

Ispitivanje selektivnosti tenzidnih senzora na bazi novih kvaternih amonijevih soli

Horvat, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:182:012541>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-21**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija; istraživački smjer

Ivana Horvat

**Ispitivanje selektivnosti tenzidnih senzora na bazi
novih kvaternih amonijevih soli**

Diplomski rad

Osijek, 2020.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija; istraživački smjer

Ivana Horvat

**Ispitivanje selektivnosti tenzidnih senzora na bazi
novih kvaternih amonijevih soli**

Diplomski rad

Mentorica: Izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić

Komentor: Doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji

Osijek, 2020.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija; istraživački smjer

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

**ISPITIVANJE SELEKTIVNOSTI TENZIDNIH SENZORA NA BAZI NOVIH
KVATERNIH AMONIJEVIH SOLI**

Ivana Horvat

Rad je izrađen na: Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić

Komentor: Doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji

Sažetak:

Tenzidi su sastavni dio mnogih proizvoda koji se koriste u industriji i u kućanstvu. Svakim danom se proizvode u sve većoj količini i mnogo ih završi u okolišu i tamo se nakuplja. Postoji velika potreba za brzim, jeftinim i jednostavnim načinom određivanja tenzida u proizvodima i u otpadnim vodama.

U ovom radu je ispitana selektivnost pet tenzidnih senzora na bazi novih kvaternih amonijevih soli u otopinama devetnaest interferenata. Svi senzori su pokazali dobru selektivnost za anionski tenzid natrijev dodecilsulfat (NaDDS). Ispitan je i utjecaj pH u rasponu od 2 do 12 na odziv senzora, pri čemu je utvrđeno da promjena pH nema velik utjecaj. Dinamički odzivi senzora su također dobri. Uporabljivost senzora u realnim sustavima je ispitana u otopinama tri komercijalna deterdženta i rezultati su uspoređeni s rezultatima dobivenim titracijom u dvije faze.

Diplomski rad obuhvaća: 40 stranica, 20 slika, 10 tablica, 23 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: anionski tenzidi, ion-selektivne elektrode, kvaterni amonijevi soli, tenzidni senzori

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. Izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić
2. doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji
3. doc. dr. sc. Olivera Galović
4. doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović, zamjenski član povjerenstva

Rad prihvaćen:

Rad je pohranjen: u Knjižnici Odjela za kemiju, Franje Kuhača 20, 31 000 Osijek

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek**Department of Chemistry****Graduate University Study of Chemistry; Research study****Scientific Area: Natural Sciences****Scientific Field: Chemistry****SELECTIVITY INVESTIGATION OF SURFACTANT SENSORS BASED ON
NEW QUATERNARY AMMONIUM SALTS****Ivana Horvat****Thesis completed at:** Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek**Supervisor:** Mirela Samardžić, PhD, associate prof.**Cosupervisor:** Aleksandar Sečenji, PhD, assistant prof.**Abstract**

Surfactants are constituents of many products that are used in industry and in the household. Every day they are produced in increasing quantities and many end up in the environment and accumulate there. There is great need for a fast, cheap and simple way to determine surfactants in products and in wastewater.

In this paper, the selectivity of five surfactant sensors based on quaternary ammonium salts was examined in solutions of nineteen interferences. All sensors showed good selectivity for anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (NaDDS). The effect of pH in the range of 2 to 12 on the sensor response was also examined and it was found that the change in pH does not have large effect. Dynamic responses of the sensors are also good. The applicability of the sensors in real systems was tested in solutions of three commercial detergents and results were compared with results obtained by two-phases titration.

Thesis includes: 40 pages, 20 figures, 10 tables, 23 references**Original in:** Croatian**Keywords:** anionic surfactants, ion-selective electrodes, quaternary ammonium salts, surfactant sensors**Reviewers:**

1. Mirela Samardžić, PhD, associate prof.
2. Aleksandar Sečenji, PhD, assistant prof.
3. Olivera Galović, PhD, assistant prof.

4. Martina Medvidović-Kosanović, PhD, assistant prof., alternate member of the committee

Thesis accepted:

Thesis deposited: at the Library of Department of Chemistry, Franje Kuhača 20, 31 000 Osijek

SADRŽAJ

| | | |
|----------|---|----|
| 1. | UVOD..... | 1 |
| 2. | TEORIJSKI DIO..... | 2 |
| 2.1. | TENZIDI..... | 2 |
| 2.1.1. | ANIONIJSKI TENZIDI | 5 |
| 2.1.1.1. | SAPUNI..... | 7 |
| 2.1.1.2. | ALKILBENZENSULFONATI (ABS I LAS)..... | 7 |
| 2.1.1.3. | ALKILSULFATI MASNIH ALKOHOLA..... | 8 |
| 2.1.1.4. | ALKILETERSULFATI MASNIH ALKOHOLA..... | 8 |
| 2.1.1.5. | SEKUNDARNI ALKANSULFONATI..... | 8 |
| 2.1.1.6. | OLEFINSULFONATI..... | 9 |
| 2.1.1.7. | METILESTERSULFONATI | 9 |
| 2.2. | TENZIDI U OKOLIŠU | 10 |
| 2.3. | METODE ODREĐIVANJA ANIONIJSKIH TENZIDA..... | 11 |
| 2.3.1. | TITRACIJA U DVIJE FAZE | 11 |
| 2.3.2. | MBAS METODA | 12 |
| 2.3.3. | POTENCIOMETRIJA..... | 13 |
| 2.3.3.1. | ION-SELEKTIVNE ELEKTRODE..... | 13 |
| 2.3.3.2. | DIREKTNA POTENCIOMETRIJA | 17 |
| 2.3.3.3. | POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA | 18 |
| 2.4. | KVATERNE AMONIJEVE SOLI..... | 20 |
| 3. | EKSPERIMENTALNI DIO | 21 |
| 3.1. | REAGENSI..... | 21 |
| 3.2. | APARATURA..... | 22 |
| 3.2.1. | TENZIDNE ELEKTRODE NA BAZI NOVIH KVATERNIH AMONIJEVIH SOLI..... | 23 |
| 3.2.1.1. | KA1-TPB..... | 23 |
| 3.2.1.2. | KA2-TPB..... | 23 |
| 3.2.1.3. | KA3-TPB..... | 24 |
| 3.2.1.4. | KA4-TPB..... | 24 |
| 3.2.1.5. | KA5-TPB..... | 24 |
| 3.3. | POSTUPAK..... | 25 |
| 4. | REZULTATI I RASPRAVA..... | 26 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.1. | ISPITIVANJE SELEKTIVNOSTI ELEKTRODA METODOM STALNE KONCENTRACIJE INTERFERENTA | 26 |
| 4.2. | ISPITIVANJE UPORABLJIVOSTI ELEKTRODA U REALNIM SUSTAVIMA | 28 |
| 4.3. | DINAMIČKI ODZIV | 33 |
| 4.4. | UTJECAJ pH | 35 |
| 5. | ZAKLJUČAK | 38 |
| 6. | LITERATURA | 39 |

1. UVOD

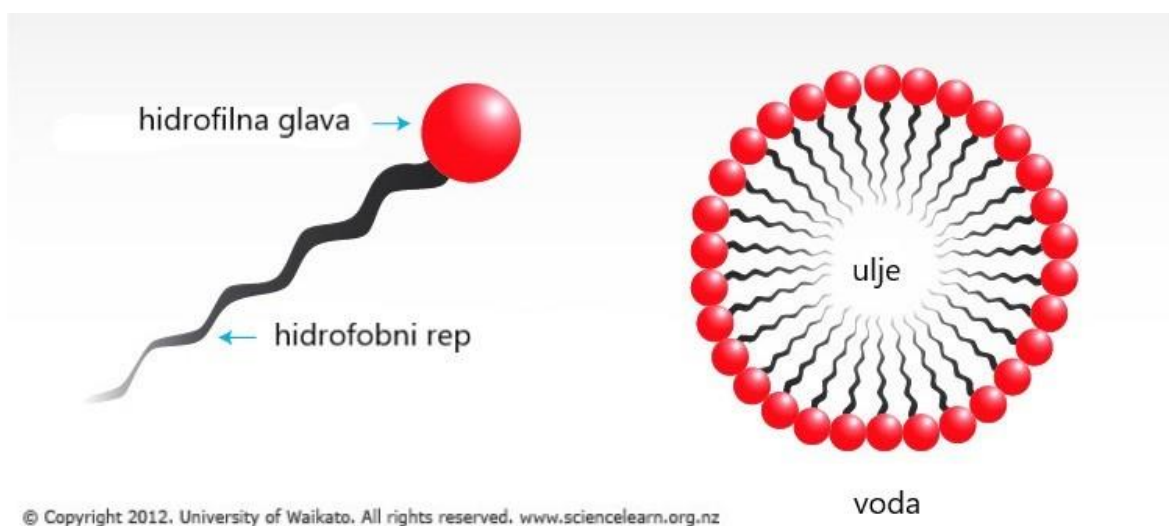
Tenzidi su sveprisutni u raznim oblicima i ulogama u današnjem modernom društvu, bilo da se nalaza u deterdžentu za pranje rublja, kremi za lice ili su pak upotrijebljeni u proizvodnji tkanine od koje je sačinjena naša odjeća. Iako su tenzidi već dugo vremena u uporabi, proizvodnja i primjena tenzida je u stalnom porastu zbog povećanja populacije te sve većih ekoloških i tehnoloških zahtjeva [1]. No njihova masovna rasprostranjenost i uporaba može imati i negativne posljedice za okoliš ako dođe do njihovog nakupljanja. Nameće se velika važnost njihovog određivanja kako u gotovim proizvodima tako i u otpadnim vodama kako bi se osigurala kvaliteta proizvoda te zaštito okoliš [2]. U ovom radu je objašnjeno što su tenzidi, za što se upotrebljavaju, koja su njihova svojstva, kako se dijele i određuju. Detaljnije je opisana skupina anionskih tenzida i potenciometrijsko određivanje tenzida. Opisane su kvaterne amonijeve soli te tenzidni senzori ispitivani u ovom radu koji su na bazi kvaternih amonijeve soli.

Cilj ovog rada je ispitati selektivnost tenzidnih senzora na bazi novih kvaternih amonijeve soli metodom stalne koncentracije interferenta, ispitati uporabljivost senzora u realnim sustavima u kojima mogu biti prisutni interferenti te ispitati dinamički odziv te utjecaj promjene pH na senzore.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. TENZIDI

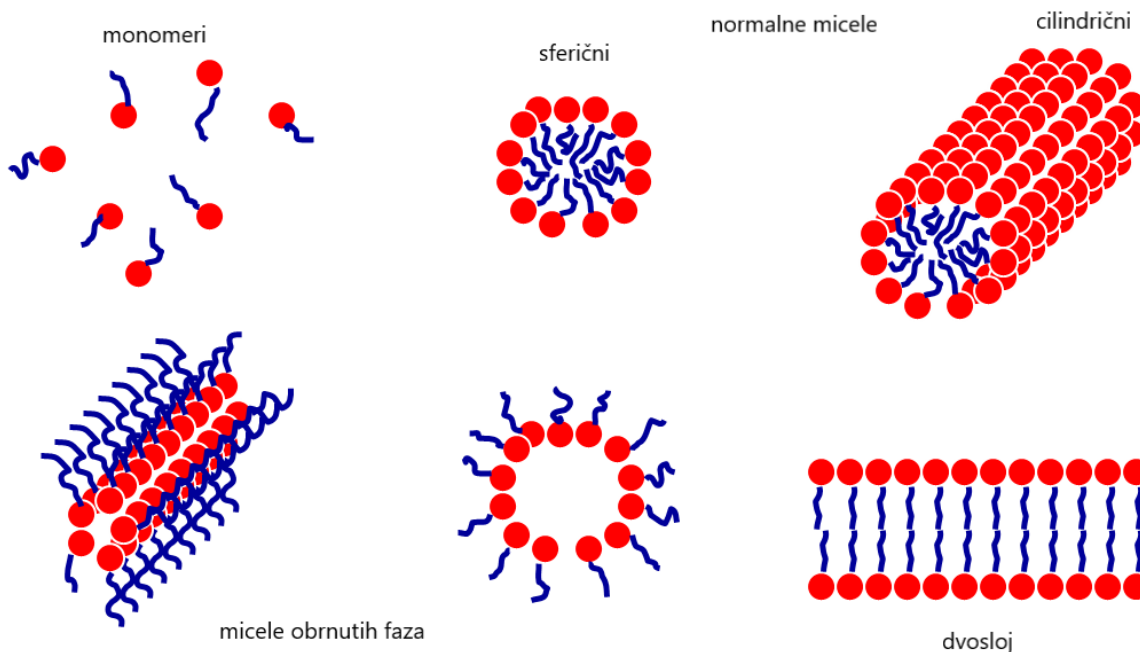
Tenzidi su površinski aktivne tvari koje se sastoje od hidrofilnog i hidrofobnog dijela (Slika 1). Hidrofilni dio se naziva glava te je električki nabijen ili polaran. Hidrofobni dio je rep te je po kemijskom sastavu dugi alkilni lanac. Njihovo osnovno svojstvo je adsorpcija na graničnoj površini vodenih otopina čime dolazi do smanjenja površinske napetosti [3]. Najčešće se nalaze na granici vodene i uljne faze ili zraka i vodene faze. Ako se u vodenoj fazi nalazi kapljica ulja, repovi tenzida će biti orijentirani unutar kapljice ulja, a glave izvan kapljice u vodi što je prikazano na slici 2. To svojstvo im također omogućava uporabu u deterdžentima jer se tenzidi orijentiraju oko čestica nečistoće [2].



