Ispitivanje odziva tenzidno-selektivne elektrode na pseudokationske komplekse barijevog iona i etoksiliranih neionskih tenzida

Pajičić, Milan

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:182:011915

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

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

ZAVRŠNI RAD

Milan Pajičić

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA

U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

Ispitivanje odziva tenzidno-selektivne elektrode na pseudokationske komplekse barijevog iona i etoksiliranih neionskih tenzida

(Investigation of surfactant-selective electrode response characteristics toward the pseudocationic complexes of barium cation and ethoxylated nonionic surfactants)

Mentor: doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Student: Milan Pajičić

U Osijeku, 2018.

SAŽETAK:

Tenzidi su organski spojevi koji smanjuju napetost površine. Sastoje se od dva dijela: polarnog i nepolarnog (hidrofilnog i hidrofobnog). Prema hidrofilnim skupinama koje se nalaze unutar strukture tenzida, tenzide dijelimo u četiri skupine: kationski, anionski, amfolitski i neionski. Metode kojima se najčešće određuju tenzidi su potenciometrijske metode. Metoda koja je korištena u ovome radu je direktna potenciometrija, koja je također i najčešća metoda ispitivanja odziva tenzida. U eksperimentalnom dijelu rada je ispitan odziv tenzidno-selektivne elektrode, koja se sastojala od ionskog para 1,3-didecil-2-metilimidazolijevog tetrafenilborata (DMI-TPB), na pseudokationske komplekse barijevog iona i etoksiliranih neionskih tenzida. Ispitivanje se provelo dodavanjem dvije koncentracije različitih vrsta etoksiliranih neionskih tenzida u otopinu barijeva klorida stalnog volumena i koncentracije. Odzivi elektrode prikazani su grafički te je napravljena usporedba odziva dvije skupine etoksiliranih neionskih tenzida sličnih svojstava.

KLJUČNE RIJEČI: neionski tenzidi, direktna potenciometrija, tenzidno-selektivna elektroda

ABSTRACT:

Surfactants are organic compounds that are reducing surface tension. They consists of two parts: polar and non-polar (hydrophilic and hydrophobic). According to the hydrophilic groups found within the structure of surfactants, the surfactants are divided into four groups: cationic, anionic, ampholytic and nonionic. The most frequently used methods for determination of the surfactants are potentiometric methods. The method used in this paper is direct potentiometry, which is also the most common method for surfactant response analysis. In the experimental part of the study, a response of a surfactant-selective electrode consisting of 1,3-didecyl-2-methylimidazolium tetraphenylborate (DMI-TPB) ion pair was tested, to the pseudocationic complexes of barium ions and ethoxylated nonionic surfactants. The test was carried out by adding different types of ethoxylated nonionic surfactants prepared at two concentrations in a solution of constant volume and concentration of barium chloride. The electrode responses were graphically illustrated and a comparison of the response of two groups of ethoxylated nonionic surfactants of similar properties was made.

KEY WORDS: nonionic surfactants, direct potentiometry, surfactant-selective electrode

SADRŽAJ:

1.	UVOD	1
2.	LITERATURNI PREGLED	2
2.1.	POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI - TENZIDI	2
2.2.	PODJELA TENZIDA	4
2.3.	NEIONSKI TENZIDI	6
2.4.	ANALIZA NEIONSKIH TENZIDA	6
2.5.	POTENCIOMETRIJA	8
2.6.	TENZIDNO – SELEKTIVNA ELEKTRODA	10
2.7.	DIREKTNA POTENCIOMETRIJA	10
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	11
3.1.	PODATCI O REAGENSIMA	11
3.2.	APARATURA I TENZIDNO-SELEKTIVNA ELEKTRODA	11
3.3.	OPIS POSTUPKA I UVJETI RADA	12
4.	REZULTATI I RASPRAVA	13
5.	ZAKLJUČAK	20
6.	LITERATURA	21

1. UVOD

Površinski aktivne tvari ili tenzidi su organske molekule s najmanje jednom hidrofobnom (koja se „boji“ vode) i jednom hidrofilnom (koja „voli“ vodu) skupinom tj. može se reći da se sastoji od jedne nepolarne i jedne polarne skupine.

Oni su glavni sastojci deterdženata, prašaka za pranje, kozmetike itd. Njihovu koncentraciju u otpadnim vodama tvornica koje proizvode takve proizvode je potrebno pratiti kako ne bi došlo do onečišćenja flore i faune.

Tenzidi se dijele u četiri skupine:

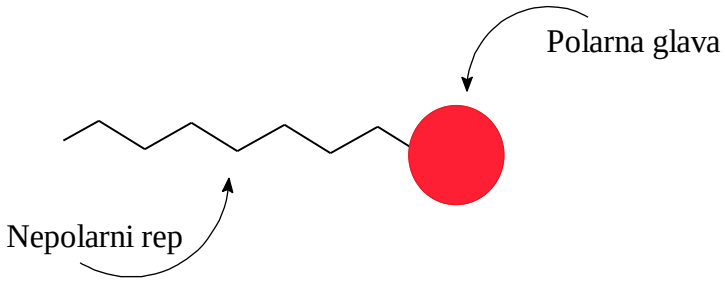
- kationski,
- anionski,
- neionski,
- amfolitski.

Cilj ovoga rada je ispitati odziv tenzidno-selektivne elektrode prema jednoj od skupina tenzida. U radu se ispitivao odziv tenzidno-selektivne elektrode na komplekse etoksiliranih neionskih tenzida s barijevim ionima. Ispitivanje se vršilo metodom direktne potenciometrije. Detaljnije o tenzidima i potenciometriji, te o rezultatima će biti govora dalje u radu.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI – TENZIDI

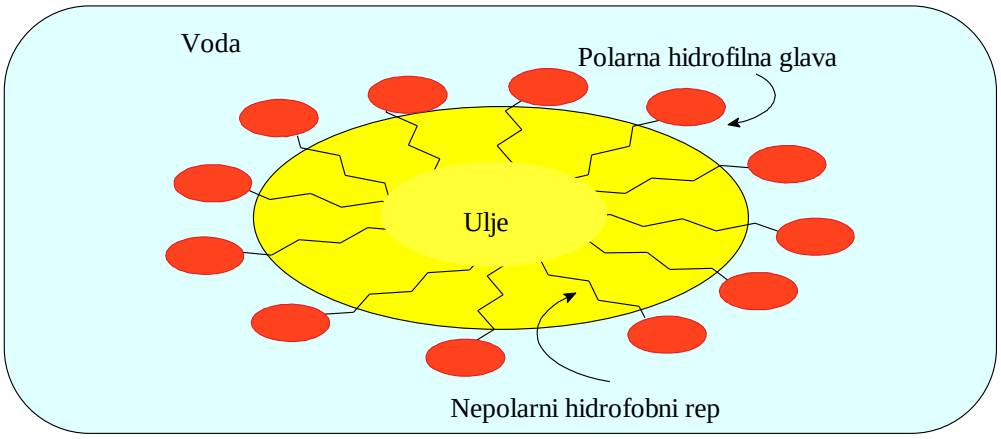
Molekule tenzida ili površinski aktivnih tvari najčešće se nalaze u obliku organskih molekula koje se sastoje od dva dijela: polarnog (hidrofilnog, lipofobnog ili oleofobnog) te nepolarnog (hidrofobnog, lipofilnog ili oleofilnog). Polarni dio se najčešće naziva glavom molekule, dok se nepolarni dio naziva repom molekule [1]. Struktura molekule tenzida prikazana je na *slici 1*.



Slika 1. Struktura tenzida (slika izrađena u ACD/Chem Sketch programu)

Upravo zahvaljujući svojoj strukturi, tenzidi imaju dvije važne osobine: adsorpciju i agregaciju (samoudruživanje).

