Utjecaj interferenata na karakteristike tenzidne grafitne elektrode

Majić, Marina

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:182:746878

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek – Department of Chemistry

Diplomski studij kemije

Marina Majić

Utjecaj interferenata na karakteristike tenzidne grafitne elektrode

DIPLOMSKI RAD

Mentor: doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Komentor: doc. dr. sc. Nikola Sakač

Osijek, 2017. godine

Zahvala:.

Iskreno zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Mireli Samardžić na suradnji, svestranoj pomoći, danim prijedlozima i kritikama.

Iskreno zahvaljujem komentoru doc. dr. sc. Nikoli Sakaču na znanstvenom poučavanju, danim sugestijama i kritikama, te ukazanom povjerenju tijekom izrade diplomskog rada. Hvala na ugodnoj suradnji i svim korisnim savjetima.

Zahvaljujem doc. dr. sc. Elviri Kovač-Andrić što me je uvela u nastavu kemije i naučila mnogim korisnim savjetima koji će mi pomoći u daljnem poslu.

Zahvaljujem kolegici Maji Karnaš na pomoći u eksperimentalnom dijelu rada.

Zahvaljujem se svojim roditeljima i braći koji su me tijekom cijelog školovanja bodrili i podupirali moju želju za školovanjem i ostvarivanjem viših ciljeva.

I za kraj veliko hvala mom dečku Josipu na njegovoj strpljivosti i potpori.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA *Diplomski rad*

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski studij kemije
Znanstveno područje: **Prirodne znanosti**
Znanstveno polje**: Kemija**

UTJECAJ INTERFERENATA NA KARAKTERISTIKE TENZIDNE GRAFITNE ELEKTRODE

Marina Majić

Rad je izrađen na: Odjel za kemiju

Mentor: doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Sažetak: Cilj ovog diplomskog rada je proučiti utjecaj različitih interferenata anionskih tenzida i neionskih tenzida na karakteristike tenzidne grafitne elektrode s nanocjevčicama (CNTSS) – karakteristike odziva CNTSS na anionske tenzide i njihove karakteristične titracijske krivulje; te upotreba CNTSS za određivanje anionskih tenzida u komercijalnim uzorcima. CNTSS u sastavu senzorske membrane ima i ugljikove nanocjevčice, koje povećavaju kontaktnu površinu i prijenos naboja između analita i elektrode, te smanjuju otpor membrane i omogućavaju stabilniji signal. Komercijalni proizvodi za pranje osim tenzida, sadrže i niz drugih komponenti, kao što su anorganske soli i neionski tenzidi, koji mogu djelovati interferirajuće na karakteristike odziva CNTSS. Metoda fiksnih interferenata korištena je za određivanje koeficijenta selektivnosti različitih anionskih interferenata koji se nalaze u formulacijama komercijalnih proizvoda, mjerenjem utjecaja fiksne koncentracije interferenta na odziv CNTSS na anionski tenzid. Neionski tenzidi sadrže različiti broj etoksi grupa, a upravo broj etoksi grupa utječe na karakteristike titracijske krivulje, odnosno uspješnost određivanja tenzida potenciometrijskom titracijom. U radu je ispitan utjecaj različitog broja etoksi skupina na karakteristike potenciometrijske titracije, te utjecaj omjera anionskog tenzida i odabranog neionskog tenzida na karakteristike potenciometrijske titracije. Komercijalni uzorci proizvoda s anionskim tenzidima određivani su pri pH 3. U metodičkom dijelu rada je nastavna jedinica „Sapuni i detergenti“ za 4. razred gimnazije s ciljem upoznavanja njihove strukture i svojstava te primjene u svakodnevnom životu. Nastavni sat uključuje obradu novog gradiva, pokuse i radne listiće.

Ključne riječi: direktna potenciometrija, potenciometrijska titracija, tenzidna elektroda, anionski tenzidi, detergenti, interferencije.

Rad sadrži**:** Stranica:52 ; Slika:27 ; Tablica:5 ; Literaturnih navoda:25;
Jezik: hrvatski
Mentor**:** doc. dr. sc. Mirela Samardžić
Komentor: doc. dr. sc. Nikola Sakač

Rad prihvaćen:

Sastav povjerenstva za obranu:

1. doc. dr. sc. Mirela Samardžić
2. doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić
3. doc. dr. sc. Nikola Sakač

Rad je pohranjen u knjižnici Odjela za kemiju, Ul. Cara Hadrijana 8/a, Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD *Graduate Thesis*

J.J. Strossmayer University of Osijek
Department of Chemistry
Graduate Study of Chemistry
***Scientific Area*: Natural Sciences**
***Scientific Field*: Chemistry**

INFLUENCE OF INTERFERENCE ON THE SURFACTANT ELECTRODE PROPERTIES

Marina Majić

***Thesis completed at*:** Department of Chemistry
Supervisor: doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Abstract: The aim of thesis is to examine the influence of various anionic interferers and nonionic surfactants on the characteristics of the tenside graphite electrode with carbon nanoparticles (CNTSS) - response characteristics of CNTSS for anionic surfactants and titration curves; and using of CNTSS to determine anionic surfactants in real commercial samples. The sensor membrane consists of carbon nanoparticles, which increase the contact surface and charge between the analyte and electrode and reduce the membrane resistance and provide a more stable signal. Commercial washing products also contain a number of other components, such as inorganic salts and nonionic surfactants, which may interfere with the CNTSS response characteristics. Fixed interference method was used to determine the selectivity coefficient of various anions found in commercial product formulations by measuring the influence of the fixed concentration of interfering ion on the response of CNTSS towards anionic surfactant. Nonionic surfactants contain a different number of ethoxy groups, where the number of ethoxy groups has a direct influence on the characteristics of the titration curve, i.e. the performance of the surfactant by potentiometric titration. The effect of different number of ethoxy groups on the potentiometric titration characteristics and the influence of the ratio of anionic surfactant and selected nonionic surfactant to the potentiometric titration characteristics have been studied. The anionic surfactants content in commercial samples were determined at pH 3. In the methodological part of the work, the teaching unit "Soaps and Detergents" for the 4th grade of grammar school aims to get acquainted with their structure and properties and their application in everyday life. The lesson includes the processing of new material, experiments and job listings.

Keywords: direct potentiometry, potentiometric titration, tenside electrode, anionic surfactants, detergents, interference.

The work includes: Page:52; Picture:27 ; Table 5; Literature citations:25;
Language: Croatian
Supervisor: assist. Prof. Mirela Samardžić
Co-supervisor: assist. Prof. Nikola Sakač

Thesis accepted:.
Reviewers:

1. Mirela Samardžić, Ph. D. Assistant Professor,
2. Elvira Kovač-Andrić, Ph. D. Assistant Professor and
3. Nikola Sakač, Ph. D. Assistant Professor

***Thesis deposited in*:** Department of Chemistry library, Ul. Cara Hadrijana 8/a, Osijek, Croatia.

Sadržaj:

1. UVOD 1
2. LITERATURNI PREGLED 2
2.1. DETERGENTI 2
2.2. POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI ILI TENZIDI 4
2.2.1. Klasifikacija tenzida 7
2.3. POTENCIOMETRIJA 12
2.3.1. Potenciometrijska titracija 13
2.3.2. Direktna potenciometrija 14
2.3.3. Referentna elektroda 15
2.3.4. Indikatorska elektroda 16
2.3.5. Princip određivanja potencijala 19
2.4. KEMIJSKI SENZORI 23
2.4.1. Kemijske interferencije i selektivnost 24
2.5. NANOČESTICE U POTENCIOMETRIJI 26
2.5.1. Ugljikove nanočestice 26
3.EKSPERIMENTALNI DIO 27
3.1. REAGENSI 27
3.1.1. Interferenti 27
3.1.2. Neionski tenzidi 28
3.1.3. Anionski tenzid (analit) 28
3.1.4. Kationski tenzid (titrans) 28
3.1.5. Komercijalni prozvodi (detergenti) 29
3.1.6. Kemikalije za pripremu membrane……..……..……29
3.2. INSTRUMENTACIJA 30
3.3. TENZIDNI SENZOR S NANOČESTICAMA 31
3.4. POSTUPAK MJERENJA 33
3.4.1. Utjecaj aniona (10 mmol/L) na odgovor CNTSS senzora 33
3.4.2. Utjecaj koncentracije neionskog tenzida/utjecaj broja etoksi skupina neionskog tenzida na titraciju anionskog tenzida kationskim 33
3.4.3. Realni uzorci titracija anionskih uzoraka kationskim tenzidom uz sniženi pH . 33

4. REZULTATI I RASPRAVA 34
4.1. Metode fiksnih interferenata 34
4.1.1. Utjecaj aniona (10 mmol/L) na odgovor CNTSS senzora 34
4.2. UTJECAJ KONCENTRACIJE NEIONSKOG TENZIDA / UTJECAJ BROJA ETOKSI SKUPINA NA TITRACIJU ANIONSKOG TENZIDA KATIONSKIM 36
4.3. REALNI UZORCI-TITRACIJA ANIONSKIH UZORAKA KATIONSKIM TENZIDOM……..38
5. ZAKLJUČAK 42
6. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE: Sapuni i detergenti 43
6.1. Priprema za tijek nastavnog sata 43
6.2. Radni listić – pokusi 45
6.3. Radni listić – ponavljanje 47
6.4. Radni listić - odgovori……...49
7. LITERATURA 51

1. UVOD

Površinski aktivne tvari ili tenzidi su organski spojevi koji se sastoje od hidrofilnog i hidrofobnog dijela i upravo zbog tog svojstva imaju tendenciju skupljanja na granici dviju faza, iz čega proizlazi njihova široka upotreba. Primjena i razvoj površinski aktivnih tvari su u stalnom porastu, dok potrošnja prati industrijski razvoj. Godišnja svjetska proizvodnja tenzida iznosi 18 milijuna tona. Zbog sve veće potražnje „zelenih proizvoda“ nametnuta je potreba razvoja biorazgradivih i ekološki prihvatljivih tenzida. Iako je danas većina tenzida biorazgradiva, njihovo nakupljanje ili akumulacija produkata njihove razgradnje u prirodnim vodama u ekstremnim slučajevima može dovesti do uništavanja flore i faune. Iz tog razloga je analitika tenzida od iznimne važnosti kako za razvoj novih tenzida i njihovu primjenu u praksi, tako i za njihovu kontrolu u okolišu. Upravo zbog te činjenice, razvijene su brojne metode za njihovu detekciju i određivanje u okolišu uz upotrebu raznih elektroda. U ovom radu korištena je ionsko-selektivna tenzidna elektroda s ugljikovim nanocjevčicama. To je elektrokemijski senzor koji ima široku primjenu u potenciometriji, a dizajnirana je na način da je potencijal ovisan o aktivitetu neke ionske vrste koja je prisutna u elektrokemijskoj ćeliji te pokazuje visok stupanj selektivnosti za određeni ion prisutan u otopini. Najvažniji dio ionsko-selektivne elektrode je membrana koja određuje karakteristike senzora i ponašanje prema određenim ionima prisutnima u otopini. Sastav membrane izravno utječe na njena ionsko-izmjenjivačka svojstva. Cilj ovog rada je istražiti kako različiti interferenti (organski i anionski interferenti i neionski tenzidi) koji se nalaze u sastavu komercijalnih proizvoda utječu na odzivne karakteristike tenzidne elektrode.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. DETERGENTI

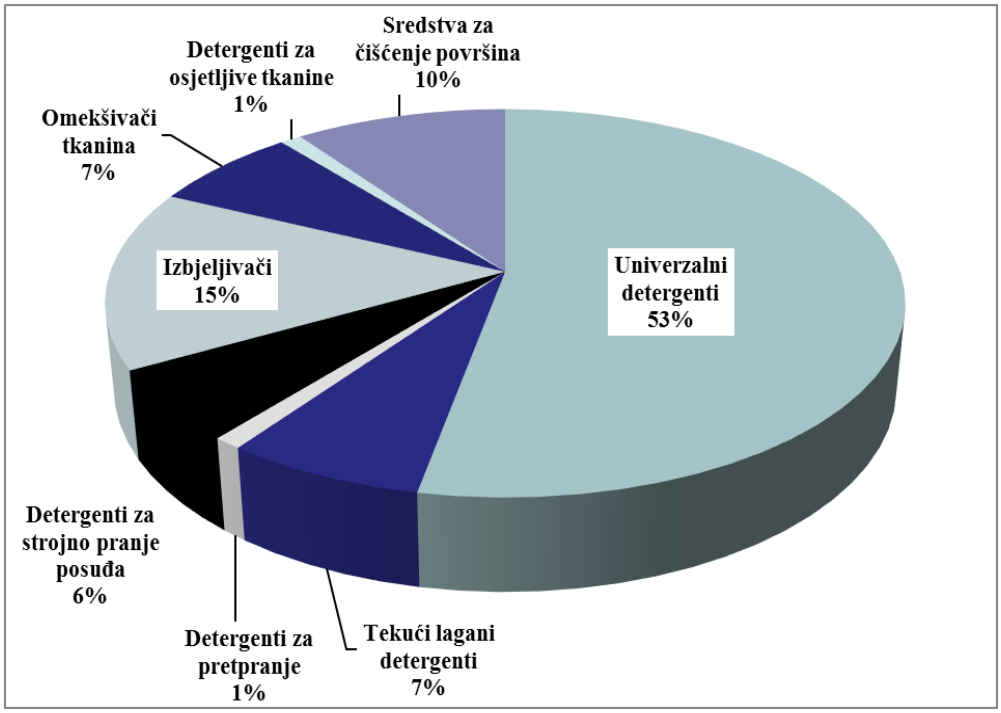
Detergent (lat. *Detergens,* particip prezenta od *detergere:* brisati, skidati), u svakodnevnom značenju je industrijski proizvod za uklanjanje nečistoća pranjem u vodi, najčešće za pranje tekstila. Glavni su mu sastojci tenzidi – površinski aktivne tvari. Već prema traženim svojstvima detergenta upotrebljavaju se anionski, kationski, neionski ili amfoterni tenzidi. Najšire se primjenjuju anionski tenzidi (alkilbenzensulfonati, alkansulfonati, alkilsulfati, alkiletersulfati). Osim tenzida, detergent sadrži i sredstva za mekšanje vode i za bijeljenje, enzime za uklanjanje nečistoća od bjelančevina i drugih bioloških tvari, mirise, organske i anorganske soli, sredstva za zaštitu od korozije, za osvježavanje boje itd [1]. Po svojoj strukturi, u sastavu detergenta najčešće su soli sumporne kiseline dugog ugljikovodičnog lanca.

Proizvodnja detergenata je započela u prvoj polovici 20. Stoljeća, za vrijeme Prvog Svjetskog rata i tada se proizvodila iz jeftine nafte, jer je bila nestašica masnoće (koja je potrebna u procesu dobivanja detergenta). Danas se proizvode sintetski organski spojevi dobiveni od produkata destilacije nafte i kamenog ugljena. Miješaju se s primjesama i pojavljuju se pod raznim tvorničkim imenima.

U detergente za ručno i strojno pranje rublja dodaju se tvari za omekšavanje vode, boje, mirisi, izbjeljivači, enzimi i drugi dodatci, kako bi se lakše uklonile mrlje i postigao što bolji efekt čišćenja. Za pranje u kućanstvima i praonicama troši se najviše deterdženata, pa je na tržištu njihov izbor po asortimanu i tvorničkim markama vrlo raznolik. Mogu se proizvoditi u obliku praška ili kao otopine, no isto tako i kao suspenzije, gel ili tablete. Praškasti detergenti najviše se upotrebljavaju za čišćenje tkanine od pamuka ili miješanih vlakana, dok su tekući detergenti prikladni za tkanine od kemijskih i miješanih vlakana. U širem se značenju pod detergentom podrazumijevaju i sredstva za čišćenje metala i lakiranih metalnih (automobilskih) ili drvenih površina, za pranje i čišćenje ambalaže u prehrambenoj industriji, za pranje posuđa, čišćenje sagova, šamponi za pranje kose itd.

