor utiskivanja<sup>59</sup>:

$$IF = \frac{K_d(\text{MIP})}{K_d(\text{NIP})} \quad (2 - 18)$$

To je normalizacijska metoda koja nam omogućuje uvid u interakcije između molekula analita i funkcionalnog monomera. Veće vrijednosti faktora utiskivanja ( $> 1$ ), odnosno dobro zadržavanje određenog spoja na drugom može biti samo zbog specifičnih kemijsko-fizikalnih svojstava, odnosno mogućih interakcija između molekula, a ne zbog nastalih utisnutih mjesta [181, 182].

Važno je napomenuti da se faktor utiskivanja, prilikom procjene iskoristivosti MIP-a, ne može pratiti odvojeno, već isključivo uz procjenu iskoristivosti dobivenu sorpcijom i ekstrakcijom čvrstom fazom kako bi se sa što većom sigurnošću mogao odabrati najpovoljniji polimer s otiskom. Najbolja procjena iskoristivosti MIP-a može se odrediti iz selektivnosti za drugu molekulu koja je strukturno povezana s molekulom analita jer prisutnost molekule analita tijekom sinteze polimera uzrokuje opće promjene morfologije kao što su poroznost i specifična

---

<sup>59</sup> engl. *Imprinting Factor*, *IF*

površina, a koje su posljedica nastalih utisnutih mjesta, ali i ponašanja polimera koje ne treba nužno biti povezano uz utiskivanje molekule analita.

Faktori utiskivanja za pojedini funkcionalan monomer i pojedino bojilo dani su u Tablici 4.17.

**Tablica 4.17.** Vrijednosti faktora utiskivanja za funkcionalne monomere HEMA, MAA i 4VP

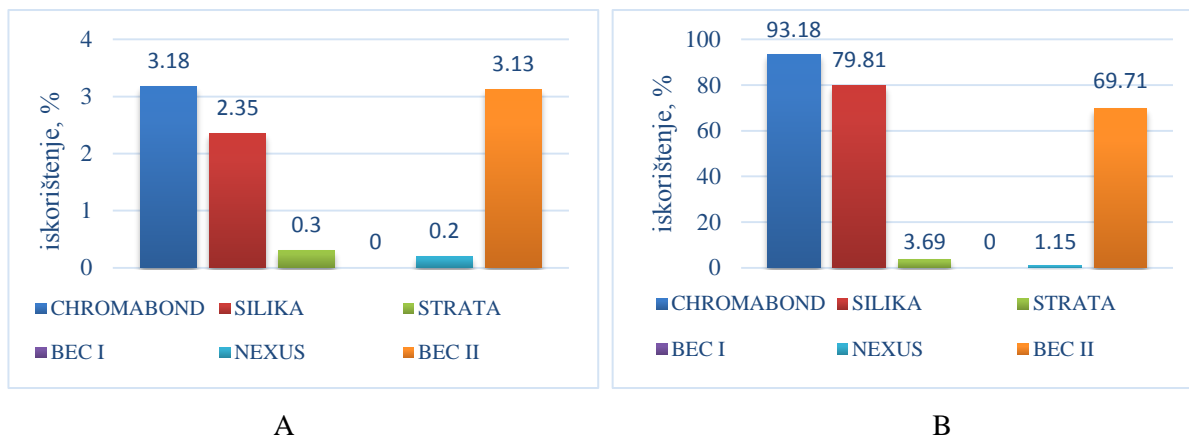
Polimer	<i>IF</i>						
	SY124	SR19	SB35	SYSR		SYSB	
				SY124	SR19	SY124	SB35
<b>HEMA</b>	2,146	0,306	3,085	0,348	0,259	2,934	4,421
<b>MAA</b>	1,216	0,193	1,369	0,287	0,261	3,321	3,446
<b>4VP</b>	1,717	0,295	1,234	0,201	0,414	0,821	1,631

Dobivene vrijednosti faktora utiskivanja su uglavnom veće od 1. U teoriji, kad je *IF* veći od 1, MIP je selektivan prema željenom analitu [183]. Kod sorpcije bojila SR19, iz zasebne otopine, te bojila SY124 i SR19 iz otopine kombinacije bojila, sorpcija je puno bolja na NIP-u, nego na MIP-u. Za te sustave *IF* vrijednost ne prelazi 0,40 što znači da su, bez obzira na nastala specifična mjesta, interakcije analita i funkcionalnog monomera izrazito slabe. HEMA se ističe kao funkcionalan monomer s većim vrijednostima faktora utiskivanja, obzirom na MAA i 4VP. Razlog tome je mogućnost stvaranja vodikovih veza između slobodne hidroksilne skupine 2-hidroksietil metakrilata te dušika prisutnih u molekulama bojila SY124, SR19 i SB35, te kisikovih atoma u molekuli SY124. Metakrilna kiselina može također stvarati vodikove veze sa sva tri bojila preko karboksilne skupine, međutim, teže nego 2-hidroksietil metakrilat. Osim toga, MAA može reagirati s bojilom SB35 i SR19 preko kisika jer posjeduju NH skupine, koje mogu donirati vodik za stvaranje veze s kisikom iz C=O. Iz faktora utiskivanja je vidljivo, da su bez obzira na dvije točke dodira metakrilne kiseline s bojilima SB35 i SR19, interakcije koje nastaju sa HEMA polimerima jače. 4-vinilpiridin je teoretski neidealna molekula za interakciju s molekulama analita, što je potvrđeno najmanjim vrijednostima faktora utiskivanja [184]. Moguće je da ovako velike vrijednosti faktora utiskivanja (> 1) ukazuju da nastala specifična mjesta u polimeru nisu uništena usitnjavanjem u kugličnom mlinu.

### **4.3. Ekstrakcija čvrstom fazom**

Izravna analiza bojila SY124, SR19 i SB35 u gorivima otežana je zbog njihove niske koncentracije te visoke razine različitih ugljikovodika. Još veći izazov je dokazivanje njihove prisutnosti u „pranom“ gorivu, jer uz složenu maticu, problem predstavlja i koncentracija bojila u tragovima zaostala nakon njihova uklanjanja. Stoga je prikladna metoda pripreme uzorka obavezna za nedvojbeno otkrivanje i kvantificiranje boje u uzorcima dieselskog goriva i loživog ulja korištenih u ilegalne svrhe. Pripremljeni polimeri s otiskom pojedinačnih bojila i njihovih kombinacija posjeduju trajnu memoriju za molekulu bojila i time omogućavaju nastalom polimeru da prepozna molekule komplementarne molekulama analita, odnosno molekulama bojila iz goriva. Ekstrakcija čvrstom fazom uz upotrebu polimera s otiskom trebala bi omogućiti što selektivniju, jednostavniju, bržu i točniju detekciju niskih koncentracija bojila u „pranom“ gorivu, što je izrazito važno za primjenu u forenzici. Osim koncentriranja bojila, ekstrakcija čvrstom fazom omogućuje uklanjanje interferirajućih spojeva i promjenu složene okoline bojila u jednostavniju koja je potom prikladna za daljnje analize. U tu svrhu ispitana je učinkovitost ekstrakcije bojila SY124, SR19 i SB35 na silikagelu i pet različitih komercijalnih kolona i uspoređena s učinkovitošću ekstrakcije na pripremljenim polimerima sa i bez otiska. Kroz kolone su propuštani uzorci diesela, dviju koncentracija, označeni pojedinačnim bojilima i njihovim kombinacijama. Koncentracija od 5 mg/L simulira plavi diesel/loživo ulje prije pokušaja „pranja“ goriva, a koncentracija od 0,5 mg/L nakon pokušaja „pranja“ goriva i njegove zlouporabe. Uzorci su snimani na tekućinskom kromatografu s tandemnom spektrometrijom masa (LC-MS/MS), a spektri masa praćenih molekula bojila, dobivenih EPI analizom, dani su na Slikama 4.27-4.30 (Poglavlje 4.2).

Na Slici 4.49 dan je grafički prikaz ovisnosti iskorištenja ekstrakcije čvrstom fazom (SPE) na komercijalnim kolonama i silikagelu nakon propuštanja uzorka diesela označenog bojilom SY124, koncentracije 0,5 mg/L (A) i 5,0 mg/L (B).



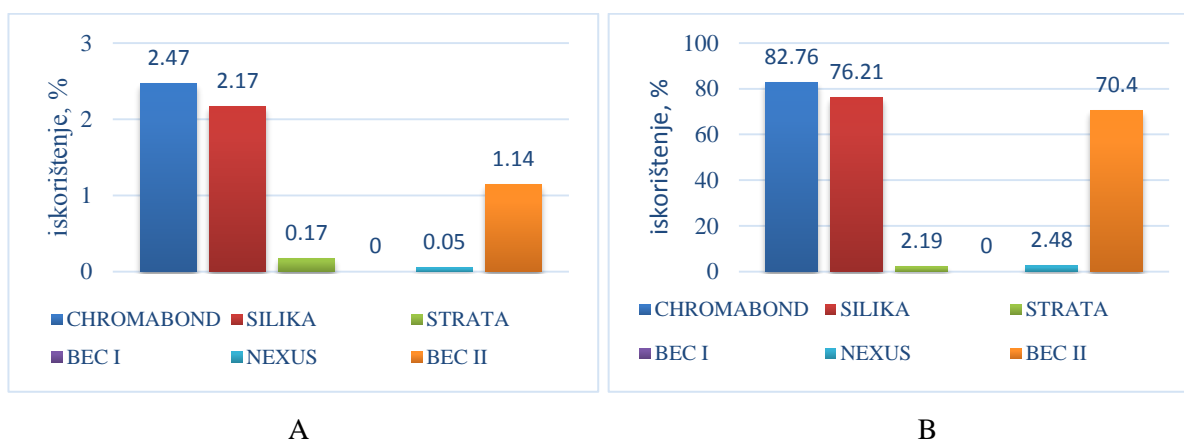
**Slika 4.49.** Iskorištenje ekstrakcije bojila SY124, na silikagelu i komercijalnim kolonama, za koncentraciju 0,5 mg/L (A) i 5,0 mg/L (B)

Najbolje iskorištenje ekstrakcije bojila SY124 dobiveno je za silikagel (kolone pripravljene vaganjem 250 mg silikagela) te komercijalne kolone *Chromabond* i *Bond Elut Certify II*, za obje koncentracije (Slika 4.49A i B). Iskorištenja su znatno veća pri većoj koncentraciji. Iskorištenje ekstrakcije bojila SY124, pri koncentraciji 5,0 mg/L, za *Chromabond* iznosi 93,18 %, a prate ga silikagel sa 79,81 % te *BEC II* sa 69,71 %.

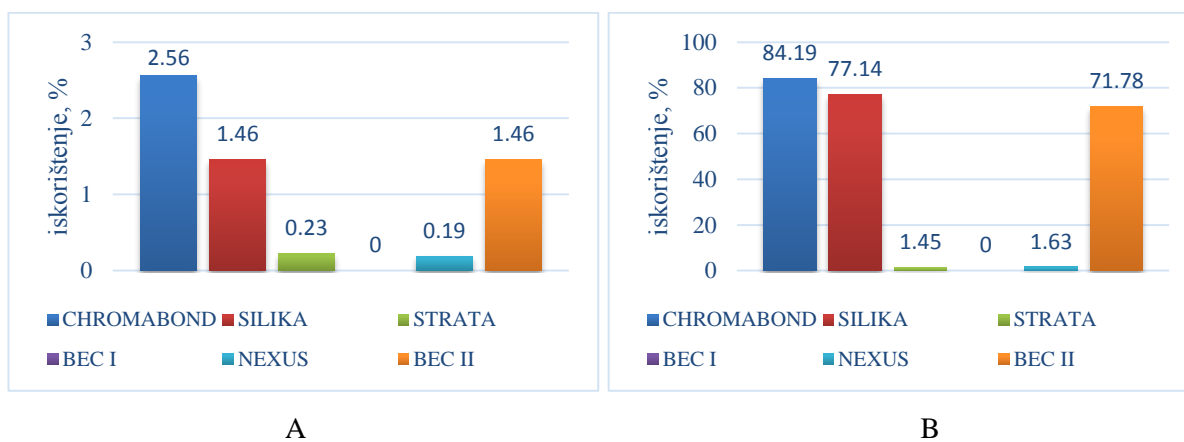
Isti trend uočen je i prilikom ekstrakcije bojila SY124 iz kombinacije bojila SYSR (Slika 4.50A i B) te SYSB (Slika 4.51A i B). Iskorištenje pri manjoj koncentraciji ne prelazi 4 %, dok je kod veće koncentracije ono znatno veće i kreće se u rasponu od 70,4 % do 84,19 %. Prisutnost bojila SR19 i SB35 ne utječe na iskorištenje ekstrakcije bojila SY124, dok je utjecaj bio itekako zamjetan kod sorpcije te je očito da različiti mehanizmi koji se javljaju kod ekstrakcije čvrstom fazom i sorpcije uvjetuju međuovisnost bojila.

Silikagel se često koristi kao sorbens za SPE, jer i nemodificiran posjeduje veliku mehaničku čvrstoću. Hidroksilne skupine koje prekrivaju površinu silikagela imaju mogućnost interakcije i stvaranja vodikovih veza s bojilom SY124 preko kisikovih atoma, te preko tercijarnog dušika, ali i azo dušika. Kombinacija hidroksilnih skupina i velike specifične površine dovoljna je za postizanje veoma dobrog iskorištenja prilikom ekstrakcije, međutim samo pri koncentraciji od 5,0 mg/L. Zahtjev sorbensa je i velika aktivnost, odnosno sposobnost vezanja adsorbata kad je njegova koncentracija mala, što ovdje nije slučaj jer pri koncentraciji od 0,5 mg/L iskorištenje ne prelazi 4 %. Kako bi se povećala primjenjivost silikagela i opcije za odabir odgovarajućeg mehanizma za ekstrakciju, površina silicijevog materijala obično se mijenja tako da se na površinu veže širok raspon funkcionalnih skupina. *Chromabond* je silikagel čija je površina modificirana dodatkom trifunkcionalnog oktadecila i kao takav je izrazito nepolaran što

pogoduje vezanju bojila SY124. *BEC II* je također nepolaran i omogućena je jaka anionska izmjena ostvarena modifikacijom silikagela C8 ugljikovodičnim lancima i kvaternim aminom. Izrazito mala iskorištenja prisutna su kod *Strata Screen* i *Nexus* komercijalnih kolona, dok je *BEC I*, modificiran za jaku kationsku izmjenu, potpuno neprikladan za određivanje tragova SY124 u gorivu. Njihova iskorištenja ne rastu znatno povećanjem koncentracije bojila, za razliku od *Chromabond*-a, silikagela i *BEC II* gdje je razlika u iskorištenju, pri različitim koncentracijama, vrlo velika.



