Utjecaj interferenata na odziv novog potencijometrijskog senzora za određivanje anionskih tenzida

Fržić, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:366589

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Ivana Fržić

Utjecaj interferenata na odziv novog potenciometrijskog senzora za određivanje anionskih tenzida

(The influence of interferences on response of the new potentiometric sensor for anionic surfactant determination)

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredni voditelj: dr. sc. Olivera Galović

Osijek, 2014.

SAŽETAK:

Tenzidi su površinski aktivne tvari koje se sastoje od hidrofilnog i hidrofobnog dijela. Dijele se na anionske, kationske, neionske i amfolitske tenzide. Anionski tenzidi su najzastupljeniji i najčešće se koriste u obliku praškastih detergenata jer lako uklanjaju mrlje sa odjeće. Osjetljivi su na tvrdoću vode. Tenzidi se mogu analizirati titracijskim, spektrofotometrijskim i kromatografskim metodama te metodom injektiranja u protok. Određivanje završne točke titracije i analiza tenzida najčešće se provode potenciometrijskim titracijama koje koriste tenzidno-selektivne elektrode. Membrana koja je korištena za određivanje utjecaja interferenata na odziv elektrode sadrži ionski par dimetildioktadecilamonijev-tetrafenilborat (DMDODA-TPB). Mjeren je odziv na natrijev dodecilsulfat (NaDDS) koncentracije 5×10^{-4} mol/dm^3. Ispitan je utjecaj nekoliko interferenata na odzivne karakteristike NaDDS-a. Kao interferenti korišteni su: natrijev sulfat (Na_2SO_4), natrijev acetat (CH_3COONa), natrijev hidrogensulfat monohidrat ($NaHSO_4 \times H_2O$), natrijev karbonat (Na_2CO_3) i natrijev hidrogenkarbonat ($NaHCO_3$) koncentracija 1×10^{-2} mol/dm^3.

Ključne riječi: anionski tenzidi, potenciometrijske titracije, tenzidno-selektivne elektrode, odziv elektrode, interferenti

ABSTRACT:

Surfactants are surface active agents consisting of a hydrophilic and hydrophobic part. They are divided into anionic, cationic, nonionic and ampholytic surfactants. Anionic surfactants are the most common and most widely used in the form of powder detergents as easy to remove stains from clothing. They are sensitive to water hardness. Surfactants can be analyzed by titration, spectrophotometric, chromatographic and flow injection method. Determination of the equivalence point titration and analysis of surfactants are usually carried out by potentiometric titration using surfactant-selective electrode. The membrane that was used to determine the influence of interfering substances on the response of the electrode contains an ion pair dimethyldioctadecylammonium-tetraphenylborate (DMDODA-TPB). The response to sodium dodecyl sulfate (NaDDS) concentrations of 5 x 10^{-4} mol/dm^3 was measured. The influence of a number of interfering substances on the response characteristics of NaDDS was tested. Sodium sulfate (Na_2SO_4), sodium acetate (CH_3COONa), sodium hydrogen sulfate monohydrate ($NaHSO_4 \times H_2O$), sodium carbonate (Na_2CO_3) and sodium hydrogen carbonate ($NaHCO_3$) with concentrations of 1×10^{-2} mol/dm^3 were used as interfering substances.

Keywords: anionic surfactant, potenciometric titration, surfactant-selective electrodes, response of the electrode, interfering substances

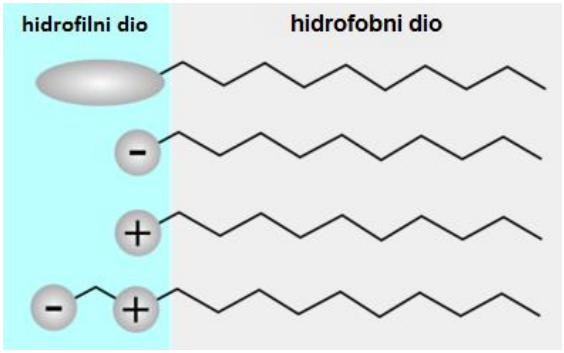
Sadržaj

1. Uvod 1
1.1. Tenzidi 1
1.2. Anionski tenzidi 4
1.3. Metode za određivanje anionskih tenzida 5
1.4. Potenciometrijske titracije 6
1.5. Kemijske interferencije 8
1.6. Cilj rada 8
2. Eksperimentalni dio 9
2.1. Reagensi 9
2.2. Aparatura 10
2.3. Postupak i uvijeti mjerenja 11
3. Rezultati i rasprava 12
4. Zaključak 17
5. Popis literature 18

1. Uvod

1.1. Tenzidi

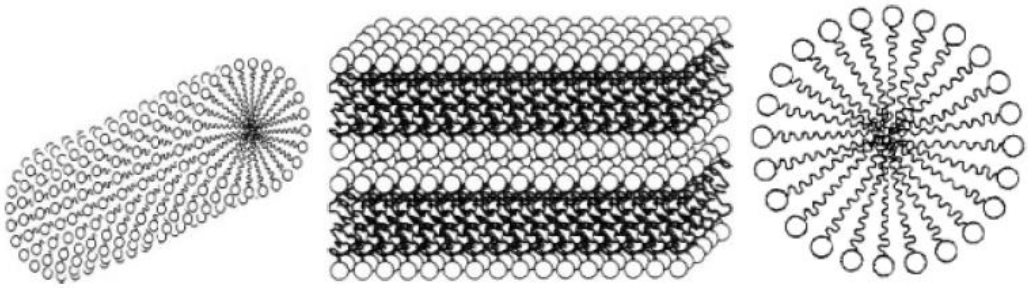
Tenzidi ili površinski aktivne tvari su organski spojevi koji smanjuju površinsku napetost otopine u kojoj se nalaze. Mogu biti u praškastom obliku (praškasti detergenti), u obliku vodenih otopina (tekući detergenti, šamponi, dezinficijensi) i emulzija (kozmetički preparati, sredstva za čišćenje podova i metalnih površina). Tenzidi se nalaze u prirodi, a mogu se dobiti i sintetskim putem. U prirodi se nalaze kao fosfolipidi od kojih su građene stanične membrane. Sastoje se od polarne (hidrofilne, lipofobne) glave i nepolarnog (hidrofobnog, lipofilnog) repa. Hidrofilna skupina čini tenzid topiv u polarnim otapalima poput vode, a hidrofobna skupina čini tenzid topivim u nepolarnim otapalima kao što je ulje [1]. Hidrofilna skupina je uglavnom pozitivno ili negativno nabijena, a hidrofobna skupina je dugački ugljikovodični lanac i nema naboja (Slika 1). Hidrofilna skupina može biti sastavljena od iona (poput sulfonata, sulfata, karbonata, fosfata i kvarternih amonijevih soli), polarnih grupa (primarnih amina, aminoksida, sulfoksida i fosfooksida) i nepolarnih grupa s elektronegativnim atomom (kisikov atom u eterima, aldehidima, ketonima, esterima i dušikov atom u amidima, nitroalkanima i aminima). Ove molekule se povezuju vodikovim vezama sa molekulama vode [1].