Zbog velikih količina detergenata koji se nakon upotrebe ispuštaju u kanalizaciju, njihovu se djelovanju na okoliš danas poklanja velika pozornost, jer zagađuju pitku vodu (povećana količina fenola i fosfora), čime se narušava ravnoteža vodenih ekosustava. U mnogim je

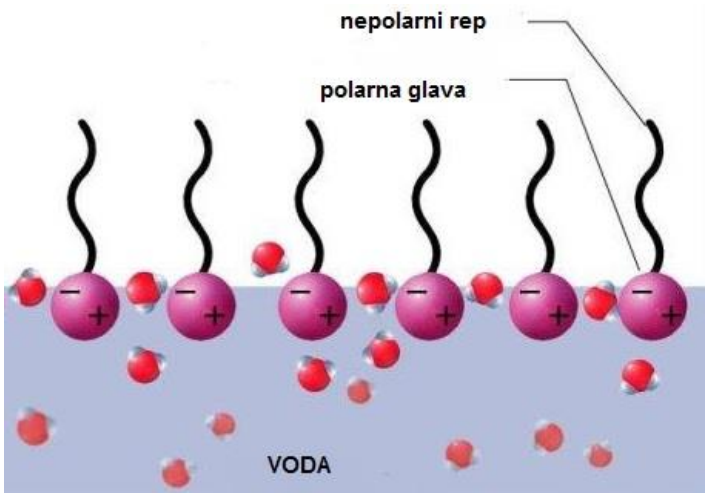
zemljama dopuštena proizvodnja samo onih detergenata kojima su tenzidi u velikoj mjeri (više od 90%) biorazgradivi.



Slika 1. Potrošnja proizvoda za kućanstvo koji sadrže tenzide (podaci za 2000. God. Za SAD, ukupno 2.7 milijuna tona [2].

2.2. POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI ILI TENZIDI

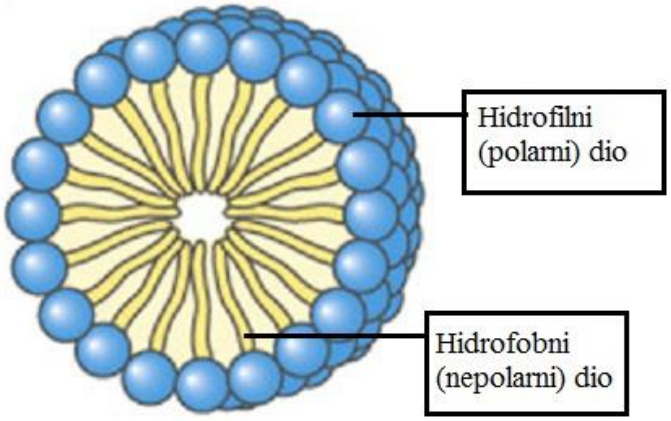
Površinski aktivne tvari (engleski naziv „surfactants“ je izvedenica od *surface active agent)* ili tenzidi su bifunkcionalni organski spojevi koji se sastoje od hidrofilnog i hidrofobnog dijela [3]. Hidrofobni dio, rep, najčešće je dugi linearni ugljikovodični lanac koji se sastoji od 8-20 ugljikovih atoma, dok su hidrofilni ostaci, glava, električki nabijeni (pozitivno ili negativno) ili mogu biti neutralne polarne skupine. Budući da je rep hidrofobni dio molekule, on je nepolaran i neće se otapati u vodi niti polarnom otapalu, dok je glava hidrofilni dio molekule, polarna i biti će okrenuta prema vodenoj fazi. Taj odnos između hidrofobnog i hidrofilnog dijela molekule vrlo je bitan, jer određuje topljivost tenzida u vodi. Kada se molekula tenzida nađe na granici dviju faza, primjerice na granici vode i zraka, ona će svojim hidrofobnim (nepolarnim) dijelom molekule biti okrenuta prema zraku, dok će hidrofilnim (polarnim) dijelom molekule biti okrenuta prema vodi (Slika 2).



Slika 2. Molekule tenzida na granici faza [4].

Molekulska struktura tenzida je važna, jer određuje njihove neuobičajene osobine koje dijelimo u dvije kategorije: molekulsko samoudruživanje i adsorpcija.

Molekulsko samoudruživanje je tendencija molekula tenzida da se slažu u organizirane strukture [4]. Pod tim se podrazumijeva da dolazi do formiranja micela, dvosloja i tekućih kristala. U jednoj miceli može se nalaziti od nekoliko desetaka do nekoliko stotina molekula tenzida čije hidrofilne glave ostaju u vodi, a hidrofobni repovi su izvan vode odnosno oni se orijentiraju tako da se nalaze u unutrašnjosti micele.

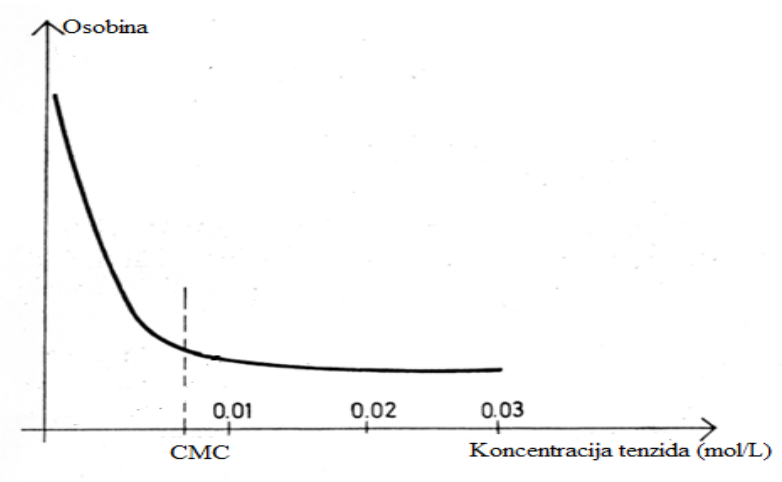


Slika 3. Formiranje micele [4].

U području koncentracija u kojima dolazi do formiranja micela, dolazi i do naglih promjena različitih osobina otopine tenzida:

- Osmotski tlak
- Površinska napetost (viskoznost)
- Električna vodljivost.

Mjerenjem promjena ovih osobina sa promjenom koncentracije tenzida može se odrediti kritična micelarna koncentracija (CMC- karakteristična koncentracija tenzida pri kojoj se formiraju micele).



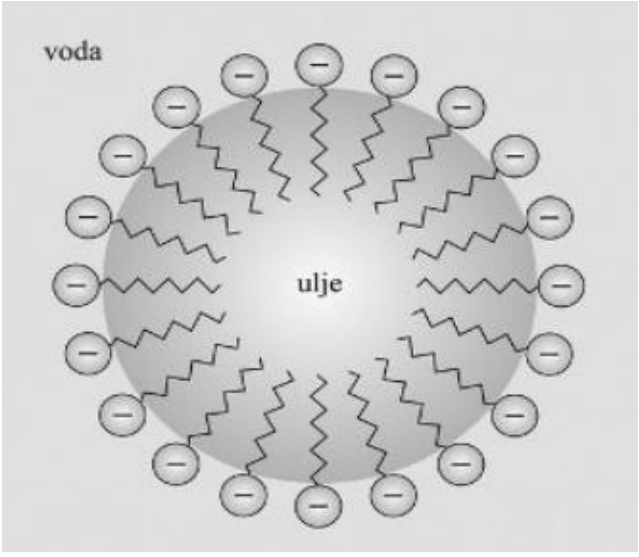
Slika 4. Promjena površinske napetosti otopine tenzida u području CMC.

Pojedinačne molekule tenzida su slabo topive u vodi i nagomilavaju se na granicama dviju faza, stoga male promjene koncentracije tenzida rezultiraju jakim smanjenjem površinske

napetosti otopine, što se vidi i na slici 3, koja prikazuje silaznu krivulju. Daljnjim otapanjem tenzida u otopini se formiraju micele, koje su vrlo topive u vodi i one ne utječu na površinsku napetost vode. Tek nakon stvaranja micele, tj. Nakon kritične micelarne koncentracije, raste samo koncentracija micela, koje nisu površinski aktivne, a daljnjim povećanjem koncentracije tenzida površinska napetost se neznatno mijenja.

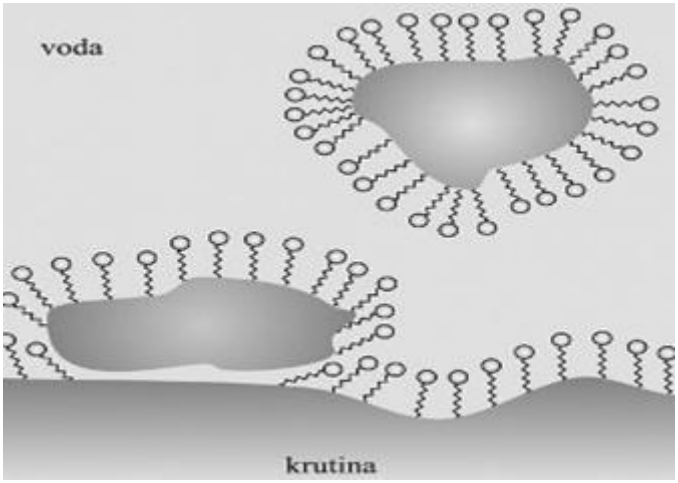
Viskoznost je otpor tekućine prema tečenju, a ovisi o veličini, obliku i kemijskoj prirodi molekula [5]. Tekućine s dužim molekulama imaju veću viskoznost od onih sa sfernim. Kod tekućina iste grupe spojeva s povećanjem mase molekula raste i viskoznost (benzin i maziva ulja).

Adsorpcija je pojava da se na graničnoj površini između dviju faza (površini čvrstog tijela okruženog tekućinom ili plinom) nakuplja neka tvar u koncentraciji većoj nego što vlada u unutrašnjosti susjednih faza. Tvar na kojoj se vrši adsorpcija naziva se adsorbens. Za dobre adsorbense karakteristično je da imaju vrlo veliku površinu [6]. Granice dviju faza su najčešće vodena i uljna faza ili granica zraka i vodene faze. Adsorpcija rezultira svojstvima kao što su kvašenje, pjenjenje, emulgiranje, itd. Primjerice, ako je prisutna vodena i uljna faza, molekula tenzida je svojim hidrofobnim dijelom, repom, okrenuta prema uljnoj fazi, dok je hidrofilnim dijelom, glavom, okrenuta prema vodenoj fazi (Slika 5).



Slika 5. Adsorpcija tenzida između uljne faze i vode.

Hidrofobni repovi molekula tenzida u vodenoj otopini okružuju česticu nečistoće, dok su hidrofilne glave u kontaktu s okolnom vodom i na taj način se nečistoće uklanjaju sa tkanine.

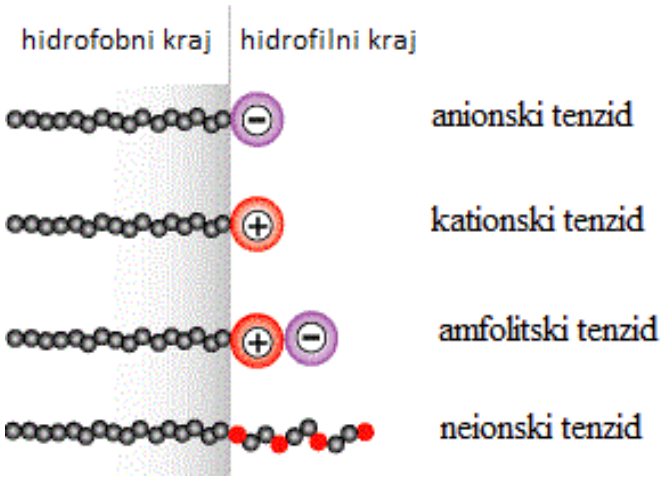


Slika 6. Uklanjanje nečistoće sa tkanine.

2.2.1. Klasifikacija tenzida

Tenzidi su danas prisutni u mnogim proizvodima za čišćenje u domaćinstvu, zatim sredstvima za čišćenje u industriji, kozmetičkim i farmaceutskim proizvodima, sredstvima za zaštitu bilja i mnogim drugim komercijalnim proizvodima, ali i u otpadnim vodama zbog njihovog nakupljanja ili akumulacije produkata njihove razgradnje. Tenzidi mogu biti u praškastom obliku (praškasti detergenti) u obliku vodenih otopina (tekući detergenti, šamponi, dezificijensi) ili u obliku emulzija (sredstva za čišćenje podova i metalnih površina, te kozmetički preparati).

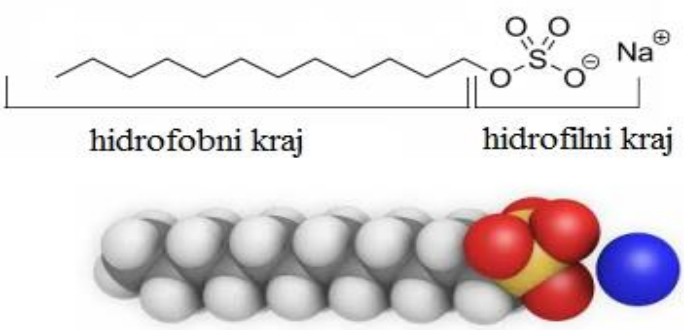
Prema hidrofilnim skupinama u strukturi svoje molekule i njihovom elektrokemijskom ponašanju, tenzidi se klasificiraju u četiri glavne kategorije: kationski, anionski, neionski i amfolitski. (Slika 7, Tablica 1).



Slika 7. Klasifikacija tenzida.

Anionski tenzidi

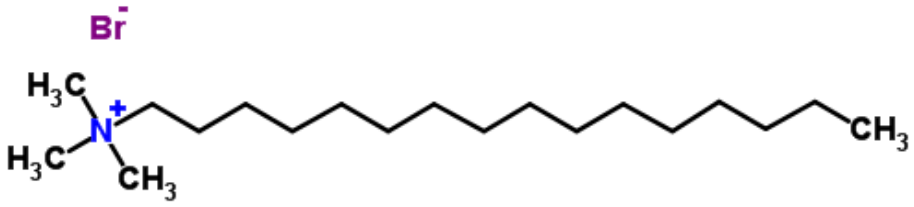
Anionski tenzidi su površinski aktivne tvari sa jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju dajući negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Ovi tenzidi najčešće se koriste u praškastim detergentima i djelotvorniji su od ostalih vrsta tenzida, posebno za uklanjanje nečistoća s prirodnih tkanina. Ova vrsta tenzida čini 59% ukupne svjetske proizvodnje tenzida (Slika 10). To su visoko-pjeneće površinski aktivne tvari. Lako se raspršuju i kao takvi se koriste praškastim detergentima. Posebno su osjetljivi na tvrdoću vode i upravo iz tog razloga je tvrdoj vodi potrebno dodati tvari koje kompleksiraju kalcij i magnezij. Sapuni, alkilbenzensulfonati, alkansulfonati i alkilsulfati primjeri su anionskih tenzida. Jedan od predstavnika anionskih tenzida, koji je korišten u titracijama u ovom radu je natrijev dodecil-sulfat (eng. Sodium dodecyl sulfate, SDS), molekulske formule $CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$ (Slika 8).



Slika 8. Struktura natrijevog dodecil-sulfata.