**Slika 4.50.** Iskorištenje ekstrakcije bojila SY124 (iz kombinacije bojila SYSR), na silikagelu i komercijalnim kolonama, za koncentraciju 0,5 mg/L (A) i 5,0 mg/L (B)

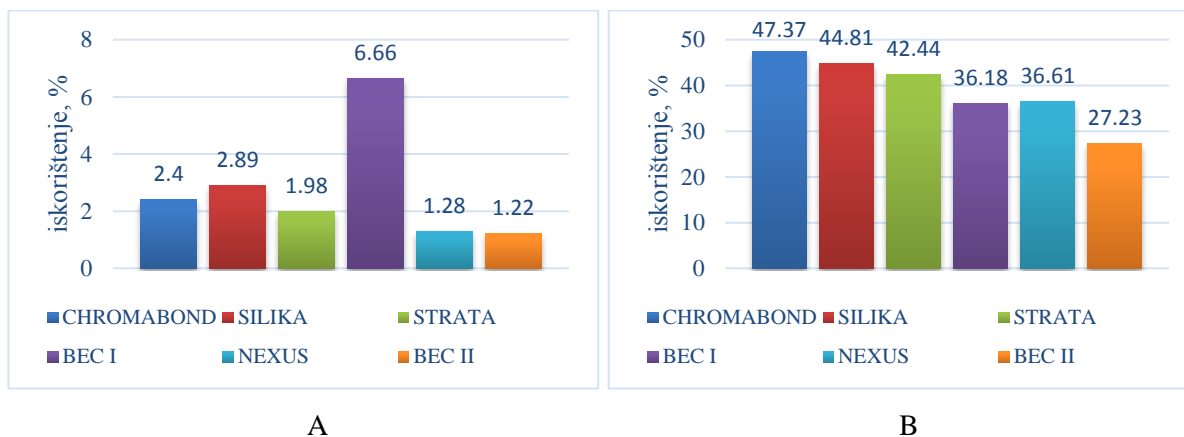


**Slika 4.51.** Iskorištenje ekstrakcije bojila SY124 (iz kombinacije bojila SYSB), na silikagelu i komercijalnim kolonama, za koncentraciju 0,5 mg/L (A) i 5,0 mg/L (B)

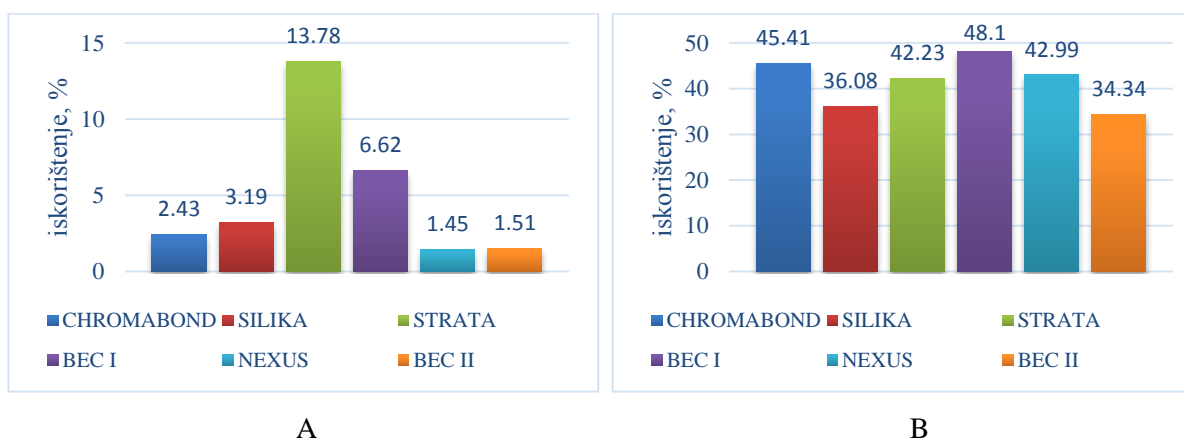
Drugačije ponašanje uočeno je prilikom ekstrakcije bojila SR19. Pri koncentraciji od 0,5 mg/L, nešto veće iskorištenje, obzirom na druge komercijalne kolone, ima *Bond Elut Certify I* komercijalna kolona (Slika 4.52A). Iskorištenja su dosta mala i kreću se u rasponu od 1,28 %



do 6,66 %. Veća iskorištenja dobivena su ekstrakcijom SR19 iz diesela veće koncentracije, gdje se *Chromabond*, *Strata* i silikagel ističu s nešto većim iskorištenjem (Slika 4.52B), što nije bio slučaj pri nižoj koncentraciji. Međutim, iskorištenja su više-manje podjednaka i ne razlikuju se previše. To je također slučaj i kod ekstrakcije iz kombinacije bojila SYSR, gdje se pri nižoj koncentraciji *Strata* ističe kao najbolja kolona (Slika 4.53A), a pri višoj koncentraciji nema veće razlike među ispitivanim kolonama (Slika 4.53B).



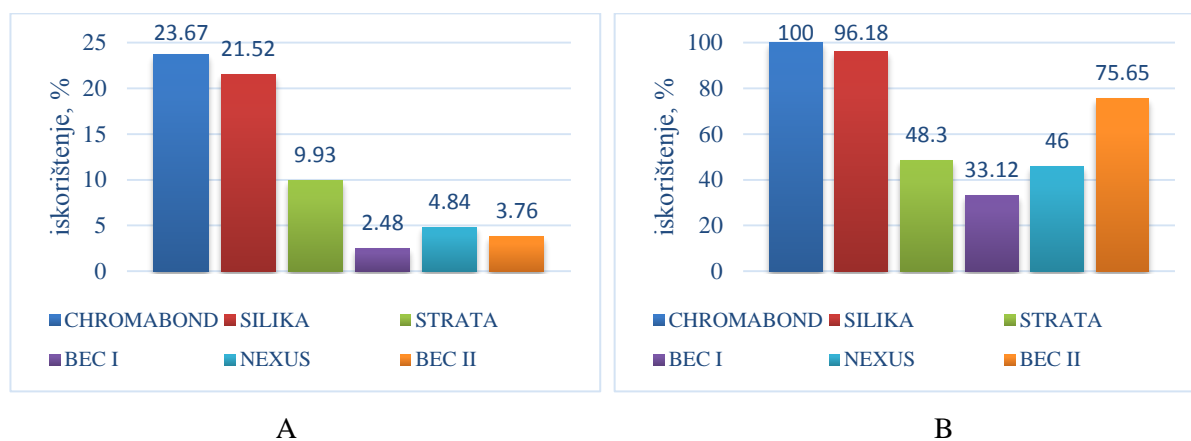
**Slika 4.52.** Iskorištenje ekstrakcije bojila SR19, na silikagelu i komercijalnim kolonama, za koncentraciju 0,5 mg/L (A) i 5,0 mg/L (B)



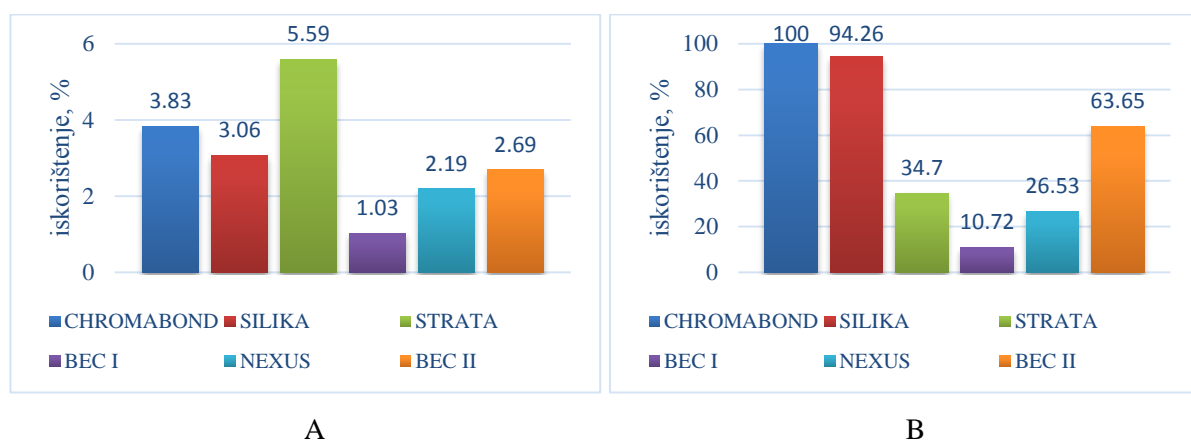
**Slika 4.53.** Iskorištenje ekstrakcije bojila SR19 (iz kombinacije bojila SYSR), na silikagelu i komercijalnim kolonama, za koncentraciju 0,5 mg/L (A) i 5,0 mg/L (B)

Bojilo SB35 ponaša se slično kao i bojilo SY124 te su mu za ekstrakciju najpogodnije komercijalna kolona *Chromabond* i silikagel (Slika 4.54A i B). Pri koncentraciji 0,5 mg/L, iskorištenje za *Chromabond* iznosi 23,76 %, a za silikagel 21,52 %, što je znatno više obzirom na ekstrakciju drugih bojila pri toj koncentraciji, gdje iskorištenja nisu prelazila 7 %. Pri većoj

koncentraciji iskorištenje na *Chromabond* koloni je 100 %, a na silikagelu 96,18 %, a ističe se i *BEC II* kao pogodan sorbens s iskorištenjem 75,65 %. Isti trend uočen je i kod ekstrakcije bojila SB35 iz kombinacije bojila SY5B, pri koncentraciji 5,0 mg/l, gdje *Chromabond* opet postiže iskorištenje od 100 % (Slika 4.55B). Za koncentraciju 0,5 mg/L *Chromabond* i silikagel postižu puno manja iskorištenja (Slika 4.55A) nego što je to bio slučaj kod ekstrakcije bojila SB35 bez prisutnosti bojila SY124. Zanimljivo je da je *Strata* izrazito loša za ekstrakciju bojila SY124, dok je pogodna za ekstrakciju bojila SR19 i SB35 (vrijedi i za kombinacije bojila). Sastav komercijalne kolone *Strata Screen* od 99,8 % SiO<sub>2</sub> i 0,01 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> očito doprinosi takvoj razlici u iskorištenju SPE postupka. Pri koncentraciji 5,0 mg/L, razlike u iskorištenju između komercijalnih kolona su znatne kao i kod ekstrakcije bojila SY124.



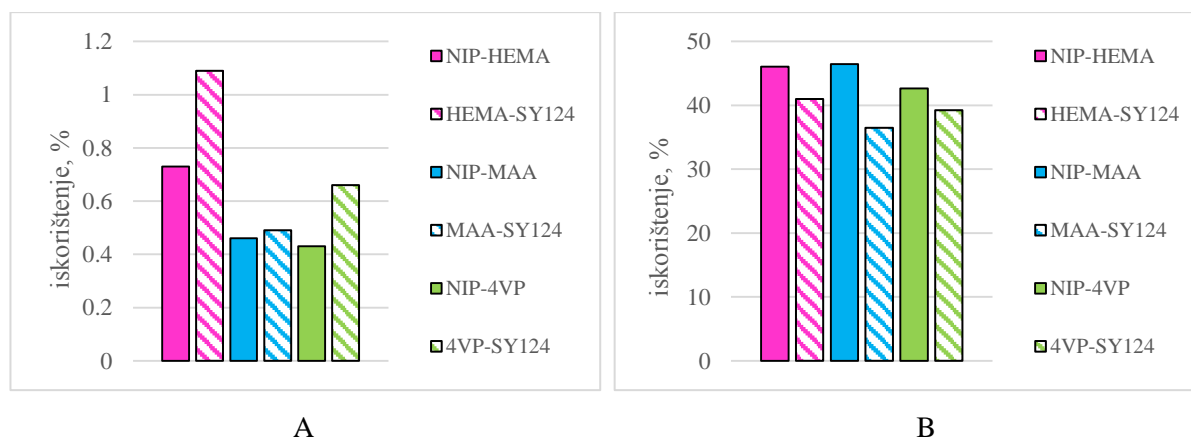
**Slika 4.54.** Iskorištenje ekstrakcije bojila SB35, na silikagelu i komercijalnim kolonama, za koncentraciju 0,5 mg/L (A) i 5,0 mg/L (B)



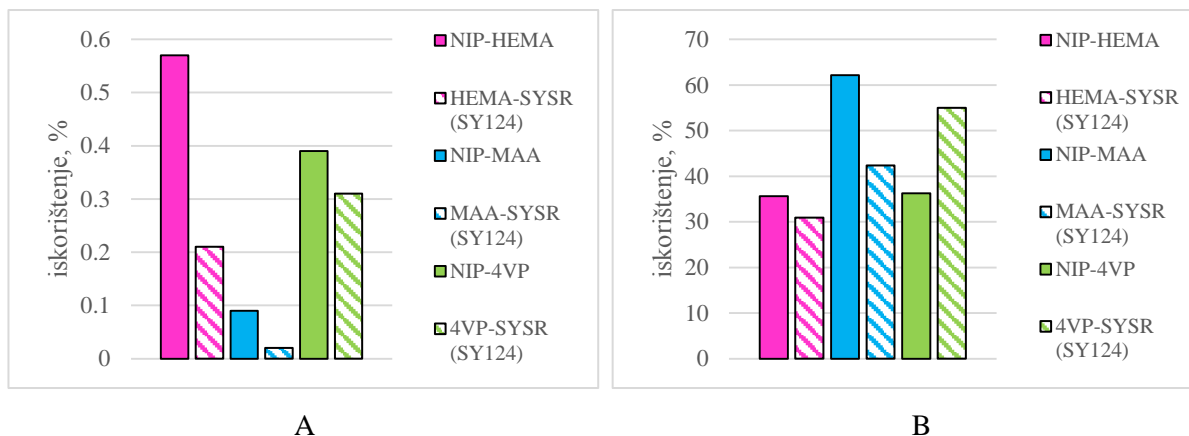
**Slika 4.55.** Iskorištenje ekstrakcije bojila SB35 (iz kombinacije bojila SY5B), na silikagelu i komercijalnim kolonama, za koncentraciju 0,5 mg/L (A) i 5,0 mg/L (B)

Nakon ispitivanja učinkovitosti ekstrakcije na komercijalnim kolonama, ispitana je učinkovitost ekstrakcije čvrstom fazom na polimerima s otiskom, kojima je prethodno uklonjeno bojilo te na polimerima bez otiska. Na svaki polimer bez otiska propušteni su svi uzorci diesela, oni označeni pojedinačnim bojilima kao i njihovim kombinacijama, koncentracija 0,5 i 5,0 mg/L, dok su na polimere s otiskom propušteni uzorci diesela označeni onim bojilom koje je prethodno bilo utisnuto u polimer s ciljem povećanja njegove selektivnosti.

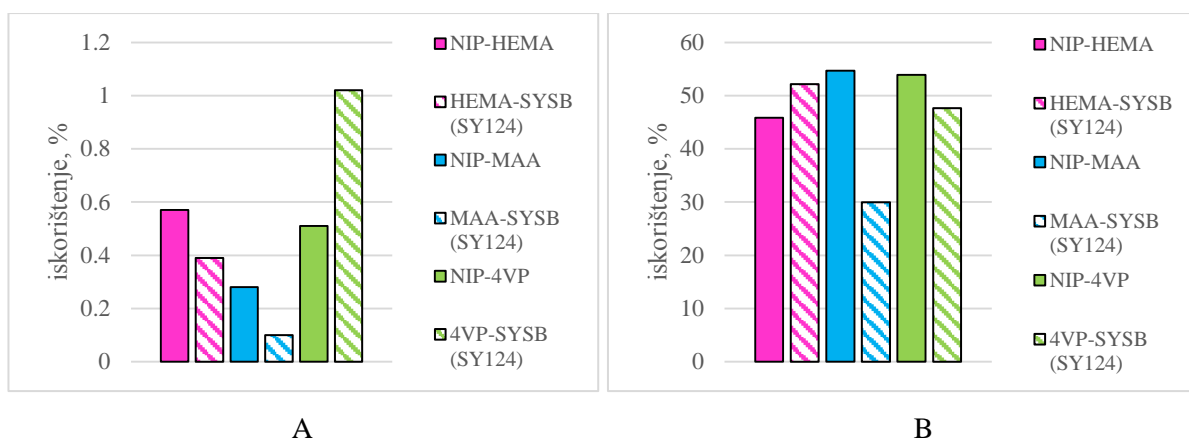
Na Slici 4.56 dan je grafički prikaz ovisnosti iskorištenja ekstrakcije bojila SY124 iz uzorka diesela označenog bojilom SY124, koncentracije 0,5 (A) i 5,0 mg/L (B). Slike 4.57 i 4.58 prikazuju ekstrakciju bojila SY124 iz kombinacije bojila SYSR i SYSB. Učinkovitost ekstrakcije bojila SY124, pri koncentraciji 0,5 mg/L, je izrazito mala i ne prelazi 2 % (Slika 4.56A), bez obzira na prisutnost bojila SR19 i SB35 (Slika 4.57A i Slika 4.58A). Pri većoj koncentraciji (Slika 4.56B) je dobivena nešto veća učinkovitost, između 30 i 60 %, međutim, manja od one dobivene na silikagelu te komercijalnim kolonama *Chromabond* i *BEC II*. Dok se pri koncentraciji od 0,5 mg/L, polimeri sa HEMA i 4VP ističu kao malo bolji, u odnosu na polimer pripremljen sa MAA, pri većoj koncentraciji razlike među njima nisu posebno uočljive, i vrijednosti iskorištenja ne razlikuju se previše ni obzirom na prisutnost otiska, ni obzirom na funkcionalan monomer.



