

POLIMERNE INKLUZIJSKE MEMBRANE

Vukorepa, Matea

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:100459>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

POLIMERNE INKLUZIJSKE MEMBRANE

ZAVRŠNI RAD

MATEA VUKOREPA

Matični broj: 501

Split, rujan 2023.

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**

POLIMERNE INKLUZIJSKE MEMBRANE

ZAVRŠNI RAD

MATEA VUKOREPA

Matični broj: 501

Split, rujan 2023.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMISTRY**

POLYMER INCLUSION MEMBRANES

BACHELOR THESIS

MATEA VUKOREPA

Parent number: 501

Split, September 2023

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Prijediplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija
Mentor: izv. prof. dr. sc. Lea Kukoč-Modun

POLIMERNE INKLUZIJSKE MEMBRANE Matea Vukorepa, 501

Sažetak: Cilj ovog rada je pružiti općeniti pregled polimernih inkluzijskih membrana (PIM) te razmotriti utjecaj sastava, strukture, stabilnosti i vijeka trajanja PIM na njihovu učinkovitost. Pripremljena PIM otopina ubrizgat će se, pomoću peristaltičke pumpe, u tri različite staklene kapilarne kolone punjene staklenim kuglicama. Svaka kolona obložena PIM pripremit će se različitim brojem ciklusa. Nadalje, usporedit će se dobivene mase nanesenog sloja PIM na svakoj staklenoj koloni i razmotriti kakav utjecaj broj ciklusa može imati na masu PIM te kakav utjecaj masa PIM može imati na kapacitet prijenosa i selektivnost membrane.

Ključne riječi: polimerne inkluzijske membrane, ekstrakcija, prijenos tvari, staklene kolone

Rad sadrži: 25 stranica, 10 slika, 2 tablice, 14 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. izv. prof. dr. sc. Franko Burčul	predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Mario Nikola Mužek	član
3. izv. prof. dr. sc. Lea Kukoč-Modun	mentor

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Undergraduate study of Chemistry

Scientific area: Natural Sciences
Scientific field: Chemistry
Mentor: Lea Kukoč-Modun, PhD, Associate Professor

POLYMER INCLUSION MEMBRANES Matea Vukorepa, 501

Abstract: The goal of this work is to provide a general overview of polymer inclusion membranes (PIMs) and to consider the influence of the composition, structure, stability, and lifetime of PIMs on their performance. Prepared PIMs solution will be injected, using a peristaltic pump, into three different glass capillary columns filled with glass beads. Each PIM-coated column will be prepared with a different number of cycles. Furthermore, the calculated masses of the applied PIMs layer on each glass column will be compared, also, the influence of the number of cycles on the PIMs mass and the effect of the PIM mass on the membrane's transfer capacity and selectivity will be discussed.

Keywords: polymer inclusion membranes, extraction, transport phenomena, glass column

Thesis contains: 25 pages, 10 figures, 2 tables, 14 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Franko Burčul, PhD, Assoc. Prof. | chair person |
| 2. Mario Nikola Mužek, PhD, Assoc. Prof. | member |
| 3. Lea Kukoč-Modun, PhD, Assoc. Prof. | supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Lee Kukoč-Modun u razdoblju od lipnja do rujna 2023. godine.

Veliku zahvalnost dugujem mentorici izv. prof. dr. sc. Lei Kukoč-Modun na stručnim savjetima, pomoći i objašnjenjima prilikom izrade ovog završnog rada.

Od srca se zahvaljujem svim bliskim ljudima; obitelji, prijateljima, kolegama i mojem Anti koji su mi pružili ljubav, razumijevanje i potporu u svakom trenutku.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Zadatak završnog rada je pregled literature o polimernim inkluzijskim membranama te prikaz dosadašnjih istraživanja u navedenom području.

Temeljem proučene literature potrebno je pristupiti izradi kapilarnih kolona punjenih staklenim kuglicama na koje je nanosena polimerna inkluzijska membrana.

SAŽETAK

Cilj ovog rada je pružiti općeniti pregled polimernih inkluzijskih membrana (PIM) te razmotriti utjecaj sastava, strukture, stabilnosti i vijeka trajanja PIM na njihovu učinkovitost. Pripremljena PIM otopina ubrizgat će se, pomoću peristaltičke pumpe, u tri različite staklene kapilarne kolone punjene staklenim kuglicama. Svaka kolona obložena PIM pripremit će se različitim brojem ciklusa. Nadalje, usporedit će se dobivene mase nanesenog sloja PIM na svakoj staklenoj koloni i razmotriti kakav utjecaj broj ciklusa može imati na masu PIM te kakav utjecaj masa PIM može imati na kapacitet prijenosa i selektivnost membrane.

Ključne riječi: polimerne inkluzijske membrane, ekstrakcija, prijenos tvari, staklene kolone

ABSTRACT

The goal of this work is to provide a general overview of polymer inclusion membranes (PIMs) and to consider the influence of the composition, structure, stability, and lifetime of PIMs on their performance. Prepared PIMs solution will be injected, using a peristaltic pump, into three different glass capillary columns filled with glass beads. Each PIM-coated column will be prepared with a different number of cycles. Furthermore, the calculated masses of the applied PIMs layer on each glass column will be compared, also, the influence of the number of cycles on the PIMs mass and the effect of the PIM mass on the membrane's transfer capacity and selectivity will be discussed.

Keywords: polymer inclusion membranes, extraction, transport phenomena, glass column

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Polimerne inkluzijske membrane	2
1.2. Sastav polimernih inkluzijskih membrana	2
1.2.1. Osnovni (temeljni) polimeri.....	3
1.2.2. Nosači	3
1.2.3. Plastifikatori i modifikatori.....	5
1.3. Struktura, stabilnost i vijek trajanja	6
1.4. Mehanizam prijenosa	7
1.5. Konstanta ekstrakcije i stehiometrijski odnos ekstrahiranog kompleksa.....	9
1.6. Konfiguracija membrane.....	12
1.7. Primjena PIM	14
1.7.1. Elektrokemijski senzori	14
1.7.2. Optički senzori.....	14
2. EKSPERIMENTALNI DIO	16
2.1. Priprema PIM otopine	16
2.2. Priprema staklene kolone	17
2.3. Oblaganje staklene kolone PIM	18
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	20
3.1. Računanje prosječne mase jedne staklene kuglice.....	20
3.2. Računanje mase staklenih kuglica i brojnosti staklenih kuglica u svakom punjenju	20
3.3. Računanje mase nanesenog sloja PIM	21
4. ZAKLJUČAK.....	23
5. LITERATURA	24

UVOD

Pojam tekućih membrana odnosi se na materijale ili tvari koje omogućavaju selektivno propuštanje određenih iona ili molekula kroz njihovu strukturu. Odnosno, one su vrste sustava za separaciju ili transport gdje se tekuća faza, najčešće u obliku otapala ili nositelja, koristi kako bi se omogućio selektivan prijenos iona ili molekula preko granice faza dviju tekućih faza. Tekuće membrane primjenjuju se u procesima filtracije, separacije i procesa pročišćavanja u raznim industrijama, uključujući kemijsku, farmaceutsku, prehrambenu i energetska industriju.

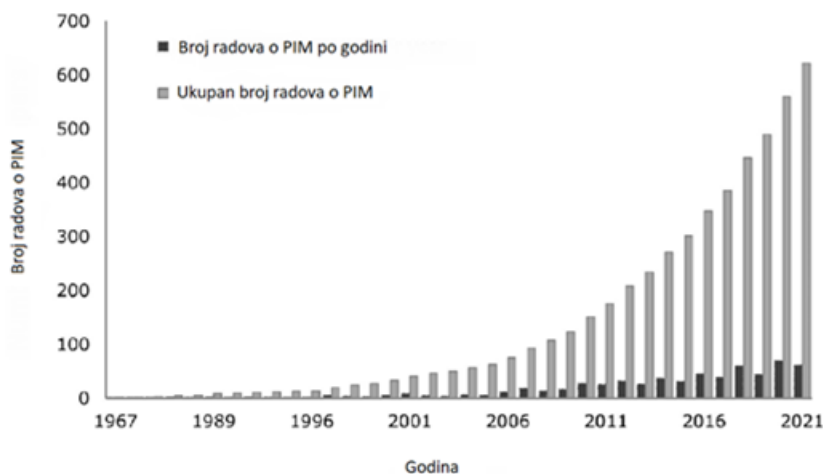
Jedna od najvažnijih vrsta tekućih membrana, o kojima će se govoriti u ovom radu, su polimerne inkluzijske membrane (PIM).