Kationski tenzidi

Kationski tenzidi su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju dajući pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione. Oni čine samo 7% ukupne svjetske proizvodnje tenzida (Slika 10). Zbog svojeg hidrofilnog dijela koji je pozitivno nabijena organska molekula, kationski tenzidi se adsorbiraju na negativno nabijene površine, poput tkanine, kose i staničnih membrana bakterija. Zbog toga se najčešće primjenjuju kao antistatički agensi (sprječavaju stvaranje statičkog elektriciteta na koži, kosi, odjeći) u sredstvima za uređivanje kose, sredstvima za omekšivanje, te u antibakterijskim sredstvima. Unatoč tome što su razgradivi u aerobnim uvjetima, ipak zadržavaju svoju toksičnost i pri vrlo malim koncentracijama. Vrlo su često korišteni u industrijskim, dezinfekcijskim, kozmetičkim i farmaceutskim proizvodima, algicidnim sredstvima, sredstvima za suzbijanje plijesni te sredstvima za čišćenje, jer imaju antimikrobna, baktericidna, antikorozijska i antistatička svojstva te svojstvo lakog stvaranja emulzija [6]. Dijele se na: amin N- okside, kvarterne amonijeve spojeve s jednom ili dvije hidrofobne skupine i soli dugolančanih primarnih amina [7]. Primjer kationskog tenzida koji je korišten u ovom radu je cetiltrimetilamonijev bromid (CTAB), molekulske formule $C_{19}H_{42}BrN$ (Slika 9).



Slika 9. Struktura CTAB.

Neionski tenzidi

Neionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje ne disociraju u vodenim otopinama. Oni su zapravo etoksilati masnih kiselina i njihova topljivost u vodi potječe od funkcijskih skupina s jakim afinitetom prema vodi koje se nalaze u njihovoj strukturi. Neionski tenzidi čine 33% ukupne svjetske proizvodnje tenzida (Slika 10). Oni se koriste u sredstvima za pranje posuđa i rublja, sredstvima za čišćenje i sredstvima za osobnu higijenu. Iznimno je važna njihova

upotreba u sredstvima za dezinfekciju koja sadrže kationske tenzide, zbog toga što su kationski tenzidi nekompatibilni s anionskim tenzidima. Iz tog razloga se anionski i kationski tenzidi ne smiju miješati, jer međusobno reagiraju i dolazi do neutralizacije naboja te izostaje njihova sposobnost uklanjanja nečistoća. Neionski tenzidi nisu otrovni, no neki produkti njihove razgranje jesu, stoga je iznimno važno mjerenje njihova udjela u sirovinama, kao i u otpadnim vodama i okolišu. Prema kemijskom sastavu su: derivati etilen oksida (EO, etoksilati), masni alkanolamidi, amin oksidi i esteri.

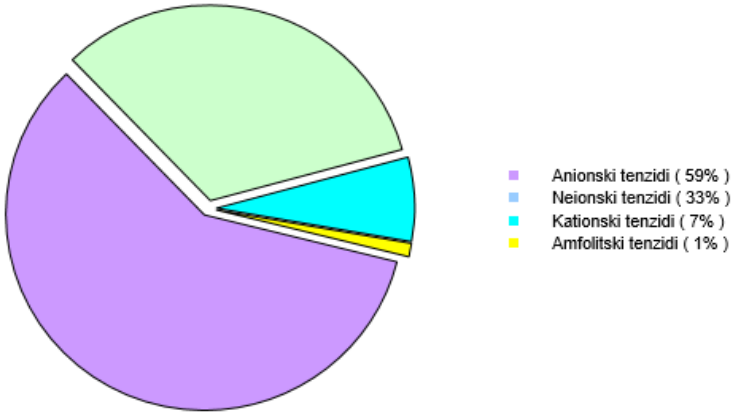
Amfolitski tenzidi

Amfolitski tenzidi su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u zavisnosti od uvjeta sredine u kojoj se nalaze, u vodenoj otopini mogu disocirati tako da spoj dobije karakteristike anionskih ili kationskih tenzida. Oni čine 1% ukupne svjetske proizvodnje tenzida (Slika 10). Po kemijskom sastavu to su: aminopropionati i iminodipropionati, imidazoli i betaini [8].

Tablica 1. Klasifikacija tenzida.

Kategorija	**Hidrofilna grupa**	**Primjer**
Anionski tenzidi	$-COO^-$ $-SO_3^-$ $-OSO_3^-$	Sapun Alkilbenzensulfonati, Alkansulfonati Alkilsulfati, alkiletersulfati
Neionski tenzidi	$-(CH_2CH_2O)_n^-$ (n = 2-20)	Etoksilati masnih alkohola
Kationski tenzidi	$>N \rightarrow O$ $-\overset{\overset{|}{}}{N^+}-$	Amin N-oksidi Kvarterni amonijevi spojevi s jednom ili dvije hidrofobne skupine Soli dugolančanih primarnih amina
Amfolitski tenzidi	$-\overset{\overset{|}{}}{N^+}-(CH_2)_n-COO^-$ (n = 2 ili 3)	Acilamidoalkil betaini

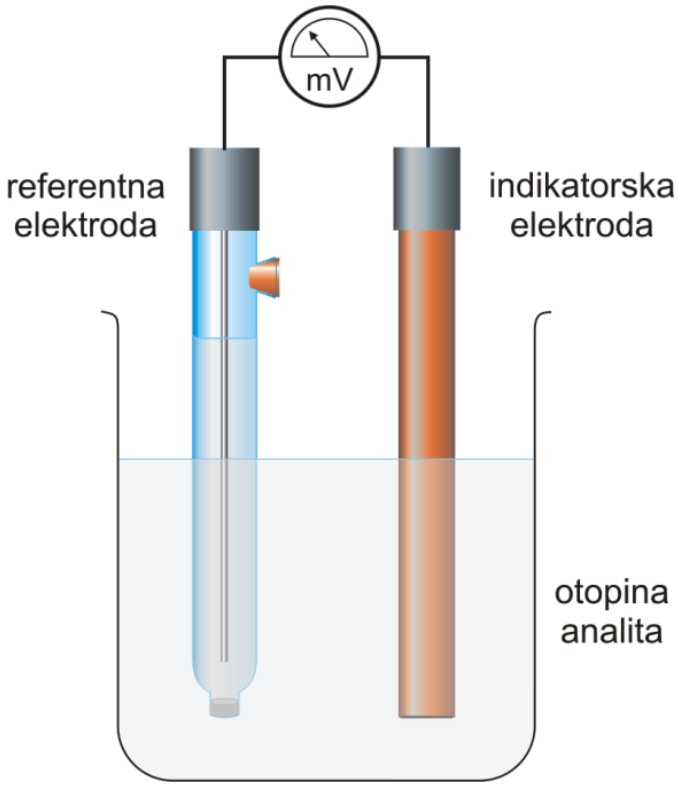
Ukupna svjetska proizvodnja tenzida u 2000. Godini iznosila je oko 10,4 miliona tona. Najveći udio imaju alkilbenzensulfonati, velika skupina anionskih tenzida široko zastupljenih u praškastim detergentima, čija se ukupna svjetska proizvodnja u 2000. Godini procjenjuje na oko 3 miliona tona [9].



Slika 10. Svjetska proizvodnja tenzida [9].

2.3. POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija je tehnika elektrokemijske analize koja se zasniva na ovisnosti potencijala indikatorske elektrode o koncentraciji određene ionske vrste s kojom je ona u aktivnom, reverzibilnom kontaktu u ispitivanoj otopini. Jedna od najznačajnijih primjena elektrodnog potencijala je određivanje točke ekvivalencije pri potenciometrijskim titracijama. Jedna od prednosti ove vrste titracije je ta što se završna točka titracije određuje mjerenjem razlike potencijala, čime se isključuje subjektivno vizualno određivanje i postiže veća točnost, nego kod drugih vrsta titracija [10]. U ovoj metodi potencijal se određuje između dviju elektroda uronjenih u ispitivanu otopinu, na način da se mjeri razlika potencijala između dviju elektroda elektrokemijske ćelije (Slika 11). Mjerenje napona ćelije provodi se tako, da kroz ćeliju teče toliko malena električna struja, te ona ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama.



Slika 11. Elektrokemijska ćelija s elektrodnim parom.

Na Slici 11. Prikazane su referentna i indikatorska elektroda uronjene u otopinu analita. Pretvorbe vezane za određivanje potencijala uvijek se javljaju na kontaktima faza, npr. između otopine i površine elektrode [11]. Elektrokemijski se članak sastoji od dva vodiča,

referentne elektrode i indikatorske elektrode, koji su uronjeni u otopinu elektrolita. Referentna elektroda ima točno poznat elektrodni potencijal (E_{ref}), koji ne ovisi o koncentraciji analita niti o koncentraciji drugih iona u otopini, dok indikatorska elektroda razvija potencijal (E_{ind}) ovisno o aktivitetu analita, tj. Daje odziv na promjene koncentracije iona analita, koji bi u idealnom slučaju trebao biti brz i reproducibilan [12]. Ako se tijekom kemijske reakcije za vrijeme titracije koncentracija onog iona koji određuje potencijal mijenja zbog reakcije neutralizacije, taloženja, redoks-procesa ili stvaranja kompleksa, mijenjat će se i potencijal indikatorske elektrode.

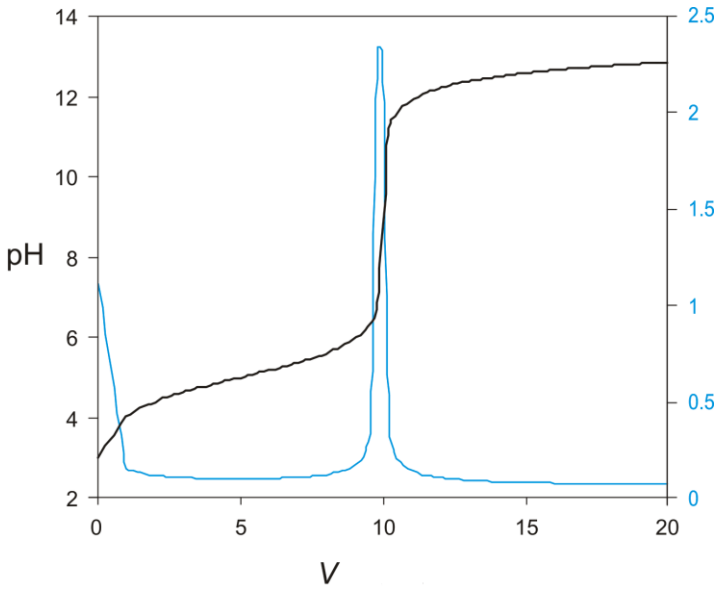
Primjena potenciometrijskih senzora vezana je za promjene potencijala u otopini analita koje se događaju u funkciji koncentracije analita. Da bi se mogla pratiti promjena potencijala u titracijskom sustavu, potrebna je kemijska reakcija. U slučaju određivanja anionskih tenzida, veličina promjene potencijala ovisi o koncentraciji analita i produktu topljivosti soli koja je nastala u reakciji između anionskog tenzida (analita) i kationskog tenzida (titransa). Soli niskog produkta topljivosti daju stabilne ionske asocijate, zbog čega je promjena potencijala u točki ekvivalencije kod njih veća, nego kod soli s višim produktom topljivosti. Na početku titracije, tenzidna ionsko-selektivna elektroda odgovara na analit, koji je anionski tenzid. Tijekom titracije on se taloži s titransom (kationski tenzid). Nakon postizanja završne točke na potencijal elektrode utječe titrans, odnosno kationski tenzid. Budući da za veliku promjenu potencijala u području završne točke titracije ionski asocijat treba biti što manje disociran, dobar titrans je reagens s velikim afinitetom za analit [9].

Potenciometrijska mjerenja mogu se podijeliti na: potenciometrijsku titraciju i direktnu potenciometriju.

2.3.1. Potenciometrijska titracija

Potenciometrijska titracija je titracija u kojoj se za detekciju završne točke koristi ion-selektivna elektroda (ISE). To je volumetrijska metoda kojom se mjeri potencijal između dvije elektrode (referentne i indikatorske elektrode) kao funkcija dodanog volumena reagensa. Temeljni princip potenciometrijske titracije je određivanje nepoznate koncentracije ispitivane otopine titracijom sa standardnom otopinom pri čemu nagla promjena potencijala indikatorske elektrode ukazuje na završnu točku titracije [12]. Instrumentalno određivanje završne točke pouzdanije je od titracija s kemijskim indikatorima, jer vizualno određivanje završne točke

ima dosta subjektivnih faktora te se ne može koristiti u mutnim i obojenim otopinama. Potenciometrijske se titracije mogu lako automatizirati, ali imaju i nedostatak, jer je za njihovo izvođenje potrebno više vremena nego za titracije uz indikatore [9]. Potenciometrijske metode određivanja završne točke titracije mogu se primijeniti kod više vrsta titracija, poput kiselo-baznih, taložnih, redoks i drugih tipova titracija. Dio krivulje s maksimalnom promjenom potencijala predstavlja ekvivalentnu točku titracije koja se točno izračunava iz diferencijalne krivulje ΔE/ΔV, prikazan je na Slici 12.



Slika 12. Karakteristična titracijska krivulja kiseline nekom jakom bazom i njezina prva derivacija (plava linija).

2.3.2. Direktna potenciometrija

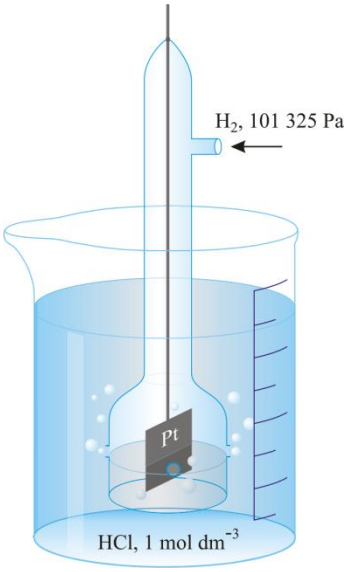
Direktna potenciomerija podrazumijeva usporedbu potencijala nastalog na indikatorskoj elektrodi u ispitivanom uzorku s potencijalom indikatorske elektrode u više standardnih uzoraka. Koristi se kada se želi izmjeriti potencijal indikatorske elektrode uronjene u ispitivanu otopinu i otopinu koja sadrži poznatu koncentraciju analita [12]. Direktna potenciometrija je široko rasprostranjena metoda izvođenja ionske analize pomoću ion-selektivne elektrode. Ova metoda je iznimno učinkovita kada korisnici moraju brzo izmjeriti velike količine uzoraka s puno različitih koncentracija i pokazala se kao brza metoda za određivanje aktiviteta brojnih kationa i aniona. Direktna potenciometrijska analiza može se lako prilagoditi za kontinuirano i automatsko bilježenje analitičkih podataka.

2.3.3. Referentna elektroda

Referentna elektroda je elektroda čiji je potencijal poznat i potpuno neovisan o koncentraciji, odnosno aktivitetu analita ili drugih iona prisutnih u otopini. Kao referentne elektrode najčešće se koriste kalomel (Hg/Hg_2Cl_2) i srebro/srebrov klorid elektroda (Ag/AgCl), koje služe kao standard prema kojem mjerimo potencijal druge elektrode ili prema kojem kontroliramo vanjski napon kojeg dovodimo na drugu (radnu ili indikatorsku) elektrodu [10]. Ova elektroda ima stalan potencijal koji se ne mijenja tijekom vremena i upravo taj potencijal služi kao standard pomoću kojeg se mjeri potencijal druge elektrode. Referentne elektrode sastoje se od redoks-sustava kod kojih se lako može kontrolirati aktivitet oksidiranog i reduciranog oblika, a takvom kontrolom postiže se stabilnost potencijala referentne elektrode. Univerzalna referentna elektroda je standardna vodikova elektroda (SVE), čiji je standardni potencijal nula, a svim drugim elektrodama se potencijal određuje u odnosu na SVE.