Slika 1. Shematski prikaz molekule tenzida [2]

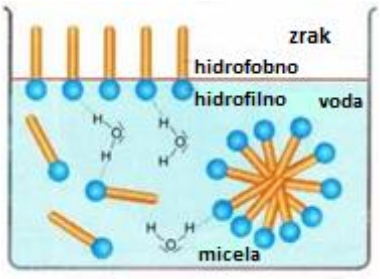
Zbog svoje građe, tenzidi imaju razne osobine i primjene. Osobine tenzida su adsorpcija i molekulsko samoudruživanje. Adsorpcija je tendencija molekula tenzida da se sakupljaju na granici dviju faza npr. na granici uljne i vodene faze ili vodene faze i zraka [3]. Ako se

tenzidi nalaze u vodi, hidrofilne glave su okrenute prema vodi, a hidrofobni repovi su okrenuti prema zraku. Ako se u posudi nalaze i voda i ulje, tenzidi su okrenuti tako da su im hidrofilne glave okrenute prema vodi, a hidrofobni repovi prema ulju. Zbog tih osobina koriste se kao močila, emulgatori, sapuni, detergenti,... Molekulsko samoudruživanje je tendencija molekula tenzida da se udružuju u veće nakupine kao što su micele, dvosloji i tekući kristali [3]. Kada se koncentracija tenzida u otopini povećava, raspoloživog prostora za tenzide na površini ima sve manje i površinski monomeri se počinju gomilati u otopini. Pošto hidrofobni repovi tenzida nisu topljivi u vodi, tenzidi se počinju udruživati tako da se smanje interakcije hidrofobnih repova sa vodom i počinju se udruživati u agregate (micele). Micele u vodenim otopinama mogu biti: kuglaste, cilindrične, heksagonalno cilindrične i laminarne (Slika 2).



Slika 2. Prikaz micele u obliku valjka, dvosloja i kugle [1]

Oblik micele ovisi o njihovoj koncentraciji u otopini, o temperaturi otopine i o pH. Tenzidi postoje u otopini kao monomeri do određene koncentracije - kritične koncentracije za stvaranje micela (CMC), nakon čega se počinju stvarati micele koje su u ravnoteži sa monomerima (Slika 3) [3].



Slika 3. Monomeri u ravnoteži s micelama [4]

Hidrofilni dio tenzida može imati pozitivni ili negativni naboj, pozitivni i negativni naboj i može biti bez naboja. Prema tome tenzide dijelimo na kationske, anionske, amfolitske ili neionske.

Anionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje u vodenim otopinama disociraju dajući negativno nabijene površinski aktivne organske ione [3]. Najčešće se koriste u obliku praškastih detergenata za pranje rublja i dodaju se proizvodima za osobnu njegu.

Kationski tenzidi su površinski aktivne tvari koje u vodenim otopinama disociraju dajući pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione [3]. Zbog pozitivno nabijene organske grupe, kationski tenzidi se jako adsorbiraju na negativno nabijene površine kao što su tkanine, kosa i stanične membrane bakterija. Prema tome, oni se koriste kao omekšivači, sredstva za uređivanje kose i kao antibakterijska sredstava [1]. Kationski tenzidi dobro podnose promjene pH i lako stvaraju emulzije. U aerobnim uvjetima su biorazgradivi, ali zadržavaju toksičnost i pri malim koncentracijama. Po kemijskom sastavu najčešće su kvarterni amonijevi spojevi [3].

Amfolitski tenzidi su površinski aktivne tvari koje u vodenoj otopini mogu disocirati tako da spoj dobije karakteristike anionskih ili kationskih tenzida, a to ovisi o uvjetima otopine [2]. Oni su kationi u kiselim otopinama, anioni u bazičnim otopinama i zwitterioni u neutralnim otopinama. Koriste se kao detergenti, šamponi za bebe, sredstva za čišćenje i u kozmetičkim proizvodima.

Neionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje ne disociraju u vodenoj otopini. Njihova hidrofilna glava ima neutralan naboj. Topljivost neionskih tenzida u vodi potječe od funkcionalnih grupa u njihovoj strukturi koje imaju veliki afinitet prema vodi. Mogu biti polietilenglikoleteri masnih alkohola (etoksilati masnih alkohola) i alkil poliglukozidi. Polietilenglikoleteri masnih alkohola u svojoj strukturi imaju kratak polimerni lanac koji je hidrofobna skupina i polietoksilirani lanac koji je hidrofilna skupina. Alkilpoliglukozidi se sastoje od šećera koji je hidrofilna skupina, a masni alkohol je hidrofobna skupina. Koriste se u praškastim proizvodima i tekućim detergentima, sredstvima za pranje posuđa, gelovima za tuširanje te kao emulgatori i sredstva za disperziju. Posjeduju visoku moć pjenjenja, blago djeluju na kožu i lako su biorazgradivi [3].

Svojstva tenzida koja utječu na njihov odabir su: pjenjenje, emulgiranje, vlažnoća, disperzija, agregacija, topljivost, adsorpcija, micelarizacija, biorazgradivost,... Mnogi tenzidi posjeduju kombinaciju tih svojstava. Tenzidi se najčešće kombiniraju jer kao takvi

imaju bolja svojstva i nižu cijenu. Osim toga, ovisno o kemijskom sastavu tenzida, nekim proizvodima se može dodati sredstvo protiv korozije, sredstva koja stabiliziraju kiseline ili lužine, sredstva za mijenjanje viskoznosti,... Sposobnost tenzida da se brzo razgrade na inertne komponente jedan je od najvažnijih čimbenika vezanih za ekotoksičnost.

