

# Utjecaj različitih plastifikatora na karakteristike tenzidne elektrode

---

**Kopriva, Martina**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2015**

*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:182:918732>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-07**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju  
Josip Juraj Strossmayer University in Osijek – Department of Chemistry

---

**Sveučilišni diplomski nastavnički studij kemije**

*Martina Kopriva*

**Utjecaj različitih plastifikatora na**  
**karakteristike tenzidne elektrode**

**DIPLOMSKI RAD**

**Mentor:** doc.dr.sc. Nikola Sakač

*Osijek, 2015. godine*

## **Zahvala**

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

*Zahvaljujem prof. dr. sc. Milanu Sak-Bosnaru na suradnji, svestranoj pomoći i vodstvu kroz sva istraživanja.*

*Zahvaljujem kolegici Marii Tsakiri s Aristotle University of Thessaloniki na pomoći u eksperimentalnom dijelu rada.*

*Zahvaljujem svojim roditeljima i bratu koji su me tijekom čitavog školovanja bodrili i podupirali moju želju za školovanjem i ostvarivanjem viših ciljeva.*

*I za kraj veliko hvala mome dečku Kreši na njegovoj strpljivosti, ljubavi i potpori u najtežim trenucima.*

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

UTJECAJ RAZLIČITIH PLASTIFIKATORA NA KARAKTERISTIKE TENZIDNE  
ELEKTRODE

Martina Kopriva

*Rad je izrađen na:* Odjel za kemiju

---

**Sažetak:**

Izrađene su membrane za ionsko-selektivne elektrode koje sadrže plastifikatore orto-nitrofenil-oktil eter (o-NPOE), dioktil ftalat (DOP), dioktil sebakat (DOS), 2-nitrofenil-fenil eter (NPPE), dibutil ftalat (DBP) i dibutil sebakat (DBS). Nakon sastavljanja elektroda ispitane su njihove odzivne karakteristike na kationske tenzide: cetilpiridinijev klorid monohidrat (CPC), heksadeciltrimetilamonijev bromid (CTAB), benzetonijev klorid (Hyamine 1622) i 1,3-didecil-2-metilimidazolijev klorid (DMIC). Osim odzivnih karakteristika na kationske tenzide ispitane su i odzivne karakteristike na anionske tenzide: natrijev dodecilsulfat (SDS) i natrijev dodecilbenszensulfonat (SDBS). Otopine kationskih i anionskih tenzida bile su u rasponu koncentracija od  $4 \cdot 10^{-2}$  do  $4 \cdot 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ . Odzivne karakteristike ispitivane su u destiliranoj vodi pri sobnoj temperaturi i bez promjene pH vrijednosti.

Ionsko-selektivne elektrode čije membrane sadrže različite plastifikatore pokazale su različite odzivne karakteristike. Za istu vrstu tenzida elektrode su pokazale različitu selektivnost, granice detekcije i mjerno područje. Najbolje odzivne karakteristike, za sve vrste ispitivanih plastifikatora, pokazala je otopina kationskog tenzida Hyamine 1622. Odstupanje postoji jedino kod membrane koja sadrži DBS. Odzivi te membrane na otopine Hyamine 1622, CPC i CTAB nisu pogodni za daljnja istraživanja, a i sama membrana je mehanički nestabilna i kratkog vijeka trajanja. Ipak, s otopinom DMIC, te otopinama oba anionska tenzida ta membrana je pokazala zadovoljavajuće odzivne karakteristike. Rezultati istraživanja su pokazali da sastav membrane izravno utječe na njena senzorska svojstva za određivanje anionskih i kationskih tenzida.

Metodički dio rada sadrži pripremu za nastavnu jedinicu pod naslovom *Sapuni i detergenti*. Nastavni sat je zamišljen kao kombinacija frontalnog i grupnog rada. Učenike je potrebno upoznati sa građom sapuna i detergenata te navesti njihova svojstva koja se ujedno dokazuju izvođenjem pokusa. Nakon izvođenja pokusa učenici popunjavaju radne listiće, a na kraju sata ponavlja se obrađeno gradivo.

**Ključne riječi:** potenciometrija, ionsko-selektivne elektrode, plastifikator, kationski tenzidi, anionski tenzidi, odzivne karakteristike elektrode

---

**Rad sadrži:** Stranica: 56; Slika: 34; Tablica: 7; Literaturnih navoda: 21;

**Jezik:** hrvatski

**Mentor:** doc.dr.sc. Nikola Sakač

**Rad prihvaćen:** 01.07.2015.

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. prof.dr.sc. Milan Sak-Bosnar
2. doc.dr.sc. Nikola Sakač
3. prof.dr.sc. Ivan Vicković

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

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

INFLUENCE OF DIFFERENT PLASTICIZER ON THE SURFACTANT ELECTRODE  
PROPERTIES

**Martina Kopriva**

*Thesis completed at:* Department of Chemistry

---

**Abstract:**

How to prepare membranes for ion-selective electrodes which contain plasticizers ortho-nitrophenyl octylether (o-NPOE), dioctylphthalate (DOP), dioctylsebacate (DOS), 2-nitrophenyl phenylether (NPPE), dibutylphthalate (DBP) and dibutylsebacate (DBS) has been shown in the thesis. The relevant electrode response characteristics to the cationic surfactant such as cetylpyridinium chloride monohydrate (CPC), hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), benzethonium chloride (Hyamine 1622) and 1,3-didecyl-2-methylimidazolium chloride (DMIC) are tested. The response characteristics to the anionic surfactant such as sodiumdodecyl sulfate (SDS) and sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) were examined as well. The concentration range from  $4 \cdot 10^{-2}$  to  $4 \cdot 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> was kept for both cationic and anionic surfactant solutions. The response characteristics were tested in distilled water at room temperature at constant pH.

It has been obvious that ion-selective electrode response characteristics depend on applied membrane plasticizers. The electrodes showed different selectivity, limits of detection and the measurement range by using the same type of surfactant. The solution of the cationic surfactant Hyamine1622 has evinced the best response characteristics comparing to the all types of tested plasticizers. A deviation exists only in the membrane which contains the DBS. The response of this membrane in solution of Hyamine1622, CPC and CTAB is not suitable for further studies, and more over, the membrane is quite unstable and has short lifetime. However, in the DMIC solution and in the solutions of both anionic surfactants this membrane has showed satisfying response characteristics. The results revealed that the composition of a membrane directly affects its sensory properties of determination of anionic and cationic surfactants.

In accordance with teacher preparation requirements, a unit plan for lecture called *Soaps and detergents* has been prepared. Lesson is designed as a combination of frontal and group work. The disciples have to meet the structure of soap and detergents, and specify their properties, which is also prove by performing experiments. After performing the experiment the disciples are expected to fill out worksheets and at the end of the lecture repeat the processed material.

**Keywords:** potentiometry, ion-selective electrodes, plasticizer, cationic surfactants, anionic surfactants, response characteristics of the electrodes

---

**The work includes:** Page 56; Picture: 34; Table 7; Literature citations: 21;

Language: Croatian

**Supervisor:** Ph.D. Nikola Sakač

**Thesis accepted:** 01.07.2015.

**Reviewers:**

1. Nikola Sakač, Ph. D. Assistant Professor,
2. Milan Sak-Bosnar, Ph. D. Full Professor and
3. Ivan Vicković, Ph. D. Full Professor

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

## Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. LITERATURNI PREGLED</b> .....	2
2.1. TENZIDI.....	2
2.1.1. Podjela tenzida.....	3
2.2. POTENCIOMETRIJA.....	5
2.2.1. Referentne elektrode.....	6
2.2.2. Indikatorske elektrode .....	8
2.2.3. Princip određivanja potencijala .....	15
2.3. KEMIJSKI SENZORI .....	18
2.3.1. Selektivnost .....	19
2.3.2. Osjetljivost.....	20
2.3.3. Točnost .....	20
2.3.4. Preciznost .....	21
2.3.5. Mjerno područje (područje linearnosti).....	21
2.3.6. Granica detekcije .....	21
2.3.7. Vrijeme odziva .....	22
2.3.8. Radni vijek.....	23
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	24
3.1. REAGENSI.....	24
3.1.1. Kationski tenzidi.....	24
3.1.2. Anionski tenzidi.....	25
3.1.3. Plastifiktori .....	26
3.1.4. Ostali reagensi .....	28
3.2. PRIPREMA IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE .....	29
3.2.1. Priprema membrane.....	29
3.2.2. Sastavljanje membrane .....	30
3.2.3. Održavanje membrane.....	30
3.3. INSTRUMENTACIJA .....	30
3.4. POSTUPAK MJERENJA.....	31
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	32
4.1. Odziv elektrode na kationske tenzide .....	32

4.1.1.	Odziv za Hyamine .....	33
4.1.2.	Odziv za CPC .....	34
4.1.3.	Odziv za CTAB .....	35
4.1.4.	Odziv za DMIC .....	36
4.2.	ODZIV ELEKTRODE NA ANIONSKE TENZIDE .....	38
4.2.1.	Odziv elektrode na SDS .....	39
4.2.2.	Odziv elektrode na SDBS.....	40
<b>5.</b>	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	<b>42</b>
<b>6.</b>	<b>METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE: Sapuni i detergents</b> .....	<b>43</b>
6.1.	Priprema za izvođenje nastavnog sata .....	43
6.2.	Radni listić - pokusi .....	45
6.3.	Radni listić - ponavljanje .....	47
<b>7.</b>	<b>BIOGRAFIJA</b> .....	<b>48</b>
<b>8.</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>49</b>

# ***1. UVOD***

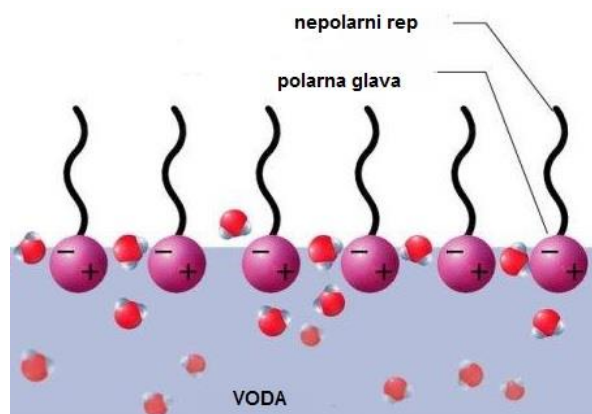
Tenzidi ili površinski aktivne tvari su organski spojevi koji sadrže hidrofilne i hidrofobne skupine. Upravo zbog tog svojstva imaju tendenciju skupljanja na granici dviju faza, iz čega proizlazi njihova vrlo široka upotreba. Ukupna svjetska proizvodnja tenzida iznosi 18 milijuna tona godišnje. S obzirom na njihovu vrlo široku upotrebu tenzidi putem otpadnih voda lako ulaze u vodene ekosustave. Glavni razlog za određivanje tenzida, osim kontrole kvalitete komercijalnih proizvoda, je kontrola zagađenja okoliša. Tenzidi se mogu određivati različitim metodama i uz upotrebu raznih elektroda. U ovom radu bazirali smo se na ionsko selektivne elektrode. To su 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. Ionsko-selektivne elektrode s polimernim membranama su najrasprostranjenija vrsta ionsko-selektivnih elektroda i njima ćemo se baviti u ovome radu. Najvažniji dio ionsko-selektivnih elektroda je njihova 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 plastifikatori koji su sastavni dio ionsko-izmjenjivačkih membrana utječu na odzivne karakteristike elektroda pri ispitivanju kationskih i anionskih tenzida u otopinama.



## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. TENZIDI

Tenzidi ili površinski aktivne tvari (engl. *surfactant* što je izvedenica od *surface active agent*) su bifunkcionalni organski spojevi. Sastoje se od polarnog i nepolarnog dijela, odnosno od glave i repa. Glava je hidrofilni dio molekule koji se otapa u vodi, označava se kao krug i najčešće nosi pozitivan ili negativan naboj, ovisno o vrsti tenzida, iako glava može biti i neutralna odnosno nenabijena. Rep je hidrofobni dio molekule i on se ne otapa u vodi ili drugim polarnim otapalima. Rep je u pravilu dugačak ugljikovodični lanac, a označava se kao ravna crta ili valoviti rep. Međusoban odnos polarnog i nepolarnog dijela molekule tenzida je vrlo bitan jer on određuje topljivost tenzida u vodi. Kada se molekula tenzida nađe na granici dviju faza, kao npr. na granici vode i zraka, svojom polarnom glavom se okreće prema unutrašnjosti vode, a nepolarnim repom prema zraku (slika 1.).

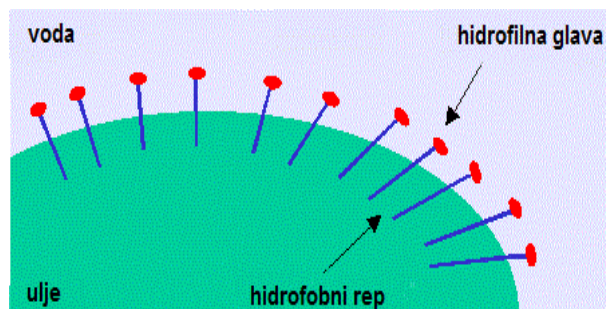


Slika 1. Molekule tenzida [1]

Molekulska struktura tenzida važna je 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 [2]. Pod tim pojmom misli se na formiranje micela, dvosloja i tekućih kristala. Kod formiranja micela obično sudjeluje 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 micelle.

Adsorpcija je sklonost molekula tenzida da se sakupljaju na granici dviju faza, najčešće je to na granici uljne i vodene faze ili zraka i vodene faze. Ova osobina rezultira svojstvima kao što su kvašenje, pjenjenje, emulgiranje, itd. Kod adsorpcije molekula tenzida na kapljicu ulja one se svojim hidrofobnim dijelom tj. repom okreću prema uljnoj fazi, a hidrofilnom glavom se okreću prema vodi (slika 2.). Hidrofobni repovi molekula tenzida u vodenoj otopini okružuju česticu nečistoće, dok su hidrofilne glave u kontaktu s okolnom vodom.



Slika 2. Adsorpcija tenzida između uljne faze i vode [3]

### 2.1.1. Podjela tenzida

Tenzidi imaju vrlo široku primjenu zbog svojih svojstava i koriste se kao sredstva za omekšavanje u sredstvima za pranje, kao sredstva za osobnu higijenu, čišćenje i dezinficiranje. Procjenjuje se da je ukupna godišnja proizvodnja tenzida oko 18 milijuna tona. Prema hidrofilnim skupinama u svojoj strukturi tenzidi se dijele na četiri vrste: anionski, kationski, neionski i amfolitski.