Standardna vodikova elektroda – sastoji se od pločice platinirane platine (spužvaste platine) koja je uronjena u otopinu vodikovih iona čiji je aktivitet 1 i kroz koju se propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa. Ova elektroda temelji se na reakciji:

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftarrows H_2(g) \qquad (1).$$



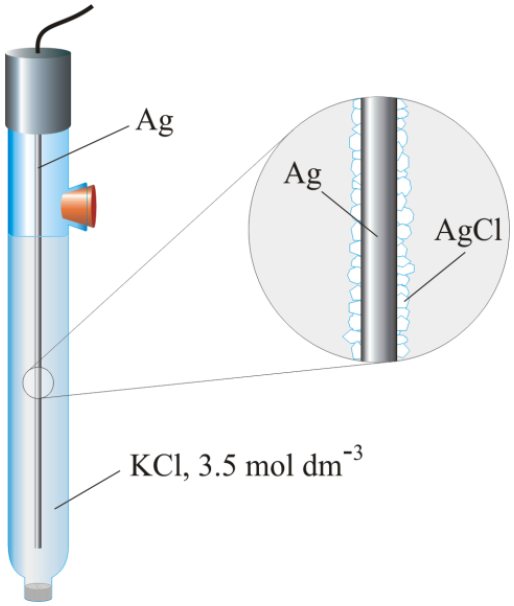
Slika 13. Standardna vodikova elektroda.

Zbog zahtjevnosti održavanja, standardna vodikova elektroda zamjenjuje se sa sekundarnim referentnim elektrodama čiji su potencijali određeni u odnosu na vodikovu elektrodu.

Srebro/srebrov (I) klorid elektroda, Ag/AgCl – jedna je od najčešće korištenih referentnih elektroda, a sastoji se od srebrne žice prevučene tankim slojem srebrova (I) klorida koja je uronjena u otopinu kalijeva klorida (Slika 14). Ta otopina je točno poznate koncentracije i zasićena je srebrovim (I) kloridom.
Ova elektroda temelji se na reakciji:

$$AgCl\ (s) + e^- \longrightarrow Ag\ (s) + Cl^-\ (aq) \qquad (2).$$

Zbog svoje jednostavnosti, stabilnosti, neotrovnosti i niske cijene ima vrlo široku primjenu.



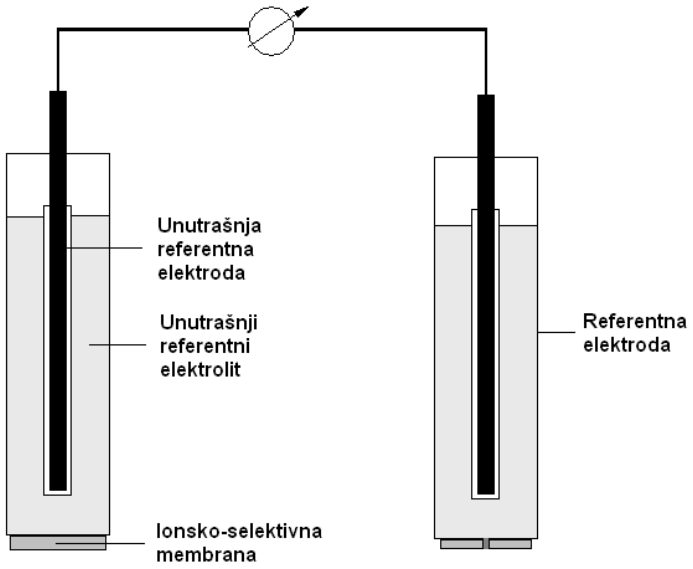
Slika 14. Srebro/srebrov (I) klorid referentna elektroda, Ag/AgCl.

2.3.4. Indikatorska elektroda

Indikatorske elektrode većinom imaju visoki stupanj selektivnosti na ispitivane ionske vrste, a odzivi su izrazito brzi i reproducibilni. Indikatorske elektrode koje koristimo u potenciometriji razvrstavamo na temelju razlike u načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina. Ova razlika potencijala posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Pritom nastaje razdvajanje naboja na dodirnoj površini, a time i razlika potencijala između elektrode i otopine koja je s njom u kontaktu [10]. Na temelju te razlike u načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektrode s otopinom, razvrstavamo ih u dvije kategorije: metalne elektrode i membranske (selektivne) elektrode.

Metalne elektrode – dijele se na elektrode I., II. I III. Reda. *Elektrode I.* reda su metali koji se nalaze u ravnoteži sa svojim kationima i povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini proporcionalno raste i potencijal. *Elektrode II.* Reda se koriste kao indikatorske elektrode za vlastite katione, ali i za određivanje aniona koji s kationom metala stvaraju teško topljive taloge, dok su *elektrode III.* Reda indikatorske elektrode kojima je elektrodni potencijal funkcija koncentracije nekog kationa koji nije kation metala od kojeg je načinjena ta elektroda. Koncentracija kationa elektrode III. Reda kontrolirana je koncentracijom zajedničkog aniona, koja ovisi o koncentraciji drugog kationa. Zbog ravnoteže koju je nužno uspostaviti da se dobije stabilni potencijal, ove elektrode su spore i nestabilne, te se ne upotrebljavaju često pri potenciometrijskim mjerenjima.

Ionsko-selektivne (membranske) elektrode – elektrokemijski senzori koji imaju široku primjenu u potenciometriji, jer su dizajnirani tako da je njihov potencijal ovisan o aktivitetu neke ionske vrste prisutne u elektrokemijskoj ćeliji. One pokazuju visoki stupanj selektivnosti za neki od iona prisutnih u otopini. Pretpostavimo li graničnu površinu između dviju elektrolitnih faza kroz koju može prolaziti jedna ionska vrsta, tada se ovisno o aktivitetu tih aktivnih iona s jedne, odnosno druge strane na graničnoj površini pojavljuje razlika potencijala [14]. Mjerenje ionsko-selektivnom elektrodom izvodi se u elektrokemijskoj mjernoj ćeliji, a ta ćelija sastoji se od dva galvanska polučlanka: ionsko-selektivne elektrode i referentne elektrode (Slika 15).



Slika 15. Elektrokemijska mjerna ćelija s ionsko-selektivnom elektrodom.

ISE daju odziv na aktivitet iona analita, a logaritam aktiviteta analita proporcionalan je izmjerenom na membrani, u odnosu na referentnu elektrodu. U idealnom slučaju na membrani nastaje elektrodni potencijal koji odgovara Nernstovoj jednadžbi:

$$E = E° + \frac{RT}{zF}\ ln\ \frac{a_V^n}{a_M^m} \qquad (3)$$

gdje je:

E = elektrodni potencijal ili elektromotorna sila (EMS)

E° = standardni elektrodni potencijal

R = univerzalna plinska konstanta

T = termodinamička temperatura

F = Faradayeva konstanta

z = nabojni broj primarnog iona

a_V = aktivitet primarnog iona (A) u vodenoj otopini analita (V)

a_R = aktivitet primarnog iona u membranskoj fazi (M)

n = stehiometrijski koeficijent oksidiranog oblika

m = stehiometrijski koeficijent reduciranog oblika.

Izraz $\frac{RT}{zF}$ označava se kao Nernstov nagib elektrode S. Aktivitet iona u otopini je termodinamička veličina. Predstavlja produkt srednjeg koeficijenta aktiviteta *f* i koncentracije *c*: a = *f* × c. U idealnim otopinama vrijednost za *f* iznosi 1, iz čega proizlazi da je aktivitet iona jednak njegovoj koncentraciji [10, 11].

Za osjetljivo i selektivno prepoznavanje određene ionske vrste odgovorna je membrana, a ona mora biti propusna samo za ion koji ima isti predznak naboja kao i mjereni ion. Ovo svojstvo se naziva permselektivnost [9]. Prema sastavu membrane, ionsko-selektivne elektrode mogu biti elektrode sa čvrstom membranom i elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom.

Elektrode sa čvrstom membranom su elektrode čije je membrana sastavljena od jedne ili više kristaličnih tvari. Potencijal takve membrane ovisan je o koncentraciji iona prenosioca naboja na njenu površinu [9].

Elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom su elektrode čija membrana sadrži tvar koja posjeduje sposobnost izmjene iona. Ove elektrode mogu biti izrađene od posebne vrste stakla

(npr. staklena pH elektroda) ili od neke organske ionsko-izmjenjivačke tvari otopljene u pogodnom otapalu u plastificiranom, najčešće PVC matriksu. Potencijal membrane određen je izmjenom iona iz otopine s ionima vezanim na izmjenjivačku tvar u membrani [9].

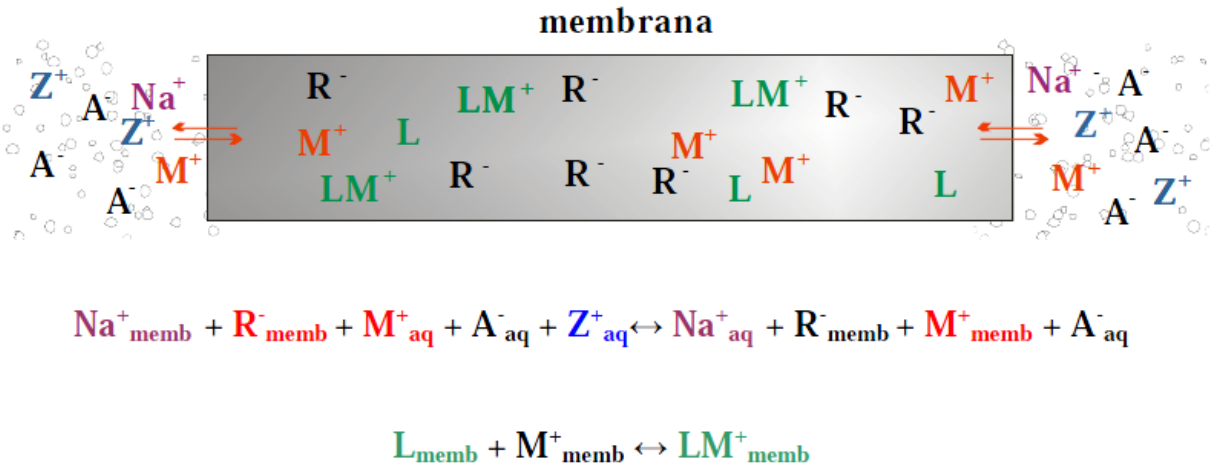
Membrana ISE sastoji se od [15]:

- ionofora → omogućava selektivno i reverzibilno vezanje određenog iona čime se određuje selektivnost membrane
  → glavna komponenta u membrani
- plastifikatora → omogućava dobru mobilnost iona u membrani
  → mora biti lipofilan i ne smije otapati membranu
- lipofilnih iona → poboljšavaju selektivnost membrane
- polimera (prisutan u homogenim membranama).

Najveće prednosti ionsko-selektivnih elektroda su te što su izrazito jeftine i jednostavne za uporabu, mogu biti minijaturizirane i pomoću njih se mogu izvoditi *on-line* i *in-situ* mjerenja i brzo dobiti čitav niz informacija koje se ne mogu dobiti drugim analitičkim metodama. U idealnom slučaju ovakve elektrode ne troše nikakav analit tijekom mjerenja i u većini slučajeva ne zahtijevaju posebnu pripremu uzoraka. Najviše se primjenjuju u kliničkim analizama, gdje su potrebni mjerni instrumenti za mjerenja u vrlo malim uzorcima ili za *in-situ* mjerenja.

2.3.5. Princip određivanja potencijala

Potenciometrijska određivanja temelje se na mjerenju razlike potencijala između referentne i indikatorske elektrode, a promjena potencijala izazvana promjenom koncentracije analita posljedica je prisutnosti ionofora i lipofilnih dodataka u membrani. Kemijska reakcija uzrokuje gibanje iona kroz membranu u obliku kompleksa s ionoforom sve dok se ne uspostavi ravnotežna razlika potencijala. Na Slici 16 prikazane su reakcije koje se odvijaju u membrani.



Slika 16. Shema djelovanja ionsko-izmjenjivačkih membrana s ionoforom; L – ionofor, LM^+ - kompleks ionofor-kation, M^+ - ispitivani kation, A^- - anion, Na^+ - hidrofilni kation iz lipofilnog dodatka, R^- - lipofilni anion iz lipofilnog dodatka, Z^+ - interferirajući kation [16].

Referentna elektroda ima konstantan potencijal bez obzira na promjenu aktiviteta iona u otopini, dok indikatorska elektroda na promjenu aktiviteta iona reagira promjenom potencijala pa se potencijal bilo koje elektrokemijske ćelije može izraziti pomoću jednadžbe [17]:

$$EMS = E_{ind} - E_{ref} + E_{pren} \quad (4)$$

gdje je EMS – elektromotorna sila (potencijal elektrokemijske ćelije)

E_{ind} – potencijal indikatorske elektrode

E_{ref} – potencijal referentne elektrode

E_{pren} – prenapon.

Konvencionalno referentna elektroda se gleda kao anoda, a indikatorska elektroda kao katoda. Prenapon se javlja na granici dvaju elektrolita, odnosno javlja se u području kontakta referentne elektrode i ispitivane otopine. Potencijal indikatorske elektrode javlja se kao rezultat promjene aktiviteta iona koji se određuje u ispitivanoj otopini, a matematički odnos između aktiviteta iona mjerene otopine i izmjerenog potencijala opisan je Nernst-ovim izrazom:

$$E = E_0 \pm \frac{RT}{zF} \ln a \quad (5)$$

gdje je a = aktivitet iona.

Jednadžbu (5) možemo prikazati u logaritamskom obliku:

$$E = E_0 \pm \frac{2{,}303 \cdot RT}{zF} \log a \qquad (6).$$

Izraz ispred logaritma u Nernst-ovom izrazu predstavlja Nernst-ov nagib elektrode (slope, *S*) i on pri standardnoj temperaturi od 298 K iznosi 0,059 V za jednovalentne katione kod kojih je naboj iona z = +1. Nernst-ov nagib elektrode odgovara promjeni potencijala u sustavu koja je uzrokovana promjenom aktiviteta analita za faktor deset i taj izraz vrijedi samo onda kada elektroda pokazuje odziv jedino na ione analita.

Nernst-ov nagib elektrode (slope, S): $S = \frac{2{,}303 \cdot RT}{zF}$ (7).

Ako izraz (7) uvrstimo u (6) dobijemo: $E = E_0 \pm S \cdot \log a$ (8).

Predznak ispred izraza za nagib je pozitivan ako se radi o mjerenju potencijala nastalog ispitivanjem kationskih tenzida, a ako se radi o anionskim tenzidima predznak će biti negativan.

Aktivitet je mjerilo interakcije između različitih molekula unutar nekog ne idealnog sustava i predstavlja efektivnu koncentraciju iona, koja je obično manja od stvarne koncentracije. Aktivitet mjerenog iona u vezi je s koncentracijom preko koeficijenta aktiviteta i dan je izrazom:

$$a = f \cdot c \qquad (9)$$

gdje je: a – aktivitet iona
f – koeficijent aktiviteta
c – koncentracija iona.

U jako razrijeđenim otopinama gdje je koncentracija iona manja od 0,001 mol dm^{-3} koeficijent aktiviteta iznosi 1, a aktivitet iona približno odgovara koncentraciji. Koeficijent aktiviteta može se izračunati pomoću Debey-Hückelove jednadžbe:

$$-\log f = \frac{A \cdot z^2 \sqrt{I}}{1 + B \cdot r\sqrt{I}} \qquad (10)$$

gdje je: *I*- ionska jakost otopine

z- nabojni broj iona

r – efektivni ionski radijus u angstremima (1Å = 10^{-8}cm).

A, B – konstante ovisne o temperaturi i prirodi otapala

(za vodene otopine pri 25°C, A iznosi 0,51, a B iznosi 0,33).