Dosadašnjim istraživanjima utvrđeno je da PIM mogu pružiti potencijalnu alternativu tradicionalnoj ekstrakciji otapalom. PIM mogu selektivno propuštati razne organske i anorganske tvari, što poboljšava izvedbu separacijskih procesa. Jedna je od najvažnijih prednosti što mogu obavljati ekstrakciju i povratnu ekstrakciju istovremeno te se mogu pripremiti korištenjem komercijalno dostupnih reagensa, zbog čega je njihova primjena u analitičkoj kemiji i raznim drugim industrijama povećana posljednjih godina. Korištenje PIM doprinosi smanjenju nastalog otpada, zbog čega se smatraju ekološki prihvatljivima. Lako se pripremaju i mogu imati različite konfiguracije, što pridonosi njihovoj širokoj primjeni.

1. OPĆI DIO

1.1. Polimerne inkluzijske membrane

Polimerne inkluzijske membrane (engl. *polymer inclusion membranes*) vrsta su tekućih membrana koje su poznate već 50 godina, ali u posljednjih 15 godina interes za njihova istraživanja je u eksponencijalnom rastu. Polimerne inkluzijske membrane (PIM) privukle su pozornost jer pružaju potencijalnu alternativu tradicionalnoj ekstrakciji otapalom. Važna je prednost PIM što u jednom koraku mogu obavljati ekstrakciju i povratnu ekstrakciju zadržavajući pritom selektivnost karakterističnu za ekstrakciju otapalom.¹



Slika 1. Eksponencijalni rast radova o PIM tijekom godina¹

1.2. Sastav polimernih inkluzijskih membrana

PIM se sastoje od osnovnog polimera, nosača, a često i od plastifikatora i modifikatora. U nekim slučajevima, nosač može djelovati i kao plastifikator pa tada njegovo dodavanje nije potrebno. Modifikator se povremeno može dodati sastavu membrane kako bi se povećala topljivost ekstrahiranih vrsta u tekućoj fazi membrane.¹

1.2.1. Osnovni (temeljni) polimeri

Osnovni polimeri osiguravaju membranama mehaničku čvrstoću. Najčešće korišteni osnovni polimeri su poli(vinil-klorid) (PVC), celulozni triacetat (CTA) i poli(viniliden-fluorid)-koheksafluoro-propilen (PVDF-HFP). Ovi su polimeri kompatibilni s velikim rasponom nosača, plastifikatora i modifikatora.¹

PVC je polukristalni polimer koji nastaje međumolekulskim interakcijama monomera vinil-klorida, nezapaljiv je i posjeduje visoku otpornost. PVC je postojan u kiselim otopinama jer ne podliježe kiselinskoj hidrolizi.¹

U istraživanjima u kojima se primjenjivao PVC različite molekulske mase, uočeno je da priroda osnovnog polimera ima minimalan utjecaj na transport membrane, ali i da su membrane sastavljene od PVC-a niže molekulske mase manje lomljive.²

CTA je polarni polimer u kojemu su acetilne i hidroksilne skupine sposobne stvarati jake, usmjerene vodikove veze što rezultira njegovom polukristalnom strukturom. Upravo ta svojstva uzrokuju njegovu nekompatibilnost s visokim koncentracijama nepolarnih, hidrofobnih nosača. Za razliku od PVC-a, CTA je podložan kiselinskoj hidrolizi.¹

PVDF-HFP je izrazito hidrofoban kopolimer poli(viniliden-fluorida) (PVDF-a). Zbog prisutnosti heksafluoropropilenskog lanca u njegovoj strukturi, ima niži stupanj kristalizacije od PVDF-a. Neporozan je i ima veću propusnost i učinkovitost ekstrakcije/prijenosa tvari u odnosu na druge polimere, stoga se sve više primjenjuje u pripremi PIM.¹

1.2.2. Nosači

Nosači mogu djelovati kao ionski izmjenjivači ili kompleksirajuća sredstva. Njihova je uloga povezivanje ciljanih tvari čime olakšavaju njihovu ekstrakciju u PIM. Pokretačka sila prijenosa kroz membranu je koncentracijski gradijent između kompleksa ekstrahirane tvari/nosača ili ionskog para unutar membrane. Postoji nekoliko vrsta nosača, a to su: osnovni nosači, kiseli i kelatni nosači, neutralni ili solvatorajuć nosači te makrociklički i makromolekulski nosači.

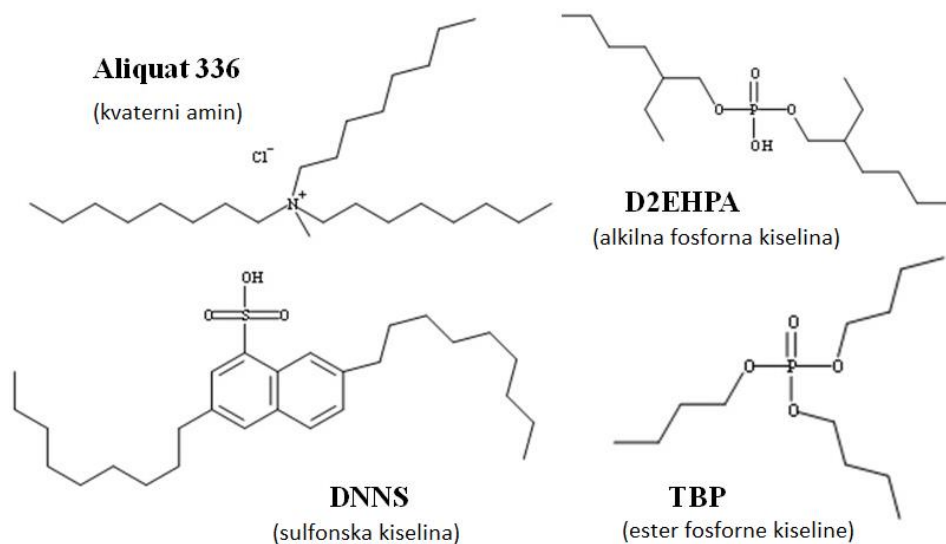
Osnovne nosače predstavljaju spojevi na bazi amina kao što su kvaterne amonijeve soli, tercijarni amini, triizooktilamin (TIOA), derivati tiadiazina i slabo bazični spojevi. Ovisno o vrsti osnovnog nosača, razlikuju se različiti mehanizmi ekstrakcije. Ukoliko je nosač potpuno supstituirani kvaterni amonijev spoj (npr. Aliquat 336), tada djeluje kao anionski izmjenjivač stvarajući ionski par s metalnim anionom iz faze punjenja (otopine za napajanje), a ako je nosač amin ili neka druga slaba baza, on prije sudjelovanja u anionskoj izmjeni, treba biti protoniran.¹

Aliquat 336 jedan je od najviše primjenjivanih nosača zbog svoje komercijalne dostupnosti, ali i zbog posjedovanja svojstva plastificiranja, što znači da mu nije potreban dodatak plastifikatora.¹

Kiseli i kelatni nosači obično se koriste u PIM za ekstrakciju i transport metalnih kationa, što podrazumijeva izmjenu metalnog kationa otopine za napajanje s vodikovim atomom nosača. Pri tome je potrebno održavati ravnotežu vodikovih iona u otopini za napajanje i primateljskoj otopini. U njih se ubrajaju organofosforne, karboksilne i sulfonske kiseline.¹

Neutralni ili solvatirajući nosači imaju veliku selektivnost prema aktinoidima i lantanoidima. Oni su komercijalno dostupni nosači na bazi fosfora.¹