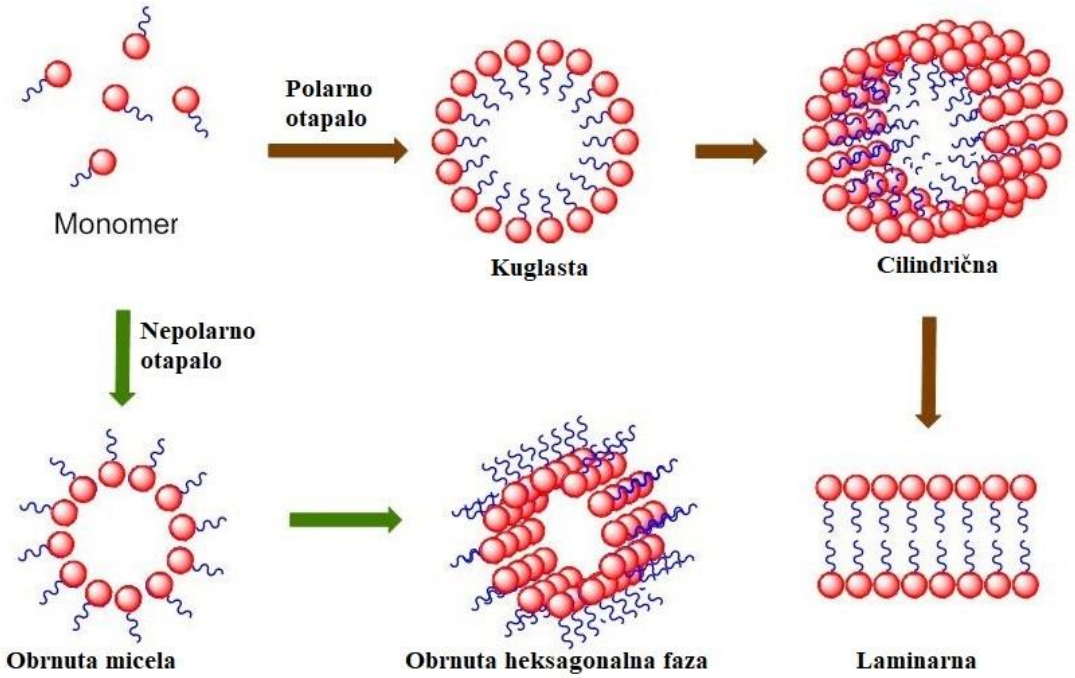
Osobinu tenzida da se nakupljaju na granicama dvaju fazu nazivamo adsorpcija. Molekule tenzida se u većini slučajeva nalaze na granici vodene faze i zraka ili uljne i vodene faze. Ta osobina tenzida daje različita makroskopska svojstva kao što su pjenjenje, emulgiranje, kvašenje, itd. Ako se unutar čaše nalazi kapljica ulja tenzidi će se adsorbirati na kapljicu ulja na način da se nepolarni (hidrofobni) rep orijentira prema ulju, a polarna (hidrofilna) glava orijentira prema vodi kao na *slici 2* [1, 2].



Slika 2. Adsorpcija tenzida na ulju (slika izrađena u ACD/Chem Sketch programu)

Agregacija (samoudruživanje) je druga važna osobina tenzida koja uzrokuje da se molekule tenzida udružuju tvoreći različite strukture, a te strukture mogu biti micele, dvosloji i tekući kristali. U jednoj miceli se nalazi od nekoliko desetina do nekoliko stotina molekula tenzida. Stvaranje micela omogućuje glavi tenzida da bude u polarnom djelu otopine (u vodi), a repu u nepolarnom djelu otopine (ulju, nečistoći) [1, 2].

Tenzidi u otopini mogu postojati kao zasebne molekule (monomeri) sve dok ne dosegnu određenu graničnu koncentraciju koja se naziva kritična koncentracija za stvaranje micela ili kraće CMC (eng. *Critical Micelle Concetration*). Povećanjem koncentracije tenzida u otopini, smanjuje se prostor na površini na kojoj se nalaze tenzidi te se monomerne jedinice počinju nakupljati u sve većem broju. Kako su hidrofobni repovi netopljivi u vodi, monomerne jedinice koje se nalaze u otopini se počinju udruživati i time se smanjuje međudjelovanje hidrofobnih repova s vodom te se stvaraju agregati tj. micele. Micele se mogu pronaći u različitim strukturama što ovisi o sredini u kojoj se nalaze monomeri. Ako su monomeri u polarnoj sredini onda će tvoriti kuglaste, cilindrične ili laminarne strukture, a ako su monomeri u nepolarnoj sredini tvorit će obrnute micele i obrnutu heksagonalnu fazu kao što je vidljivo na *slici 3*. Oblik koji će zauzeti također ovisi i o temperaturi, koncentraciji i pH vrijednosti [1, 2].



Slika 3. Prikaz mogućih struktura micela [3]

2.2. PODJELA TENZIDA

Tenzidi se dijele u četiri skupine što ovisi o polarnim (hidrofilnim) skupinama u strukturi molekula i njihovom elektrokemijskom ponašanju. Te četiri skupine su:

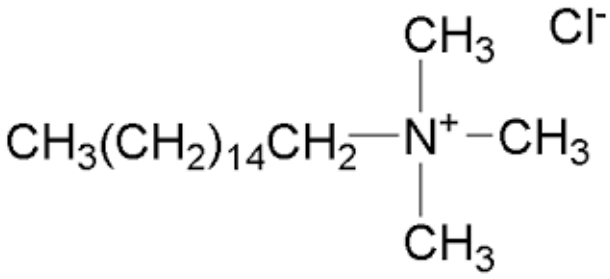
1. kationski,
2. anionski,
3. amfolitski,
4. neionski.

Kationski tenzidi (*slika 4.*) su vrsta tenzida s jednom ili više funkcionalnih skupina, koje u vodenim otopinama ionizirajući daju pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione. U usporedbi s neionskim i anionskim tenzidima, kationski tenzidi se mogu svrstati u manje korištenu skupinu tenzida. Danas se kationski tenzidi najviše koriste u proizvodnji dezinficijensa, te kao aktivni sastojci u omekšivačima [1, 2].

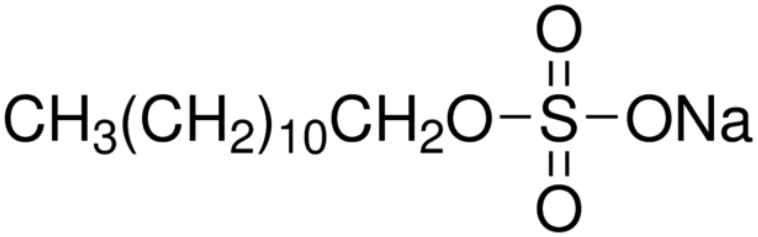
Anionski tenzidi (*slika 5.*) su vrsta tenzida s jednom ili više funkcionalnih skupina, koje u vodenim otopinama ionizirajući daju negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Anionski tenzidi se najčešće koriste u industriji deterdženata zbog svojih svojstava. Mogu emulgirati masne ostatke u otopinama, te odvojiti male čestice s površine, a osim toga se jako dobro pjene pri koncentracijama većim od kritične micelarne koncentracije [1, 2].

Amfolitski tenzidi (*slika 6.*) su vrsta tenzida s jednom ili više funkcionalnih skupina koji u ovisnosti od uvjeta u kojima se nalaze mogu disocirati u vodenoj otopini tako da pokazuju svojstva kationskih ili anionskih tenzida. Oni puno manje nadražuju kožu i oči zbog toga što mogu imati i pozitivan i negativan naboj, upravo zbog toga mijenjaju strukturu micela i koriste se uz anionske i neionske tenzide kako bi utjecali na veličinu micela, topljivost, viskoznost i postojanost pjene [1, 2].