Ionska jakost otopine je mjerena koncentracija iona u otopini i jednaka je polovini zbroja produkata koncentracije *c* i kvadrata naboja *n* svakog iona u otopini:

$$I = \frac{1}{2}\sum c \cdot z^2 \qquad (11).$$

U praksi se koeficijent aktiviteta f za otopine niže ionske jakosti (I<0.5) izračunava pomoću Daviesove jednadžbe:

$$-\log f = A \cdot z\left[\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}2 \cdot I\right] \qquad (12)$$

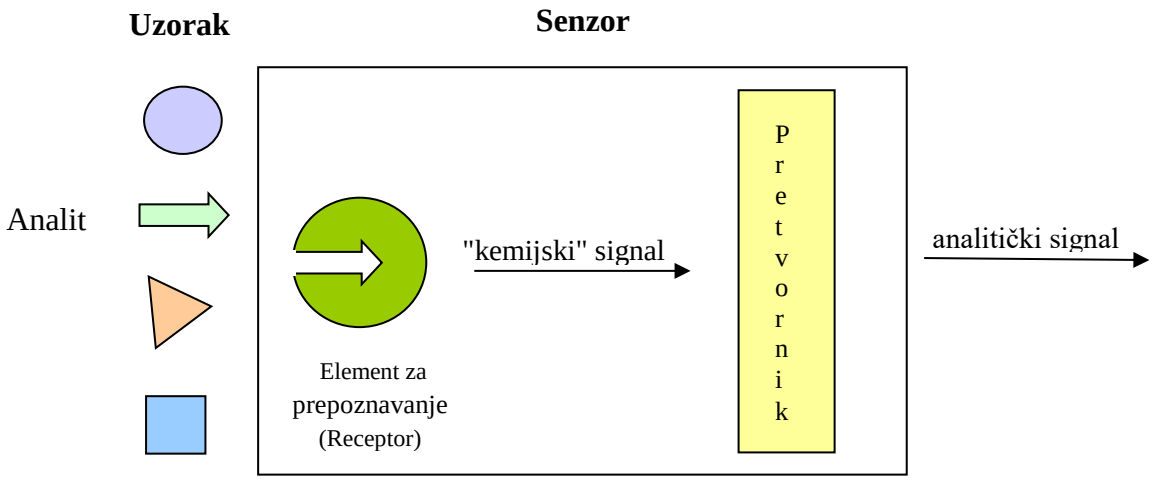
gdje A za vodu kao otapalo ima vrijednost 0,512.

Dakle, aktivitet primarnog iona u membrani, *a* se u idealnom slučaju može smatrati konstantnim, pa izraz (5) nakon transformacije glasi:

$$E = E_A{}^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln a \qquad (13).$$

2.4. KEMIJSKI SENZORI

Kemijski senzori su uređaji za pretvorbu kemijske ili biološke veličine u električni signal. Područje primjene kemijskih senzora je raznoliko. Ciljani analiti mogu biti razni kationi ili anioni, zatim plinovi, otrovne organske pare, različiti metaboliti, proteini, mikroorganizmi itd. Veliku podgrupu kemijskih senzora čine biosenzori, senzori koji određuju neku biološku veličinu (šećere, proteine, enzime, antitijela) [9]. Kemijski senzor se sastoji od dijela za selektivno prepoznavanje analita i od pretvorničkog dijela koji informaciju o analitu pretvara u električni signal (Slika 17).



Slika 17. Shema senzora.

Elektrokemijski senzori su najrazvijenija grupa senzora upravo zbog svoje jednostavnosti, minijaturizacije, niske cijene, automatizacije, te visoke selektivnosti i kratkog vremena odziva. Obzirom na elektrokemijsku veličinu koju mjere, ovi senzori se dijele na potenciometrijske koji mjere napon, zatim amperometrijske koji mjere struju i konduktometrijske koji mjere otpor. Unatoč tome što svaka vrsta senzora mjeri drugu veličinu, ipak im je zajednička karakteristika da koriste elektrode na kojima se odvijaju kemijske reakcije ili na njima dolazi do izmjene prijenosa naboja. Ime senzora koji se koristi u praksi često oblikuje veličina koja je pretvorena u električni signal, pa tako primjerice kemijski senzori za detekciju plinova u zraku se nazivaju plinski senzori, kemijski senzor za detekciju vlage se skraćeno naziva senzor vlage, dok se amperometrijski senzor za određivanje šećera u krvi naziva glukozni senzor.

Kemijskim senzorima se može odrediti ciljani analit u prisutnosti interferirajućeg sastojka i oni imaju sposobnost više ili manje selektivnog prepoznavanja analita (Slika 17). Element za prepoznavanje tzv. receptor je odgovoran za selektivno vezanje analita, pri čemu dolazi do interakcije između analita i receptora i promjene jednog ili više fizikalno-kemijskih svojstava. Pri tome ih pretvornik prevodi u mjerljiv izlazni signal, koji se može pojačati, obrađivati i prikazivati u pogodnom obliku. Dakle, može se reći da je odabir elementa za prepoznavanje i pretvornika iznimno važan jer time se postižu bolje osobine kemijskog senzora.

Karakteristike senzora su njegova selektivnost, osjetljivost, točnost, stabilnost i trajnost. Selektivnost pokazuje u kojoj mjeri senzor razlikuje analit od supstanci slične ili različite kemijske strukture i praktično je određena elementom za prepoznavanje (receptorom). Osjetljivost senzora je određena receptorom i pretvornikom. Osjetljivost senzora moguće je povećati uvođenjem dodatnih stupnjeva pojačavanja signala i tako povećati njegovu preciznost i sniziti granicu detekcije [9]. Kod potenciometrijskih senzora pri interakciji analita i receptora dolazi do promjene elektrodnog potencijala receptora u funkciji koncentracije analita. Da bi signal bio što bolji i jasniji, pretvornik pojačava izlazni naponski signal (pri nultoj struji) te ga obrađuje i prikazuje u pogodnom obliku.

2.4.1. Kemijske interferencije i selektivnost

Selektivnost ionsko-selektivne elektrode određuje njezinu osjetljivost na neki od iona prisutnih u otopini. Otopina uz primarni ion (analit) A, sadrži i intreferirajući ion B.

Dakle, može se identificirati željeni analit, ali se pri tome moraju ukloniti smetnje koje mogu utjecati na rezultate analize. Senzor je selektivan ukoliko je signal samo funkcija koncentracije analita prisutnog u uzorku. Selektivnost ponajviše ovisi o selektivnom elementu (element za prepoznavanje), iako i vrsta pretvornika može pridonijeti većoj selektivnosti senzora [10]. Odziv membrane u prisustvu nekoliko različitih iona uvjetovan je konstantama ravnoteže reakcija izmjene primarnog i interferirajućeg iona između organske i vodene faze. Taj rezultirajući potencijal se može točno opisati pomoću koeficijenta potenciometrijske selektivnosti, a da prije toga nije poznata niti jedna konstanta ravnoteže.

Koeficijent potenciometrijske selektivnosti može biti definiran iz linearnog dijela odziva membrane na primarni i interferirajući ion. Funkcija odziva na interferirajući ion B definirana je, jednako kao i funkcija odziva na analit, Nernstovim izrazom [12]:

$$E_B = E_B^\circ + \frac{RT}{z_B F} \ln a_{B,WA} \tag{14}$$

gdje su:

$a_{B,WA}$ = aktivitet interferirajućeg iona B u vodenoj otopini analita (w_A),

z_B = nabojni broj interferirajućeg iona B,

E_B = elektromotorna sila (EMS) ili potencijal

E_B^o = standardni elektrodni potencijal.

Ukoliko se odziv za interferirajući ion B opiše koristeći standardni elektrodni potencijal E_A, iz jednadžbe (14) dobije se sljedeći izraz:

$$E_B = E_A^\circ + (E_B^\circ - E_A^\circ) + \frac{RT}{z_B F} \ln a_{B,WA}. \tag{15}$$

Koeficijent potenciometrijske selektivnosti je poznat pod nazivom Nikolskiijev koeficijent i ovisan je o razlici elektromotornih sila [EMS = $(E_B^\circ - E_A^\circ)$], a na odsječku funkcija lineranog odziva za analit interferirajući ion se može izraziti:

$$K_{A,B}^{Pot} = e^{\frac{z_A F}{RT}(E_B^\circ - E_A^\circ)} \tag{16}$$

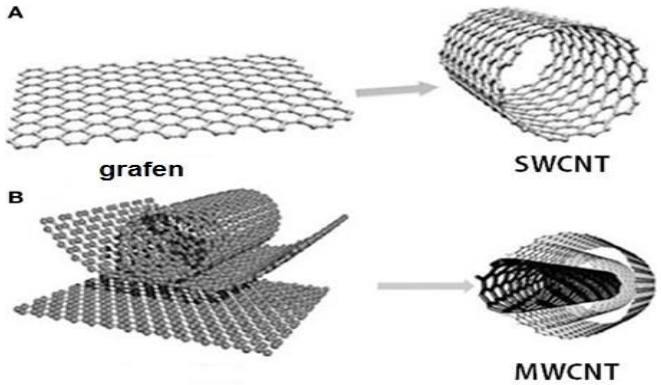
$K_{A,B}^{Pot}$ je koeficijent potenciometrijske selektivnosti i ovisan je o sastavu membrane, konstanti nastajanja kompleksa liganda i ispitivanog iona i lipofilnosti ispitivanih iona.

2.5. NANOČESTICE U POTENCIOMETRIJI

Čestice nekog elementa odnosno strukture čije se dimenzije izražavaju u nanometrima (< 100 nm) nazivaju se nanočesticama. Takva čestica sadrži do 108 atoma ili molekula i smanjivanjem dimenzije prestaje biti nanočestica u onom trenutku kada joj je kristalna struktura različita od strukture masivnog uzorka [18]. Ove vrste čestica su specifične po tome što su zadržale sva svojstva elementa i pritom su poprimile neka posebna svojstva koja su postala predmet intenzivnog znanstvenog istraživanja. Zbog svoje građe posjeduju neka izvanredna svojstva kao što su: neobična čvrstoća, termička vodljivost te jedinstvena električna svojstva kao što su visoki prijenos naboja i izvanredni električni kapacitet. Zbog ovakvih svojstava mogu imati primjenu u nanotehnologiji, elektronici, znanosti o materijalima i biomedicini, a posebno obećavajuće područje istraživanja je potenciometrija temeljena na senzorskim elektrodama obogaćenim nanočesticama [19, 20].

2.5.1. Ugljikove nanočestice

Ugljikove strukture cilindričnog oblika, tzv. nanocjevčice (eng. *Carbon nanotubes*, CNT), izgrađene su samo od atoma ugljika koji su raspoređeni u šesterokutnu ravnu mrežu koja u čvorovima ima atome. Ta dvodimenzionalna rešetka se zove grafen. Kao što se vidi i na Slici 18, CNT mogu imati jednu stjenku (eng. *Single-walled carbon nanotubes*, SWCNT) ili više stjenki (eng. Multi-*walled carbon nanotubes,* MWCNT). Jednostjenčane nanocjevčice različitog tipa možemo dobiti tako da izaberemo jedan sloj grafena i zarolamo ga na različite načine. Prema kutu kiralnosti postoje tri tipa nanocjevčica: fotelje, cik-cak i kiralne. Višestjenčane nanocjevčice sastoje se od nekoliko koncentričnih jednostjenčanih nanocjevčica [21].



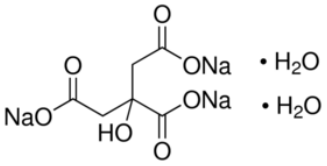
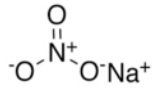
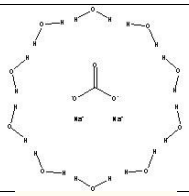
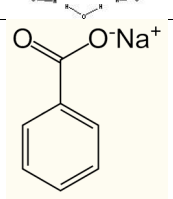
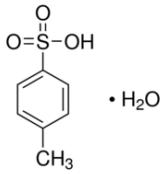
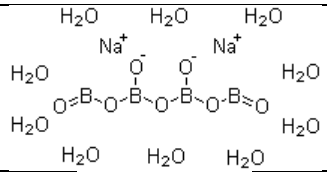
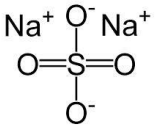
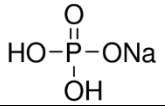
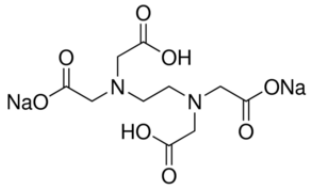
Slika 18. Cilidrične nanostrukture ugljika, a)grafen i jednostjenčana nanocjevčica, b) grafen i višestjenčana nanocjevčica.

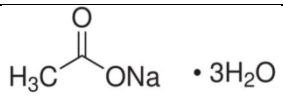
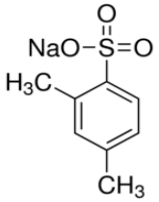
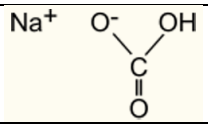
3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. REAGENSI

3.1.1. Interferenti

Tablica 2: Naziv, struktura i molarna masa interferenata.

NAZIV	STRUKTURA	MOLARNA MASA g/mol
Natrijev citrat $C_6H_5Na_3O_7$ x $10H_2O$		294,10
Natrijev nitrat ($NaNO_3$)		85,01
Natrijev karbonat, kristalni (Na_2CO_3 x $10H_2O$)		286,14
Natrijev benzoat ($C_7H_5NaO_2$)		144,11
p-toluensulfonska kiselina ($C_7H_7NaO_3S$)		194,19
Natrijev borat ($Na_2B_4O_7$ x $10H_2O$)		381,43
Natrijev sulfat (Na_2SO_4)		142,04
Natrijev fosfat (NaH_2PO_4)		119,98
Natrij etilendiamintetraoctena kiselina (Na_2EDTA)		372,24

Natrijev acetat trihidrat ($CH_3COONa \times 3H_20$)		136,08
Natrijev ksilensulfonat ($C_8H_9NaO_3S$)		208,21
Natrijev hidrogenkarbonat ($NaHCO_3$)		84,01

3.1.2. Neionski tenzidi

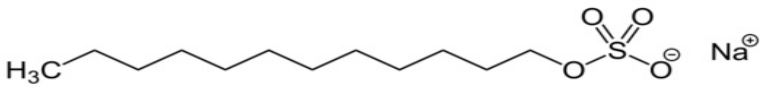
Tablica 3. Neionski tenzidi.

NEIONSKI TENZID	BROJ ETOKSI (EO) SKUPINA	MOLARNA MASA g/mol
Genapol T 080	8	395
Genapol T 110	11	745
Genapol T 250	25	1360
Genapol T 500	50	2460
Genapol T 800	80	3780

3.1.3. Anionski tenzid (analit)

Natrijev dodecil-sulfat (NaDDS), $NaC_{12}H_{25}SO_4$

Mr = 288,37 g mol^{-1}

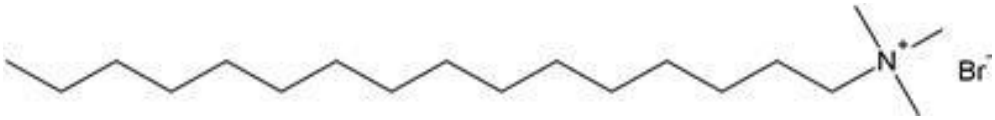


Slika 19. Struktura natrijevog dodecil-sulfata.

3.1.4. Kationski tenzid (titrans)

Heksadeciltrimetilamonijev bromid (CTAB), $C_{19}H_{42}BrN$

Mr = 364,45 g mol^{-1}



Slika 20. Struktura heksadeciltrimetilamonijeva bromida.

3.1.5. Komercijalni prozvodi (detergenti)

Korišteni komercijalni proizvodi s pripremljenim koncentracijama.

a) Jar (5 g/L)
b) Tipso (5 g/L)
c) Frosch (10 g/L)

} Detergenti za pranje posuđa.

d) Persil Sensitive (5 g/L) } Praškasti detergent za pranje rublja.

e) Persil Color-Gel (5 g/L) } Tekući detergent za pranje rublja.

