

# Određivanje koncentracije tenzida u tekućinama za ispiranje usta

---

**Drulak, Mateja**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2015**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:707502>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-24**

*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

**Mateja Drulak**

**ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE TENZIDA U  
TEKUĆINAMA ZA ISPIRANJE USTA**

**Završni rad**

**doc.dr.sc. Nikola Sakač**

Osijek, 2015.

## Sažetak

U ovom radu govori se o određivanju koncentracije tenzida u tekućinama za ispiranje usta. Tenzidi su organske tvari koje karakterizira hidrofoban i hidrofilan dio molekule. One su sastavni dio brojnih sredstva za čišćenje, ali i sredstva za osobnu higijenu. Postoje četiri vrste površinski aktivnih tvari (kationske, anionske, neionske i amfolitske), a u sastavu ispitanih tekućina za ispiranje usta nalaze se kationski i amfolitski tenzidi. Ispitivane vodice za ispiranje usta u svom sastavu imaju amfolitski tenzid kokamidopropil betain (CAPB) ili kationski tenzid cetilpiridinijev klorid (CPC). Sva mjerenja vršena su direktnom potenciometrijom preko uređaja Metrohm i programa Tiamo. Analizirana su četiri uzorka vodica za ispiranje usta (MW1, MW2, MW3 i MW5). Uz titracije čistih uzoraka, napravljene su i titracije sa standardnim dodatkom (CPC). Koncentracija tenzida u uzorku MW1 iznosi  $3,3428 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ , u uzorku MW2  $3,81416 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ , u uzorku MW3  $1,4041 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$  i u uzorku MW5  $5,5593 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ . Točka ekvivalencije određena je instrumentalno. Koncentracije su određene računski na temelju dobivenih podataka. Rezultati su prikazani grafički u ovisnosti elektromotorne sile o volumenu utrošenog titranta (SDS).

**Ključne riječi:** tenzid, direktna potenciometrija, tekućine za ispiranje usta, cetilpiridinijev klorid, kokamidopropil betain

## Abstract

This paper deals with the determination of surfactants concentration in mouthwash liquids. Surfactants are organic matters which contain hydrophobic and hydrophilic part of molecule. They are main component in many cleaning personal hygiene products. There are four types of surfactants (cationic, anionic, nonionic and amphoteric), but only cationic and amphoteric surfactants are part of analyzed mouthwash liquids. Analyzed mouthwash liquids have amphoteric surfactant cocamidopropyl betaine (CAPB) or cationic surfactants cetylpyridinium chloride (CPC). All measurements were conducted by direct potentiometry with device Metrohm and software Tiamo. There were four samples of mouthwash liquids that were analyzed (MW1, MW2, MW3 and MW5). With titration of pure samples, there were also titration with known addition (CPC). The concentration of surfactant in sample MW1 is  $3,3428 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ , in sample MW2  $3,81416 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ , in sample MW3  $1,4041 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$  and in sample MW5  $5,5593 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ . Equivalent point was determined instrumentally. Concentrations are determined by obtained results. Results are presented by graphical representation of dependency electromotive force of spent titrant volume (SDS).

**Key words:** surfactant, direct potentiometry, mouthwash liquids, cetylpyridinium chloride, cocamidopropyl betaine

## Sadržaj

1. Uvod .....	4
2. Pregled literature .....	6
2.1. Tenzidi i njihove metode određivanja .....	6
2.1.1. Općenito o tenzidima .....	6
2.1.2. Podjela tenzida .....	8
2.1.3. Kationski i amfolitski tenzidi .....	8
2.1.4. Metode određivanja tenzida .....	9
2.1.4.1. Direktna potenciometrija .....	11
2.2. Tekućine za ispiranje usta .....	12
2.2.1. Općenito o tekućinama za ispiranje usta .....	12
2.2.2. Tekućine za ispiranje usta korištene u analizi .....	13
2.2.3. Svojstva tenzida prisutnih u ispitivanim uzorcima .....	12
2.2.3.1. Kokamidopropil betain (CAPB) .....	14
2.2.3.2. Cetilpiridinijev klorid (CPC) .....	15
3. Materijali i metode .....	16
3.1. Uređaj za direktnu potenciometrijsku titraciju .....	16
3.1.1. Priprema membrana za tenzidnu selektivnu elektrodu .....	17
3.1.2. Tenzidne selektivne elektrode .....	18
3.1.3. Odziv tenzidne selektivne elektrode .....	17
4. Rezultati i rasprava .....	21
4.1. Određivanje koncentracije MW1 .....	21
4.2. Određivanje koncentracije MW2 .....	25
4.3. Određivanje koncentracije MW3 .....	28
4.4. Određivanje koncentracije MW5 .....	30
4.5. Rasprava rezultata .....	33
5. Zaključak .....	35
6. Popis literature .....	36

## 1. UVOD

Površinski aktivne tvari, drugi naziv tenzidi, su tvari koje djeluju na površinsku napetost tekućine tako što ju smanjuju. One su sastav brojnih proizvoda kao što su detergentski, sapuni, različiti proizvodi za čišćenje i osobnu higijenu. U ovom radu će se govoriti o površinski aktivnim tvarima u tekućinama za ispiranje usta.

