

# Ispitivanje utjecaja smetajućih iona na odziv senzora s funkcionaliziranim ugljikovim nanocjevčicama na anionske tenzide

---

**Vučkić, Samanta**

**Undergraduate thesis / Završni 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:182:342351>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-01**

*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Sveučilišni preddiplomski studij kemije

Samanta Vučkić

**Ispitivanje utjecaja smetajućih iona na odziv senzora s  
funkcionaliziranim ugljikovim nanocjevčicama na anionske tenzide**

(Investigation of the influence of interferences on response of the sensor with  
functionalized carbon nanotubes to anionic surfactants)

ZAVRŠNI RAD

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

Neposredni voditelj: dr. sc. Mateja Budetić

Osijek, 2020.

## SAŽETAK:

Organske tvari koje smanjuju površinsku napetost tekućina između dviju faza koje se međusobno ne miješaju se nazivaju tenzidi. Svaki tenzid je po svojoj strukturi amfifilni spoj što znači da se molekula sastoji od hidrofilnog i hidrofobnog dijela. Hidrofilni dio molekule tenzida koji se ujedno zove i glava sadrži polarne funkcionalne skupine koje mogu sadržavati različite naboje. S obzirom na naboj koji se nalazi na hidrofilnoj glavi tenzide možemo podijeliti u četiri kategorije: anionski, kationski, neionski i amfoterni. Hidrofobni dio svakog tenzida se sastoji od dugačkog alifatskog ugljikovodičnog lanca koji može biti ravn, razgranati ili aromatski. Hidrofilna glava anionskog tenzida otpušta negativno nabijene površinski aktivne ione prilikom disocijacije u vodenim otopinama. Analize tenzida se često izvode pomoću potenciometrijskih metoda koje se temelje na određivanju koncentracije tenzida mjerenjem elektrokemijskog potencijala sustava koji se sastoji od dviju vrsta elektroda, indikatorske i referentne.

Kao indikatorska elektroda tijekom eksperimenta korištena je tenzidno-selektivna elektroda koja sadrži tekuću membranu u koju je ugrađen senzorski materijal s višestjenčanim ugljikovim nanocjevčicama i tetrafenilboratom (MWCNT-TPB). Odziv MWCNT-TPB senzora na anionski tenzid natrijev dodecil sulfat (NaDDS) mjeren je metodom direktne potenciometrije u ultračistoj vodi i otopinama različitih smetajućih iona (interferenata) koncentracije  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>. Interferirajući ioni korišteni u eksperimentu su: klorid, jodid, fluorid, karbonat, hidrogenkarbonat, nitrat, nitrit, sulfat, sulfamat, benzoat, EDTA, ksilensulfonat, borat, hidrogenfosfat, fosfat, toluensulfonat, acetat, citrat i dodecilbensensulfonat. Na temelju provedenih mjerenja izračunati su koeficijenti potenciometrijske selektivnosti MWCNT-TPB senzora za navedene anione.

Ključne riječi: anionski tenzidi, direktna potenciometrija, MWCNT-TPB, interferenti

## ABSTRACT:

Organic substances that reduce the surface tension of liquids between two phases that do not mix with each other are called surfactants. Each surfactant is an amphiphilic compound in its structure, which means that the molecule consists of a hydrophilic and a hydrophobic part. The hydrophilic part of the surfactant molecule, which is also called the head, contains polar functional groups that can contain different charges. Given the charge found on the hydrophilic head, surfactants can be divided into four categories: anionic, cationic, nonionic, and amphoteric. The hydrophobic part of each surfactant consists of a long aliphatic hydrocarbon chain which may be straight, branched or aromatic. The hydrophilic head of the anionic surfactant releases negatively charged surfactant ions during dissociation in aqueous solutions. Surfactant analyzes are often performed using potentiometric methods based on the determination of surfactant concentration by measuring the electrochemical potential of a system consisting of two types of electrodes, indicator and reference.

As an indicator electrode during the experiment, a surfactant-selective electrode was used containing a liquid membrane in which a sensor material with multiwall carbon nanotubes and tetraphenylborate (MWCNT-TPB) was embedded. The response of the MWCNT-TPB sensor to the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (NaDDS) was measured by direct potentiometry in ultrapure water and solutions of various interfering ions (interferences) with a concentration of  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>. Interfering ions used in the experiment are: chloride, iodide, fluoride, carbonate, bicarbonate, nitrate, nitrite, sulfate, sulfamate, benzoate, EDTA, xylene sulfonate, borate, hydrogen phosphate, phosphate, toluenesulfonate, acetate, citrate and dodecylbenzene sulfonate. Based on the performed measurements, the potentiometric selectivity coefficients of MWCNT-TPB sensor for these anions were calculated.

Keywords: anionic surfactants, direct potentiometric, MWCNT-TPB, interferences

# Sadržaj

<b>1. Uvod</b> .....	1
<b>2. Teorijski dio</b> .....	2
2.1 Tenzidi .....	2
2.2 Obilježja i klasifikacija tenzida.....	3
2.3 Anionski tenzidi .....	4
2.4 Potencimetrija .....	5
2.5 Direktna potencimetrija .....	7
<b>3. Eksperimentalni dio</b> .....	10
3.1 Reagensi i materijali.....	10
3.2 Pribor i aparatura.....	11
3.3 Postupak i uvjeti mjerenja .....	12
<b>4. Rezultati i rasprava</b> .....	13
4.1 Titracija NaDDS-a otopinom CPC-a .....	13
4.2 Odziv indikatorske elektrode na NaDDS u vodi .....	13
4.3 Odziv indikatorske elektrode na NaDDS u otopinama interferirajućih iona .....	14
<b>5. Zaključak</b> .....	19
<b>6. Popis literature</b> .....	20

## 1. Uvod

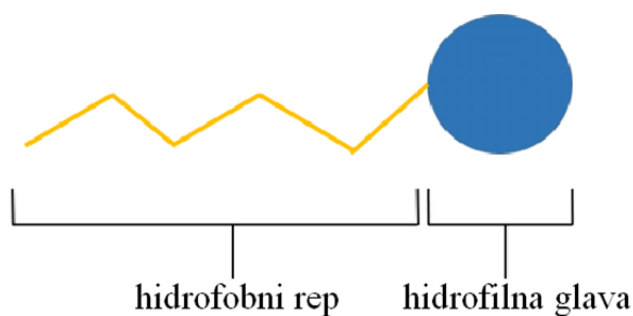
Tenzidi su površinski aktivne tvari koje imaju esencijalnu ulogu u sredstvima za osobnu higijenu (šamponi, paste za zube, gelovi za tuširanje), kućanstvu, tekstilnoj industriji itd. Najvažnija grupa spojeva koja je prisutna u svim tipovima deterdženata su upravo tenzidi. Zbog svoje velike sposobnosti uklanjanja nečistoća i emulgacije, anionski tenzidi su najčešće korištena vrsta tenzida. Određivanje anionskih tenzida najčešće se temelji na potenciometrijskim metodama pri čemu se određivanje koncentracije tenzida najčešće provodi potenciometrijskom titracijom, a ispitivanje odzivnih karakteristika direktnom potenciometrijom.