Slika 1. Shematski prikaz strukture tenzida i orijentacije tenzida na kapljici ulja u vodenoj fazi [4]

Osim svojstva adsorpcije, tenzidi imaju i svojstvo molekuskog samoudruživanja koje im omogućava da se orijentiraju u organizirane strukture: micelle, dvosloje i tekuće kristale. Kako bi došlo do stvaranja micela, količina tenzida mora dostići određenu koncentraciju, ta koncentracija se naziva kritična koncentracija za stvaranje micela (CMC, engl. *Critical Micelle Concentration*). Strukture agregata tenzida su prikazane na slici 2 iz koje je vidljivo da orijentacija tenzida u micelama i drugim strukturama ovisi o raspodjeli faza. Kod normalne orijentacije micela, glave tenzida su orijentirane prema van gdje se nalazi vodena faza, a repovi prema unutrašnjosti micela gdje se nalazi nepolarna faza. U slučaju obrnutih

faza kada nepolarna faza okružuje polarnu, repovi tenzida su orijentirani prema van, a glave prema unutra [2].



Slika 2. Agregati tenzida [2]

Ostale bitne karakteristike koje utječu na primjenu tenzida su topivost, kapacitet smanjenja površinske napetosti, CMC, učinak čišćenja, biorazgradivost, svojstvo močenja i kapacitet pjenjenja. Značajke bitne za pojedinu primjenu su navedene u tablici 1. Zbog širokog spektra primjena tenzidi se koriste u mnogim proizvodima i tehnološkim procesima. Najpoznatija i najtradicionalnija primjena je u deterdžentima i sredstvima za čišćenje. Razvoj i istraživanje tenzida omogućili su iste ili bolje rezultate čišćenja korištenjem niže temperature i uporabom manje mehaničke energije te su također doprinijeli smanjenju utroška vode i poboljšali biorazgradivost pa time štite okoliš. Osim u deterdžentima pronašli su svoje mjesto i u proizvodnji kozmetike i proizvoda za osobnu njegu, u industriji tekstila, kože i krzna, proizvodnji boja i lakova, papiru i celuloznim proizvodima, rudarenju, preradi metala, zaštiti bilja i kontroli štetočina, proizvodnji hrane i pakovanja za hranu, kemijskoj industriji, industriji nafte, farmaciji, medicini i također u visokoj tehnologiji. Vidljivo je da gotovo nema industrije koja bar u nekoj mjeri ne koristi tenzide pa stoga ni ne čudi da je proizvodnja i potrošnja tenzida u stalnom porastu [1]. Globalni promet tenzida u 2019. godini iznosio je 38,2 milijarde US\$ i predviđa se da će do 2022. narasti na 40,4 milijarde US\$ s godišnjim porastom od 2,5 % [5-6].

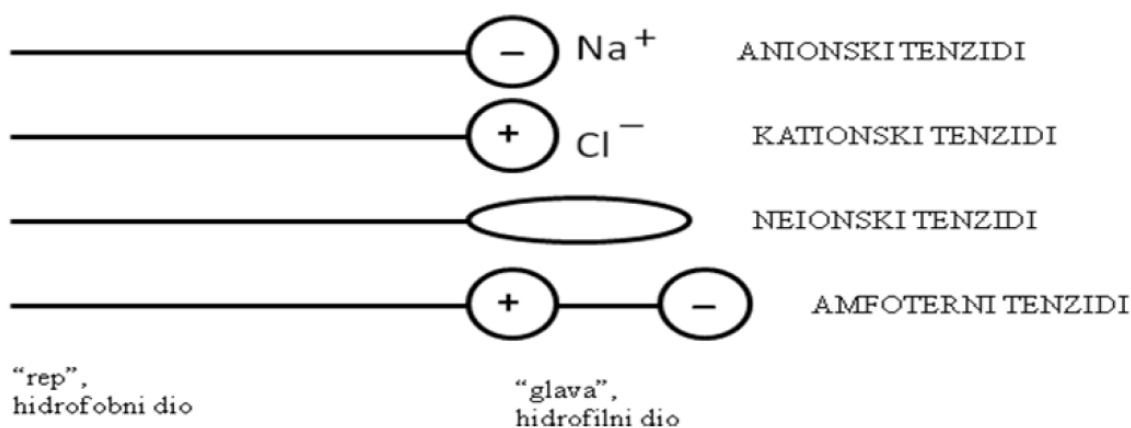
Tablica 1. Karakteristike tenzida bitne za određenu primjenu [1]

| PRIMJENA | KARAKTERISTIKE |
|------------------------|---|
| deterdžent | niska CMC, stabilnost u otopinama soli, pH stabilnost, biorazgradivost, željeni kapacitet pjenjenja |
| emulgator | ravnoteža hidrofilnog i lipofilnog dijela, biološka i ekološka sigurnost |
| podmazivanje | kemijska stabilnost, adsorpcija na površine |
| flotacija minerala | dobra adsorpcija na željenu rudu, jeftin |
| odstranjivanje nafte | stvaranje mikroemulzija, močenje naftnih tvorevina, lako razlaganje emulzije |
| farmaceutski pripravci | biokompatibilnost, niska toksičnost, odgovarajuća emulzifikacija |

Svojstva i primjenu tenzida određuje njegova struktura. Povećanje duljine alkilnog lanca povećava adsorpciju te pospješuje djelovanje deterdženata. Grananje alkilnog lanca također ima utjecaj. Tenzidi čiji se alkilni lanci ne granaju ili su s malo grananja imaju dobar učinak čišćenja, ali ne i močenja, dok je kod tenzida s razgranatim lancima situacija obrnuta. Ako pak tenzidi sadrže lance s jednakim brojem ugljikovih atoma u svom hidrofobnom dijelu, povećanje grananja i premještanje hidrofilnog dijela u središte povećavaju močenje. Utjecaj strukture na adsorpciju, močenje i djelovanje deterdženta puno je značajniji za ionske tenzide nego za neionske [3]. Biorazgradivost također ovisi o strukturi tenzida. Velika razgranatost alkilnog lanca inhibira biorazgradivost dok priroda hidrofilne skupine nema značajan utjecaj. Što je veća udaljenost od hidrofilne skupine do kraja alkilnog lanca hidrofobnog dijela, to je razgradnja brža [1].

Osim što struktura tenzida određuje njihova svojstva i primjenu, ona određuje i kojoj skupini tenzidi pripadaju ovisno o prirodi njihove hidrofilne skupine. Tenzide možemo podijeliti u četiri skupine s obzirom na to kako disociraju u vodi. Četiri skupine tenzida su: anionski tenzidi, kationski tenzidi, amfolitski tenzidi i neionski tenzidi. Shematski prikaz struktura sve četiri skupine je prikazan na slici 3. Anionski tenzidi u vodi disociraju na površinski aktivan anion i kation koji je najčešće alkalijski metal (Na^+ , K^+) ili kvaterni amonijev ion. To je najrasprostranjenija skupina tenzida i biti će dodatno pojašnjena dalje u tekstu. Kationski tenzidi disociraju na površinski aktivan kation i anion. Anion je najčešće

halogen (Cl^- , Br^-). Većina kationskih tenzida su dušikovi spojevi, često kvaterne amonijeve soli, s jednim ili više dugih alkilnih lanaca uobičajeno dobivenih iz prirodnih masnih kiselina. Kationski tenzidi su skuplji od anionskih te se zato koriste samo u slučajevima kada nema jeftinije zamijene. Najčešće se koriste kao baktericidi ili inhibitori korozije. Neki tenzidi, ovisno o uvjetima, mogu disocirati i na površinski aktivan kation i na površinski aktivan anion, takvi tenzidi se nazivaju amfolitski tenzidi. Pri niskom pH su kationski, a pri visokom pH su anionski. Uobičajeno su vrlo skupi pa im je i uporaba stoga vrlo ograničena. Najviše se koriste u kozmetičkim proizvodima jer su niske toksičnosti i biološki su kompatibilni. Posljednja skupina tenzida su neionski tenzidi. Oni ne ioniziraju u vodenim otopinama jer njihove hidrofilne skupine ne disociraju u vodi. Sadrže jako polarne skupine: alkohole, fenole, etere, estere ili amide. Najkorišteniji su nakon anionskih tenzida [7].



Slika 3. Shematski prikaz skupina tenzida [3]

2.1.1. ANIONSKE TENZIDI

Kao što je već napomenuto, anionski tenzidi su najrasprostranjeniji i čine oko 70 % ukupne potrošnje tenzida [8]. Oni su visoko pjeneće površinski aktivne tvari koje u vodi disociraju i daju negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Mogu sadržavati jednu ili više funkcionalnih skupina. Djelotvorniji su od ostalih tenzida, lako se raspršuju, dobro uklanjaju nečistoće s tkanina, ali nedostatak im je što su osjetljivi na tvrdoću vode te im je potrebno dodavati tvari koje kompleksiraju kalcij i magnezij. Anionski tenzidi se mogu podijeliti u skupine na temelju strukture hidrofobnog dijela molekule. Podjela je prikazana u tablici 2 [2].

Tablica 2. Podjela anionskih tenzida [2]

| Vrsta anionskih tenzida | Kemijska struktura |
|---|--|
| SAPUNI | $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \text{COO}^- \text{Na}^+$ $n = 10 \text{ do } 20$ |
| ALKILBENZENSULFONATI (ABS) LINEARNI ALKILBENZENSULFONATI (LAS) | |
| ALKILSULFATI MASNIH ALKOHOLA | $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $n = 11 \text{ do } 17$ |
| ALKILETERSULFATI MASNIH ALKOHOLA | $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_m - \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $m = 11 \text{ do } 15 \quad n = 2 \text{ do } 3$ |
| SEKUNDARNI ALKANSULFONATI | $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $\quad $ $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ $m + n = 9 \text{ do } 15$ |
| OLEFINSULFONATI (smjesa od 60 do 70 % alkensulfonata, 30 % 3- ili 4- hidroksisulfonata i do 10 % disulfonata) | $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $m + n = 9 \text{ do } 15 \quad n = 0, 1, 2, \dots$ $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \overset{3}{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $\quad $ $\quad \text{OH}$ $n = 8 \text{ do } 14$ $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \overset{4}{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $\quad $ $\quad \text{OH}$ $n = 7 \text{ do } 13$ |
| METILESTERSULFONATI | $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH} - \text{COOCH}_3$ $\quad $ $\quad \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $n = 7 \text{ do } 13$ |

2.1.1.1. SAPUNI

Sapun je po strogoj definiciji natrijeva ili kalijeva sol masnih kiselina, no kiselina može biti bilo koja karboksilna kiselina, a alkalijski metalni ion može biti zamijenjen bilo kojim metalnim ili organskim kationom. Proizvode se procesom saponifikacije triglicerida biljnog ili životinjskog podrijetla. Taj proces je korišten stoljećima za dobivanje sapuna iz palminog ulja, maslinovog ulja i životinjskog loja. Današnji proces proizvodnje se odvija u dva koraka. U prvom koraku se triglicerid hidrolizira pri visokom tlaku i temperaturi s cinkovim oksidom kao katalizatorom te se odvajaju kiseline i glicerol. Kiseline se destiliraju u vakuumu kako bi se odvojile po duljini lanca. Kiseline duljine lanca od 12 do 14 ugljikovih atoma (C12-C14) su rjeđe i vrijednije od kiselina dugih od 16 do 18 ugljikovih atoma (C16-C18). Sapuni koji sadrže C16-C18 kiseline ne izazivaju iritaciju kože, ali nisu dobre topljivosti i s tvrdom vodom tvore bijeli talog. Sapuni s C12-C14 kiselinama se dodaju u maloj količini, oko 25 %, kako bi povećali moć pjenjenja i otpornost na dvovalentne katione. U drugom koraku kiselina se neutralizira hidroksidom. Važno je odabrati koji hidroksid će se koristiti. Ako se koriste vrlo lužnati hidroksidi kao natrijev ili kalijev hidroksid, pH sapuna će biti vrlo visok što će pojačati njegovu moć čišćenja, ali će sapun izazivati iritacije kože. Manje lužnat i agresivan sapun se dobiva uporabom amonijaka, amina, amida ili etanol amina kao hidroksida. Jedini nedostatak je slabija topivost sapuna u vodi. Kalcijevi i magnezijevi sapuni su topivi u ulju i koriste se kao deterdženti ili sredstva protiv korozije. Manganovi, kobaltovi, cinkovi i olovni sapuni se koriste u bojama kako bi ubrzali sušenje. Bakrovi sapuni imaju fungicidna svojstva, a cinkovi stearati se nalaze u šminki. Litijevi i aluminijevi sapuni se koriste kao želirajući agensi u mastima za podmazivanje [7]. Sapuni danas imaju manju važnost nego što su imali u prošlosti i zamjenjuju se drugim vrstama tenzida koji su učinkovitiji i manje osjetljivi na tvrdoću vode. Glavna uloga im je trenutno regulacija pjene u deterdžentima za pranje rublja. Iako gube na važnosti, oni su i dalje tenzidi koji se po volumenu najviše koriste u svijetu [3].