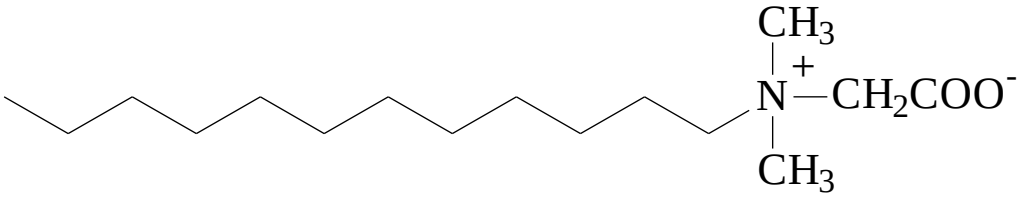
Neionski tenzidi (*slika 7.*) su vrsta tenzida koja ne disocira u vodenoj otopini. Topljivost neionskih tenzida u vodi potječe od funkcionalnih skupina u njihovoj strukturi s jakim afinitetom prema vodi [2].



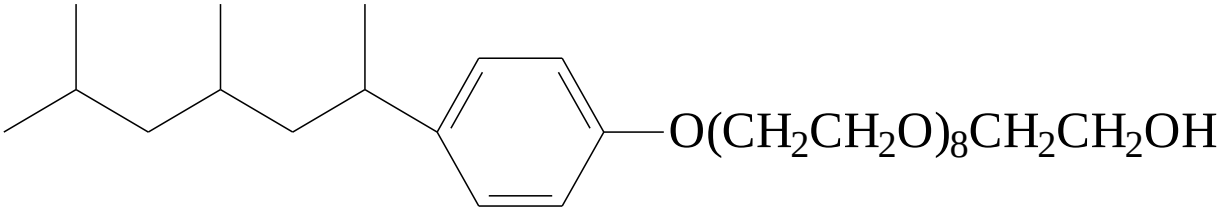
Slika 4. Primjer kationskog tenzida (cetiltrimetilamonijev klorid) [9]



Slika 5. Primjer anionskog tenzida (natrijev dodecil sulfat) [10]



Slika 6. Primjer amfolitskog tenzida (alkilbetain) [2]



Slika 7. Primjer neionskog tenzida (dodekanol 9-mol etoksilat) [2]

2.3. NEIONSKI TENZIDI

Neionski tezidi skupni je naziv koji se koristi za derivate etilen oksida i/ili propilen oksida s alkoholima koji sadrže aktivni vodikov atom. Međutim, u svijetu se proizvode i koriste mnogi drugi kao npr. esteri šećera, alkil fenoli, alkaloamidi, aminski oksidi i polioli. Više od polovice proizvodnje tenzida otpada na alkoksilirane alkohole. Zbog velike štetnosti na okoliš izbjegava se korištenje neionskih tenzida koji sadrže fenol zato što nema mogućnosti biorazgradnje benzenskog prstena. Kao zamjena koriste se alkoholni etoksilati. Prije svega to su etoksilati masnih alkohola kod kojih se može mijenjati dužina lanca i broj alkoksilatnih skupina čime se povećava biorazgradnja. Najveća skupina etoksiliranih produkata su esteri masnih kiselina koje se dobivaju prirodnim putem. Ovakvi esteri su vrlo podložni hidrolizi što ograničava njihovu upotrebu u sredstvima za pranje, ali ih se koristi u većoj mjeri u ostalim dijelovima kozmetičke industrije. U neionske tenzide se ubrajaju i amino etoksilati koji se dobivaju iz primarnih amina i etilen oksida [1].

U svjetskoj proizvodnji tenzida zauzimaju drugo mjesto. Komercijalno najveći značaj imaju neionski tenzidi čija je hidrofilna skupina polietoksilirani lanac, etoksilati masnih alkohola. Osim njih, zadnjih dvadesetak godina svoj su komercijalni značaj dobili i alkilpoliglukozidi, skupina neionskih tenzida u kojima je hidrofilna skupina šećer, najčešće polisaharid [4].

Neionski tenzidi se najčešće koriste u proizvodima kao što su deterdženti za rublje, proizvodi za čišćenje i pranje suđa te proizvodi za osobnu njegu [5].

2.4. ANALIZA NEIONSKIH TENZIDA

Neionski tenzidi imaju široku upotrebu u proizvodima kao što su sredstva za pranje rublja i posuđa, sredstvima za čišćenje, te proizvodima za osobnu njegu. Naročito su značajni u proizvodima za čišćenje i dezinfekcijskim sredstvima koji sadrže kationske tenzide kao dezinficijense, budući da su kationski tenzidi nekompatibilni s anionskim tenzidima. Također imaju značajnu ulogu u različitim biotehnološkim procesima. Iako neionski tenzidi nisu svrstani u vrlo otrovne spojeve, različiti produkti njihove razgradnje su nepogodni za ekosustave u koje dospiju, lako mogu dospjeti u prirodu putem različitih izvora te je stoga vrlo važno točno ih kvantificirati [4].

Analitičke metode kojima se mogu analizirati i kvantificirati neionski tenzidi mogu se podijeliti u tri skupine [2]:

1. titracijske metode,
    - vizualne titracije,
    - poteciometrijske titracije,
2. spektrofotometrijske metode,
3. tenzametrijske metode.

1.Titracijske metode ili titrimetrijske metode su velika skupina kvantitativnih postupaka koji se zasnivaju na mjerenju količine tvari poznate koncentracije koja je utrošena za kemijsku ili elektrokemijsku reakciju s analitom (tvar koja se ispituje) [6].

- Vizualne titracije: među prvim titracijama za kvantitativno određivanje neionskih tenzida koristila se titracija s cinkovim sulfatom. Nakon toga je opisana reakcija taloženja polietilenglikola s natrijevim tetrafenilboratom u prisustvu barijeva (II) klorida te titracija taloga živinim nitratom. Zaključeno je da polietilenglikol s tetrafenilboratom i barijem ne reagira stehiometrijski te je ustanovljeno da je molarni odnos tetrafenilborata i barija u istaloženom kompleksu uvijek bio 1:2. Vizualne titracije danas nemaju značajnu primjenu u analizi neionskih tenzida, ali su važna preteča u razvoju potenciometrijskih titracija [2].
- Potenciometrijske titracije su potenciometrijska mjerenja pri kojima se za određivanje završne točke titracije kao detektor koristi ionsko selektivna elektroda. One se zasnivaju na reakciji titranta koji se u inkrementima dodaje u otopinu analita s kojim kemijski reagira. Promjena aktiviteta analita koja je nastala u reakciji kao posljedicu ima promjenu potencijala indikatorske elektrode. Titracijska krivulja je grafički prikaz tijeka titracije koji prikazuje ovisnost potencijala o dodanom volumenu titranta. Na temelju utrošenog volumena titranta i poznavanja stehiometrije reakcije na kojoj se titracija zasniva, moguće je odrediti nepoznatu koncentraciju analita [6].

2. Spektrofotometrijske metode, kao i potenciometrijske titracije, zasnivaju se na sposobnosti etoksiliranih neionskih tenzida, da stvaraju komplekse s velikim metalnim kationima kao što su Ba^{2+} ili Pb^{2+}. Metoda za određivanje sadržaja neionskih tenzida u otpadnim vodama poznata kao BiAS (eng. *Bismuth Active Substances*) se zasniva na taloženju neionskih tenzida s modificiranim Dragendorffovim reagensom koji je otopina kalijeva tetrajodobizmutata i barijeva klorida. BiAS metodom se određuju samo etoksilirani neionski tenzidi, a metoda se službeno primjenjuje za ispitivanja biorazgradivosti tenzida [2].

3. Tenzametrijske metode se temelje na promjeni diferencijalnog kapaciteta dvosloja u ovisnosti o vremenu nakupljanja neionskog tenzida na elektrodi s visećom živinom kapi [4].

2.5. POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala između indikatorske i referentne elektrode pri ravnotežnim uvjetima. Pri mjerenju kroz sustav teče struja koja je toliko mala da ne utječe na mjerljivo stanje ravnoteže na elektrodama. Izmjereni potencijal proporcionalan je logaritmu aktiviteta analita [4].

