

Priprava i karakterizacija polimernih inkluzivnih membrana

Lozančić, Lea

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:759217>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-22**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH INKLUZIVNIH
MEMBRANA

ZAVRŠNI RAD

LEA LOZANČIĆ

Matični broj: 512

Split, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH INKLUZIVNIH
MEMBRANA

ZAVRŠNI RAD

LEA LOZANČIĆ

Matični broj: 512

Split, rujan 2024.

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

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMERIC
INCLUSION MEMBRANES**

BACHELOR THESIS

**LEA LOZANČIĆ
Parent number: 512**

Split, September 2024

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

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH INKLUZIVNIH MEMBRANA

Lea Lozančić, 512

Sažetak: Cilj ovog rada je istražiti polimerne inkluzivne membrane (PIM), s posebnim naglaskom na njihov sastav, prijenos tvari i fizikalno-kemijska svojstva. Razmatraju se prednosti PIM-a u industrijskim primjenama, pri čemu se posebna pažnja posvećuje utjecaju dodatka staklenih vlakana (GF) u sastava membrane, kako bi se ispitao utjecaj udjela staklenih vlakana na mehanička svojstva membrana te njihovu sposobnost prijenosa analita od interesa.

Ključne riječi: polimerne inkluzivne membrane, staklena vlakna, mehanička svojstva i prijenos tvari

Rad sadrži: 37 stranica, 8 slika, 23 tablice, 7 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: 26.09.2024.

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: Prirodne znanosti
Scientific field: Chemistry
Supervisor: Lea Kukoč-Modun, PhD, Associate Professor

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMERIC INCLUSION MEMBRANES Lea Lozančić, 512

Abstract: This work investigates polymer inclusion membranes (PIMs), focusing on their composition, mass transport, and physicochemical characteristics. It considers the advantages of PIMs in industrial applications, with specific attention given to the effect of adding glass fibers (GF) to the membrane composition to examine how the percentage of GF influences membrane mechanical properties and mass transport.

Keywords: polymer inclusion membranes, glass fibres, mechanical properties and mass transport

Thesis contains: 37 pages, 8 figures, 23 tables, 7 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defence 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. | mentor |

Defence date: 26.09.2024.

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 u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Lee Kukoč-Modun u razdoblju od siječnja do rujna 2024. godine.

Iskreno zahvaljujem svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Lei Kukoč-Modun, na njenom stručnom vodstvu, pomoći i objašnjenjima tijekom izrade ovog završnog rada. Također, zahvaljujem komentorici dr. sc. Maji Biočić Šoromaz na vrijednim savjetima i podršci tijekom cijelog procesa. Izražavam duboku zahvalnost svojoj obitelji, prijateljima, kolegama, osobito kolegici Nini, za njihovu ljubav, podršku i razumijevanje u svakom trenutku.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Zadatak završnog rada pod nazivom „Priprava i karakterizacija polimernih inkluzivnih membrana“ jest optimizacija procesa izrade polimernih inkluzivnih membrana (PIM) sa dodatkom različitih udjela staklenih vlakana. Potrebno je pripremiti membrane različitih udjela staklenih vlakana, od 0 do 24 %, čija će mehanička svojstva biti ispitana u suradnom laboratoriju na Faculty of Chemistry and Pharmacy, University of St. Kliment Ohridski, Sofia, Bugarska. Potrebno je za membrane najboljih mehaničkih svojstava ispitati utjecaj dodanih staklenih vlakana na transport analita od interesa.

SAŽETAK

Cilj ovog rada je istražiti polimerne inkluzivne membrane (PIM), s posebnim naglaskom na njihov sastav, prijenos tvari i fizikalno-kemijska svojstva. Razmatraju se prednosti PIM-a u industrijskim primjenama, pri čemu se posebna pažnja posvećuje utjecaju dodatka staklenih vlakana (GF) u sastava membrane, kako bi se ispitaio utjecaj udjela staklenih vlakana na mehanička svojstva membrana te njihovu sposobnost prijenosa analita od interesa.

Ključne riječi: polimerne inkluzivne membrane, staklena vlakna, mehanička svojstva i prijenos tvari

ABSTRACT

This work investigates polymer inclusion membranes (PIMs), focusing on their composition, mass transport, and physicochemical characteristics. It considers the advantages of PIMs in industrial applications, with specific attention given to the effect of adding glass fibers (GF) to the membrane composition to examine how the percentage of GF influences membrane mechanical properties and mass transport.

Keywords: polymer inclusion membranes, glass fiber, mechanical properties and mass transport

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| UVOD..... | 1 |
| 1 OPĆI DIO..... | 2 |
| 1.1 Polimerne inkluzivne membrane | 2 |
| 1.2 Sastav polimernih inkluzijskih membrana..... | 2 |
| 1.2.1 Osnovni polimeri | 2 |
| 1.2.2 Nosači | 3 |
| 1.2.3 Plastifikatori i modifikatori..... | 5 |
| 1.3 Priprema polimernih inkluzijskih membrana | 6 |
| 1.4 Fizikalna svojstva | 6 |
| 1.4.1 Prozirnost i homogenost | 6 |
| 1.4.2 Veličina i oblik..... | 7 |
| 1.5 Kemijska svojstva..... | 7 |
| 1.5.1 Stabilnost | 7 |
| 1.5.2 Kemijska otpornost | 8 |
| 1.5.3 Topljivost i difuzija..... | 8 |
| 1.6 Proces prijenosa tvari..... | 8 |
| 1.7 Konstanta ekstrakcije i stehiometrijski odnos ekstrahiranog kompleksa | 11 |
| 1.8 Prednosti i nedostaci | 14 |
| 1.9 Primjena PIM..... | 14 |
| 1.9.1 Elektrokemijski senzori | 15 |
| 1.9.2 Optički senzori..... | 15 |
| 2 EKSPERIMENTALNI DIO..... | 17 |
| 2.1 Priprema polimernih inkluzivnih membrana | 17 |
| 3 REZULTATI I RASPRAVA | 21 |
| 4 ZAKLJUČAK..... | 32 |
| 5 LITERATURA..... | 33 |

UVOD

Tekuće membrane, odnosno sustav prijenosa pomoću tekućih membrana, predstavljaju inovativnu alternativu tradicionalnim tehnikama ekstrakcije omogućujući istovremenu ekstrakciju i povratnu ekstrakciju u jednom koraku, te selektivan prijenos iona ili molekula preko granice faza. Tekuća faza membrane je nemješiva s vodenim otopinama s kojima dolazi u kontakt, čime se omogućuje veći stupanj kontrole nad procesom separacije (odjeljivanja) u usporedbi s drugim vrstama separacijskih membrana. Ova karakteristika omogućuje neovisnu prilagodbu kemijskog sastava tekuće faze membrane, kao i ulazne (donorske) i izlazne (akceptorske) vodene otopine. Zbog toga, u novije vrijeme tekuće membrane nalaze široku primjenu u raznim industrijskim postrojenjima. Pristup separaciji pomoću tekućih membrana (LM) uključuje prijenos mase ciljne kemijske vrste između dviju otopina (tj. ulazne i izlazne otopine) odvojenih nemješivom tekućom membranom. Glavne vrste tekućih membrana su „*bulk*“ tekuće membrane (BLM) u jednom spremniku, emulzijske tekuće membrane (ELM), tekuće membrane na nosaču (SLM) i polimerne inkluzivne membrane (PIM).

U ovome radu bit će razmatrane isključivo polimerne inkluzivne membrane (PIM). Iako su PIM poznate već 50 godina, njihova primjena i istraživanje doživljavaju ubrzan rast posljednjih godina. Razlog interesa za upotrebu PIM-a u industriji temelji se na činjenici da se PIM mogu pripremiti pomoću većine komercijalno dostupnih reagensa za ekstrakciju otapalom, a ne zahtijevaju velike volumene štetnih organskih otapala. Osim toga, gubici komponenata PIM-a u pripadajuće ulazne i izlazne otopine su mali u usporedbi s onima u sustavima ekstrakcije otapalom, a PIM, kao što je i navedeno, imaju prednost omogućujući ekstrakciju i povratnu ekstrakciju u jednom koraku. Stoga se očekuje da će nastavak njihovog istraživanja dovesti do širokog spektra laboratorijskih i industrijskih primjena u separaciji.