1.2. Anionski tenzidi

Anionski tenzidi su najčešće korišteni tenzidi i imaju široku primjenu (Slika 4). Najdjelotvornija su vrsta tenzida koja se koristi za uklanjanje mrlja s tkanina te je njihova svjetska proizvodnja najveća. Lako se raspršuju pa se najčešće koriste kao praškasti detergenti. Većina anionskih tenzida će stvarati pjenu u otopini iznad svoje CMC što je i poželjno pri pranju i čišćenju, ali može ograničiti njihovo korištenje u područjima gdje pjena stvara problem. Osjetljivi su na tvrdoću vode pa je potrebno tvrdoj vodi dodati tvari koje kompleksiraju kalcij i magnezij [3]. Sapuni su anionski tenzidi koji su dobiveni iz životinjskih i biljnih masti i ulja i bili su jedini tenzidi na raspolaganju za čovječanstvo već tisućama godina. Prednost im je bila u tome što su uvijek bili dostupni iz biljnih, obnovljivih izvora. Glavni nedostaci sapuna su: osjetljivost na prisutnost dvovalentnih i trovalentnih kationa, na visoke koncentracije soli, niski pH i niske temperature [5].

Anionski tenzidi se mogu klasificirati prema polarnim skupinama na:

1) Sulfonate
    a) Aromatske - alkilbenzene, alkiltoluene, alkilksilene, alkilnaftalene
    b) Alifatske – α-alken sulfonate, alkan sulfonate, sulfosukcinate
2) Sulfate
    a) Alkil sulfate
    b) Alkil etoksi sulfate
3) Fosfatne estere
4) Karboksilate
5) Sapune

Alkilbenzensulfonati (ABS) su jedna od najvažnijih grupa anionskih tenzida koji se koriste u obliku detergenata. Imaju razgranati alkilni lanac te se stoga teško razgrađuju. Linearni alkilbenzensulfonati (LAS) se lako i brzo razgrađuju u aerobnim uvjetima. Oni se lako skladište, transportiraju i lako se rukuje s njima u vrlo koncentriranom obliku. Imaju najnižu cijenu od svih tenzida. LAS kao i ABS su osjetljivi na tvrdoću vode.

1.3. Metode za određivanje anionskih tenzida

Analitičke metode za određivanje tenzida moraju biti brze, točne, precizne i isplative. Najčešće metode za određivanje tenzida su titracijske metode (vizualne titracije, potenciometrijske titracije, turbidimetrijske titracije), spektrofotometrijske metode, kromatografske metode i metode injektiranjem u protok.

Titracijke metode se zasnivaju na stvaranju ionskih asocijata anionskih tenzida s kationskim titransima kao što je prikazano u jednanžbi (1):

$$Cat^+ + An^- \rightarrow CatAn \qquad (1)$$

gdje je: Cat^+ - kationski tenzid,

An^- - anionski tenzid.

Najčešće korištena metoda za određivanje anionskih tenzida u obliku detergenata je titracija u dvije faze. Temelji se na ekstrakciji anionskog tenzida iz vodene otopine u organsko otapalo dodatkom kationskog tenzida pri čemu nastaje ionski par koji nije topiv u vodi te odlazi u organski sloj. Da bi se vidio prijelaz anionskog tenzida iz jednog sloja u drugi, koristi se mješani indikator. Ta metoda ima brojne nedostatke jer zahtjeva uporabu kloroforma (otrovnog organskog otapala), nije prikladna za rutinska mjerenja, uzorci su ponekad mutni i obojani i kao takvi predstavljati problem, metoda se teško može automatizirati, točnost ovisi o iskustvu analitičara [3],...

Iako je većina anionskih tenzida koji su u upotrebi biorazgradiva, utjecaj tenzida na okoliš kao ozbiljnih zagađivača vodenih sustava predstavlja veliki problem pa je potrebna odgovarajuća analitička metoda za njihovo određivanje koja ne troši velike količine tenzida i otrovnih otapala. Najraširenija metoda koja se koristi za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama je MBAS metoda (Methylene Blue Active Substances) koja koristi

metilensko plavilo (MB) kao kationsku boju i natrijev dodecilbenzensulfonat (NaDBS) kao standard. To je spektrofotometrijska metoda koja koristi male količine tenzida kao analita tj. primjenjuje se za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama gdje je koncentracija tenzida mala. Ova metoda je jednostavna, brza i jeftina, a može se i automatizirati u tehniku s injektiranjem u protok (FIA-Flow Injection Analysis) koja se također koristi za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama [6].

1.4. Potenciometrijske titracije

Potenciometrijske titracije su titracije u kojima se koriste potenciometrijski članci kako bi se odredila završna točka. U potenciometrijskom članku se mjeri razlika potencijala između referentne i indikatorske elektrode, a potencijal nastaje kao posljedica razlike aktiviteta iz unutrašnje i vanjske otopine [7].

Referentna elektroda je polučlanak s točno poznatim elektrodnim potencijalom E_{ref} koji ne ovisi o koncentraciji analita ni o koncentracijama drugih iona prisutnih u ispitivanoj otopini [7]. Dogovoreno je da je referentna elektroda uvijek anoda. Kao referentna elektroda, prema kojoj se iskazuje potencijal ostalih elektroda, koristi se standardna vodikova elektroda (SVE). Pošto je struja plina opasna, a održavanje platinizirane površine zahtjevno, SVE se zamjenjuje sekundarnim referentnim elektrodama poput kalomelove elektrode i elektrode srebro/srebrov klorid [7]. Indikatorska elektroda je uronjena u otopinu analita i njezin potencijal E_{ind} ovisi o aktivitetu analita. Kako se mijenja aktivitet iona u elektrokemijskoj ćeliji tako dolazi i do promjene potencijala indikatorske elektrode. Indikatorska elektroda bi trebala davati brz i reproducibilan odziv na promjene koncentracije iona analita. Postoje metalne i membranske indikatorske elektrode. Kod metalnih indikatorskih elektroda elektroni prenose naboj na dodirnoj površini elektrode i otopine analita. Kod membranskih elektroda naboj prenose ioni između otopine analita i izmjenjivačke tvari u membrani [7]. Elektrolitni most sprječava miješanje otopine analita s otopinom u referentnoj elektrodi i na njemu se stvara kontaktni potencijal E_{kon}. Kontaktni potencijal nastaje na granici dvaju elektrolita različitih sustava. Veličina kontaktnog potencijala se može smanjiti postavljanjem elektrolitnog mosta između dviju otopina. Aktivna tvar u elektrolitnom mostu je zasićena otopina kalijeva klorida [7].