2.1.1.2. ALKILBENZENSULFONATI (ABS I LAS)

Nakon drugog svjetskog rata sapun u deterdžentima zamijenjen je tetrapropil benzen sulfonatom. U početku se to činilo obećavajućim zbog njegovih prednosti kao što su otpornost na tvrdoću vode, bolji učinak čišćenja i jeftinija cijena. No nedugo zatim primijećeno je da ima velike nedostatke. Otpadne vode su prenosile anionski tenzid u rijeke i jezera te se na njihovoj površini stvarao sloj pjene koji nije nestajao. Razlog tomu je razgranatost alkilnog lanca koji je kao takav otporniji na razgradnju mikroorganizmima.

Zbog štetnog utjecaja na okoliš i uništavanja izvora pitke vode, razgranati alkilbenzensulfonati su 1965. godine zabranjeni u većini industrijaliziranih zemalja. Zamijenjeni su linearnim alkilbenzensulfonatima (LAS) koji su zadržali njihova dobra svojstva i pristupačnu cijenu te također nisu imali negativne posljedice na okoliš jer se lako razgrađuju. Koriste se i danas u vrlo velikoj mjeri. Sadrže linearan alkilni lanac dužine od 10 do 16 ugljikovih atoma i benzenski prsten na bilo kojoj poziciji linearnog lanca. Topivi su u vodi kada sadrže do 16 ugljikovih atoma, no maksimalan učinak čišćenja je opažen pri duljini od 12 do 13 ugljikovih atoma. LAS od 9 do 12 ugljikovih atoma se koriste kao agensi za močenje, a od 15 do 18 kao emulgatori ili sredstva za smanjivanje površinske napetosti [7].

2.1.1.3. ALKILSULFATI MASNIH ALKOHOLA

Alkilsulfati masnih alkohola su se u početku koristili u deterdžentima za osjetljive tkanine no razvojem nove metode njihove proizvodnje hidrogenacijom masnih kiselina i njihovih metilnih estera postali su puno pristupačniji. Dobivaju se ili iz sintetskih masnih alkohola ili iz prirodnih izvora kao što su masni alkoholi kokosovog ili palminog ulja. Imaju vrlo poželjna svojstva za deterdžente i ako su dobiveni iz prirodnih i obnovljivih sirovina poželjni su i s ekološkog aspekta [3]. Oni su vrlo često korišteni anionski tenzidi, naročito natrijev dodecil sulfat koji se koristi kao sredstvo za pjenjenje u šamponima, pastama za zube i nekim deterdžentima. Natrijev dodecil sulfat je vrlo hidrofilan, a smanjenje hidrofilnosti se postiže većom duljinom alkilnog lanca ili korištenjem slabijeg hidroksida kao što je amonijev hidroksid [7].

2.1.1.4. ALKILETERSULFATI MASNIH ALKOHOLA

Alkiletersulfati masnih alkohola su slični prethodnoj skupini no dobiveni su etoksilacijom i naknadnim sulfoniranjem masnih alkohola. Zbog prisutnosti etoksi skupine imaju djelomično neionski karakter te im se povećava otpornost na dvovalentne katione. Imaju odličnu moć pjenjenja te ne iritiraju kožu pa se koriste u luksuznim sapunima, šamponima i kupkama [7].

2.1.1.5. SEKUNDARNI ALKANSULFONATI

Sekundarni alkansulfonati su svojstvima topljivosti, močenja, osjetljivosti na tvrdoću vode i moći čišćenja te pjenjenja vrlo slični LAS te ih mogu zamijeniti u mnogim proizvodima. Visoke su topljivosti, kemijski stabilni i jaka su oksidacijska sredstva. Zbog

stabilne veze između ugljika i sumpora se ne mogu hidrolizirati čak ni pri ekstremnim pH vrijednostima [3].

2.1.1.6. OLEFINSULFONATI

Alkalnom hidrolizom cikličkog estera hidroksisulfonske kiseline se dobiva smjesa produkata koja se naziva olefinsulfonatima. Taj naziv su dobili jer se za njihovo dobivanje koristio olefinski prekursor [3]. Smjesa se sastoji od 60 do 70 % alkensulfonata, 30 % 3- ili 4-hidroksisulfonata i do 10 % disulfonata [2]. Otporniji su na tvrdoću vode od LAS, ali su lošiji deterdženti. Koriste se kao aditivi [7].

2.1.1.7. METILESTERSULFONATI

Metilestersulfonati se dobivaju iz kokosovog, palminog i sojinog ulja ili iz svinjske masti ili goveđeg loja. Nisu jako osjetljivi na tvrdoću vode i imaju veliku moć disperzije pa stoga ne stvaraju taloge, ali nisu stabilni pri dužem skladištenju pa se zato rijetko koriste [3].

2.2. TENZIDI U OKOLIŠU

Ogromne količine tenzida se svakodnevno koriste u kućanstvima i industriji. Nakon korištenja, preostali tenzidi se ispuštaju u otpadne vode ili direktno u površinske vode. Akumuliraju se u vodama, tlu i u postrojenjima za obradu otpadnih voda. Povišene koncentracije tenzida u okolišu mogu imati znatan utjecaj na ekosustav i poznato je da mogu biti ekotoksični. Anionski tenzidi se mogu vezati na bioaktivne makromolekule kao što su peptidi, enzimi i DNA. Vezanjem na peptide i proteine se mijenja njihova struktura pa time i njihova biološka funkcija. Kationski tenzidi se primarno vežu na citoplazmatsku membranu bakterija [9]. Kvaterne amonijeve soli su dizajnirane tako da imaju nepovoljan učinak na bakterije da bi sredstvima za čišćenje davale antibakterijski učinak, također se i teško razgrađuju pa se često ispuštaju netaknute [10]. Neionski tenzidi imaju antimikrobiološku aktivnost jer se vežu na razne proteine i fosfolipidne membrane. Povećavaju propusnost takvih membrana što izaziva gubitak molekula manje molekulske mase koje sada mogu proći kroz membranu te dolazi do oštećenja ili smrti stanice zbog gubitka iona ili aminokiselina [9]. Modificiranje proteina i nefunkcioniranje enzima i fosfolipidnih membrana uzrokuje štetne učinke na organe i organizam ljudi i životinja. Kationski tenzidi su najštetniji. Anionski tenzidi većinom izazivaju iritaciju kože i očiju. Neionski tenzidi su najmanje štetni i čak mogu smanjiti štetne utjecaje anionskih tenzida. Ispitivanjem djelovanja tenzida na epitelne stanice rožnice zečeva utvrđeno je da su najcitotoksičniji kationski tenzidi, slijede ih anionski i amfolitski tenzidi, a najmanji utjecaj su imali neionski tenzidi [11]. Većina tenzida se uklanja i razgrađuje u postrojenjima za obradu otpadnih voda, ali dio ipak odlazi u okoliš. Problem nastaje ako se u mulju za pročišćavanje akumuliraju tenzidi jer mogu inhibirati mikroorganizme koji pročišćavaju vodu i kao posljedica toga u vodi zaostaju ne samo tenzidi, nego i drugi zagađivači. Količine tenzida koje se smiju ispustiti su zakonom regulirane i kontrolirane. Biorazgradivost također utječe na količinu nakupljanja tenzida u okolišu. Tenzidi se razgrađuju mikrobiološki i njihova biorazgradivost ovisi o njihovoj kemijskoj strukturi i fiziokemijskim uvjetima medija u kojem se nalaze [9]. U Hrvatskoj nije dopuštena uporaba tenzida čija biorazgradivost je niža od 90 % [12].

2.3. METODE ODREĐIVANJA ANIONSKIH TENZIDA

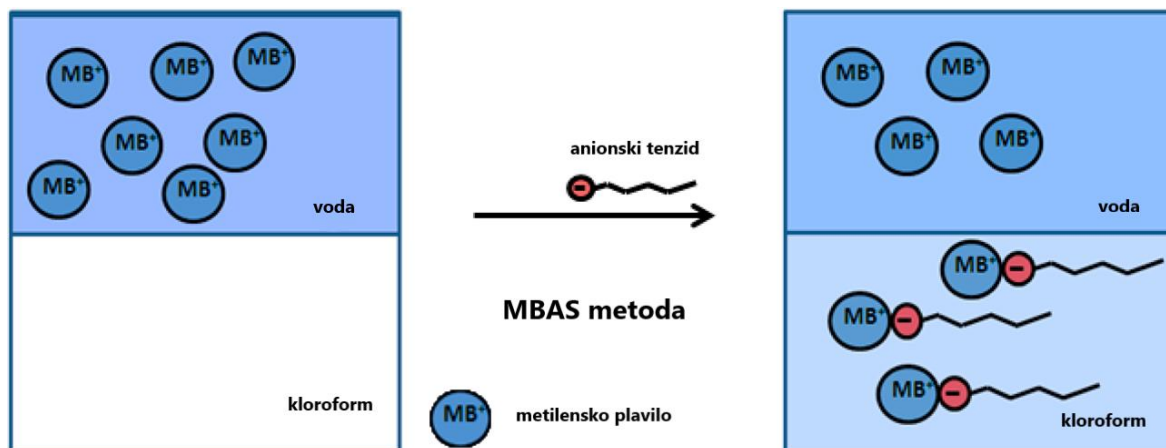
Standardna metoda za određivanje viših koncentracija anionskih tenzida je titracija u dvije faze, a za određivanje nižih koncentracija se koristi MBAS (engl. *Methylene Blue Active Substances*) metoda [13]. Zbog mnogih nedostataka tih metoda, sve više se istražuju i koriste ion selektivne elektrode koje su selektivne na anionske tenzide i koriste se kao senzori u direktnoj potenciometriji i potenciometrijskoj titraciji kao zamjena za standardne metode [14].

2.3.1. TITRACIJA U DVIJE FAZE

Titracija u dvije faze se temelji na različitoj topljivosti anionskog tenzida i ionskog asocijata anionskog tenzida s indikatorom, u vodi i organskom otapalu. Kao indikator se koristi miješani indikator disulfin plavo – diimidijev bromid, organsko otapalo je kloroform, a kao kationski titrans se najčešće koristi Hyamine 1622. Disulfin plavo je anionska boja i otopini daje plavu boju ako se u njoj nalazi suvišak kationskog tenzida. On je također i kiselo-bazni indikator koji je u kiselom žute, a u bazičnom plave boje. Diimidijev bromid je kationska boja koja otopinu boji u ružičasto pri suvišku anionskog tenzida. Titracija se odvija u kiseloj sredini. Anionski tenzid reagira s diimidijevim bromidom i prelazi u organski sloj koji poprima ružičastu boju. Vodena faza je žute boje jer se reakcija odvija u kiselom području. Dodaje se kationski titrans koji reagira s anionskim tenzidom u vodenom sloju, koji nije izreagirao s indikatorom, i nastaje bezbojna sol koja prelazi u organski sloj. Nakon što je sav slobodni anionski tenzid u vodenom sloju izreagirao, kationski titrans počinje istiskivati kationski indikator, koji je reagirao s anionskim tenzidom, te se vezati na anionski tenzid. Kationski indikator prelazi nazad u vodeni sloj i boji ga u narančasto, a organski sloj se obezboji, odnosno poprima sivu boju. To je završna točka titracije. Ako se nakon toga nastavi dodavati kationski titrans, doći će do reakcije između disulfin plavog i kationskog titransa i organski sloj će poprimiti plavu boju. Ako se titrira kationski, a ne anionski tenzid, promijene boje će biti obrnute. Nedostatci ove metode su što se ona teško može automatizirati, točnost metode ovisi o iskustvu analitičara, detekcija završne točke je vizualna pa dolazi do problema kod mutnih i obojenih uzoraka, upitna je primjenjivost na složene deterdžente zbog interferencija i zbog uporabe kloroforma je štetna za ljude i okoliš pa su i povećani troškovi zbrinjavanja otpada [2].

2.3.2. MBAS METODA

MBAS metoda je spektrofotometrijska metoda. Temelji se na ekstrakciji ionskog asocijata anionskog tenzida i kationske boje metilenskog plavila u organsko otapalo i određivanju koncentracije tenzida na temelju intenziteta obojenja organskog sloja. Sam indikator nije topiv u organskom otapalu, a kompleks se dobro otapa, što je shematski prikazano na slici 4, pa omogućuje spektrofotometrijsko određivanje. Intenzitet obojenja je proporcionalan koncentraciji anionskog tenzida. Anionski tenzid i kationska boja stvaraju 1:1 ionski asocijat koji je plave boje i detektira se na 652 nm. Otapalo koje se koristi je kloroform. Metoda se koristi kao standardna metoda za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama. Nedostatci metode su dugo vrijeme analize, nemogućnost određivanja obojenih uzoraka, uporaba velikih količina laboratorijskog pribora te se kao i u titraciji u dvije faze koristi kloroform koji je štetan za ljude i okoliš [15].