Cilj ovog rada je odrediti kakav utjecaj imaju smetajuće tvari (interferenti) na odziv tenzidno-selektivne elektrode s čvrstim kontaktom, koja u svojoj strukturi sadrži tekuću membranu s ionskim parom izgrađenim od višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica i tetrafenilborata (MWCNT-TPB), na natrijev dodecil sulfat (NaDDS) uz pomoć direktne potenciometrije odnosno metode stalne koncentracije interferenta.

## 2. Teorijski dio

### 2.1 Tenzidi

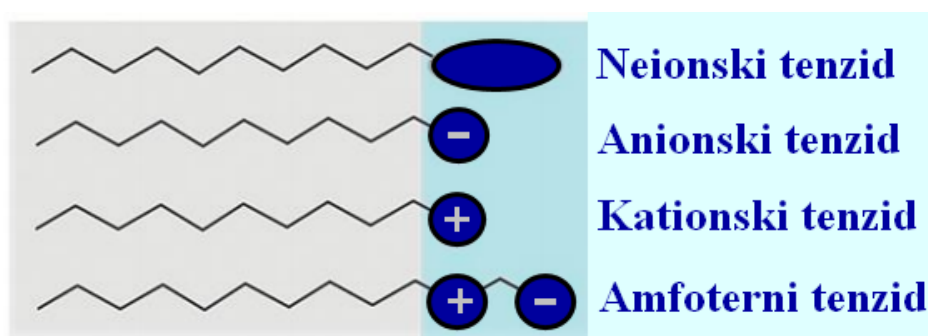
Tenzidi su tvari koje smanjuju površinsku napetost npr. vode u odnosu na graničnu površinu s drugim tvarima tj. smanjuju silu koja djeluje između dviju faza. Faze se mogu sastojati od dvije tekućine, tekućine i plina te krute tvari i tekućine. Građeni su od hidrofobnog (nepolarnog) i hidrofilnog (polarnog) dijela molekule (Slika 1). Nepolarni dio tenzida građen je od dugačkog ravnog, razgranatog ili aromatskog ugljikovodičnog lanca koji sadrži 8 do 22 ugljikova atoma. Dugački ravni, razgranati ili aromatski ugljikovodični lanci nemaju afinitet za vodu tj. ne otapaju se u polarnim otapalima nego u nepolarnim (npr. ulja). S druge strane hidrofilni dio tenzida je polarni te se otapa u polarnim otapalima kao što su alkohol, voda itd. U slučaju velikog broja tenzidnih monomera i prijelaza vrijednosti kritične micelarne koncentracije (KMC) u otopini dolazi do stvaranja micela. Micele su električno nabijene čestice koloidnih dimenzija koje su građene od nakupina monomernih jedinica kao što su tenzidi. U vodenim otopinama pokretačka sila za stvaranje micela je hidrofobni efekt pri čemu se nepolarne molekule agregiraju te dolazi do smanjenja površine kontakta između nepolarne i polarne faze. U vodenim otopinama strukturno postoji četiri vrsta oblika micela: kuglaste, cilindrične, cilindrično heksagonalno pakirane i laminarne micide. U tom se slučaju tenzidi orijentiraju tako da je hidrofilna glava usmjerena prema polarnoj, a hidrofobni rep prema nepolarnoj fazi koja sadrži ulje, zrak i druge nečistoće [1, 2].



Slika 1. Shematski prikaz molekule tenzida [3]

## 2.2 Obilježja i klasifikacija tenzida

Tenzide klasificiramo s obzirom na polarni dio molekule. Ovisno o kemijskoj strukturi te naboju funkcionalne skupine polarnog dijela molekule razlikujemo četiri vrste tenzida: kationske, anionske, amfoterne i neionske (Slika 2). Kod anionskih i kationskih tenzida prilikom disocijacije dolazi do otpuštanja negativnih odnosno pozitivnih iona s hidrofilne glave. Hidrofilna glava neionskih tenzida ne sadrži naboj te ne disocira u vodenim otopinama. Amfoterni (amfolitski) tenzidi na hidrofilnoj glavi sadrže pozitivan i negativan naboj te se ovisno o stanju u otopini, mogu ponašati kao kationski ili anionski tenzidi [4].



Slika 2. Podjela tenzida [5]

Hidrofilni (polarni) dio tenzida za sebe obično ima vezane ione (sulfati, sulfonati, karbonati, fosfati i kvaterne amonijeve soli), polarne funkcionalne grupe (sulfoksidi, aminoksidi, amini) te nepolarne grupe koje sadrže atom kisika (aldehidi, ketoni, esteri, eteri) i dušika (amini, amidi, nitroalkani)[6].

Kationski tenzidi disocijacijom u vodenim otopinama otpuštaju pozitivno nabijene površinski aktivne ione. Hidrofilna glava kationskog tenzida na sebi može sadržavati kvaternu amonijevu sol. Ovisno o svojoj kemijskoj strukturi upotrebljavaju se u različite svrhe. Nemaju veliku moć uklanjanja nečistoća pa nisu primarni u deterdžentima. Koriste se kao omekšivači tkanina i u regeneriranim za kosu zbog antistatičkog efekta. Primjeri kationskih tenzida su: benzalkonijev klorid (BAC), benziltrimonijev klorid (BZT), cetil piridinijev klorid (CPC) itd.



U vodenima otopinama molekule neionskih tenzida ne disociraju. Neionski tenzidi dijele se u četiri skupine: etoksilati, masni alkanolamidi, esteri i amin oksidi. Hidrofobni dio molekule etoksilata (derivati eilen oksida) može sadržavati masne kiseline, amine i alkohole, poolipropilen glikol i alkil fenole. Upotreba neionskih tenzida je raznovrsna te se temelji na svojstvima koje ova vrsta tenzida posjeduje kao što su: emulgiranje, podmazivanje, dispergiranje i antistatička svojstva. Primjenjuju se u domaćinstvu, kozmetičkoj i tekstilnoj industriji.

Amfoterni tenzidi se sastoje od kationskog i anionskog dijela molekule. Hidrofilna glava tenzida na sebi sadrži kvaterni amonijev dušik, a hidrofobni dio karboksilatni, sulfatni ili sulfonatni ion. S obzirom na pH otopine mogu se ponašati kao kationski tenzid (kiseli medij), amfoterni tenzid (neutralni medij) ili kao anionski tenzid (lužnati medij). Najblaža su vrsta tenzida pa se koriste u proizvodima za osjetljivu i lako iritirajuću kožu u kozmetičkoj industriji [4, 6].

### 2.3 Anionski tenzidi

Razgradnjom molekule anionskog tenzida (disocijacijom) u vodenim otopinama dolazi do otpuštanja negativno nabijenih površinski aktivnih iona. S obzirom na polarnu grupu koja je vezana anionski tenzidi se klasificiraju u nekoliko grupa: sulfati (alkil ili alkil eter sulfati), sulfonati (aromatski ili alifatski), fosfatni esteri (monoesteri, diesteri i triesteri), karboksilati (sapuni, izoteunati i taurati). U sredstvima za čišćenje anionski tenzidi su djelotvorniji od ostalih vrsta tenzida zbog velike moći pjenjenja i uklanjanja nečistoća. Smanjenje napetosti površine između hidrofilnog dijela molekule koji je orijentiran prema polarnoj fazi i hidrofobnog dijela koji je orijentiran prema nepolarnoj omogućava uklanjanje nečistoće s površine.