3.1.6. Kemikalije za pripremu mebrane

- Dimetilformamid, DMF
- 1,3-didecil-2-imidazolijev klorid, DMIC
- Natrijev tetrafenilborat, NaTPB
- Diklormetan, CH_3Cl
- PVC matrica
- Orto-nitrofenil-oktil-eter, o-NPOE

3.2. INSTRUMENTACIJA

Za ispitivanje odzivnih karakteristika polimernih ionsko-selektivnih elektroda korišteni su sljedeći uređaji:

- automatski sustav za doziranje otopina s preciznošću 0,001 mL (765 Dosimat, Metrohm, Švicarska),
- jedinica za doziranje (806 Exchange unit, Metrohm, Švicarska),
- pH-metar (780 pH-meter, Metrohm, Švicarska), te
- magnetska miješalica (728 Stirrer, Metrohm, Švicarska).

a)  b) 

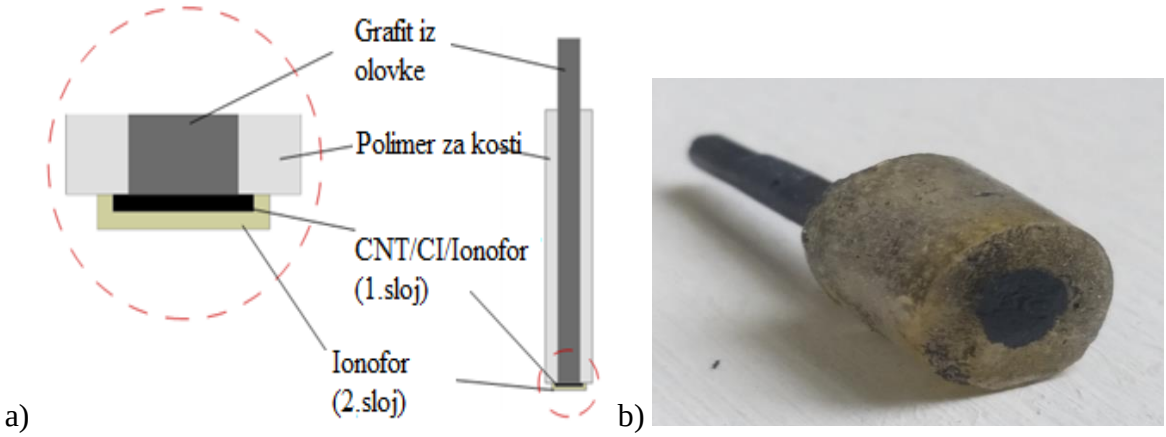
Slika 21. A) Prikaz aparature koja se koristila tijekom direktne potenciometrije i; b) Prikaz aparature koja se koristila tijekom potenciometrijske titracije.

Uređaj je kontroliran programom vlastite izrade, a dobiveni podatci o odzivnim karakteristikama su obrađeni u programu Microsoft Office Excel.
Sustav za ispitivanje sastojao se od CNTSS (*Carbon NanoTube Surfactant Sensor*) vlastite izrade i od referentne srebro/srebrov(I) klorid elektrode proizvođača Metrohm.

Pri potenciometrijskoj titraciji korišten je titrator 808 Titrando (Metrohm, Švicarska) kojim se upravljalo pomoću Tiamo softvera (Slika 21 b). Tijekom titracije otopine su se kontinuirano miješale pomoću magnetske mješalice sa stalkom tip 801 (Metrohm, Švicarska).

3.3. TENZIDNI SENZOR S NANOČESTICAMA

CNTSS potenciometrijski senzor koji je selektivan za tenzide (Slika 22).



Slika 22. A) Shematski prikaz i; b) fotografija izrađenog CNTSS senzora.

CNTSS senzor je jednostavan i jeftin senzor napravljen od grafitne mine oko koje se nalazi izolator. Na vrh senzora nanesena su dva sloja:

1. sloj

Priprema: MWCNT su raspršene u dimetilformamidu (DMF) pomoću ultrazvučnog homogenizatora, čime je dobivena otopina koncentracije 3 mg/mL, koja je zatim dodana ugljikovoj pasti. Disperziji je zatim dodan klor i miješa se do konačne koncentracije od 0,1%. Tako svježe pripremljen koktel 1. Sloja spreman je za upotrebu.

2. sloj

Priprema: 1,3-didecil-2-imidazolijev-tetrafenilborat (DMI-TPB) ionofor pripremljen je otapanjem ekvimolarne količine 1,3-didecil-2-imidazolijevog klorida (DMIC) i natrijevog tetrafenilborata (NaTPB) u diklormetanu. Novosintetizirani ionofor korišten je kao senzorni materijal u pripravi drugog sloja koji je još sadržavao PVC matricu i plastifikator orto-nitrofenil-oktil eter (*o*-NPOE) u omjeru 1:3.

Priprema CNTSS: Na neizolirani kraj grafita automatskom pipetom se nanese 10 mL koktela 1. Sloja i ostavi na sušenju 12 sati na sobnoj temperaturi. Dodatkom 10 mL koktela 2. Sloja na osušeni sloj 1, te sušenjem 12 sati na sobnoj temperaturi, napravljena je CNTSS elektroda, odnosno senzor koji se koristio za sva mjerenja (Slika 22). Prije i poslije mjerenja, senzor se ispere deioniziranom vodom, a između mjerenja se suši na zraku.

3.4. POSTUPAK MJERENJA

Sva mjerenja i titracije provedena su na sobnoj temperaturi uz miješanje na magnetskoj mješalici, bez posebnog podešavanja ionske jakosti i pH vrijednosti otopine, osim u slučajevima kada je to posebno naglašeno. Kao titrans je korištena otopina CTAB, a kao analit otopina NaDDS.

3.4.1. Utjecaj aniona (10 mmol/L) na odgovor CNTSS senzora

Ispitan je utjecaj nekoliko organskih i anorganskih aniona koji su najčešće prisutni u komercijalnim detergentskim proizvodima. Kao analit je korišten NaDDS u području od 10 μmol/L do 10 mmol/L, a koncentracija interferirajućih iona je bila 10 mmol/L.

3.4.2. Utjecaj broja etoksi skupina neionskog tenzida na titraciju anionskog tenzida kationskim

Ispitan je utjecaj nekoliko etoksiliranih neionskih tenzida na titracije anionskih tenzida.
Odabrani su neionski tenzidi s različitim brojem etoksi skupina koji se često susreću u komercijalnim detergentima i općenito u sredstvima za čišćenje. Kao titrans je korištena otopina CTAB.

3.4.3. Realni uzorci titracija anionskih uzoraka kationskim tenzidom uz sniženi pH

Titrirano je 5 komercijalnih detergenata s različitim sadržajem anionskih tenzida. Uzorci su titrirani s podešavanjem pH-vrijednosti na 3, gdje su titrirani samo anionski tenzidi. Kao titrans je korištena otopina CTAB. Svi detergenti su prethodno razrijeđeni, da bi se mogli koristiti za titraciju.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. METODA FIKSNIH INTERFERENATA

4.1.1. Utjecaj aniona (10 mmol/L) na odgovor CNTSS senzora

Utjecaj anionskih interferenata na odziv tenzidnog senzora za anionske tenzide definiran je Nikolskii-Eisemanovom jednadžbom:

$$E = E^0_{AS^-_{det}} - \frac{RT}{F}\ ln\left[a_{AS^-_{det}} + K^{pot}_{AS^-_{det}AS^-_{int}} a_{AS^-_{int}}\right] \qquad (16)$$

gdje je $K^{pot}_{AS^-_{det}AS^-_{int}}$ = koeficijent potenciometrijske selektivnosti, a $a_{AS^-_{det}}$ i $a_{AS^-_{int}}$ su aktiviteti iona analita (det) i interferenta (int).

Glavna karakteristika ionsko selektivnog senzora je da prepoznaje određeni ion ili skupinu iona, odnosno ion analita uz minimalni utjecaj interferirajućeg iona. Utjecaj interferirajućeg iona definiran je koeficijentom selektivnosti. Metoda fiksnih interferenata (FIM) je korištena za određivanje potenciometrijske selektivnosti CNTSS prema različitim anionima koji su uobičajeni u formulacijama komercijalnih proizvoda. Pri tome je odziv CNTSS senzora mjeren u različitim koncentracijama analita NaDDS, $a_{AS^-_{det}}$, i stalnoj koncentraciji interferirajućeg aniona, $a_{AS^-_{int}}$. Eksperimentalni rezultati uspoređeni su sa modelnim rezultatima koji su dobiveni koristeći Nikolskii-Eisemanovu jednadžbu. Programski dodatak Solver u MS Excelu korišten je za uglavljivanje eksperimentalnog i teoretskog rezultata metodom najmanjih kvadrata i dobivanje koeficijenta selektivnosti za svaki anion[22-24]. Izračunati koeficijenti selektivnosti se nalaze u Tablici 2. NaDDS je korišten kao analit pri svim mjerenjima u području od 10 μmol/L do 10 mmol/L, a fiksna koncentracija interferirajućih iona je bila 10 mmol/L.

CNTSS senzor je pokazao izvrsnu selektivnost za NaDDS u odnosu na ispitane anorganske i organske anione.

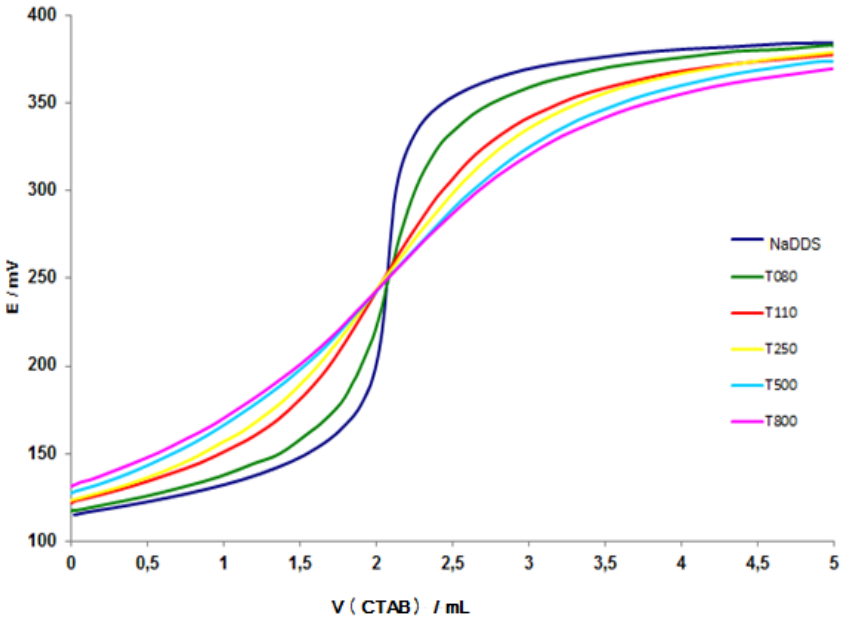
Tablica 4. Koeficijenti potenciometrijske selektivnosti različitih organskih i anorganskih aniona dobiveni metodom fiksnih interferenata.

INTERFERENT, X	$K_{DS,X}^{pot}$
EDTA*	5.1×10^{-4}
Citrat	4.8×10^{-4}
Benzoat	7.2×10^{-4}
Toluensulfonat	4.5×10^{-4}
Ksilensulfonat	8.1×10^{-4}
Hidrogenfosfat	8.9×10^{-4}
Hidrogenkarbonat	4.2×10^{-4}
Nitrat	4.8×10^{-4}
Borat	4.3×10^{-4}
Sulfat	3.3×10^{-4}
Hidrogensulfat	6.0×10^{-4}
Karbonat	1.9×10^{-4}

*Etilendiamintetraoctena kiselina

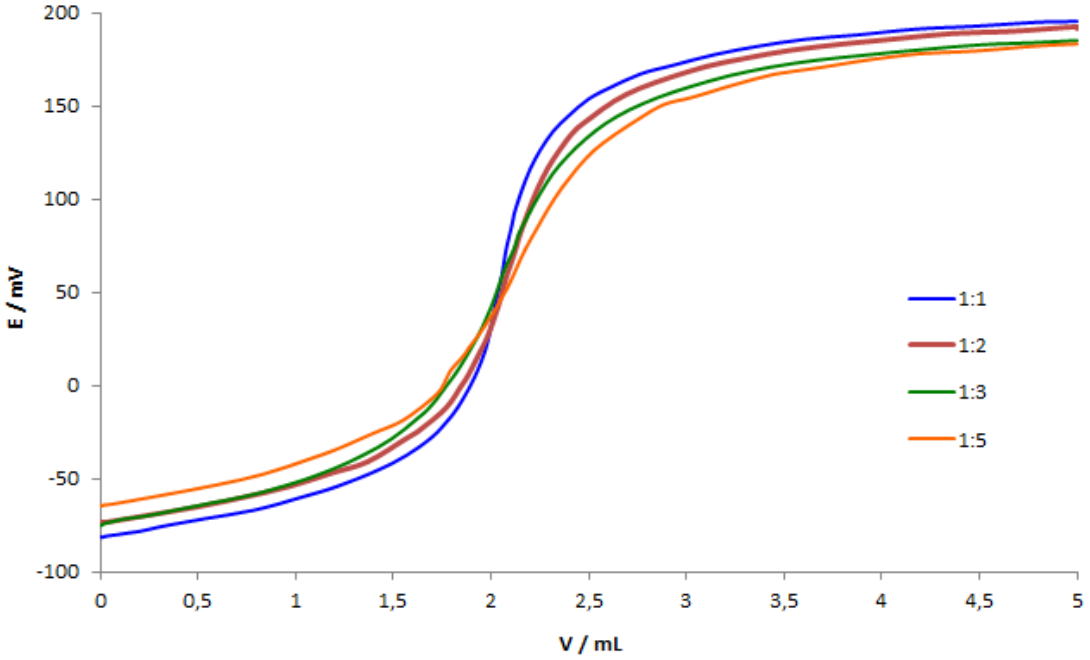
4.2. UTJECAJ BROJA ETOKSI SKUPINA NA TITRACIJU ANIONSKOG TENZIDA KATIONSKIM

Neionski tenzidi koji sadrže jedinice poli(etilen oksida) ili poli(propilen oksida) kompleksiraju s metalnim kationima ion-dipol interakcijama [25]. Etoksilirani neionski tenzidi (engl. *Ethoxylated nonionic surfactants* – EONS) sastavni su dio detergenata koji sadrže anionske tenzide. Među njima se najviše koriste etoksilirani alkoholi. Mnogi komercijalni proizvodi sadrže anionske tenzide u kombinaciji s neionskim, jer su nekompatibilni s kationskim tenzidima. Stoga je istražen utjecaj kemijske prirode neionskih tenzida, odnosno broja etoksi grupa na titracije anionskih tenzida. Prvo je bilo potrebno utvrditi utjecaj prirode EONS-a (broj etoksi grupa) pri fiksnom omjeru NaDDS:EONS (1:2) na izgled titracijske krivulje pri titraciji NaDDS s titransom CTAB ($c=4x10^{-3}M$). Broj etoksi grupa bio je: Genapol T 080 (8 etoksi grupa), Genapol T 110 (11 etoksi), Genapol T 250 (25 etoksi grupa), Genapol T 500 (50 etoksi grupa) i Genapol T 800 (80 etoksi grupa) (Slika 23).



Slika 23. Utjecaj prirode neionskih tenzida s različitim brojem etoksi grupa i fiksnim molarnim omjerom NaDDS ($c=4x10^{-3}M$):Genapol T 080/110/250/500/800 ($c=1x10^{-2}M$) = 1:2 na izgled titracijske krivulje s titransom CTAB ($c=4x10^{-3}M$).