**Slika 4.56.** Iskorištenje ekstrakcije bojila SY124, na polimerima sa i bez otiska, za koncentraciju 0,5 mg/L (A) i 5,0 mg/L (B)

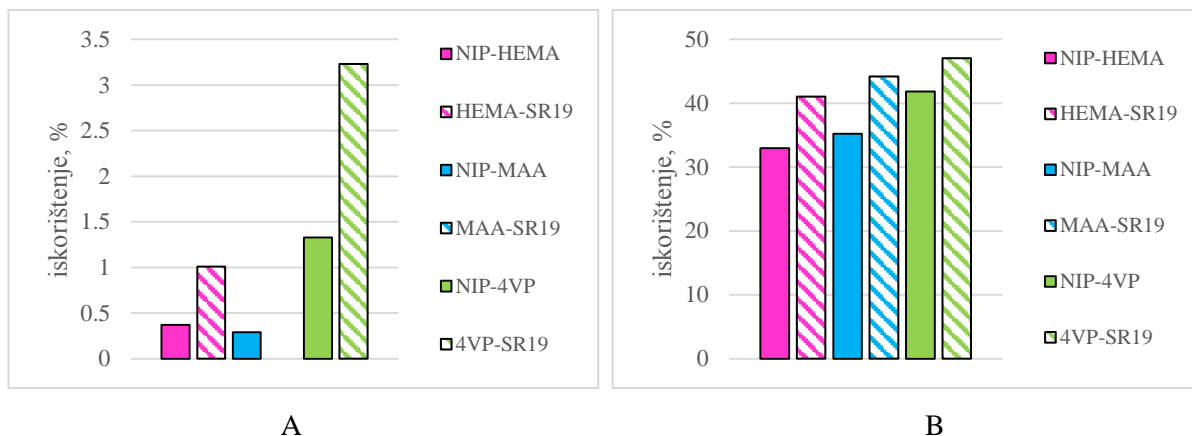


**Slika 4.57.** Iskorištenje ekstrakcije bojila SY124 (iz kombinacije bojila SYSR), na polimerima sa i bez otiska, za koncentraciju 0,5 mg/L (A) i 5,0 mg/L (B)

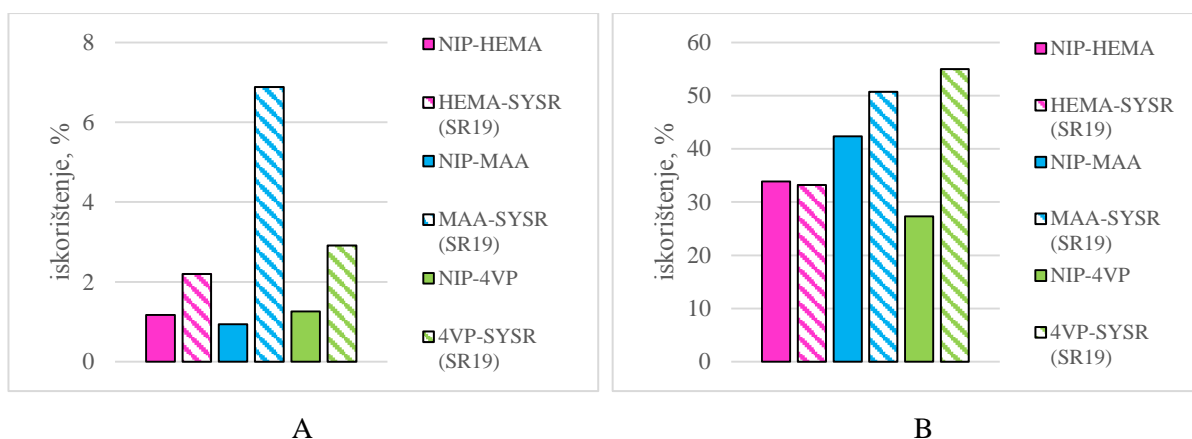


**Slika 4.58.** Iskorištenje ekstrakcije bojila SY124 (iz kombinacije bojila SYSB), na polimerima sa i bez otiska, za koncentraciju 0,5 mg/L (A) i 5,0 mg/L (B)

Iskorištenje ekstrakcije bojila SR19 veoma je nisko pri koncentraciji 0,5 mg/L (Slika 4.59A), međutim, s malo većim iskorištenjem obzirom na ekstrakciju bojila SY124. Polimeri s otiskom, kod obje koncentracije pokazuju veća iskorištenja u odnosu na polimere bez otiska. Te su razlike više uočljive pri nižoj koncentraciji, dok se pri koncentraciji 5,0 mg/L, polimeri sa i bez otiska ponašaju slično i ne razlikuju se previše obzirom na funkcionalan monomer (Slika 4.59B), iako se može reći je polimer s otiskom u kombinaciji sa 4VP nešto bolji. Iako je prisutnost bojila SY124 imala veliki utjecaj na sorpciju SR19 (kombinacija bojila SYSR), takav utjecaj nije zamijećen prilikom ekstrakcije. Iskorištenja ekstrakcije bojila SR19 na komercijalnim kolonama podjednaka su iskorištenjima dobivenim na pripremljenim polimerima.

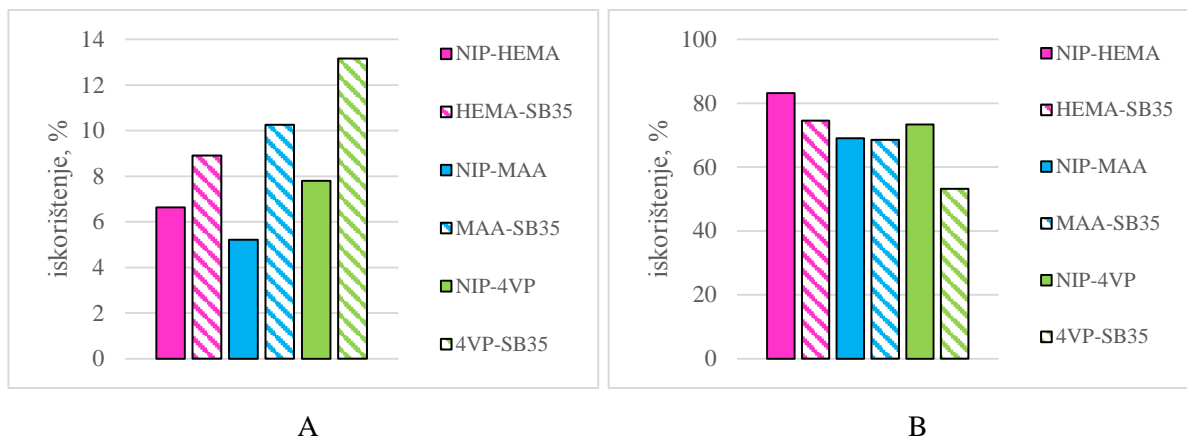


**Slika 4.59.** Iskorištenje ekstrakcije bojila SR19, na polimerima sa i bez otiska, za koncentraciju 0,5 mg/L (A) i 5,0 mg/L (B)

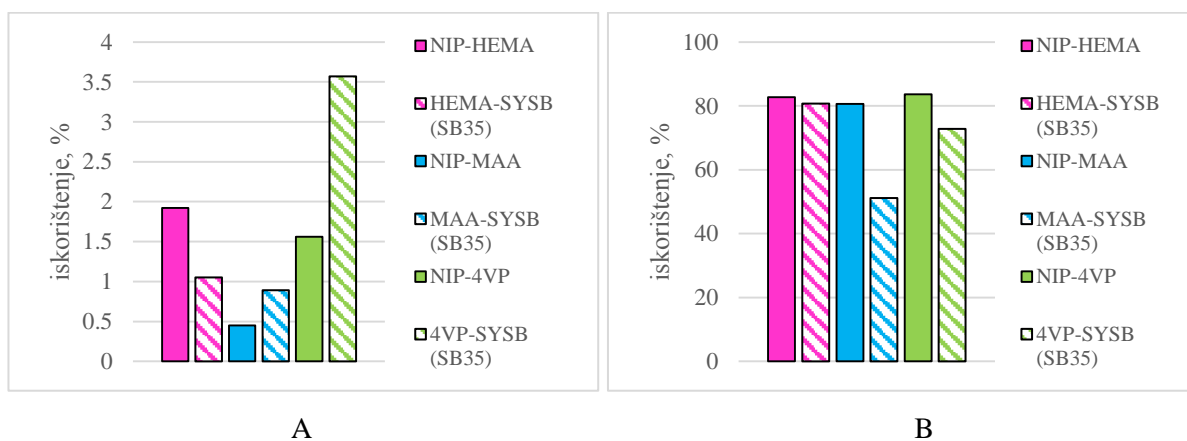


**Slika 4.60.** Iskorištenje ekstrakcije bojila SR19 (iz kombinacije bojila SYSR), na polimerima sa i bez otiska, za koncentraciju 0,5 mg/L (A) i 5,0 mg/L (B)

Najveća učinkovitost ekstrakcije primijećena je kod bojila SB35. Ekstrakcija iz uzorka diesela koje je označeno samo bojilom SB35 (Slika 4.61A), koncentracije 0,5 mg/L, postiže iskorištenja do 14 % što je znatno više obzirom na postignuta iskorištenja prilikom ekstrakcije bojila SY124 i SR19 pri toj koncentraciji. Iskorištenja ekstrakcije bojila SB35 su niža kada se ono nalazi u kombinaciji s bojilom SY124 (Slika 4.62A). Polimeri s otiskom, 4VP-SB35 i 4VP-SYSB, ističu se kao bolji sorbensi obzirom na polimere pripremljene sa HEMA i MAA pri koncentraciji 0,5 mg/L. Iskorištenja ekstrakcije za koncentraciju 5,0 mg/L dosežu vrijednosti od 80 %, što je za oko 20 % više u odnosu na ekstrakciju bojila SY124 i SR19. Pri većoj koncentraciji nisu uočene veće razlike u učinkovitosti ekstrakcije između ispitanih polimera. Na komercijalnim kolonama su postignuta veća iskorištenja ekstrakcije bojila SB35 obzirom na pripremljene polimere sa i bez otiska.



**Slika 4.61.** Iskorištenje ekstrakcije bojila SB35 na polimerima sa i bez otiska, za koncentraciju 0,5 mg/L (A) i 5,0 mg/L (B)



**Slika 4.62.** Iskorištenje ekstrakcije bojila SB35 (iz kombinacije bojila SYSB), na polimerima sa i bez otiska, za koncentraciju 0,5 mg/L (A) i 5,0 mg/L (B)

## **5. ZAKLJUČAK**

Ilegalan proces uklanjanja bojila i markera iz goriva u svrhu preprodaje po višoj cijeni predstavlja velik problem za državu. Država se oštećuje za milijunske iznose, a veliku štetu trpi i okoliš u koji bivaju odbačeni svi ostaci nakon „pranja“ goriva. Kako bi se osobe odgovorne za takvo kazneno djelo mogle privesti pravdi od velikog je značaja razviti prikladnu metodu za nedvojbeno otkrivanje i kvantificiranje bojila u uzorcima takvog goriva korištenog u ilegalne svrhe. Ekstrakcija čvrstom fazom uz upotrebu polimera s otiskom bojila trebala bi omogućiti što selektivniju, jednostavniju, bržu i točniju detekciju niskih koncentracija bojila u „pranom“ gorivu. U tu su svrhu pripremljeni polimeri s otiskom pojedinačnih bojila SY124, SR19, SB35 te njihovih kombinacija SYSR i SYSB. Karakterizacijom pripremljenih polimera, te eksperimentima sorpcije i ekstrakcije čvrstom fazom došlo se do sljedećih zaključaka:

- ❖ Pretražnom elektronskom mikroskopijom ustanovljeno je da polimer bez otiska ima gladi i ujednačeniji oblik od utisnutog polimera koji ima nepravilniju i grublju morfologiju poput mikročestica s malim šupljinama. Također, polimer s otiskom posjeduje porozniju strukturu od polimera bez otiska.
- ❖ Morfologija polimera na bazi metakrilata (HEMA i MAA) razlikuje se od polimera pripremljenog sa 4-vinilpiridinom (4VP). Čestice polimera na bazi metakrilata čine nakupine koje podsjećaju na cvjetaču, dok čestice 4VP polimera tvore kanaličastu strukturu koja je posebno izražena kod polimera 4VP-SYSR i 4VP-SYSB. Zbog istih uvjeta korištenih prilikom pripreme polimera, uočene razlike u morfologiji mogu se pripisati isključivo utjecaju funkcionalnog monomera.
- ❖ Snimanjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika koje su opisane Brunauer-Emmett-Tellerovim (BET) modelom dobiveno je da su svi polimeri mezoporozni, pri čemu većina polimera sadrži određeni, manji, udio mikropora.
- ❖ Polimer bez otiska, NIP-4VP, posjeduje najveću specifičnu površinu, međutim razlike nisu toliko velike obzirom na polimere pripremljene s monomerima HEMA i MAA. Također, prosječan promjer pora polimera NIP-4VP veći je u odnosu na polimere NIP-MAA i NIP-HEMA, a ukupni volumen pora je čak dvostruko veći. Najveći udio mikropora sadrže polimeri pripremljeni sa MAA.
- ❖ Iz raspodjele veličina pora vidljiva je najveća prisutnost pora od 10 do 100 nm, što je posebno izraženo kod polimera NIP-4VP.



- ❖ Veći prosječan promjer pora polimera s otiskom u odnosu na polimere bez otiska ukazuje da je došlo do utiskivanja molekula bojila u strukturu polimera.
- ❖ Ukupni volumen pora ispranih polimera s otiskom veći je obzirom na ukupni volumen pora polimera bez otiska što vrijedi za HEMA i MAA polimere. Međutim, kod polimera s otiskom pripremljenih s 4VP ukupni volumen pora manji je u odnosu na polimer bez otiska, NIP-4VP. Razlog tome može biti urušavanje nastalih utisnutih mjesta ili mogućnost da su neke molekule bojila „zapele“ u strukturi polimera, čime nije došlo do pravog utiskivanja te se takve molekule nisu mogle ukloniti iz polimera ispiranjem.
- ❖ Razgradnja svih polimernih uzoraka odvija se sličnim mehanizmima, ali različitih intenziteta i trajanja što se odražava kroz razlike u profilima termograma.
- ❖ Profili toplinske razgradnje polimera s 4-vinilpiridinom međusobno su slični, dok je kod polimera s 2-hidroksietil metakrilatom i metakrilnom kiselinom uočeno da utiskivanje različitih bojila u strukturu osnovnog polimera uzrokuje značajnije razlike u njihovoj toplinskoj stabilnosti, ali i energetsom profilu razgradnje, što je puno jače izraženo kod MAA polimera.
- ❖ Svi pripremljeni polimeri stabilni su u rasponu temperatura 200-245 °C.
- ❖ Toplinska razgradnja 4VP polimera sa i bez otiska odvija se kroz četiri područja gubitka mase, kao i kod HEMA polimera. Kod polimera bez otiska NIP-MAA toplinska razgradnja odvija se kroz pet područja, a kod MAA polimera s otiskom bojila opažena su samo tri koraka gubitka mase.
- ❖ Početni blagi gubitak mase kod svih polimera može se pripisati izlasku neizreagiranih monomera, umreživala, isparavanju organskih otapala zaostalih u polimerima i uklanjanju adsorbirane vlage iz zraka. Daljnje povećanje temperature uzrokuje energetske promjene, endotermne i egzotermne, a koje se odnose na omekšavanje strukture polimera, pucanje primarnih veza u polimeru uz uklanjanje prvenstveno monomernih jedinica, odcjepljenje bočnih segmenata u strukturi polimera, oslobađanje plinovitih produkata te toplinsko-oksidacijsko izgaranje preostalih organskih spojeva i polimernih fragmenata.

- ❖ Većina polimera s otiskom pokazala je veću toplinsku stabilnost u odnosu na odgovarajuće polimere bez otiska, što se posebno odnosi na polimere sa 4-vinilpiridinom i metakrilnom kiselinom. Međutim, ne može se isključiti da je povećana stabilnost tih polimera posljedica nepotpunog uklanjanja bojila iz strukture polimera.
- ❖ Najmanji utjecaj utiskivanja bojila na toplinsku razgradnju polimera uočen je kod polimera s 4-vinilpiridinom, dok je otisak bojila kod polimera s metakrilnom kiselinom prouzročio najjasnije promjene u toplinskom ponašanju.
- ❖ EGA-MS analizom polimera utvrđeno je da u rasponu od 40 do 60 °C dolazi do otpuštanja molekula vode, koje obzirom na potpuno organski put pripreve uzorka, potječu od vlage iz zraka adsorbirane na površinu polimera. Otpuštanje vode koja se pri višim temperaturama (> 370 °C) pojavljuje zajedno s CO<sub>2</sub> i CO može se pripisati izgaranju organskih spojeva. Za razliku od 4VP polimera bez otiska, kod HEMA i MAA polimera u tom su području prisutne i molekule neizreagiranoeg EGDMA.
- ❖ Povećanjem temperature (90-135 °C) dolazi do istovremenog razvijanja dušika, 2-metil-2-propen nitrila i 2-metilpropan nitrila koji su razgradni produkti inicijatora 2,2-azobis(izobutironitrila), što se događa kod svih polimera bez otiska. U ovom su području detektirani i tragovi ksilena. Dimerizacija i ciklizacija nižih alkena mogu voditi razvoju aromatskih ugljikovodika, premda je takva pojava uobičajena pri višim temperaturama. Kod 4VP polimera se u tom području, kao dodatni razgradni produkti, javljaju 4-metilpiridin i 4-etilpiridin.
- ❖ Reakcija terminacije svih polimera započinje već oko 300 °C i završava oko 360-390 °C. Nakon terminacije dolazi do postupnog povećanja signala CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO i CH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> što u konačnici vodi do stvaranja karboniziranog nerazgradivog ostatka.
- ❖ EGA-MA tehnikom nisu detektirani ostaci bojila ni kod jednog uzorka polimera s otiskom.
- ❖ Razlike u postignutom stupnju poroznosti, tj. morfologiji uzoraka također značajno doprinose mehanizmu toplinske razgradnje uzoraka, ponajprije kroz različitu dinamiku difuzije plinovitih produkata razgradnje gorenjem.