Linearni alkilbenzen sulfonati (LAS) su svjetski najviše korištena vrsta anionskih tenzida. Popularnost ove vrste anionskih tenzida se temelji na jednostavnom načinu proizvodnje, skladištenju i načinu transporta. Alkilbenzen sulfonati se proizvode pomoću dviju reakcija. Prvi korak je alkiliranje benzena zasićenim alifatskim parafinima, a drugi korak je sulfoniranje alkilbenzena sumprovim (VI) oksidom. Hidrofobni dio alkilbenzen sulfonatne molekule sadrži alkilni lanac od deset do trinaest ugljikovih atoma, a hidrofilna glava sadrži sulfonatnu skupinu. Upotrebljavaju se kao ekološki prihvatljiva vrsta tenzida u deterđentima od 1960-ih godina.

Analize anionskih tenzida se zasnivaju na nekoliko analitičkih metoda: spektrofotometrijskim metodama u ultraljubičastom i vidljivom području, kromatografskim metodama, analizama injektiranjem u protok te titracijskim metode. Titracijske metode mogu biti vizualne i potenciometrijske titracije te turbidimetrijske metode. Referentne metode za određivanje anionskih tenzida su titracija u dvije faze, za određivanje većih količina anionskih tenzida, te MBAS (engl. *Methylene Blue Active Substances*) metoda, za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama. Anionski tenzidi imaju najširu i najrazličitiju primjenu u sredstvima za čišćenje površina i kućanstva, sredstvima za zaštitu od korozije, kozmetičkoj i tekstilnoj industriji zbog svojih fizikalnih svojstava [6, 7].

## 2.4 Potenciometrija

Elektrokemijska analiza koja se temelji na mjerenju potencijala indikatorske elektrode u ovisnosti o koncentraciji određenih iona u otopini se naziva potenciometrija. Uz pomoć potenciometrije moguće je odrediti promjenu slobodne entalpije i konstante ravnoteže kemijskih reakcija kao i koncentracije i koeficijente aktiviteta iona u ispitivanoj otopini. Mjeri se napon elektrokemijske ćelije koja se sastoji od indikatorske i referentne elektrode. Važna karakteristika referentne elektrode je ta da prilikom prisutnosti ostalih iona u otopini ne dolazi do promjene potencijala polučlanka tj. elektrode. S druge strane indikatorska elektroda određuje koncentraciju (aktivitet) ispitivane vrste iona u otopini te vrijednost potencijala nije konstantna. Uz pomoć Nernstovog izraza koji je prikazan jednačbom (1) moguće je izračunati potencijal indikatorske elektrode:

$$E = E^{\circ} + \frac{2.303 \cdot RT}{nF} \cdot \log a \quad (1)$$

gdje je:

$E$  = izmjereni potencijal

$E^{\circ}$  = standardni elektrodni potencijal,

$R$  = opća plinska konstanta,  $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T$  = temperatura u Kelvinima,

$n$  = naboj iona

$F$  = Faradayeva konstanta,  $96500 \text{ C}$

$a$  = aktivitet analita.

Aktivitet iona je jednak umnošku koeficijenta aktiviteta ( $f$ ) i koncentracije ( $c$ ):

$$a = f \cdot c \quad (2).$$

Predstavlja djelotvornu koncentraciju neke tvari u otopini elektrolita. U slučaju kada čestice otopljene tvari djeluju samo na molekule otapala govorimo o idealnoj otopini. U drugom slučaju prilikom povećanja naboja iona i koncentracije dolazi do povećanja privlačnih sila između iona čime se smanjuje efektivna koncentracija iona [7, 9].

Razliku elektrokemijskog potencijala uz minimalni protok struje (nulta struja) kroz neki elektrokemijski sustav možemo mjeriti potenciometrom s visokim unutarnjim otporom ili voltmetrom (pH-metar i pIon-metar). Vrijednost množinske koncentracija uzorka (analita) za izvođenje potenciometrijskih mjerenja se mora nalaziti u koncentracijskom području od  $10^{-5}$  do  $10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Elektrodni potencijal referentnih elektroda se može iskazati uz pomoć standardne vodikove elektrode koja je primarna i čiji standardni elektrodni potencijal ( $E^\circ$ ) iznosi 0 V. Kao sekundarne referentne elektrode se vrlo često koriste kalomel elektroda (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) čija je prednost laka priprema u laboratoriju s točno poznatim potencijalom te srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) elektroda zbog svoje stabilnosti, netoksičnosti, ekonomičnosti i jednostavne upotrebe. Za određivanje iona analita u otopini kao indikatorske se često koriste ion-selektivne elektrode.

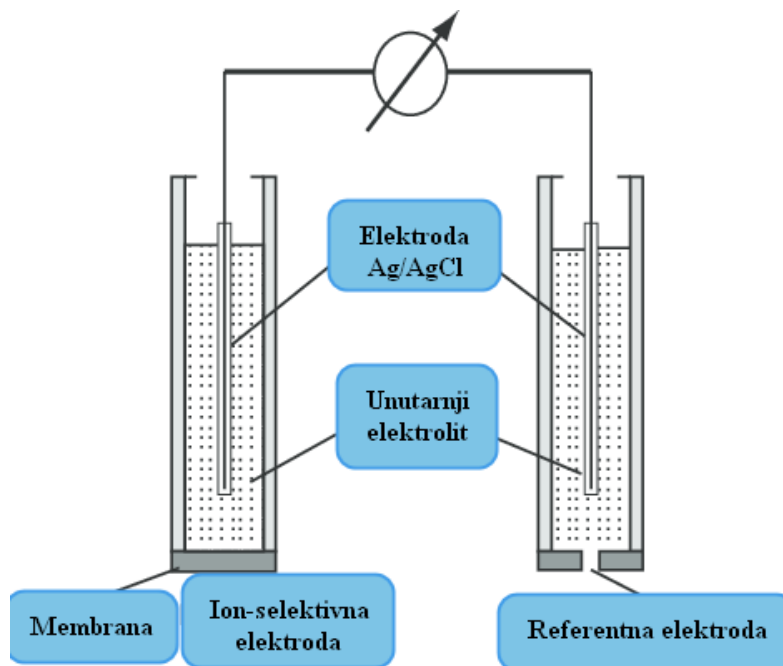
Potenciometrijska titracija je potenciometrijska metoda pri kojoj se tijekom titracije sa standardnom otopinom mijenja aktivitet analita, a time i potencijal indikatorske elektrode. Nagla, skokovita promjena potencijala indikatorske elektrode određuje točku ekvivalencije. Točku ekvivalencije je moguće odrediti i grafički iz diferencijalne krivulje  $\Delta E/\Delta V$  gdje je maksimum sigmoidne krivulje točka ekvivalencije [9, 10].