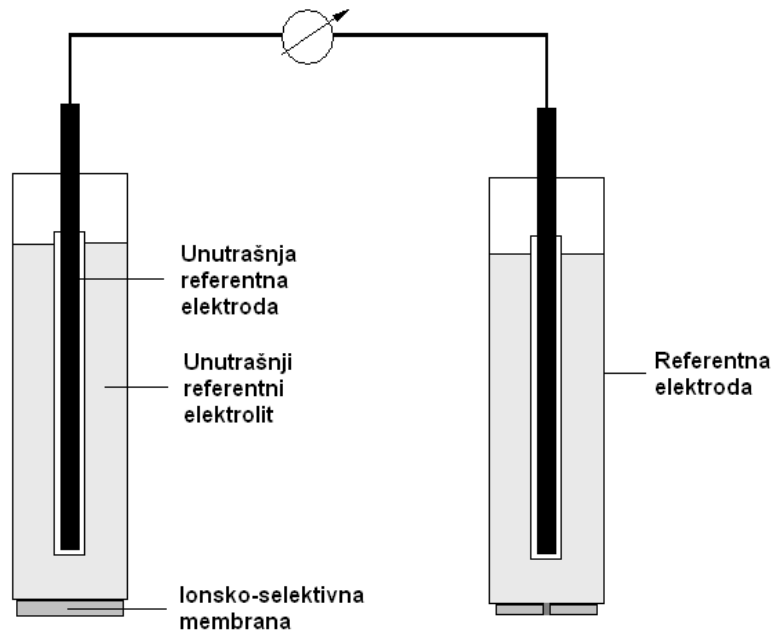
Slika 4. Shematski prikaz topivosti metilenskog plavila i ionskog asocijata u vodi i kloroformu u MBAS metodi [16]

2.3.3. POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija pripada elektroanalitičkim metodama i temelji se na mjerenju razlike potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije kroz koju teče tako mala struja da ne utječe na stanje ravnoteže. Razlika potencijala između referentne i indikatorske elektrode se mjeri pomoću osjetljivih mjernih uređaja: potenciometra i voltmetra s velikom ulaznom impedancijom. Referentna elektroda ima poznat elektrodni potencijal koji ostaje stalan pri stalnoj temperaturi i neovisan je o sastavu otopine analita. Koncentracija analita ili drugih iona nema utjecaj na potencijal referentne elektrode. Idealna referentna elektroda je robusna, lako se sastavlja i ima točno određen i poznat potencijal koji je konstantan pri prolasku minimalne struje i ne ovisi o sastavu otopine analita. Često korištene referentne elektrode su kalomelova i srebro/srebrov klorid elektrode. Srebro/srebrov klorid elektroda se sastoji od srebrne žice koja je prekrivena slojem srebrovog klorida i uronjena u otopinu kalijevog klorida zasićenu sa srebrovim kloridom. Potencijal elektrode se regulira koncentracijom kloridnih iona u otopini. Indikatorska elektroda je elektroda čiji se elektrodni potencijal mijenja ovisno o aktivitetu analita. Postoje brojne vrste indikatorskih elektroda. Možemo ih podijeliti u dvije glavne skupine prema načinu na koji nastaje razlika potencijala na dodirnoj površini između elektrode i otopine. Prva skupina su kovinske elektrode i do nastanka razlike potencijala dolazi zbog redoks reakcija koje se odvijaju na elektrodi. Druga skupina su selektivne (membranske) elektrode. Selektivnost je mogućnost određivanja pojedinog analita kada su prisutne i druge kemijske vrste koje utječu na odziv elektrode i tako izazivaju smetnje pri određivanju. Kod selektivnih elektroda do razlike potencijala na dodirnoj površini otopine i elektrode dolazi zbog promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona kroz međusloj membrane i ispitivane otopine. Dostupne su razne membranske elektrode koje omogućuju brzo i selektivno određivanje velikog broja kationa i aniona. Ako su membranske elektrode velike selektivnosti za određeni analit nazivaju se ion-selektivnim elektrodama [17-20].

2.3.3.1. ION-SELEKTIVNE ELEKTRODE

Ion-selektivne elektrode su elektrokemijski senzori i primjenjuju se u potenciometriji jer su selektivne za određeni ion koji se određuje u otopini. Njihov potencijal ovisi o aktivitetu iona na koji su selektivne. Mjerenje ion-selektivnom elektrodom se provodi uz korištenje referentne elektrode u elektrokemijskoj mjernoj ćeliji. Shema elektrokemijske mjerne ćelije s ion-selektivnom elektrodom prikazana je na slici 5 [2].



Slika 5. Elektrokemijska mjerna ćelija s ion-selektivnom elektrodom [2]

Potencijal ion-selektivnih elektroda u idealnom slučaju, gdje na njih djeluje samo aktivitet primarnog iona koji se određuje, iskazuje se Nernstovom jednadžbom (1):

$$E_A = E_A^\circ + \frac{RT}{z_A F} \ln \frac{a_{A,W}}{a_{A,M}} = E_A^\circ + \frac{2,303RT}{z_A F} \log \frac{a_{A,W}}{a_{A,M}} \quad (1)$$

E_A – potencijal

E_A° – standardni elektrodni potencijal

R – opća plinska konstanta

T – termodinamička temperatura

F – Faradayeva konstanta

z_A – naboj iona

$a_{A,W}$ – aktivitet primarnog iona (A) u vodenoj otopini analita (W)

$a_{A,M}$ – aktivitet primarnog iona (A) u membranskoj fazi (M).

U razlomku Nernstove jednadžbe (1) nalazi se izraz za Nernstov nagib elektrode koji se označava znakom S (2):

$$S = \frac{RT}{z_A F} \quad (2).$$

U realnim sustavima na odziv ion-selektivne elektrode utječu i interferirajući ioni koji se nalaze u otopini, taj utjecaj je opisan modificiranom Nernstovom jednadžbom koja se naziva Nikolskii-Eisenmanova jednadžba (3):

$$E = E^{\circ} + \frac{2,303RT}{z_A F} \log \left[a_A + \sum_{B=1}^N K_{A,B}^{pot} a_B^{\frac{z_A}{z_B}} \right] \quad (3)$$

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

a_A, a_B – aktivitet iona analita A i interferenta B

z_A, z_B – naboj iona analita A i interferenta B.

Koeficijent potenciometrijske selektivnosti omogućava procjenu grešaka [2]. Pokazuje koliko puta aktivitet interferirajućeg iona mora biti veći od aktiviteta analita da bi potencijal elektrode bio isti. Što je on manji, to je selektivnost elektrode bolja. Koeficijent selektivnosti koji ima vrijednost manju od 10^{-4} ukazuje na dobru selektivnost elektrode [17]. Postoji više metoda za određivanje koeficijenta selektivnosti. One se mogu podijeliti u dvije skupine. Prva skupina su metode miješanih otopina, a druga metode odvojenih otopina. Metode miješanih otopina su metoda stalne interferencije, metoda stalnog primarnog iona, metoda dviju otopina i metoda usporednog potencijala. Najčešće korištena metoda je metoda stalne interferencije. Potencijal elektrode se mjeri u otopini koja ima stalan aktivitet interferenta i promjenjiv aktivitet analita. Koeficijent selektivnosti se određuje ili iz grafičkog prikaza promjene potencijala elektrode kao funkcije aktiviteta analita ili matematički prilagođavanjem Nikolskii-Eisenmanove jednadžbe eksperimentalnim podacima. Grafičko određivanje je subjektivno i neprecizno pa je bolje koristiti određivanje prilagođavanjem Nikolskii-Eisenmanovoj jednadžbi koje je puno pouzdanije. Nedostatak metode stalne interferencije je što se ona može koristiti samo za elektrode koje imaju Nernstovsko ponašanje u odnosu na analit i interferent. Kada elektroda nema Nernstovski odziv, koristi se metoda usporednog potencijala. Ona ne ovisi o Nikolskii-Eisenmanovoj jednadžbi i može se koristiti kada su u otopini prisutni ioni različitog naboja ili neutralne molekule [2].

Ion-selektivne elektrode možemo podijeliti prema sastavu membrane. Membrana se koristi za selektivnu i osjetljivu identifikaciju analita. Prva skupina su elektrode s čvrstom membranom i njihova membrana je sačinjena od jedne ili više kristaličnih tvari. Druga skupina su elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom, i kao što im i samo ime kaže, one u membrani sadrže tvari koje mogu vršiti izmjenu iona. Načinjene su ili od posebne

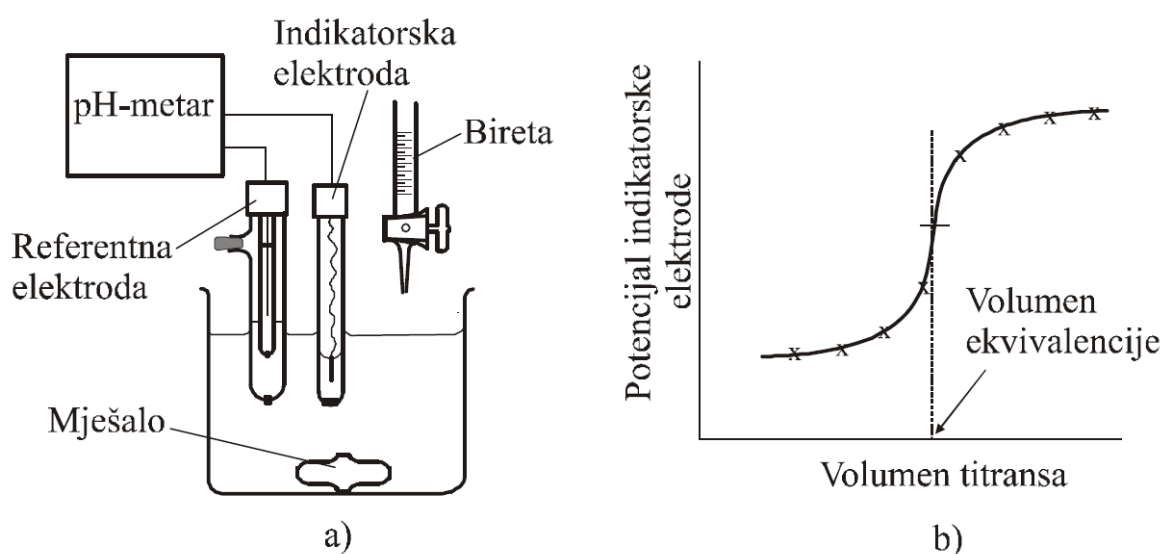
vrste stakla ili je neka ionsko-izmjenjivačka tvar otopljena u pogodnom otapalu u plastičnom matriksu. Plastični matriks je najčešće poli(vinil klorid) poznatiji kao PVC. Potencijal takvih membrana određen je izmjenom iona iz otopine s ionima vezanim na ionsko-izmjenjivačku tvar u membrani. Toj skupini pripadaju tenzidne ion-selektivne elektrode. One se koriste za potenciometrijsko određivanje tenzida direktnom potenciometrijom ili potenciometrijskom titracijom, obje metode su detaljnije opisane dalje u tekstu. Tenzidne ion-selektivne elektrode sadrže tekuću PVC membranu čiji je uobičajeni sastav 66 % plastifikatora, 33 % polimera i 1 % ionofora [2]. Ionofor određuje za koju će ionsku vrstu membrana biti selektivna. Koncentracija ionofora određuje koncentraciju veznih mjesta na membrani [17]. Tenzidne ion-selektivne elektrode su dobra alternativa za određivanje tenzida potenciometrijski umjesto titracijom u dvije faze i MBAS metodom. Prednosti korištenja tenzidnih ion-selektivnih elektroda su jednostavnost uporabe, robusnost, brzina analize, dug vijek trajanja, niska cijena, laka automatizacija analize, nema utjecaja boje ili zamućenja otopine i ekološka prihvatljivost [14].

2.3.3.2. DIREKTNA POTENCIOMETRIJA

Direktna potenciometrija je metoda kojom se brzo i lako određuje aktivitet analita. Indikatorska i referentna elektroda se urone u otopinu analita i izmjeri se potencijal. Potencijal se zatim uspoređuje s potencijalom koji je izmjeren u standardnim otopinama analita poznate koncentracije. Ako je elektroda selektivna za analit, nije potrebno prethodno izdvajati analit iz otopine. Direktna potenciometrija se lako može prilagoditi za kontinuirano i automatizirano određivanje i bilježenje analitičkih podataka [19]. Mjerenje potencijala je ponekada potrebno ponavljati više puta dok se ne dobije stalna vrijednost. Razlog tomu je što se na nekim membranama sporo postiže ravnoteža pa je odziv elektrode spor. Direktna potenciometrija se često upotrebljava kako bi se dobio podatak o koncentraciji analita, a kako je već napomenuto, direktnom potenciometrijom dobivamo podatak o aktivitetu, a ne izravno o koncentraciji [17]. Aktivitet je djelotvorna koncentracija analita u otopini i jednak je umnošku koncentracije analita i koeficijenta aktiviteta. U idealnim otopinama koeficijent aktiviteta je jednak 1 pa su aktivitet i koncentracija jednaki [2]. No u realnim sustavima vrijednost aktiviteta i koncentracije se uvelike razlikuju. Kako koeficijent aktiviteta nije mjerljiv, mora se određivati matematički i dobivaju se aproksimirani prosječni koeficijenti aktiviteta. Osim što je teško izračunati vrijednost koeficijenta aktiviteta, još je teže izračunati utjecaje ostalih iona, koji se nalaze u otopini, na potencijal. Zbog toga se u praksi koncentracija određuje iz koncentracijskih baždarenih krivulja. Koncentracijske baždarene krivulje se izrađuju mjerenjem potencijala niza standardnih otopina poznate koncentracije analita i grafičkim prikazivanjem ovisnosti dobivenih podataka o potencijalu o logaritmu koncentracija. Dobiva se linearni odnos potencijala i logaritma koncentracije. Nepoznata koncentracija analita se odredi tako da se izmjeri potencijal otopine analita u istim uvjetima u kojima su se mjerili potencijali standardnih otopina i koncentracija se iščita iz baždarene krivulje. Kako bi se dobila točna koncentracija analita, ionske jakosti ispitivanih otopina moraju biti jednake i koncentracija ispitivane otopine mora biti u rasponu koncentracija standardnih otopina koje su korištene za kreiranje baždarene krivulje. Jednaka ionska jakost standardnih i ispitivanih otopina se postiže ili pripremom standardnih otopina tako da budu istog sastava otopljenih tvari kao ispitivane otopine ili dodatkom inertnog elektrolita u sve otopine [17].