Makrociklički i makromolekulski nosači visoko su selektivni prema metalnim ionima. Prednosti ovih nosača su mogućnost prilagodbe njihove strukture odabranom metalnom ionu i niska topljivost u vodenim otopinama, a nedostatak je visoka cijena njihove sinteze.¹



Slika 2. Strukture nekih vrsta nosača¹

1.2.3. Plastifikatori i modifikatori

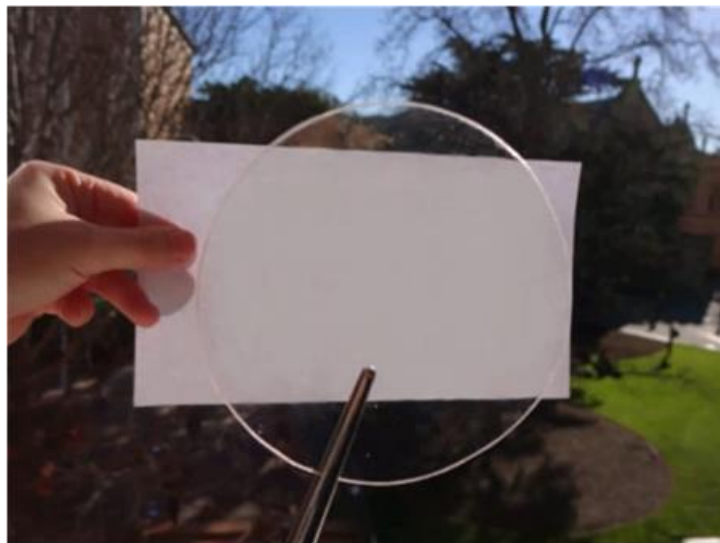
Plastifikator se u pripremi membrane dodaje kada nosač nema svojstva plastificiranja. Osnovni polimeri sastoje se od polimernih lanaca koji su pod utjecajem slabih van der Waalsovih sila i jačih polarnih interakcija što rezultira stvaranjem čvrste, trodimenzionalne strukture. Takva struktura rezultira slabim difuzijskim tokom, a dodatak plastifikatora smanjuje jakost međumolekulskih sila. Plastifikator smanjuje temperaturu staklastog prijelaza i tvrdoću membrane, a povećava njenu fleksibilnost, što poboljšava difuziju ekstrahiranih tvari kroz membranu. Važna je i koncentracija dodanog plastifikatora. Ukoliko je preniska, formirat će se kruta i lomljiva membrana. Taj se učinak naziva anti-plastifikacija. S druge strane, ako je koncentracija plastifikatora previsoka, formira se tanki sloj viška plastifikatora na površini membrane koji na taj način onemogućava prijenos tvari kroz membranu.¹

Modifikatori se često koriste u postupcima ekstrakcije otapalom kako bi povećali topljivost ekstrahiranih tvari u organskoj fazi i na taj način spriječili nastanak treće faze. Provedena su istraživanja u kojima su se koristili modifikatori različite duljine alkilnih lanaca (od C6 do C14). Svi modifikatori pri prvom korištenju imali su slične stope prijenosa, ali samo PIM koje su sadržavale tetradekan-1-ol i dodekan-1-ol, nisu pokazale pogoršanja u daljnjim izvođenjima. Ti modifikatori su najmanje topljivi u vodi, što upućuje na izravnu povezanost topljivosti modifikatora i stabilnosti membrane.³

1.3. Struktura, stabilnost i vijek trajanja

PIM bi trebale biti prozirne, fleksibilne i mehanički čvrste. Za što uspješnije proučavanje strukture i morfologije PIM koriste se različite napredne tehnike, samostalno ili u kombinaciji jedna s drugom. U te tehnike se ubrajaju elektronska mikroskopija (SEM), mikroskopija atomskih sila (AFM), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) i transmisivna elektronska mikroskopija (TEM). Ovim tehnikama može se dobiti uvid u raspodjelu nosača i plastifikatora unutar osnovnog polimera. Odnedavno se koristi i kombinacija uskokutnog i širokokutnog raspršenja rendgenskih zraka (SAXS/WAXS) za proučavanje unutarnje strukture PIM na nanoskopskoj razini.¹

Rezultati istraživanja u kojima su se kao osnovni polimeri koristili PVC, CTA i PVDF-HFP potvrdili su izmjeničnu strukturu PIM, odnosno izmjenu kristalne i amorfne strukture, što se podudara s prethodnim istraživanjima polimera.⁴



Slika 3. Izgled uspješno izvedene PIM¹

Kod PIM koje sadrže reaktivni plastifikator, dolazi do jakih interakcija između samog plastifikatora i amorfne faze polimera, dok su nosač/manje reaktivan plastifikator raspoređeni u domenama nanometarskih veličina (nanokanalima) koji se nalaze između polimernih lanaca. Sve komponente PIM povezane su sekundarnim oblikom veze, što uključuje slabe van der Waalsove sile i jake, polarne vodikove veze. Te su interakcije

jače od kapilarnih sila koje prevladavaju u drugim vrstama tekućih membrana (npr. kod podržanih tekućih membrana – SLM) i stoga se PIM smatraju stabilnijima od ostalih tekućih membrana. Još jedna prednost PIM u odnosu na druge tekuće membrane je zanemarivo odstupanje protoka ili propusnosti tijekom nekoliko ciklusa, odnosno nije uočeno strukturno slabljenje membrane kod ponovljenih ciklusa. S druge strane, PIM je potrebno kondicionirati prije upotrebe kako bi se postigla optimalna svojstva: povećala funkcionalnost, selektivnost i trajnost te osigurala njihova pouzdanost i efikasnost. Nedostaci PIM su niska brzina prijenosa i smanjenje stabilnosti do kojeg može doći kada se PIM nađu u kontaktu s vodenom otopinom (neke strukture PIM osjetljive su na vodu i vlagu).¹

1.4. Mehanizam prijenosa

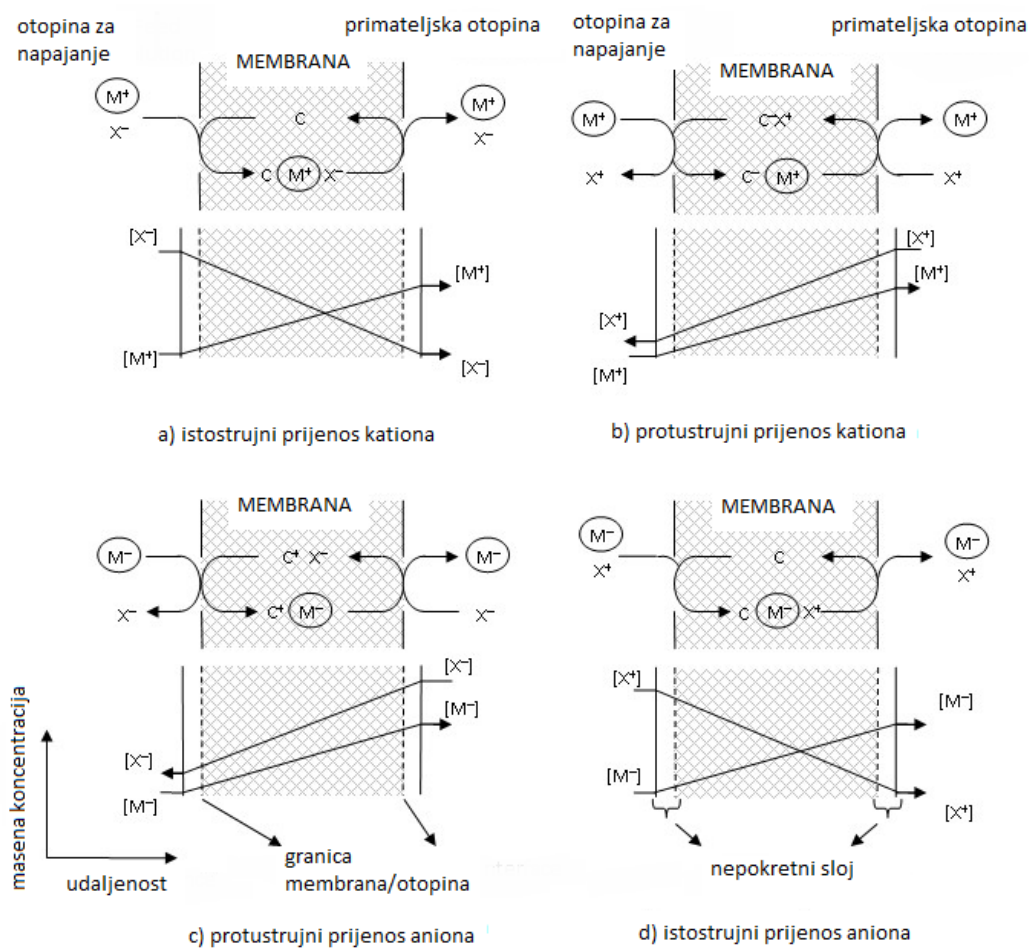
Mehanizam prijenosa kod PIM odvija se u tri ključna koraka:

- 1) Difuzija ekstrahirane tvari kroz nepokretni sloj do granice membrane/otopine za napajanje gdje dolazi do reakcije s nosačem, a dio iona izreagiranog nosača zamijenjen je drugom vrstom iona nosača iz unutrašnjosti membrane.
- 2) Reakcijom ekstrahirane tvari i nosača nastaje kompleks ili ionski par koji se potom kreće prema granici membrane/primateljske otopine, a njihova pokretačka sila je odgovarajući koncentracijski gradijent.
- 3) Ekstrahirana tvar napušta unutrašnjost membrane preko granice membrane/primateljske otopine i odlazi u primateljsku otopinu, a oslobođeni se dio nosača transportira ponovno do granice membrane/otopine za napajanje. Ovaj postupak može se ubrzati korištenjem odgovarajućeg sredstva za uklanjanje (engl. *stripping reagent*).¹

Proces prijenosa tvari kod PIM se naziva olakšani transport. Njime je omogućen transport ekstrahirane tvari iz područja niže u područje više koncentracije (iz otopine za napajanje u primateljsku otopinu) bez upotrebe vanjske sile. Uloga sredstva za uklanjanje je olakšati disocijaciju nastalog kompleksa ili ionskog para te stvoriti novi kompleks s ekstrahiranom tvari koji je topljiv u vodi. Na taj način, ekstrahirana tvar dopijeva u primateljsku otopinu u obliku novog kompleksa koji je nastao na granici membrane/primateljske otopine. Pokretačka sila u ovom slučaju je razlika koncentracija kompleksa nastalog na granici

membrane/otopine za napajanje i kompleksa nastalog na granici membrane/primateljske otopine (ova koncentracija je gotovo zanemariva). Kod prijenosa iona, pokretačka sila može biti i gradijent potencijala. Prijenos iona odvija se radi postizanja neutralnog naboja unutar membranskog sustava. Postoje dvije vrste prijenosa iona: protustrujni (različiti ioni se prenose preko membrane u suprotnim smjerovima) i istostrujni (različiti ioni se prenose preko membrane u istom smjeru), čiji su mehanizmi prijenosa prikazani na Slici 4.¹

Brzina prijenosa iona ovisi o viskoznosti tekuće faze, veličini iona, veličini nanokanala i o temperaturi sustava.¹



Slika 4. Shematski prikaz protustrujnog i istostrujnog prijenosa iona kroz PIM⁵

1.5. Konstanta ekstrakcije i stehiometrijski odnos ekstrahiranog kompleksa

PIM oponašaju svojstva organske faze kod procesa ekstrakcije otapalom i svojstva čvrstih tvari kod ionske izmjene. Kao što je već navedeno, prednost PIM je što mogu obavljati ekstrakciju i povratnu ekstrakciju istovremeno. Druga prednost je što upotreba PIM u separacijskim procesima smanjuje ili u potpunosti eliminira upotrebu zapaljivih, toksičnih i lako hlapljivih razrjeđivača, što ih čini ekološki prihvatljivima. Većina dosadašnjih istraživanja usmjerena je na ispitivanje različitih kombinacija sastavnih komponenti PIM i postizanje što uspješnije ekstrakcije i prijenosa tvari. Uspješnost ekstrakcije pojedine PIM određuje se uranjanjem te PIM u vodenu otopinu koja sadrži ciljane vrste. Promatra se smanjenje koncentracije ciljane vrste u vodenoj otopini sve do postizanja dinamičke ravnoteže. Nakon postizanja dinamičke ravnoteže, moguće je odrediti konstantu ekstrakcije uz pretpostavku da nosač nije u potpunosti izreagirao. Volumen membrane može se izračunati preko dimenzija membrane ili preko gustoće membrane. Gustoća membrane može se izračunati ako je prethodno utvrđena masa membrane.¹

Brzina prijenosa određuje se utvrđivanjem početnog toka (J_0) ili propusnosti (P):

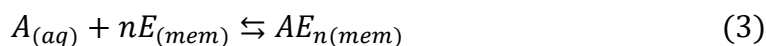
$$J_0 = \left(\frac{V}{A}\right) \cdot \left(\frac{C_t - C_0}{t}\right) \quad (1)$$

$$P = \frac{J_0}{C_0} \quad (2)$$

gdje je V volumen otopine za napajanje ili primateljske otopine, A je dodirna površina PIM i otopine za napajanje/primateljske otopine, a C_t i C_0 su koncentracija ekstrahirane tvari u vremenu t i početna koncentracija te tvari.

Kod postupaka ekstrakcije otapalom, stehiometrijski odnos ekstrahiranog kompleksa određuje se na temelju tzv. analize nagiba. Ova metoda podrazumijeva izvođenje niza ekstrakcija, ali koristeći različite koncentracije ekstraktanta u organskoj fazi.⁶

Promotrimo opću reakciju ekstrakcije:



gdje je A ciljane kemijska vrsta, E je ekstraktant, a aq i mem se odnose na vodenu i membransku fazu.

Konstanta ekstrakcije zadana je jednadžbom:

$$K_{ex} = \frac{[AE_n]_{(mem)}}{[A]_{(aq)}[E]_{(mem)}^n} \quad (4)$$

Uzme li se u obzir da je koeficijent raspodjele, D , definiran izrazom:

$$D = \frac{[AE_n]_{(mem)}}{[A]_{(aq)}} \quad (5)$$

tada se konstanta ekstrakcije može zapisati i u ovome obliku:

$$\log D = \log K_{ex} + n \log [E]_{(mem)} \quad (6)$$

Ako su volumeni obje faze jednaki i ako je početna koncentracija ekstraktanta u organskoj fazi mnogo veća od početne koncentracije ekstrahirane tvari u vodenoj fazi, tada se može pretpostaviti da su ravnotežne i početne vrijednosti jednake. U takvim uvjetima, nagib krivulje koja prikazuje ovisnost $\log D$ o $\log [E]_{(mem)}$, gdje je $[E]_{(mem)}$ početna koncentracija ekstraktanta u organskoj fazi, bit će jednak stehiometrijskom koeficijentu n ekstrahiranog kompleksa (AE_n).

Kod upotrebe PIM, ako se osigura dovoljno visoka početna koncentracija ekstrahirane tvari u vodenoj fazi, može se primijeniti i jednostavnija metoda određivanja stehiometrijskog odnosa. Ona uključuje potpunu reakciju ekstraktanta i ekstrahirane tvari, nakon čega slijedi analiza organske faze i određivanje stehiometrijskog koeficijenta n .

S druge strane, analiza nagiba nije najbolji izbor kod primjene PIM jer je jako teško pripremiti veći broj membrana koje imaju jednak volumen, a dovoljno različitu koncentraciju nosača. Također, gotovo je nemoguće postići konstantnu koncentraciju nosača tijekom procesa ekstrakcije. Iz tih razloga, St John i suradnici, predložili su novu metodu određivanja stehiometrijskog odnosa kod sustava PIM.⁷

Ta metoda primijenjena je na ekstrakciju urana(VI) iz sulfatnih otopina pomoću PIM koje sadrže di(2-etilheksil) fosfornu kiselinu (D2EHPA) kao nosač. Njome se nastoji postići ravnoteža između PIM koje su uvijek istog sastava (40% w/w D2EHPA) i različitih masa otopine za napajanje. Time se mogu dobiti različite ravnotežne koncentracije neizreagiranog D2EHPA unutar membrane. Kada je u otopini za napajanje kiselost konstantna, odnos koeficijenta raspodjele (D) i koncentracije neizreagiranog D2EHPA može se opisati jednadžbom (6).