Indikatorska elektroda razvija potencijal, E_{ind}, koji ovisi o aktivitetu otopine analita u koju je uronjena indikatorska elektroda, tj. o aktivitetu jedne ili više vrsta tvari u otopini. Promjena potencijala se mijenja s promjenom aktiviteta u elektrokemijskoj ćeliji. Zbog toga indikatorska elektroda daje brz i ponovljiv odziv na promjene koncentracije iona ili skupine iona analita. Postoje dvije vrste indikatorskih elektroda, metalne i membranske.

Referentna elektroda je polučlanak s točno poznatim elektrodnim potencijalom, E_{ref}, koji je potpuno neosjetljiv na promatranu otopinu, odnosno ne ovisi o koncentraciji analita niti drugih iona prisutnih u ispitivanoj otopini. Kao univerzalna referentna elektroda koristi se standardna vodikova elektroda te se prema njoj izražavaju potencijali ostalih referentnih elektroda. Kao referentne elektrode najčešće se koriste srebro/srebrov klorid elektroda (Ag/AgCl) i kalomelova elektroda zato što su pristupačnije cijenom i lakše za održavanje [4, 7, 8].

Potencijal indikatorske elektrode određuje se pomoću Nernstova izraza [2, 4,]:

$$E = E^0 + \frac{2,303 \cdot RT}{nF} \log a \qquad (1)$$

gdje je:

E = izmjereni potencijal,

E^0 = standardni elektrodni potencijal,

R = plinska konstanta, 8,314 J K^{-1} mol^{-1},

T = temperatura u kelvinima,

n = naboj iona,

F = Faradayeva konstanta, 96500 C,

a = aktivitet analita.

Izraz u razlomku predstavlja Nernstov nagib elektrode (*S*) i on pri standardnoj temperaturi (298 K) iznosi 0,059 V za jednovalentne katione (*n* = +1). Nagib odgovara promjeni potencijala sustava uzrokovanoj promjenom aktiviteta analita za faktor deset.

$$\frac{2,303 \cdot RT}{nF} = S \qquad (2)$$

Nernstov izraz vrijedi samo pri idealnim uvjetima, odnosno kada elektroda ima odziv samo na ione analita.

Aktivitet je mjerilo međusobne interakcije različitih molekula unutar neidealnog sustava i predstavlja stvarnu koncentraciju iona, koja je obično manja od stvarne koncentracije. U vezi je s molarnom koncentracijom preko koeficijenta aktiviteta:

$$a = c \cdot f \qquad (3)$$

gdje je:

a = aktivitet jedinke,

c = molarna koncentracija jedinke,

f = koeficijent aktiviteta.

U vrlo razrijeđenim otopinama (*c* < 0,001 M), u kojima je ionska jakost minimalna, koeficijent aktiviteta je jedan. Koeficijent aktiviteta može se izračunati pomoću Debye-Hückelove jednadžbe:

$$-\log f = \frac{A \cdot n^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + B \cdot r_x \cdot \sqrt{\mu}} \qquad (4)$$

gdje je:

μ = ionska jakost otopine,

r_x = efektivni promjer hidratiziranog iona X u angstremima (1 Å = 10^{-10} m).

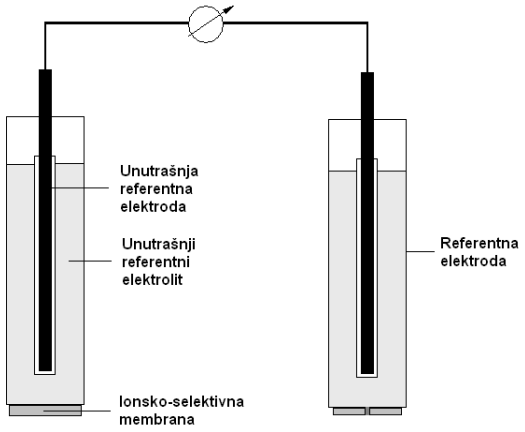
A, B = konstante ovisne o temperaturi i prirodi otapala (za vodene otopine pri 25 °C, *A* iznosi 0,51, a *B* iznosi 0,33).

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

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c \cdot n^2 \qquad (5).$$

2.6. TENZIDNO - SELEKTIVNE ELEKTRODE

Tenzidno-selektivne elektrode su elektrokemijski senzori koji omogućavaju potenciometrijsko određivanje tenzida. Potencijal takve elektrode logaritamski ovisi o aktivitetu tenzidnog iona ili molekule na kojeg je elektroda selektivna. Mjerenje tenzidno-selektivnom elektrodom se izvodi u elektrokemijskoj mjernoj ćeliji koja se sastoji od dva galvanska polučlanka: tenzidno-selektivne elektrode i referentne elektrode kao na *slici 8.* [2]



Slika 8. Elektrokemijska mjerna ćelija [2]

2.7. DIREKTNA POTENCIOMETRIJA

Direktnim potenciometrijskim mjerenjima na brz i praktičan način može se odrediti aktivitet mnogih aniona i kationa. Korištenjem ove tehnike potrebno je jedino izmjeriti potencijal indikatorske elektrode koja je uronjena u ispitivanu otopinu nakon što je napravljena kalibracija u seriji otopina poznate koncentracije analita. Sastojke uzorka nije potrebno prethodno odijeliti ukoliko je elektroda selektivna na određeni analit. Direktna potenciometrijska analiza može se vrlo lako prilagoditi kako bi se analitički podaci bilježili automatski i kontinuirano [6].

Postupak mjerenja direktom potenciometrijom može se podijeliti na nekoliko koraka. Prvo se pripreme otopine različitih koncentracija, aktiviteta. Zatim se pripremljenim otopinama mjeri vrijednost elektrodnog potencijala na temelju kojeg se konstruira baždarni dijagram *E=f(log a)*, pri čemu se za određivanje aktiviteta koristi linearni dio grafa [11].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. PODATCI O REAGENSIMA

Ispitani su odzivi sljedećih etoksiliranih neionskih tenzida:

- Genapol O 080- masni alkohol poliglikol etera (8 EO), Clariant, Švicarska, *w* = 100%,
- Genapol O 100- masni alkohol poliglikol etera (10 EO), Clariant, Švicarska, *w* = 100%,
- Genapol O 120- masni alkohol poliglikol etera (12 EO), Clariant, Švicarska, *w* = 100%,
- Genapol O 200- masni alkohol poliglikol etera (20 EO), Clariant, Švicarska, *w* = 100%,
- Genapol T 080-masni alkohol poliglikol etera (8 EO), Clariant, Švicarska, *w* = 100%,
- Genapol T 110- masni alkohol poliglikol etera (11 EO), Clariant, Švicarska, *w* = 100%,
- Genapol T 150- masni alkohol poliglikol etera (15 EO), Clariant, Njemačka, *w* = 100%,
- Genapol T 200- masni alkohol poliglikol etera (20 EO), Clariant, Njemačka, *w* = 100%,
- Genapol T 250- masni alkohol poliglikol etera (25 EO), Clariant, Njemačka, *w* = 100%,
- Genapol T 500- masni alkohol poliglikol etera (50 EO), Clariant, Njemačka, *w* = 100%,
- Genapol T 800- masni alkohol poliglikol etera (80 EO), Clariant, Njemačka, *w* = 100%.
- Barijev klorid dihidrat, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, Fluka, Švicarska *Mr* = 244,26; $w \geq 99\%$.

Svi navedeni tenzidi su bili pripravljeni na dvije koncentracije: c=0,05 mol/dm^3 i c=0,005 mol/dm^3. Sve otopine su pripremljene u deioniziranoj vodi uz zagrijavanje po potrebi.