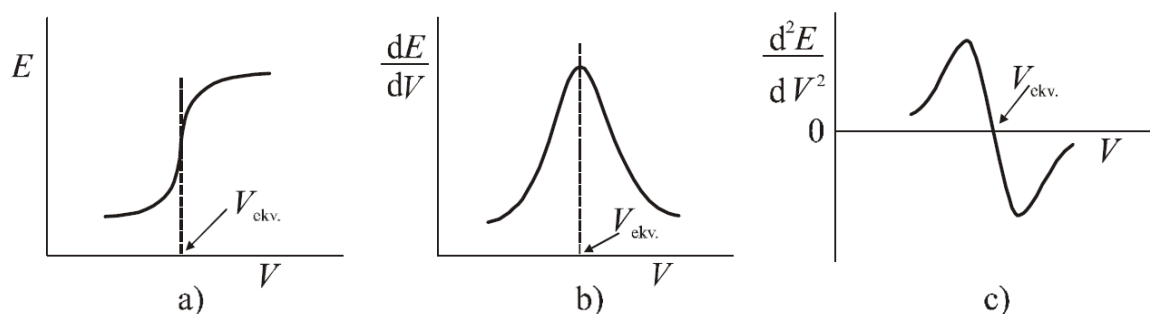
2.3.3.3. POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA

Potenciometrijskom titracijom se mjeri promjena potencijala indikatorske elektrode u ovisnosti o volumenu dodanog titransa. Primjenjuje se za određivanje većih koncentracija analita u otopinama. Indikatorska elektroda ne mora nužno biti osjetljiva na analit nego može biti osjetljiva na titrans ili produkt reakcije, ali odziv mora pratiti promjenu koncentracije analita bez velikog vremenskog zaostajanja. Rezultati najviše ovise o koncentraciji titransa koja treba biti pouzdano određena. Uređaji koji se koriste za potenciometrijske titracije su automatski titratori. Na slici 6 a) je prikazana shema jednostavne aparature koja se koristi za potenciometrijsku titraciju. Automatski titrator kontinuirano dodaje titrans u otopinu analita i bilježi promjene potencijala. Titrans se dodaje kalibriranim mehaničkim i elektromehaničkim biretama koje su u vezi s uređajem koji bilježi podatke pa se osim potencijala bilježi i volumen dodanog titransa. To omogućuje zapis potenciometrijske krivulje iz koje je vidljiva ovisnost promjene potencijala o volumenu dodanog titransa ($E-V$ krivulja). Oblik potenciometrijske krivulje je prikazan na slici 6 b). U blizini točke ekvivalencije promjena potencijala je nagla. Oblik i visina skoka krivulje ovise o svojstvima reakcije koja se odvija u otopini prilikom dodavanja titransa. Odabirom pogodnog otapala i temperature se utječe na brzinu i doseg kemijske reakcije koja se odvija u otopini. Na visinu skoka utječe i koncentracija aktivnih iona. Što je koncentracija aktivnih iona veća, to će skok potencijala biti veći. Iz dobivenih podataka se određuje volumen ekvivalencije i završna točka titracije. Koncentracija analita se dobiva izračunavanjem iz poznate koncentracije titransa i volumena ekvivalencije [17].



Slika 6. Aparatura za potenciometrijsku titraciju (a) i oblik promjene potencijala indikatorske elektrode u ovisnosti o volumenu titransa (b) [17]

Nekoliko metoda se može koristiti za određivanje volumena ekvivalencije. Najjednostavnije ju je vizualno odrediti iz potenciometrijske E - V krivulje (Slika 7 a)). Točka infleksije odgovara točki ekvivalencije. Automatski titratori također imaju mogućnost zapisivanja prve i druge derivacije potencijala u ovisnosti o dodanom volumenu titransa što pojednostavljuje određivanje točke ekvivalencije. Iscrta se krivulja ovisnosti prve derivacije potencijala po volumenu (dE/dV) kao funkcije volumena titransa (Slika 7 b)). Točka ekvivalencije odgovara maksimumu krivulje. Treća opcija je iscrtavanje krivulje ovisnosti druge derivacije potencijala po volumenu (d^2E/dV^2) o volumenu dodanog titransa (Slika 7 c)). Točka infleksije u ovom slučaju ima vrijednost nula pa se točka ekvivalencije nalazi na sjecištu krivulje s ordinatom. Grafičkim određivanjem točke ekvivalencije može doći do pogrešaka zbog utjecaja interferenata na potencijal pa se za točnija mjerenja koriste matematički postupci [17].

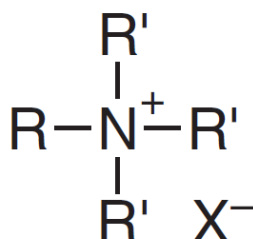


Slika 7. Prikaz potenciometrijskih krivulja i načina određivanja volumena ekvivalencije [17]

Prednosti potenciometrijskih titracija su to što daju pouzdanije podatke od titracija koje koriste kemijske indikatore, mogu se koristiti za određivanje obojenih ili mutnih otopina, lako ih je automatizirati na razne načine i automatski titratori su komercijalno lako dostupni [19].

2.4. KVATERNE AMONIJEVE SOLI

Kvaterne amonijske soli su pozitivno nabijeni dušikovi spojevi. Nazivaju se i kvaterni amonijski kationi i kvaterni amonijski tenzidi. Sastoje se od pozitivno nabijenog dušika koji je glava tenzida i od četiri skupine vezane na dušik od kojih barem jedna mora biti nepolarna alkilna ili arilna skupina i ona je rep. Ostale skupine mogu sadržavati heteroatome. Anion je manje bitan, ali može utjecati na topljivost. Većina ih kao anion sadrži klorid ili bromid. Struktura kvaternih amonijskih soli je prikazana na slici 8. Dobro su topive u vodi, stabilne, formiraju micelle, jednostavno se pripremaju i imaju antibakterijsko djelovanje. Zbog svojih svojstava imaju mnogo primjena. Koriste se kao kationski tenzidi, antiseptici, boje i antimikrobni agensi. Sastavni su dio mnogih šampona, sapuna, šminke i kozmetike jer su ujedno i antimikrobni agensi, konzervansi i tenzidi [21].



Slika 8. Struktura kvaternih amonijskih soli [22]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. REAGENSI

Za ispitivanje selektivnosti elektrode metodom stalne koncentracije interferenta korištene su otopine natrijevog dodecilsulfata (NaDDS) koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ i otopine 19 interferenata koncentracije 0,01 mol/dm³: natrijev klorid (NaCl), natrijev jodid (NaI), natrijev fluorid (NaF), natrijev karbonat (Na₂CO₃), natrijev hidrogenkarbonat (NaHCO₃), natrijev nitrat (NaNO₃), natrijev nitrit (NaNO₂), natrijev sulfat (Na₂SO₄), amonijev sulfamat (H₆N₂O₃S), natrijev benzoat (C₇H₅NaO₂), natrijev etilendiamintetracetat (EDTA), natrijev ksilensulfonat (C₈H₉NaO₃S), natrijev borat (Na₂B₄O₇), natrijev hidrogenfosfat (Na₂HPO₄), natrijev fosfat (Na₃PO₄), natrijev toluensulfonat (C₇H₇NaO₃S), amonijev acetat (CH₃COONH₄), natrijev citrat (Na₃C₆H₅O₇) i natrijev dodecilbenzensulfonat (NaDBS).

Za ispitivanje uporabljivosti elektroda u realnim sustavima korištene su otopine tri komercijalna deterdženta: deterdžent za ručno pranje posuđa, tekući deterdžent za pranje rublja i univerzalno sredstvo za čišćenje. Korištena je i otopina NaDDS koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ kao standardni dodatak. Otopina cetilpiridinijeva klorida koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ korištena je kao titrans. Klorovodična kiselina (HCl) koncentracije 1 mol/dm³ koristila se za snižavanje pH otopina na 3 kako bi se spriječila titracija sapuna.

Pri ispitivanju dinamičkog odziva elektroda korištene su otopine NaDDS-a različitih koncentracija.

Utjecaj pH na odziv elektroda na NaDDS koncentracija $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ i $4 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ je ispitan u rasponu pH od 2 do 12. Za regulaciju pH korištene su otopine HCl-a i natrijevog hidroksida (NaOH) koncentracija 1 mol/dm³, 0,1 mol/dm³ i 0,01 mol/dm³.

3.2. APARATURA

Mjerenja su se izvodila na automatskom univerzalnom titratoru 794 Basic Titrino i pripadajućoj jedinici za doziranje 806 Exchange Unit te magnetskoj mješalici 728 Stirer prikazanim na slici 9. Korišten je i Metrohm 780 pH – metar. Za potenciometrijsku titraciju je korišten program Tiamo 1.1., a za direktnu potenciometriju program vlastite izrade. Sve, osim programa vlastite izrade, je proizvedeno u tvrtci Metrohm iz Švicarske. Rezultati su obrađeni u programu Microsoft Office Excel.



Slika 9. Automatski univerzalni titrator 794 Basic Titrino i pripadajuća jedinica za doziranje 806 Exchange Unit te magnetska mješalica 728 Stirer

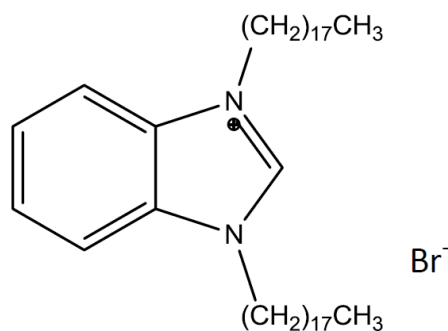
Elektroda srebro/srebrov klorid proizvedena u tvrtci Metrohm iz Švicarske korištena je kao referentna elektroda. Unutarnji elektrolit je otopina kalijeva klorida (KCl) koncentracije 3 mol/dm^3 . Korišteno je pet indikatorskih Philipsovih elektroda s membranama na bazi novih kvaternih amonijevih soli. Unutarnji elektrolit je otopina natrijeva klorida koncentracije 3 mol/dm^3 .

3.2.1. TENZIDNE ELEKTRODE NA BAZI NOVIH KVATERNIH AMONIJEVIH SOLI

Nove kvaterne amonijeve soli s TPB-om daju ionske asocijate koji su korišteni kao senzorski materijali za konstrukciju tenzidnih elektroda s tekućom membranom. Sve nove kvaterne amonijeve soli su kationski tenzidi. Imaju dugi ugljikovodični lanac od osamnaest ugljikovih atoma i pozitivno nabijeni dušikov atom. Pet novih senzorskih materijala inkorporirano je u membrane pet tenzidno selektivnih elektroda pod nazivima KA1-TPB, KA2-TPB, KA3-TPB, KA4-TPB i KA5-TPB.

3.2.1.1. KA1-TPB

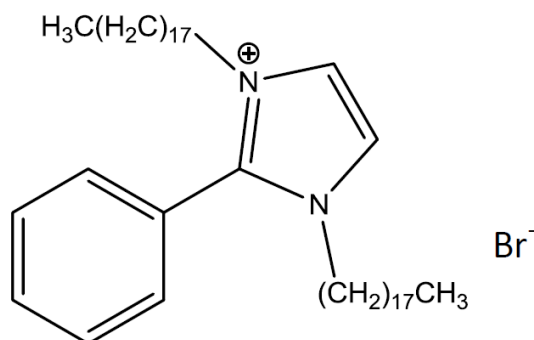
Elektroda KA1-TPB u membrani sadrži 1,3-dioktadecil-1*H*-benzo[*d*]imidazol-3-ijev bromid. Struktura je prikazana na slici 10.



Slika 10. Struktura 1,3-dioktadecil-1*H*-benzo[*d*]imidazol-3-ijeva bromida [23]

3.2.1.2. KA2-TPB

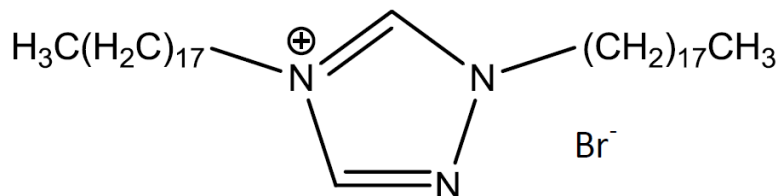
Kvaterna amonijeva sol u membrani elektrode KA2-TPB je 1,3-dioktadecil-1*H*-imidazol-3-ijev bromid čija struktura je prikazana na slici 11.



Slika 11. Struktura 1,3-dioktadecil-1*H*-imidazol-3-ijeva bromida [23]

3.2.1.3. KA3-TPB

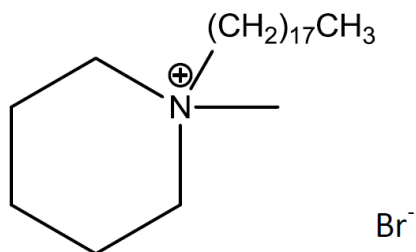
U membrani elektrode KA3-TPB kvaterna amonijeva sol je 1,4,-dioktadecil-1*H*-1,2,4-triazol-4-ijev bromid. Struktura spoja je prikazana na slici 12.