Koncentracija neizreagiranog D2EHPA određuje se sljedećom jednadžbom:

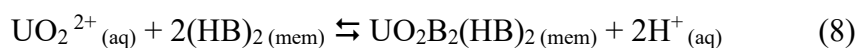
$$[E]_{(mem)} = [E]_{(mem)}^0 - n'[AE_n] \quad (7)$$

gdje se E i A odnose na D2EHPA i dioksouranov(VI) ion, $(UO_2)^{2+}$, a indeks 0 označava početnu koncentraciju.

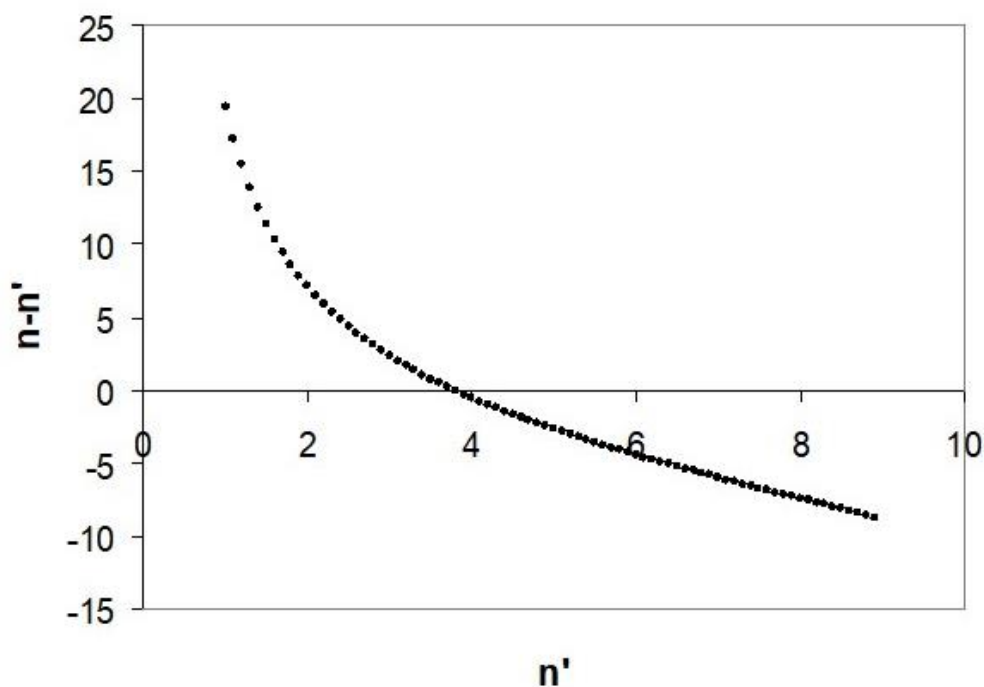
Parametri n i n' trebaju imati jednake vrijednosti. Potrebno je izračunati koncentraciju neizreagiranog D2EHPA ($[E]_{(mem)}$) za različite vrijednosti n' (smatra se da se stvarna vrijednost n' nalazi u rasponu 1-10) prema jednadžbi (7). Izračunane vrijednosti se potom uvrštavaju u jednadžbu (6) za određivanje vrijednosti n .

Konstruirana se grafički prikaz ovisnosti $n - n'$ o n' (Slika 5.).

Sjecište krivulje s osi apcisa, gdje je vrijednost $n - n' = 0$ ($n = n'$), predstavlja stvarnu vrijednost n' i iz nje se odredi broj molekula D2EHPA u kompleksu U(VI)-D2EHPA. Stvarna vrijednost n' očitana je iz grafičkog prikaza i iznosi 4. Dakle, $2H^+$ iona zamijenila su svaki $(UO_2)^{2+}$ ion. U tom slučaju, reakcija ekstrakcije zapisuje se sljedećom jednadžbom:



gdje je $(HB)_2$ dimerni oblik D2EHPA, a B predstavlja njegovu konjugiranu bazu.¹

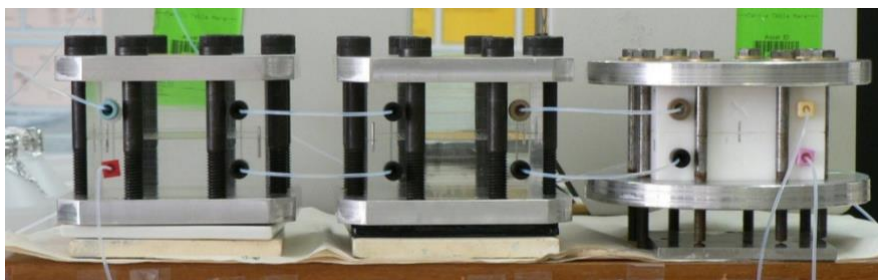


Slika 5. Graf ovisnosti $n - n'$ o n'^7

1.6. Konfiguracija membrane

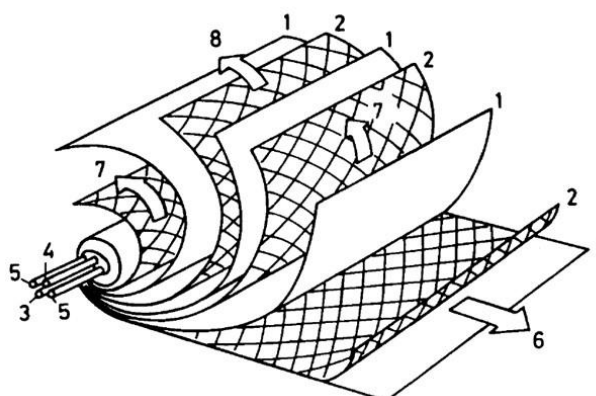
Ravne pločaste PIM lako se pripremaju tehnikom lijevanja i često su se koristile u dosadašnjim istraživanjima, ali druge konfiguracije PIM imaju veći značaj zbog mogućnosti njihove primjene u većim, industrijskim postrojenjima. Općenito, prijenos tvari kroz membranu ovisi o omjeru površine membrane i volumena otopine za napajanje. Što je njihov omjer veći, to je i proces separacije korištenjem PIM uspješniji.⁸

Separacijski moduli mogu se povezati u seriju pomoću dva zavojska kanala koja sadrže otopinu za napajanje/otopinu primatelja, a između njih se postavlja PIM. Na taj se način povećava duljina puta protoka, a samim time i kontaktna površina. Nedostatak ovog pristupa je potreba za velikim brojem separacijskih modula kako bi se postigao željeni omjer površine membrane i volumena otopine za napajanje te ograničenje veličine membrane koja se može pripremiti lijevanjem.¹



Slika 6. Separacijski moduli povezani u seriju pomoću zavojitih kanala između kojih je smještena PIM⁹

Primjena PIM u industrijskim postrojenjima pospješuje se izradom konfiguracija u kojima je kontaktna površina veća. Jedan od modula, koji bi se mogao primijeniti i na PIM, je spiralno namotani modul, koji je karakterističan za SLM, u kojem se više pojedinačnih, ravnih ploča namotava oko središnje jezgre. Na taj se način povećava omjer površine membrane i volumena otopine za napajanje, a prednost je što se relativno jednostavno proizvodi.¹



Slika 7. Shematski prikaz konfiguracije spiralno namotanog modula kod SLM tekuće membrane¹⁰

Postoji i modul sa šupljim vlaknima (engl. *hollow fiber*, HF). Ovaj modul sadrži snopove šupljih vlakana, čime se osigurava potreban omjer površine membrane i volumena. Jedna otopina struji kroz lumen vlakana, a druga otopina struji u istom ili suprotnom smjeru s vanjske strane vlakana. Koristi se u kemijskoj analizi za predkoncentraciju.