1 OPĆI DIO

1.1 Polimerne inkluzivne membrane

Polimerne inkluzivne membrane (engl. *polymer inclusion membranes, PIM*) relativno su nova vrsta samonosivih tekućih membrana koje se koriste za selektivno ekstrakcijsko odvajanje širokog spektra anorganskih i organskih spojeva. Tipična PIM je homogena i prozirna te ima dovoljnu fleksibilnost i mehaničku čvrstoću da bude samonosiva i da izdrži mehanički stres, poput savijanja, bez pucanja ili vidljivog deformiranja.¹

Korištene su kao senzorske membrane ion-selektivnih elektroda (ISE) i optoda, gdje su obično nazivane plastificiranim membranama. Međutim, separacija koja se temelji na ovoj vrsti membrana, najčešće poznatim kao PIM, predložena je kao moguća alternativa konvencionalnoj ekstrakciji otapalom.²

1.2 Sastav polimernih inkluzijskih membrana

PIM se sastoji od osnovnog polimera i tekuće faze membrane koja je imobilizirana između isprepletenih polimernih lanaca. Tekuća faza membrane sastoji se od ekstraktanta (nosača) koji često djeluje kao plastifikator. U nekim je slučajevima dodavanje dodatnih organskih tekućina, poput plastifikatora ili modifikatora, potrebno za postizanje odgovarajuće homogenosti, fleksibilnosti i mehaničke stabilnosti membrane.^{1,2}

1.2.1 Osnovni polimeri

Osnovni polimeri pružaju membranama potrebnu mehaničku čvrstoću. Najčešće korišteni polimeri uključuju poli(vinil klorid) (PVC), celulozni triacetat (CTA) i poli(viniliden fluorid-ko-heksafluoropropilen) (PVDF-HFP). PVC je nezapaljiv i izdržljiv polukristalni polimer formiran od monomera vinil klorida. Koristi se kao osnovni polimer u membranama zbog svoje čvrstoće, inertnosti i kompatibilnosti s raznim nosačima i plastifikatorima. Također je otporan na kiseline jer nije sklon kiseljoj hidrolizi, za razliku od CTA.²

S druge strane, CTA je polarni polimer s visoko orijentiranim vodikovim vezama, što mu daje polukristalnu strukturu. Ova struktura može ga učiniti nekompatibilnim s visokim koncentracijama hidrofobnih, nepolarnih nosača.²

PVDF je termoplastični, polukristalni fluoropolimer s visokom hidrofobnosti, kemijskom otpornošću i otpornošću na toplinu i mehaničkim opterećenjima. S druge strane, kopolimer PVDF-HFP također je izuzetno hidrofoban i ima nižu kristalnost od PVDF-a zbog prisutnosti segmenata lanca heksafluoropropilena. U posljednjih nekoliko godina sve se više koristi kao osnovni polimer u PIM-a zbog veće propusnosti i učinkovitosti u odnosu na PIM koje sadrže druge osnovne polimere, kao što su PVC ili CTA.²

1.2.2 Nosači

Nosač, ili ekstraktant, obično je kompleksirajući agens ili izmjenjivač iona koji veže ciljane kemijske vrste čime olakšava njihovu ekstrakciju u PIM.

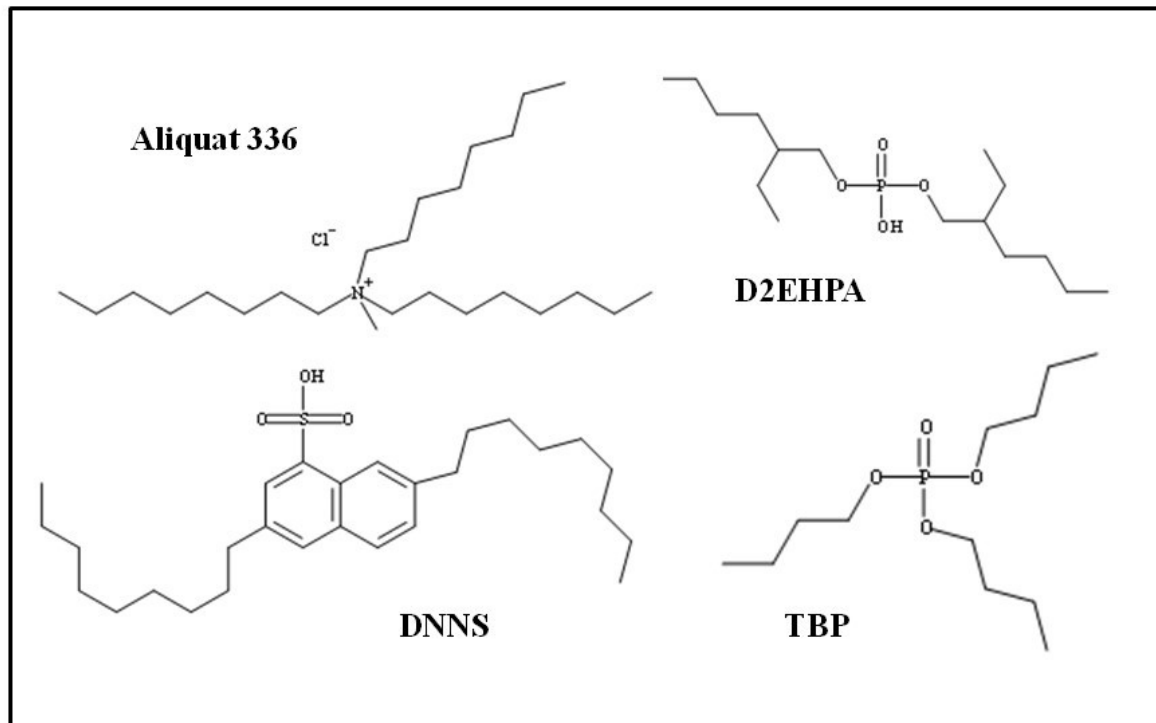
Nosač u PIM-u odabire se kako bi osigurao selektivnost za ciljanu ekstrakciju kationa ili aniona iz izvorne otopine i često je isti reagens koji se koristi kao ekstraktant u odgovarajućem sustavu ekstrakcije otapalom (engl. *solvent extraction*, SX). Stoga, na temelju SX reagensa, nosače se može svrstati u četiri skupine, a to su: osnovni nosači, kiseli i kelatni nosači, neutralni ili solvativirajući nosači te makrociklički i makromolekulski nosači.²

Klasifikacija osnovnih nosača temelji se na mehanizmu ekstrakcije nosača, stoga ih se može podijeliti na: kvaterne amonijeve soli (npr. Aliquat 336), tercijarne amine (npr. tri-*n*-oktilamin (TOA), tri-*izo*-oktilamin (TIOA)) i slabe baze (npr. alkilni derivati piridin N oksida). Kvaterne amonijeve soli djeluju kao izmjenjivači aniona, dok se tercijarni amini i slabe baze prvo moraju protonirati kako bi sudjelovali u izmjeni aniona ili reagirali s protoniranim metalnim anionom.³

Kiseli nosači u PIM uključuju organske, fosforne, sulfonske i karboksilne kiseline, kao i spojeve s kelatnim svojstvima poput hidroksioksima i kinolina. Najpoznatiji kiseli nosač je di-(2-etilheksil)fosforna kiselina (D2EHPA), koja se koristi za ekstrakciju teških metala i može također djelovati kao plastifikator.²

Neutralni ili solvatirajući nosači su komercijalno dostupni ekstraktanti na bazi fosfora. Izrazito su selektivni prema aktinoidima i lantanoidima. Primjeri uključuju tri-*n*-butilfosfat (TBP) i di-*n*-butil-butilfosfonat (DBBP), koji su učinkoviti za ekstrakciju metala poput Cd(II) i U(VI). Ionske tekućine (ILs) su također važni neutralni nosači. One su soli u tekućem stanju koje mogu razmjenjivati svoje anione ili katione.²

Makrociklički i makromolekulski nosači, kao što su krunski eteri i kaliksareni, ističu se visokom selektivnošću prema metalnim ionima. Unatoč njihovoj kompleksnoj proizvodnji i visokoj cijeni sinteze, često se koriste zahvaljujući svojoj sposobnosti selektivne i efikasne ekstrakcije.²



Slika 1. Strukture pojedinih tipova nosača²

1.2.3 Plastifikatori i modifikatori

Uloga plastifikatora i modifikatora je smanjenje krutosti PIM-a. Time se povećava koeficijent difuzije vrsta u membrani i poboljšava kompatibilnost komponenti same membrane.³

Razlog krutosti membrane je formiranje krute trodimenzionalne strukture koja stvara vrlo slabe difuzijske tokove za vrste unesene u polimer. Stvaranje takve strukture uzrokovano je slabim Van der Waalsovima silama i jakim polarnim interakcijama na polimernom lancu osnovnog polimera. Iz tog razloga, kako bi se smanjile međumolekularne sile, dodaje se plastifikator koji povećava mekoću i fleksibilnost membrane.²

Najčešće korišteni plastifikatori u PIM-a su 2-nitrofeniloktil eter (NPOE) i 2-nitrofenilpentil eter (NPPE). Važno je naglasiti da, ukoliko nosač ima svojstva plastifikatora, kao što su Aliquat 336, D2EHPA i TBP, nije potrebno dodavati plastifikator ili modifikator. Također je bitna optimalna koncentracija plastifikatora, koja ovisi o vrsti plastifikatora i polimeru. Preniska koncentracija uzrokuje krutost i lomljivost membrane, dok previsoka dovodi do iscurivanja plastifikatora i mehaničke slabosti. Visoko polarni, niskoviskozni plastifikatori poboljšavaju početne vrijednosti toka, ali treba pažljivo korelirati s viskoznošću i dielektričnom konstantom.²

Modifikatori u procesima ekstrakcije otapalom pomažu otapanju ekstrahiranih tvari u organskoj fazi i sprječavaju formiranje treće faze. Dugolančani alkil alkoholi, kao što su 1-dodekanol i 1-tetradekanol, ispitani su u PIM-ovima i pokazali su slične transportne brzine pri prvom korištenju. Međutim, samo membrane s 1-dodekanolom ili 1-tetradekanolom zadržale su učinkovitost pri ponovnoj upotrebi, zahvaljujući njihovoj niskoj topljivosti u vodi koja poboljšava stabilnost membrane.²

1.3 Priprema polimernih inkluzijskih membrana

Priprema PIM-a uključuje jednostavnu tehniku u kojoj se osnovni polimer, obično PVC ili CTA, zajedno s reagensom za ekstrakciju (nosačem) i često plastifikatorom ili modifikatorom, otopi u hlapljivom otapalu, npr. tetrahidrofur (THF) ili diklorometan. Otopina se izlije u stakleni prsten smješten na ravnu staklenu ploču, gdje se otapalo ostavlja da ispari. U nekim slučajevima, upotreba „*casting*“ noža može poboljšati kvalitetu PIM-a. Nakon isparavanja otapala, PIM se skida sa staklene ploče i treba biti homogena i optički prozirna. Moguće su i druge konfiguracije, poput šupljih vlakana i spiralno namotanih modula.³

Povećanje koncentracije ekstraktanta u otopini povećava propusnost PIM-a i količinu analizirane tvari, ali istovremeno smanjuje njegovu mehaničku stabilnost. Na primjer, optimalni raspon koncentracije za Aliquat 336 klorid u PVC-baziranim PIM-ovima je između 40 % i 50 %.²

1.4 Fizikalna svojstva

Fizikalna svojstva PIM-a, poput veličine, oblika, prozirnosti i homogenosti, bitni su faktori koji utječu na njihovu funkcionalnost i upotrebu.