Ionsko-selektivne elektrode (ISE) su elektrokemijski senzori koji omogućuju potenciometrijsko određivanje površinski aktivnih tvari. Mjerenje ISE-om se provodi u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od dva galvanska polučlanka: referentne elektrode i ionsko-selektivne elektrode [3]. Potencijal ISE logaritamski ovisi o aktivitetu iona na kojeg je elektroda selektivna i dan je Nernstovom jednadžbom (2):

$$E_A = E_A^0 + \frac{RT}{n_A F} \ln \frac{a_{A,W}}{a_{A,M}} \qquad (2)$$

gdje je: E_A = elektromotorna sila (EMS) ili potencijal,

E_A^Θ = standardni elektrodni potencijal,

$a_{A,W}$ i $a_{A,M}$ = aktivitet primarnog iona (A) u vodenoj otopini analita (w) i u membranskoj fazi (M),

n_A = nabojni broj primarnog iona,

R = univerzalna plinska konstanta,

T = termodinamička temperatura,

F = Faradayeva konstanta.

Najvažniji dio elektrode je membrana koja se sastoji od ionskog asocijata (ionofora), plastifikatora i PVC matrice. Ionofor je odgovoran za aktivnost membrane. Membrana je odgovorna za selektivno prepoznavanje ionske vrste. Postoje dvije vrste elektroda: elektrode sa čvrstom membranom i elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom. Elektrode sa čvrstom membranom su elektrode čija je membrana sastavljena od kristaličnih tvari. Potencijal takve membrane ovisan je o koncentraciji iona koji prenose naboj uz njezinu površinu. Elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom sadrže tvar koja ima sposobnost izmjene iona. Ove elektrode mogu biti izrađene od stakla (staklena pH-elektroda) ili od neke organske ionsko-izmjenjivačke tvari otopljene u pogodnom otapalu u plastičnom (PVC) matriksu [7]. Potencijal membrane određen je izmjenom iona iz otopine s ionima vezanim na izmjenjivačku tvar u membrani.

ISE su jednostavni i jeftini uređaji, ne troše nikakav analit, mogu se minijaturizirati, ne zahtjevaju pripremu uzorka, uz pomoć njih se mogu izvoditi on-line i in situ mjerenja. Potenciometrijske titracije imaju brojne prednosti nad vizualnim titracijama: analize se

mogu automatizirati, koriste se manje količine reagensa, nema upotrebe toksičnih otapala, nema subjektivnog određivanja završne točke, zamućene i obojene otopine nisu problem, uzorak nije potrebno posebno pripremati, podešavanje pH uglavnom nije potrebno. Nedostaci su: ograničena selektivnost, direktna potenciometrija se ne može uvijek primjeniti, elektroda nakon nekog vremena gubi odzivne karakteristike [3].

1.5. Kemijske interferencije

Selektivnost ionsko-selektivne elektrode pokazuje njezinu osjetljivost na određeni ion kada otopina uz primarni ion sadrži i interferirajući ion. Odziv membrane u prisustvu nekoliko vrsta iona uvjetovan je konstantama ravnoteže reakcija izmjene primarnog i interferirajućeg iona između organske i vodene faze. Utjecaj interferenta na odziv ionsko-selektivne elektrode opisan je Nikolskii–Eisenmanovom jednadžbom (3):

$$E_{A,B} = E_A^0 + \frac{2,303 \cdot RT}{n_A F} \cdot \log\left(a_A + \sum_{B=1}^{N} K_{A,B}^{pot} \cdot a_B^{\frac{n_A}{n_B}} \right) \qquad (3)$$

gdje je: $E_{A,B}$ = elektromotorna sila galvanskog članka,

$E_A{}^{\theta}$ = standardni elektrodni potencijal,

$RT/n_A F$ = Nernstov nagib,

$K_{A,B}^{pot}$ = koeficijent potenciometrijske selektivnosti,

a_A, a_B = aktiviteti iona analita A i interferenta B,

n_A, n_B = naboji iona analita A i interferenta B.

1.6. Cilj rada

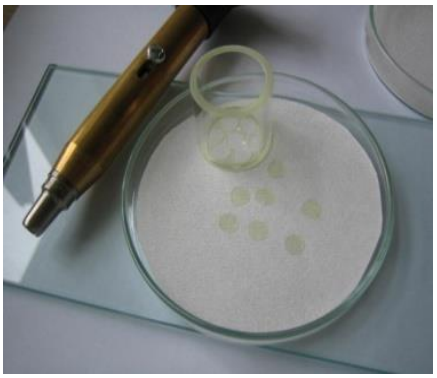
Cilj rada je odrediti kako prisutnost interferenata utječe na odziv elektrode prema NaDDS-u i koji interferenti imaju utjecaj. Elektroda je selektivna za pojedini tenzid, a interferenti su ioni koji su prisutni uz primarni ion i predstavljaju smetnje. NaDDS je izabran kao analit budući da je on uz NaDBS najčešće korišteni tenzid u detergentskim formulacijama.

2. Eksperimentalni dio

2.1. Reagensi

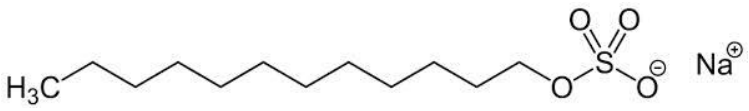
Za ispitivanje odziva elektrode korištena je otopina natrijeva dodecilsulfata (NaDDS) koncentracije 5×10^{-5} mol/dm^3 i 5×10^{-4} mol/dm^3. Praćen je odziv elektrode na NaDDS koncentracije 5 x 10^{-4} mol/dm^3 u vodi i u otopinama interferenata. Korišteni interferenti su: natrijev sulfat (Na_2SO_4), natrijev acetat (CH_3COONa), natrijev hidrogensulfat monohidrat ($NaHSO_4 \times H_2O$), natrijev karbonat (Na_2CO_3) i natrijev hidrogenkarbonat ($NaHCO_3$) koncentracija 1×10^{-2} mol/dm^3.