Otopina barijeva klorida koja se koristila za stvaranje pseudokationskog kompleksa s etoksiliranim neionskim tenzidima bila je konstantne kocentracije u svim mjerenjima, te je iznosila c=0,01 mol/dm^3.

3.2. APARATURA I TENZIDNO-SELEKTIVNA ELEKTRODA

Za ispitivanje odzivnih karakteristika tenzidno-selektivne elektrode korišten je automatski sustav za doziranje otopina (765 Dosimat, Metrohm, Švicarska) s pripadajućom izmjenjivom jedinicom za doziranje (806 Exchange unit, Metrohm, Švicarska), te magnetska mješalica (728 Stirrer, Metrohm, Švicarska). Korišteni mjerni sustav vidljiv je na *slici 9.*

Indikatorska elektroda korištena u radu bila je tenzidno-selektivna elektroda s tekućom membranom koja se sastojala od ionskog para 1,3-didecil-2-metilimidazolijevog tetrafenilborata (DMI-TPB) te bis (2-etilheksil)ftalata (DOP) kao plastifikatora. Unutarnji elektrolit je bio 1M NaCl. Kao referentna elektroda bila je korištena srebro/srebrov (I) klorid (Ag/AgCl) referentna elektroda.



Slika 9. Aparatura korištena pri izvedi eksperimentalnog djela (fotografija vlastite izrade)

3.3. OPIS POSTUPKA I UVJETI RADA

Sva mjerenja odziva provedena su pri sobnoj temperaturi koristeći magnetsku mješalicu bez podešavanja ionske jakosti i pH. Ispitan je odziv elektrode na etoksilirane neionske tenzide navedene u poglavlju 3.1. na dvije razine koncentracija. U 25 mL otopine barijevog klorida koncentracije navedene u poglavlju 3.1. dodavali su se inkrementi etoksiliranih neionskih tenzida pomoću automatskog sustava za doziranje prema unaprijed definiranom programu. Mjerenja su rađena u serijama od 5 ili više ponavljanja. Krivulje elektrodnog odziva prikazane su kao ovisnost elektrodnog potencijala (*E/mV*) o logaritmu aktiviteta tenzida (*log a*) pomoću programa Microsoft Office Excel 2013.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Etoksilirani neionski tenzidi ne disociraju u vodi, ali njihove molekule su dipoli te mogu formirati dipol-dipol ili ion-dipol veze. Predloženi mehanizam pozitivnog odziva senzora je ion-dipol veza hidrofobnog dijela molekule etoksiliranog neionskog tenzida i DMI-TPB senzorskog materijala u membrani elektrode. Odzivi elektrode na odabrane etoksilirane neionske tenzide prikazani su na *slikama 10. – 15.* Različiti broj etoksi skupina, te razlike u hidrofobnom dijelu molekule kao i veličina molekula objašnjavaju različite odzive. Poznato je da etoksilirani neionski tenzidi s metalnim kationima stvaraju komplekse. Odziv senzora prema takvim pseudokationskim kompleksima metalnih kationa i etoksiliranih neionskih tenzida ovisi o metalnom kationu koji se koristi za kompleksiranje, tenzidu koji se istražuje, te njihovim relativnim koncentracijama [4].

Predloženi mehanizam bi bio slijedeći [4]:

Metalni ion (npr. Ba^{2+}) stvara pseudokationski kompleks s etoksiliranim neionskim tenzidom (EONS) prema sljedećoj shemi:

$$M^{n+} + xEONS \rightleftarrows [M(EONS)_X]^{n+} \qquad (1)$$

x je promjenjiv te ovisi o broju etoksi skupina (EO) u molekuli tenzida. Pronađeno je da jedan barijev ion može kompleksirati od deset do dvanaest EO skupina.

Gornju jednadžbu može se zapisati i kao:

$$M^{n+} + xL \rightleftarrows ML_X^{n+} \qquad (2)$$

gdje je L = EONS.

Pripadajuća konstanta formiranja kompleksa je:

$$K_{f_1} = \frac{\left[ML_x^{n+}\right]}{\left[M^{n+}\right]\left[L\right]^x} \qquad (3)$$

Membrana senzora sadrži slabo topljivi DMI-TPB kompleks, čija je konstanta produkta topljivosti definirana kao:

$$K_{sp} = \left[DMI^+\right]\left[TPB^-\right] \qquad (4)$$

gdje je DMI^+ = 1,3-didecil-2-metilimidazolijev kation.

Stehiometrija reakcija (1) do (3) ovisi o duljini lanca hidrofilnog dijela molekule neionskog tenzida, te o prirodi ostatka molekule tenzida (hidrofobnom dijelu).

Senzor daje odziv na tetrafenilboratni ion prema Nernstovoj jednadžbi:

$$E = E^0_{TPB^-} - S_{TPB^-} \cdot \log\left[TPB^-\right]. \qquad (5)$$

Moguće reakcije iona u membranskoj fazi su:

a) disocijacija senzorskog materijala:

$$DMI - TPB \rightleftarrows DMI^+ + TPB^- \qquad (6)$$

b) nastajanje pseudokationskog kompleksa etoksiliranog neionskog tenzida s metalnim ionom, prema jednadžbi (2)

c) reakcija nastalog pseudokationskog kompleksa s tetrafenilboratom nastalim u reakciji (6):

$$ML_X{}^{n+} + nTPB^- \rightleftarrows ML_X(TPB)_n \qquad (7)$$

Konstanta nastajanja nastalog kompleksa definira se kao:

$$K_{f_2} = \frac{\left[ML_x(TPB)_n\right]}{\left[ML_x^{n+}\right]\left[TPB^-\right]^n} \qquad (8)$$

Iz jednadžbe (8) proizlazi:

$$\left[TPB^-\right] = \left(\frac{\left[ML_x(TPB)_n\right]}{K_{f_2} \cdot \left[ML_x^{n+}\right]}\right)^{\frac{1}{n}} \qquad (9)$$

Iz jednadžbe (3) slijedi:

$$\left[ML_x^{n+}\right] = K_{f_1} \cdot \left[M^{n+}\right] \cdot \left[L\right]^x \qquad (10)$$

Umetanjem jednadžbe (10) u jednadžbu (9) dobije se izraz:

$$\left[TPB^-\right] = \left(\frac{\left[ML_x(TPB)_n\right]}{K_{f_2} \cdot K_{f_1} \cdot \left[M^{n+}\right] \cdot \left[L\right]^x}\right)^{\frac{1}{n}} \qquad (11)$$

Umetanjem jednadžbe (11) u jednadžbu (5) dobije se slijedeći izraz:

$$E = E^{0}_{TPB^-} - S_{TPB^-} \cdot \log\left(\frac{\left[ML_x(TPB)_n\right]}{K_{f_2} \cdot K_{f_1} \cdot \left[M^{n+}\right] \cdot \left[L\right]^x} \right)^{\frac{1}{n}} \qquad (12)$$