1.4.1 Prozirnost i homogenost

Uspješne PIM treba karakterizirati prozirnost i homogenost, koje se najčešće procjenjuju vizualno, golim okom ili pod optičkim mikroskopom. Međutim, takva procjena može biti subjektivna, stoga se koriste napredne tehnike za detaljno proučavanje morfologije i strukture PIM-a. Ove tehnike omogućuju analizu raspodjele i interakcije različitih komponenti membrane te utjecaj tih karakteristika na učinkovitost prijenosa. Među njima su elektronska mikroskopija (SEM), mikroskopija atomskih sila (AFM), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) i transmisijska elektronska mikroskopija (TEM).²

Ove tehnike primijenjene su na PIM kako bi se dobile informacije o raspodjeli nosača i plastifikatora unutar osnovnog polimera.²

PVC-bazirani PIM s D2EHPA ili Aliquat 336, te CTA-bazirani PIM s Aliquat 336, pokazali su se homogenima na mikrometarskoj skali, s ujednačenom distribucijom komponenti na površini i unutar membrane, što je potvrđeno analizom protonom inducirane rendgenske emisije mikrospektrometrije (μ -PIXE). Nasuprot tome, PIM s Cyanex 272 i PVC pokazale su nedostatak homogenosti, što je otkriveno istraživanjima rendgenske apsorpcijske spektroskopije (XAS) i kombinacijom uskokutnog i širokokutnog raspršenja rendgenskih zraka (SAXS/WAXS), koja su pokazala neujednačenu raspodjelu i strukturalne nedostatke.²

1.4.2 Veličina i oblik

PIM mogu se oblikovati u različite konfiguracije, uključujući ravne ploče, šuplja vlakna i spiralno namotane module. Površina i debljina membrana igraju ključnu ulogu u učinkovitosti separacije, dok oblik membrana može značajno utjecati na njihovu primjenu u industrijskim procesima.²

1.5 Kemijska svojstva

PIM posjeduju specifična kemijska svojstva koja osiguravaju njihovu otpornost i dugotrajnu stabilnost. Ova svojstva uključuju sposobnost da izdrže promjene u kemijskom okruženju, kao i kontrolu difuzije i topljivosti, što omogućuje njihovu pouzdanu primjenu u različitim uvjetima.

1.5.1 Stabilnost

Jake interakcije između organske tekuće faze i osnovnog polimera u PIM-a doprinose njihovoj visokoj stabilnosti. U PIM-a, sekundarne veze poput Van der Waalsovih sila i vodikovih veza pružaju snažnu koheziju, dok kapilarne sile i međufazna napetost u drugim vrstama membrana ne osiguravaju istu razinu stabilnosti.²

Osim toga, nanometarski kanali unutar PIM-ova osiguravaju homogenu strukturu i smanjuju gubitak tekuće faze, čime se dodatno poboljšava dugotrajna stabilnost membrana.¹

1.5.2 Kemijska otpornost

Kemijska otpornost PIM-a odnosi se na njihovu sposobnost da izdrže različite kemijske uvjete bez značajnih promjena u svojoj strukturi. Istraživanja su pokazala da se tijekom ponovljenih transportnih eksperimenata PIM mogu suočiti s isparavanjem ili ispiranjem tekuće faze membrane, osobito kada su izloženi niskim ionskim snagama u vodama. Međutim, nakon početnog ispiranja, postiže se ravnotežno stanje koje smanjuje daljnje ispiranje. Da bi se osigurala njihova dugotrajna kemijska otpornost, preporučuje se da se PIM pripremaju u otopinama slične ionske jakosti onima koje će se koristiti u stvarnim sustavima ekstrakcije i transporta.²

1.5.3 Topljivost i difuzija

PIM imaju nisku stopu difuzije zbog sporog prijenosa kroz membranu, što je povezano s relativno niskim koeficijentima difuzije njihovih komponenata. Iako tekuće faze unutar PIM-a pružaju stabilnost, moguće je ispiranje tih komponenti u vodene faze, što se može ublažiti primjenom ultra-tankih membrana koje povećavaju brzinu prijenosa. I čiste polimerne membrane i PIM sadrže izmjenične kristalne i amorfne faze. Amorfne faze omogućuju lakši prolaz molekula u usporedbi s gušćim i manje propusnim kristalnim fazama. Također, već spomenute sekundarne veze, pojačavaju stabilnost membrane, a samim time i smanjuju stopu ispiranja komponenti te stabiliziraju difuziju.²

1.6 Proces prijenosa tvari

Proces prijenosa tvari kod PIM, nazvan i olakšanim prijenosom, omogućuje transport ekstrahiranih vrsta iz donorske otopine, s nižom koncentracijom, u akceptorsku otopinu, s višom koncentracijom.²

Ovim procesom je moguće kvantitativno prenijeti ekstrahirane vrste iz područja niže u područje više koncentracije bez upotrebe vanjske sile. Unatoč uzlaznom karakteru ukupnog prijenosa između donorske otopine i akceptorske otopine, prienos kompleksa ili ionskog para ekstrahiranih vrsta unutar membrane uvijek je silazni, tj. odvija se duž odgovarajućeg gradijenta koncentracije.²

Opći mehanizam prijenosa kroz PIM provodi se tako što prvobitno ekstrahirane vrste difundiraju kroz stacionarni sloj na sučelju membrane i donorske otopine, gdje reagiraju s nosačem. Tijekom reakcije, dio iona izreagiraniog nosača se zamjenjuje drugom vrstom iona iz unutrašnjosti membrane. Potom, reakcijom nastaje kompleks ili ionski par koji se kreće prema sučelju membrane i akceptorske otopine duž koncentracijskog gradijenta. Zatim se ekstrahirane vrste oslobađaju u akceptorsku otopinu, dok se oslobođeni nosač vraća na sučelje membrane i donorske otopine. Ovaj proces može biti ubrzan sredstvom za uklanjanje (*stripping reagent*). Sredstvo za uklanjanje ima zadatak da olakša disocijaciju postojećeg kompleksa ili ionskog para i da potakne stvaranje novog kompleksa s ekstrahiranom tvari koji je topljiv u vodi. Na taj način, ekstrahirana tvar se prenosi u akceptorsku otopinu kao dio novog, vodotopivog kompleksa koji se formira na sučelju između membrane i akceptorske otopine.²

Pokretačka sila u ovom procesu je razlika između koncentracije kompleksa nosača na sučelju membrane i donorske otopine i gotovo nulte koncentracije na sučelju membrane i akceptorske otopine. Kod ionskih vrsta, pokretačka sila može biti gradijent potencijala uzrokovan prijenosom druge ionske vrste kroz membranu, pri čemu se ekstrahirane ionske vrste kreću kako bi se održala elektroneutralnost.²

Postoje dvije vrste prijenosa iona: protustrujni, gdje se različiti ioni prenose kroz membranu u suprotnim smjerovima, i istostrujni, gdje se različiti ioni kreću u istom smjeru. Ovi mehanizmi prijenosa prikazani su na Slici 2, a njihova dinamika utječe na učinkovitost procesa prijenosa i održavanje elektroneutralnosti.^{2,4}

1.7 Konstanta ekstrakcije i stehiometrijski odnos ekstrahiranog kompleksa

Dosadašnja istraživanja PIM-ova uglavnom su se fokusirala na ispitivanje različitih kombinacija nosača, plastifikatora i modifikatora za izradu učinkovitih membrana u obliku ravnih listova koje se koriste za ekstrakciju i transport anorganskih i organskih iona ili molekula. Ekstrakcija se može provesti miješanjem vodene otopine s ciljanom vrstom i PIM-om, dok se koncentracija ekstrahirane vrste prati sve dok se ne postigne ravnoteža između membrane i otopine. Također, može se koristiti dvokomorna ćelija s istom otopinom u oba odjeljka, a konstanta ekstrakcije izračunava se nakon postizanja ravnoteže, pod uvjetom da nosač u membrani nije potpuno reagirao. Molarne koncentracije komponenti membrane mogu se izračunati ako je poznat njen volumen, što se postiže mjerenjem dimenzija ili određivanjem gustoće i mase membrane. U istraživanjima ekstrakcije i transporta pomoću PIM-ova, fokus je na postizanju visokih konstanti ekstrakcije i brzina transporta, kao i na učinkovitom odvajanju od drugih vrsta u vodenoj fazi.²

Brzina transporta se procjenjuje određivanjem početnog toka (J_0) ili propusnosti (P):

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

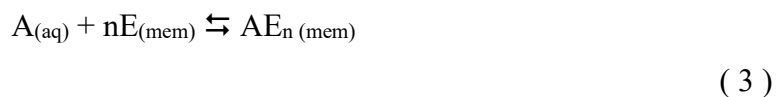
$$P = \frac{J_0}{C_0} \quad (2)$$

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

U brojnim istraživanjima pokušalo se odrediti stehiometriju ekstrahiranog kompleksa vrste od interesa i nosača te razjasniti mehanizam ekstrakcije. U SX sustavu, uobičajeni pristup za određivanje stehiometrije ekstrahiranog kompleksa temelji se na metodi "analize nagiba".