## 2.5 Direktna potenciometrija

Direktna potenciometrija je metoda koja se koristi za određivanje tenzida uz pomoć tenzidno-selektivne elektrode. Elektrokemijska ćelija se u tom slučaju sastoji od dva polučlanka, referentne i tenzidno-selektivne elektrode. Metoda se temelji na mjerenju elektrokemijskog potencijala između dva polučlanka, a potencijal ovisi o aktivitetu kationa i aniona koji se nalazi u otopini. Direktna potenciometrija se izvodi tako što se pripremi serija otopina različitih koncentracija (aktiviteta) analita te se izmjere pripadajuće vrijednosti elektrokemijskog potencijala. Iz dobivenih podataka se konstruira baždarni dijagram ovisnosti elektrodnog potencijala o logaritmu aktiviteta analita u otopini. Za određivanje vrijednosti aktiviteta određenog iona u otopini koristi se linearni dio krivulje [8].

## 2.6 Ion-selektivne elektrode

Ion-selektivne elektrode trebale bi pokazivati selektivan odziv samo na ione analita prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Elektrokemijska ćelija se sastoji od dviju vrsta elektroda: ion-selektivne i referentne elektrode (Slika 3). Postoji šest vrsta selektivnih elektroda: staklene elektrode, ion selektivne elektrode s krutom membranom, selektivne elektrode s heterogenom krutom membranom, selektivne elektrode s tekućom membranom, enzimske i plinske elektrode. Ion-selektivne elektrode mogu biti s krutom membranom ili s ionsko-izmjenjivačkom membranom. Elektrode s čvrstom membranom imaju membranu sastavljenu od kristalnih tvari dok ionsko-izmjenjivačke elektrode sadrže tvar koja posjeduje sposobnost izmjene iona. Elektrokemijski potencijal elektroda s kristalnom membranom ovisi o stanju ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane koja može biti homogena ili heterogena. Homogene membrane sadrže kristalnu supstancu jednog spoja, homogene smjese spojeva ili monokristalne pločice. Kod heterogenih membrana aktivna tvar elektrode je raspršena u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu [10, 11]. Danas se za određivanje tenzida najčešće koriste ionsko selektivne elektrode s tekućom membranom koja se obično sastoji od senzorskog materijala, polivinilklorida, plastifikatora i otapala.



Slika 3. Elektrokemijska ćelija s ion-selektivnom i referentnom elektrodom [12]

Selektivnost ion-selektivne elektrode određuje sposobnost prepoznavanja primarnog iona u prisutnosti interferirajućih iona. Odziv membrane elektrode ovisi o konstanti ravnoteže između primarnog (A) i interferirajućeg iona (B) tj. organske i vodene faze. Nikolskii-Eisenmanova jednadžba (3) opisuje utjecaj interferenata na odziv ionsko-selektivne elektrode:

$$E = E^{\circ} \pm \frac{2.303 \times RT}{z_A F} \cdot \log[a_A + \sum_{B=1}^N K_{A,B}^{pot} \cdot a_B^{\frac{z_A}{z_B}}] \quad (3)$$

$E$  = elektromotorna sila galvanskog članka

$E^{\circ}$  = standardni elektrodni potencijal

$R$  = opća plinska konstanta,  $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T$  = temperatura u Kelvinima

$z_A, z_B$  = naboj iona analita A i interferenta B

$F$  = Faradayeva konstanta,  $96500 \text{ C}$

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

$a_A, a_B$  = aktiviteta iona analita A i interferenta B.

Pozitivan predznak u jednadžbi (3) se odnosi na katione, a negativan predznak na anione. Koeficijent potenciometrijske selektivnosti je moguće odrediti uz pomoć dviju grupa metoda: metoda miješanih otopina i metoda odvojenih otopina. Postoji nekoliko vrsta metoda miješanih otopina: metoda stalne koncentracije interferenta, metoda dviju otopina, metoda stalne koncentracije primarnog iona i metoda usporednog potencijala dok se metode odvojenih otopina temelje na jednakim vrijednostima aktiviteta ili elektrokemijskog potencijala analita i interferenta. U metodi stalne koncentracije interferenta, elektrokemijski potencijal sustava se mjeri uz pomoć ion-selektivne i referentne elektrode u otopini konstantnog aktiviteta interferenta,  $a_B$  i promjenjivog aktiviteta analita,  $a_A$ .

Tenzidne ion-selektivne elektrode omogućavaju potenciometrijsko određivanje površinskih aktivnih tvari. Elektrokemijska ćelija se u tom slučaju sastoji od tenzidno ion-selektivne elektrode i referentne elektrode [7, 10].

Analiza ionskih tenzida se vrlo često temelji na reakciji (1):

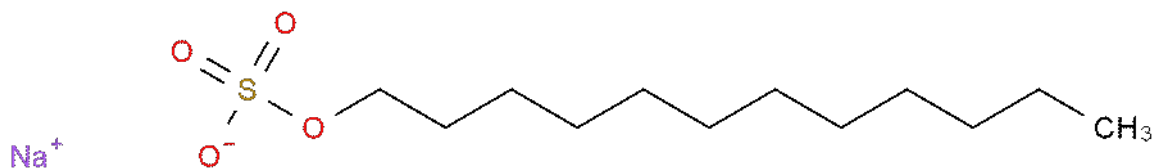


gdje su  $CAT^+$  i  $AN^-$  pozitivni i negativni dio tenzida. Nastali produkt je ionski par (CATAN) koji slabo disocira i izrazito je netopljiv u vodi dok je lako topljiv u organskim otapalima [11].

### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1 Reagensi i materijali

- otopina NaDDS (Fluka, Švicarska) (Slika 4) koncentracije  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$
- deionizirana voda
- otopina cetil pridinijeva klorida (CPC) koncentracije  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$
- interferenti: natrijev klorid (NaCl), natrijev jodid (NaI), natrijev fluorid (NaF), natrijev karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), natrijev hidrogenkarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ), natrijev nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ), natrijev nitrit ( $\text{NaNO}_2$ ), natrijev sulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), amonijev acetat ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ), natrijev dihidrogenfosfat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), natrijev fosfat ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), natrijev borat ( $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), natrijev benzoat ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$ ), EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ), natrijev ksilensulfonat ( $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NaO}_3\text{S}$ ), amonijev citrat ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_7$ ), natrijev toluensulfonat ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}$ ), amonijev sulfamat ( $\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{NH}_2$ ), natrijev dodecilbenzen sulfonat (NaDBS) koncentracija  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ .



Slika 4. Struktura natrijeva dodecilsulfata (NaDDS),  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ ,  $M_r = 288.372\text{g/mol}$

[13]

### 3.2 Pribor i aparatura

Potenciometrijska titracija se izvodila korištenjem automatskog titratora 794 Basic Titrino (Slika 5) uz izmjenjivu jedinicu za doziranje otopina (806 Exchange unit) i magnetsku mješalicu (728 Stirer). Aparat je upravlján računalmim programom Tiamo 1.1. Navedena aparatura korištena tijekom eksperimenta proizvedena je u švicarskoj tvrtki Metrohm. Mjerenja odziva provedena su na istim uređajima, ali uz korištenje računalnog programa vlastite izrade.



Slika 5. Automatski titrator 794 Basic Titrino

Elektrokemijska ćelija se sastojala od indikatorske tj. tenzidno selektivne (MWCNT-TPB) i referentne srebro/srebrov klorid ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) elektrode. Indikatorska elektroda s čvrstim kontaktom sadrži spektrografski grafitni štapić promjera 6 mm na koji su nanoseni sloj grafena i tekuća membrana. Membrana ima senzorski materijal koji sadrži višestjenčane ugljikove nanocjevčice kovalentno modificirane kvaternim amonijevim kationom i tetrefenilboratom (MWCNT-TPB). Kao unutarnji elektrolit referentne ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) elektrode korištena je otopina kalijeva klorida koncentracije  $3 \text{ mol}/\text{dm}^3$ .