Općenito, konfiguracija PIM ovisi o njihovim primjenama.¹

1.7. Primjena PIM

Kao što je već navedeno, PIM imaju važnu ulogu u analitičkoj kemiji. Mogu se koristiti u procesima separacije ili za predkoncentraciju kemijskih vrsta, ali su i ključne komponente elektrokemijskih i optičkih senzora.^{11,12}

1.7.1. Elektrokemijski senzori

Najčešće korišteni elektrokemijski senzori su potenciometrijski senzori, npr. ion selektivna elektroda (ISE). Uz njih, koriste se još voltametrijski i amperometrijski senzori.¹¹

ISE koje koriste PIM kao senzorsku membranu, koriste se za određivanje brojnih iona, uključujući ione kalcija, natrija, magnezija, kalija, vodika, barija, amonijaka, nitrata i bikarbonata. Takvi senzori koriste se u analizi bioloških tekućina.

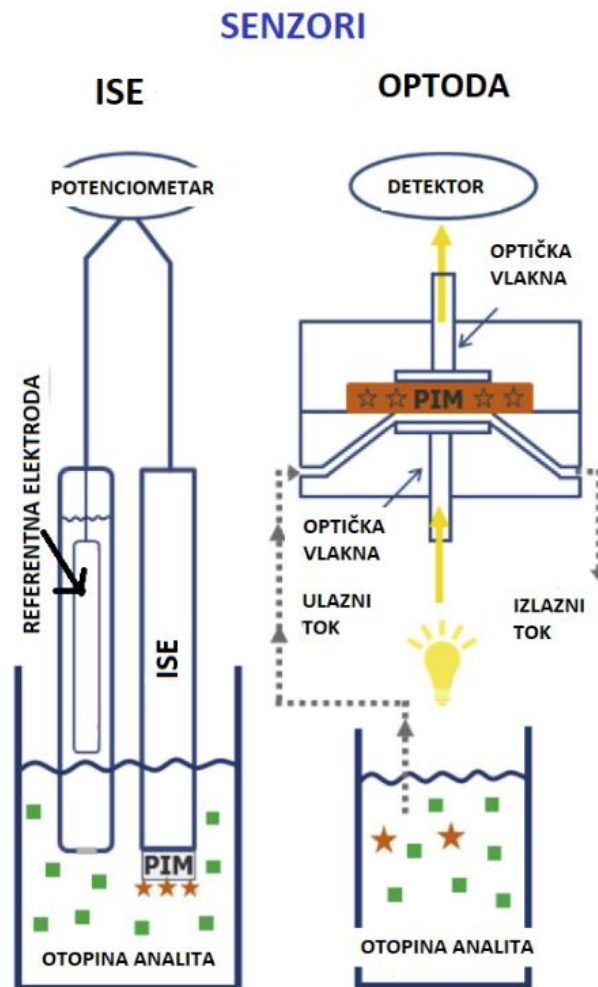
Dosadašnjim istraživanjima i razvojem polimernih membranskih ISE nastojala se sniziti granica dokazivanja te je danas moguće dokazati analite pikomolarnih (10^{-12}) i femtomolarnih (10^{-15}) veličina. Odnedavno se primjenjuju i ugljikove nanocjevčice (CNT) u izradi elektrokemijskih senzora s polimernim membranama.¹³ Primjerice, ugljikove se nanocjevčice koriste u izradi potenciometrijskih senzora s PIM, a oni se primjenjuju za određivanje niskih koncentracija često korištenog pesticida (2,4-diklorofenoksi octene kiseline) u zemlji i vodovodnoj vodi. Pokazalo se da ova vrsta senzora može odrediti nanomolarne vrijednosti analita, bez potrebe za kondicioniranjem elektrode.¹⁴

Također, korišteni senzor imao je vijek trajanja od 3 mjeseca te se upotrebljavao više od 30 puta.¹¹

1.7.2. Optički senzori

Optički senzori ili optode se koriste za određivanje ili dokazivanje specifičnih tvari ili parametara u okolini. Sastoje se od optičkog dijela, koji sadrži određeni indikator, a on reagira na prisutnost ciljanog analita. Ta reakcija dovodi do promjena u optičkim svojstvima, kao što su fluorescencija ili apsorpcija svjetlosti. Optode su dvofazni sustavi. Supstrat, najčešće PIM, predstavlja jednu fazu, dok je druga faza vodena otopina analita. PIM sadrži reagens koji, u prisustvu analita, mijenja boju. Optode s optičkim vlaknima

su prikladne za korištenje jer se PIM može pričvrstiti na kraj vlakana ili sama vlakna mogu djelovati kao transmitori svjetla prema detektoru, što je prikazano na Slici 8. Prednost optoda u odnosu na ISE je što nije potrebna referentna elektroda, ali vrijeme odziva kod elektroda je sporije jer se analit treba ekstrahirati u PIM. Kako bi se povećala brzina ekstrakcije, upotrebljava se veća količina plastifikatora koji povećava koeficijent difuzije unutar PIM ili se smanjuje vrijeme odziva optoda korištenjem tanjih PIM.¹²



Slika 8. Shematski prikaz korištenja PIM u kemijskoj analizi¹¹

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema PIM otopine

Potreban pribor:

- Analitička vaga
- Čaša od 25 mL
- Graduirana pipeta
- Stakleni štapić.

Kemikalije:

- PVC
- Aliquat 336
- Tetradekan-1-ol
- Tetrahidrofuran (THF).

Otpipetira se 7,5 mL THF i prenese u čašu od 25 mL. Potom se u istu čašu dodaje 0,24 g PVC-a; 0,12 g Aliquata 336 i 0,04 g tetradekan-1-ola (ukupna masa treba biti 0,40 g). Smjesa se miješa sve dok se ne postigne homogena otopina.

Tablica 1. Izvagane mase strukturnih komponenti PIM

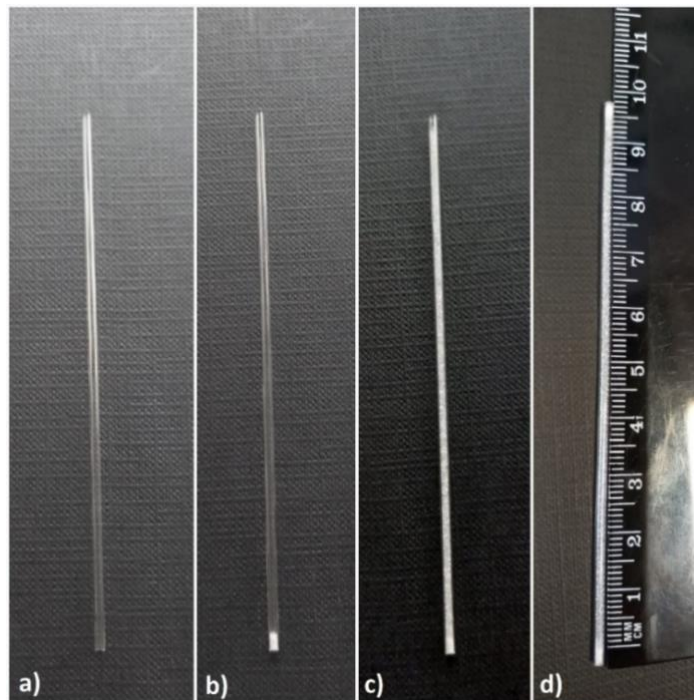
Strukturna komponenta PIM	masa (g)
PVC	0,2401 g
Aliquat 336	0,1220 g
Tetradekan-1-ol	0,0422 g
	ukupna masa: 0,4043 g

2.2. Priprema staklene kolone

Potreban pribor:

- Staklena kapilara ($d = 10\text{ cm}$, $ID = 2\text{ mm}$)
- Staklene kuglice promjera 0,3 – 0,4 mm
- Silikatna vuna.