#### *Anionski tenzidi*

Anionski tenzidi su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcijskih skupina koje u vodenim otopinama daju negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Glavni su sastojak sredstava za pranje i čišćenje, lako se raspršuju i zbog toga su sastavni dio detergenata. Djelotvorniji su od ostalih vrsta tenzida, posebno za uklanjanje nečistoća s prirodnih tkanina i zbog toga predstavljaju 59 % ukupne svjetske proizvodnje tenzida. Jedini nedostatak im je što su osjetljivi na tvrdoću vode.

Anionski tenzidi dijele se na: sapune, alkilbenzensulfonate, alkansulfonate, alkilsulfate i alkiletersulfate.

### *Kationski tenzidi*

Kationski tenzidi su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcijskih skupina koje u vodenim otopinama daju pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione. Oni predstavljaju samo 7 % ukupno proizvedenih tenzida. Kationski tenzidi se razgrađuju u aerobnim uvjetima, ali ne u potpunosti, pa čak i male koncentracije nerazgrađenih tenzida zagađuju okoliš jer zadržavaju svoju toksičnost. Dobro je poznato da su oni zagađivači okoliša, ali unatoč tome svakodnevno se proizvode i koriste u velikim količinama. Vrlo su često korišteni u industrijskim, dezinfekcijskim, kozmetičkim i farmaceutskim proizvodima, algicidnim sredstvima, sredstvima za suzbijanje plijesni, te sredstvima za čišćenje s obzirom da imaju antimikrobna, baktericidna, antikorozijska i antistatička svojstva, te svojstvo lakog stvaranja emulzija [4]. Zbog široke primjene u raznim područjima jako je važno mjerenje njihova udjela u sirovinama, otpadnim vodama i općenito u okolišu.

Kationski tenzidi dijele se na: amin N- okside, kvarterne amonijeve spojeve s jednom ili dvije hidrofobne skupine i soli dugolančanih primarnih amina.

### *Neionski tenzidi*

Neionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje u vodenim otopinama ne disociraju. To 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 predstavljaju 33 % ukupne svjetske proizvodnje tenzida. Koriste se u sredstvima za pranje posuđa i rublja, sredstvima za čišćenje i sredstvima za osobnu higijenu. Jako je važna njihova upotreba u sredstvima za dezinfekciju koja sadrže kationske tenzide zbog toga što su kationski tenzidi nekompatibilni s anionskim tenzidima. Anionski i kationski tenzidi ne smiju se miješati jer međusobno reagiraju i dolazi do neutralizacije naboja te izostaje njihova sposobnost uklanjanja nečistoća. Neionski tenzidi nisu otrovni, ali neki produkti njihove razgranje jesu, stoga je važno mjerenje njihova udjela u sirovinama, otpadnim vodama i u okolišu.

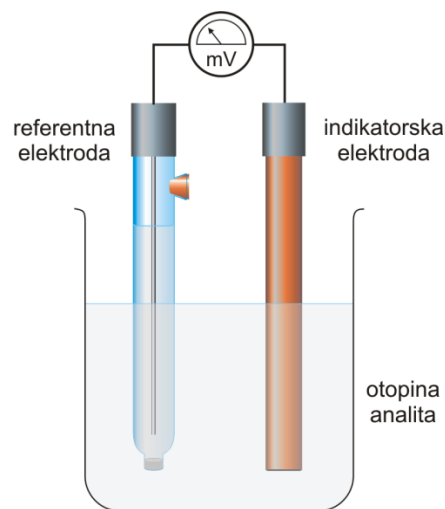
### *Amfolitski tenzidi*

Amfolitski tenzidi su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcijskih skupina koje u zavisnosti od uvjeta sredine u kojoj se nalaze mogu disocirati u vodenoj otopini tako da spoj dobije karakteristike anionskih ili kationskih tenzida [2].

## 2.2. POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala između indikatorske i referentne elektrode elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Pri mjerenju napona ćelije kroz sustav ne teče struja, odnosno teče struja koja je toliko mala da ne utječe na mjerljivo stanje ravnoteže na elektrodama. Signal pobude je kemijska reakcija, a signal odziva je električna veličina odnosno razlika potencijala između elektroda ćelije i mjeri se pomoću osjetljivog mjernog uređaja koji se zove potenciometar i koji ima veliku ulaznu impedanciju, a naziva se pH-metar. Mjereni potencijal proporcionalan je logaritmu aktiviteta analita.

Za potenciometrijska mjerenja potrebne su dvije elektrode od koji je jedna referentna, a druga indikatorska. Te dvije elektrode tvore polučlanke, a kada se urone u zajedničku otopinu daju razliku potencijala. Na slici 3. 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 [5].

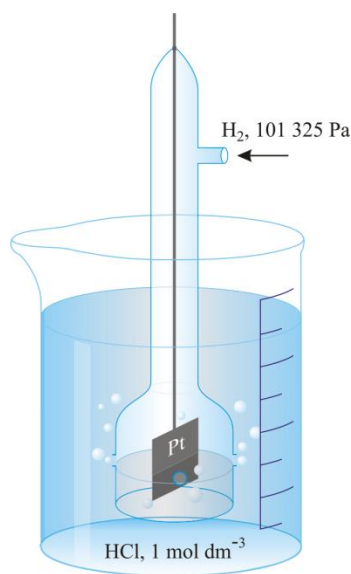


Slika 3. Elektrokemijska ćelija s elektrodnim parom [6]

### 2.2.1. Referentne elektrode

Referentna elektroda ima točno određen potencijal koji ne ovisi o koncentraciji, odnosno aktivitetu analita ili drugih iona prisutnih u otopini. Zbog toga referentna elektroda ima stalni potencijal koji se ne mijenja tijekom mjerenja i služi kao standard prema kojemu se mjeri potencijal druge elektrode. Referentne elektrode sastoje se od redoks-sustava kod kojih lako kontroliramo aktivitet oksidiranog i reduciranog oblika. Takvom kontrolom postiže se stabilnost potencijala referentne elektrode.

*Standardna vodikova elektroda* je univerzalna referentna elektroda prema kojoj se iskazuju potencijali svih ostalih elektroda. Sastoji se od spužvaste platine koja je uronjena u otopinu vodikovih iona (slika 4.). Ta otopina mora imati aktivitet 1 i kroz nju se propušta plinoviti vodik pri tlaku 101 325 Pa. Ova elektroda temelji se na reakciji:



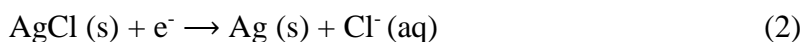
Slika 4. Standardna vodikova elektroda [6]

Idealna referentna elektroda mora imati stalni potencijal te mora biti jednostavna za izradu i upotrebu. Kako vodikova elektroda nije praktična za svakodnevnu i čestu upotrebu u laboratoriju i njeno održavanje je zahtjevno, umjesto nje se koriste tzv. sekundarne referentne elektrode, a to su: elektroda srebro/srebrov (I) klorid ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) i kalomelova elektroda  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

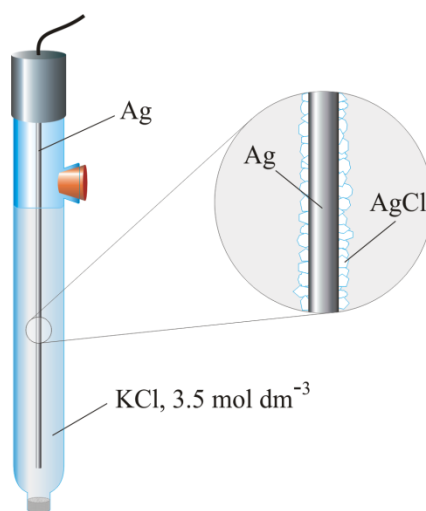
### *Srebro/srebrov (I) klorid elektroda*

Jedna je od najčešće korištenih referentnih elektroda, a sastoji se od srebrne žice prevučene tankim slojem srebrova (I) klorida koja je uronjena u otopinu kalij klorida (slika 5.). Ta otopina je točno poznate koncentracije i zasićena je srebrovim (I) kloridom.

Ova elektroda temelji se na reakciji:



Široku primjenu ima zbog svoje jednostavnosti, stabilnosti, neotrovnosti i niske cijene.



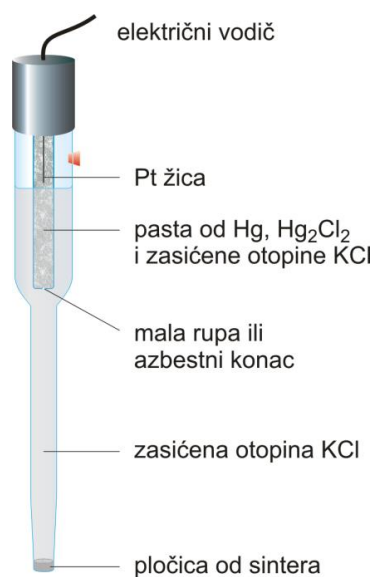
Slika 5. Srebro/srebrov (I) klorid referentna elektroda [6]

### *Kalomel elektroda*

Često upotrebljavana referentna elektroda koju je lako pripremiti je kalomel elektroda. Sastoji se od unutarnje cijevi u kojoj se nalazi pasta od žive, kalomela i otopine kalijeva klorida, a u tu pastu je uronjena platinska žica. U vanjskoj cijevi nalazi se otopina kalijeva klorida koja je s pastom spojena preko malog otvora na dnu unutarnje cijevi. Sastav ove elektrode je s otopinom analita povezan preko poroznog stakla, sinterirane pločice ili porozne vlaknaste brtve. Na slici 6. prikazana je kalomel elektroda. Kalomel je trivijalno ime za živin (I) klorid,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Ova elektroda temelji se na reakciji:



Kalomel elektrode ovise o promjeni temperature i mogu se koristiti samo do 80°C. Za veće temperature bolja je Ag/AgCl elektroda.



Slika 6. Zasićena kalomel elektroda [6]

### 2.2.2. Indikatorske elektrode

Potencijal indikatorske elektrode posljedica je koncentracije odnosno aktiviteta jedne ili više ionskih vrsta u elektrokemijskoj ćeliji. Indikatorske elektrode većinom imaju visoki stupanj selektivnosti na ispitivane ionske vrste, a odzivi su brzi i reproducibilni. Razlika potencijala kod indikatorskih elektroda posljedica je elektrokemijskih reakcija koje se odvijaju na površini elektrode. Na temelju razlika 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 povećanje koncentracije metalnih iona u otopini proporcionalno je porastu potencijala. Elektrode II. reda se koriste kao indikatorske elektrode za vlastite katione, ali i za određivanje aniona koji s kationom metala stvaraju teško topljive taloge. Elektrode III. reda su indikatorske elektrode kojima je elektrodni potencijal funkcija koncentracije nekog kationa koji nije kation metala od kojeg je načinjena elektroda. Koncentracija kationa elektrode III. reda kontrolirana je koncentracijom zajedničkog aniona, koja je pak u ovisnosti o koncentraciji drugog kationa. Zbog mnogo ravnoteža koje je nužno uspostaviti da se dobije stabilni potencijal ove elektrode su spore i nestabilne te se ne upotrebljavaju često.

### *Ionsko-selektivne (membranske) elektrode*

Ionsko-selektivne elektrode su 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 [6]. Iako su materijali od kojih su napravljene ionsko-selektivne elektrode različiti, princip rada ovih elektroda i proces uspostavljanja razlike potencijala je dobro razvijen i poznat. Ionsko-selektivne elektrode kao odgovor na aktivitet iona u otopini, na koji je elektroda selektivna, poprimaju odgovarajući potencijal. Membrana ionsko-selektivne elektrode odvaja ispitivanu otopinu od unutrašnje referentne otopine i jako je osjetljiva na određenu vrstu iona.

Ako u obzir uzmemo sastav membrane tada membranske elektrode možemo podijeliti na:

- elektrode s čvrstom kristalnom membranom
- elektrode s nekristalnom membranom

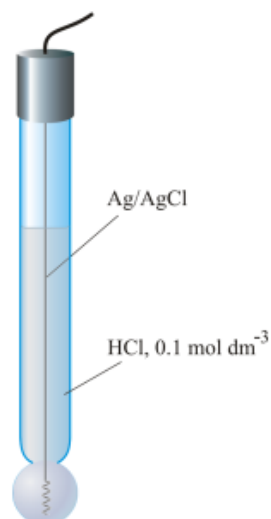
#### *a) Elektrode s kristalnom membranom*

Ove elektrode u svojoj membrani kao aktivnu komponentu sadrže teško topljivu sol metala i njihova selektivnost ovisi o produktu topljivosti te soli. Membrana ima oblik diska, a dobiva se od puno malih kristala koji su dispergirani u inertnom mobilnom prenositelju, kao što je silikonska guma. Kristalna tvar tj. teško topljiva sol od koje je membrana napravljena ponaša se kao ionski vodič struje. Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnotežne reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Ove elektrode su selektivne na ione sadržane u membrani [7]. Selektivnost ovisi o koncentraciji iona – prenositelja naboja koji se nalaze uz površinu membrane.

#### *b) Elektrode s nekristalnom (polimernom) membranom*

Ove elektrode kao aktivnu komponentu membrane sadrže ionske ili nenabijene vrste koje imaju sposobnost izmjene iona. Jedna od prvih membranskih elektroda je staklena elektroda koja se sastoji od Ag/AgCl elektrode u otopini kloridne kiseline stalnog pH i ona se nalazi unutar elektrode s tankim staklenim stjenkama (slika 7.). Staklena elektroda većinom se izrađuje na način da se referentna i indikatorska elektroda nalaze u istom tijelu. To je tzv. kombinirana elektroda.