To uključuje provođenje niza eksperimenata ekstrakcije koristeći različite koncentracije ekstraktanta u organskoj fazi.³

Opća reakcija ekstrakcije opisana je sljedećom stehiometrijskom jednačinom:



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

Konstanta ekstrakcije ovog procesa (K_{ex}) opisana je jednačinom:

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

S obzirom na to da je omjer raspodjele (D) definiran jednačinom:

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

Tada se jednačina može oblikovati u jednačinu:

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

Ako su volumeni dviju faza jednaki i početna koncentracija ekstraktanta u organskoj fazi znatno veća od početne koncentracije ekstrahirane vrste u vodenoj fazi, ravnotežna vrijednost može se smatrati jednakom početnoj. U tom slučaju, nagib odnosa $\log D$ prema $\log E$ odgovarat će stehiometrijskom koeficijentu n ekstrahiranog kompleksa (AE_n).

Alternativno, jednostavnija metoda uključuje potpunu reakciju ekstraktanta s ekstrahiranom vrstom u organskoj fazi, uz visoku početnu koncentraciju u vodenoj fazi, kako bi se odredio stehiometrijski koeficijent n .

Metoda "analize nagiba" teško se primjenjuje na PIM-ove jer je izazovno pripremiti niz membrana s istim volumenom, ali različitim koncentracijama nosača. Također, koncentracija nosača u membrani ne može ostati konstantna tijekom ekstrakcije.

St. John i suradnici predložili su novu metodu za određivanje stehiometrije u PIM sustavima. Ova metoda primijenjena je na ekstrakciju uranija(VI) iz sulfatnih otopina koristeći PIM s 40 % D2EHPA kao nosačem. Metoda uključuje uravnoteženje segmenata PIM-a iste kompozicije, ali s različitim masama, čime se postižu različite ravnotežne koncentracije nereagiranog D2EHPA.⁶

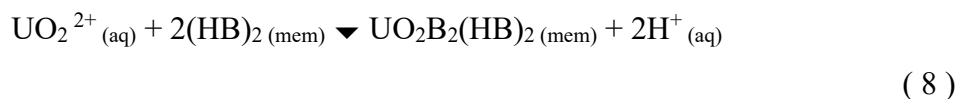
Pri konstantnoj kiselosti u otopini, omjer raspodjele (D) i koncentracija nereagiranog D2EHPA u PIM-u može se opisati jednadžbom (6), dok se koncentracija nereagiranog D2EHPA određuje sljedećom jednadžbom:

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

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' trebali bi biti jednaki. Da bi se odredila vrijednost n , varira se n' u rasponu od 1 do 10 prema jednadžbi (7) i izračunava ravnotežna koncentracija nereagiranog D2EHPA (E) za svaku n' . Ta koncentracija koristi se za određivanje n pomoću jednadžbe (6). Grafički prikaz $n - n'$ u odnosu na n' pokazuje presjek n gdje $n - n' = 0$ - $n' = 0$, što odgovara stvarnoj vrijednosti n i broju D2EHPA jedinica u kompleksu U(VI)-D2EHPA.

Dobivena vrijednost 4 sugerira da se reakcija ekstrakcije može opisati jednadžbom:



gdje je $(\text{HB})_2$ dimerni oblik D2EHPA, a B označava njegovu konjugiranu bazu.²

1.8 Prednosti i nedostaci

Kao što je već spomenuto, polimerne inkluzijske membrane odlikuju se izuzetnom stabilnošću i kemijskom otpornošću, što ih čini pouzdanim rješenjem za dugotrajne primjene. Njihova sposobnost održavanja homogene strukture i prilagodbe različitim industrijskim potrebama dodatno naglašava njihovu važnost u modernim tehnologijama separacije.

Međutim, unatoč prednostima, postoje i određeni nedostaci polimernih inkluzijskih membrana. Glavni nedostaci uključuju relativno niske difuzijske stope, što dovodi do smanjenog prijenosa kroz membranu, te sklonost nestabilnosti zbog ispiranja tekuće faze u vodene faze s kojima su u kontaktu.³

Prilikom pripreme membrana mogu se javiti problemi poput nehomogene raspodjele komponenata, neodgovarajuće debljine membrane i gubitka tekuće faze, što može utjecati na njihovu stabilnost i učinkovitost. Također, iako proces može biti jednostavan, neki materijali koji se koriste mogu biti skupi.²

1.9 Primjena PIM

Polimerne inkluzijske membrane našle su široku primjenu u analitičkoj kemiji, uključujući separaciju uzoraka, predkoncentraciju, elektro-pokretnu ekstrakciju i pasivno uzorkovanje, te su integrirane u online i automatizirane analitičke sustave. Time se ističe njihova svestranost u rješavanju kompleksnih problema kemijske analize.⁷

1.9.1 Elektrokemijski senzori

Elektrokemijski senzori uključuju potenciometrijske senzore kao što je ion selektivna elektroda (ISE) te voltometrijske/amperometrijske senzore.

Glavna razlika između PIM-a za senzore i za separaciju je u koncentraciji ionofora. Kod senzora je važna brza izmjena iona na sučelju membrane i otopine te niska stopa transporta unutar PIM-a, što stvara potencijal koji se mjeri. Za separaciju je ključno i brzo transportiranje ekstrahiranih vrsta kroz membranu.

ISE koje koriste PIM kao membranu za mjerenje razvijene su za detekciju različitih ionskih vrsta, uključujući kalcijeve, magnezijeve, natrijeve, kalijeve, litijeve, vodikove ione (pH), barijeve ione, te nitrate, bikarbonate i amonijak. Mnogi od tih iona su biološki značajni, a ovi senzori široko su korišteni za analizu bioloških tekućina.

PVC je bio dominantan osnovni polimer u polimernim membranama ISE-ova, a najčešće korišteni plastifikatori su 2-nitrofenil eter (NPOE), dioktil ftalat (DOP), bis(2-etilheksil) sebakat (DOS) i bis(butilpentil)-adipat (BBPA). Ipak, istraživane su i druge alternative za osnovne polimere. Osnovni polimer mora biti netopljiv u vodenim otopinama, mehanički izdržljiv, stabilan na temperaturama do oko 50 °C, te mora imati nisku temperaturu staklastog prijelaza ili postati fleksibilan u prisutnosti plastifikatora.³

Polimerne membranske ISE napreduju prema ultra niskim granicama detekcije, omogućujući detekciju na razini pikomola (10^{-12}) i femtomola (10^{-15}), uz korištenje ugljikovih nanocijevi i alternativnih materijala za stabilne, ponovljive senzore u raznim primjenama.

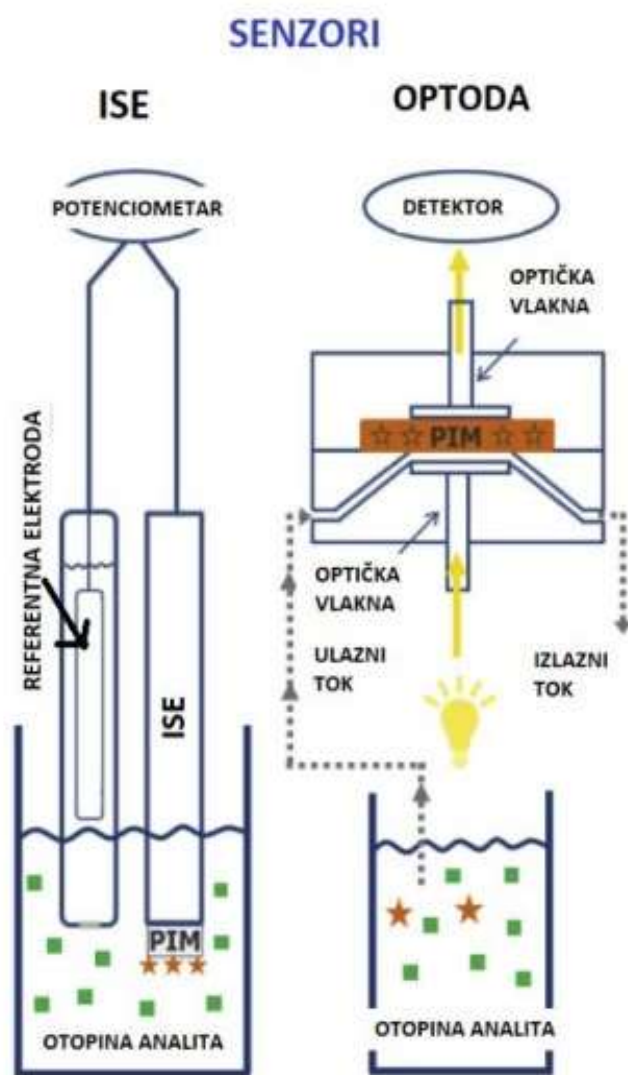
Iako su polimerne membranske ISE prevladavale u potenciometriji, PIM se također mogu koristiti za izradu osjetljivih voltometrijskih senzora, posebno za analizu kationa u biološkim i okolišnim uzorcima.⁷

1.9.2 Optički senzori

Optički senzori, poznati kao optode, dvofazni su sustavi koji se oslanjaju na optički pretvornik i PIM kao supstrat za mjerenje analita. PIM sadrže reagens koji mijenja boju u prisutnosti analita, dok optička vlakna prenose svjetlost do i od senzora.