Staklena kapilara zatvara se s jedne strane malom količinom silikatne vune i važe se m_1 . Potom se staklena kapilara puni staklenim kuglicama i važe se m_2 . Razlika vagane m_2 i m_1 predstavlja masu staklenih kuglica. U zasebno napravljenom mjerenju izmjerena je masa 100 komada kuglica te ona iznosi 0,0070 g, odnosno 7 mg. Temeljem navedenog moguće je izračunati da prosječna masa jedne kuglice iznosi 0,07 mg, odnosno 70 μg . Za svako od navedenih punjenja moguće je temeljem podataka o masi staklenih kuglica i prosječnoj masi jedne kuglice izračunati približni broj kuglica u punjenju kolone. Nakon toga se zatvara i drugi kraj staklene kapilare malom količinom silikatne vune te se važe m_3 . Naposljetku, mjeri se duljina (d) punjenog dijela staklene kapilare (ne uključujući silikatnu vunu).



Slika 9. Postupak punjenja staklene kapilare: a) staklena kapilara; b) staklena kapilara + 1 silikatna vuna; c) staklena kapilara + 1 silikatna vuna + staklene kuglice; d) staklena kapilara + 2 silikatne vune + staklene kuglice

2.3. Oblaganje staklene kolone PIM

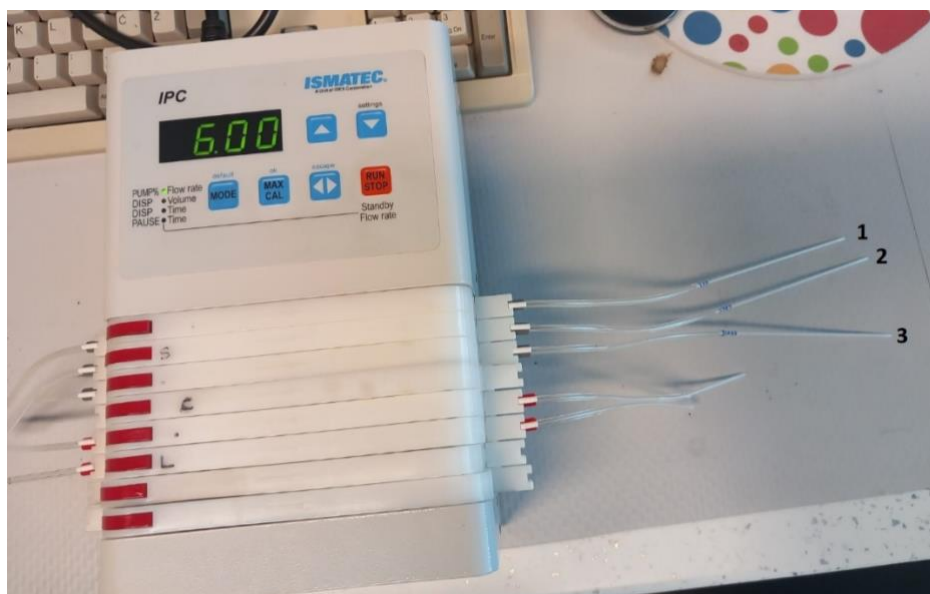
Potreban pribor:

- Peristaltička pumpa (ISMATEC IPC High Precision Multichannel Dispenser 8) s cijevima Tygon
- Staklena kolona.

Kemikalije:

- PIM otopina.

Pripremljena PIM otopina ubrizgava se u staklenu kolonu pomoću peristaltičke pumpe (brzinom 0,5 okretaja/min), a potom se istiskuje propuhivanjem uz pomoć iste peristaltičke pumpe. Navedeni postupak bilo je nužno koristiti zbog zaštite cijevi peristaltičke pumpe. Naime, dostupne cijevi (Tygon) nisu otporne na korištena organska otapala te je bilo nužno izbjegavanje kontakta, što je znatno otežalo nanošenje slojeva. Umjesto korištenih cijevi bilo je potrebno koristiti cijevi Viton, otporne na organska otapala, ali navedene nisu bile dostupne. Zbog svega navedenog, bilo je nužno korištenje uzastopnih ciklusa nanošenja, što je vremenski izuzetno zahtjevno. Jedan ciklus uključuje 10 ubrizgavanja/istiskivanja PIM otopine kroz staklenu kolonu. Pripremljene su tri staklene kolone. Kolona 1 prolazi kroz jedan ciklus, kolona 2 prolazi kroz dva ciklusa te kolona 3 kroz tri ciklusa. Nakon svakog ciklusa, kolone se propuhuju. Nakon što sve tri kolone prođu kroz sve cikluse, ostave se propuhivati 40 sati pri brzini od 6 okretaja/min, kako bi se uklonilo otapalo THF i stvorio premaz PIM na kolonama. Nakon 40 sati, odredi se masa staklenih kolona obloženih PIM (m_4). Razlika vaganih masa m_4 i m_3 predstavlja masu nanese PIM na površinu staklenih kuglica.



Slika 10. Propuhivanje staklenih kolona

Tablica 2. Izvagane mase i izmjerene duljine staklenih kolona

Kolona	d (cm)	m_1 (g)	m_2 (g)	m_3 (g)	m_4 (g)
1	9	0,2696	0,4289	0,4310	0,4335
2	8,9	0,2714	0,4325	0,4351	0,4375
3	9,1	0,2858	0,4593	0,4616	0,4662

Nakon izrade kolona punjenih staklenim kuglicama, potrebno je odrediti kapacitet izmjene, kako je ranije opisano. Navedeno je predmet daljnjih istraživanja.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Računanje prosječne mase jedne staklene kuglice

$$N = 100$$

$$m_{uk} = 0,0070 \text{ g} = 7 \text{ mg}$$

$$m \text{ (1 staklena kuglica)} = \frac{m_{uk}}{N} = \frac{0,0070 \text{ g}}{100} = 7 \times 10^{-5} \text{ g} = 0,07 \text{ mg} = 70 \mu\text{g}$$

3.2. Računanje mase staklenih kuglica i brojnosti staklenih kuglica u svakom punjenju

Kolona 1

$$m \text{ (staklene kuglice 1)} = m_2 - m_1 = 0,4289 \text{ g} - 0,2696 \text{ g} = 0,1593 \text{ g} = 159,3 \text{ mg}$$

$$N_1 = \frac{m \text{ (staklene kuglice 1)}}{m \text{ (1 staklena kuglica)}} = \frac{159,3 \text{ mg}}{0,07 \text{ mg}} = 2275,71 \sim 2276$$

Kolona 2

$$m \text{ (staklene kuglice 2)} = m_2 - m_1 = 0,4325 \text{ g} - 0,2714 \text{ g} = 0,1611 \text{ g} = 161,1 \text{ mg}$$

$$N_2 = \frac{m \text{ (staklene kuglice 2)}}{m \text{ (1 staklena kuglica)}} = \frac{161,1 \text{ mg}}{0,07 \text{ mg}} = 2301,43 \sim 2301$$

Kolona 3

$$m \text{ (staklene kuglice 3)} = m_2 - m_1 = 0,4593 \text{ g} - 0,2858 \text{ g} = 0,1735 \text{ g} = 173,5 \text{ mg}$$

$$N_3 = \frac{m \text{ (staklene kuglice 3)}}{m \text{ (1 staklena kuglica)}} = \frac{173,5 \text{ mg}}{0,07 \text{ mg}} = 2478,57 \sim 2479$$

3.3. Računanje mase nanesenog sloja PIM

Kolona 1

$$m(\text{PIM 1}) = m_4 - m_3 = 0,4335 \text{ g} - 0,4310 \text{ g} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ g} = 2,5 \text{ mg}$$

Kolona 2

$$m(\text{PIM 2}) = m_4 - m_3 = 0,4375 \text{ g} - 0,4351 \text{ g} = 2,4 \times 10^{-3} \text{ g} = 2,4 \text{ mg}$$

Kolona 3

$$m(\text{PIM 3}) = m_4 - m_3 = 0,4662 \text{ g} - 0,4616 \text{ g} = 4,6 \times 10^{-3} \text{ g} = 4,6 \text{ mg}$$

$$m(\text{PIM 3}) > m(\text{PIM1}) > m(\text{PIM 2})$$

$$4,6 \text{ mg} > 2,5 \text{ mg} > 2,4 \text{ mg}$$

Dobiveni rezultati ukazuju na to da je prilikom propuhivanja i oblaganja staklenih kolona slojem PIM, došlo do povećanja mase (m_4) kod svih pripremljenih kolona.