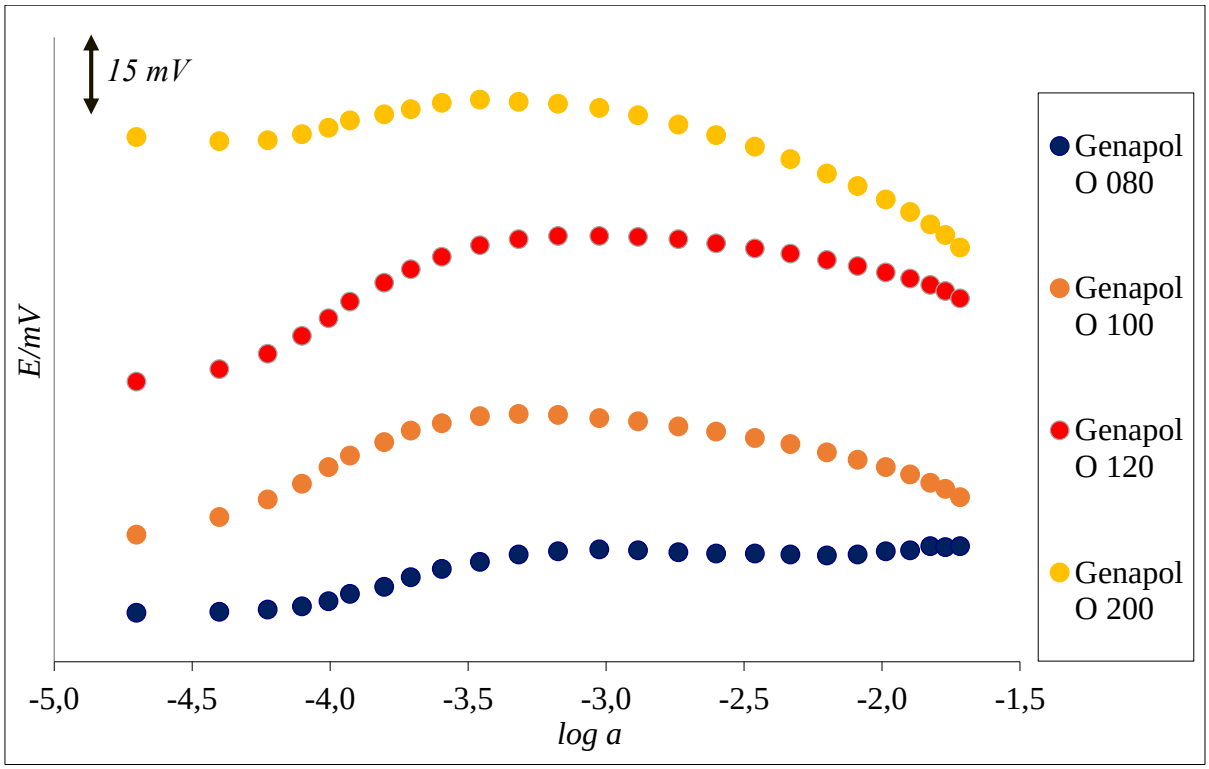
Nakon preuređenja i zamjene dobije se:

$$const. = E^{0}_{TPB^-} - S_{TPB^-} \cdot \frac{1}{n}\left(\log\left[ML_x(TPB)_n\right] - \log K_{f_1} - \log K_{f_2} - \log\left[M^{n+}\right]\right) \qquad (13)$$

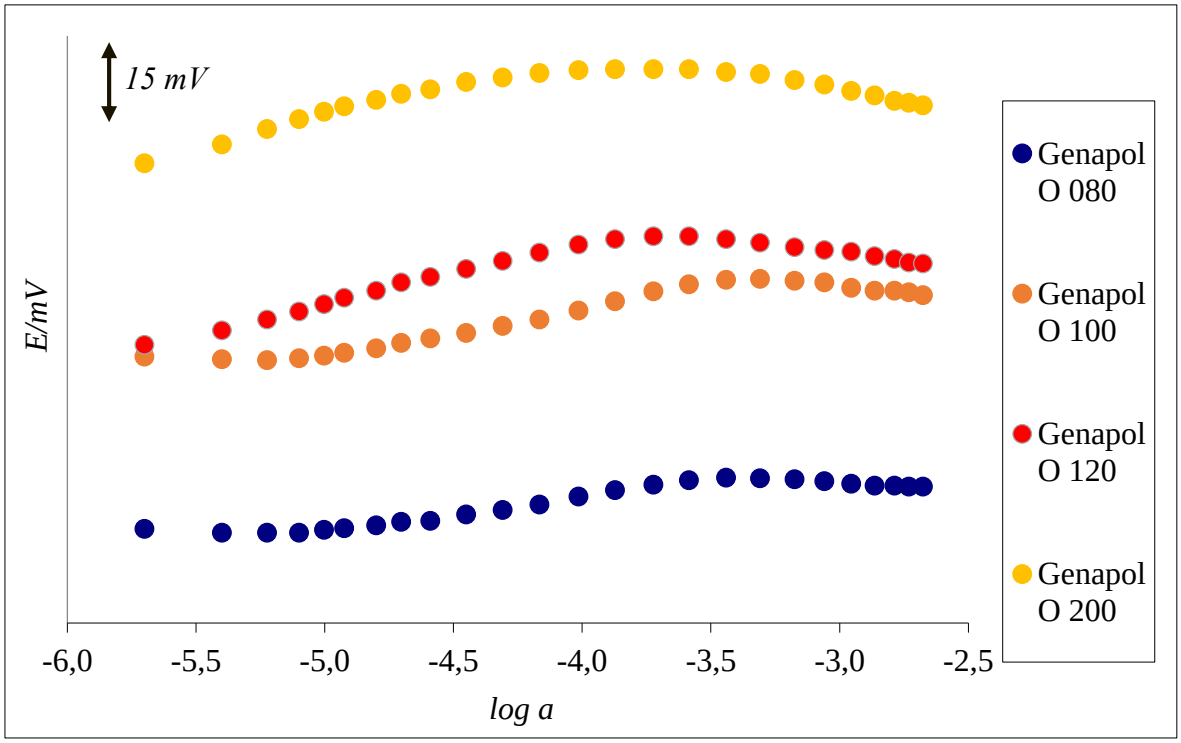
Nakon zamjene: $\frac{x}{n} \cdot S_{TPB^-} = S_L$, dobiven je sljedeći izraz:

$$E = const. + S_L \cdot \log\left[L\right] \qquad (14)$$

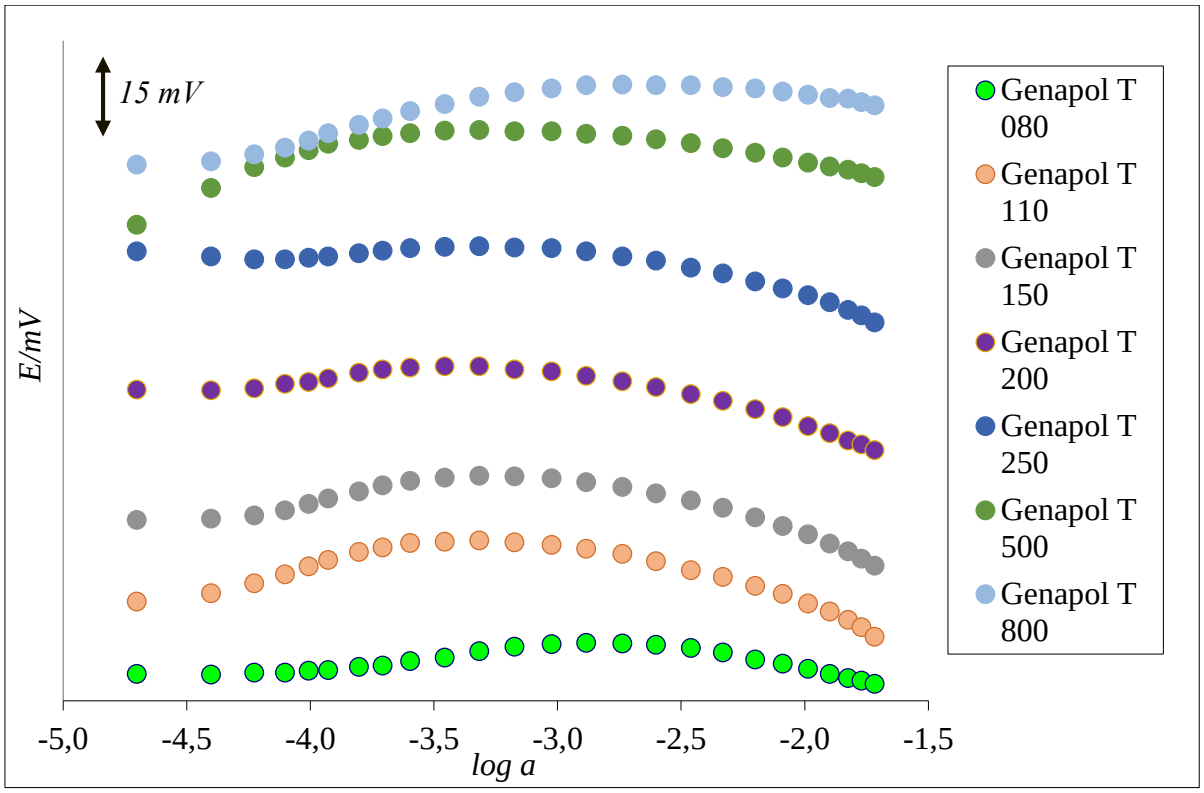
Koncentracija DMI-TPB ionsko-izmjenjivačkog kompleksa otopljenog u DOP plastifikatoru u membranskoj fazi ima konstantnu vrijednost, te se može smatrati konstantom za membranu korištenu pri ispitivanjima. Koncentracija metalnog iona $\left[M^{n+}\right]$ se isto tako može smatrati konstantom. Jednadžba (14) pokazuje eksperimentalno potvrđene pozitivne odzive senzora na komplekse metalnog iona i etoksiliranih neionskih tenzida. Što je vidljivo na *slikama 10. – 15* [4].