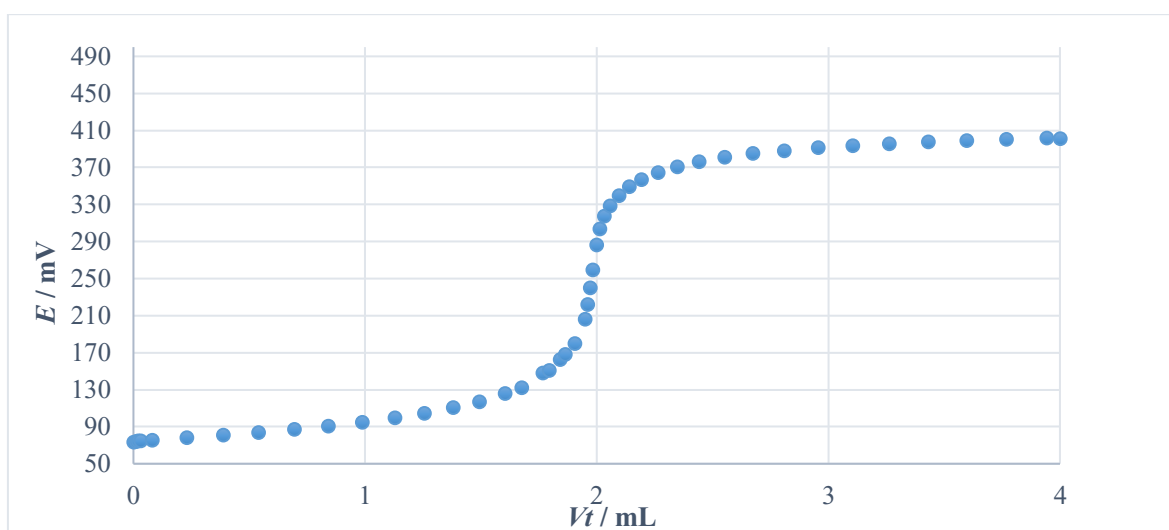
### 3.3 Postupak i uvjeti mjerenja

Tijekom mjerenja korištena je tenzidno-selektivna elektroda s MWCNT-TPB senzorskim materijalom. Titracije i mjerenja su provedeni na sobnoj temperaturi uz korištenje magnetske mješalice. Otopinu NaDDS-a smo pripremili tako što smo dodali 2 mL NaDDS-a koncentracije  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> u 23 mL vode. Dobivenu otopinu NaDDS smo titrirali otopinom CPC koncentracije  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> uz pomoć automatskog titratora (794 Basic Titrino). Izvedeno je pet titracija. Odziv MWCNT-TPB senzora na anionski tenzid NaDDS smo pratili u vodi i u otopinama interferenata koncentracije 0,01 mol/dm<sup>3</sup>. Za ispitivanje odziva korišten je NaDDS koncentracije  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> koji je u 20 mL vode ili otopine interferenta dodavan prema unaprijed zadanim parametrima (volumen i vrijeme). Odziv elektrode prikazan je krivuljama koje pokazuju ovisnost elektrodnog potencijala ( $E/mV$ ) o logaritmu aktiviteta tenzida ( $\log a$ ) u programu Microsoft Office Excel. Dobiveni podatci u Microsoft Office Excelu su kasnije korišteni za izračun koeficijenata selektivnosti uz pomoć programa *Solver*.

## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1 Titracija NaDDS-a otopinom CPC-a

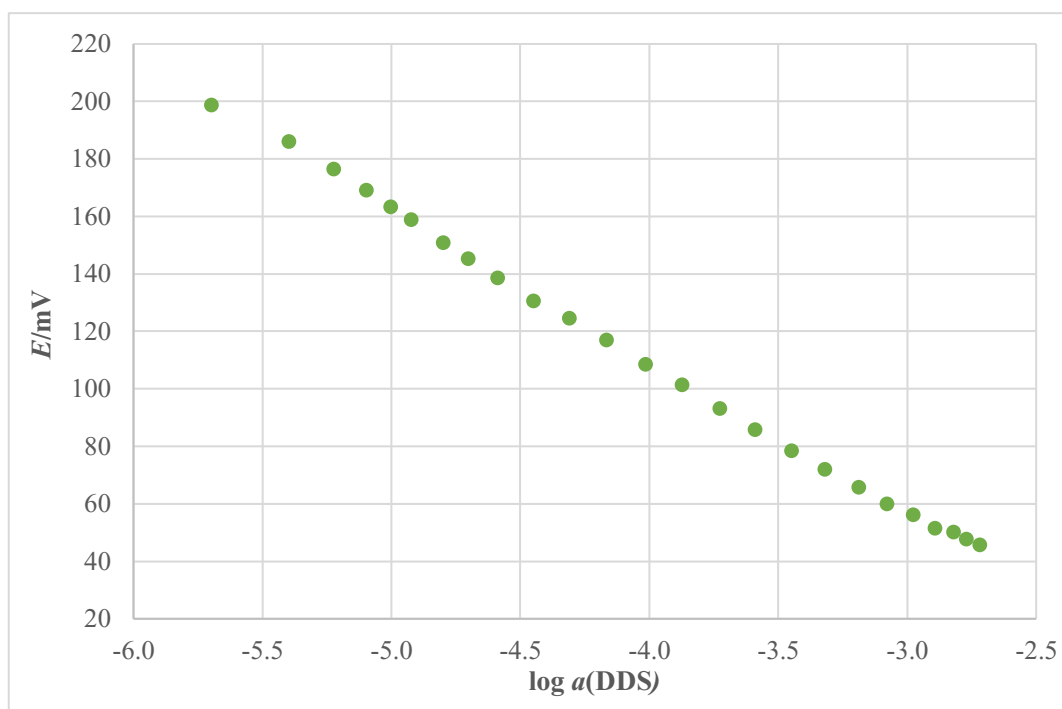
Otopinu NaDDS-a smo pripremili tako što smo dodali 2 mL NaDDS-a u 23 mL vode. Kao titrans smo koristili otopinu CPC koncentracije  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Izvedeno je pet titracija pri čemu se za određivanje točke ekvivalencije koristila MWCNT-TPB elektroda. Na slici 6 prikazana je titracijska krivulja provedenog mjerenja. Tijekom svakodnevnih mjerenja pratili smo postoje li razlike u visini skoka potencijala i volumenu titransa u točki ekvivalencije. Podudaranje u ovim parametrima ukazivalo je na pravilan rad elektrode. Nakon titracijskih mjerenja, slijedilo je mjerenje odziva.