Slika 12. Struktura 1,4-dioktadecil-1*H*-1,2,4-triazol-4-ijeva bromida [23]

3.2.1.4. KA4-TPB

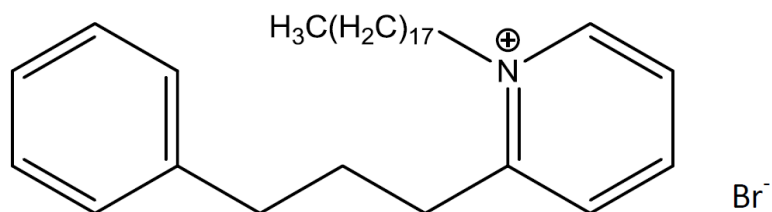
Membrana elektrode KA4-TPB sadrži 1-metil-1-oktadecilpiperidin-1-ijev bromid. Struktura mu je prikazana na slici 13.



Slika 13. Struktura 1-metil-1-oktadecilpiperidin-1-ijeva bromida [23]

3.2.1.5. KA5-TPB

Tenzidna elektroda KA5-TPB u membrani sadrži 1-oktadecil-2-(3-fenilpropil)piridin-1-ijev bromid. Struktura te kvaterne amonijeve soli prikazana je na slici 14.



Slika 14. Struktura 1-oktadecil-2-(3-fenilpropil)piridin-1-ijeva bromida [23]

3.3. POSTUPAK

Prije svih ispitivanja selektivnosti elektroda, provodi se potenciometrijska titracija kako bi se uspostavila ravnoteža u membrani. 2 mL NaDDS-a koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ se pomiješa s 23 mL ultra čiste vode. Otopina se zatim titrira CPC-om koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Nakon uspostavljanja ravnoteže u membrani, direktnom potenciometrijom se određuje i provjerava nagib elektrode. U 20 mL ultra čiste vode se dodaju inkrementi NaDDS-a koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Ako je nagib u redu, kreće se na daljnja mjerenja.

Ispitivanje selektivnosti metodom stalne koncentracije interferenta je direktna potenciometrija. Potencijal se mjeri u 20 mL otopine interferenta koncentracije 0,01 mol/dm³. Otopinama interferenata se dodaju inkrementi NaDDS-a koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Mjerenje se provodi u 19 različitih otopina interferenata.

Ispitivanje uporabljivosti elektroda u realnim sustavima se vrši potenciometrijskom titracijom. Titriraju se otopine tri komercijalna deterdženta. Prvo se titrira samo otopina deterdženta dok se ne dobije pet dobrih mjerenja, a zatim se otopinama deterdženata dodaje 2 mL NaDDS-a koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ i ponovno se vrši titracija dok se ne dobije pet dobrih mjerenja. Titrans je CPC koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Ukupni volumen otopine treba biti 25 mL. Za pripremu otopina dodaje se 5 mL deterdženta za ručno pranje posuda, 5 mL tekućeg deterdženta za pranje rublja ili 15 mL univerzalnog sredstva za čišćenje. Ostatak volumena se nadopuni ultra čistom vodom. pH otopina se podešava na 3 kako se ne bi titrirali sapuni. pH se podešava HCl-om koncentracije 1 mol/dm³.

Dinamički odziv elektroda se određuje tako da se ultra čistoj vodi u vremenskim intervalima od 30 s dodaje određeni volumen NaDDS-a poznate koncentracije da bi se postigla željena koncentracija NaDDS-a u otopini. Volumen vode je 50 mL. Koncentracije NaDDS-a su $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-3}$ i $5 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³.

Utjecaj pH na elektrode se ispituje u rasponu pH od 2 do 12 u otopinama NaDDS-a koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ i koncentracije $4 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. pH vrijednost se podešava HCl-om i NaOH-om koncentracija 1 mol/dm³, 0,1 mol/dm³ i 0,01 mol/dm³.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. ISPITIVANJE SELEKTIVNOSTI ELEKTRODA METODOM STALNE KONCENTRACIJE INTERFERENTA

Metoda stalne koncentracije interferenta je korištena za određivanje koeficijenata potenciometrijske selektivnosti. Odziv senzora je mjereno u seriji otopina sa stalnim aktivitetom interferenta i promjenjivim aktivitetima analita. Koeficijenti potenciometrijske selektivnosti su određeni prilagođavanjem Nikolskii-Eisenmanove jednačbe (3), koja je bila model, eksperimentalnim podacima dobivenim metodom stalne koncentracije interferenta. *Solver* u Microsoft Excelu je korišten za izračunavanje koeficijenta selektivnosti metodom najmanjih kvadrata iz eksperimentalnih i teorijskih rezultata. Koeficijenti selektivnosti za pojedine interferente su prikazani u tablici 3 za svih pet elektroda. Sve elektrode su pokazale dobru selektivnost na NaDDS u odnosu na ispitane interferente osim na NaDBS što je bilo i očekivano s obzirom da je NaDBS također anionski tenzid. Najbolju selektivnost pokazuje KA1-TPB, a najlošiju KA4-TPB elektroda.

Tablica 3. Koeficijenti selektivnosti za pojedine interferente

| INTERFERENT | K_{ij}^{pot} | | | | |
|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | KA1-TPB | KA2-TPB | KA3-TPB | KA4-TPB | KA5-TPB |
| Klorid | $1,91 \cdot 10^{-5}$ | $2,79 \cdot 10^{-6}$ | $1,82 \cdot 10^{-5}$ | $2,82 \cdot 10^{-5}$ | $1,23 \cdot 10^{-5}$ |
| Jodid | $6,55 \cdot 10^{-5}$ | $1,49 \cdot 10^{-4}$ | $2,33 \cdot 10^{-5}$ | $7,54 \cdot 10^{-4}$ | $1,73 \cdot 10^{-4}$ |
| Fluorid | $2,23 \cdot 10^{-5}$ | $1,70 \cdot 10^{-5}$ | $2,34 \cdot 10^{-5}$ | $1,25 \cdot 10^{-4}$ | $7,94 \cdot 10^{-6}$ |
| Karbonat | $2,02 \cdot 10^{-6}$ | $2,07 \cdot 10^{-5}$ | $4,15 \cdot 10^{-5}$ | $2,03 \cdot 10^{-5}$ | $1,51 \cdot 10^{-5}$ |
| Hidrogenkarbonat | $3,72 \cdot 10^{-5}$ | $1,68 \cdot 10^{-5}$ | $9,81 \cdot 10^{-5}$ | $1,83 \cdot 10^{-4}$ | $4,57 \cdot 10^{-5}$ |
| Nitrit | $3,62 \cdot 10^{-5}$ | $8,81 \cdot 10^{-5}$ | $1,47 \cdot 10^{-5}$ | $1,64 \cdot 10^{-4}$ | $5,64 \cdot 10^{-5}$ |
| Nitrat | $3,91 \cdot 10^{-5}$ | $1,48 \cdot 10^{-5}$ | $5,97 \cdot 10^{-5}$ | $1,57 \cdot 10^{-4}$ | $3,98 \cdot 10^{-6}$ |
| Sulfat | $1,12 \cdot 10^{-5}$ | $4,48 \cdot 10^{-6}$ | $2,53 \cdot 10^{-6}$ | $3,25 \cdot 10^{-5}$ | $5,99 \cdot 10^{-6}$ |
| Fosfat | $4,15 \cdot 10^{-6}$ | $5,00 \cdot 10^{-6}$ | $3,23 \cdot 10^{-5}$ | $2,20 \cdot 10^{-5}$ | $3,03 \cdot 10^{-6}$ |
| Hidrogenfosfat | $3,20 \cdot 10^{-6}$ | $3,28 \cdot 10^{-6}$ | $6,20 \cdot 10^{-6}$ | $3,54 \cdot 10^{-5}$ | $8,81 \cdot 10^{-6}$ |
| Borat | $1,47 \cdot 10^{-5}$ | $1,02 \cdot 10^{-5}$ | $2,18 \cdot 10^{-5}$ | $2,81 \cdot 10^{-5}$ | $8,76 \cdot 10^{-6}$ |
| Acetat | $2,75 \cdot 10^{-5}$ | $1,32 \cdot 10^{-5}$ | $1,06 \cdot 10^{-4}$ | $1,14 \cdot 10^{-4}$ | $5,92 \cdot 10^{-5}$ |
| Benzoat | $8,13 \cdot 10^{-6}$ | $6,06 \cdot 10^{-5}$ | $1,97 \cdot 10^{-5}$ | $5,72 \cdot 10^{-5}$ | $2,65 \cdot 10^{-5}$ |
| Citrat | $9,02 \cdot 10^{-6}$ | $4,34 \cdot 10^{-6}$ | $7,76 \cdot 10^{-6}$ | $2,47 \cdot 10^{-5}$ | $1,44 \cdot 10^{-5}$ |
| EDTA | $8,54 \cdot 10^{-6}$ | $4,26 \cdot 10^{-6}$ | $1,37 \cdot 10^{-5}$ | $1,78 \cdot 10^{-5}$ | $1,42 \cdot 10^{-5}$ |
| Sulfamat | $3,01 \cdot 10^{-5}$ | $5,01 \cdot 10^{-5}$ | $2,27 \cdot 10^{-5}$ | $1,64 \cdot 10^{-4}$ | $4,36 \cdot 10^{-5}$ |
| Ksilensulfonat | $9,51 \cdot 10^{-5}$ | $1,45 \cdot 10^{-4}$ | $1,07 \cdot 10^{-4}$ | $1,78 \cdot 10^{-4}$ | $6,46 \cdot 10^{-5}$ |
| Toluensulfonat | $2,40 \cdot 10^{-5}$ | $1,06 \cdot 10^{-5}$ | $7,82 \cdot 10^{-5}$ | $1,72 \cdot 10^{-4}$ | $7,91 \cdot 10^{-5}$ |
| DBS | $4,13 \cdot 10^{-1}$ | $4,57 \cdot 10^{-1}$ | $2,80 \cdot 10^{-1}$ | $4,50 \cdot 10^{-1}$ | $3,16 \cdot 10^{-1}$ |

4.2. ISPITIVANJE UPORABLJIVOSTI ELEKTRODA U REALNIM SUSTAVIMA

Uporabljivost elektroda u realnim sustavima je ispitana u otopinama tri komercijalna deterdženta koji sadrže različite koncentracije anionskih tenzida i razne interferente. Prema deklaraciji, deterdžent za ručno pranje posuđa sadrži 5 - 15 % anionskih tenzida, tekući deterdžent za pranje rublja 15 – 30 %, a univerzalno sredstvo za čišćenje manje od 5 % anionskih tenzida. pH vrijednost otopina je podešena na 3 kako bi se osiguralo da se titriraju samo anionski tenzidi. Titrans je bio CPC koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Tenzidne elektrode su korištene za određivanje završne točke titracije. Korištena je metoda standardnog dodatka (2 mL NaDDS-a u drugom setu mjerenja) kako bi se provjerili točnost određivanja i utjecaj interferirajućih tvari prisutnih u realnim uzorcima.

Koncentracija anionskog tenzida pronađenog u otopini deterdženta (c_1) je izračunata iz volumena dodane otopine deterdženta (V_1), procijenjenog volumena u točki ekvivalencije za 5 odabranih mjerenja (V_2) i koncentracije titransa (c_2):

$$c_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1} \quad (4).$$

Postotak anionskog tenzida u deterdžentu (w) je izračunat iz koncentracije anionskog tenzida pronađenog u otopini deterdženta (c_1), molarne mase DBS-a ($M(\text{DBS})$) i masene koncentracije dodane otopine deterdženta (γ):

$$w = \frac{c_1 \cdot M(\text{DBS})}{\gamma} \cdot 100 \% \quad (5).$$

Količina NaDDS-a pronađenog u otopini nakon dodatka 2 mL NaDDS-a (n_1) je izračunata iz procijenjenog volumena u točki ekvivalencije za 5 odabranih mjerenja (V_2), procijenjenog volumena u točki ekvivalencije za 5 odabranih mjerenja nakon dodatka NaDDS-a (V_3) i koncentracije titransa (c_2):

$$n_1 = (V_3 - V_2) \cdot c_2 \quad (6).$$

Iskorištenje (η) je dobiveno iz količine NaDDS-a pronađenog u otopini nakon dodatka 2 mL NaDDS-a (n_1) i količine dodanog NaDDS-a (n_2):

$$\eta = \frac{n_1}{n_2} \cdot 100 \% \quad (7).$$

Rezultati mjerenja su prikazani u tablicama 4 –9. Iskorištenja su u rasponu od 98,0 % do 106,3 % što ukazuje na točnost određivanja anionskih tenzida u ispitanim otopinama deterdženata. Veća, iako i dalje prihvatljiva odstupanja bila su prisutna pri određivanju anionskih tenzida u univerzalnom sredstvu za čišćenje što je bilo i očekivano s obzirom da taj uzorak prema deklaraciji sadrži najmanje anionskih tenzida. Rezultati svih elektroda su uspoređeni s rezultatima dobivenim metodom titracije u dvije faze (tablica 9). Svi rezultati odgovaraju vrijednostima na deklaraciji i onim dobivenim titracijom u dvije faze, osim vrijednosti za koncentraciju anionskog tenzida u tekućem deterdžentu za pranje rublja. Deklaracija nije u skladu s rezultatima dobivenim potenciometrijskim tenzidnim elektrodama i titracijom u dvije faze, no potenciometrijski rezultati i rezultati titracije u dvije faze se slažu. Najbolje rezultate je imala KA1-TPB elektroda.