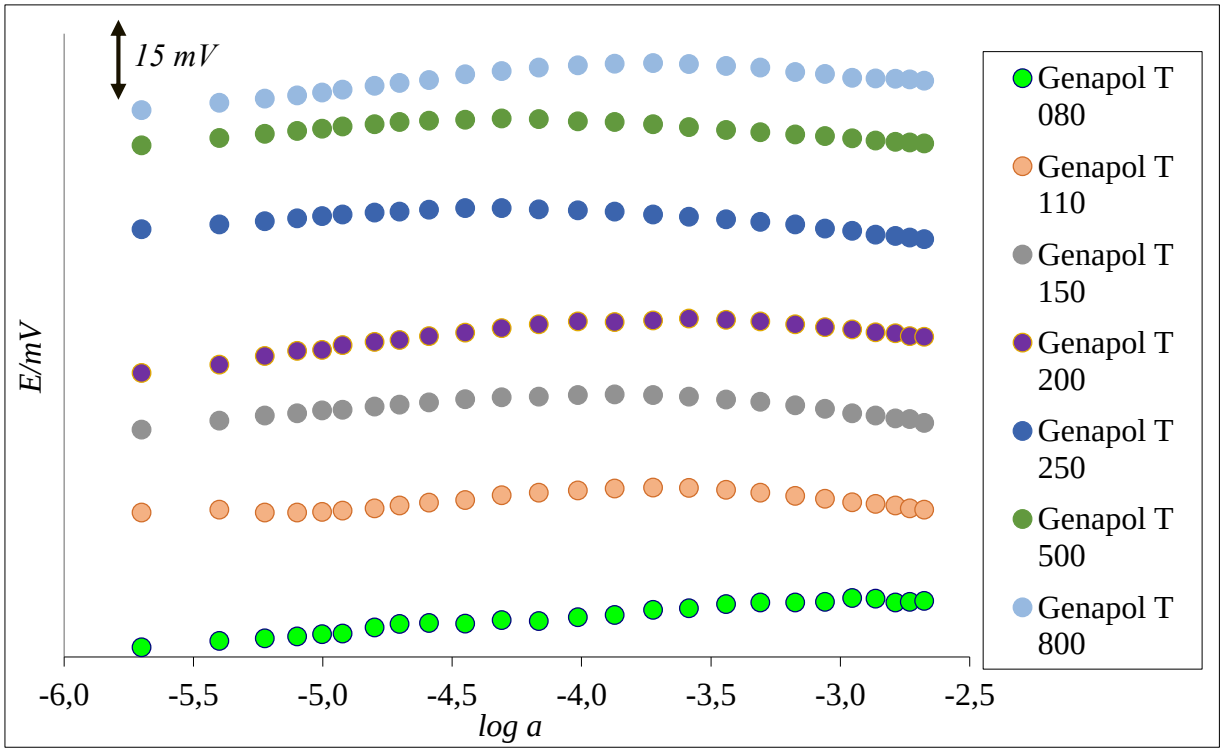
Slika 10. Krivulje odziva DMI-TPB senzora na pseudokationske komplekse Genapola O i Ba^{2+} pri koncentraciji 0,05M



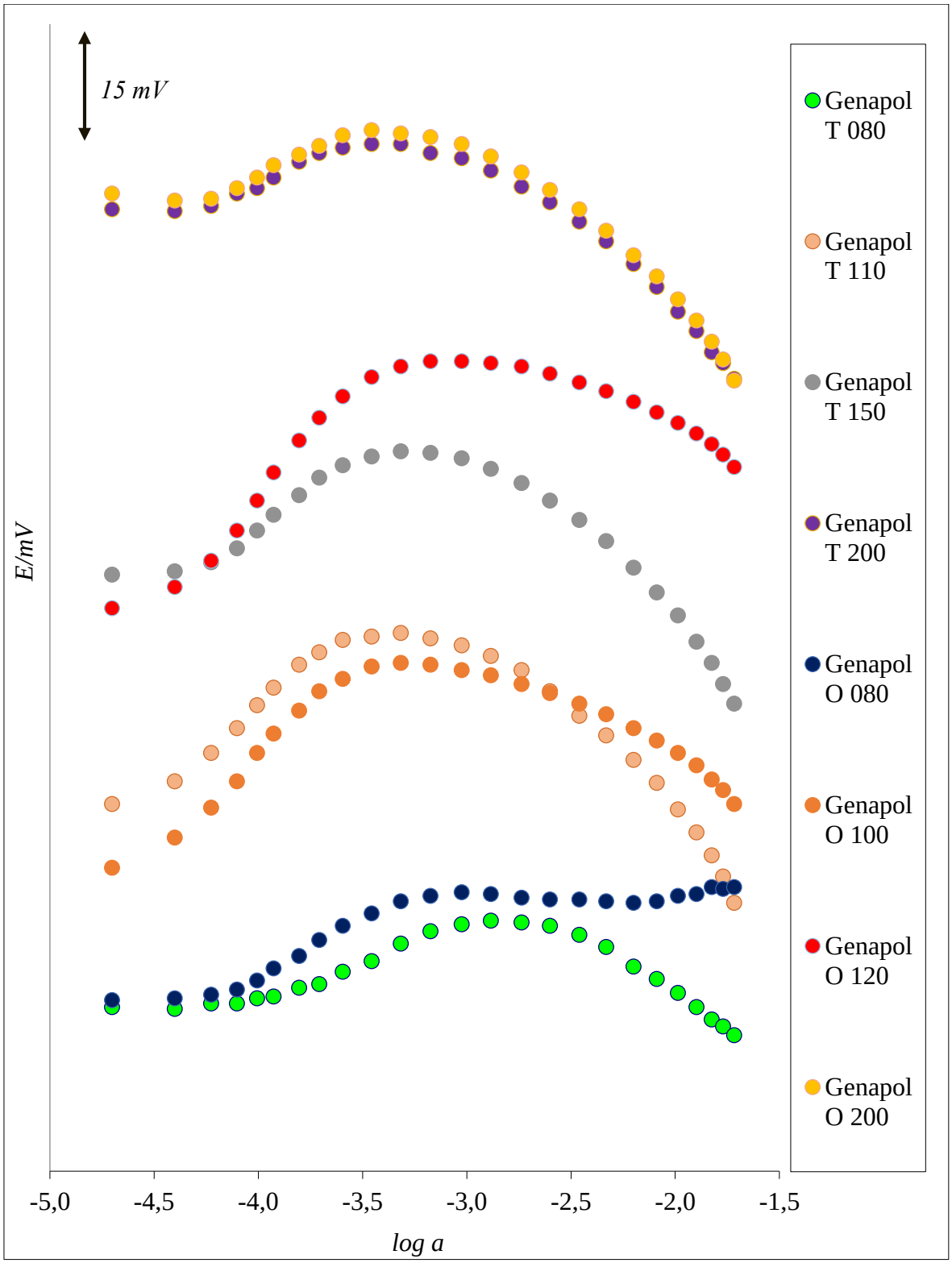
Slika 11. Krivulje odziva DMI-TPB senzora na pseudokationske komplekse Genapola O i Ba^{2+} pri koncentraciji 0,005M