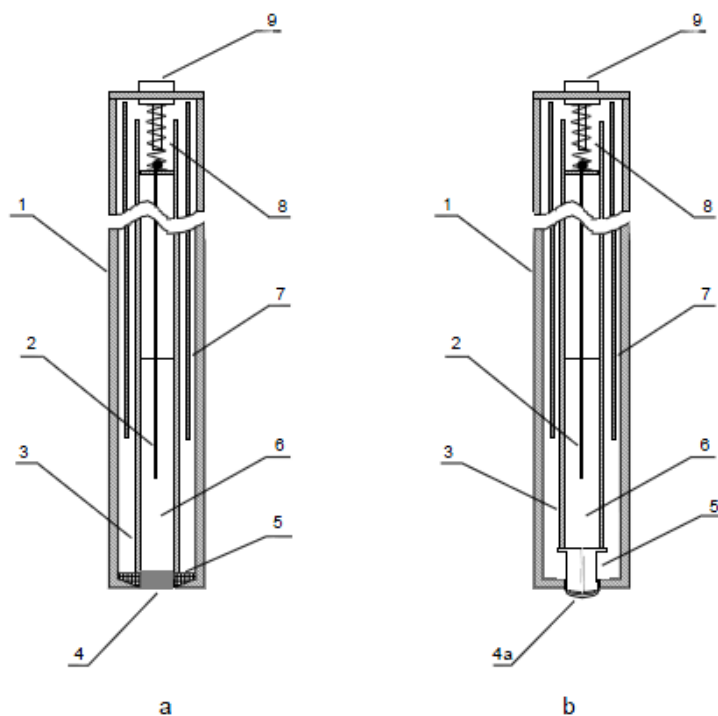




*Slika 7. Staklena elektroda s nekristalnom membranom [6]*

Osim staklene elektrode postoje i elektrode s mobilnim prenosiocem koje su također vrsta elektroda s nekristalnom membranom. Naime, ove elektrode se još nazivaju elektrode s tekućom membranom jer su organske ionsko-izmjenjivačke tvari otopljene u pogodnom otapalu i potom vezane u plastičnu osnovu, a to je najčešće PVC. Tekuće membrane za ionsko-selektivne elektrode pripremaju se od ionskih izmjenjivača na način da se inertna membrana (filter papir, sinterirano staklo, PVC ili porozni teflon) učini selektivnom prema određenom ionu zasićivanjem s organskim ionskim izmjenjivačem otopljenim u nepolarnom otapalu.

Potencijal membrane određen je izmjenom iona iz otopine s ionima vezanim na izmjenjivačku tvar u membrani [7]. U trenutku kad elektrodu uronimo u ispitivanu otopinu uspostavlja se prijenos čestica u membrani i to u smjeru prema otopini koja ima niži aktivitet čestica. Taj prijenos čestica rezultira ravnotežnom razlikom potencijala i traje sve dok se ne uspostavi ravnoteža. Ravnotežna razlika potencijala posljedica je razlike aktiviteta iona između ispitivane i referentne otopine. Svaka daljnja promjena aktiviteta uzrokuje proporcionalnu promjenu potencijala. Na slici 8. prikazane su konstrukcije ionsko-selektivnih elektroda.



Slika 8. Konstrukcija ionsko selektivnih elektroda s čvrstom (a) i ionsko-izmjenjivačkom membranom (b);

1 - tijelo elektrode, 2 - Ag/AgCl žica, 3 - tijelo unutarnje referentne elektrode, 4 - čvrsta polikristalna membrana, 4a - PVC membrana, 5 - nosač membrane, 6 - unutarnji elektrolit, 7 - čelični oklop, 8 - spoj s referentnom elektrodom, 9 – konektor [7].

Tekuće membrane za ionsko-selektivne elektrode dobivaju se od ionskih izmjenjivača primjenom ekstrakcijske tehnologije. Inertna membrana (filtrar papir, sinterirano staklo, porozni teflon ili PVC, tekstilni materijal) može se učiniti selektivnom prema određenom ionu zasićivanjem s organskim sintetskim ionskim izmjenjivačem otopljenim u nepolarnom otapalu [8].

### 2.2.2.1. Sastav ionsko-selektivne elektrode s polimernom membranom

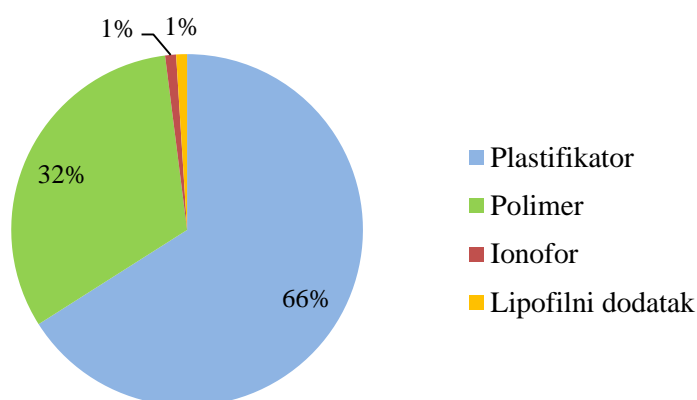
Ionsko-selektivne elektrode s polimernim membranama su najrasprostranjenija vrsta ionsko-selektivnih elektroda. Najbitniji dio ionsko-selektivnih elektroda je njihova membrana koja određuje karakteristike senzora i ponašanje prema određenim ionima prisutnima u otopini. Sastav membrane izravno utječe na njena ionsko-izmjenjivačka svojstva. Izvorno su ISE s tekućom membranom pripremljene močenjem poroznog materijala u otopini ionofora u

hidrofobnom, nehlapljivom, viskoznom otapalu, dok danas razne polimerne matrice ujedinjaju praktičnost pripreme i potrebne osobine koje mora imati ionsko-selektivna membrana. Priroda i količina tvari od kojih se ionsko-selektivna membrana sastoji te njihov međusobni omjer imaju presudni utjecaj na karakteristike senzora.

Polimerna ionsko-selektivna membrana se uglavnom sastoji od sljedećih komponenata:

1. polimerna matrica
2. plastifikator
3. lipofilni dodaci
4. ionofor (prenositelj ili ligand) [9]

Prve polimerne ionsko-selektivne elektrode pripravljene su s valinomicinom u silikonskoj gumi te s PVC-om. Tipična ionsko-selektivna membrana s mobilnim prenositeljem sastoji se od 32 % polimerne matrice (PVC), 66 % plastifikatora i 2 % ionofora s dodatkom NaTPB kao lipofilnim dodatkom (slika 9.).



Slika 9. Sastav polimerne ionsko-selektivne membrane s mobilnim prenositeljem

Polimerna matrica smanjuje viskoznost, osigurava dobru mobilnost pri izmjeni iona i daje membrani odgovarajuća mehanička svojstva. Najčešće se kao polimerna matrica koristi polivinil klorid (PVC) koji ima veliku molekulsku masu, ali se može koristiti i druge polimere kao što je poliuretan ili polianilin. Glavna karakteristika polimera u izradi ionsko-selektivnih elektroda je njihova temperatura staklišta. Visoko molekularni PVC ( $T_g = 80^\circ\text{C}$ ), zahtjeva upotrebu plastifikatora, dok oni s nižom  $T_g$  poput mekanih poliuretana, silikonskih guma, poli(vinilden klorida) i polisiloksana mogu biti upotrijebljeni bez plastifikatora, čime se

znatno povećava vrijeme trajanja senzora jer ne dolazi do izlučivanja plastifikatora. No, to ima i svojih mana jer se time gubi mogućnost manipulacije količinom plastifikatora u membrani [9].

*Plastifikator* se koristi jer smanjuje viskoznost i osigurava dobru mobilnost sastojaka kroz membranu. Budući da je on dominantna komponenta u polimernim membranama, djeluje i kao membransko otapalo. Odabir plastifikatora je važan jer on poboljšava osjetljivost ionsko-selektivne membrane. Tijekom vremena plastifikator se postupno oslobađa iz polimerne membrane zbog kontakta s vodenom otopinom ispitivanog uzorka koja ulazi u membranu. Membrana tada postaje neprozirna [10]. Plastifikator također može utjecati na lipofilnost, topljivost, selektivnost i izlučivanje iz membrane. Plastifikator mora biti lipofilan, ne smije otapati membranu i mora omogućiti konstantnu viskoznost membrane kako bi se ionofor i njegov kompleks mogli dovoljno gibati, što je važno za uspostavu stabilnog unutarnjeg polja. Zadnja osobina je posebno važna jer je utvrđeno da dielektrična konstanta plastifikatora snažno utječe na selektivnost membrane, mada dielektrična konstanta membrane ne mora odgovarati dielektričnoj konstanti plastifikatora. U pravilu oni plastifikatori koji imaju veliku dielektričnu konstantu preferiraju dvovalentne ione, dok oni s malom dielektričnom konstantom preferiraju jednovalentne ione. Kako bi se postigla homogena organska faza važno je da plastifikator bude kompatibilan s polimerom, a svi ostali dijelovi membrane moraju biti topljivi u plastifikatoru. Tipični PVC plastifikatori za ionsko-selektivne membrane su 2-nitrofenil oktil eter (o-NPOE, polaran) i bis(2-etilheksil) ftalat (DOP, nepolaran).

*Lipofilni dodatak* je sol neizmjenjivog lipofilnog aniona/kationa i izmjenjivog protuiona (ion suprotnog naboja od iona analita). On onemogućuje koekstrakciju značajne količine protuiona u membranu, zajedno s ionima analita i tako osigurava elektroneutralnost membrane. Zato je membrana propusna samo za ione istog predznaka naboja kao što su ioni analita (Donnanova isključivost) što je nužno za Nernst-ov odziv elektrode. Prisutnost lipofilnih iona čini ukupnu koncentraciju mjenjenog iona u membrani konstantnom. Mijenjanjem količine lipofilnih dodataka u membrani bitno se utječe na selektivnost membrane na način da se povećavanjem njihove količine preferiraju dvovalentni ioni u odnosu na jednovalentne ione. Membrane selektivne na katione, kao lipofilno mjesto, najčešće sadrže derivate tetrafenilborata, a membrane selektivne na anione sadrže tetraalkilamonijeve soli.

*Ionofor (prenositelj iona, ligand)* ima najveći utjecaj na selektivnost membrane jer omogućava reverzibilno vezanje određenog iona. U idealnom slučaju, ionofor formira reverzibilne i relativno jake komplekse s ciljanim ionom, a ne kompleksira s drugim ionima pa stoga nema interferencija. Kako bi se sastav membrane održao konstantnim, ionofor mora biti zadržan unutar membrane, pa osim centra za vezanje, mora sadržavati i brojne lipofilne grupe. U membranama s ionoforom ciljani ion se najviše pojavljuje u obliku kompleksa s ionoforom, dok je njegova prisutnost kao slobodnog iona u membrani vrlo mala.

Da bi neki kemijski spoj bio ionofor mora zadovoljavati sljedeće uvjete:

a) Kompleksiranje s ciljanim ionom

To je vrlo važno zbog potrebe da ciljani ion unutar membrane, u odnosu na druge kemijske vrste istog naboja, bude prisutan i dominantan kao kompleks s ionoforom.

b) Labilnost ion-ionofor kompleksa

Ako je kompleks jako stabilan tada na graničnoj površini dviju faza ne će dolaziti do reverzibilne izmjene iona i ne će se stvarati razlika potencijala prema Nernst-ovu pravilu.

c) Lipofilnost

Ako je ionofor lipofilan spriječit će se njegovo izlučivanje iz membrane u otopinu, a samim time povećava se životni vijek senzora.

d) Velike molekule

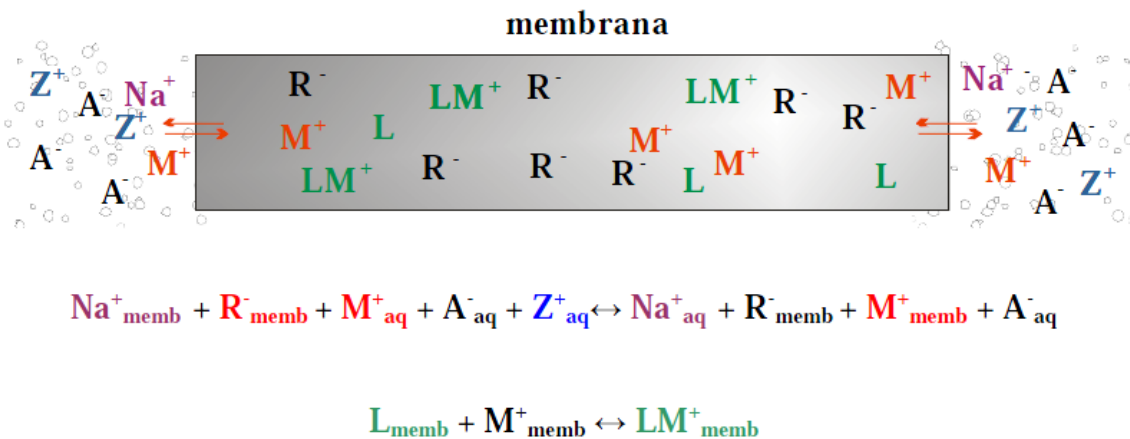
Ionofor mora imati relativno velike molekule jer one sprječavaju međusobno sparivanje iona unutar membrane, a time ne dolazi do smanjenja vodljivosti membrane.

e) Mobilnost ion-ionofor kompleksa kroz membranu

Sam naziv ionofora kao prenositelja naboja govori nam da on mora biti mobilan i mehanizmom difuzije mora na sebi prenositi ciljani ion kroz membranu.

### 2.2.3. Princip određivanja potencijala

Potenciometrijska određivanja temelje se na mjerenju razlike potencijala između referentne i indikatorske elektrode. 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 10. prikazane su reakcije koje se odvijaju u membrani.



Slika 10. Shema djelovanja ionsko-izmjenjivačkih membrana s ionoforom;  $L$  – ionofor,  $\text{LM}^+$  – kompleks ionofor-kation,  $\text{M}^+$  – ispitivani kation,  $\text{A}^-$  – anion,  $\text{Na}^+$  – hidrofilni kation iz lipofilnog dodatka,  $\text{R}^-$  – lipofilni anion iz lipofilnog dodatka,  $\text{Z}^+$  – interferirajući kation [9].

Referentna elektroda ima konstantni potencijal bez obzira na promjenu aktiviteta iona u otopini, dok indikatorska elektroda na promjenu aktiviteta iona reagira promjenom potencijala. Potencijal bilo koje elektrokemijske ćelije dan je izrazom:

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

gdje je EMS – elektromotorna sila (potencijal elektrokemijske ćelije)

$E_{\text{ind}}$  – potencijal indikatorske elektrode

$E_{\text{ref}}$  – potencijal referentne elektrode

$E_{\text{pren}}$  – prenapon

Konvencionalno referentna elektroda se gleda kao anoda, a indikatorska elektroda kao katoda. Prenapon se javlja na granici dvaju elektrolita tj. 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. Matematički odnos između aktiviteta iona mjerene otopine i izmjenog potencijala opisan je Nernst-ovim izrazom:

$$E = E_0 \pm \frac{2,303 \cdot RT}{zF} \ln a \quad (5)$$

gdje je E – izmjereni elektrodni potencijal

$E_0$  – standardni elektrodni potencijal

R – opća plinska konstanta ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

T – apsolutna temperatura (K)

z – naboj iona

F – Faraday-eva konstanta ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ )

a – aktivitet iona

Jednadžbu (5) možemo prikazati u logaritamskom obliku:

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

Izraz ispred logaritma u Nernst-ovom izrazu predstavlja Nernst-ov nagib elektrode (slope, S) i on 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):

$$S = \frac{2,303 \cdot RT}{zF} \quad (7)$$

Ako izraz (7) uvrstimo (6) dobijemo:

$$E = E_0 \pm S \cdot \log a \quad (8)$$

Predznak ispred izraza za nagib je pozitivan ako se radi o mjerenju potencijala nastalog ispitivanjem kationskih tenzida, ali može biti i negativan ako se radi o anionskim tenzidima.