- ❖ FTIR spektri polimera bez otiska (NIP-HEMA, NIP-MAA, NIP-4VP) znatno se podudaraju što ukazuje na sličnu strukturu polimerne okosnice.
- ❖ U spektrima dominiraju vibracijske vrpce umreživala etilenglikol dimetakrilata (EGDMA) kao najzastupljenije komponente.
- ❖ Vibracija istezanja C=C vinilne skupine, koja je prisutna kao slaba apsorpcija pri 1637  $\text{cm}^{-1}$ , koristi se kao mjera pretvorbe monomera u polimer i uspješnosti polimerizacije.
- ❖ Za razliku od spektara polimera s HEMA i MAA kao funkcionalnim monomerima, u spektru NIP-4VP prisutne su još četiri vrpce pri 1599, 1558, 1417 i 994  $\text{cm}^{-1}$ , koje su doprinos vibracija piridinskog prstena iz 4-vinilpiridina.
- ❖ Jedino je kod uzorka NIP-HEMA u spektru uočena široka i veoma slaba vrpca pri 3537  $\text{cm}^{-1}$  koja potječe od istezanja O–H veze hidroksilne skupine 2-hidroksietil metakrilata.
- ❖ Kod manjeg broja uzoraka (4VP-SR19-PP, HEMA-SY124-PP, HEMA-SYSB-PP, MAA-SY124-PP, MAA-SB35-PP) dodatak pojedinačnih bojila ili njihove kombinacije nije uzrokovao nikakve promjene u spektrima u odnosu na odgovarajuće polimere bez otiska. Takav izostanak vidljivih interakcija između polimera i analita ukazuje na stabilnost polimerne mreže. Neočekivano, kod preostalih uzoraka utiskivanje bojila izazvalo je povećanje intenziteta nekoliko vrpca u spektrima, pomak karbonilne vrpce prema nižim valnim brojevima, odnosno pojavu novih vrpca.
- ❖ Velike vrijednosti regresijskog koeficijenta upućuju da je linearna izoterma dobra za opis sorpcije bojila na pripremljene polimere sa i bez otiska.
- ❖ Za polimere bez otiska, sorpcija bojila SY124 najbolja je iz otopine u kojoj se nalazi u kombinaciji s bojilom SR19, a najlošija iz otopine kombinacije bojila SYSB. Kod polimera s otiskom, sorpcija SY124 je dosta velika i iz otopine u kojoj se nalazilo samo bojilo SY124 te iz otopine kombinacije bojila, za polimere koji sadrže HEMA i MAA kao funkcionalan monomer dok je za polimer s otiskom koji sadrži 4VP kao funkcionalan monomer, sorpcija SY124 znatno veća iz otopine koja sadrži samo bojilo SY124.

- ❖ Sorpcija bojila SR19 je čak dvostruko veća iz otopine u kojoj se nalazi zasebno, u odnosu na otopinu u kojoj se nalazi u kombinaciji s markerom SY124. To ukazuje da sorpciji bojila SY124 na polimer pogoduje prisutnost bojila SR19, međutim, za sorpciju bojila SR19 bolje je kad bojilo SY124 nije prisutno. Međuovisnost bojila primijećena je i kod sorpcije bojila SB35 gdje je vidljivo da prisutnost bojila SY124 umanjuje mogućnost sorpcije bojila SB35 što je jače izraženo kod polimera bez otiska.
- ❖ Prilikom sorpcije bojila SY124 i SR19 iz otopine kombinacije bojila SYSR, sorpcija bojila SY124 je znatno veća od sorpcije bojila SR19 za sve polimere. Drugačije ponašanje uočeno je kod sorpcije bojila SY124 u kombinaciji s bojilom SB35 gdje je sorpcija oba bojila podjednaka za sve polimere.
- ❖ Za sorpciju bojila SY124, iz otopine u kojoj se nalazi zasebno, kao i iz otopine kombinacije bojila SYSB, dobiveno je da je polimer s otiskom bolji sorbens od polimera bez otiska. To vrijedi i za sorpciju bojila SB35. Međutim, drugačije ponašanje uočeno je kod sorpcije bojila SY124 iz kombinacije SYSR, te kod sorpcije bojila SR19, gdje su se polimeri bez otiska pokazali boljima.
- ❖ Za sorpciju gotovo svih bojila najboljim se sorbensom pokazao polimer koji sadrži 4VP kao funkcionalan monomer, što vrijedi za polimere sa i bez otiska. Osim dvostruko većeg volumena pora, polimeri s 4VP imaju najmanji udio mikropora, a prosječan promjer pora veći je od 7 nm. Za sorpciju su pogodnije velike pore kako bi molekule analita mogle lakše prodrijeti u strukturu polimera što je i razlog zašto su se polimeri pripremljeni s metakrilnom kiselinom pokazali kao lošiji sorbensi. Polimer bez otiska, NIP-HEMA, te polimer s otiskom HEMA-SYSR ističu se kao najbolji sorbensi za sorpciju bojila SY124 i SR19 iz otopine kombinacije bojila SYSR.
- ❖ HEMA se ističe kao funkcionalan monomer s većim vrijednostima faktora utiskivanja, obzirom na MAA i 4VP. Razlog tome je mogućnost stvaranja vodikovih veza između slobodne hidroksilne skupine 2-hidroksietil metakrilata te dušika prisutnih u molekulama bojila SY124, SR19 i SB35, te kisikovih atoma u molekuli SY124. 4-vinilpiridin je teoretski neidealna molekula za interakciju s molekulama analita, što je potvrđeno najmanjim vrijednostima faktora utiskivanja.

- ❖ Silikagel i komercijalne kolone *Chromabond* i *Bond Elut Certify II*, pokazale su se najboljima za ekstrakciju bojila SY124, pri koncentraciji 0,5 i 5,0 mg/L, pri čemu su puno veća iskorištenja dobivena pri koncentraciji 5,0 mg/L.
- ❖ Prisutnost bojila SR19 i SB35 ne utječe na iskorištenje ekstrakcije bojila SY124 kao što je bio slučaj kod sorpcije.
- ❖ Bojilo SB35 ponaša se slično kao i bojilo SY124 te su mu za ekstrakciju najpogodniji silikagel te komercijalne kolone *Chromabond* i *Bond Elut Certify II*. Iskorištenje ekstrakcije bojila SB35, za koncentraciju 0,5 mg/L, puno je veće u odnosu na bojila SR19 i SY124, dok za koncentraciju 5,0 mg/L, iskorištenje na *Chromabond* koloni iznosi čak 100 %.
- ❖ Pri koncentraciji od 0,5 mg/L, nešto veća učinkovitost ekstrakcije bojila SR19 zamijećena je kod *Bond Elut Certify I* komercijalne kolone, dok se kod ekstrakcije iz diesela označenog kombinacijom bojila SYSR ističe *Strata*. Pri višoj koncentraciji nema veće razlike u učinkovitosti ekstrakcije među svim ispitivanim kolonama.
- ❖ Učinkovitost ekstrakcije bojila SY124 na pripremljenim polimerima sa i bez otiska, pri koncentraciji 0,5 mg/L, je izrazito mala i ne prelazi 2 %, bez obzira na prisutnost bojila SR19 i SB35. Pri većoj koncentraciji je dobivena veća učinkovitost, međutim, manja od one dobivene na silikagelu te komercijalnim kolonama *Chromabond* i *BEC II*. Dok se pri koncentraciji od 0,5 mg/L, polimeri sa HEMA i 4VP ističu kao malo bolji, u odnosu na polimer pripremljen sa MAA, pri većoj koncentraciji razlike među njima nisu posebno uočljive, i vrijednosti iskorištenje ne razlikuju se previše ni obzirom na prisutnost otiska, ni obzirom na funkcionalan monomer.
- ❖ Za ekstrakciju bojila SR19, polimeri s otiskom, kod obje koncentracije pokazuju veća iskorištenja u odnosu na polimere bez otiska. Te su razlike više uočljive pri nižoj koncentraciji, dok se pri koncentraciji 5,0 mg/L, polimeri sa i bez otiska ponašaju slično i ne razlikuju se previše obzirom na funkcionalan monomer, iako se može reći da je 4VP polimer s otiskom nešto bolji. Iskorištenja ekstrakcije bojila SR19 na komercijalnim kolonama podjednaka su iskorištenjima dobivenim na pripremljenim polimerima.

- ❖ Najveća učinkovitost ekstrakcije primijećena je kod bojila SB35. Polimeri s otiskom, 4VP-SB35 i 4VP-SYSB, ističu se kao bolji sorbensi obzirom na polimere pripremljene sa HEMA i MAA pri koncentraciji 0,5 mg/L, dok pri većoj koncentraciji nisu uočene veće razlike u učinkovitosti ekstrakcije između ispitivanih polimera. Na komercijalnim kolonama su postignuta veća iskorištenja ekstrakcije bojila SB35 obzirom na pripremljene polimere sa i bez otiska.

Promatrajući sveukupne rezultate svih primijenjenih instrumentnih metoda te provedenih eksperimenata u ovom radu, dobivena su mnoga saznanja o polimerima s otiskom bojila za označavanje goriva. Postavljen je temelj za njihovu daljnju nadogradnju, a kroz proces ispitivanja ustanovljeni su mnogi mogući putevi daljnjeg unaprjeđivanja i poboljšanja ovakvih pametnih materijala. Treba uzeti u obzir da je malo toga poznato o bojilima i markerima za označavanje goriva te da je upotreba polimera s utisnutim bojilima ispitivana na veoma složenoj matici, gorivu.

## **6. LITERATURA**

1. S Rimmer, Synthesis of molecular imprinted polymer networks, *Chromatogr.* **46** (1998) 470-474.
2. Y. Hongyuan, K. Ho Row, Characteristic and synthetic approach of molecularly imprinted polymer, *Int. J. Mol. Sci.* **7** (2006) 155-178.
3. J. Lei, T. Tan, Enantioselective separation of naproxen and investigation of affinity chromatography model using molecular imprinting, *Biochem. Eng. J.* **11** (2002) 175-179.
4. H. Henschel, N. Kirsch, J. Hedin-Dahlström, M.J. Whitcombe, S. Wikman, I.A. Nicholls, Effect of the cross-linker on the general performance and temperature dependent behaviour of a molecularly imprinted polymer catalyst of a Diels-Alder reaction, *J. Mol. Catal. B.: Enzym.* **72** (2011) 199-205.
5. M. Cieplak, K. Szwabinska, M. Sosnowska, B.K.C. Chandra, P. Borowicz, K. Noworyta, F.D. D`Souza, W. Kutner, Selective electrochemical sensing of human serum albumin by semi-covalent imprinting, *Biosens. Bioelectron.* **74** (2015) 960-966.
6. L.M. Madikizela, L. Chimuka, Determination of ibuprofen, naproxen and diclofenac in aqueous samples using a multi-template molecularly imprinted polymer as selective adsorbent for solid-phase extraction, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **128** (2016) 210-215.
7. Z. Terzopoulou, M. Papadeorgiou, G.Z. Kyzas, D.N. Bikiaris, D.A. Lambropoulou, Preparation of molecularly imprinted solid-phase microextraction fiber for the selective removal and extraction of the antiviral drug abacavir in environmental and biological matrices, *Anal. Chim. Acta* **913** (2016) 63-75.
8. M.V. Polyakov, Adsorption properties and structure of silica gel, *Zhurnal fizicheskoi khimii.* **2** (1931) 799–804.
9. G. Wulff, A. Sarkana, Über die Anwendung von enzymanalog gebauten Polymeren zur Racemattrennung, *Angew. Chem.* **84** (1972) 364.
10. T. Takagishi, L.M. Klotz, Macromolecule-small molecule interactions; introduction of additional binding sites in polyethyleneimine by disulfide cross-linkages, *Biopolymers* **11** (1972) 483-491.
11. R. Arshady, K. Mosbach, Synthesis of substrate- selective polymers by host- guest polymerization, *Makromol. Chem.* **182** (1981) 687-692.
12. L. Andersson, B. Sellergren, K. Mosbach, Imprinting of amino acid derivatives in macroporous polymers, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5211-5214.
13. S.N.N.S. Hashim, R.I. Boysen, L.J. Schwarz, B. Danylec, M.T.W. Hearn, A comparison of covalent and non-covalent imprinting strategies for the synthesis of stigmaterol imprinted polymers, *J. Chromatogr. A* **1359** (2014) 35-43.



14. P.A.G. Cormack, A.Z. Elorza, Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation, *J. Chromatogr. B* **804** (2004) 173-182.
15. G. Wulff, M. Minarik, Template imprinted polymers for HPLC separation of racemates, *J. Liq. Chromatogr.* **13** (1990) 2987-3000.
16. G. Wulff, J. Vietmeier, Synthesis of macroporous copolymers from  $\alpha$ -amino acid based vinyl compounds, *Makromol. Chem.* **190** (1989) 1717-1726.
17. G. Wulff, A. Sharhan, K. Zabrocki, Enzyme analogue built polyers and their use for the resolution of racemates, *Tetrahedron Lett.* **14** (1973) 4329-4332.
18. M. Kempe, K. Mosbach, Molecular imprinting used for chiral separations, *J. Chromatogr. A* **694** (1995) 3-13.
19. G. Wulff, Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates-a way towards artificial antibodies, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 1812-1832.
20. B. Sellergren, K.J. Shea, Influence of polymer morphology on the ability of imprinted network polymers to resolve enantiomers, *J. Chromatogr.* **635** (1993) 31-49.
21. A. Erceg Kuzmić, Sinteza i primjena molekulski tiskanih polimera, *Polimeri* **25** (4) (2004) 122-131.
22. L.M. Madikizela, N.T. Tavengwa, L. Chimuka, Applications of molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction of non-steroidal anti-inflammatory drugs and analgesics from environmental waters and biological samples, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **147** (2018) 624-633.
23. K.J. Shea, D.Y. Sasaki, G.J. Stoddard, Fluorescence probes for evaluating chain solvation in network polymers. An analysis of the solvatochromic shift of the dansyl probe in macroporous styrene-divinylbenzene and styrene-diisopropenylbenzene copolymers, *Macromolecules* **22** (1989) 1722-1730.
24. S.H. Ou, M.C. Wu, T.C. Chou, C.C. Liu, Polyacrylamide gels with electrostatic functional groups for the molecular imprinting of lysozyme, *Anal. Chim. Acta* **504** (2004) 163-166.
25. L. Levi, S. Srebnik, Simulation of protein-imprinted polymers. 1. Imprinted Pore properties, *J. Phys. Chem. B* **114** (2010) 107-114.
26. F. Lanza, B. Sellergren, The application of molecular imprinting technology to solid phase extraction, *Chromatographia* **53** (2000) 599-611.
27. M. Szumski, B. Buszewski, Molecularly imprinted polymers: A new tool for separation of steroid isomers, *J. Sep. Sci.* **27** (2004) 837-842.