Optode su prikladne za kontinuirano praćenje, posebno zbog mogućnosti prijenosa signala na velike udaljenosti bez potrebe za referentnom elektrodom. Optode ne zahtijevaju referentnu elektrodu, ali imaju sporije vrijeme odziva u usporedbi s ISE sensorima, koje se može smanjiti tanjim PIM-a ili dodatkom plastifikatora.

Optička svojstva optoda uključuju apsorpciju svjetlosti na specifičnim valnim duljinama, no refleksija se koristi kada PIM nije dovoljno proziran. Fluorescencija je drugo važno svojstvo, gdje se fluorescentni kromofori vežu za ione, mijenjajući intenzitet fluorescencije, što omogućuje određivanje koncentracije iona.^{3,7}



Slika 3. Shematski prikaz primjene PIM unutar ISE i optode⁷

2 EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 Priprema polimernih inkluzivnih membrana

Potreban pribor:

- Čaša od 50 mL
- Analitička vaga
- Satno staklo
- Magnetski štapić (6 mm x 10 mm)
- Magnetska miješalica
- Petrijeva zdjelica promjera 9 cm
- Filter papir

Kemikalije:

- Aliquat 336
- PVC
- Tetrahidrofuran (THF)
- Staklena vlakna (njem. *Glaswolle extrafein*) točno određene duljine

Osnovni sastav PIM-a je naveden u Tablici 1.

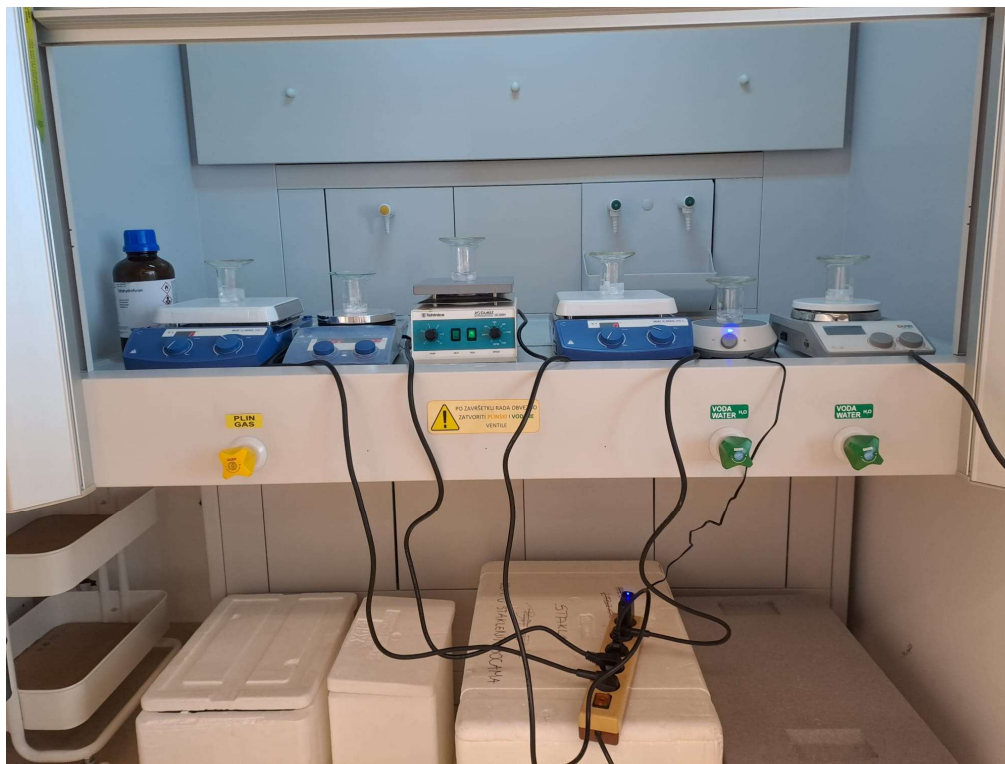
Tablica 1. Izvagane mase strukturnih komponenti PIM

| Stukturna komponenta PIM | Masa (g) |
|--------------------------|----------|
| Aliquat | 0,160 g |
| PVC | 0,240 g |

Procedura:

1. Prateći podatke u tablici, dodaju se navedene mase strukturnih komponenti PIM-a u čašu od 50 mL kako bi se postigla ukupna masa 0,40 g.
2. Potom se u istu čašu otpipetira 10 mL THF.

3. Pripremljena smjesa zatim se miješa brzinom 400 rpm do potpunog otapanja PVC-a, proces obično traje 10-15 minuta



Slika 4. Proces miješanja smjese PIM-a

4. Staklena vlakna dodaju se u određenom postotku (0 % – 24 %) u odnosu na ukupnu masu membrane (400 mg).
5. Postupak miješanja nastavlja se još 30 minuta. Ukoliko se u navedenom vremenu ne postigne homogena raspodjela vlakana unutar otopine za izradu PIM-a, povećava se brzina miješanja na 900 okr/min, što će omogućiti postizanje homogene raspodjele. Navedeni podatci utvrđeni su ranijim eksperimentalnim radom.
6. Nakon postizanja homogene raspodjele staklenih vlakana, odnosno po isteku navedenog vremena, smjesa se izlijeva u Petrijevu zdjelicu promjera 9 cm, na potpuno ravnoj podlozi. Zdjelicu nakon izlijevanja smjese nije dozvoljeno pomicati, kako bi se izbjegla neravnomjerna raspodjela debljine membrane.
7. Petrijeva zdjelica sa smjesom za izradu PIM-a pokriva se filter papirom, te satnim staklom, kako bi se omogućilo polagano isparavanje otapala.

8. Svi ranije navedeni koraci (2 - 6) izrade membrana rade se u digestoru, zbog štetnih para korištenog otapala. Po izlijevanju membrana, potrebno je zaustaviti rad digestora, te ostaviti membrane u zatvorenom digestoru 24 sata, kako bi otapalo isparilo.

Serije istih membrana se izrađuju u više primjeraka (5 - 8) kako bi se ispitala ponovljivost izrade membrana.

Tablica 2. Postotci i izvagane mase GF

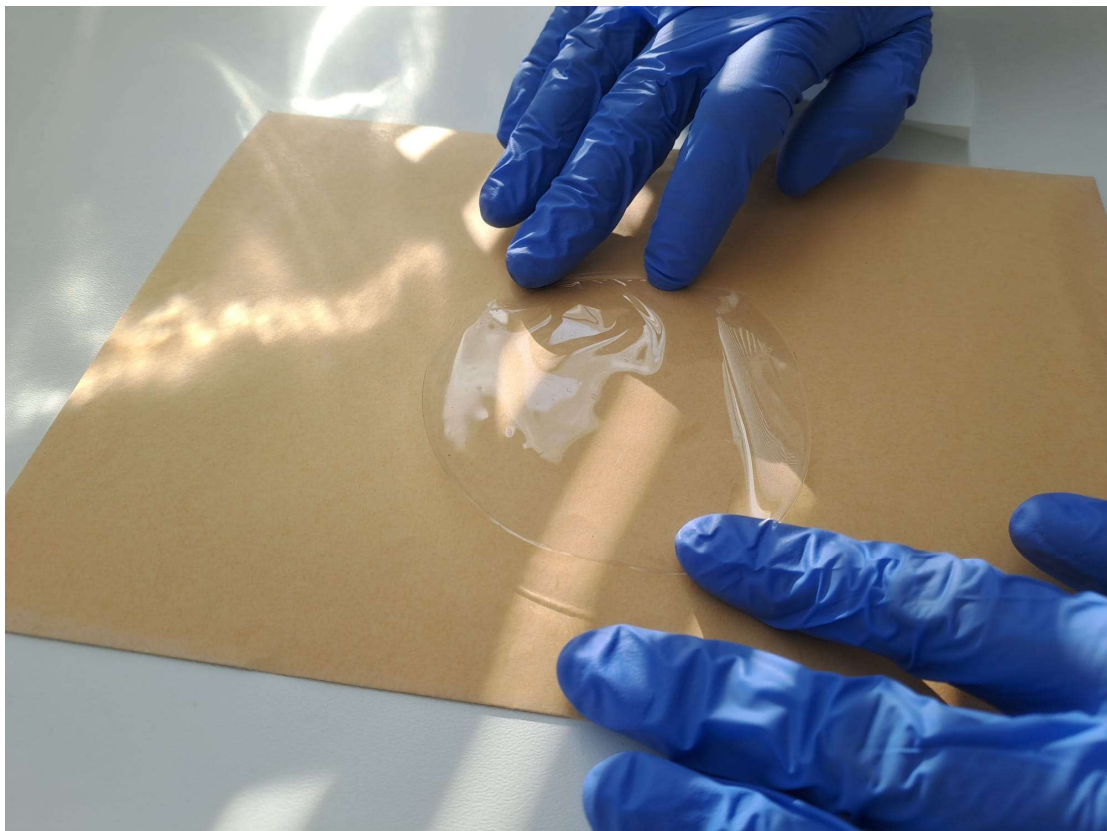
| GF (%) | GF (g) |
|--------|---------|
| 0 | 0,000 g |
| 1 | 0,004 g |
| 2 | 0,008 g |
| 3 | 0,012 g |
| 4 | 0,016 g |
| 5 | 0,020 g |
| 6 | 0,024 g |
| 7 | 0,028 g |
| 8 | 0,032 g |
| 12 | 0,048 g |
| 16 | 0,064 g |
| 20 | 0,080 g |
| 24 | 0,096 g |

Također, osim postotka GF, ispitivanje se provelo i pri različitim duljinama GF, koje su iznosile manje od 2 mm, manje od 4 mm i manje od 6 mm, te prahu staklenih vlakana.