Tablica 4. Rezultati potenciometrijske titracije otopina komercijalnih deterdženata za elektrodu KA1-TPB

| DETERDŽENT | PRONAĐENI ANIONI TENZIDI (mol/dm ³) ± RSD (%) | DODANO NaDDS (mol) | PRONAĐENO NaDDS (mol) ± RSD (%) | ISKORIŠTENJE (%) |
|------------------------------------|---|----------------------|---------------------------------|------------------|
| Deterdžent za ručno pranje posuđa | $1,74 \cdot 10^{-3} \pm 0,3$ | $8,00 \cdot 10^{-6}$ | $8,19 \cdot 10^{-6} \pm 0,3$ | 102,4 |
| Tekući deterdžent za pranje rublja | $1,92 \cdot 10^{-3} \pm 0,2$ | $8,00 \cdot 10^{-6}$ | $7,84 \cdot 10^{-6} \pm 0,3$ | 98,0 |
| Univerzalno sredstvo za čišćenje | $5,23 \cdot 10^{-4} \pm 0,9$ | $8,00 \cdot 10^{-6}$ | $8,48 \cdot 10^{-6} \pm 1,1$ | 106,1 |

Tablica 5. Rezultati potenciometrijske titracije otopina komercijalnih deterdženata za elektrodu KA2-TPB

| DETERDŽENT | PRONAĐENI ANIONI TENZIDI (mol/dm ³) ± RSD (%) | DODANO NaDDS (mol) | PRONAĐENO NaDDS (mol) ± RSD (%) | ISKORIŠTENJE (%) |
|------------------------------------|---|----------------------|---------------------------------|------------------|
| Deterdžent za ručno pranje posuđa | $1,78 \cdot 10^{-3} \pm 0,4$ | $8,00 \cdot 10^{-6}$ | $8,01 \cdot 10^{-6} \pm 1,2$ | 100,2 |
| Tekući deterdžent za pranje rublja | $1,90 \cdot 10^{-3} \pm 0,8$ | $8,00 \cdot 10^{-6}$ | $7,93 \cdot 10^{-6} \pm 0,6$ | 99,2 |
| Univerzalno sredstvo za čišćenje | $5,22 \cdot 10^{-4} \pm 1,2$ | $8,00 \cdot 10^{-6}$ | $8,44 \cdot 10^{-6} \pm 2,8$ | 105,5 |

Tablica 6. Rezultati potenciometrijske titracije otopina komercijalnih deterdženata za elektrodu KA3-TPB

| DETERDŽENT | PRONAĐENI ANIONI TENZIDI (mol/dm ³) ± RSD (%) | DODANO NaDDS (mol) | PRONAĐENO NaDDS (mol) ± RSD (%) | ISKORIŠTENJE (%) |
|------------------------------------|---|----------------------|---------------------------------|------------------|
| Deterdžent za ručno pranje posuđa | $1,69 \cdot 10^{-3} \pm 1,1$ | $8,00 \cdot 10^{-6}$ | $8,06 \cdot 10^{-6} \pm 0,5$ | 100,8 |
| Tekući deterdžent za pranje rublja | $1,90 \cdot 10^{-3} \pm 0,6$ | $8,00 \cdot 10^{-6}$ | $7,93 \cdot 10^{-6} \pm 0,2$ | 99,2 |
| Univerzalno sredstvo za čišćenje | $5,03 \cdot 10^{-4} \pm 0,7$ | $8,00 \cdot 10^{-6}$ | $7,97 \cdot 10^{-6} \pm 1,3$ | 99,6 |

Tablica 7. Rezultati potenciometrijske titracije otopina komercijalnih deterdženata za elektrodu KA4-TPB

| DETERDŽENT | PRONAĐENI ANIONI TENZIDI (mol/dm ³) ± RSD (%) | DODANO NaDDS (mol) | PRONAĐENO NaDDS (mol) ± RSD (%) | ISKORIŠTENJE (%) |
|------------------------------------|---|----------------------|---------------------------------|------------------|
| Deterdžent za ručno pranje posuđa | $1,80 \cdot 10^{-3} \pm 0,9$ | $8,00 \cdot 10^{-6}$ | $8,22 \cdot 10^{-6} \pm 0,5$ | 102,8 |
| Tekući deterdžent za pranje rublja | $1,86 \cdot 10^{-3} \pm 2,1$ | $8,00 \cdot 10^{-6}$ | $8,15 \cdot 10^{-6} \pm 0,8$ | 101,9 |
| Univerzalno sredstvo za čišćenje | $6,13 \cdot 10^{-4} \pm 3,5$ | $8,00 \cdot 10^{-6}$ | $8,25 \cdot 10^{-6} \pm 0,7$ | 103,2 |

Tablica 8. Rezultati potenciometrijske titracije otopina komercijalnih deterdženata za elektrodu KA5-TPB

| DETERDŽENT | PRONAĐENI ANIONI TENZIDI (mol/dm ³) ± RSD (%) | DODANO NaDDS (mol) | PRONAĐENO NaDDS (mol) ± RSD (%) | ISKORIŠTENJE (%) |
|------------------------------------|---|----------------------|---------------------------------|------------------|
| Deterdžent za ručno pranje posuđa | $1,72 \cdot 10^{-3} \pm 0,7$ | $8,00 \cdot 10^{-6}$ | $8,07 \cdot 10^{-6} \pm 0,4$ | 100,9 |
| Tekući deterdžent za pranje rublja | $1,92 \cdot 10^{-3} \pm 0,9$ | $8,00 \cdot 10^{-6}$ | $8,09 \cdot 10^{-6} \pm 0,8$ | 101,1 |
| Univerzalno sredstvo za čišćenje | $5,11 \cdot 10^{-4} \pm 1,1$ | $8,00 \cdot 10^{-6}$ | $8,50 \cdot 10^{-6} \pm 0,9$ | 106,3 |

Tablica 9. Usporedba rezultata dobivenih potenciometrijskom titracijom s rezultatima dobivenim titracijom u dvije faze te deklaracijom deterdženta

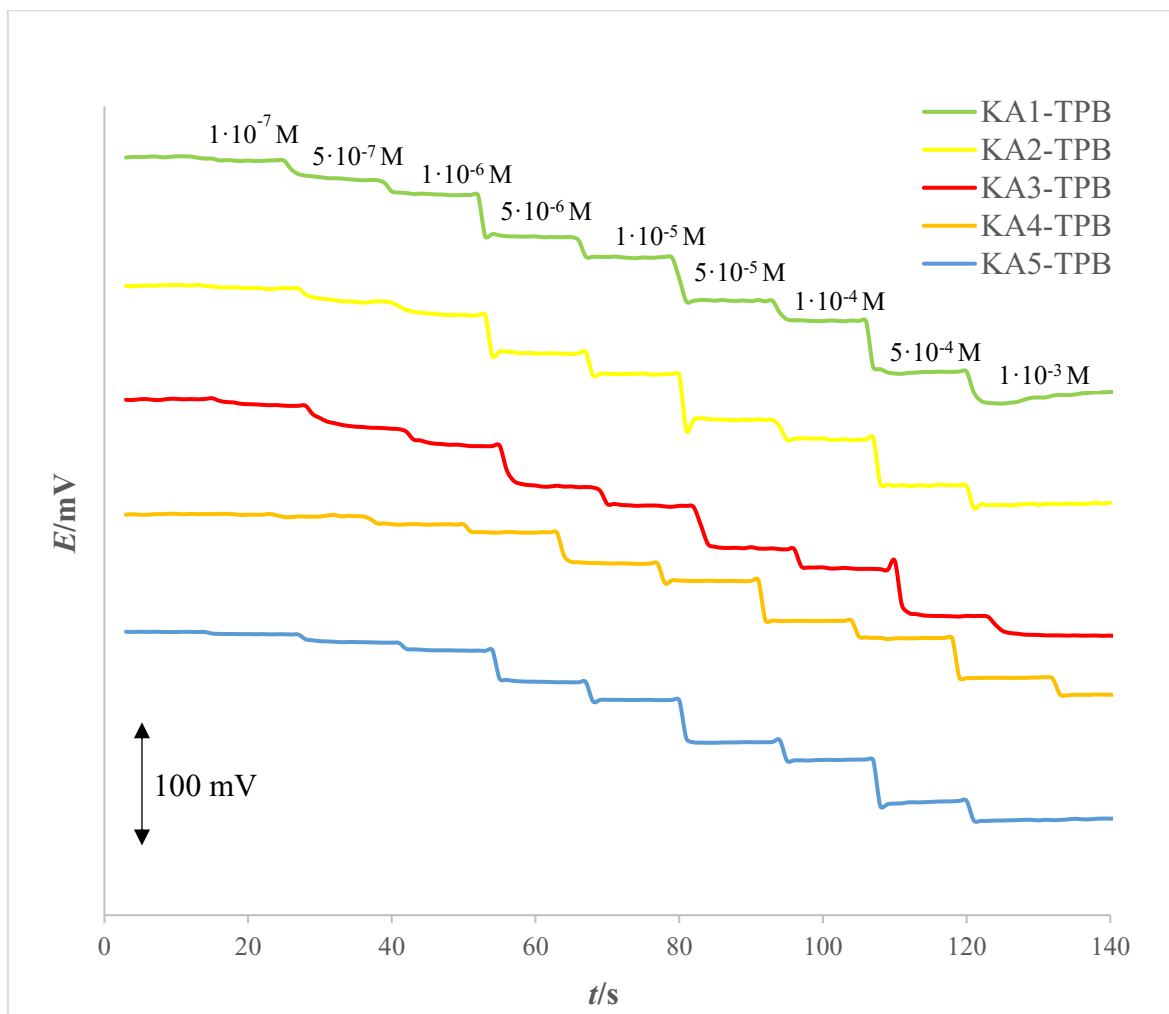
| Deterdžent | PRONAĐENI ANIONI TENZID (%) | | | | | | DEKLARACIJA |
|------------------------------------|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|------------------------|-------------|
| | KA1-TPB | KA2-TPB | KA3-TPB | KA4-TPB | KA5-TPB | TITRACIJA U DVIJE FAZE | |
| Deterdžent za ručno pranje posuđa | 12,14 | 12,39 | 11,79 | 12,55 | 11,96 | 12,15 | 5 – 15 |
| Tekući deterdžent za pranje rublja | 13,39 | 13,24 | 13,26 | 12,94 | 13,41 | 13,75 | 15 – 30 |
| Univerzalno sredstvo za čišćenje | 1,82 | 1,82 | 1,75 | 2,14 | 1,78 | 1,78 | < 5 |

4.3. DINAMIČKI ODZIV

Potenciometrijski senzori moraju moći brzo slijediti promjene koncentracije analita. Vrijeme odziva elektroda procijenjeno je mjerenjem vremena koje je potrebno da se potencijal stabilizira kada se promijeni koncentracija ispitivane otopine. Potencijal se mjerio u 50 mL ultra čiste vode i svakih 30 s se dodavao određeni volumen NaDDS-a. Volumeni i koncentracije dodavanog NaDDS-a i koncentracije NaDDS-a u otopini nakon dodatka su prikazani u tablici 10. Rezultati dobiveni za svih pet elektroda su prikazani na slici 15.

Tablica 10. Volumeni (V) i koncentracije (c_A) dodavanog NaDDS-a i koncentracije NaDDS-a nakon dodatka (c_B) pri određivanju dinamičkog odziva elektroda

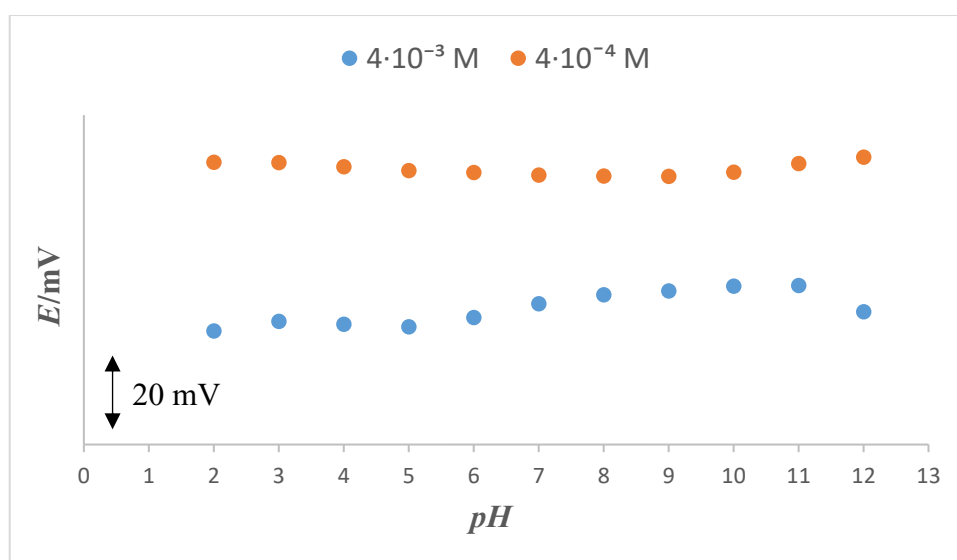
| NaDDS | | |
|------------------------------|----------|------------------------------|
| c_A (mol/dm ³) | V (mL) | c_B (mol/dm ³) |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 0,010 | $1 \cdot 10^{-7}$ |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 0,040 | $5 \cdot 10^{-7}$ |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 0,050 | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 0,040 | $5 \cdot 10^{-6}$ |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 0,050 | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 0,040 | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 0,050 | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 0,406 | $5 \cdot 10^{-4}$ |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 0,517 | $1 \cdot 10^{-3}$ |