28. P. Martin, G.R. Jones, F. Stringer, I.D. Wilson, Comparison of normal and reversed phase solid phase extraction methods for extraction of  $\beta$ -blockers from plasma using molecularly imprinted polymers, *Analyst* **128** (2003) 345–350.
29. A. Ellwanger, C. Berggren, S. Bayouth, C. Crecenzi, L. Karlsson, P.K. Owens, K. Ensing, P. Cormack, D. Sherrington, B. Sellergren, Evaluation of methods aimed at complete removal of template from molecularly imprinted polymers, *Analyst* **126** (2001) 784–792.
30. I. Yungerman, S. Srebnik, Factors contributing to binding-site imperfections in imprinted polymers, *Chem. Mater.* **18** (2006) 657–663.
31. G.Q. Fu, H. Yu, J. Zhu, Imprinting effect of protein-imprinted polymers composed of chitosan and polyacrylamide: A re-examination, *Biomaterials* **29** (2008) 2138–2142.
32. R.A. Lorenzo, A.M. Carro, C. Alvarez-Lorenzo, A. Concheiro, To remove or not to remove? The challenge of extracting the template to make cavities available in molecularly imprinted polymers (MIPs), *Int. J. Mol. Sci.* **12** (2011) 4327–4347
33. J.F. Focant, C. Pirard, E. de Pauw, Automated sample preparation-fractionation for the measurement of dioxins and related compounds in biological matrices: A review, *Talanta* **63** (2004) 1101–1113.
34. D. Raynie, Modern extraction techniques, *Anal. Chem.* **78** (2006) 3997–4004.
35. J. Kronholm, K. Hartonen, M.L. Riekkola, Analytical extractions with water at elevated temperatures and pressures, *Trends Anal. Chem.* **26** (2007) 396–412.
36. M.D. Luque de Castro, F. Priego-Capote, Soxhlet extraction: Past and present panacea, *J. Chromatogr. A* **1217** (2010) 2383–2389.
37. A.L. Hillberg, K.R. Brain, C.J. Allender, Design and evaluation of thin and flexible theophylline imprinted polymer membrane materials, *J. Mol. Recognit.* **22** (2009) 223–231.
38. H.S. Byun, Y.N. Youn, Y.H. Yun, S.D. Yoon, Selective separation of aspirin using molecularly imprinted polymers, *Sep. Purif. Technol.* **74** (2010) 144–153.
39. K. Madej, Microwave-assisted and cloud-point extraction in determination of drugs and other bioactive compounds, *Trends Anal. Chem.* **28** (2009) 436–446.
40. V. Mandal, Y. Mohan, S. Hemalatha, Microwave assisted extraction—An innovative and promising extraction tool for medicinal plant research, *Pharmacogn. Rev.* **1** (2007) 7–18.
41. M. Tobiszewski, A. Mechlińska, B. Zygmunt, J. Namieśnik, Green analytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants, *Trends Anal. Chem.* **28** (2009) 943–951.

42. P. Cintas, J.L. Luche, Green chemistry. The sonochemical approach, *Green Chem.* **1** (1999) 115–125.
43. J.L. Luque-Garcia, M.D. Luque de Castro, Ultrasound: A powerful tool for leaching, *Trends Anal. Chem.* **22** (2003) 90–99.
44. J.L. Tadeo, C. Sánchez-Brunete, B. Albero, A.I. García-Valcárcel, Application of ultrasound-assisted extraction to the determination of contaminants in food and soil samples, *J. Chromatogr. A* **1217** (2010) 2415–2440.
45. J. Svenson, Ultrasound-assisted preparation of molecularly imprinted polymers: Effects on polymer morphology, binding, and chromatographic behavior, *Anal. Lett.* **39** (2006) 2749–2760.
46. B.E. Richter, J.L. Ezzell, D.E. Knowles, F. Hoefler, A.K.R. Mattulat, M. Scheutwinkel, D.S. Waddell, T.G.V. Khurana, Extraction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from environmental samples using accelerated solvent extraction (ASE), *Chemosphere* **34** (1997) 975–987.
47. B.E. Richter, Extraction of hydrocarbon contamination from soils using accelerated solvent extraction, *J. Chromatogr. A.* **2** (2000) 217–224.
48. H. Giergielewicz-Możajska, L. Dąbrowski, J. Namieśnik, Accelerated Solvent Extraction (ASE) in the analysis of environmental solid samples—some aspects of theory and practice, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **31** (2001) 149–165.
49. A. Nieto, F. Borrull, E. Pocurull, R.M. Marce, Pressurized liquid extraction: A useful technique to extract pharmaceuticals and personal-care products from sewage sludge, *Trends Anal. Chem.* **29** (2010) 752–764.
50. N. Fidalgo-Used, E. Blanco-González, A. Sanz-Medel, Sample handling strategies for the determination of persistent trace organic contaminants from biota samples, *Anal. Chim. Acta* **590** (2007) 1–16.
51. D. García-Rodríguez, A.M. Carro-Díaz, R.A. Lorenzo-Ferreira, Supercritical fluid extraction of polyhalogenated pollutants from aquaculture and marine environmental samples: A review, *J. Sep. Sci.* **31** (2008) 1333–1345.
52. A. Ellwanger, C. Berggren, S. Bayouhdh, C. Crecenzi, L. Karlsson, P.K. Owens, K. Ensing, P. Cormack, D. Sherrington, B. Sellergren, Evaluation of methods aimed at complete removal of template from molecularly imprinted polymers, *Analyst* **126** (2001) 784–792.

53. M. Herrero, A. Cifuentes, E. Ibanez, Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae: A review, *Food Chem.* **98** (2006) 136–148.
54. K.J. Hageman, L. Mazeas, C.B. Grabanski, D.J. Miller, S.B. Hawthorne, Coupled subcritical water extraction with solid-phase microextraction for determining semivolatile organics in environmental solids, *Anal. Chem.* **68** (1996) 3892–3898.
55. E.S. Ong, J.S.H. Cheong, D. Goh, Pressurized hot water extraction of bioactive or marker compounds in botanicals and medicinal plant materials, *J. Chromatogr. A* **1112** (2006) 92–102.
56. A. Kubatova, B. Jansen, J.F. Vaudiosot, S.B. Hawthorne, Thermodynamic and kinetic models for the extraction of essential oil from savory and polycyclic aromatic hydrocarbons from soil with hot (subcritical) water and supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Chromatogr. A* **975** (2002) 175–188.
57. C. Crescenzi, A. Di Gorcia, M. Nazzari, R. Samperi, Hot phosphate-buffered water extraction coupled on-line with liquid chromatography/mass spectrometry for analyzing contaminants in soil, *Anal. Chem.* **72** (2000) 3050–3055.
58. S.H. Cheong, S. McNiven, A. Rachkov, R. Levi, K. Yano, I. Karube, Testosterone receptor binding mmic constructed using molecular imprinting, *Macromolecules* **30** (1997) 1317-1322.
59. O. Ramström, L.I. Andersson, K. Mosbach, Recognition sites incorporating both pyridinyl and carboxy functionalities prepared by molecular imprinting, *J. Org. Chem.* **58** (26) (1993) 7562-7564.
60. A. Haupt, Peer reviewed: molecularly imprinted polymers: the next generation, *Anal. Chem.* **75** (2003) 377A-383A.
61. I.A. Nicholls, Thermodynamic Considerations for the Design of an Ligand Recognition by Molecularly Imprinted Polymers, *Chem. Lett.* **11** (1995) 1035-1036.
62. B. Sellergren, Molecular imprinting by noncovalent interactions. Enantioselectivity and binding capacity of polymers prepared under conditions favoring the formation of template molecules, *Makromol. Chem.* **190** (1989) 2703-2711.
63. K.J. Shea, D.A. Spivak, B. Sellergren, Polymer complements to nucleotide bases. Selective binding of adenine derivatives to imprinted polymers, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 3368-3369.
64. M. Lasáková, P. Jandera, Molecularly imprinted polymers and their application in solid phase extraction, *J. Sep. Sci.* **32** (2009) 799-812.

65. N. Fontanals, R.M. Marcé, F. Borrull, New hydrophilic materials for solid-phase extraction, *Trend Anal. Chem.* **24** (2005) 394-406.
66. V. Pichon, Solid-phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water, *J. Chromatogr. A* **885** (2000) 407-415.
67. K. Ensing, C. Berggren, R.E. Majors, Selective sorbents for solid-phase extraction based on molecularly imprinted polymers, *LCGC Europe* **15** (2002) 16-25.
68. N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, New polymeric and other types of sorbents for solid-phase extraction of polar organic micropollutants from environmental water, *Trends Anal. Chem.* **17** (1998) 384-394.
69. H. Sabik, R. Jeannot, B. Rondeau, Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters, *J. Chromatogr. A* **885** (2000) 217-236.
70. N. Kuliš Pušić, Uloga i značaj boje u interkulturalnoj komunikaciji, diplomski rad, Sveučilišni centar Varaždin, Studij komunikologija i odnosi s javnošću, Varaždin, 2016.
71. M. Krajčinović, Tehnologija bojila i analiza boja, Nakladni zavod Hrvatske, Zagreb 1947.
72. Đ. Parac-Osterman, Osnove o boji i sustavi vrednovanja, Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2007.
73. I. Gudelj, J. Hrenović, T. Landeka Dragičević, F. Delaš, V. Šoljan, H. Gudelj, Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnoške strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* **62** (2011) 91-100.
74. Bojila i bojenje, Interna skripta za studente Kemijsko-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu, Zavod za organsku tehnologiju, 2013.
75. D. Vujević, Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
76. V. Marinović, Fotokatalitička razgradnja azo bojila sol-gel filmovima titanijevog dioksida, Doktorska disertacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
77. K. Novoselić, Obezbojenje kongo crvenila i malahintog zelenila pomoću *Trametes versicolor* na čvrstim supstratima, Diplomski rad, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2016.
78. A. Gredelj, Organska sintetska bojila u odabranim proizvodima za osobnu higijenu-negativan utjecaj na zdravlje i okoliš, Natječaj za rektorovu nagradu, Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Varaždin, 2013.

79. D. Wasenberg, I. Kyriakides, S. N. Agathos, White-rot fungi and their enzymes for the treatment of the industrial dye effluents, *Biotechnology Advances* **22** (2003) 161-187.
80. H. Zollinger, *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Third edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
81. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/424633?lang=en&region=HR>  
(pristup 20.02.2018.)
82. European Commission Decision 2001/574/EC
83. [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Solvent\\_yellow\\_124#section=Information-Sources](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Solvent_yellow_124#section=Information-Sources) (pristup 20.02.2018.)
84. G. Zadora, Laundering of „illegal“ fuels – a forensic chemistry perspective, *Acta Chim. Slov.* **54** (2007) 110-113.
85. T. Tomić, N. Uzorinac Nasipak, Razvoj metode određivanja plave boje u plinskim uljima vezanim sustavom NP-HPLC/DAD, *goriva i maziva* **54,2** (2015) 94-100.
86. D. Šeremišić, V. Rukavina, T. Tomić, N. Uzorinac Nasipak, Poboljšanje postojećeg postupka određivanja indikatora u plinskim uljima, *goriva i maziva* **50, 3** (2011) 243-250.
87. T. L. Goff, S. Mazlum, S. Wood, Production of a Solvent Yellow 124 „euromarker“ reference material certified for purity, *Fuel* **88** (2009) 2025-2031.
88. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/f1000?lang=en&region=HR>  
(pristup 20.02.2018.)
89. <http://www.ijf.hr/upload/files/file/CV/2013/11/marinovic.pdf> (pristup 20.02.2018.)
90. <https://www.mpbio.com/product.php?pid=02158036&country=223> (pristup 20.02.2018.)
91. H.G. Franck, J.W. Stadelhofer, *Industrial Aromatic Chemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1987., str. 209.
92. S. Papić, *Kemija i tehnologija industrijskih bojila*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2014.
93. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/mm/800465?lang=en&region=HR>  
(pristup 20.02.2018.)
94. J.M. Fanchiang, D.H. Tseng, Decolorization and transformation of anthraquinone dye Reactive Blue 4 by ozonation, *Environ. Technol.* **3** (2) (2009) 161-172.
95. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/306436?lang=en&region=HR>  
(pristup 20.02.2018.)
96. <https://patentimages.storage.googleapis.com/28/ce/5b/f4c782630842d5/US5298034.pdf>  
(pristup 20.02.2018.)

97. Z. Janović, *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011.
98. Zakon o trošarinama, NN 22/13, Pravilnik o primjeni zakona o trošarinama što se odnosi na plinsko ulje obojano plavom bojom za namjene u poljoprivredi, ribolovu, ribogojstvu i akvakulturi, NN 156/13
99. J. Orzel, M. Daszykowski, I. Grabowski, G. Zaleszczyk, M. Sznajder, Identifying the illegal remove from diesel oil of certain chemical markers that designate excise duty, *Fuel* **117** (2014) 224-229.
100. Zakon o trošarinama, NN 22/13, Pravilnik o primjeni zakona o trošarinama što se odnosi na loživo ulje obojano crvenom bojom
101. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids; Principles, Methodology and Applications*, Second Edition, Elsevier, UK, 2014.
102. K. Košutić, Interna skripta iz Fizikalne kemije II, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011.
103. J. Macan, D. Dolar, I. Brnardić, Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011.
104. K. YoungKeun, L. SungJin, H. ManHye, C. JaeYoung, Sorption characteristics of oxytetracycline, amoxicillin and sulfathiazole in two different soil types, *Geoderma* **185-186** (2012) 97-101.
105. R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend and D. M. Imboden, *Sorption I: General introduction and sorption processes involving organic matter*, Environmental Organic Chemistry, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., 2013., str. 275-283.
106. K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherms systems, *Chem. Eng. J.* **156** (2010) 2-10.
107. <http://www.chemistrylearning.com/adsorption-isotherm/> (pristup 02.03.2018.)
108. S. Brunauer, Vol. 1, Oxford University Press, Oxford, 1943, str. 150.
109. S. Liu, Cooperative adsorption on solid surface, *J. Colloid Interface Sci.* **450** (2015) 224-238.
110. <https://www.slideshare.net/alexmpharm/adsorption-50461077> (pristup 02.03.2018.)
111. [https://chem.libretexts.org/Core/Analytical\\_Chemistry/Instrumental\\_Analysis/Chromatography/Liquid\\_Chromatography](https://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Chromatography/Liquid_Chromatography) (pristup 02.03.2018.)
112. [http://free-zg.t-com.hr/Svjetlana\\_Luterotti/09/091/09131.htm](http://free-zg.t-com.hr/Svjetlana_Luterotti/09/091/09131.htm) (pristup 02.03.2018.)

113. <http://www.bio-rad.com/en-hr/applications-technologies/liquid-chromatography-principles> (pristup 02.03.2018.)
114. M. Cindrić, A. Marković, A. Horvatić, Spregnute tehnike tekućinski kromatograf – spektrometar masa: osnove metodologije i primjene, *medicina* **45** (3) (2009) 218-232.
115. [http://www.waters.com/waters/en\\_HR/How-Does-High-Performance-Liquid%20Chromatography-Work%3F/nav.htm?cid=10049055&locale=en\\_HR](http://www.waters.com/waters/en_HR/How-Does-High-Performance-Liquid%20Chromatography-Work%3F/nav.htm?cid=10049055&locale=en_HR) (pristup 02.03.2018.)
116. D.A. Skoog, D.M. West, J.F. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry* 9th ed, Thomson-Brooks / Cole, Belmont, 2013.
117. group of authors, *Tandem mass spectrometry – Applications and principles*, edited by Jeevan K. Prasain, InTech, 2010.
118. <https://nationalmaglab.org/user-facilities/icr/techniques/tandem-ms> (pristup 05.03.2018.)
119. <http://www.jeolusa.com/DesktopModules/Bring2mind/DMX/Download.aspx?EntryId=78> (pristup 05.03.2018.)
120. Irena Škorić, Molekulska spektroskopija, nastavni tekst
121. D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.
122. B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley & Sons, Chichester, 2004.
123. <http://docplayer.gr/24183975-Spektroskopija-vibrirajuci-atomi-ftir-raman.html> (pristup 05.03.2018.)
124. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=57379> (pristup 05.03.2018.)
125. <https://chemistry.oregonstate.edu/courses/ch361-464/ch362/irinstrs.htm>(pristup (pristup 05.03.2018.)
126. [https://chem.libretexts.org/Core/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry/Spectroscopy/Fundamentals\\_of\\_Spectroscopy/The\\_Power\\_of\\_the\\_Fourier\\_Transform\\_for\\_Spectroscopists](https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Fundamentals_of_Spectroscopy/The_Power_of_the_Fourier_Transform_for_Spectroscopists) (pristup 05.03.2018.)
127. [https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier-transform\\_infrared\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier-transform_infrared_spectroscopy) (pristup 05.03.2018.)
128. <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/TN50674-E-0215M-FT-IR-Advantages.pdf> (pristup 05.03.2018.)
129. M. Rajić, Termička analiza i kinetika termičkih procesa u kemiji čvrstog stanja, Zagreb, 1998, str. 3-20.
130. M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Kluwer Academic, New York, 2004.



131. P. Gabbott, *Principle and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell, Oxford, 2008.
132. T.C. Vaimakis, *Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis (TGA)*, Chemistry Department, Univeristy of Ioannina, P. O. Box 1186, Ioannina 45110, Greece
133. P.J. Henies, *Thermal Methods of Analysis*, Chapman & Hall, Glasgow, 1995.
134. A. Paić, Određivanje toplinskih karakteristika mješavina poli(3-hidroksibutirat)/poli(etilen-oksida), Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, 2010.
135. C. Smith, *Pyrolysis Measurements*, u: F. Settle (ur.), *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1997, str. 893–908.
136. P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing, Oxford, UK, 2008.
137. W. Smykatz-Kloss, *Differential Thermal Analysis: Application and Results in Mineralogy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1974.
138. <https://www.slideshare.net/bknanjwade/thermal-analysis-4277094> (pristup 06.03.2018.)
139. S. Zrnčević, *Catalysis and catalysts*, Hinus, Zagreb, 2005.
140. J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer US, 2003.
141. <https://www.atascientific.com.au/sem-imaging-applications-practical-uses-scanning-electron-microscopes/> (pristup 06.03.2018.)
142. G. Mršić, S. Žugaj „Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX)” (stručni članak), Zagreb 2007.
143. <https://www.nanoscience.com/technology/sem-technology/how-sem-works/> (pristup 06.03.2018.)
144. L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Second Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1998, str. 7-9.
145. <https://www.microscopemaster.com/scanning-electron-microscope.html> (pristup 06.03.2018.)
146. S. Tarleton, *Progress in Filtration and Separation, Chapter Fourteen: M. Naderi, Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller*, Elsevier Ltd., 2015., str. 585-592.
147. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/49639?lang=en&region=HR> (pristup 26.07.2018.)
148. [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sudan\\_Red\\_7B#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sudan_Red_7B#section=Top) (pristup 26.07.2018.)