Titracijska krivulja za NaDDS uz neionski tenzid, Genapol T 080 (8 etoksi grupa), pokazuje vrlo simetričan oblik sa strmim skokom u točki ekvivalencije, dok uz Genapol T 800 (80 etoksi grupa), krivulja gubi svojstveni skok u točki ekvivalencije te je točka infleksije slabo vidljiva. To se događa zbog toga što povećanjem broja etoksi grupa dolazi do snažnijeg utjecaja na potenciometrijsku titraciju i do iskrivljenja titracijske krivulje što rezultira lošijom detekcijom završne točke. Titracijske krivulje u prisutnosti neionskih tenzida s manjim brojem etoksi grupa su simetrične, dok su u prisutnosti tenzida s većim brojem etoksi grupa asimetrične. Stoga, može se zaključiti da stupanj asimetrije raste porastom broja etoksi grupa u molekuli neionskog tenzida. Isto tako, ispitan je i utjecaj koncentracije neionskih tenzida na izgled titracijske krivulje. Za ta istraživanja odabran je Genapol T 80 koji je dodavan u otopinu anionskog tenzida u različitim omjerima u odnosu na anionski tenzid.



Slika 24. Utjecaj različitih molarnih omjera NaDDS: Genapol T 080 (8 etoksi grupa) na oblik titracijske krivulje s titransom CTAB ($c=4x10^{-3}M$).

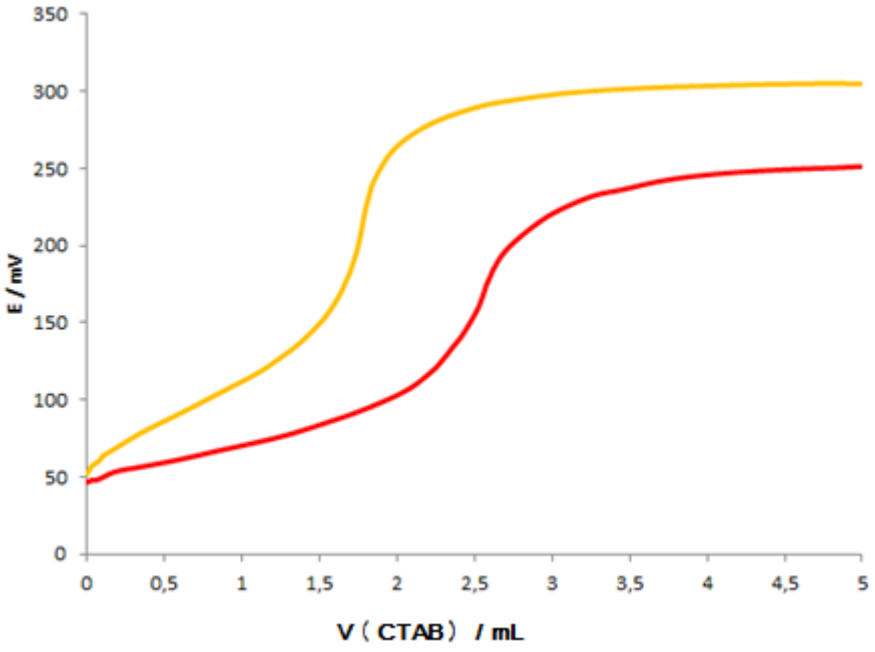
Iz Slike 24. Može se uočiti da je molarni omjer *NaDDS:Genapol T 080* – 1:1, najpogodniji za određivanja, jer povećanjem koncentracije neionskog tenzida (1:2, 1:3, 1:5), dolazi do iskrivljenja titracijske krivulje. Za omjer 1:5, titracijska krivulja značajno je iskrivljena, što otežava određivanje završne točke titracije. Može se zaključiti da što je veća koncentracija neionskih tenzida, koji se obično nalaze u komercijalnim proizvodima, to oni više utječu na određivanje završne točke odnosno titraciju anionskih tenzida.

4.3. REALNI UZORCI TITRACIJA ANIONSKIH UZORAKA KATIONSKIM TENZIDOM UZ SNIŽENI pH

Jedna od najvažnijih upotreba potenciometrijskih senzora je za kvantifikaciju anionskih tenzida u različitim komercijalnim proizvodima koji su bazirani na tenzidima. Oni se mogu naći u detergentima namijenim za kućnu upotrebu, zatim u industrijskim detergentima, kozmetici, lijekovima itd.

U ovom radu korišteno je pet komercijalnih proizvoda, kupljenih u lokalnoj trgovini, s različitim sadržajem anionskih tenzida. Tri detergenta za ručno pranje posuđa te dva detergenta za strojno pranje rublja (jedan je tekući, a drugi praškasti proizvod) su potenciometrijski titrirani s CTAB (c=4x10^{-3}M) kao kationskim tenzidom.

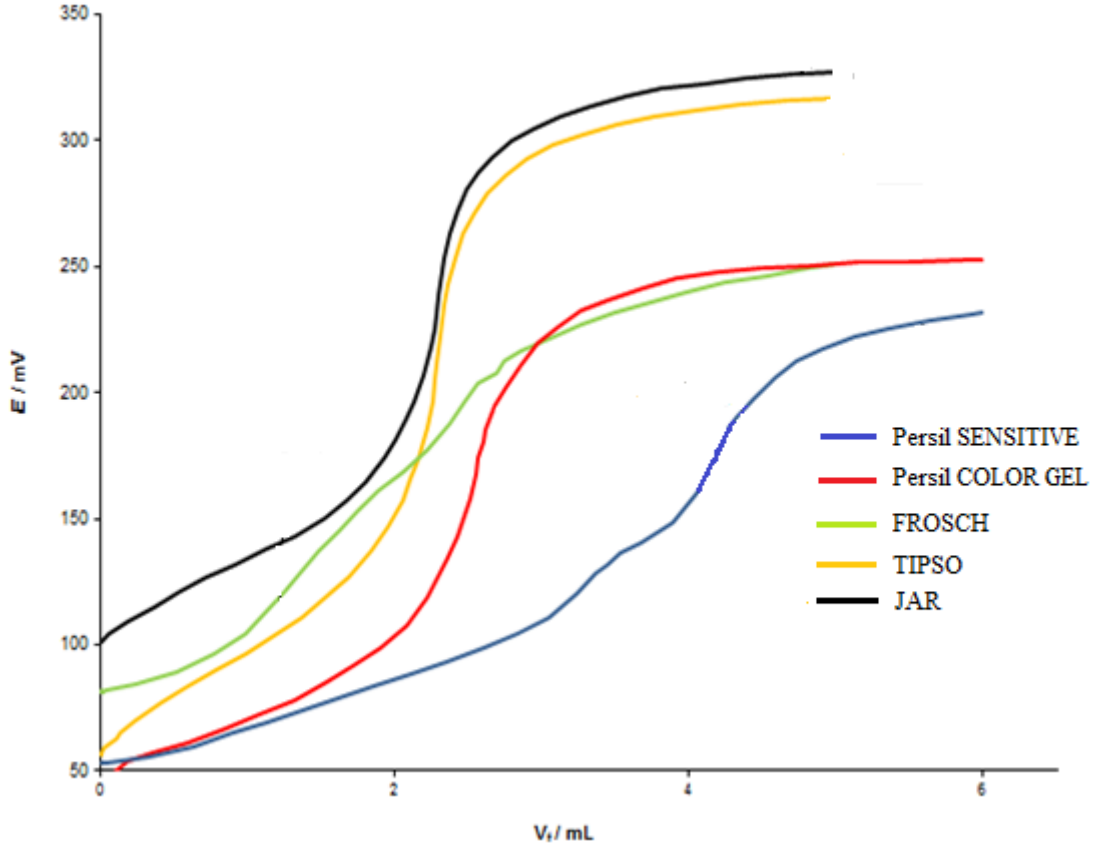
Za titriranje detergenata korištena je metoda standardnog dodatka, na način da su otopine detergenta titrirane s CTAB (c=4x10^{-3}M) (pet nezavisnih mjerenja), zatim su otopine detergenta u koje je dodano 0,5 mL NaDDS (c=4x10^{-3}M) titrirane s CTAB (c=4x10^{-3}M) (5 nezavisnih mjerenja). Količina dodanog NaDDS mora odgovarati dodatnom utrošku (Slika 25).



Slika 25. Potenciometrijska titracijska krivulja za detergent JAR (5g/L) (ručno pranje posuđa) s poznatim dodatkom NaDDS (c=4x10^{-3}M) (žuta linija) i potenciometrijska titracijska krivulja za detergent JAR bez dodatka NaDDS (crvena linija).

U analizi detergenta koji su po svojoj prirodi višekomponentni sustavi, postoje potencijalni interferenti koji su prisutni u titracijskoj otopini, te oni mogu nepovoljno utjecati na odziv elektrode i značajno narušiti preciznost određivanja završne točke titracije. Primjerice, povećana koncentracija nekih soli može utjecati na odziv elektrode, što utječe na oblik titracijske krivulje, deformira ju, i teško je odrediti završnu točku, te postići da se prilikom određivanja titraraju samo anionski tenzidi. Pri titraciji pet uzoraka detergenata, pH je podešen na pH 3 (kako bi se izbjegla titracija sapuna) pomoću otopine HCl (c=1M).

Iz potenciometrijskih krivulja (Slika 26) i njihove prve derivacije (Slika 27) može se odrediti koji je sadržaj anionskih tenzida.

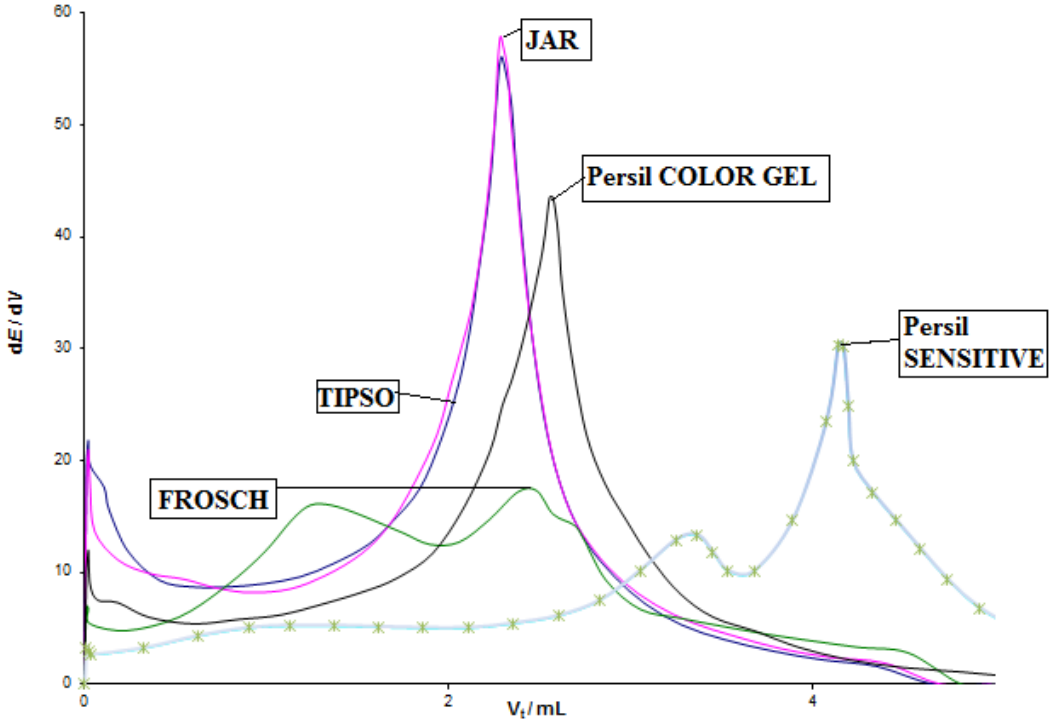


Slika 26. Usporedba potenciometrijskih titracijskih krivulja dobivenih titracijom 5 komercijalnih detergenata s CTAB ($c=4x10^{-3}M$).

Iz Slike 26 može se zaključiti da detergenti za ručno pranje posuđa *Jar* i *Tipso* prilikom titracije daju simetrične potenciometrijske titracijske krivulje. Potenciometrijska titracijska krivulja za detergent *Frosch* nije uobičajenog oblika, jer sadrži dvije točke infleksije, što se može pripisati kompleksnosti određivanog sustava.

Kod detergenata za strojno pranje rublja može se uočiti da tekući detergent *Persil Color Gel* ima simetričnu potenciometrijsku titracijsku krivulju, dok praškasti detergent *Persil Sensitive,* također sadrži dvije točke infleksije što se može pripisati kompleksnosti određivanog sustava.

Prva derivacija (dE/dV) za izmjerene uzorke služi za određivanje završne točke ovih potenciometrijskih titracija (Slika 27). Može se zaključiti da su prve derivacije oštre i završne točke se mogu lako odrediti, osim za detergente *Frosch* i *Persil Sensitive,* koji su već spomenuti zbog dvije točke infleksije i vidljive dvije završne točke.



Slika 27. Prva derivacija titracijskih krivulja za titraciju detergenata Frosch (10 g/L), Jar, Tipso, Persil Color Gel i Persil Sensitive (5g/L) s kationskim tenzidom CTAB ($c=4x10^{-3}M$).

U Tablici 5 prikazani su rezultati potenciometrijskih titracija 5 komercijalnih detergenata koji sadrže anionske tenzide, iskorištenje koje je dobiveno iz rezultata dobivenih metodom standardnog dodatka poznate količine NaDDS; te postotci anionskih tenzida koji se nalaze na deklaraciji proizvoda. Relativna standardna devijacija (RSD) je niska.

Tablica 5. Rezultati potenciometrijskih titracija 5 komercijalnih detergenata koji sadrže anionske tenzide sa titransom CTAB (c=4x10-3M) metodom standardnog dodatka poznate količine NaDDS.

PROIZVOD	ANIONSKI TENZID (mM)*	DODANO** NaDDS (µmol)	NAĐENO** NaDDS (µmol)	Iskorištenje (%)	ANIONSKI TENZID (%)***
JAR	1.40 ± 0.8	2.00	2.05 ± 1.5	102.5	15-30
TIPSO	2.13 ± 1.8	2.00	2.04 ± 0.8	102.0	15-30
FROSCH	0.75 ± 0.08	8.00	8.06 ± 0.8	99.3	5-15
PERSIL COLOR GEL	0.98 ± 0.06	8.00	8.09 ± 0.4	101.1	5-15
PERSIL SENSITIVE	0.50 ± 0.03	8.00	8.05 ± 0.9	100.6	5-15

* srednja vrijednost ± RSD za 5 nezavisnih mjerenja
** srednja vrijednost ± RSD za 5 nezavisnih mjerenja metodom standardnog dodatka NaDDS
*** % anionskog tenzida na deklaraciji proizvoda

5. ZAKLJUČAK

Izrađen je novi tenzidni senzor od grafitne mine, vanjskog izolatora i dva sloja s koktelima od MCWNT i vrlo lipofilnog DMI-TPB ionofora.

Praćen je utjecaj organskih i anorganskih intereferenata na odzivne karakteristike CNTSS te utjecaj neionskih tenzida na karakteristike titracijskih krivulja. Testirano je 5 komercijalnijh proizvoda za pranje, koji osim tenzida, sadrže i niz drugih komponenti, kao što su anorganske soli i neionski tenzidi i oni su djelovali interferirajuće na karakteristike odziva CNTSS. Različiti interferenti, koji se nalaze u sastavu komercijalnih proizvoda razlikuju se po svojoj strukturi i broju etoksi skupina i zbog toga su utjecali na karakteristike odziva elektrode na anionske tenzide i njihove karakteristične titracijske krivulje. Metoda standardnog dodatka je pokazala da nema značajnih utjecaja i interferencija na mjerenja realnih uzoraka, detergenata.

Ovaj senzor vlastite izrade vrlo brzo reagira na promjene koncentracija analita ili titransa, zbog čega je adekvatan detektor za određivanje završne točke potenciometrijskih titracija. Dobivene titracijske krivulje pokazuju oštro i jasno savijanje, odnosno skok potencijala iz kojeg je moguće pouzdano odrediti točku ekvivalencije.