Za pripremu membrane (Slika 4) korišten je ionski par dimetildioktadecilamonijev-tetrafenilborat (DMDODA-TPB) kao elektroaktivna komponenta, polivinil klorid (PVC) te *o*-nitrofeniloktileter (*o*-NPOE) kao plastifikator. Unutrašnji elektrolit je natrijev klorid (NaCl) koncentracije 3 mol/dm^3. Kao referentna elektroda upotrijebljena je srebro/srebrov (I) klorid elektroda. Unutrašnji elektrolit te elektrode bila je otopina kalijeva klorida (KCl) koncentracije 3 mol/dm^3.



Slika 4. Izrada membrana tenzidno-selektivne elektrode [3]

Natrijev dodecilsulfat (NaDDS), $C_{12}H_{25}NaO_4S$, *Mr = 288.372*



Slika 5. Molekulska i strukturna formula korištenog tenzida [8]

2.2. Aparatura

Za potenciometrijsku titraciju korišten je automatski titrator 794 Basic Titrino (Slika 6) uz pripadajuću izmjenjivu jedinicu za doziranje (806 Exchange unit) i magnetsku mješalicu (728 Stirer). Uređaj je upravljan programom Tiamo 1.1.. Sva aparatura korištena u eksperimentu je proizvodena u švicarskoj tvrtci Metrohm.



Slika 6. Automatski titrator 794 Basic Titrino [9]

Mjerenja su izvršena pomoću Philips elektrode (Slika 7) u koju je bio ugrađen ionski par DMDODA-TPB kao senzorski materijal. Unutrašnji elektrolit indikatorske elektrode bila je otopina natrijeva klorida (NaCl) koncentracije 3 mol/dm^3. Kao referentna elektroda upotrijebljena je srebro/srebro (I) klorid elektroda (Ag/AgCl). Unutrašnji elektrolit referentne elektrode bila je otopina kalijeva klorida (KCl) koncentracije 3 mol/dm^3.



Slika 7. Tenzidno-selektivna elektroda [4]

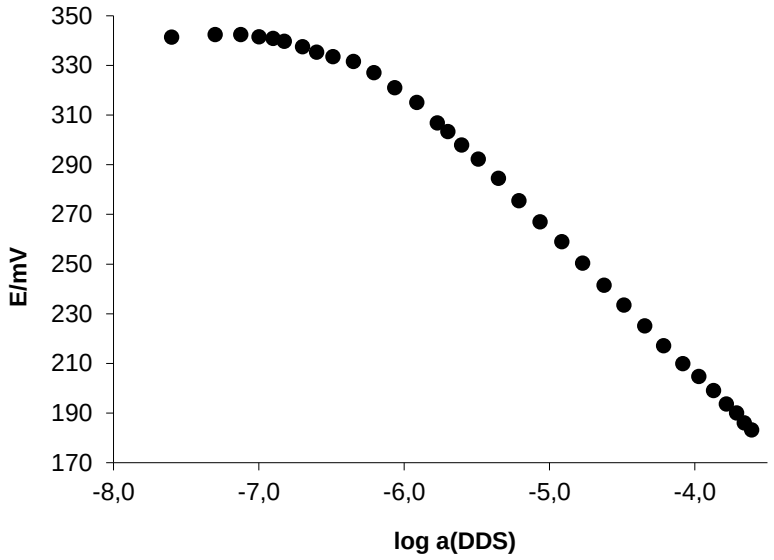
2.3. Postupak i uvijeti mjerenja

Za potenciometrijska mjerenja korištena je Philips elektroda sa membranom koja je sadržavala DMDODA-TPB kao ionski par. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi koristeći magnetsku mješalicu, bez podešavanja ionske jakosti i pH. Krivulje odziva elektrode su konstruirane kao ovisnost elektrodnog potencijala (E/mV) o logaritmu aktiviteta tenzida (log a(DDS)) pomoću programa Microsoft Office Excel 2007.

Ispitan je odziv elektrode na natrijev dodecilsulfat (NaDDS) koncentracije $5x10^{-5}$ mol/dm^3 i $5x10^{-4}$ mol/dm^3. Za praćenje utjecaja interferenata na odziv DMDODA-TPB senzora kao anionski tenzid korištena je otopina NaDDS-a koncentracije $5x10^{-4}$ mol/dm^3. U 20 mL deionizirane vode dodavali su se inkrementi anionskog tenzida pomoću automatskog titratora. Korišteni interferenti su: Na_2SO_4, CH_3COONa, $NaHSO_4 \times H_2O$, Na_2CO_3 i $NaHCO_3$ koncentracija 1×10^{-2} mol/dm^3. Odzivne karakteristike elektrode su se pratile tako da se u 20 mL otopine nekog interferenta u inkrementima dodavao anionski tenzid (NaDDS).

3. Rezultati i rasprava

Za sva ispitivanja korištena je Philips-ova elektroda koja je sadržavala membranu izrađenu od ionskog para DMDODA-TPB. Za praćenje odziva elektrode kao analit upotrijebljena je otopina NaDDS-a, koncentracije 5×10^{-5} mol/dm^3 i 5×10^{-4} mol/dm^3. Slika 8 prikazuje odzivne karakteristike DMDODA-TPB senzora u otopini NaDDS-a.