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

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

gdje je: a – aktivitet iona

c – koncentracija iona

f – koeficijent aktiviteta

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

$$-\log f = \frac{a \cdot n^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + B \cdot r_x \cdot \sqrt{\mu}} \quad (10)$$

gdje je:  $\mu$ - ionska jakost otopine

$r_x$  – efektivni promjer hidratiziranog iona X u angstromima ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ ).

A, B – konstante ovisne o temperaturi i prirodi otapala

(za vodene otopine pri  $25^\circ\text{C}$ , A iznosi 0,51, a B iznosi 0,33)

$n^2$  = kvadrat naboja iona

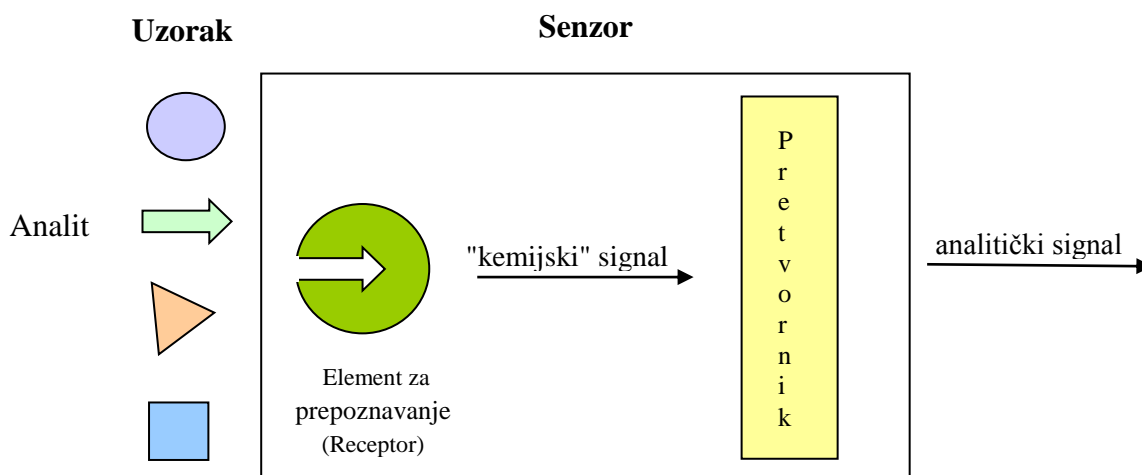
Ionska jakost otopine je mjerena koncentracija iona u otopini i jednaka je polovini zbroja produkata koncentracije  $c$  i kvadrata naboja  $n$  svakog iona u otopini:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c \cdot n^2 \quad (11)$$



### 2.3. KEMIJSKI SENZORI

Kemijski senzori su uređaji koji informaciju o koncentraciji analita pretvaraju u električni signal koji je zatim lagano elektronički obrađivati, transportirati i sl. Senzor se sastoji od dijela za selektivno prepoznavanje analita i od pretvorničkog dijela koji informaciju o analitu pretvara u električni signal (slika 11.). Ciljani analiti mogu biti razni kationi ili anioni, zatim plinovi, otrovne organske pare, različiti metaboliti, proteini, mikroorganizmi, itd. [5].



Slika 11. Shema senzora

Jedno od najaktivnijih područja analitičke kemije je upravo razvoj i izrada kemijskih senzora s obzirom na jednostavnost njihove izrade, malu cijenu, mogućnost minijaturizacije i automatizacije, njihovu visoku selektivnost i kratko vrijeme odziva. Najrazvijenija grupa senzora su elektrokemijski senzori u kojima se koriste elektrode kao pretvornici. Elektrokemijski senzori s obzirom na svojstva koja se mjere odgovarajućim sustavom za detekciju, dijele se na potenciometrijske koji mjere napon, amperometrijske koji mjere struju i konduktometrijske koji mjere otpor. Ono što im je zajedničko je korištenje elektroda na kojima dolazi do prijenosa naboja. Pomoću kemijskih senzora moguće je odrediti ciljani analit u prisutnosti drugih interferirajućih sastojaka jer imaju mogućnost selektivnog prepoznavanja analita za što je odgovoran element za prepoznavanje ili tzv. receptor. Zbog interakcije analita i receptora dolazi do promjene fizikalno-kemijskih parametara koje pretvornik prevodi u mjerljivi signal koji na posljetku možemo prikazati u pogodnom obliku. Dakle, bitan je odabir elementa za prepoznavanje i pretvornika kako bi dobili što bolje osobine kemijskog senzora.

Osobine kemijskog senzora su: selektivnost, osjetljivost, točnost, preciznost, mjerno područje, granica detekcije, vrijeme odziva i radni vijek.

### 2.3.1. Selektivnost

Selektivnost je najvažnije svojstvo kemijskog senzora jer nam daje podatke u kojoj mjeri senzor razlikuje analit (A) od drugih prisutnih interferirajućih iona (B). Dakle, možemo 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 [5].

Iznos dobivenog signala uz prisutnost interferencija je:

$$s_{uzorak} = s_A + s_I = k_A n_A + k_I n_I \quad (12)$$

ili

$$s_{uzorak} = s_A + s_I = k_A c_A + k_I c_I \quad (13)$$

gdje je:  $s_{uzorak}$  – ukupni signal senzora kao rezultat svih vrsta prisutnih u uzorku

$k_A$  i  $k_I$  – osjetljivost senzora na analit odnosno interferent

$n_A$  i  $n_I$  – množine analita i interferenta

$c_A$  i  $c_I$  – koncentracije analita i interferenta

Koeficijent selektivnosti ( $K_{A,I}$ ) je omjer osjetljivosti senzora na interferent i analit, a iskazuje se kao:

$$K_{A,I} = \frac{k_I}{k_A} \quad (14)$$

Uvrštavanjem izraza  $k_I = K_{A,I} \cdot k_A$  u jednadžbu (12) odnosno (13) dobijemo da je ukupni signal senzora:

$$s_{uzorak} = K_A (n_A + K_{A,I} \cdot n_I) \quad (15)$$

$$s_{uzorak} = K_A (c_A + K_{A,I} \cdot c_I) \quad (16)$$

Koeficijent selektivnosti računa se na temelju jednadžbe (8), (9) i (10). Veličina koeficijenta selektivnosti ovisi o sastavu membrane, konstantama nastajanja kompleksa ionofora i ispitivanih iona te o lipofilnosti tih iona. Poželjno je da koeficijent selektivnosti bude što manji. Ako je veći od 1 ili manji od -1 tada za senzor kažemo da je slabo selektivan, tj. da je ionsko-selektivna elektroda selektivnija na interferirajući nego na primarni ion.

### 2.3.2. Osjetljivost

Osjetljivost je svojstvo metode ili instrumenta da razlikuje uzorke analita različitih koncentracija. To je promjena vrijednosti izmjenog signala senzora po jedinici promjene koncentracije analita. Osjetljivost je određena receptorom i pretvornikom, a može se povećati uvođenjem dodatnih stupnjeva pojačavanja signala što vodi prema nižoj granici detekcije.

$$\Delta n = \frac{\Delta S_A}{k} \rightarrow \text{metoda ukupne množine tvari} \quad (17)$$

$$\Delta c_A = \frac{\Delta S_A}{k} \rightarrow \text{koncentracijska metoda} \quad (18)$$

gdje je:  $k$  – konstanta proporcionalnosti

$\Delta S_A$  – najmanji mjerljivi inkrement signal

### 2.3.3. Točnost

Točnost je mjera odstupanja rezultata koji su dobiveni eksperimentalnim mjerenjem od očekivanih vrijednosti, odnosno možemo ju definirati i kao slaganje između točne prihvaćene referentne vrijednosti i izmjerenih vrijednosti te mora biti unutar  $\pm 5\%$ . Pogreška, tj. točnost računa se prema jednadžbi:

$$\text{pogreška}(\%) = \frac{\text{dobiveni rezultat} - \text{očekivani rezultat}}{\text{očekivani rezultat}} \cdot 100 \quad (19)$$

### 2.3.4. Preciznost

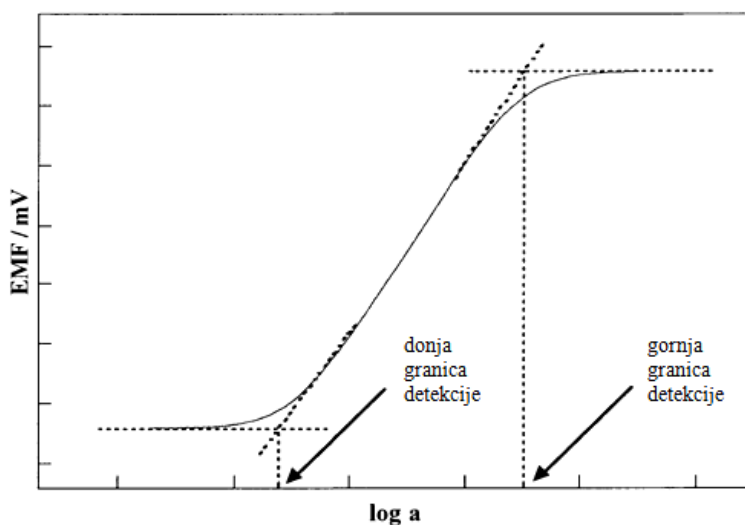
Preciznost je stupanj podudaranja više nezavisnih ispitnih rezultata izvedenih iz istoga homogenog uzorka u propisanim uvjetima. Ukoliko nije prisutna sustavna pogreška, rasipanje rezultata posljedica je slučajne pogreške [5].

### 2.3.5. Mjerno područje (područje linearnosti)

Mjerno područje je područje unutar kojeg je promjena signala senzora u ovisnosti o promatranom svojstvu analita (koncentracija, topljivost, površinska napetost i sl.) linearna. Mjerno područje je interval između minimalne i maksimalne vrijednosti (razine) analita unutar kojeg bi analit bio određen s određenom točnosti i preciznosti.

### 2.3.6. Granica detekcije

Granica detekcije je statistička vrijednost kojom se opisuje najmanji iznos analita koji se može pouzdano mjeriti. Prema IUPAC-u (Slika 12.) granica detekcije je najmanja koncentracija ili apsolutna količina analita koja je značajno veća od signala koji potječe od slijepe probe [5].



Slika 12. Određivanje granice detekcije za ionsko-selektivne elektrode po IUPAC-u.

Odziv ionsko-selektivne elektrode obično nije linearan pri visokim i niskim aktivitetima iona analita, stoga se određuje gornja i donja granica detekcije kao aktivitet u sjecištima dva produžena linearna dijela kalibracijske krivulje.

Signal analita pri granici detekcije može se izračunati pomoću jednadžbe:

$$(S_A)_{DL} = S_{reg} + z\sigma_{reg} \quad (20)$$

gdje je:  $(S_A)_{DL}$  – signal analita pri granici detekcije

$S_{reg}$  – signal dobiven mjerenjem slijepa probe

$\sigma_{reg}$  – standardno odstupanje dobiveno mjerenjem slijepa probe

$z$  – faktor koji podrazumijeva željeni interval pouzdanosti (najčešće iznosi 3)

Koncentracija analita ili apsolutna množina analita koja predstavlja granicu detekcije računa se kao:

$$(c_A)_{DI} = \frac{(S_A)_{DL}}{k} \quad (21)$$

ili

$$(n_A)_{DI} = \frac{(S_A)_{DL}}{k} \quad (22)$$

gdje je:  $(c_A)_{DI}$  - koncentracija analita pri granici detekcije

$(n_A)_{DI}$  – apsolutna množina analita pri granici detekcije

### 2.3.7. Vrijeme odziva

Vrijeme odziva se definira kao vrijeme između trenutka u kojem je ionsko-selektivna elektroda uronjena u otopinu (ili trenutka u kojem je koncentracija primarnog iona promijenjena u otopini) i trenutka u kojem je potencijal jednak konačnom ili se mijenja u skladu s prethodno određenim uvjetima točnosti (npr. 0,6 mV / min) [9].

### **2.3.8. Radni vijek**

Radni vijek senzora obično je određen stabilnošću elementa za prepoznavanje, a ovisi o korištenim analitima te o uvjetima mjerenja. Obično se određuje usporedbom signala pri mjerenju određenog analita, pri istim uvjetima na početku, te nakon definiranog vremenskog perioda.