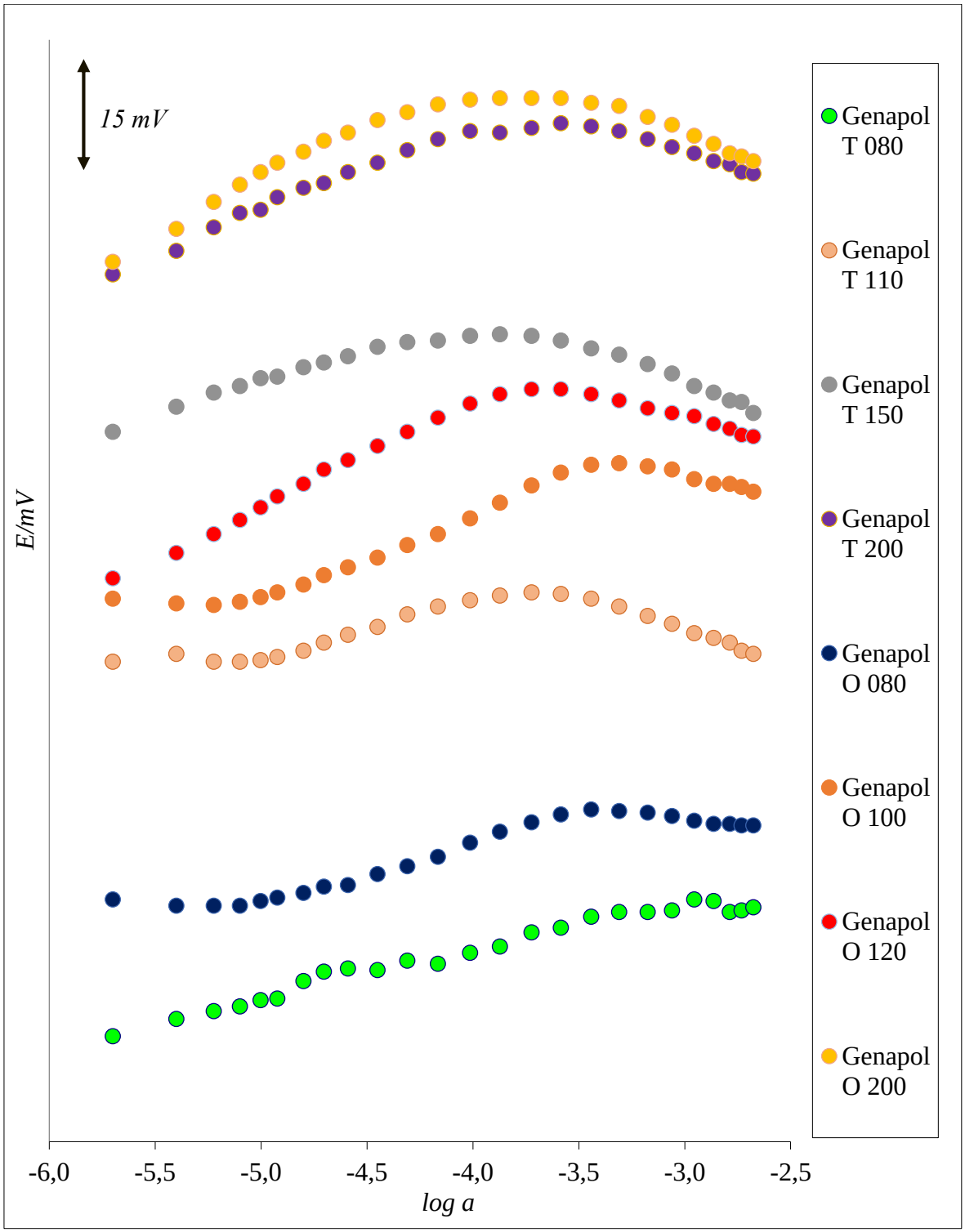
Slika 12. Krivulje odziva DMI-TPB senzora na pseudokationske komplekse Genapola T i Ba^{2+} pri koncentraciji 0,05M



Slika 13. Krivulje odziva DMI-TPB senzora na pseudokationske komplekse Genapola T i Ba^{2+} pri koncentraciji 0,005M



Slika 14. Usporedba krivulja odziva DMI-TPB senzora na pseudokationske komplekse Genapola O 080 - 200 i Genapola T 080 – 200 pri koncentraciji 0,05M



Slika 15. Usporedba krivulja odziva DMI-TPB senzora na pseudokationske komplekse Genapola O 080 - 200 i Genapola T 080 – 200 pri koncentraciji 0,005M

Na *slikama 14. i 15.* je vidljivo da Genapol O 200 i Genapol T 200 imaju gotovo identične odzive pri jednakim koncentracijama, a oba sadrže 20 EO skupina. Također se vidi i da Genapol O 080 i Genapol T 080 imaju slične odzivne karakteristike.

5. ZAKLJUČAK

Ispitivanje odzivnih karakteristika tenzidno – selektivne elektrode odrađeno je na jedanaest neionskih tenzida: Genapol O 080, Genapol O 100, Genapol O 120, Genapol O 200, Genapol T 080, Genapol T 110, Genapol T 150, Genapol T 200, Genapol T 250, Genapol T 500, Genapol T 800. Mjerenja su rađena u otopini barijeva klorida stalne koncentracije i volumena sa svim navedenim tenzidima kako bi se osigurao suvišak barijevih iona, tj. potpunost kompleksiranja svih prisutnih neionskih tenzida. Mjerenja su izvedena pomoću elektrode s tekućom membranom u koju je bio ugrađen ionski par DMI-TPB. Rezultati mjerenja su prikazana grafički. Iako neionski tenzidi u otopinama ne disociraju na pozitivne i negativne dijelove iz grafova je vidljivo da elektroda reagira i pokazuje odzivne karakteristike na formirane pseudokationske komplekse barijeva iona s etoksiliranim neionskim tenzidima. Također je vidljivo da odzivi ovise i o koncentraciji tenzida te o broju EO skupina.

6. LITERATURA

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

[2] M. Sak-Bosnar, Odabrana poglavlja analitičke kemije, predavanja. Web izvor:

http://www.kemija.unios.hr/old_web/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/index.htm 17.03.2018.

[3] WEB izvor:

http://slideplayer.com/slide/4724522/15/images/12/Surfactant+aggregates:.jpg 17.03.2018.

[4] M. Samardžić, Simultano potenciometrijsko određivanje kationskih i etoksiliranih neionskih tenzida u realnim sustavima primjenom tenzidnog senzora, Doktorska disertacija

[5] M. Sak-Bosnar et al., Analytica Chimica Acta 581 (2007) 355–363

[6] D. A. Skoog, F. J. Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999

[7] D. A. Skoog, F. J. Holler, Stanley R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis 6th edition, Cengage Learning, Belmont, 2006

[8] J. Wang, Analitical electrochemistry 2nd edition, WILEY-VCH, New York, 2001

[9] WEB izvor: http://www.chemimpex.com/cetyltrimethylammonium-chloride 17.03.2018.

[10] WEB izvor: https://www.mpbio.com/product.php?pid=02194831&country=53

17.03.2018.

[11] Analitička kemija 2, Odjel za kemiju, Poglavlje 15 Elektroanalitičke metode, WEB izvor: http://www.kemija.unios.hr/nastava/nastavni-materijali/#1447316890926-5e7a2059-563c 31.03.2018.