Slika 8. Odzivne karakteristike DMDODA-TPB senzora u otopini NaDDS-a

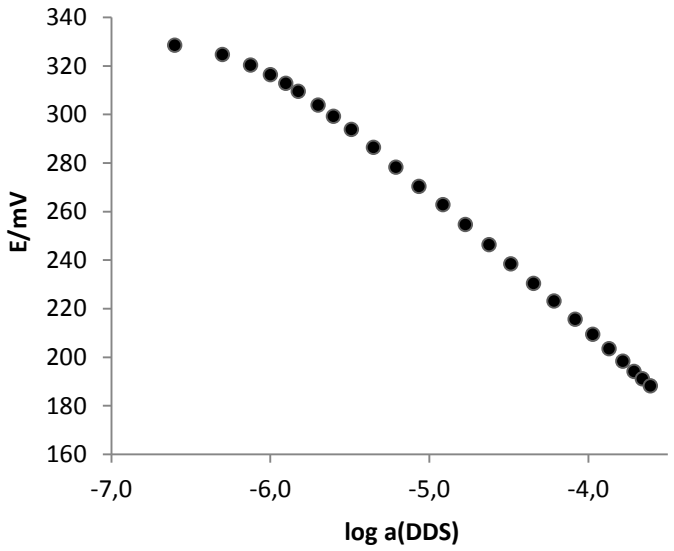
Vrijednosti nagiba i koeficijenata korelacije izračunati su iz linearnog područja kalibracijskog grafa na seriji od 5 mjerenja primjenom regresijske analize. Statistika odzivnih karakteristika DMDODA-TPB senzora za ispitivane anionske tenzide navedena je u Tablici 1. Granice detekcije određene su prema IUPAC-ovim preporukama. DMDODA-TPB senzor pokazao je Nernstov nagib od -58,6 ± 0,8 mV/dekadi aktiviteta između $1 \times 10^{-6} – 8 \times 10^{-5}$ M za NaDDS.

Tablica 1. Statistika odzivnih karakteristika DMDODA-TPB senzora na NaDDS kao anionski tenzid

Parametri	NaDDS (DMDODA-TPB senzor)
Nagib/(mV/dekadi aktiviteta)	58,6 ± 0,8
Koef. korelacije (R^2)	0,99787
Granica detekcije (M)	3×10^{-7}
Radno područje (M)	$1 \times 10^{-6} – 8 \times 10^{-5}$

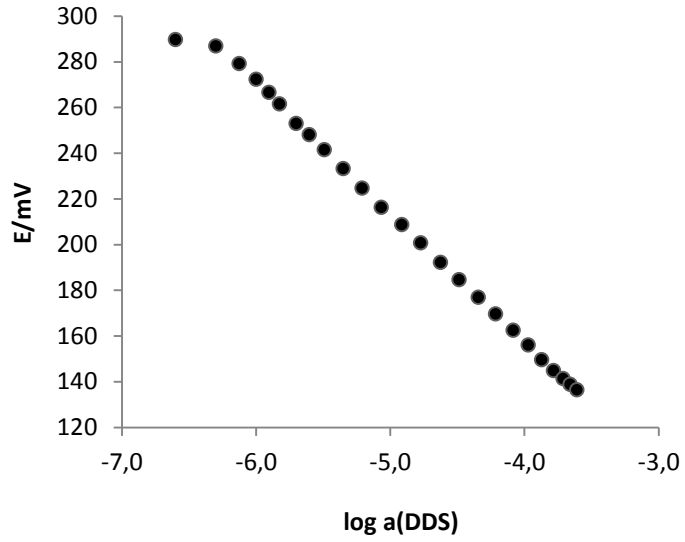
Praćen je utjecaj interferenata na odziv elektrode gdje se kao anionski tenzid koristila otopina NaDDS-a koncentracije 5×10^{-4} mol/dm^3. Interferenti su bili sljedeći: Na_2SO_4, CH_3COONa, $NaHSO_4 \times H_2O$, Na_2CO_3 i $NaHCO_3$ koncentracija 1×10^{-2} mol/dm^3.

Kao prvi interferent je služila otopina natijeva sulfata koncentracije 1×10^{-2} mol/dm^3. Slika 9 prikazuje odziv DMDODA-TPB senzora uz navedeni interferent. Nernstov nagib je iznosio -54.96 ± 0,08 mV/dekadi aktiviteta.



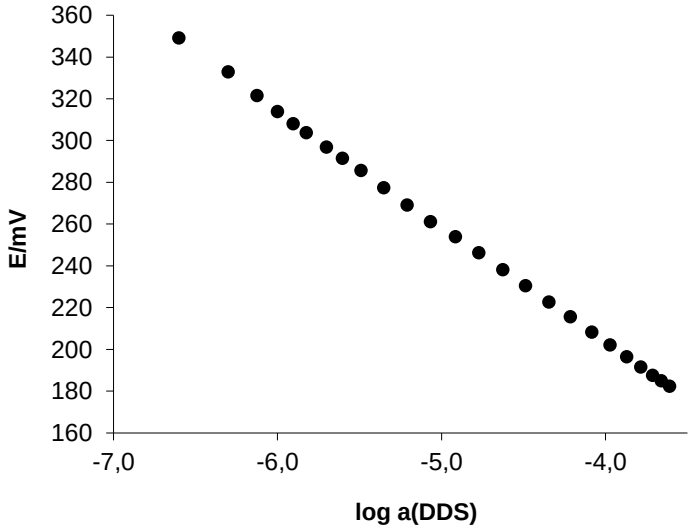
Slika 9. Odzivne karakteristike DMDODA-TPB senzora na NaDDS uz interferent Na_2CO_3 koncentracije 1×10^{-2} mol/dm^3

Kao sljedeći interferent je služila otopina natrijeva acetata koncentracije 1×10^{-2} mol/dm^3. Odziv DMDODA-TPB senzora uz navedeni interferent je prikazan na Slici 10, a Nernstov nagib je iznosio -54,77 ± 1,77 mV/dekadi aktiviteta.