Slika 6. Titracijska krivulja ovisnosti elektrodnog potencijala ( $E/\text{mV}$ ) o volumenu otopine titransa ( $V_t/\text{mL}$ )

### 4.2 Odziv indikatorske elektrode na NaDDS u vodi

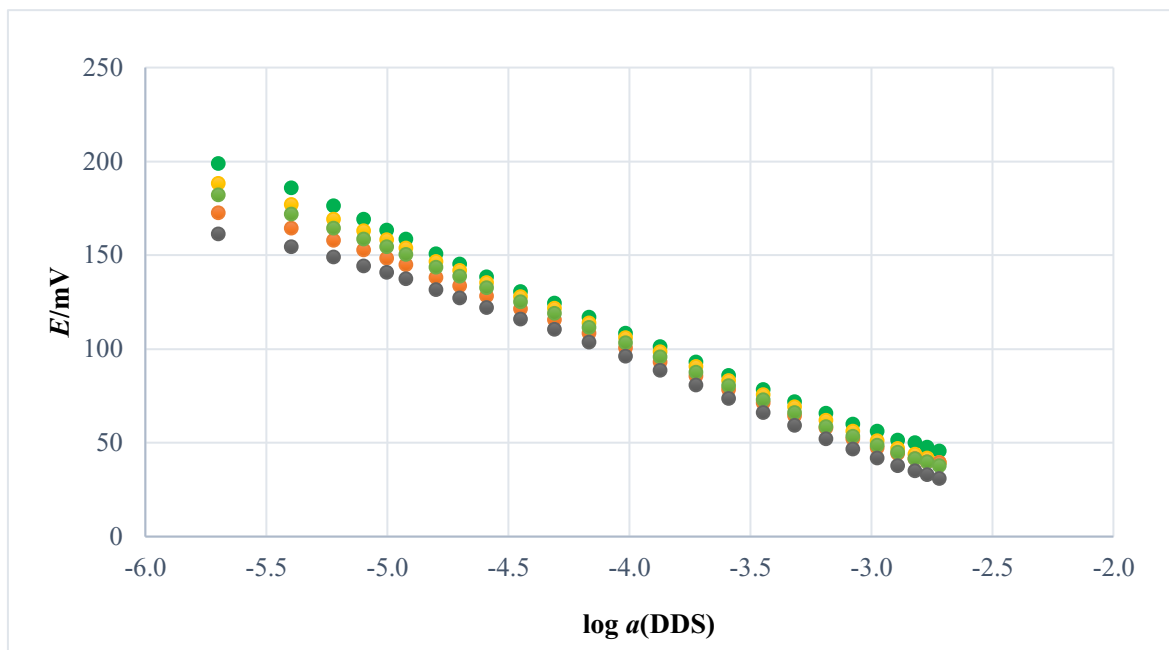
Za ispitivanje odzivnih karakteristika MWCNT-TPB elektrode u vodi korištena je otopina NaDDS koncentracije  $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  pri čemu je odziv na anionski tenzid ispitan u koncentracijskom području od  $1,99 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$  do  $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Volumen vode bio je 20 mL. Mjerenje je ponovljeno pet puta. Primjenom regresijske analize u svih pet mjerenja dobivene su vrijednosti nagiba pravca i korelacijski koeficijenti. Za izračune su uvijek korišteni podaci iz linearnog područja kalibracijskog grafa (Slika 7). Srednja vrijednost nagiba pravca s obzirom na dobivene podatke iznosi -56,0462 dok korelacijski koeficijent iznosi 0,9202.



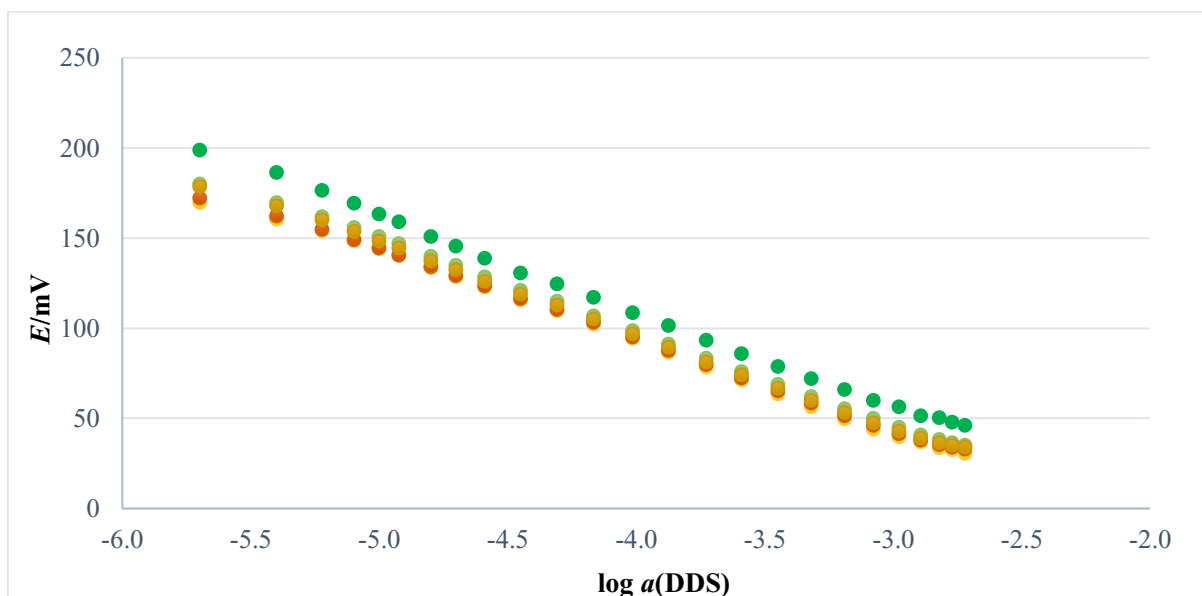
Slika 7. Odziv MWCNT-TPB senzora na NaDDS-a u vodi