Unatoč ručnoj izradi i mogućim greškama u izradi elektrode, ovaj tenzidno-selektivni senzor daje reproducibilne i zadovoljavajuće rezultate, brz odziv i pri analizama su korištene male količine reagensa bez upotrebe toksičnih otapala.

U metodičkom dijelu obrađena je nastavna jedinica „Sapuni i detergenti“ s ciljem upoznavanja njihove strukture i svojstava. Učenicima se želi skrenuti pažnja na njihovu primjenu u svakodnevnom životu i važnost očuvanja okoliša.

6. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE: Sapuni i detergenti

6.1. Priprema za tijek nastavnog sata

<table>
<tr><td colspan="2">Predmetni profesor: Marina Majić</td><td>Razred: 4.</td></tr>
<tr><td colspan="3">Nastavna tema: Sintetički važni spojevi</td></tr>
<tr><td colspan="3">Nastavna jedinica: Sapuni i detergenti</td></tr>
<tr><td colspan="3">Tip sata: Obrada novog gradiva</td></tr>
<tr><td colspan="3">Ključni pojmovi: Saponifikacija, sapuni, detergenti, hidrofilni i hidrofobni dio molekule, micele, površinski aktivne tvari</td></tr>
<tr><td colspan="3">Ishodi: Shematski prikazati građu molekula sapuna i detergenata, prepoznati razliku u strukturi sapuna i detergenta, navesti zajednička svojstva i razlike sapuna i detergenata, razumjeti mehanizam pranja, razvijanje smislene upotrebe sredstava za pranje, razvijati sposobnost samostalnog zaključivanja, razvijanje sposobnosti zapažanja i zapisivanja pojedinosti o pokusu, stjecanje vještine točnosti, preciznosti i urednosti u radu, uočiti važnost očuvanja okoliša.</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="3">TIJEK NASTAVNOG SATA:

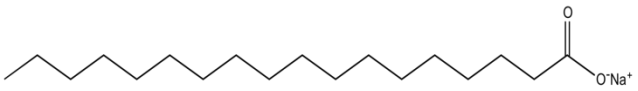
Uvodni dio (5 min):
Kroz razgovor ponoviti estere i esterifikaciju, te učenike uvesti u spoznaju da su sapuni i detergenti također esteri.

Glavni dio (30 min):
Opisati građu sapuna i detergenata, te opisati svojstva sapuna i detergenata. Pokusom objasniti svojstva detergenata, te kako sapuni i detergenti vežu nečistoće i uklanjaju ih sa tkanine. Nakon svakog pokusa učenici popunjavaju radni listić, koji dobiju na početku sata. Objasniti i zapisati jednadžbu kemijske reakcije saponifikacije i taloženja sapuna. Kroz razgovor navesti razlike u građi i svojstvima detergenata.

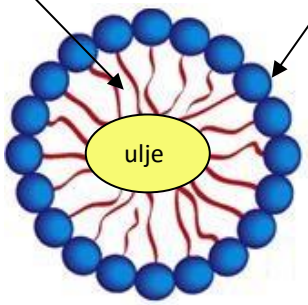
Završni dio (10 min):
Kroz zadatke za ponavljanje iz knjige i radnog listića ponoviti obrađeno gradivo.</td><td>Potrebno predznanje:
Esteri, esterifikacija, površinska napetost vode.</td></tr>
<tr><td>Oblici rada:
1. Frontalni
2. Individualni
3. U paru
4. Grupni</td></tr>
<tr><td>Nastavne metode:
1. Razgovor
2. Izlaganje
3. Demonstracija
4. Grafička metoda</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td>Nastavna sredstva i pomagala:
1. Računalo
2. LCD projektor
3. Grafoskop
4. Ploča
5. Pametna ploča
6. Pribor i kemikalije
7. Crteži, fotografije, modeli</td></tr>
</table>

PLAN PLOČE

Sapuni i detergenti

Građa: 

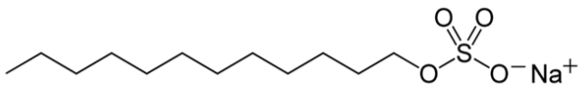
hidrofobni + hidrofilni dio ⟶ uklanjanje masnih mrlja



Micela

Sapuni: - lužnata otopina
- s tvrdom i kiselom vodom stvaraju netopljive taloge
- esteri viših masnih kiselina i alkohola glicerola
- biološki razgradivi

Detergenti:



- sulfatna ili sulfonatna skupina umjesto karboksilne skupine
- peru u tvrdoj i kiseloj vodi
- nisu biološki razgradivi

Domaća zadaća s prethodnog sata:	**Domaća zadaća:** Dovršiti zadatke, ako ne stignu sve riješiti na satu.

Rad s učenicima po posebnom odgojno-obrazovnom programu:

Detaljna prilagodba nastavnih sadržaja i postupaka opisani su u mjesečnom planu i programu izrađenom za svakog učenika s posebnim odgojno-obrazovnim potrebama.

Korelacija: Biologija

Izvori za pripremanje učenika: sva literatura propisana od strane MZOS

Izvori za pripremanje nastavnika: udžbenik, priručnik za nastavnike, M. Sikirica, Zbirka kemijskih pokusa, ŠK, Zagreb

6.2. Radni listić – pokusi

Ime i prezime: _____

Pokus 1: Sapuni i detergenti vežu nečistoće

Pribor: stalak s 3 epruvete, kapaljka,

Kemikalije: ulje, 1%-tna otopina sapuna, 1%-tna otopina detergenta, vodovodna voda

Postupak: u prvu epruvetu ulijte vodu, a u preostale dvije otopine detergenta i sapuna. U sve tri epruvete dodajte 4-5 kapi jestivog ulja. Sadržaj epruvete snažno promućkajte i ostavite stajati neko vrijeme na stalku. Zapišite opažanja!

Skica aparature:

Opažanja:

_____

_____

_____

_____

Objašnjenje:

_____

_____

_____

_____

Pokus 2: Svojstva detergenata

Pribor: stalak s 5 epruveta

Kemikalije: 1%-tne otopine pet različitih detergenata, razrijeđena otopina klorovodične, dušične, sumporne i octene kiseline

Postupak: u 5 epruveta stavite redom po 1 mL 1%-tnih otopina različitih detergenata. Zatim u svaku epruvetu dodajte par kapi neke od navedenih otopina kiselina. Promućkajte. Što ste opazili? U čemu je prednost pranja s detergentima u odnosu na sapune u slabo kiselom mediju?

Skica aparature:

Opažanje:

_____

_____

_____

_____

Objašnjenje:

_____

_____

_____

_____

6.3. Radni listić – ponavljanje

Ime i prezime: _____

1. Što je saponifikacija? Nabrojite osnovne sirovine za proizvodnju sapuna.

2. Opišite građu molekule sapuna i detergenta i objasnite značenja riječi hidrofilan i hidrofoban.

3. Prikažite formulama skupine koje se razlikuju kod molekula sapuna i detergenta.

4. Opišite mehanizam pranja sapunima i detergentima.

5. Jesu li tekući sapuni za pranje ruku po kemijskom sastavu sapuni ili detergenti? Na koji način se to može provjeriti?

6. Koja je prednost detergenata pred sapunima, a koji je njihov nedostatak?

7. Sredstvima za pranje iz lijevog stupca pridruži njihova karakteristična svojstva iz desnog stupca:

SAPUNI

DETERGENTI

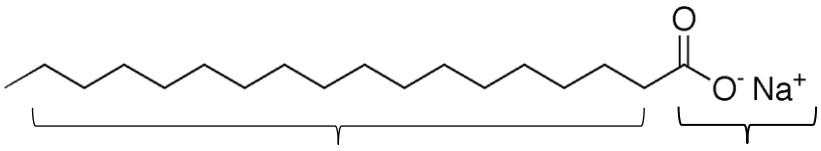
a) Njihove vodene otopine pokazuju lužnata svojstva.
b) Biorazgradivi su.
c) Dobro peru u mekoj, a slabo u tvrdoj vodi.
d) Dobro peru i u mekoj i u tvrdoj vodi.
e) Nisu biorazgradivi i zagađuju okoliš.
f) Smjese su natrijevih i kalijevih soli viših masnih kiselina.
g) Njihove molekule sadržavaju hidrofilni i hidrofobni dio.

6.4. Radni listić - odgovori

1. Saponifikacija je proces dobivanja sapuna, odnosno proces hidrolize estera pomoću vruće otopine natrijeva hidroksida, čime nastaje sol karboksilne kiseline. Osnovne sirovine za proizvodnju sapuna su otpadne masnoće i lužina (hidrolizom masti i ulja jakom lužinom, poput natrijeve ili kalijeve lužine dobiju se alkohol glicerol i soli masnih kiselina → sapun).

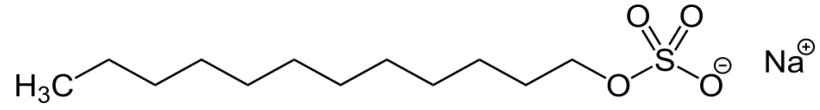
2. Po svojoj strukturi molekule detergenta su slične molekulama sapuna, a najčešće su to soli sumporne kiseline dugačkog ugljikovodičnog lanca. Molekule sapuna u vodi disociraju – razlažu se na katione natrija i na anione viših masnih kiselina. Anion je građen od dva dijela: ugljikovodičnog dijela (R) koji je hidrofoban, što znači da odbija, tj. „boji" se vode i izgledom podsjeća na *rep*, te drugog dijela karboksilne skupine koji izgleda kao *glava* i čini hidrofilni dio, dio koji „voli" vodu.

3. Sapun:



HIDROFOBNI DIO HIDROFILNI DIO

Detergent:



HIDROFOBNI DIO HIDROFILNI DIO

4. Molekule sapuna i detergenta tijekom pranja orijentirane su tako da se hidrofobni dio veže za masnoću, a hidrofilni dio ostane okrenut prema vodi. Prodiranjem sapuna i detergenta u tkaninu stvaraju se manje čestice masnoće okružene molekulama sapuna ili detergenta – micele. Čestice masnoće s vodom, uz sapun kao emulgator, tvore stabilnu emulziju. One se trljanjem odvajaju od tkanine i uklanjaju ispiranjem.

5. Tekući sapuni, koji se prodaju pod tim lažnim imenom su po kemijskom sastavu detergenti, slični onima za pranje posuđa. Pokusima se može pokazati da vodene otopine sapuna pokazuju lužnatu reakciju (isušuje kožu), zbog toga sapun „peče za oči“ ako u njih dospije tijekom pranja, dok tekući sapuni i detergenti imaju kisela svojstva.

6. PREDNOSTI: → dobro peru i u mekoj i u tvrdoj vodi, pa čak i u morskoj

→ sadržavaju enzime kako bi se s rublja lakše uklonile mrlje organskog podrijetla (npr. voća, krvi,..)

NEDOSTACI: → nisu biorazgradivi

→otpadne vode koje sadržavaju detergente, otrovne su za ribe i druge životinje koje žive u vodi.

7. SAPUNI: a) Njihove vodene otopine pokazuju lužnata svojstva.
   b) Biorazgradivi su.
   c) Dobro peru u mekoj, a slabo u tvrdoj vodi.
   f) Smjesu su natrijevih i kalijevih soli viših masnih kiselina
   g) Njihove molekule sadržavaju hidrofilni i hidrofobni dio.

DETERGENTI: d) Dobro peru i u mekoj i u tvrdoj vodi.
e) Nisu biorazgradivi i zagađuju okoliš.
g) Njihove molekule sadržavaju hidrofilni i hidrofobni dio.

7. LITERATURA

[1] http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=14811 (12.03.2017.)

[2] Papić S., *Tenzidi*, http://www.slideserve.com/kristy/fakultet-kemijskog-in-enjerstva-itehnologije-sveu-ili-te-u-zagrebu.ppt (15.03.2017.)

[3] K. Kosswig, H. Stache (Eds.), *Die Tenside*, Carl Hanser Verlag München, Wien, 1993, str. 1-114.

[4] M. Sak-Bosnar, Odabrana poglavlja analitičke kemije, http://kemija.unios.hr/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemijeODABRANA_POGLAVLJA_ANALITICKE_KEMIJE.ppt (07.03.2017.)

[5] http://www.ffh.bg.ac.rs/OKFH/download/OKFH2-07.pdf (07.03.2017.

[6] http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=adsorpcija (08.03.2017.)

[7] https://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwi15IOOuoTOAhXLbxQKHdimBRkQFggfMAE&url=https%3A%2F%2Fwww.fkit.unizg.hr%2F_download%2Frepository%2FTENZIDI__5_klasifikacija%2Cproizvodanja%2Cprimjena.ppt&usg=AFQjCNFozquZZ9INXK_UCLtn7X9eOTdrJQ&sig2=d2Po3k7drO7e8bPDNMF9Qg&bvm=bv.127521224,d.bGs. (09.03.2017.)

[8] J. Cross, in: J. Cross, E.J. Singer (Ed.), *Cationic surfactants: Analytical and Biological Evaluation*, Vol. 53, Marcel Dekker Inc., New York, 1994, str. 4-14.

[9] D. Madunić-Čačić, *Razvoj i konstrukcija novih potenciometrijskih senzora za anionske i neionske tenzide*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inžinjerstva i tehnoologije, Zagreb, (2008), disertacija.

[10] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.

[11] N. Sakač: *Novi potenciometrijski amilazni senzor*, disertacija, Zagreb, 2011, str. 28-36.

[12] http://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (09.03.2017.)

[13] W. E. Morf, *The principlesof ion-selective electrodesandof membrane transport*, Elsevier, New York, 1981.

[14] M. Bralić, E. Generalić: *Potenciometrijski senzori*, KTF-Split, 2015.

[15] I. Šrámková, *Potentiometric determination of ibuprofen, Hradec Králové*, 2010., doktorska disertacija.

[16] M. Buzuk, *Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju*, disertacija, FKIT Zagreb, Zagreb, 2010.

[17] http://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (10.03.2017.)

[18] http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/2%20NNOsnove%20kristalne%20strukture.pdf (14.03.2017.)

[19] G. A. Crespo, S. Macho, J. Riu, A. Düzgün, A. Gustavo, Z. Guillén, F. X. Rius, *Nanostructured materials in potentiometry, Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 171–181.

[20] https://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwje0bed4YXOAhUI6RQKHZelDokQFggsMAM&url=https%3A%2F%2Fwww.pfst.unist.hr%2F~ivujovic%2Fstare_stranice%2Fppt%2Fpred06.ppt&usg=AFQjCNEGWN4_CPDyqbs2KAa_iZqKiHJuRQ&sig2=zbzyWe2TmkT6M4p9JL5ykg&bvm=bv.127521224,d.d24 (12.03.2017.)

[21] http://www.phy.pmf.unizg.hr/~goranka/TeachArticles/mflprvi.pdf (17.03.2017.)

[22] N. Sakač, M. Jozanović, M. Karnaš, M. Sak-Bosnar (2017), *A New Sensor for Determination of Anionic Surfactants in Detergent Products with Carbon Nanotubes as Solid Contact. J Surfactants Deterg*. doi: 10.1007/s11743-017-1978-0.

[23] G. Guilbault, R. A. Durst, M. S. Frant, H. Freiser, E. H. Hansen, T. S. Light, E. Pungor, G. Rechnitz, N.M. Rice, T.J. Rohm, W. Simon, *Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes*. *Pure Appl Chem.* 48 (1976) 127–32.

[24] Kargosha K, Ahmadi SH, Mansourian M, Azad J., *Simultaneous determination of one nonionic and two anionic surfactants using Fourier transform infrared spectrometry and multivariate analysis*. *Talanta* 75 (2008) 589–593. doi:10.1016/j.talanta.2007.11.065.

[25] E. Malinovska, M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem*., 70 (1998) 1477-1488.