149. [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Solvent\\_blue\\_35#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Solvent_blue_35#section=Top) (pristup 26.07.2018.)
150. T. Tomić, S. Babić, M. Biošić, N. Uzorinac Nasipak, A. Čizmek, Determination of the Solvent Blue 35 dye in diesel fuel by solid phase extraction and high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection, *Dyes and Pigments* **150** (2018) 216-222.
151. [http://www.prom-sys.com/pdf/Varian\\_2005\\_Catalog\\_web\\_full.pdf](http://www.prom-sys.com/pdf/Varian_2005_Catalog_web_full.pdf) (pristup 25.08.2018.)
152. F.J. Sotomayor, K.A. Cychosz, M. Thommes, Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies, *Acc. Mater. Surf. Res.* **3** (2) (2018) 34-50.
153. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* **87** (9-10) (2015) 1051–1069.
154. G.P. Gonzáles, P.F. Herndando, J.S.D. Alegría, A morphological study of molecularly imprinted polymers using the scanning electron microscope, *Anal. Chim. Acta* **557** (2006) 179–183.
155. A. Kilian, J. Weinzierl, L.P. Schmidt, Investigation of the Hot Embossing Technology for Low-Cost Antennas Printed on Polymer Substrates, Proceedings of the 38th European Microwave Conference, Amsterdam, 2008.
156. R.C. Bansal, M. Goyal, *Activated carbon adsorption*, Francis and Taylor, London, 2005.
157. A.P. D`Silva, Adsorption of antioxidants by carbon blacks, *Carbon* **36** (1998) 1317-1325..
158. S. Azodi-Deilami, M. Abdouss, S. Rezvaneh Seyedi, Synthesis and characterization of molecularly imprinted polymer for controlled release of tramadol, *Cent. Eur. J. Chem.* **8** (3) (2010) 687–695.
159. Z. Zhou, D. Kong, H. Zhu, N. Wang, Z. Wang, Q. Wang, W. Liu, Q. Li, W. Zhang, Z. Ren, Preparation and adsorption characteristics of an ion-imprinted polymer for fast removal of Ni(II) ions from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* **341** (2018) 355–364.
160. R. Aeinehvand, P. Zahedi, S. Kashani-Rahimi, M. Fallah-Darrehchi and M. Shamsi, Synthesis of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-based molecularly imprinted polymer nanoparticles containing timolol maleate: morphological, thermal, and drug release along with cell biocompatibility studies, *Polym. Adv. Technol.* (2016), published online in Wiley Online Library

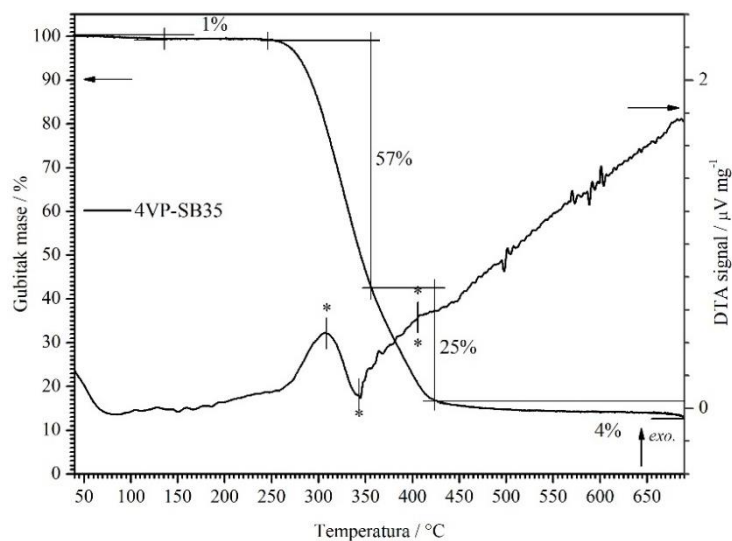
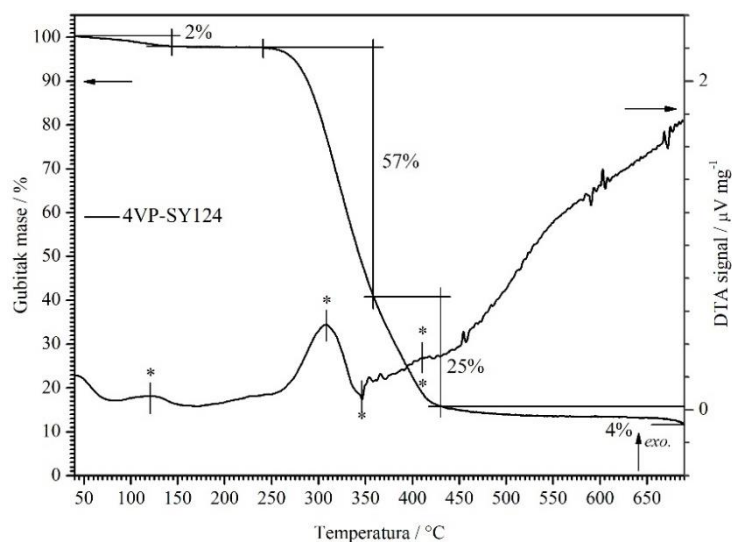
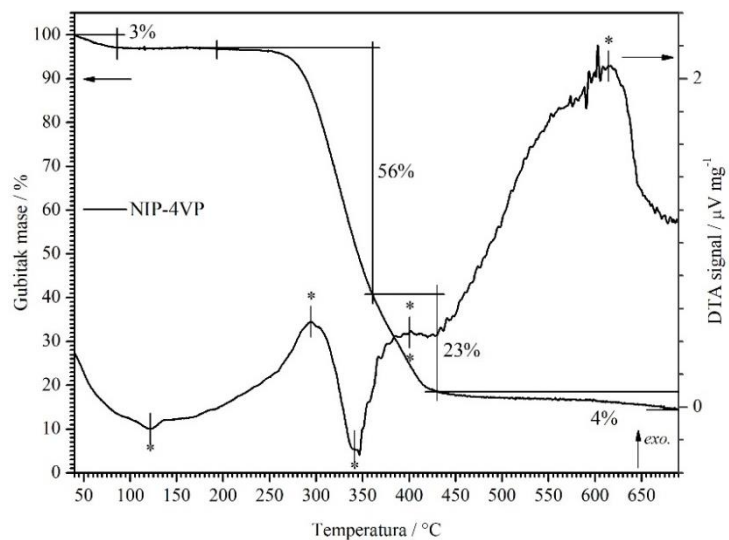
161. B. Podkošcielna, A. Bartnicki, B. Gawdzik, New crosslinked hydrogels derivatives of 2-hydroxyethyl methacrylate: Synthesis, modifications and properties, *Express Polymer Letters* **6** (9) (2012) 759–771.
162. B. Podkosćielna, M. Worzakowska, Synthesis, characterization, and thermal properties of diacrylic/divinylbenzene copolymers, *J. Therm. Anal. Calorim.* **101** (2010) 235–241.
163. Z. Janović, *Polimerizacija i polimeri*, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
164. M. Javanbakht, S. Eynollahi Fard, A. Mohammadi, M. Abdouss, M. Reza Ganjali, P. Norouzi, L. Safaraliee, Molecularly imprinted polymer based potentiometric sensor for the determination of hydroxyzine in tablets and biological fluids, *Anal. Chim. Acta* **612** (2008) 65–74.
165. M. Abdouss, S. Azodi-Deilami, E. Asadi, Z. Shariatinia, Synthesis of molecularly imprinted polymer as a sorbent for solid phase extraction of citalopram from human serum and urine, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **23** (2012) 1543–1552.
166. S.O. Dima, T. Dobre, O. Chetaru, C.A. Nicolae, C.I. Spataru, A. Sarbu, Molecularly Imprinted Poly(acrylonitrile-co-acrylic acid) Matrix With Sclareol, *Polym. Eng. Sci.* (2013), Published online in Wiley Online Library
167. T.V. Nicolescu, W. Meouche, C. Branger, A. Margailan, A. Sarbu, V. Fruth and D. Donescu, A new microemulsion approach for producing molecularly imprinted polymers with selective recognition cavities for gallic acid, *Polym. Int.* **62** (2013) 949–956.
168. A. Ballistreri, S. Foti, G. Montaudo, E. Scamporrino, Evolution of Aromatic Compounds in the Thermal Decomposition of Vinyl Polymers, *J. Polym. Sci.: Polymer Chemistry Edition* **18** (1980) 1147-1153.
169. E. Vargün, A. Usanmaz, Degradation of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Obtained by Radiation in Aqueous Solution, *J. Macromol. Sci., Part A* **47** (9) (2010) 882-891.
170. M.C. Cela-Perez, A. Lasagabaster-Latorrea, M.J. Abad-Lopez, J.M. Lopez-Vilarñoa, M.V. Gonzalez-Rodriguez, A study of competitive molecular interaction effects on imprinting of molecularly imprinted polymers, *Vibrational Spectroscopy* **65** (2013) 74-83.
171. C. Gomes, G. Sadoyan, R.C.S. Dias, M. Rui P. F. N. Costa, Development of Molecularly Imprinted Polymers to Target Polyphenols Present in Plant Extracts, *Processes* **5**, **72** (2017)
172. M. Shamsipur, A. Besharati-Seidani, Synthesis of a novel nanostructured ion-imprinted polymer for very fast and highly selective recognition of copper(II) ions in aqueous media, *React. Funct. Polym.* **71** (2011) 131–139.

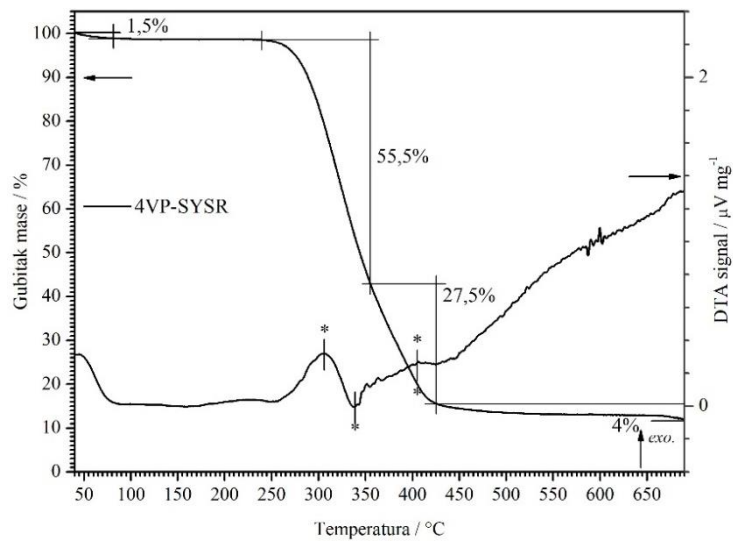
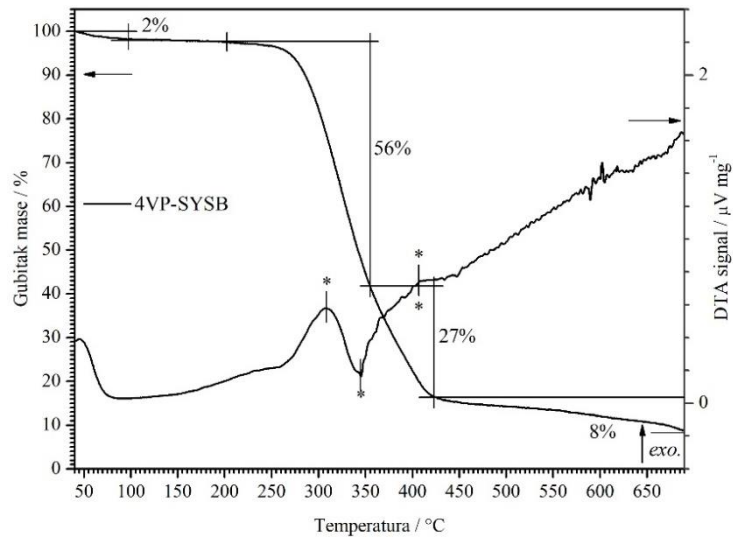
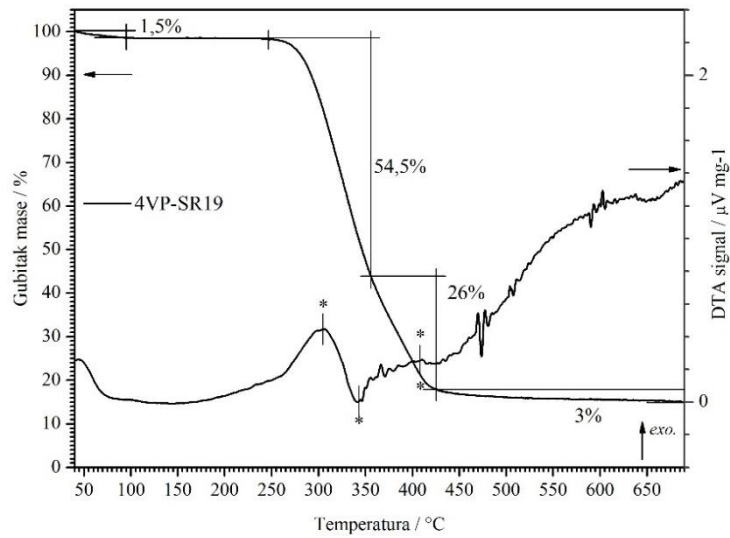
173. N. Basar, L. Uzun, A. Güner, A. Denizli, Spectral Characterization of Lysozyme Adsorption on Dye-Affinity Beads, *J. Appl. Polym. Sci.* **108** (2008) 3454–3461., Published online in Wiley InterScience
174. V.K. Gupta, I. Tyagi, S. Agarwal, H. Sadegh, R. Shahryari-ghoshekandi, M. Yari, O. Yousefi-nejat, Experimental study of surfaces of hydrogel polymers HEMA, HEMA–EEMA–MA, and PVA as adsorbent for removal of azo dyes from liquid phase, *J. Mol. Liq.* **206** (2015) 129-136.
175. C. Tarducci, W.C.E. Schofield, J.P.S. Badyal, S.A. Brewer, C. Willis, Synthesis of Cross-Linked Ethylene Glycol Dimethacrylate and Cyclic Methacrylic Anhydride Polymer Structures by Pulsed Plasma Deposition, *Macromolecules* **35** (2002) 8724-8727.
176. T.V. Nicolescu, A. Sarbu, S.O. Dima, C. Nicolae, D. Donescu, Molecularly Imprinted “Bulk” Copolymers as Selective Sorbents for Gallic Acid, *J. Apply. Polym. Sci.* (2012), Published online in Wiley Online Library
177. C.M. González-Henríquez, G. del C. Pizarro, M.A. Sarabia-Vallejos, C.A. Terraza, Z.E. López-Cabaña, In situ-preparation and characterization of silver-HEMA/PEGDA hydrogel matrix nanocomposites: Silver inclusion studies into hydrogel matrix, *Arabian Journal of Chemistry* (2014)
178. L.C. Cesteros, J.R. Isasi, I.A. Katime, Hydrogen Bonding in Poly(4-vinylpyridine)/Poly(vinylacetate-co-vinylalcohol) Blends. An Infrared Study, *Macromolecules* **26** (1993) 7256-7262.
179. J.R. Isasi, L.C. Cesteros, I.A. Katime, FTIR Study of Hydrogen Bonding and Phase Behaviour in Poly(vinylpyridines)/Poly(ethylene-co-vinylalcohol) Blends, *Macromol. Symp.* **94** (1995) 201-209.
180. H. Rashid, M. Ahmad, M. Usman Minhas, M. Sohail, M. Fakhruddin Aamir, Synthesis and Characterization of Poly(hydroxyethyl methacrylate-co-methacrylic acid) Cross Linked Polymeric Network for the Delivery of Analgesic Agent, *J. Chem. Soc. Pak.* **37** (5) (2015)
181. C. Nantasenamat, T. Naenna, C. Isarankura Na Ayudhya, V. Prachayasittikul, Quantitative prediction of imprinting factor of molecularly imprinted polymers by artificial neural network, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **19** (2005) 509–524.
182. G. Vasapollo, R. Del Sole, L. Mergola, M.R. Lazzoi, A. Scardino, S. Scorrano, G. Mele, Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective, *Int. J. Mol. Sci.* **12** (2011) 5908-5945.