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. REAGENSI

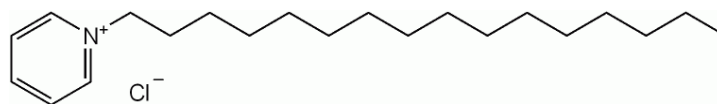
#### 3.1.1. Kationski tenzidi

a) *Cetilpiridinijev klorid monohidrat (CPC)*



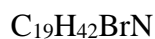
$$\text{Mr} = 358,00 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{W} \geq 98,0 \%$$



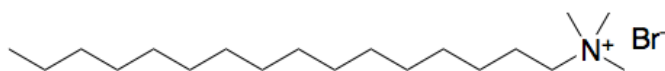
Slika 13. Struktura cetilpiridinijeva klorida

b) *Heksadeciltrimetilamonijev bromid (CTAB)*



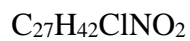
$$\text{Mr} = 364,45 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{W} \geq 96,0 \%$$



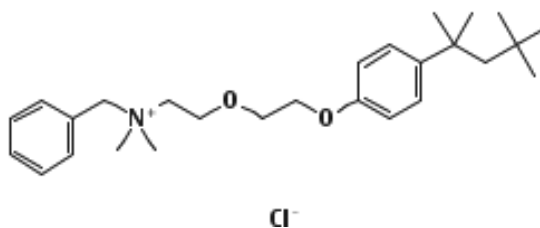
Slika 14. Struktura heksadeciltrimetilamonijeva bromida

c) *Benzetonijev klorid (Hyamine 1622)*



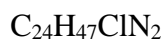
$$\text{Mr} = 448,08 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{W} \geq 96,0 \%$$



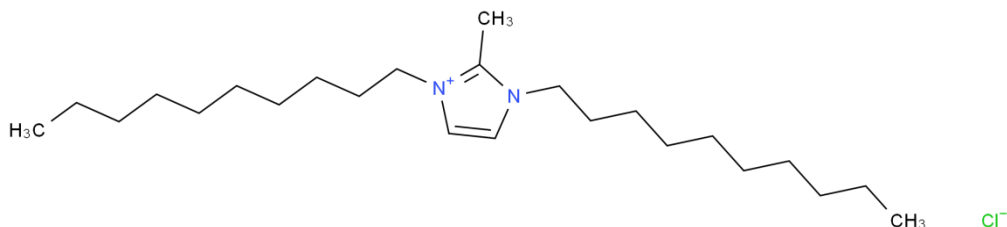
Slika 15. Struktura diizobutil-fenoksietoksi-etil-dimetil-benzil-amonijeva klorida

d) *1,3-didecil-2-metilimidazolijev klorid (DMIC)*



$$\text{Mr} = 399,10 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{W} \geq 95,0 \%$$

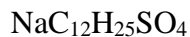


Slika 16. Struktura 1,3-didecil-2-metilimidazolijeva klorida

Svi korišteni kationski tenzidi su analitičke čistoće. Otopine kationskih tenzida priređene su njihovim otapanjem u destiliranoj vodi i korištene su kao titranti za ispitivanje odzivnih karakteristika ionsko-selektivnih elektroda.

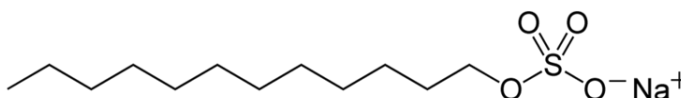
### 3.1.2. Anionski tenzidi

a) *Natrijev dodecilsulfat (SDS)*



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

$$\text{W} \geq 99,0 \%$$



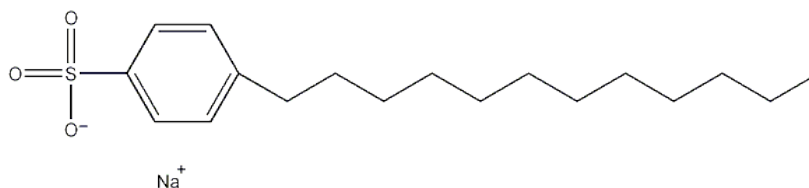
Slika 17. Struktura natrijeva dodecilsulfata

b) *Natrijev dodecilbenzensulfonat (SDBS)*



$$\text{Mr} = 348,48 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{W} = 82 \% (60-90 \%)$$



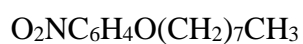
Slika 18. Struktura natrijeva dodecilbenzensulfonata



Svi korišteni anionski tenzidi su analitičke čistoće. Otopine anionskih tenzida priređene su njihovim otapanjem u destiliranoj vodi i korištene su kao titranti za ispitivanje odzivnih karakteristika ionsko-selektivnih elektroda.

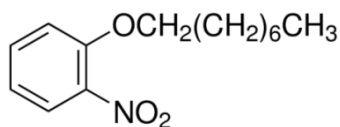
### 3.1.3. Plastifiktori

a) *Orto-nitrofenil-oktil eter (o-NPOE)*



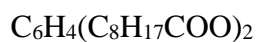
$$M_r = 251,32 \text{ g mol}^{-1}$$

$$W \geq 99,0 \%$$



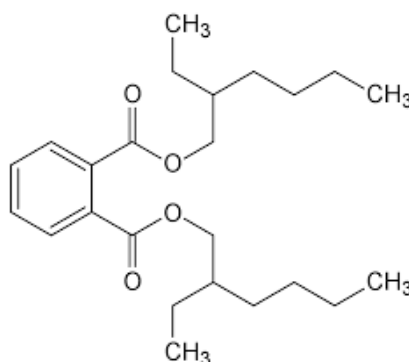
Slika 19. Struktura 2-nitrofenil-oktil-etera

b) *Dioktil ftalat (DOP)*



$$M_r = 390,56 \text{ g mol}^{-1}$$

$$W \geq 99,0 \%$$



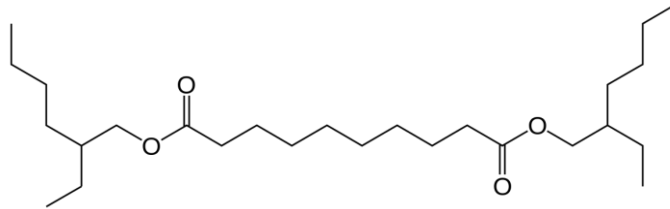
Slika 20. Struktura dioktil ftalata

c) *Dioktil sebacat (DOS)*



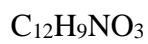
$$\text{Mr} = 426,67 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{W} \geq 99,0 \%$$



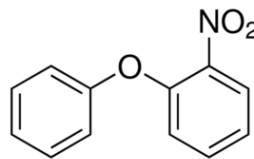
Slika 21. Struktura dioktil sebacata

d) *2-nitrofenil-fenil eter (NPPE)*



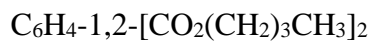
$$\text{Mr} = 215,20 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{W} \geq 99,0 \%$$



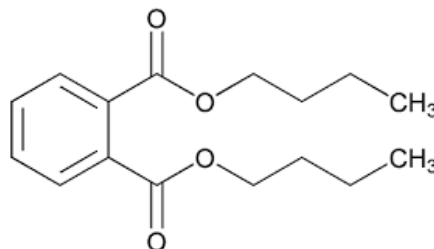
Slika 22. Struktura 2-nitrofenil-fenil etera

e) *Dibutil ftalat (DBP)*



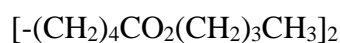
$$\text{Mr} = 278,34 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{W} \geq 99,0 \%$$



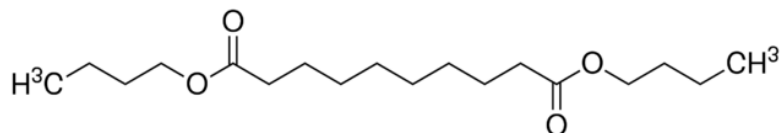
Slika 23. Struktura dibutil ftalata

f) *Dibutil sebacat (DBS)*



$$M_r = 314,46 \text{ g mol}^{-1}$$

$$W \geq 97,0 \%$$



Slika 24. Struktura dibutil sebacata

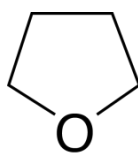
### 3.1.4. Ostali reagensi

a) *Poli(vinil klorid) ili PVC*

Tvrđ i otporan homopolimer nastao polimerizacijom vinil klorida  $[\text{CH}_2\text{CHCl}]$ . Čist polimer je krhак i teško se obrađuje, ali postaje fleksibilan dodatkom omekšavala (plastifikatori) te ima mnogostruku primjenu. U analitičkoj kemiji se koristi za izradu ionsko-selektivnih membrana.

b) *Tetrahidrofurana (THF)*

Bezbojna i zapaljiva tekućina mirisa po kloroformu. Važno je organsko otapalo, ima vrelište na  $66 \text{ }^\circ\text{C}$  i miješa se s vodom. U izradi ionsko selektivnih membrana tetrahidrofurana se koristi kao otapalo za poli(vinil klorid).



Slika 25. Struktura tetrahidrofurana

c) *Dimetildioktadecilamonijev-tetrafenilborat (DDA-TPB)*

Ionsko-izmjenjivački kompleks koji se koristi kao ionofor pri izradi ionsko-selektivnih membrana baziranih na PVC-u plastificiranom s ranije navedenim plastifikatorima. DDA-TPB formira reverzibilne i relativno jake komplekse s ciljanim ionom, a ne kompleksira s drugim ionom te na taj način omogućuje selektivnost membrane.

d) *Natrijev klorid (NaCl)*

Vodena otopina NaCl, koncentracije 3 mol dm<sup>-3</sup> korištena je kao unutrašnji elektrolit ionsko-selektivne elektrode. Otopina je pripravljena na načina da se 8,766 g krutog NaCl otopi u destilirano vodi do konačnog volumena 50 cm<sup>3</sup>.

e) *Kalijev klorid (KCl)*

Vodena otopina KCl, koncentracije 3 mol dm<sup>-3</sup> korištena je kao unutrašnji elektrolit referentne elektrode. Otopina je pripravljena na načina da se 11,181 g krutog KCl otopi u destiliranoj vodi do konačnog volumena 50 cm<sup>3</sup>.

## 3.2. PRIPREMA IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE

Za sva mjerenja korištena je ranije opisana ionsko-selektivna elektroda.

### 3.2.1. Priprema membrane

Membrane se pripremaju tako da se odvaži 0,036 g ionofora (DDA-TPB) i otopi se u 2 cm<sup>3</sup> tetrahidrofurana. Zasebno se odvaži 0,06 g PVC-a i pomiješa se s potrebnom količinom plastifikatora (tablica 1.). Toj smjesi se doda prethodno otopljen ionofor u tetrahidrofuranu i sve zajedno se izmiješa na ultrazvučnoj kupelji. Nastala bistra otopina se izlije u stakleni prsten promjera 24 mm koji je pričvršćen na staklenu ploču i ostavi se stajati najmanje 24 h kako bi isparilo otapalo. Nakon toga se skine stakleni kalup i membrana se pomoću posebnog rezača reže na diskove promjera 5 mm.

Tablica 1. Količine plastifikatora korištene za izradu ionsko-selektivnih membrana

VRSTA PLASTIFIKATORA	KOLIČINA PLASTIFIKATORA (10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> )
<b>o-NPOE</b>	113,72
<b>DOP</b>	131,13
<b>DOS</b>	124,66
<b>NPPE</b>	94,512
<b>DBP</b>	117,16
<b>DBS</b>	127,33

### 3.2.2. Sastavljanje membrane

Izrezanu membranu, tj. disk promjera 5 mm montira se na nosač membrane i stavi u poklopac vanjske elektrode. U unutarnju referentnu elektrodu ulije se otopina NaCl koja je referentni elektrolit i postavi se u drugi dio vanjske elektrode. Zatim se na dio vanjske elektrode koja sadrži unutarnju referentnu elektrodu pričvrsti poklopac s membranom. Konstrukcija ionsko-selektivne elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom prikazana je na slici 9. (b).

### 3.2.3. Održavanje membrane

Elektroda s polimernom membranom između mjerenja se čuva u destiliranoj vodi. Vijek trajanja elektrode je nekoliko mjeseci, a ovisi o tipu korištenog plastifikatora i o uvjetima mjerenja.

## 3.3. INSTRUMENTACIJA

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

- automatski sustav za doziranje otopina s preciznošću  $0,001 \text{ cm}^3$  (765 Dosimat, Metrohm, Švicarska)
- jedinica za doziranje (806 Exchange unit, Metrohm, Švicarska)
- pH-metar (780 pH-meter, Metrohm, Švicarska)
- magnetska miješalica (728 Stirrer, Metrohm, Švicarska)



Slika 26. Prikaz korištene instrumentacije [11]

Uređaj je kontroliran programom vlastite izrade, a dobiveni podatci o odzivnim karakteristikama su obrađivani u programu Microsoft Office Excel.

Sustav za ispitivanje sastojao se od Phillips-ove indikatorske ionsko-selektivne elektrode s vlastito izrađenom polimernom membranom (slika 27.) i od referentne srebro/srebrov (I) klorid elektrode proizvođača Metrohm (slika 28.).



*Slika 27. Phillips-ova indikatorska elektroda [12]*



*Slika 28. Referentna srebro/srebrov (I) klorid elektroda [13]*

### **3.4. POSTUPAK MJERENJA**

Odzivne karakteristike ionsko-izmjenjivačkih elektroda prema kationskim i anionskim tenzidima ispitane su dodatkom točno određenih inkremenata analita u definiranim vremenskim intervalima u 20 cm<sup>3</sup> destilirane vode. Ispitivanja odzivnih karakteristika rađena su pri sobnoj temperaturi uz stalno miješanje magnetskom miješalicom, te bez prilagođavanja ionske jakosti i pH.

## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

Potencijal indikatorske elektrode javlja se kao rezultat promjene aktiviteta iona koji se određuje u ispitivanoj otopini, a opisan je Nernst-ovim izrazom:

$$E = E_0 \pm S \cdot \log a \quad (23)$$

Mjerno područje unutar kojeg je promjena signala senzora u ovisnosti o promatranom svojstvu analita linearna ovisi o sastavu membrane. Ovisno o vrsti korištenog plastifikatora dobiveni su različiti odzivi elektroda s različitim mjernim područjem i nagibom krivulje (osjetljivost). Važno je zapamtiti da svojstva plastifikatora utječu na osjetljivost membrane, mobilnost ionofore i širinu mjernog područja, što će biti jasno vidljivo u danim rezultatima istraživanja.