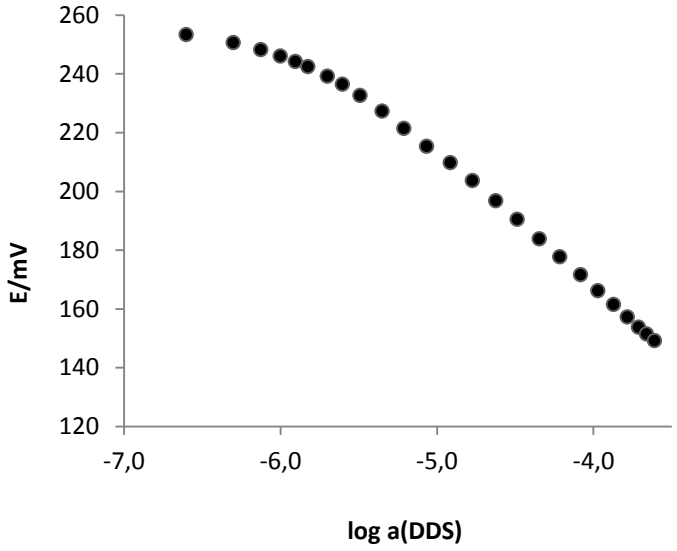
Slika 10. Odzivne karakteristike DMDODA-TPB senzora na NaDDS uz interferent CH_3COONa koncentracije 1×10^{-2} mol/dm³

Kao sljedeći interferent je služila otopina natijeva hidrogensulfata monohidrata koncentracije 1×10^{-2} mol/dm^3. Slika 11 prikazuje odzivne karakteristike DMDODA-TPB senzora uz navedeni interferent. Nernstov nagib je iznosio: -54,01 ± 1,16 mV/dekadi aktiviteta.



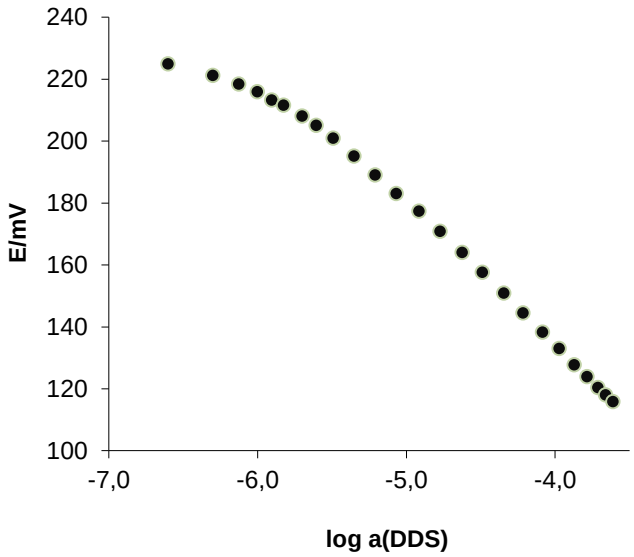
Slika 11. Odzivne karakteristike DMDODA-TPB senzora na NaDDS uz interferent $NaHSO_4 \times H_2O$ koncentracije 1×10^{-2} mol/dm³

Slijedeći interferent je bila otopina natrijeva karbonata koncentracije 1×10^{-2} mol/dm^3. Na Slici 12 je prikazan odziv elektrode u otopini NaDDS-a koncentracije 5×10^{-4} mol/dm^3 uz interferent natrijev karbonat. Nernstov nagib je iznosio: -46,79 ± 0,6 mV/dekadi aktiviteta.



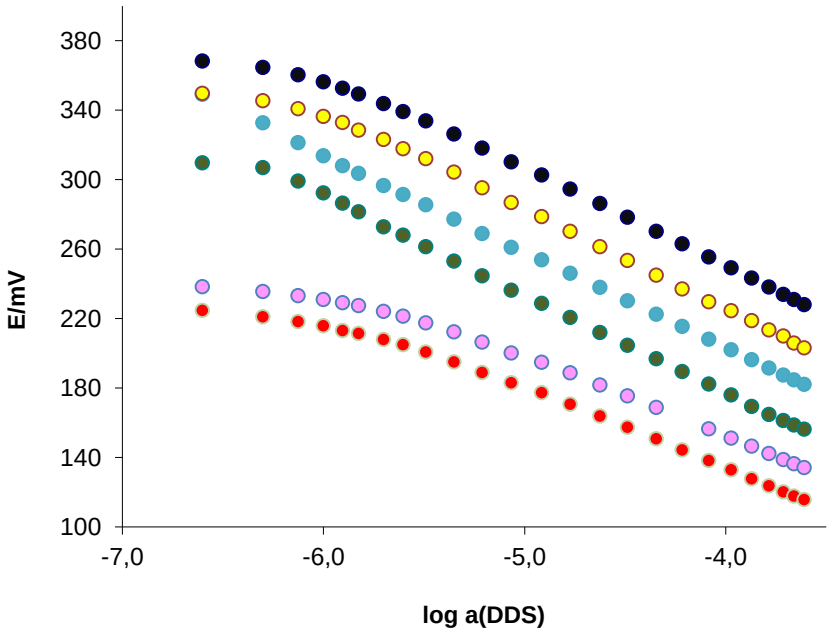
Slika 12. Odzivne karakteristike DMDODA-TPB senzora na NaDDS uz interferent Na_2CO_3 koncentracije 1×10^{-2} mol/dm^3

Posljednji interferent je bila otopina natrijeva hidrogenkarbonata koncentracije 1×10^{-2} mol/dm^3. Slika 13 prikazuje odziv elektrode na otopinu NaDDS-a koncentracije 5×10^{-4} mol/dm^3 uz interferent natrijev hidrogenkarbonat. Nernstov nagib je iznosio: -45,12 ± 0,67 mV/dekadi aktiviteta.



Slika 13. Odzivne karakteristike DMDODA-TPB senzora na NaDDS uz interferent $NaHCO_3$ koncentracije 1×10^{-2} mol/dm³

Usporedbu rezultata svih odziva dobivenih s Philips-ovom elektrodom uz DMDADA-TPB kao senzorni materijal prikazuje Slika 14.