Masa nanesenog sloja PIM, odnosno masa PIM, razlikuje se pri različitim ciklusima propuhivanja. Masa nanesenog sloja PIM kolone 1, koja je prošla kroz jedan ciklus, veća je od mase nanesenog sloja PIM kolone 2, koja je prošla kroz dva ciklusa, dok je masa nanesenog sloja PIM kolone 3, koja je prošla kroz tri ciklusa, najveća.

Općenito, ciklusi propuhivanja koriste se u pripremi PIM kako bi se uklonilo organsko otapalo, ali se mogu koristiti i za čišćenje te obnovu već korištenih PIM, ukoliko dođe do nakupljanja čestica na površini membrane ili unutar pora membrane prilikom nekog filtracijskog postupka.

Broj ciklusa propuhivanja može znatno utjecati na masu nanesenog sloja PIM. Njihov utjecaj na masu ovisi o specifičnim uvjetima i o svrsi njihove primjene.

U nekim slučajevima, povećanjem broja izvedenih ciklusa, može doći do smanjenja mase PIM zbog uklanjanja nakupljenih čestica, ali i zbog uklanjanja organskog otapala, što rezultira obnovom kapaciteta prijenosa i poboljšanjem učinkovitosti PIM. S druge strane,

može doći i do povećanja mase PIM zbog nakupljanja čestica koje se ne mogu u potpunosti ukloniti u porama PIM što uzrokuje smanjenje poroznosti membrane.

U provedenom eksperimentu, povećani broj izvedenih ciklusa rezultirao je povećanjem mase nanesenog sloja PIM (masa kolone 3 koja je prošla kroz tri ciklusa je najveća).

Očuvanje mase PIM tijekom više ciklusa, važno je radi održavanja njihove učinkovitosti i vijeka trajanja. Masa PIM utječe na kapacitet prijenosa tvari.

Povećanjem mase nanesenog sloja PIM, povećava se i debljina nanesenog sloja PIM. Što je nanesen sloj PIM deblji, dolazi i do povećanja kapaciteta prijenosa većih čestica, uz uvjet da je njihov promjer manji od promjera pora PIM. S druge strane, debljina nanesenog sloja PIM može usporiti proces prijenosa tvari jer je vrijeme difuzije dulje.

Deblje PIM imaju veću mehaničku otpornost, što je korisno u slučajevima kada se one koriste uz povišene parametre, kao što su povišeni tlak ili temperatura te su otpornije na djelovanje vanjskih sila. Nedostatak je što deblje PIM pružaju i veći otpor prijenosu tvari kroz membranu, čime se smanjuje kapacitet prijenosa.

Masa PIM ovisi i o komponentama koje su se koristile u njihovoj pripremi jer različite komponente imaju različitu gustoću i reaktivnost, a mogu sadržavati i različite funkcijske skupine. Nakon formiranja membrane, promjene u masi mogu uzrokovati i postupci sušenja, obrade ili čišćenja.

Povećanjem mase nanesenog sloja PIM, povećava se i površina PIM. Veća kontaktna površina ubrzava proces prijenosa tvari, a sadrži i više mjesta za adsorpciju ili inkluziju tvari, čime se poboljšava selektivnost membrane. Promjene u masi nanesenog sloja PIM mogu utjecati na veličinu pora i na kemijska svojstva površine membrane, što utječe i na selektivnost PIM.

4. ZAKLJUČAK

Uspoređivanjem dobivenih masa nanesenog sloja PIM na kolonama 1, 2 i 3, ne uočavaju se velike razlike u masi nanesenog sloja PIM kod kolona 1 i 2. Razlika njihovih masa iznosi 0,1 mg, što znači da u ovom slučaju, izvođenje dvaju ciklusa nije imalo značajan utjecaj na porast ili smanjenje mase nanesenog sloja PIM. S druge strane, kod kolone 3 koja je prošla kroz tri ciklusa, uočava se značajan porast mase nanesenog sloja PIM. Masa nanesenog sloja PIM na koloni 3 iznosi 4,6 mg, što je gotovo dvostruko više nego kod kolona 1 i 2.

Iz svega navedenog, može se zaključiti da masa PIM ovisi o njenom sastavu, odnosno o fizikalnim i kemijskim svojstvima njenih komponenti te o vanjskim čimbenicima.

Da bi se uspjela kontrolirati masa membrane, kao i prilagodba potrebama kemijskog procesa u kojem se primjenjuje, potrebno je optimizirati sve navedene čimbenike u procesu proizvodnje.

U konačnici, kako bi se što bolje razumio utjecaj broja izvedenih ciklusa na masu PIM, ali i njen utjecaj na kapacitet prijenosa i selektivnost, potrebno je provesti eksperimente koji uzimaju u obzir sve navedene čimbenike i prilagođavaju ih specifičnim uvjetima i materijalima koji se koriste u određenom kemijskom procesu. Upravo ta mogućnost različite primjene i prilagodbe PIM uzrokuje veliki interes znanstvenika te se smatra da one, u budućnosti, mogu pridonijeti razvoju inovativnih tehnologija i pružiti rješenja za brojna znanstvena istraživanja.

5. LITERATURA

1. *S. D. Kolev, M. Inês G. S. Almeida, R. W. Catrall*, Polymer Inclusion Membranes, Chapter 19 in Handbook of Membrane Separations, Vol. 2, CRC Press, Boca Raton, 2013
2. *O. Kebiche-Senhadji, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor*, Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier, *Desalination* **258** (2010) 59–65, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.047>
3. *Y. Cho, C. Xu, R. W. Catrall, S. D. Kolev*, A polymer inclusion membrane for extracting thiocyanate from weakly alkaline solutions, *J. Membr. Sci.* **367** (2011) 85–90, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.040>
4. *G. R. Strobl*, The Physics of Polymers, Vol. 2, Springer, New York, 1997
5. *L. D. Nghiem, P. Mornane, I. D. Potter, J. M. Perera, R. W. Catrall, S. D. Kolev*, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Memb. Sci.* **281** (2006) 7–41, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.03.035>
6. *S. D. Kolev, M. Inês G. S. Almeida, R. W. Catrall*, Polymer Inclusion Membranes, Chapter 14 in Handbook of Smart Materials for Sensing and Separation and Analysis, Vol. 1, Wiley, 2019
7. *A. M. St John, R. W. Catrall, S. D. Kolev*, Extraction of uranium(VI) from sulfate solutions using a polymer inclusion membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *J. Membr. Sci.* **364** (2010) 354–361, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.08.039>
8. *T. Ohshima, S. Kagaya, M. Gemmei – Ide, R. W. Catrall, S. D. Kolev*, The use of a polymer inclusion membrane as a sorbent for online preconcentration in the flow injection determination of thiocyanate impurity in ammonium sulfate fertilizer, *Talanta* **129** (2014) 560–564, doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.06.029>
9. *Y. Cho, R. W. Catrall, S. D. Kolev*, A novel polymer inclusion membrane based method for continuous clean-up of thiocyanate from gold mine tailings water, *J. Hazard. Mater.* **341** (2018) 297–303, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.069>

10. *M. Teramoto, N. Tohno, N. Ohnishi, H. Matsuyama*, Development of a spiral-type flowing liquid membrane module with high-stability and its application to the recovery of chromium and zinc, *Sep. Sci. Technol.* **24** (1989) 981–999.
11. *M. Inês G. S. Almeida, R. W. Catrall, S. D. Kolev*, Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - A review, *Anal. Chim. Acta* **987** (2017) 1–14, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.07.032>
12. *R. W. Catrall*, *Chemical Sensors*, Oxford University Press, New York, 1997
13. *A. T. Lawal*, Synthesis and utilization of carbon nanotubes for fabrication of electrochemical biosensors, *Mater. Res. Bull.* **73** (2016) 308–350, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.08.037>
14. *T. S. Anirudhan, S. Alexander*, Multiwalled carbon nanotube based molecular imprinted polymer for trace determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in natural water samples using a potentiometric method, *Appl. Sur. Sci.* **303** (2014) 180–186, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.139>