### **4.1. Odziv elektrode na kationske tenzide**

Za kationske tenzide Nernst-ov potencijal indikatorske elektrode dan je izrazom:

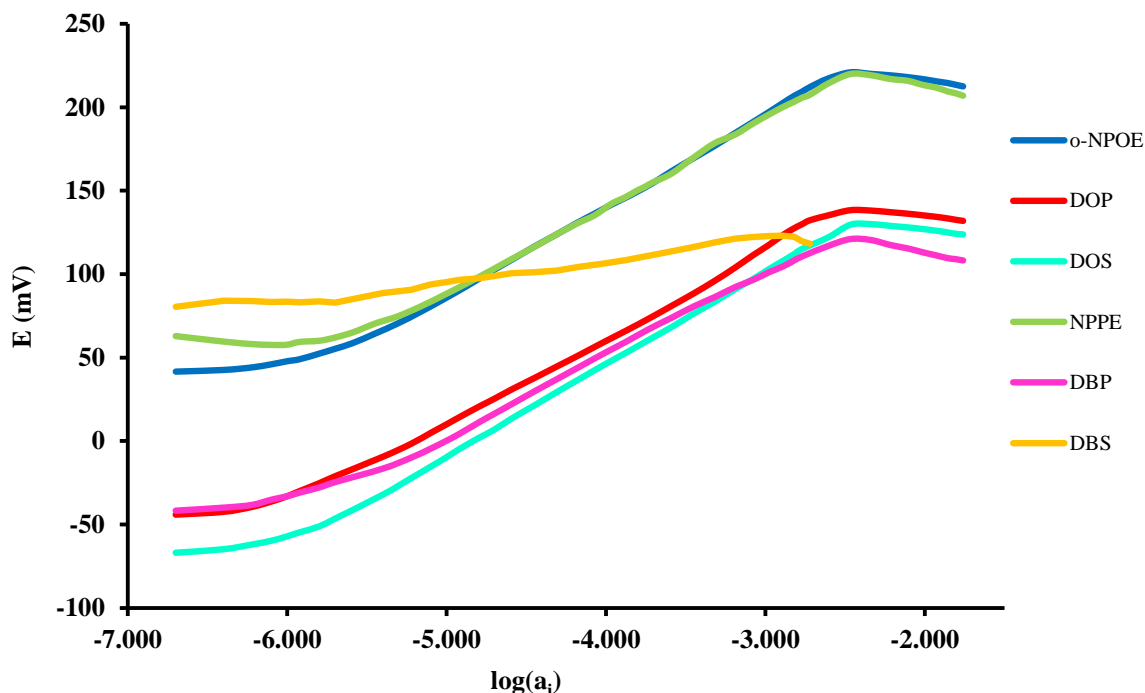
$$E = E_0 + S \cdot \log a \quad (24)$$

Prethodno pripremljene membrane s optimiranim odnosima komponenata su selektivne za jednovalentne katione. Kod otopina kationskih tenzida Hyamine, CPC i DMIC kation je kloridni ion ( $\text{Cl}^-$ ), a kod otopine CTAB to je bromidni ion ( $\text{Br}^-$ ) te je membrana na njih selektivna. Navedene membrane imaju Nernst-ovu ovisnost potencijala o koncentraciji kloridnih i bromidnih iona, ali je različito područje linearnosti i različite granice detekcije. Također kod elektrode s plastifikatorom DBS uočeno je odstupanje od Nernst-ovog izraza.

#### 4.1.1. Odziv za Hyamine

Svim vrstama membrana vlastite izrade koje sadrže različite plastifikatore (o-NPOE, DOP, DOS, NPPE, DBP i DBS) ispitane su odzivne karakteristike na otopinu kationskog tenzida Hyamine u području koncentracije od  $4 \cdot 10^{-2}$  do  $4 \cdot 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>.

Dobivene krivulje prikazane su na slici 29.



Slika 29. Ovisnost potencijala o logaritmu aktiviteta otopine Hyamine u rasponu koncentracija od  $4 \cdot 10^{-4}$  do  $4 \cdot 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>

Otopina Hyamine dala je dobre rezultate za sve tipove ispitivanih membrana, osim za membranu s DBS-om. Kod nje je nagib krivulje, odnosno osjetljivost membrane, neznatna ako uspoređujemo s krivuljama odziva drugih membrana. Također mjerno područje (područje linearnosti) je znatno manje nego kod ostalih krivulja. Membrane s plastifikatorima o-NPOE i NPPE dale su gotovo identične odzivne krivulje i imaju jednako mjerno područje od  $1,6 \cdot 10^{-6}$  do  $3,6 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>. Membrane s plastifikatorima DOP, DOS i DBP dale su slične krivulje u istom području i postoje male razlike u nagibu njihovih krivulja, ali postoji znatna razlika u donjoj granici detekcije. Najveće mjerno područje pokazala je membrana s DOP-om.

U tablici 2. prikazani su nagibi, korelacijski koeficijent i područje linearnosti za opisane membrane.

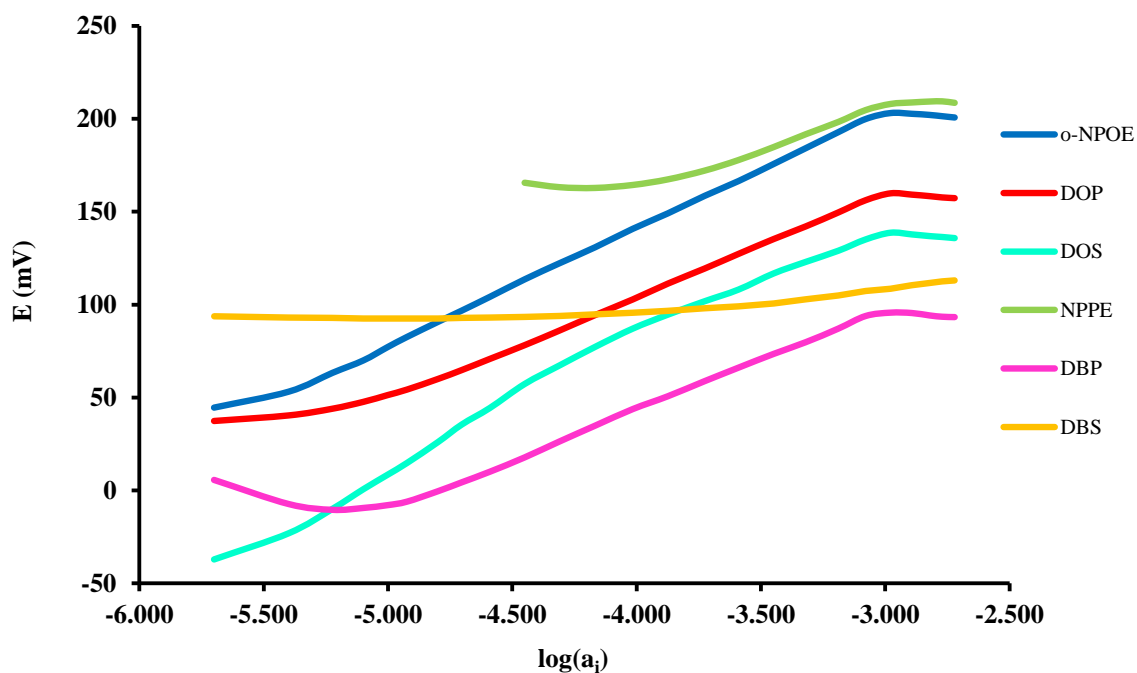


Tablica 2. Odzivne karakteristike ionsko-selektivnih elektroda koje sadrže membrane s različitim plastifikatorima na otopinu kationskog tenzida Hyamine

Plastifikatori	Nagib (mV/dekada aktiviteta)	Korelacijski koeficijent ( $R^2$ )	Područje linearnosti (mol dm <sup>-3</sup> )
<b>o-NPOE</b>	52,05	0,996	$1,6 \cdot 10^{-6} - 3,6 \cdot 10^{-3}$
<b>DOP</b>	50,60	0,996	$7,9 \cdot 10^{-7} - 2,6 \cdot 10^{-3}$
<b>DOS</b>	54,47	0,999	$1,6 \cdot 10^{-6} - 3,6 \cdot 10^{-3}$
<b>NPPE</b>	50,43	0,996	$1,6 \cdot 10^{-6} - 3,6 \cdot 10^{-3}$
<b>DBP</b>	49,28	0,998	$4 \cdot 10^{-6} - 2,6 \cdot 10^{-3}$
<b>DBS</b>	14,11	0,991	$2 \cdot 10^{-6} - 1,3 \cdot 10^{-3}$

#### 4.1.2. Odziv za CPC

Membranama vlastite izrade koje sadrže različite plastifikatore (o-NPOE, DOP, DOS, NPPE, DBP i DBS) ispitane su odzivne karakteristike na otopinu kationskog tenzida CPC koncentracije od  $4 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> i rezultati su bili dosta raznoliki što je vidljivo na slici 30.



Slika 30. Ovisnost potencijala o logaritmu aktiviteta otopine CPC koncentracije  $4 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>

Najbolje odzivne karakteristike pokazale su membrane s plastifikatorima o-NPOE, DOP i DBP. Osim što su pokazale dobru osjetljivost na kloridne ione, imaju i zadovoljavajuća mjerna područja koja su navedena u tablici 3. Najlošije odzive pokazali su NPPE i DBS. NPPE iako ima donekle dobru osjetljivost, ali mjerno područje mu je jako malo i kreće se u rasponu od  $4,9 \cdot 10^{-5}$  do  $1,3 \cdot 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>, što je puno manje ako gledamo u odnosu na mjerno područje o-NPOE-a. DBS ima nešto šire mjerno područje, ali mu je nagib gotovo zanemariv.

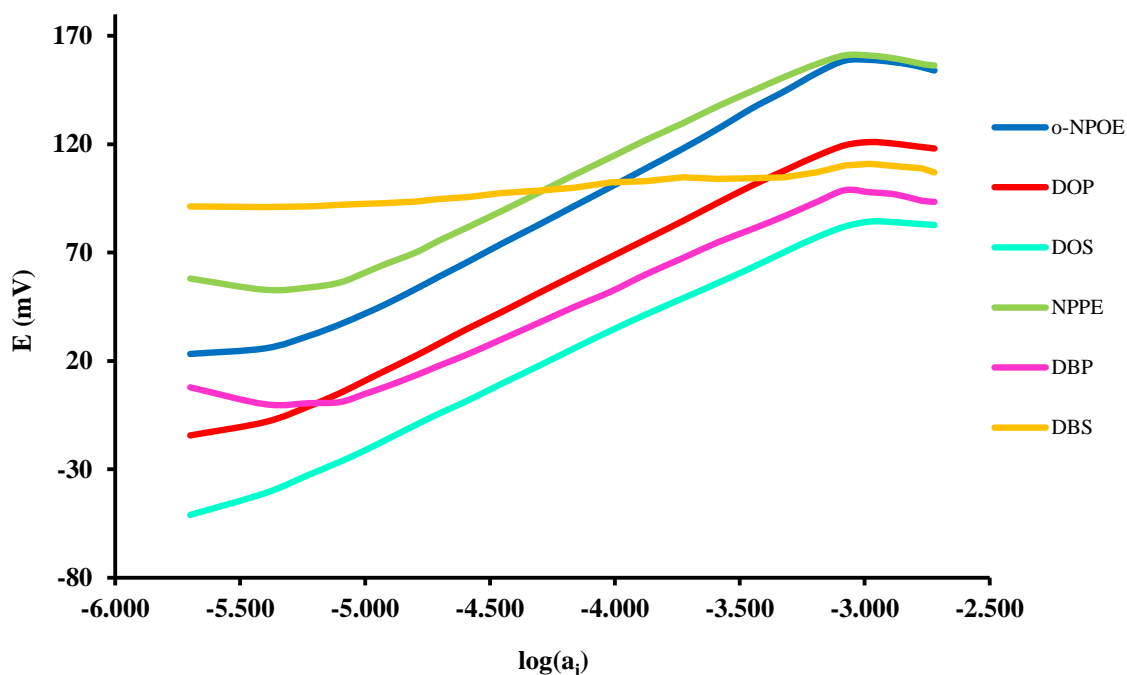
Tablica 3. Odzivne karakteristike ionsko-selektivnih elektroda koje sadrže membrane s različitim plastifikatorima na otopinu kationskog tenzida CPC

Plastifikatori	Nagib (mV/dekada aktiviteta)	Korelacijski koeficijent (R <sup>2</sup> )	Područje linearnosti (mol dm <sup>-3</sup> )
<b>o-NPOE</b>	63,11	0,999	$4 \cdot 10^{-6} - 1,1 \cdot 10^{-3}$
<b>DOP</b>	53,98	0,997	$6 \cdot 10^{-6} - 1,1 \cdot 10^{-3}$
<b>DOS</b>	67,58	0,988	$2 \cdot 10^{-6} - 1,1 \cdot 10^{-3}$
<b>NPPE</b>	39,89	0,978	$4,9 \cdot 10^{-5} - 1,3 \cdot 10^{-2}$
<b>DBP</b>	52,88	0,997	$7,9 \cdot 10^{-6} - 1,1 \cdot 10^{-3}$
<b>DBS</b>	7,30	0,829	$1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$

#### 4.1.3. Odziv za CTAB

Membranama vlastite izrade koje sadrže različite plastifikatore (o-NPOE, DOP, DOS, NPPE, DBP i DBS) ispitane su odzivne karakteristike na otopinu kationskog tenzida CTAB koncentracije od  $4 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>. Rezultati vidljivi na slici 31. su slični za sve odzivne krivulje osim za DBS koji je opet pokazao najuže mjerno područje i gotovo zanemariv nagib. Najbolje rezultate dale su membrane s o-NPOE-om i DOS-om. Njihove krivulje su gotovo identične, iako se nalaze u različitom području grafa, ali im je mjerno područje identično.

Podatci o nagibu, korelacijskog koeficijentu i linearnom (mjernom) području prikazani su u tablici 4.