Nakon 24 sata sušenja, membrane se pažljivo odvajaju iz Petrijeve zdjelice. Pomoću nožića obrubljuje se stijenka zdjelice, a tanki površinski sloj membrane se uklanja. Membrana se potom pincetom i špatulom pažljivo vadi. Nakon odvajanja membrana, određuje se njihova masa i debljina, te se vizualno utvrđuje kvaliteta membrane.



Slika 5. Staklena vlakna (GF)



Slika 6. Prikaz dobivene membrane

3 REZULTATI I RASPRAVA

Tablica 3. Prva serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Debljina (μm) | Komentar |
|-------------|----------------|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------|
| 0 | 0 | Zrak | 1 | Siječanj | 0,3489 | 60 | Homogena |
| 0 | 0 | Zrak | 2 | Siječanj | 0,3603 | 60 | Homogena |
| 0 | 0 | Zrak | 3 | Siječanj | 0,3575 | 75 | Homogena |
| 0 | 0 | Zrak | 4 | Siječanj | 0,3641 | 70 | Homogena |
| 0 | 0 | Zrak | 5 | Siječanj | 0,3589 | 90 | Homogena |
| 0 | 0 | Zrak | 6 | Siječanj | 0,3582 | 60 | Homogena |

Tablica 4. Druga serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Debljina (μm) | Komentar |
|-------------|----------------|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------|
| 1 | 4 | Zrak | 1 | Siječanj | 0,3593 | 70 | Homogena |
| 1 | 4 | Zrak | 2 | Siječanj | 0,3648 | 80 | Homogena |
| 1 | 4 | Zrak | 3 | Siječanj | 0,3781 | 75 | Homogena |
| 1 | 4 | Zrak | 4 | Siječanj | 0,3773 | 40 | Homogena |
| 1 | 4 | Zrak | 5 | Siječanj | 0,3712 | 60 | Homogena |
| 1 | 4 | Zrak | 6 | Siječanj | 0,3808 | 80 | Homogena |

Tablica 5. Treća serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Debljina (μm) | Komentar |
|-------------|----------------|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------|
| 2 | 8 | Zrak | 1 | Siječanj | 0,3897 | 70 | Nije homogena |
| 2 | 8 | Zrak | 2 | Siječanj | 0,3591 | 40 | Nije homogena |
| 2 | 8 | Zrak | 3 | Siječanj | 0,3677 | 90 | Homogena |
| 2 | 8 | Zrak | 4 | Siječanj | 0,3767 | 90 | Homogena |
| 2 | 8 | Zrak | 5 | Siječanj | 0,3628 | 70 | Homogena |
| 2 | 8 | Zrak | 6 | Siječanj | 0,3557 | 70 | Homogena |

Tablica 6. Četvrta serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Debljina (μm) | Komentar |
|-------------|----------------|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------|
| 3 | 12 | Zrak | 1 | Siječanj | 0,3572 | 60 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak | 2 | Siječanj | 0,3801 | 60 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak | 3 | Siječanj | 0,3709 | 70-110 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak | 4 | Siječanj | 0,3761 | 70 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak | 5 | Siječanj | 0,3983 | 80 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak | 6 | Siječanj | 0,3789 | 50 | Homogena |

Tablica 7. Peta serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Debljina (μm) | Komentar |
|-------------|----------------|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------|
| 4 | 16 | Zrak | 1 | Siječanj | 0,3682 | 85 | Nije homogena |
| 4 | 16 | Zrak | 2 | Siječanj | 0,3646 | 50-110 | Nije homogena |
| 4 | 16 | Zrak | 3 | Siječanj | 0,3695 | 70-100 | Nije homogena |
| 4 | 16 | Zrak | 4 | Siječanj | 0,3694 | 70-90 | Homogena |
| 4 | 16 | Zrak | 5 | Siječanj | 0,3697 | 60-80 | Homogena |
| 4 | 16 | Zrak | 6 | Siječanj | 0,3870 | 75 | Homogena |
| 4 | 16 | Zrak | 7 | Siječanj | 0,3764 | 70 | Homogena |
| 4 | 16 | Zrak | 8 | Siječanj | 0,4033 | 90 | Nije homogena |
| 4 | 16 | Zrak | 9 | Siječanj | 0,3823 | 50 | Nije homogena |
| 4 | 16 | Zrak | 10 | Siječanj | 0,3836 | 65-80 | Homogena |

Tablica 8. Šesta serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Debljina (μm) | Komentar |
|-------------|----------------|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------|
| 5 | 20 | Zrak | 1 | Siječanj | 0,3875 | 70-80 | Homogena |
| 5 | 20 | Zrak | 2 | Siječanj | 0,3912 | 60-100 | Homogena |
| 5 | 20 | Zrak | 3 | Siječanj | 0,4054 | 60-70 | Homogena |
| 5 | 20 | Zrak | 4 | Siječanj | 0,4027 | 70 | Homogena |
| 5 | 20 | Zrak | 5 | Siječanj | 0,3862 | 70-100 | Homogena |

Tablica 9. Sedma serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Debljina (μm) | Komentar |
|-------------|----------------|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------|
| 6 | 24 | Zrak | 1 | Siječanj | 0,3958 | 50 | Homogena |
| 6 | 24 | Zrak | 2 | Siječanj | 0,3938 | 60 | Homogena |
| 6 | 24 | Zrak | 3 | Siječanj | 0,3918 | 90 | Homogena |
| 6 | 24 | Zrak | 4 | Siječanj | 0,4029 | 85 | Homogena |
| 6 | 24 | Zrak | 5 | Siječanj | 0,3901 | 80 | Nije homogena |
| 6 | 24 | Zrak | 6 | Siječanj | 0,3892 | 60-70 | Homogena |

Tablica 10. Osma serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje, sastav | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Debljina (μm) | Komentar |
|-------------|----------------|-----------------------------|----------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------|
| 3 | 12 | Zrak, 1-4 mm | 1 | Siječanj | 0,4074 | 70 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak, 1-4 mm | 2 | Siječanj | 0,3922 | 60 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak, 1-4 mm | 3 | Siječanj | 0,3601 | 50 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak, 1-4 mm | 4 | Siječanj | 0,4062 | 60 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak, 1-4 mm | 5 | Siječanj | 0,4061 | 50 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak, 1-4 mm | 6 | Siječanj | 0,3755 | 50 | Homogena |

Tablica 11. Deveta serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje, sastav | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Debljina (μm) | Komentar |
|-------------|----------------|-----------------------------|----------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------|
| 3 | 12 | Zrak, 4-8 mm | 1 | Siječanj | 0,3819 | 75 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak, 4-8 mm | 2 | Siječanj | 0,3911 | 40-90 | Nije homogena |
| 3 | 12 | Zrak, 4-8 mm | 3 | Siječanj | 0,3973 | 40-50 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak, 4-8 mm | 4 | Siječanj | 0,3795 | 90-200 | Nije homogena |
| 3 | 12 | Zrak, 4-8 mm | 5 | Siječanj | 0,3689 | 40-210 | Nije homogena |
| 3 | 12 | Zrak, 4-8 mm | 6 | Siječanj | 0,3909 | 50-280 | Nije homogena |

Tablica 12. Deseta serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje, sastav | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Debljina (μm) | Komentar |
|-------------|----------------|-----------------------------|----------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------|
| 3 | 12 | Zrak, <2 mm | 1 | Siječanj | 0,3645 | 50 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak, <2 mm | 2 | Siječanj | 0,4098 | 60 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak, <2 mm | 3 | Siječanj | 0,3993 | 60 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak, <2 mm | 4 | Siječanj | 0,3407 | 50 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak, <2 mm | 5 | Siječanj | 0,4031 | 60 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak, <2 mm | 6 | Siječanj | 0,4015 | 60 | Homogena |

Tablica 13. Jedanaesta serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje, sastav | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Debljina (μm) | Komentar |
|-------------|----------------|-----------------------------|----------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------|
| 3 | 12 | Zrak, prah | 1 | Siječanj | 0,3721 | 60-220 | Nije homogena |
| 3 | 12 | Zrak, prah | 2 | Siječanj | 0,3991 | 70-170 | Nije homogena |
| 3 | 12 | Zrak, prah | 3 | Siječanj | 0,3883 | 60-120 | Nije homogena |
| 3 | 12 | Zrak, prah | 4 | Siječanj | 0,4024 | 70-140 | Nije homogena |
| 3 | 12 | Zrak, prah | 5 | Siječanj | 0,3907 | 70-180 | Nije homogena |
| 3 | 12 | Zrak, prah | 6 | Siječanj | 0,3889 | 60-120 | Nije homogena |