183. C. Zhao, T. Zhao, X. Liu, H. Zhang, A novel molecularly imprinted polymer for simultaneous extraction and determination of sudan dyes by on-line solid phase extraction and high performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* **1217** (2010) 6995–7002.
184. D. Mutavdžić Pavlović, K. Nikšić, S. Livazović, I. Brnardić, A. Anžlovar, Preparation and application of sulfaguanidine-imprinted polymer on solid-phase extraction of pharmaceuticals from water, *Talanta* **131** (2015) 99-107.

## **7. PRILOZI**

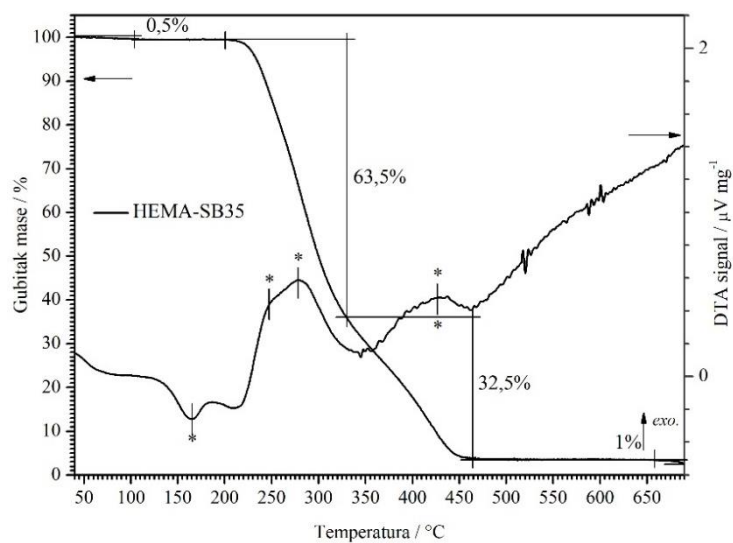
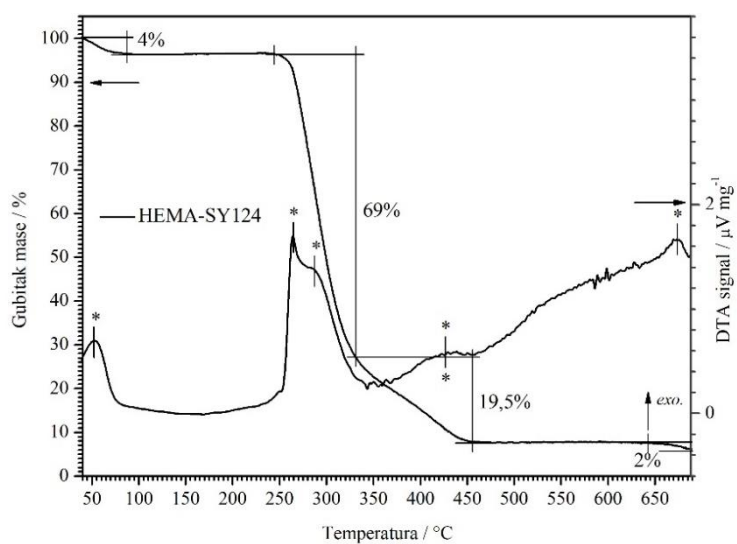
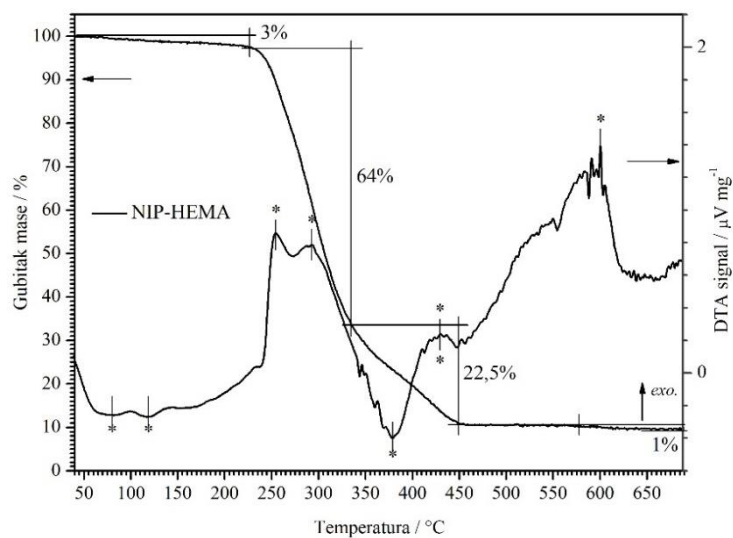
**Prilog 7.1.** Usporedba DTA krivulja i TGA krivulja gubitka mase 4VP polimera sa i bez otiska u temperaturnom području 40-700 °C

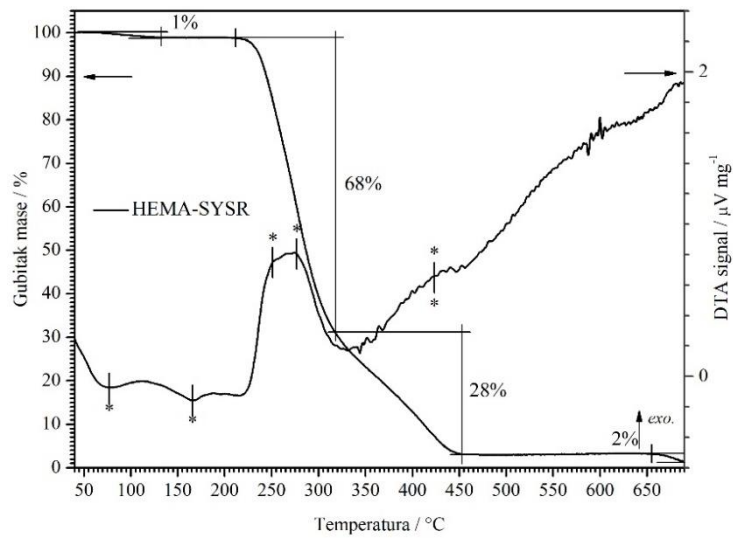
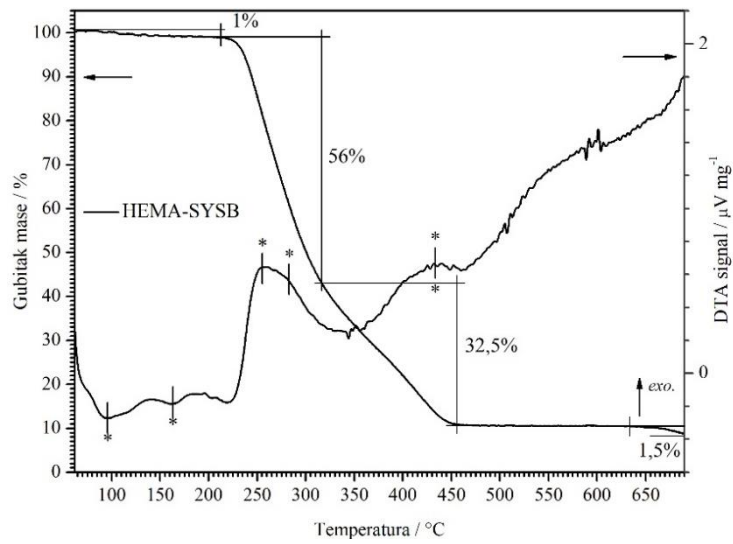
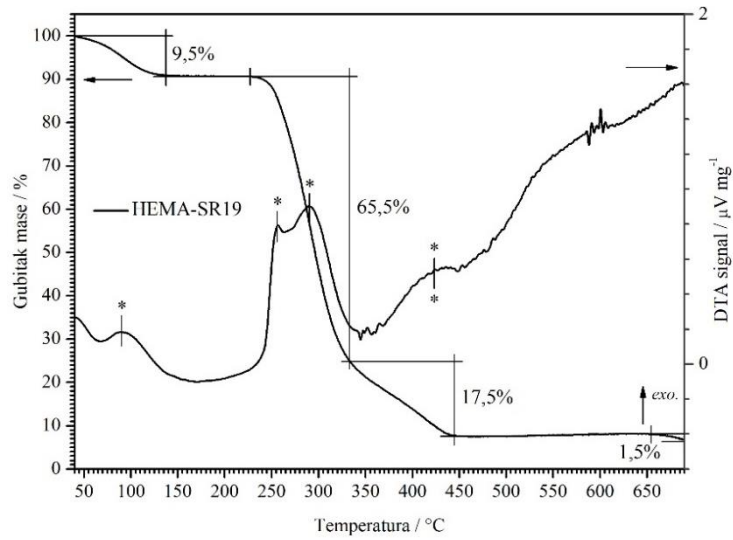




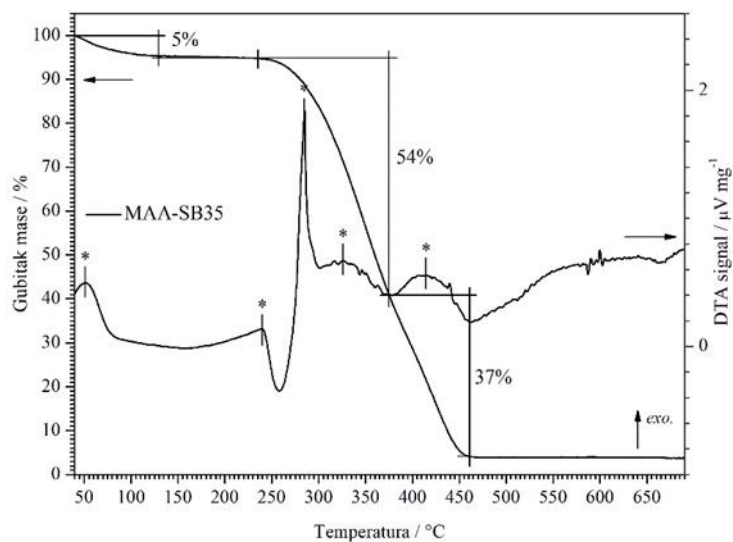
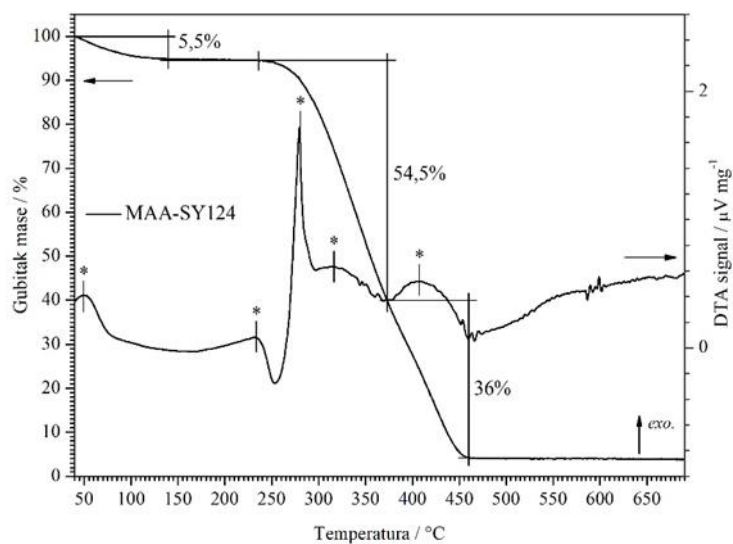
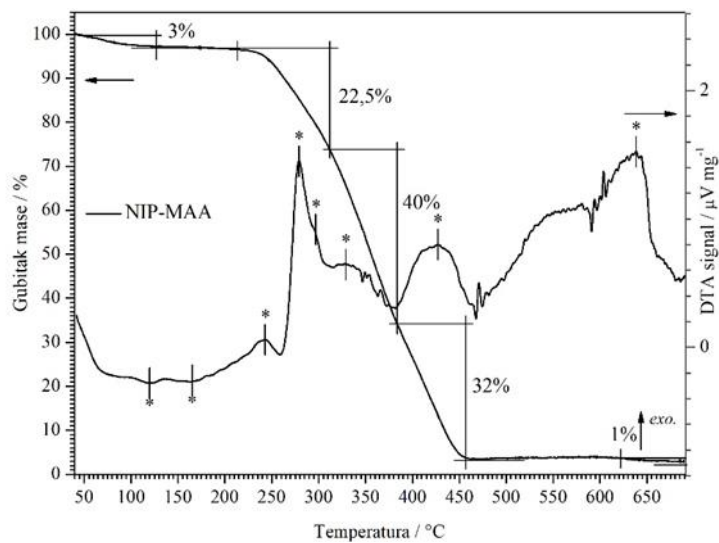


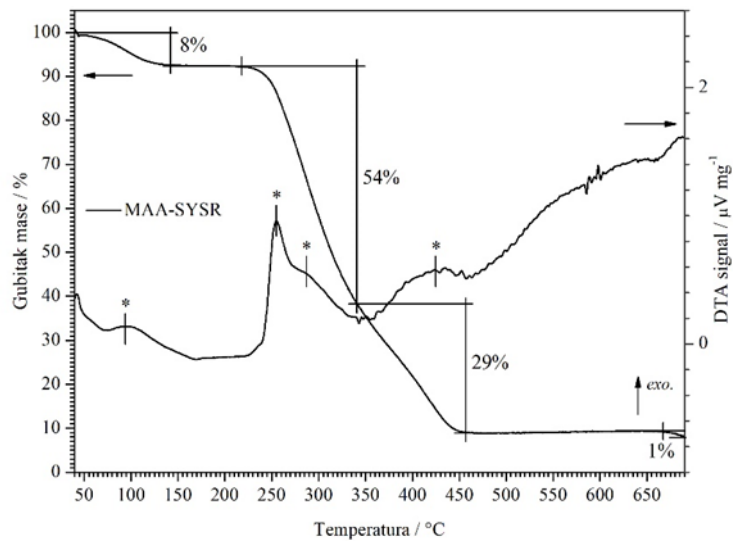
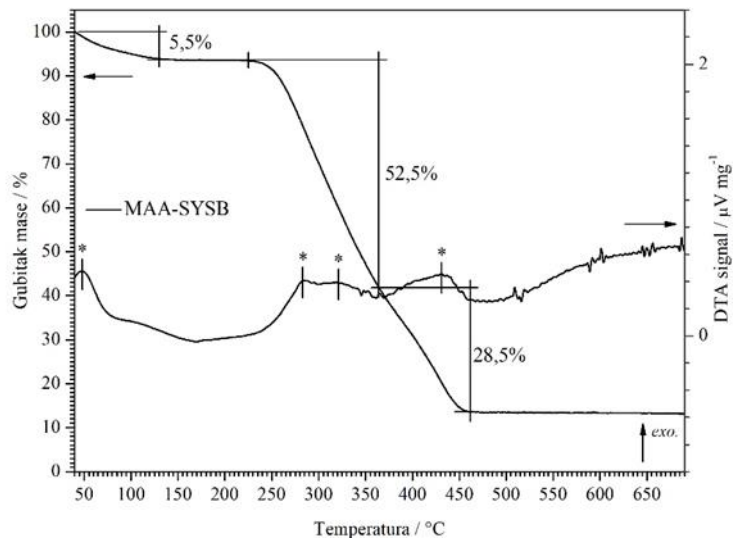
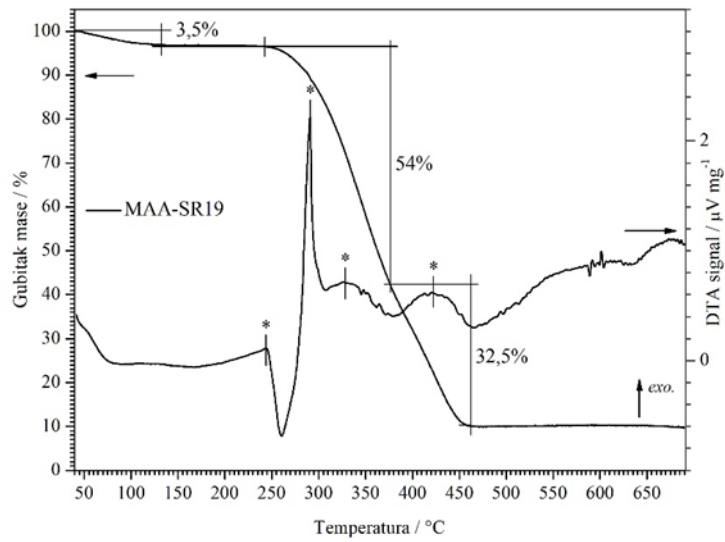
**Prilog 7.2.** Usporedba DTA krivulja i TGA krivulja gubitka mase HEMA polimera sa i bez otiska u temperaturnom području 40-700 °C