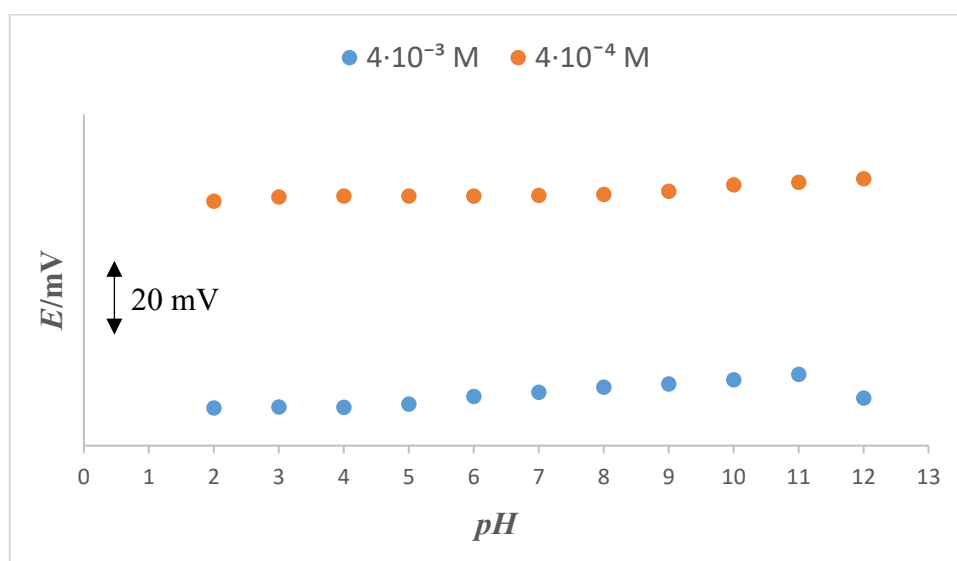
Slika 15. Dinamički odziv elektroda

4.4. UTJECAJ pH

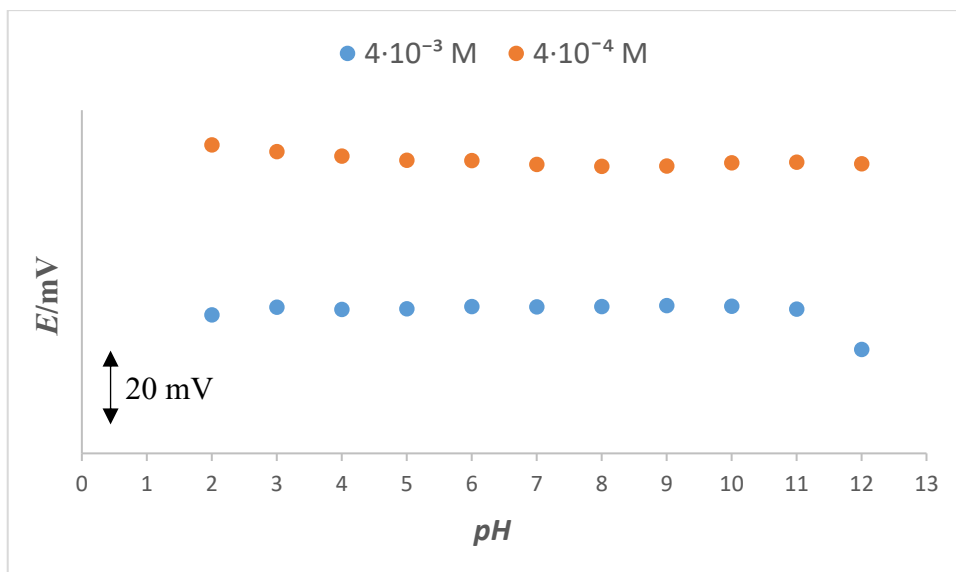
Realni sustavi u kojima se mjeri koncentracija anionskih tenzida imaju razne pH vrijednosti pa je važno ispitati utjecaj promjene pH na odziv elektroda. Stabilnost potencijala ispitana je u rasponu pH od 2 do 12. pH je podešavan s HCl-om i NaOH-om u otopinama NaDDS-a koncentracija $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ i $4 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. Rezultati su prikazani na slikama 16 - 20. Potencijal svih elektroda je prilično stabilan u cijelom pH području koje je ispitano što znači da se mogu koristiti i u kiselom i u alkalnom mediju bez da im je potencijal znatno promijenjen. pH je najviše utjecao na stabilnost potencijala elektrode KA4-TPB, a najmanje na elektrode KA2-TPB i KA3-TPB.



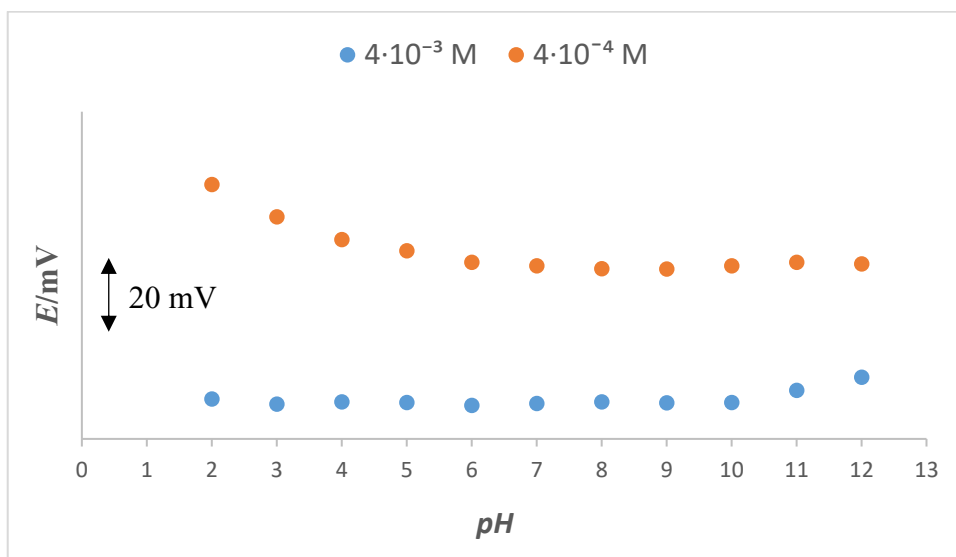
Slika 16. Utjecaj pH na elektrodu KA1-TPB



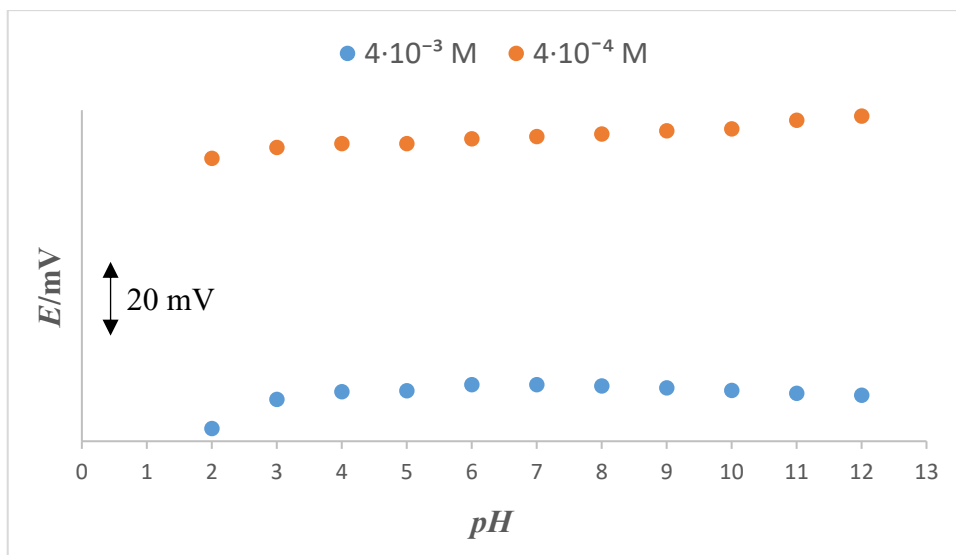
Slika 17. Utjecaj pH na elektrodu KA2-TPB



Slika 18. Utjecaj pH na elektrodu KA3-TPB



Slika 19. Utjecaj pH na elektrodu KA4-TPB



Slika 20. Utjecaj pH na elektrodu KA5-TPB

5. ZAKLJUČAK

Ispitano je pet tenzidnih senzora na bazi novih kvaternih amonijevih soli: KA1-TPB, KA2-TPB, KA3-TPB, KA4-TPB i KA5-TPB. Svi senzori su pokazali zadovoljavajuću selektivnost pri ispitivanju utjecaja interferenata metodom stalne koncentracije interferenta. Senzori su ispitani u otopinama devetnaest interferenata. Najbolju selektivnost pokazuje senzor KA1-TPB. Također je ispitan i utjecaj pH na odziv senzora. Ponovno su svi senzori davali zadovoljavajuće rezultate. Potencijali svih senzora su bili uglavnom stabilni pri pH od 2 do 12. Iz dobivenih rezultata se može zaključiti da se senzori mogu upotrebljavati i u jako kiselom i u jako alkalnom području. Na senzore KA2-TPB i KA3-TPB je promjena pH imala najmanji utjecaj. Ispitan je dinamički odziv senzora te je utvrđeno da svi ispitani senzori imaju zadovoljavajuće brz odziv. Metodom standardnog dodatka je ispitana uporabljivost senzora u realnim otopinama. Rezultati su uspoređeni s rezultatima dobivenim titracijom u dvije faze. Najbolje rezultate je pokazao KA1-TPB senzor, ali i ostali senzori su davali zadovoljavajuće rezultate. Svi senzori imaju dobre karakteristike i primjenjivi su u raznim uvjetima pa bi bili dobra alternativa titraciji u dvije faze i MBAS metodi u utvrđivanju koncentracije anionskih tenzida. Jednostavni su za uporabu, određivanje završne točke nije vizualno pa su primjenjivi za obojene ili mutne otopine i ne koriste se organska otapala koja su štetna za okoliš i ljude.

6. LITERATURA

- [1] D. Myers, Surfactant science and technology, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006.
- [2] M. Sak-Bosnar, Odabrana poglavlja analitičke kemije
http://www.kemija.unios.hr/old_web/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/index.htm (23.8.2020.)
- [3] S. Papić, Deterdženti, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije sveučilišta u zagrebu, Zagreb, 2015.
- [4] Science Learning Hub – Pokapū Akoranga Pūtaiao, University of Waikato
<https://www.sciencelearn.org.nz/images/1291-surfactants> (25.8.2020.)
- [5] O. Galović, M. Samardžić, M. Hajduković, M. Sak-Bosnar, Sensors and Actuators B: Chemical 236 (2016) 257-267.
- [6] <https://www.businesswire.com/news/home/20200708005572/en/Global-Surfactant-Market-2020-2025---Analysis> (22.09.2020.)
- [7] J. L. Salager, Surfactants, types and uses, Laboratory of Formulation, Interfaces Rheology and Processes, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela, 2002.
- [8] O. Galović, M. Samardžić, S. Petrušić, M. Sak-Bosnar, Int. J. Electrochem. Sci. 9 (2014) 3802 – 3818.
- [9] T. Ivanković, J. Hrenović, Arh. Hig. Rada Toksikol. 61 (2010) 95 – 110.
- [10] J. S. Gaffney, N. A. Marley, Chemistry of Environmental Systems: Fundamental Principles and Analytical Methods, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2020.
- [11] T. Cserháti, E. Forga'cs, G. Oros, Environment International 28 (2002) 337– 348.
- [12] O. Galović, M. Samardžić, S. Petrušić, M. Sak-Bosnar, Chem. Biochem. Eng. Q. 29 (2015) 307-313.
- [13] O. Galović, M. Samardžić, M. Sak-Bosnar, Int. J. Electrochem. Sci. 10 (2015) 5176 – 5193.

- [14] M. Samardžić, O. Galović, S. Petrušić, M. Sak-Bosnar, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 6166 – 6181.
- [15] M. Hajduković, *Određivanje anionskih tenzida u realnim sustavima metodom injektiranja u protok, postdiplomski specijalistički, Poslijediplomski specijalistički interdisciplinarni studij Zaštita prirode i okoliša, Osijek, 2016.*
- [16] L. Cui, M. Puerto, J. L. Lopez-Salinas, S. L. Biswal, G. J. Hirasaki, *Analytical chemistry* 86 (2014) 11055-61.
- [17] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media Print, Tiskara Hrastić, Zagreb, 2010.*
- [18] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis, Thomson Brooks/Cole, Belmont Calif., 2007.*
- [19] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry, Brooks/Cole, Belmont Calif., 2014.*
- [20] B. M. Ham, A. Maham, *Analytical Chemistry: A Chemist and Laboratory Technician's Toolkit, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, 2016.*
- [21] M. C. Jennings, K. P. C. Minbiole, W. M. Wuest, *ACS Infectious Diseases* 1 (2015) 288–303.
- [22] J. Gorzynski Smith, *Organic Chemistry, 3rd ed., McGraw Hill, New York, 2011.*
- [23] S. Bašić, *Potenciometrijsko ispitivanje novih kvaternih amonijevih soli kao senzorskih materijala za određivanje anionskih tenzida, diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Osijek, 2019.*