Tablica 14. Dvanaesta serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Debljina (μm) | Komentar |
|-------------|----------------|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------|
| 3 | 12 | Zrak, <4 mm | 1 | Siječanj | 0,3994 | 70 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak, <4 mm | 2 | Siječanj | 0,4070 | 60 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak, <4 mm | 3 | Siječanj | 0,3622 | 60 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak, <4 mm | 4 | Siječanj | 0,3867 | 60 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak, <4 mm | 5 | Siječanj | 0,4120 | 50 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak, <4 mm | 6 | Siječanj | 0,3651 | 70 | Homogena |

Tablica 15. Trinaesta serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Debljina (μm) | Komentar |
|-------------|----------------|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------|
| 3 | 12 | Zrak, <6 mm | 1 | Siječanj | 0,3989 | 80-250 | Nije homogena |
| 3 | 12 | Zrak, <6 mm | 2 | Siječanj | 0,3839 | 70-200 | Nije homogena |
| 3 | 12 | Zrak, <6 mm | 3 | Siječanj | 0,4013 | 90-200 | Nije homogena |
| 3 | 12 | Zrak, <6 mm | 4 | Siječanj | 0,4007 | 150 | Nije homogena |
| 3 | 12 | Zrak, <6 mm | 5 | Siječanj | 0,4041 | 180 | Nije homogena |
| 3 | 12 | Zrak, <6 mm | 6 | Siječanj | 0,3753 | 150-180 | Nije homogena |

Tablica 16. Četrnaesta serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Komentar |
|-------------|----------------|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| 0 | 0 | Zrak | 1 | Lipanj | 0,3576 | Homogena |
| 0 | 0 | Zrak | 2 | Lipanj | 0,3634 | Homogena |
| 0 | 0 | Zrak | 3 | Lipanj | 0,3570 | Homogena |
| 0 | 0 | Zrak | 4 | Lipanj | 0,3735 | Homogena |
| 0 | 0 | Zrak | 5 | Lipanj | 0,3523 | Homogena |
| 0 | 0 | Zrak | 6 | Lipanj | 0,3525 | Homogena |
| 0 | 0 | Zrak | 7 | Lipanj | 0,3602 | Homogena |
| 0 | 0 | Zrak | 8 | Lipanj | 0,3584 | Homogena |

Tablica 17. Petnaesta serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Komentar |
|-------------|----------------|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| 1 | 4 | Zrak | 1 | Lipanj | 0,3641 | Homogena |
| 1 | 4 | Zrak | 2 | Lipanj | 0,3677 | Homogena |
| 1 | 4 | Zrak | 3 | Lipanj | 0,3625 | Homogena |
| 1 | 4 | Zrak | 4 | Lipanj | 0,3670 | Homogena |
| 1 | 4 | Zrak | 5 | Lipanj | 0,3696 | Homogena |
| 1 | 4 | Zrak | 6 | Lipanj | 0,3654 | Homogena |
| 1 | 4 | Zrak | 7 | Lipanj | 0,3639 | Homogena |
| 1 | 4 | Zrak | 8 | Lipanj | 0,3697 | Homogena |

Tablica 18. Šesnaesta serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Komentar |
|-------------|----------------|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| 2 | 8 | Zrak | 1 | Lipanj | 0,3724 | Homogena |
| 2 | 8 | Zrak | 2 | Lipanj | 0,3767 | Homogena |
| 2 | 8 | Zrak | 3 | Lipanj | 0,3755 | Homogena |
| 2 | 8 | Zrak | 4 | Lipanj | 0,3798 | Homogena |
| 2 | 8 | Zrak | 5 | Lipanj | 0,3730 | Homogena |
| 2 | 8 | Zrak | 6 | Lipanj | 0,3689 | Homogena |
| 2 | 8 | Zrak | 7 | Lipanj | 0,3761 | Homogena |
| 2 | 8 | Zrak | 8 | Lipanj | 0,3733 | Homogena |

Tablica 19. Sedamnaesta serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Komentar |
|-------------|----------------|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| 3 | 12 | Zrak | 1 | Lipanj | 0,3723 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak | 2 | Lipanj | 0,3741 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak | 3 | Lipanj | 0,3867 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak | 4 | Lipanj | 0,3974 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak | 5 | Lipanj | 0,3748 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak | 6 | Lipanj | 0,3936 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak | 7 | Lipanj | 0,3723 | Homogena |
| 3 | 12 | Zrak | 8 | Lipanj | 0,3680 | Homogena |

Tablica 20. Osamnaesta serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Komentar |
|-------------|----------------|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| 4 | 16 | Zrak | 1 | Lipanj | 0,3773 | Homogena |
| 4 | 16 | Zrak | 2 | Lipanj | 0,3864 | Homogena |
| 4 | 16 | Zrak | 3 | Lipanj | 0,3883 | Homogena |
| 4 | 16 | Zrak | 4 | Lipanj | 0,3950 | Homogena |
| 4 | 16 | Zrak | 5 | Lipanj | 0,3852 | Homogena |
| 4 | 16 | Zrak | 6 | Lipanj | 0,3721 | Homogena |
| 4 | 16 | Zrak | 7 | Lipanj | 0,3812 | Homogena |
| 4 | 16 | Zrak | 8 | Lipanj | 0,3861 | Homogena |

Tablica 21. Devetnaesta serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Komentar |
|-------------|----------------|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| 5 | 20 | Zrak | 1 | Lipanj | 0,3828 | Homogena |
| 5 | 20 | Zrak | 2 | Lipanj | 0,3871 | Homogena |
| 5 | 20 | Zrak | 3 | Lipanj | 0,3792 | Homogena |
| 5 | 20 | Zrak | 4 | Lipanj | 0,3913 | Homogena |
| 5 | 20 | Zrak | 5 | Lipanj | 0,3845 | Homogena |
| 5 | 20 | Zrak | 6 | Lipanj | 0,3838 | Homogena |
| 5 | 20 | Zrak | 7 | Lipanj | 0,3980 | Homogena |
| 5 | 20 | Zrak | 8 | Lipanj | 0,3752 | Homogena |

Tablica 22. Dvadeseta serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje | Replika | Mjesec izrade | <i>m</i> (g) | Komentar |
|-------------|----------------|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| 6 | 24 | Zrak | 1 | Lipanj | 0,3868 | Homogena |
| 6 | 24 | Zrak | 2 | Lipanj | 0,3890 | Homogena |
| 6 | 24 | Zrak | 3 | Lipanj | 0,3906 | Homogena |
| 6 | 24 | Zrak | 4 | Lipanj | 0,3817 | Homogena |
| 6 | 24 | Zrak | 5 | Lipanj | 0,3817 | Homogena |
| 6 | 24 | Zrak | 6 | Lipanj | 0,4140 | Homogena |

Tablica 23. Dvadesetprva serija mjerenja

| % GF | GF (mg) | Skladištenje | Replika | Mjesec izrade | m (g) | Komentar |
|-------------|----------------|---------------------|----------------|----------------------|--------------|-----------------|
| 7 | 28 | Zrak | 1 | Lipanj | 0,3754 | Homogena |
| 7 | 28 | Zrak | 2 | Lipanj | 0,3677 | Homogena |
| 7 | 28 | Zrak | 3 | Lipanj | 0,3977 | Homogena |
| 7 | 28 | Zrak | 4 | Lipanj | 0,3973 | Homogena |
| 7 | 28 | Zrak | 5 | Lipanj | 0,3850 | Homogena |
| 7 | 28 | Zrak | 6 | Lipanj | 0,3716 | Homogena |

Temeljem prikazanih mjerenja masa i debljina membrana, te vizualnom provjerom, mogu se navesti slijedeća zapažanja.

Rezultati pokazuju da povećanjem udjela staklenih vlakana iznad 5% u sastavu membrane dolazi do smanjenja homogenosti membrane.

Već pri 2 % do 3 % udjela staklenih vlakana debljina membrane je značajno veća.

Vizualnim pregledom membrana, kod membrana sa udjelom staklenih vlakana većim od 3% uočene su izrazito nehomogene nakupine vlakana, što rezultira značajnim razlikama u debljini membrane.

Utjecaj dimenzije staklenih vlakana je izrazito vidljiv, najbolji rezultati ostvareni su sa staklenim vlaknima duljine 2 – 4 mm. Kraća staklena vlakna, odnosno prah, tvorili su nakupine već kod pripreme smjese za membrane, te prilikom izlivanja membrana. Duža staklena vlakna formirala su linijske nakupine, formirajući još duža, nehomogeno raspodijeljena staklena vlakna.

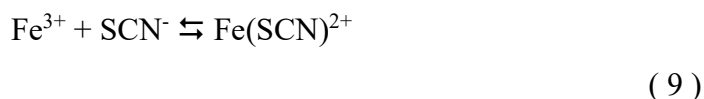
Navedena subjektivna vizualna zapažanja nije moguće zabilježiti fotografijama zbog nemogućnosti fotografiranja transparentnog medija.

Mehanička čvrstoća membrana sa staklenim vlaknima, te robusnost membrana može se utvrditi već i manualnim pregledom.