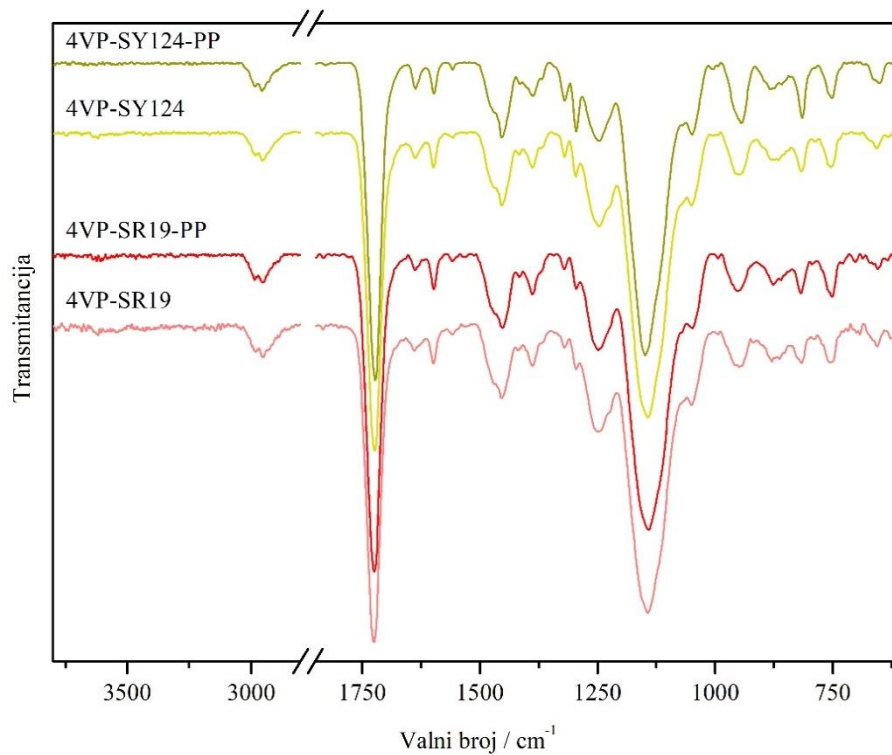




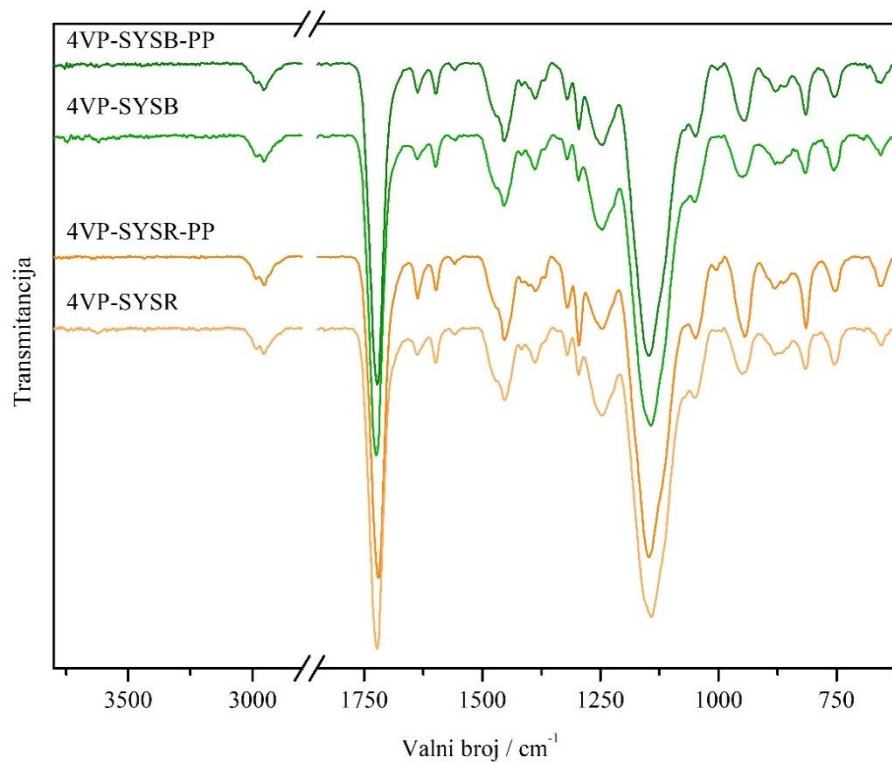
**Prilog 7.3.** Usporedba DTA krivulja i TGA krivulja gubitka mase MAA polimera sa i bez otiska u temperaturnom području 40-700 °C



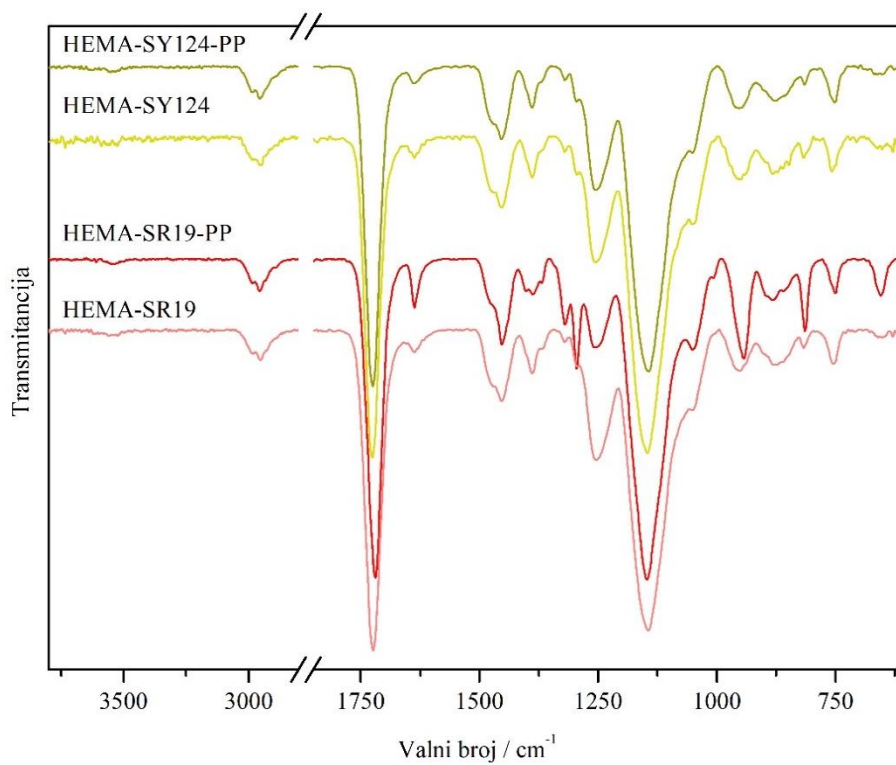




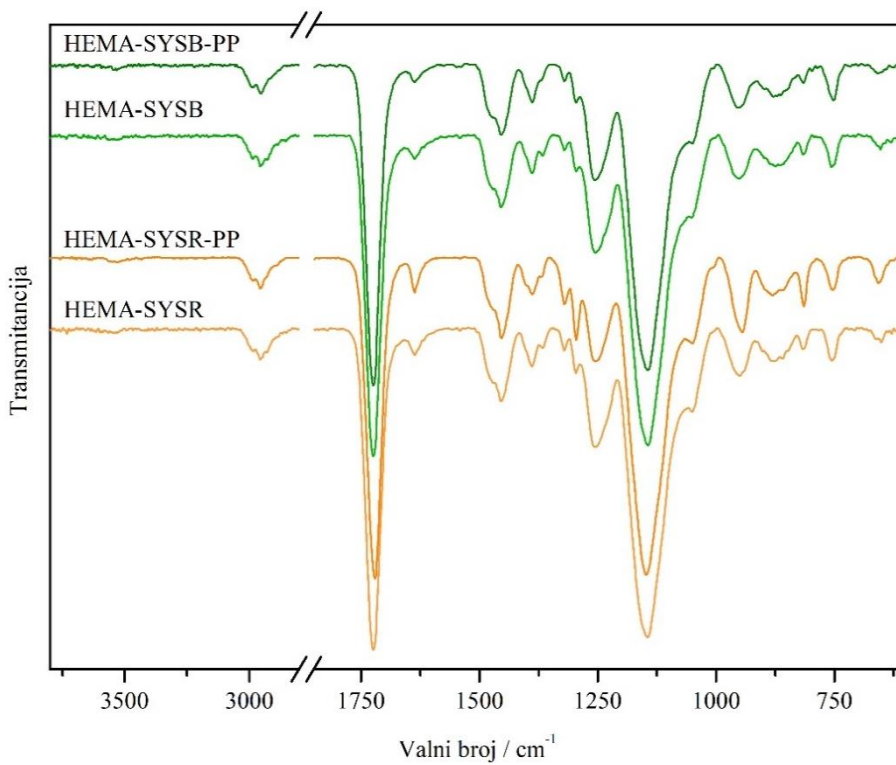
**Prilog 7.4.** FTIR spektri polimera s utisnutim bojilom, prije uklanjanja bojila; 4VP-SY124-PP i 4VP-SR19-PP, te polimera s otiskom nakon uklanjanja bojila; 4VP-SY124 i 4VP-SR19



**Prilog 7.5.** FTIR spektri polimera s utisnutim bojilom, prije uklanjanja bojila; 4VP-SYSB-PP i 4VP-SYSR-PP, te polimera s otiskom nakon uklanjanja bojila; 4VP-SYSB i 4VP-SYSR.

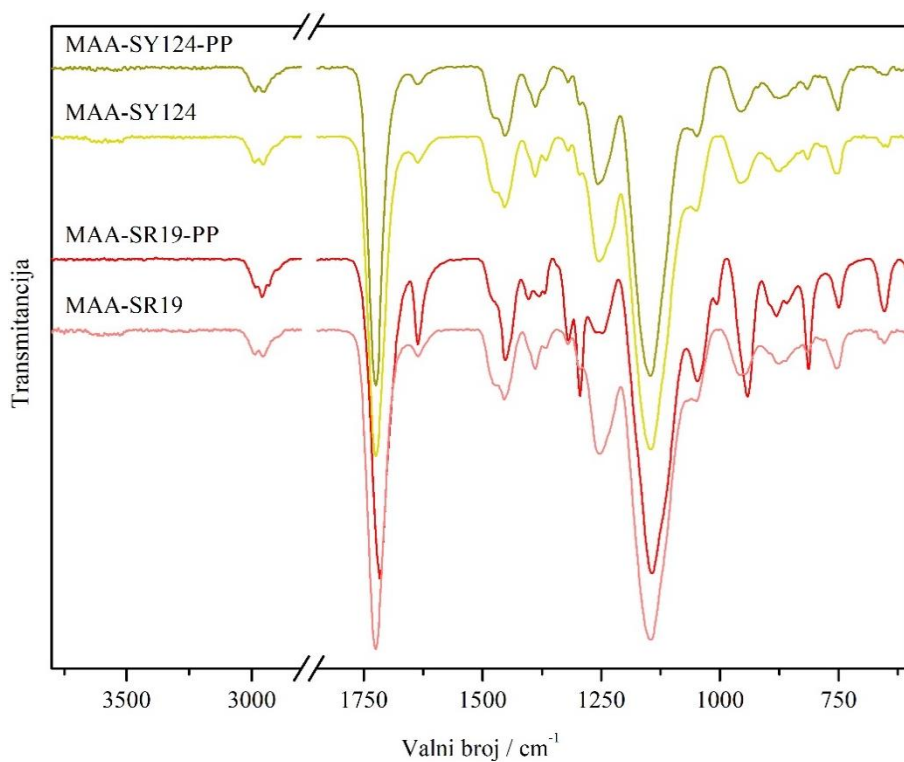


**Prilog 7.6.** FTIR spektri polimera s utisnutim bojilom, prije uklanjanja bojila; HEMA-SY124-PP i HEMA-SR19-PP, te polimera s otiskom nakon uklanjanja bojila; HEMA-SY124 i HEMA-SR19.

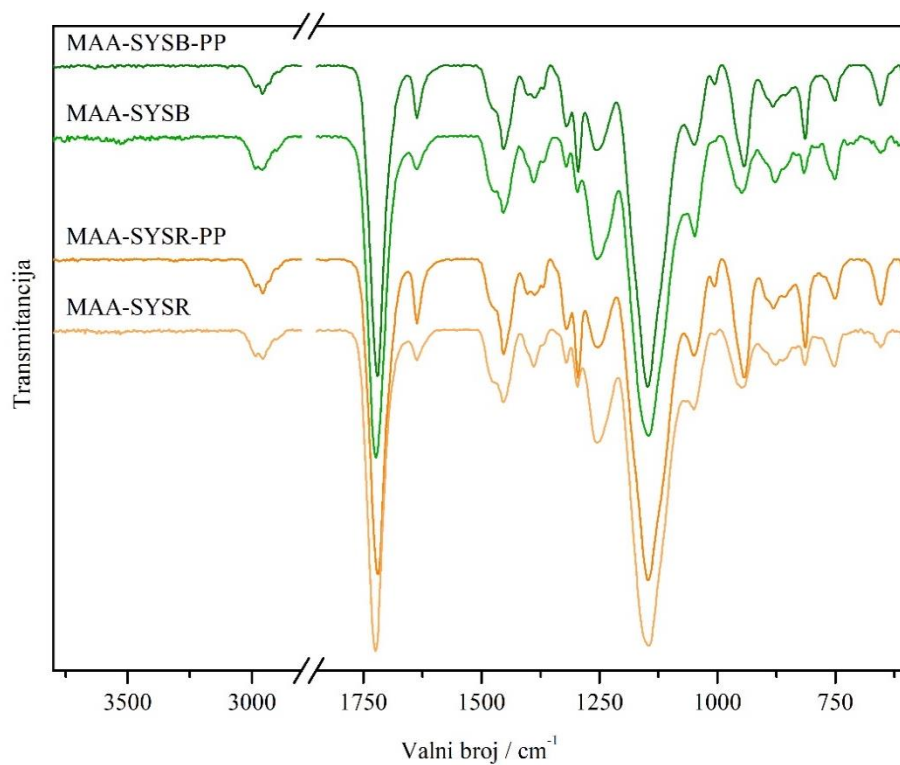


**Prilog 7.7.** FTIR spektri polimera s utisnutim bojilom, prije uklanjanja bojila; HEMA-SYSB-PP i HEMA-HEMA-PP, te polimera s otiskom nakon uklanjanja bojila; HEMA-SYSB i HEMA-SYSR.





**Prilog 7.8.** FTIR spektri polimera s utisnutim bojilom, prije uklanjanja bojila; MAA-SY124-PP i MAA-SR19-PP, te polimera s otiskom nakon uklanjanja bojila; MAA-SY124 i MAA-SR19.



**Prilog 7.9.** FTIR spektri polimera s utisnutim bojilom, prije uklanjanja bojila; MAA-SYSB-PP i MAA-HEMA-PP, te polimera s otiskom nakon uklanjanja bojila; MAA-SYSB i MAA-SYSR.

## **8. ŽIVOTOPIS**



Antonija Glavač [REDACTED] Osnovnu školu završila je u Donjoj Stubici, a 2009. godine upisuje opći smjer u Gimnaziji Antun Gustav Matoš u Zaboku. Godine 2013. upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjer Kemijsko inženjerstvo. Praksu je odradila 2016. godine u Centru za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“. 2016. godine brani završni rad pod nazivom „*Utjecaj pH na sorpciju albendazola*“. Iste godine upisuje diplomski studij, smjer Kemijsko procesno inženjerstvo. Na prvoj godini diplomskog studija, u suradnji s Centrom za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“, proučava ponašanje markera Solvent Yellow 124, te 2017. godine dobiva Rektorovu nagradu za rad pod nazivom „*Ultrazvučna i toplinska stabilnost euromarkera Solvent Yellow 124 i procjena toksičnosti razgradnih produkata*“. 2018. godine drži predavanje o toj temi na 12. susretu mladih kemijskih inženjera (SMLKI). Koautorica je jednog rada objavljenog u *Current Contents* časopisu.

**Izvorni znanstveni radovi u *Current Contents* časopisima:**

Dragana Mutavdžić Pavlović, **Antonija Glavač**, Mihaela Gluhak, Mislav Runje, Sorption of albendazole in sediments and soils: Isotherms and kinetics, *Chemosphere* **193** (2018) 635-644.