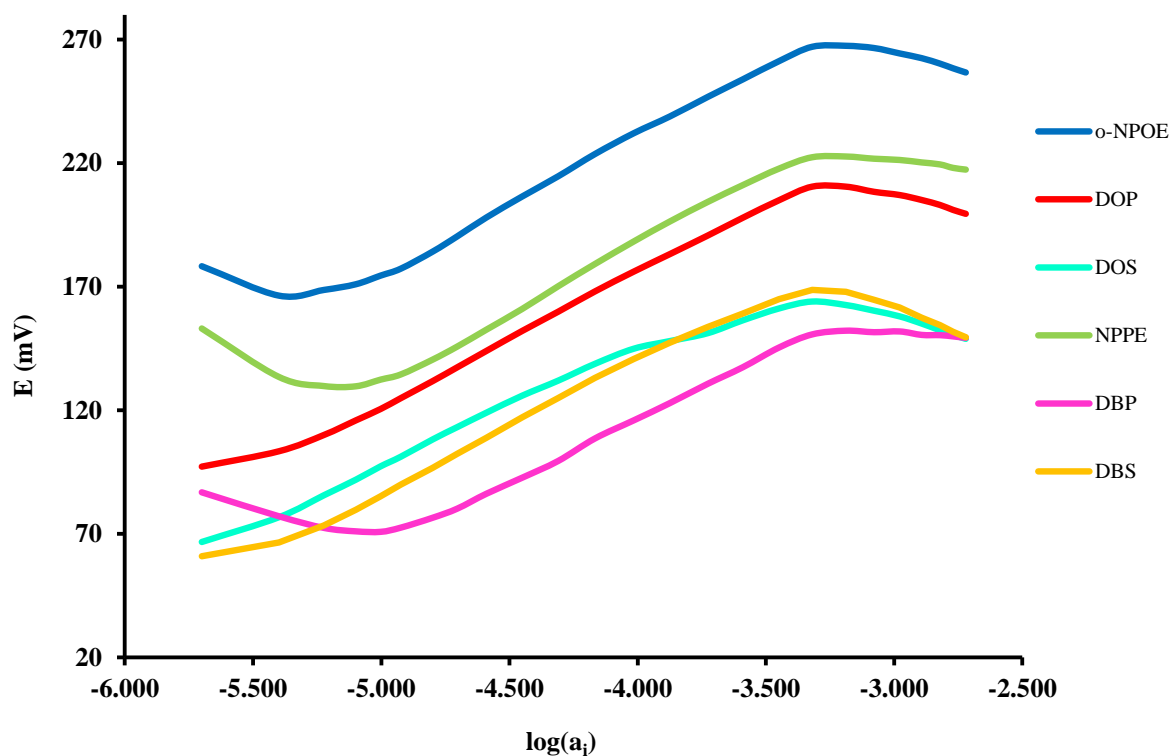
Slika 31. Ovisnost potencijala o logaritmu aktiviteta otopine CTAB koncentracije  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

Tablica 4. Odzivne karakteristike ionsko-selektivnih elektroda koje sadrže membrane s različitim plastifikatorima na otopinu kationskog tenzida CTAB

Plastifikatori	Nagib (mV/dekada aktiviteta)	Korelacijski koeficijent ( $R^2$ )	Područje linearnosti ( $\text{mol dm}^{-3}$ )
<b>o-NPOE</b>	59,59	0,997	$4 \cdot 10^{-6} - 8,6 \cdot 10^{-4}$
<b>DOP</b>	56,90	0,999	$6 \cdot 10^{-6} - 8,6 \cdot 10^{-4}$
<b>DOS</b>	52,78	0,998	$4 \cdot 10^{-6} - 8,6 \cdot 10^{-4}$
<b>NPPE</b>	53,67	0,999	$7,9 \cdot 10^{-6} - 8,6 \cdot 10^{-4}$
<b>DBP</b>	49,43	0,999	$7,9 \cdot 10^{-6} - 8,6 \cdot 10^{-4}$
<b>DBS</b>	7,85	0,960	$1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$

#### 4.1.4. Odziv za DMIC

Membranama vlastite izrade koje sadrže različite plastifikatore (o-NPOE, DOP, DOS, NPPE, DBP i DBS) ispitane su odzivne karakteristike na otopinu kationskog tenzida DMIC koncentracije od  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , a odzivne krivulje su vidljive na slici 32.



Slika 32. Ovisnost potencijala o logaritmu aktiviteta otopine DMIC koncentracije  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

Za razliku od odzivnih karakteristika koje su membrane pokazale s otopinama Hyamine, CPC i CTAB kod otopine kationskog tenzida DMIC najlošije rezultate pokazale su membrane s plastifikatorima o-NPOE, NPPE i DBP. Nagib krivulje, odnosno njihova osjetljivost je dobra, ali je mjerno područje dosta uže nego u prethodnim ispitivanjima. Također je mjerno područje uže i u usporedbi s ostalim plastifikatorima iz mjerenja odzivnih karakteristika s otopinom DMIC. Začudujuće rezultate pokazala je membrana s plastifikatorom DBS-om čiji je nagib krivulje sada podjednak nagibima ostalih krivulja, a mjerno područje je u rasponu od  $4 \cdot 10^{-6}$  do  $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , što je puno više od mjernih područja dobivenih u prethodnim mjerenjima. Uz membranu s DBS-om jako dobre rezultate pokazala je i membrana s DOP-om koja ima mjerno područje kao DBS, a osjetljivost joj je tek neznatno bolja od DBS-a. Svi rezultati prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Odzivne karakteristike ionsko-selektivnih elektroda koje sadrže membrane s različitim plastifikatorima na otopinu kationskog tenzida CTAB

Plastifikatori	Nagib (mV/dekada aktiviteta)	Korelacijski koeficijent ( $R^2$ )	Područje linearnosti (mol dm <sup>-3</sup> )
<b>o-NPOE</b>	56,12	0,998	$7,9 \cdot 10^{-6} - 4,9 \cdot 10^{-4}$
<b>DOP</b>	53,57	0,998	$4 \cdot 10^{-6} - 4,9 \cdot 10^{-4}$
<b>DOS</b>	42,86	0,987	$2 \cdot 10^{-6} - 4,9 \cdot 10^{-4}$
<b>NPPE</b>	55,79	0,996	$7,9 \cdot 10^{-6} - 4,9 \cdot 10^{-4}$
<b>DBP</b>	49,52	0,997	$9,9 \cdot 10^{-6} - 4,9 \cdot 10^{-4}$
<b>DBS</b>	51,71	0,995	$4 \cdot 10^{-6} - 4,9 \cdot 10^{-4}$

## 4.2. ODZIV ELEKTRODE NA ANIONSKE TENZIDE

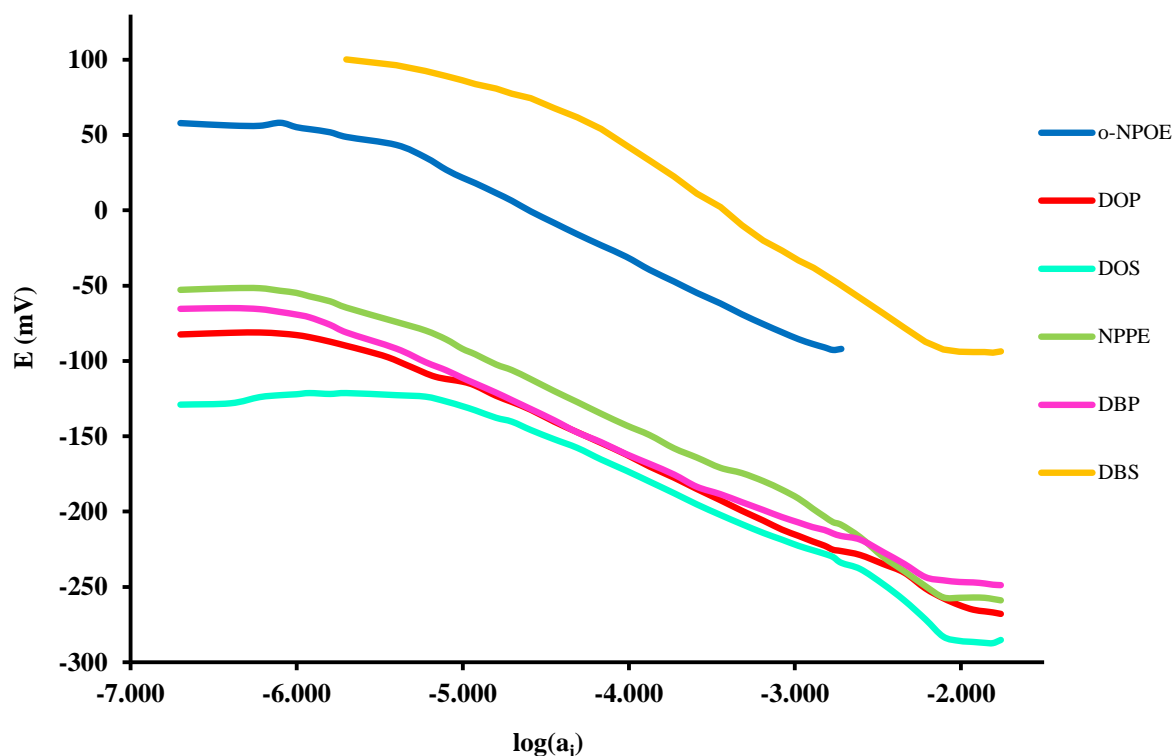
Za anionske tenzide Nernst-ov potencijal indikatorske elektrode dan je izrazom:

$$E = E_0 - S \cdot \log a \quad (25)$$

Prethodno pripremljene membrane s optimiranim odnosima komponenata su selektivne za jednovalentne anione. Kod otopina anionskih tenzida SDS i SDBS anion je natrijev ion ( $\text{Na}^+$ ) i membrana je na njega selektivna. Navedene membrane imaju Nernst-ovu ovisnost potencijala o koncentraciji natrijevih iona, ali je različito područje linearnosti i različite granice detekcije što je vidljivo u daljnjim rezultatima.

#### 4.2.1. Odziv elektrode na SDS

Membranama vlastite izrade koje sadrže različite plastifikatore (o-NPOE, DOP, DOS, NPPE, DBP i DBS) ispitane su odzivne karakteristike na otopinu anionskog tenzida SDS u rasponu koncentracija od  $4 \cdot 10^{-4}$  do  $4 \cdot 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>, a rezultati su vidljivi na slici 33.



Slika 33. Ovisnost potencijala o logaritmu aktiviteta otopine SDS u rasponu koncentracija od  $4 \cdot 10^{-4}$  do  $4 \cdot 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>

Membrane s plastifikatorima DOP, DOS, NPPE i DBP pokazale su slične odzivne karakteristike. Dakako postoji mala razlika u nagibu krivulja i mjernom području, ali to je neznatno. Najbolje rezultate pokazala je membrana s DOP-om i ima najveći raspon mjernog područja i to od  $9,9 \cdot 10^{-7}$  do  $1,3 \cdot 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>. Neuobičajene odzive koji odstupaju od ostalih dale su membrane s o-NPOE-om i DBS-om. o-NPOE je pokazao vrlo malo mjerno područje iako je sama osjetljivost membrane, malo bolja nego kod ostalih plastifikatora. Najbolju osjetljivost pokazao je DBS, a njegova donja granica detekcije je pomaknuto prema višim koncentracijama nego li su kod ostalih plastifikatora.

Odzivne karakteristike prikazane su u tablici 6.

Tablica 6. Odzivne karakteristike ionsko-selektivnih elektroda koje sadrže membrane s različitim plastifikatorima na otopinu anionskog tenzida SDS

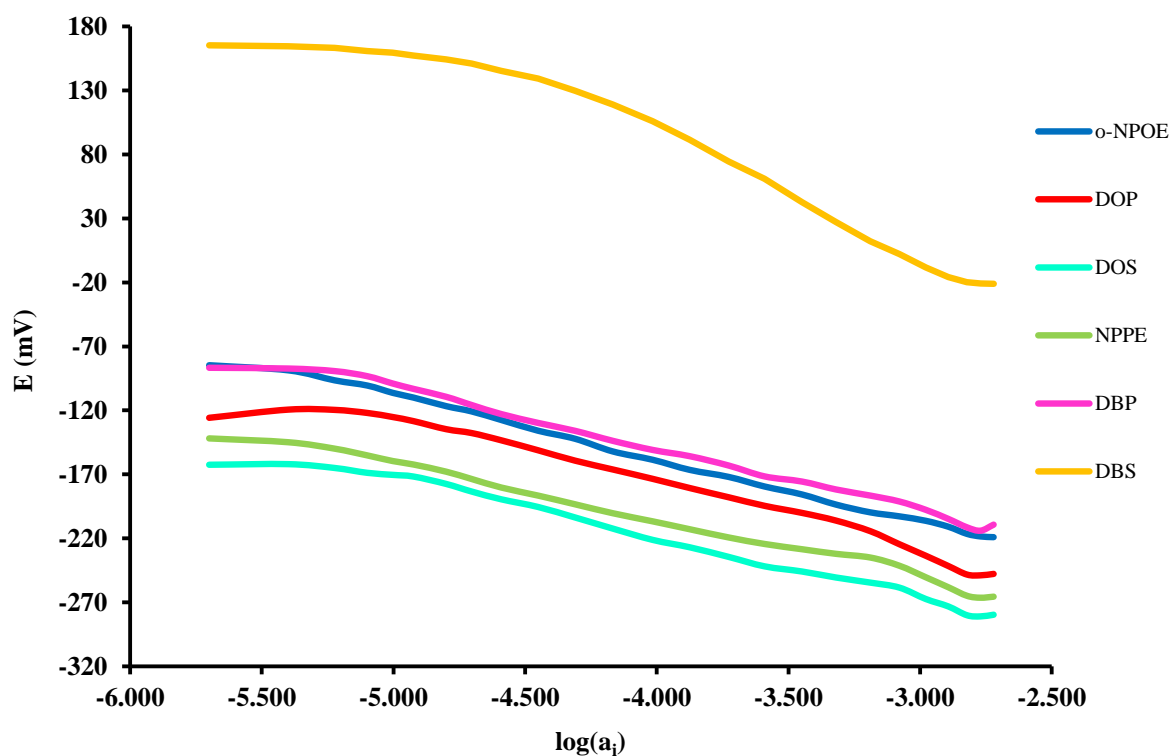
<b>Plastifikatori</b>	<b>Nagib (mV/dekada aktiviteta)</b>	<b>Korelacijski koeficijent (R<sup>2</sup>)</b>	<b>Područje linearnosti (mol dm<sup>-3</sup>)</b>
<b>o-NPOE</b>	52,86	0,999	$4 \cdot 10^{-6} - 1,7 \cdot 10^{-3}$
<b>DOP</b>	47,16	0,996	$9,9 \cdot 10^{-7} - 1,3 \cdot 10^{-2}$
<b>DOS</b>	46,03	0,997	$5,9 \cdot 10^{-6} - 8,6 \cdot 10^{-3}$
<b>NPPE</b>	50,16	0,993	$1,2 \cdot 10^{-6} - 8,6 \cdot 10^{-3}$
<b>DBP</b>	45,99	0,997	$9,9 \cdot 10^{-7} - 6,7 \cdot 10^{-3}$
<b>DBS</b>	68,37	0,997	$2 \cdot 10^{-5} - 1,1 \cdot 10^{-2}$

#### 4.2.2. Odziv elektrode na SDBS

Membranama vlastite izrade koje sadrže različite plastifikatore (o-NPOE, DOP, DOS, NPPE, DBP i DBS) ispitane su odzivne karakteristike na otopinu anionskog tenzida SDBS u rasponu koncentracija od  $4 \cdot 10^{-4}$  do  $4 \cdot 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>, a rezultati su vidljivi na slici 34.

Sve odzivne krivulje imaju približno jednake nagibe osim DBS-a koji znatno odstupa, kako nagibom tako i granicom detekcije. Osjetljivost membrane koja sadrži DBS je znatno bolje nego što je osjetljivost kod ostalih membrana. Donja granica detekcije je pomaknuta prema višim koncentracijama u odnosu na ostale membrane. Granica detekcije kod ostalih membrana u prosjeku se kreće od  $4 \cdot 10^{-6}$  do  $1,3 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>.

Svi rezultati i odzivne karakteristike prikazane su u tablici 7.