#### 4.3 Odziv indikatorske elektrode na NaDDS u otopinama interferirajućih iona

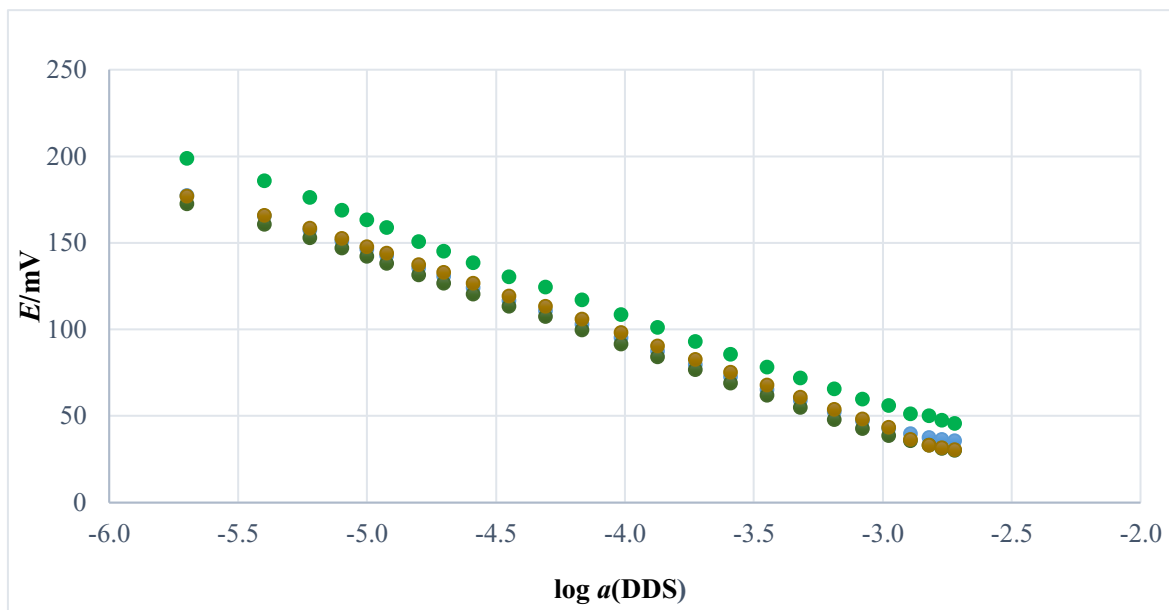
Za mjerenja koeficijenta potencijometrijske selektivnosti MWCNT-TPB senzora korištena je metoda stalne koncentracije interferenta, pri čemu je odziv senzora mjeren u seriji otopina različitih aktiviteta analita NaDDS i stalnog aktiviteta interferenta. Ispitan je odziv MWCNT-TPB elektrode na anionski tenzid NaDDS-a u prisutnosti interferirajućih iona: klorid, jodid, fluorid, karbonat, hidrogenkarbonat, nitrat, nitrit, sulfat, sulfamat, benzoat, EDTA, ksilensulfonat, borat, hidrogenfosfat, fosfat, toluensulfonat, acetat, citrat i dodecilbezen sulfonat. Odziv tenzidno-selektivne elektrode je praćen tijekom dodavanja NaDDS koncentracije  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  u malim inkrementima otopini interferenta ( $V=20 \text{ mL}$ ,  $c=0,01 \text{ mol/dm}^3$ ) uz stalno mješanje otopine na magnetskoj mješalici. Na slikama 8 do 12 prikazani su odzivi MWCNT-TPB senzora na NaDDS u vodi i otopinama interferirajućih iona.



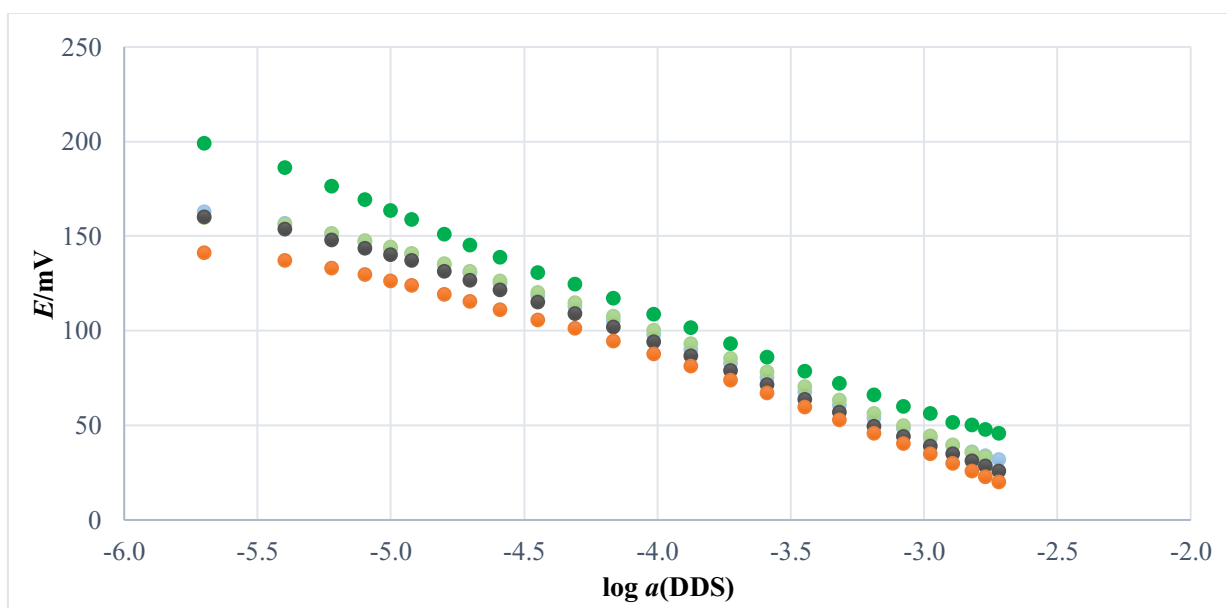
Slika 8. Odziv MWCNT-TPB senzora na NaDDS u vodi (●), NaCl (●), NaI (●), NaF (●),  
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (●)



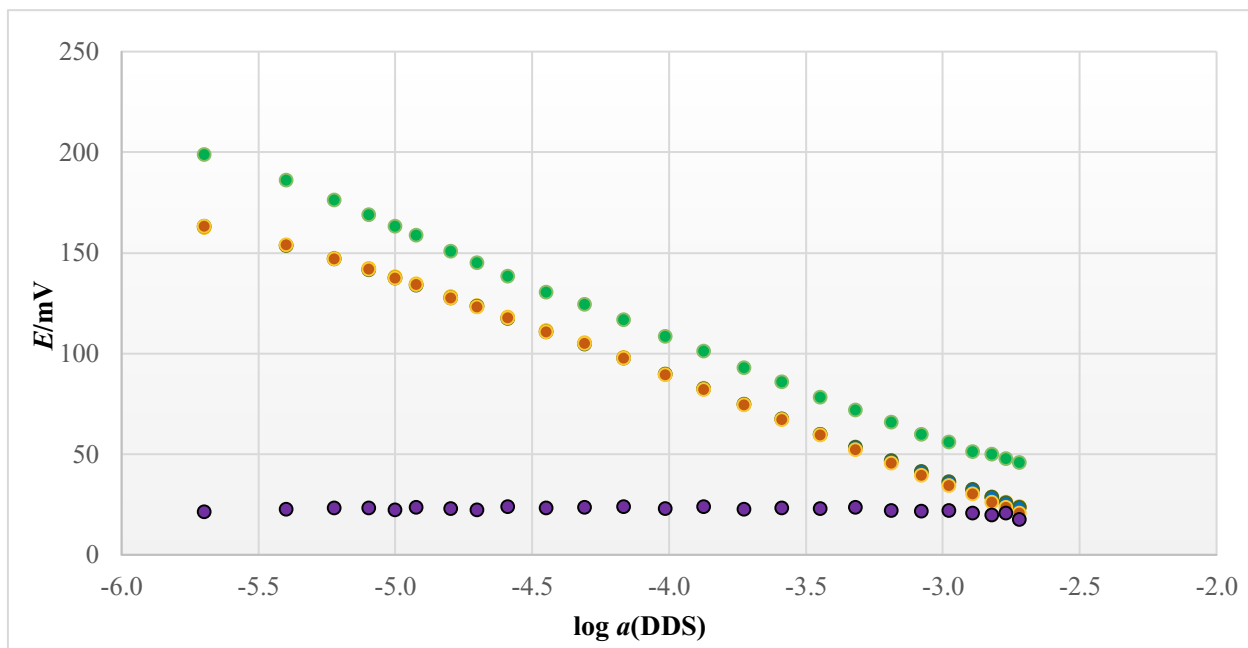
Slika 9. Odziv MWCNT-TPB senzora na NaDDS u vodi (●), NaHCO<sub>3</sub> (●), NaNO<sub>3</sub> (●),  
NaNO<sub>2</sub> (●), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (●)



Slika 10. Odziv MWCNT-TPB senzora na NaDDS u vodi (●), H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (●), C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NaO<sub>2</sub> (●), EDTA (●)



Slika 11. Odziv MWCNT-TPB senzora na NaDDS u vodi (●), C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NaO<sub>3</sub>S (●), Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (●), Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (●), Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (●)



Slika 12. Odziv MWCNT-TPB senzora na NaDDS u vodi (●),  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}$  (●),  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (●),  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_7$  (●), DBS (●)

Potenciometrijski koeficijent selektivnosti opisuje selektivnost senzora s obzirom na analit i dodane interferirajuće ione. Prilagođavanjem eksperimentalnih podataka Nikolskii-Eisenmanovoj jednadžbi koja je korištena kao model, koristeći Microsoft Office Excel i program *Solver* su određeni koeficijenti selektivnosti za ranije navedene anione. Rezultati su prikazani u Tablici 1.