Slika 14. Prikaz utjecaja različitih interferenata na odziv DMDODA-TPB tenzidnog senzora prema NaDDS-u (NaDDS u H_2O, NaDDS u Na_2SO_4, NaDDS u CH_3COONa, NaDDS u $NaHSO_4 \times H_20$, NaDDS u Na_2CO_3 i NaDDS u $NaHCO_3$ koncentracije interferenata 1×10^{-2} mol/dm³)

4. Zaključak

Za praćenje odziva elektrode korištena je tenzidno-selektivna elektroda. Njezina mambrana se sastoji od ionskog para DMDODA-TPB kao tenzidno osjetljivog materijala, polivinil klorida (PVC) i *o*-nitrofeniloktiletera (*o*-NPOE) kao plastifikatora. Ta membrana je ugrađena u tijelo Philips-ove elektrode. Unutrašnji elektrolit te elektrode bila je otopina natrijeva klorida koncentracije 3 mol/dm^3. Kao referentna elektroda korištena je srebro/srebro (I) klorid elektroda. Unutrašnji elektrolit te elektrode bila je otopina kalijeva klorida koncentracije 3 mol/dm^3. Najprije je ispitan odziv u vodi na otopinu NaDDS-a koncentracije $5x10^{-5}$ mol/dm^3 i $5x10^{-4}$ mol/dm^3. Nakon toga je praćen utjecaj interferenata na odziv elektrode prema NaDDS-u koncentracije $5x10^{-4}$ mol/dm^3. U ovome radu korišteno je pet interferenata: Na_2SO_4, CH_3COONa, $NaHSO_4 \times H_2O$, Na_2CO_3 i $NaHCO_3$ koncentracija 1×10^{-2} mol/dm^3. Prema Slici 14 vidljivo je da je senzor pokazao izvrsnu selektivnost za natrijev dodecilsulfat u odnosu na ispitivane anione.

Pri praćenju odziva DMDODA-TPB senzora u vodi kao anionski tenzid korištena je otopina NaDDS-a. Dobiven je Nernstov nagib koji iznosi 58,6 ± 0,8 mV/dekadi aktiviteta. Pri praćenju utjecaja interferenata najbolji odzivi su dobivani uz interferente natijev sulfat (-54.96 ± 0,08 mV/dekadi aktiviteta), natrijev acetat (-54,77 ± 1,77 mV/dekadi aktiviteta) i natijev hidrogensulfat monohidrat (-54,01 ± 1,16 mV/dekadi aktiviteta) koncentracija 1×10^{-2} mol/dm^3. Lošiji odzivi elektrode dobiveni su uz interferente natrijev karbonat (-46,79 ± 0,6 mV/dekadi aktiviteta) i natrijev hidrogenkarbonat (-45,12 ± 0,67 mV/dekadi aktiviteta) koncentracija 1×10^{-2} mol/dm^3. Senzor je pokazao izvrsnu selektivnost za natrijev dodecilsulfat u odnosu na sve ispitivane anorganske anione.

5. Popis literature

1. R.J. Farn, *Chemistry and technology of surfactants*, Blackwell publishing, Oxford, 2006.

2.https://www.google.hr/search?q=tenzidi&es_sm=122&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ei=XefZU5beKcjZ0QWXzYCoBg&ved=0CAgQ_AUoAQ&biw=1366&bih=643#q=surfactants&tbm=isch&facrc=_&imgdii=_&imgrc=n6LZIQ6U932-aM%253A%3BkHKFfExSyUyREM%3Bhttp%253A%252F%252Fupload.wikimedia.org%252Fwikipedia%252Fcommons%252Fthumb%252Fd%252Fd1%252FTensideHyrophilHydrophob.png%252F400px-TensideHyrophilHydrophob.png%3Bhttp%253A%252F%252Fen.wikipedia.org%252Fwiki%252FSurfactant%3B400%3B252 (31.07.2014.)

3. M. Sak-Bosnar, *Odabrana poglavlja analitičke kemije*, http://kemija.unios.hr/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/ODABRANA_POGLAVLJA_ANALITICKE_KEMIJE.ppt (20.07. 2014.)

4.https://www.google.hr/search?q=cilindri%C4%8Dne,+sferne+i+slojevite+micele&espv=2&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ei=CI_4U53eBebjywOR6IKQBQ&ved=0CAYQ_AUoAQ&biw=1366&bih=643#q=hidrofilni+i+hidrofobni+dio+tenzida&tbm=isch&facrc=_&imgdii=HyBSUOwzySFpYM%3A%3BaV7RiRH-25BzuM%3BHyBSUOwzySFpYM%3A&imgrc=HyBSUOwzySFpYM%253A%3B6ttHx7SV4qr6IM%3Bhttp%253A%252F%252Fupload.wikimedia.org%252Fwikipedia%252Fcommons%252Fthumb%252F0%252F0d%252FMicelle.png%252F220px-Micelle.png%3Bhttp%253A%252F%252Fbs.wikipedia.org%252Fwiki%252FSurfaktant%3B220%3B179 (23.08.2014.)

5. D. Myers, *Surfactant science and technology*, Wiley & Sons, Interscience publication, New Jersey, 2006.

6. D. Madunić-Čačić, M. Sak-Bosnar, R. Matešić-Puač, *Int. J. Electrochem. Sci*., 6, (2011), 240 – 253

7. D. A. Skoog, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije,* Školska knjiga, Zagreb, 1999.

8.https://www.google.hr/search?q=natrij+dodecil+sulfat&espv=2&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ei=i7z_U4znO6nG7AaqlYG4Aw&ved=0CAYQ_AUoAQ&biw=1366&bih=643#facrc=_&imgdii=_&imgrc=YXjgOi1FKvKH9M%253A%3BZ8odqnU0rzyhaM%3Bhttp%

253A%252F%252Fupload.wikimedia.org%252Fwikipedia%252Fcommons%252Fe%252Fe1%252FSodium_laurylsulfonate_V.1.svg%3Bhttp%253A%252F%252Fcommons.wikimedia.org%252Fwiki%252FFile%253ASodium_laurylsulfonate_V.1.svg%3B1001%3B141 (29.08.2014.)

9.https://www.google.hr/search?q=tehnolo%C5%A1ki+fakultet+potenciometrijski+titrator&espv=2&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ei=fJIBVNabNejY4QT474GADA&ved=0CAYQ_AUoAQ&biw=1366&bih=643#q=ure%C4%91aj+za+titriranje&tbm=isch&facrc=_&imgdii=3gqb8TD3LXxZcM%3A%3BFUsa0iN4ZMNJIM%3B3gqb8TD3LXxZcM%3A&imgrc=3gqb8TD3LXxZcM%253A%3B4IAMFEwM1VJ0yM%3Bhttp%253A%252F%252Fwww.ttf.unizg.hr%252Fslike%252Foprema_labosa%252Ftktim_tehnoloski_17-vel.jpg%3Bhttp%253A%252F%252Fwww.ttf.unizg.hr%252Findex.php%253Fstr%253D52%2526labos%253D3%3B451%3B600 (30.08.2014.)