Slika 34. Ovisnost potencijala o logaritmu aktiviteta otopine SDBS koncentracije  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

Tablica 7. Odzivne karakteristike ionsko-selektivnih elektroda koje sadrže membrane s različitim plastifikatorima na otopinu anionskog tenzida SDBS

Plastifikatori	Nagib (mV/dekada aktiviteta)	Korelacijski koeficijent ( $R^2$ )	Područje linearnosti ( $\text{mol dm}^{-3}$ )
<b>o-NPOE</b>	50,14	0,998	$4 \cdot 10^{-6} - 1,8 \cdot 10^{-3}$
<b>DOP</b>	52,08	0,993	$1,2 \cdot 10^{-6} - 1,3 \cdot 10^{-3}$
<b>DOS</b>	48,39	0,993	$6 \cdot 10^{-6} - 1,3 \cdot 10^{-3}$
<b>NPPE</b>	43,98	0,994	$4 \cdot 10^{-6} - 1,3 \cdot 10^{-3}$
<b>DBP</b>	49,38	0,997	$6 \cdot 10^{-6} - 1,8 \cdot 10^{-3}$
<b>DBS</b>	93,86	0,988	$1,6 \cdot 10^{-5} - 1,6 \cdot 10^{-3}$



## **5. ZAKLJUČAK**

U radu je opisan postupak izrade ionsko-selektivnih membrana za tenzide s definiranim sastavom - udjelom polimera, ionofora i plastifikatora (koji varira).

Različiti plastifikatori zbog svoje različite kemijske strukture imaju različit utjecaj na karakteristike odziva tenzidnih elektroda. Ispitane su odzivne karakteristike ionsko-selektivnih elektroda s plastifikatorima o-NPOE, DOP, DOS, NPPE, DBP i DBS na otopine kationskih i anionskih tenzida.

Eksperimentalni podatci pokazali su da elektrode imaju različite odzivne karakteristike, odnosno da su pokazale nejednaku osjetljivost na ispitivane tenzide, različite granice detekcije i drugačije mjerno područje.

Najreproducibilnije odzivne karakteristike, za sve vrste ispitivanih plastifikatora, pokazala je otopina kationskog tenzida Hyamine 1622. Odstupanje postoji jedino kod membrane koja sadrži DBS. Odzivi te membrane na otopine Hyamine 1622, CPC i CTAB su neupotrebljivi. Sama membrana je dosta nestabilna i kratkog vijeka trajanja. Ipak, sa otopinom DMIC, te otopinama anionskih tenzida membrana s plastifikatorom DBS dala je dobre odzivne karakteristike. Ostale membrane dale su reproducibilne rezultate i mogu se koristiti za ispitivanja kationskih i anionskih tenzida, te u svrhu njihove kontrole u sirovinama, otpadnim vodama i općenito u okolišu.

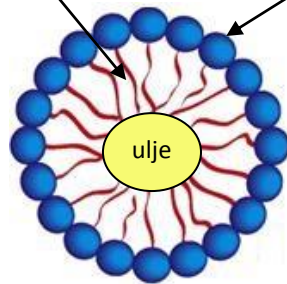
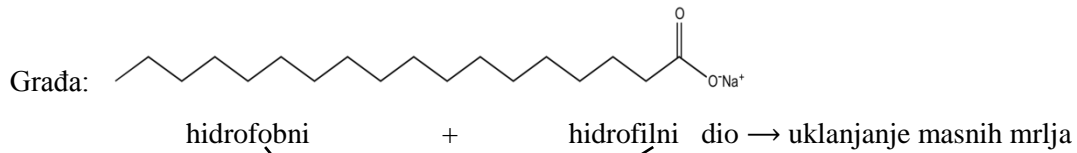
## 6. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE: *Sapuni i detergents*

### 6.1. Priprema za izvođenje nastavnog sata

<b>Predmetni profesor:</b> Martina Kopriva	<b>Razred:</b> 4.
<b>Nastavna tema:</b> Organski spojevi s kisikom	
<b>Nastavna jedinica:</b> Sapuni i detergents	
<b>Tip sata:</b> Obrada novog gradiva	
<b>Ključni pojmovi:</b> Saponifikacija, hidrofilan i hidrofoban dio, micelle, površinski aktivne tvari, sulfatna i sulfonatna skupina	
<b>Učenička postignuća:</b> Shematski prikazati građu molekula sapuna i detergenata, nacrtati micelu, prepoznati razliku u strukturi sapuna i detergents, navesti zajednička svojstva i razlike sapuna i detergenata, razumjeti mehanizam pranja, razvijanje smislene upotrebe sredstava za pranje	
<p><b>TIJEK NASTAVNOG SATA</b></p> <p><b>Uvodni dio (5 min):</b> Kroz razgovor ponoviti estere i esterifikaciju te učenike uvesti u spoznaju da su sapuni i detergents također esteri</p> <p><b>Glavni dio (30 min):</b> Opisati građu sapuna i detergenata te način odstranjivanja masnoća pomoću micela i prikazati to pomoću videa. Opisati svojstva sapuna i detergenata. Potkrijepiti navedena svojstva jednostavnim pokusima. Nakon svakog pokusa učenici popunjavaju radni listić. Objasniti i zapisati jednadžbu kemijske reakcije saponifikacije i taloženja sapuna. Kroz razgovor navesti razlike u građi i svojstvima detergenata..</p> <p><b>Završni dio (10 min):</b> Kroz zadatke za ponavljanje iz knjige i radnog listića ponoviti obrađeno gradivo.</p>	<p><b>Potrebno predznanje:</b> Esteri, esterifikacija, površinska napetost vode</p>
	<p><b>Oblici rada:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>① Frontalni</li> <li>2. Individualni</li> <li>3. U paru</li> <li>④ Grupni</li> </ol>
	<p><b>Nastavne metode:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>① Razgovor</li> <li>② Izlaganje</li> <li>③ Demonstracija</li> <li>4. Grafička metoda</li> </ol>
	<p><b>Nastavna sredstva i pomagala:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>① Računalo</li> <li>② LCD projektor</li> <li>3. Grafoskop</li> <li>④ Ploča</li> <li>5. Pametna ploča</li> <li>⑥ Pribor i kemikalije</li> <li>7. Crteži, fotografije, modeli</li> </ol>

**Plan ploče (prozirnice):**

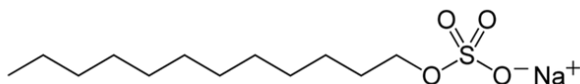
**Sapuni i detergents**



- micela

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

Detergents:



- 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.

## 6.2. Radni listić - pokusi

Ime i prezime: \_\_\_\_\_

### Pokus 1: Svojstva sapuna

*Pribor:* epruvete, stalak za epruvete, menzura od 5 mL, kapalice

*Kemikalije:* plavi i crveni lakmus papir, alkoholna otopina fenolftaleina, razrijeđene otopine sumporne i klorovodične kiseline, otopine kalcijeva klorida, magnezijeva klorida i željezova (III) sulfata, otopina običnog tvrdog sapuna ( $w = 1\%$ ), destilirana voda

*Postupak:*

**a)** Ulijete u tri epruvete po 1 mL vodene otopine sapuna ( $w = 1\%$ ). U jednu epruvetu stavite crveni lakmus papir, u drugu plavi lakmus papir, a u treću epruvetu dodajte kap otopine fenolftaleina. Zapišite opažanja.

*Skica aparature:*

*Opažanja:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

*Objašnjenje:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

**b)** U četiri epruvete ulijte po 1 mL vodene otopine sapuna ( $w = 1 \%$ ). Dodajte redom u svaku epruvetu po 1 mL razrijeđene otopine klorovodične kiseline, otopine kalcijeva klorida, magnezijeva klorida i destilirane vode. Zapišite opažanja. Snažno promućkajte sadržaj svake epruvete i ustanovite nastaje li pjena. Stavite epruvete u stalak i nakon nekoliko minuta promotrite površine otopina. Jesu li sapuni pogodni za pranje u kiseloj vodi i vodama koje sadržavaju kalcijeve i magnezijeve soli teških metala (kao npr.  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgBr}_2$ )?

*Skica aparature:*

*Opažanja:* \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

*Objašnjenje:* \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

*Reakcije:* \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

### 6.3. Radni listić - ponavljanje

Ime i prezime: \_\_\_\_\_

1. Opišite zajedničku građu molekule sapuna i detergenta.
2. Nacrtajte molekularni raspored micela u vodi i na površini vode.
3. Prikažite formulama skupine koje se razlikuju kod molekula sapuna i detergenta.
4. Objasnite zašto vodena otopina sapuna reagira bazično i napišite odgovarajuće jednačbe reakcija.
5. Napišite nazive triacilglicerola od kojih saponifikacijom nastaju glicerol i sapun koji je smjesa natrijevih soli palmitinske, stearinske i oleinske kiseline.
6. Maseni udio površinski aktivne tvari cetilpiridinijeva klorida monohidrata ( $C_{21}H_{38}ClN \cdot H_2O$ ) u nekom detergentu je 10 %, a ukupna masa detergenta je 1kg. Koliko grama tog detergenta trebamo uzeti ako želimo da nakon otapanja detergenta u vodi koncentracija naše površinski aktivne tvari bude  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ?  
 $M_r(\text{cetilpiridinijev klorid monohidrat}) = 358,00 \text{ g mol}^{-1}$

## **7. BIOGRAFIJA**

Rođena sam 27.04.1990. godine u Pakracu. Živim u Diošu u blizini grada Daruvara. Pohađala sam i završila OŠ Josipa Ružičke u Končanici.

Od 2005. do 2009. godine pohađala sam medicinsku školu u Bjelovaru, smjer farmaceutski tehničar. Tijekom srednjoškolskog obrazovanja bila sam član udruge za pomoć starim i nemoćnim osobama grada Bjelovara.

Nakon završene srednje škole radila sam kao farmaceutski tehničar u Zdravstvenoj ustanovi za ljekarničku djelatnost Farmacia. 2011. godine položila sam Stručni ispit za farmaceutske tehničare.

2010. godine upisala sam se na Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku - Odjel za kemiju. Preddiplomski studij završila sam akademske godine 2012./2013. i time stekla titulu Sveučilišna prvostupnica (baccalaurea) kemije.

2013./2014. akademske godine upisala sam diplomski studij kemije - nastavnički smjer. Za diplomski rad odabrala sam kolegij Analitička kemija. Kroz sva znanstvena istraživanja i pisanje diplomskog rada vodio me je doc. dr. sc. Nikola Sakač. Glavno područje mog znanstvenog istraživanja vezano je uz utjecaj različitih plastifikatora na karakteristike tenzidne elektrode.

## 8. LITERATURA

1. <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/03/Surfactant.jpg> (11.04.2015.)
2. M. Sak-Bosnar: Odabrana poglavlja analitičke kemije, [http://kemija.unios.hr/nastava/nastavni\\_materijali/odabrana\\_poglavlja\\_analiticke%20kemije/ODABRANA\\_POGLAVLJA\\_ANALITICKE\\_KEMIJE.ppt](http://kemija.unios.hr/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/ODABRANA_POGLAVLJA_ANALITICKE_KEMIJE.ppt) (25.11.2014.)
3. L. Toth: Standardizacija otopine benzalkonijevog klorida anionskim tenzidom primjenom tenzidne elektrode, Završni rad, Osijek (2014) 3
4. J. Cross, in: J. Cross, E.J. Singer (Ed.): *Cationic surfactants: Analytical and Biological Evaluation*, **53**, Marcel Dekker Inc., New York (1994) 4-14
5. N. Sakač: Novi potenciometrijski amilazni senzor, disertacija, Zagreb (2011) 28-36
6. M. Bralić, E. Generalić: Potenciometrijski senzori, KTF-Split, 2015, [http://www.periodni.com/enig/potenciometrijski\\_senzori.html](http://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html) (25.11.2015.)
7. I. Kereković, S. Milardović: Vježbe iz kemije okoliša, interna skripta, FKIT Zagreb, Zagreb (2008) 5-13
8. B. Smajlović, S. Aljić, M. Begović, N. Džanić: Potenciometrija, seminarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Tuzla, <http://sr.scribd.com/doc/188301787/Seminarski-Rad-Potenciometrija#scribd> (11.04.2015.)
9. M. Buzuk: Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju, disertacija, FKIT Zagreb, Zagreb (2010)
10. C. Mihali, N. Vaum: Use of Plasticizers for Electrochemical Sensors, Recent Advances in Plasticizers, North University of Baia Mare, Romania (2012)
11. <http://bimg.instrument.com.cn/show/pic/C27687.jpg> (07.05.2015.)
12. M. Grčić, Standardizacija otopine Rewoquat<sup>®</sup> kationskog tenzida anionskim tenzidom primjenom tenzidne elektrode, Završni rad, Osijek (2013) 10
13. <http://easydb.metrohm.com/eas/partitions-inline/2/0/9000/9155/5378b0c6febc9a2c6d7fd7443f00a91400febeff/image/jpeg/60726100.jpg> (07.05.2015.)
14. D. Madunić-Čačić, M. Sak-Bosnar, R. Matešić-Pauč, A New Anionic Surfactant-Sensitive Potentiometric Sensor with a Highly Lipophilic Electroactive Material, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6** (2011) 240-253



15. M. Sak-Bosnar, D. Madunić-Čačić, N. Sakač, O. Galović, M. Samardžić, Z. Grabarić, Potentiometric sensor for polyethoxylated nonionic surfactant determination, *Electrochimica Acta*, **55** (2009) 528–534
16. M. M. Zareh, Plasticizers and Their Role in Membrane Selective Electrodes, *Recent Advances in Plasticizers*, izdao dr. Mohammad Luqman (2012) 113-124
17. D. Madunić-Čačić, M. Sak-Bosnar, O. Galović, N. Sakač, R. Matešić-Pauč, Determination of cationic surfactants in pharmaceutical disinfectants using a new sensitive potentiometric sensor, *Talanta*, **9663** (2008)
18. A. Caresa, Ion-Selective Polymeric Membrane Electrodes for Potentiometric Trace Level Measurements, disertacija, Zürich (2001)
19. R. Kumar Mahajan, A. Shaheen, Effect of various additives on the performance of a newly developed PVC based potentiometric sensor for anionic surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, **326** (2008) 191–195
20. O. Galović, M. Samardžić, M. Sak-Bosnar, A New Microsensors for the Determination of Anionic Surfactants in Commercial Products, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10** (2015) 5176 - 5193
21. D. Madunić-Čačić, K. Galović, Primjena potenciometrijskih titracija u kontroli anionskih tenzida u otpadnim vodama detergentske industrije, Osijek (2010)