Mehanička svojstva pripremljenih membrana ispitana su u suradnom laboratoriju na Faculty of Chemistry and Pharmacy, University of St. Kliment Ohridski, Sofia, Bugarska. Rezultate mjerenja nije moguće prikazati u ovom radu, zbog potrebe zaštite podataka, poradi moguće patentne prijave. Membranama koje su pokazale najbolja mehanička svojstva ispitana je sposobnost transporta analita od interesa.

Ispitivanje transporta analita od interesa

Ispitivana je sposobnost pripremljenih membrana sa staklenim vlaknima za transport tiocijanatnog iona (SCN^-), u odnosu na membrane bez staklenih vlakana. Kinetika transporta masa praćena je određivanjem koncentracija tiocijanatnog iona u donorskoj i akceptorskoj otopini. Tiocijanatni ion prevođen je u intenzivno obojeni kompleks sa Fe^{3+} ionima, te je apsorbancija kompleksa bilježena pri 480 nm.



Potreban pribor:

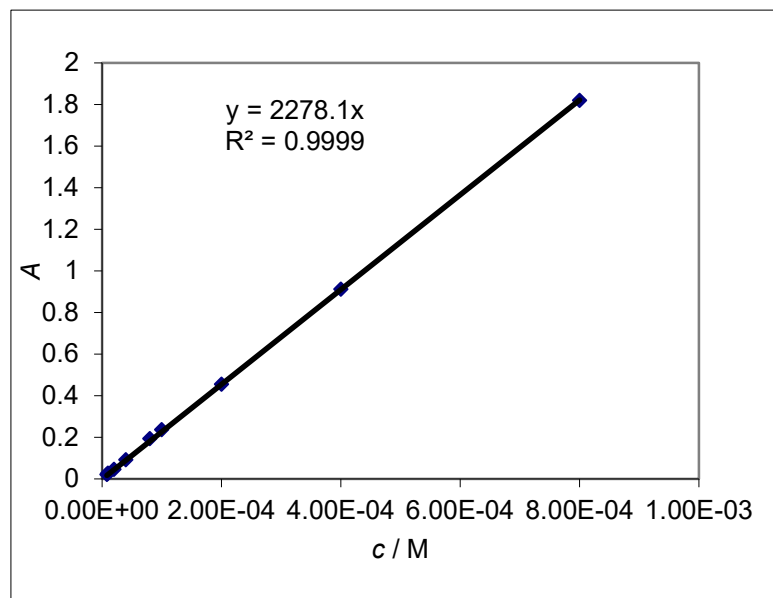
- Transportna ćelija sa dva odjeljka (nije moguće prikazati zbog znanstvenog rada u procesu objavljivanja)
- Mikropipeta
- Magnetski štapić (6 mm x 10 mm)
- Magnetska miješalica
- Spektrofotometar UV-Vis

Kemikalije:

- 0,50 M HNO_3
- 0,10 M Fe^{3+}
- 0,01 M SCN^-
- 1 M NaNO_3

Izrađena je krivulja umjeravanja u koncentracijskom području tiocijanatnog iona od 8×10^{-6} M do 8×10^{-4} M, što je očekivano koncentracijsko područje za donorsku i akceptorsku otopinu. Mjerne otopine su pripravljane u odmjernim tikvicama od 5 mL, u kojima se nalazilo redom:

- 1 mL 0,50 M HNO_3
- 0,5 mL 0,10 M Fe^{3+}
- 0,5 mL otopine standarda ili otopine uzorka
- Destilirana voda do ukupno 5 mL



Slika 7. Krivulja umjeravanja

Transportni eksperiment, postupak

Volumen donorske otopine je 110 mL, a sastoji se od otopine tiocijanatnog iona koncentracije 2×10^{-4} M.

Volumen akceptorske otopine je 110 mL, a sastoji se od 1 M NaNO₃.

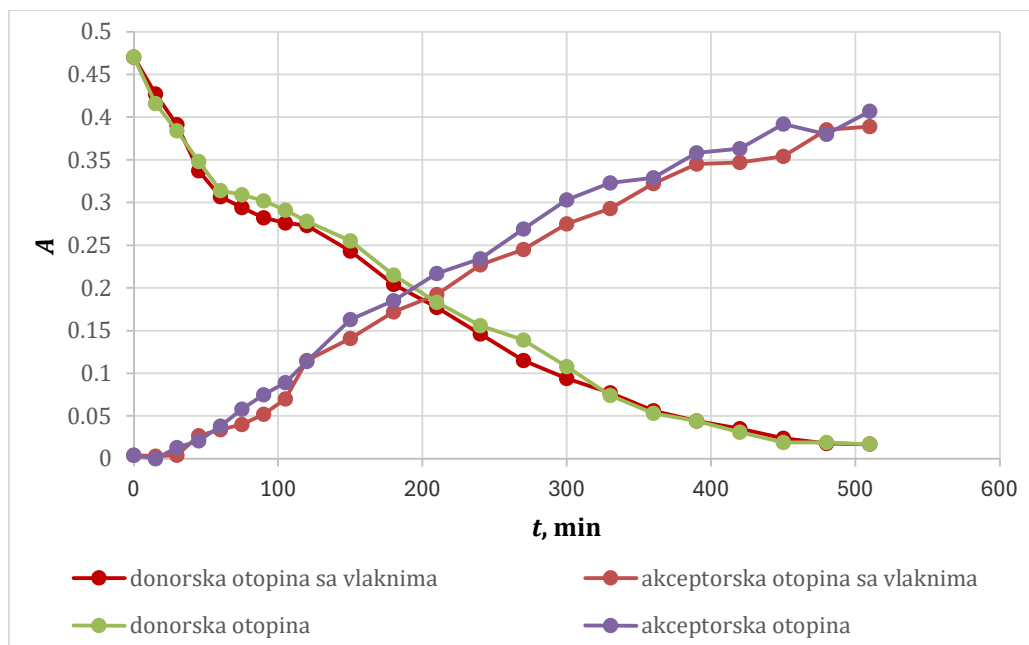
Miješanje obje otopine provodi se pri 1000 rpm.

Svakih 15 minuta u početku, a kasnije svakih 30 minuta, uzorkuju se obje otopine (0,5 mL) te se isti volumen nadomješta izvornim otopinama.

Koncentracija tiocijanatnog iona u uzorcima određuje se ranije opisanim postupkom.

Mjerenje se provodi do potpune ekstrakcije analita od interesa. Primjer usporedbe ekstrakcijskih krivulja za membrane sa i bez staklenih vlakana prikazan je na slici 8.

Korištena je membrana koja sadrži 3% staklenih vlakana, budući da je pokazala najbolja mehanička svojstva, u zasebnim mjerenjima.



Slika 8. Primjer usporedbe ekstrakcijskih krivulja za membrane sa i bez staklenih vlakana

Vidljivo je da su ekstrakcijske krivulje za membrane sa i bez staklenih vlakana gotovo jednake, što ukazuje da dodatak staklenih vlakana nije smanjio transport masa kroz membranu.

4 ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da povećanje udjela staklenih vlakana iznad 5 % smanjuje homogenost membrane, što dovodi do njenog neujednačenog sastava. Čak i pri nižim udjelima staklenih vlakana, između 2 % i 3 %, dolazi do značajnog povećanja debljine membrane. Vizualni pregled membrana pokazuje da udio staklenih vlakana iznad 3 % dovodi do pojave nehomogenih nakupina vlakana, što smanjuje homogenost membrane. Dimenzije staklenih vlakana pokazale su se ključnim za kvalitetu membrane, pri čemu su vlakna duljine 2 mm – 4 mm dala najbolje rezultate. Kraća staklena vlakna, odnosno prah, stvarala su nakupine već tijekom pripreme smjese i izlivanja membrane, dok su duža vlakna formirala linijske nakupine, uzrokujući neujednačenu raspodjelu u membrani. Ova opažanja nisu mogla biti dokumentirana fotografijama zbog nemogućnosti fotografiranja transparentnog medija. Mehanička čvrstoća i robusnost membrana sa staklenim vlaknima procijenjeni su ručnim pregledom.

Unatoč promjenama u homogenosti, rezultati ekstrakcijskih krivulja pokazuju da dodatak staklenih vlakana nije značajno utjecao na transport masa kroz membranu, budući da su krivulje za membrane sa i bez vlakana gotovo identične.

5 LITERATURA

1. *S. D. Kolev* Membrane Techniques | Liquid Membranes (2019.) , In Worsfold, P., Poole, C.,Townshend, A., Miró, M., (Eds.), Encyclopedia of Analytical Science, (3rd ed.). vol. 7, pp 1–9, Elsevier
2. *S. D. Kolev, M. Inês G. S. Almeida, R. W. Cattrall*, Polymer Inclusion Membranes, Chapter 19 in Handbook of Membrane Separations, Vol. 2, CRC Press, Boca Raton, 2013
3. *S. D. Kolev, M. Inês G. S. Almeida, R. W. Cattrall*, Polymer Inclusion Membranes, Chapter 14 in Handbook of Smart Materials for Sensing and Separation and Analysis, Vol. 1, Wiley, 2019
4. *Vukorepa Matea*, Polimerne inkluzijske membrane, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 2023.
5. *L. D. Nghiem, P. Mornane, I. D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall, 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. *A. M. St John, R. W. Cattrall, 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>
7. *M. Inês G. S. Almeida, R. W. Cattrall, 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>