Tablica 1: Vrijednosti potencimetrijskih koeficijenata selektivnosti za različite anione dobivene metodom stalne koncentracije interferenta uz MWCNT-TPB kao senzor. Kao primarni ion se koristio DDS. Množinska koncentracija interferenata iznosi  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

<b>Interferentni anion</b>	$K_{AB}^{\text{pot}}$	<b>Interferentni anion</b>	$K_{AB}^{\text{pot}}$
<b>Kloridni</b>	$3.78 \cdot 10^{-5}$	<b>Hidrogenfosfatni</b>	$6.22 \cdot 10^{-5}$
<b>Jodidni</b>	$1.54 \cdot 10^{-4}$	<b>Boratni</b>	$8.30 \cdot 10^{-5}$
<b>Fluoridni</b>	$1.20 \cdot 10^{-4}$	<b>Acetatni</b>	$1.50 \cdot 10^{-4}$
<b>Karbonatni</b>	$4.22 \cdot 10^{-5}$	<b>Benzoatni</b>	$6.51 \cdot 10^{-5}$
<b>Hidrogenkarbonatni</b>	$1.33 \cdot 10^{-4}$	<b>Sulfamatni</b>	$4.33 \cdot 10^{-5}$
<b>Nitratni</b>	$7.87 \cdot 10^{-5}$	<b>Citratni</b>	$3.17 \cdot 10^{-5}$
<b>Nitritni</b>	$1.14 \cdot 10^{-4}$	<b>Ksilensulfonatni</b>	$3.82 \cdot 10^{-4}$
<b>Sulfatni</b>	$7.11 \cdot 10^{-6}$	<b>Toluensulfonatni</b>	$2.00 \cdot 10^{-4}$
<b>Fosfatni</b>	$6.98 \cdot 10^{-5}$	<b>Etilendiaminijvtetraacetatni</b>	$1.58 \cdot 10^{-5}$
<b>Dodecilbenzen sulfonat</b>	$3.76 \cdot 10^{-1}$		

## 5. Zaključak

Za ispitivanje utjecaja smetajućih iona na odziv na anionske tenzide korištena je tenzidno-selektivna indikatorska elektroda s čvrstim kontaktom i tekućom membranom. U svojoj strukturi membrana sadrži senzorski materijal građen od višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica kovalentno modificiranih kvaternim amonijevim kationom i tetrafenilborata (MWCNT-TPB). Elektrokemijska ćelija se osim MWCNT-TPB indikatorske elektrode sastoji od referentne elektrode srebro/srebrov (I) klorid s unutrašnjom elektrolitnom otopinom kalijeva klorida koncentracije  $3 \text{ mol/dm}^3$ . U ovom radu je korišteno devetnaest interferenata koncentracije  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ : NaI, NaCl, NaF,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$ , EDTA,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NaO}_3\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_7$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{NH}_2$ , DBS. Za praćenje odziva MWCNT-TPB elektrode korištena je metoda direktne potencijometrije gdje se otopina NaDDS-a koncentracije  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  koristila kao anionski tenzid koji se dodavao u 20 mL vode ili otopine interferenta. Srednja vrijednost nagiba pravca za odziv na NaDDS, s obzirom na dobivene podatke, iznosi  $-56,0462 \text{ mV/dekadi}$  aktiviteta dok korelacijski koeficijent iznosi 0,9202. Pri praćenju odziva interferenata na NaDDS uz pomoć MWCNT-TPB senzora te na temelju dobivenih vrijednosti koeficijenta selektivnosti, najmanji utjecaj na odziv su pokazali kloridni, karbonatni, sulfatni, fosfatni, hidrogenfosfatni, boratni, benzoatni, sulfamatni i EDTA ioni. Najveći utjecaj na odziv MWCNT-TPB elektrode na NaDDS je pokazao dodecilbenzen sulfonatni ion ( $3,76 \cdot 10^{-1}$ ) što je bilo i očekivano s obzirom da je NaDBS po svojoj strukturi anionski tenzid. Dobivene vrijednosti koeficijenta selektivnosti pokazuju izrazitu selektivnost indikatorske elektrode (MWCNT-TPB) na NaDDS.



## 6. Popis literature

- [1] Izvor s interneta: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=14811> (21. srpnja 2020.)
- [2] Izvor s interneta: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=60824> (21. srpnja 2020.)
- [3] [https://www.researchgate.net/figure/Representation-of-a-surfactant-molecule\\_fig1\\_330301859](https://www.researchgate.net/figure/Representation-of-a-surfactant-molecule_fig1_330301859)
- [4] Izvor s interneta:  
[https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/Tenzidi\\_05\\_06\\_grupe.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Tenzidi_05_06_grupe.pdf)  
(23. srpnja 2020.)
- [5]  
<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d1/TensideHyrophilHydrophob.png>
- [6] R. J. Farn, Chemistry and technology of surfactants, Blackwell publishing, Oxford, 2006.
- [7] M. Sak-Bosnar, Odabrana poglavlja analitičke kemije, Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera
- [8] Izvor s interneta: <https://slideplayer.com/slide/14598308/> (27. rujna 2020.)  
Izvor: <https://www.slideserve.com/jafari/odabrana-poglavlja-analiti-ke-kemije> (25. srpnja 2020.)
- [9] M. Metikoš-Huković, Elektrokemija, Interni udžbenik Zagreb, 2000.
- [10] I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media Print, Zagreb, 2010.
- [11] S. Petrušić, M. Samardžić, A. Sečenji, M. Sak-Bosnar, Application of a New Functionalized MWCNTs for the Construction of Surfactant Potentiometric Sensors, Croat. Chem. Acta 90 (2017) 241-250.

[12]

[https://www.researchgate.net/profile/Hafiz\\_Mahmood3/publication/236028681/figure/fig1/AS:393489180315649@1470826539291/Schematic-of-an-ion-selective-electrode-ISE-measurement.png](https://www.researchgate.net/profile/Hafiz_Mahmood3/publication/236028681/figure/fig1/AS:393489180315649@1470826539291/Schematic-of-an-ion-selective-electrode-ISE-measurement.png) (23. srpnja 2020.)

[13] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-dodecyl-sulfate> (23. srpnja 2020.)