Polarnost molekule utječe na topljivost. Površinski aktivne tvari sastoje se od polarne „glave“ (hidrafilni dio molekule) i od dugačkog nepolarnog „repa“ (hidrofobni dio molekule) koji je izgrađen od ugljikovodičnog lanca. Hidrofilni dio molekule je pozitivna, negativna ili neutralna polarna skupina. Kada se površinski aktivne tvari dodaju u čašu u kojoj se nalazi voda ili neka druga polarna otopina, one se orijentiraju tako da polarna „glava“ bude u vodi, a nepolarni „rep“ se usmjerava prema zraku. Ako se tenzid doda u ulje ili neku drugu nepolarnu otopinu, orijentacija je obrnuta, „rep“ je usmjeren prema ulju, a „glava“ prema zraku. U zasićenoj se otopini površinski aktivne tvari spontano samoorganiziraju u supramolekule, tj. u tzv. micelle. One mogu biti sferične ili cilindrične, a veličina im je od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara. Ne mogu se vidjeti golim okom, već uz pomoć optičkog mikroskopa ili optički sličnih instrumenata. Sile koje su zaslužne za stvaranje micelle su hidrofobne sile koje su slabije nego uobičajene kemijske veze. U polarnoj otopini su hidrofobni dijelovi molekula orijentirani prema unutra, a hidrofilni su u kontaktu s molekulama vode ili molekulama neke druge polarne otopine.

Tenzidi se dijele na četiri vrste: kationske, anionske, neionske i amfolitske. U ispitivanim tekućinama za ispiranje usta nalaze se kationske i amfolitske površinski aktivne tvari, cetilpridinijev klorid (CPC) i kokamidopropil betain (CAPB). O naboju amfolitskog tenzida ovisi pH otopine u kojoj se nalazi.

Metoda kojom su se određivale kationske, odnosno amfolitske površinski aktivnih tvari je direktna potenciometrija. Tenzidi su izmjereni pomoću posebnog uređaja i softvera Tiamo o čemu će biti više riječi u nastavku rada. Točka ekvivalencije titracije ispitivanog uzorka s titrantom (SDS) određena je instrumentalno. Dobiveni rezultati su obrađeni grafički i na temelju utrošenog volumena titranta izračunala se koncentracija prisutnog kationskog/amfolitskog tenzida u tekućini za ispiranje usta. Uz pomoć mjerenja sa

standardnim dodatkom (CPC), provjerena je točnost dobivenih rezultata. Iz razlike utrošenog volumena titranta za titraciju standardnog dodatka i tekućine za ispiranje usta i utrošenog volumena titranta za titraciju standardnog dodatka treba se dobiti vrijednost utrošenog volumena titranta za titraciju tekućine za ispiranje usta, a time i koncentracija prisutnog tenzida.

## 2. PREGLED LITERATURE

### 2.1. TENZIDI I NJIHOVE METODE ODREĐIVANJA

#### 2.1.1. OPĆENITO O TENZIDIMA

Površinski aktivne tvari se još nazivaju tenzidi. Tenzidi su organske tvari specifičnih svojstava. Oni su građeni od kisika, ugljika, vodika, dušika i nekih drugih elemenata. Kisik izgrađuje hidrofilni dio molekule (polarna „glava“), a ugljikovi atomi povezani kovalentnom vezom čine okosnicu na koju su vezani vodikovi i dušikovi atomi. Ugljikovodični lanac čini hidrofobni dio molekule (nepolarni „rep“), a može se sastojati i više od 20 atoma ugljika. Hidrofilni dio molekule može biti pozitivno nabijen, negativno nabijen ili neutralan. Tenzidi mogu imati više funkcionalnih grupa. Pojednostavljena struktura tenzida se prikazuje kao krug (glava) i ravna ili cik-cak linija (rep).

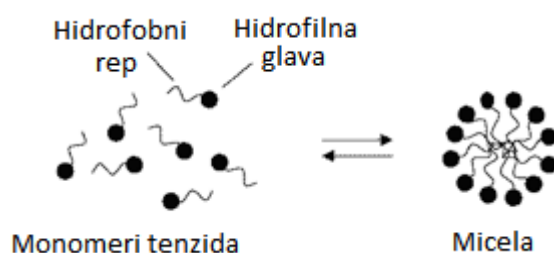
S obzirom da tenzidi imaju i polarni i nepolarni dio, suprotne sile unutar iste molekule uzrok su adsorpcije ili agregacije tenzida. Polarni dio molekule sudjeluje u elektrostatskim interakcijama s okolnim molekulama pomoću vodikovih veza, dipolnih interakcija ili ionskih veza, a nepolarni dio molekule se udružuje uz pomoć hidrofobnih interakcija (Van der Waalove ili Londonove sile). Površinski aktivne tvari topljive su i u polarnim i nepolarnim otapalima. Kao predstavnik polarne otopine može se uzeti voda, a nepolarne ulje. Kada se u vodu stavi mala količina tenzida, molekule tenzida se nalaze na površini vode i usmjerene su tako da se hidrofilan dio nalazi u vodi. Ako se u ulje stavi mala količina tenzida, molekule tenzida su orijentirane tako da se hidrofoban dio nalazi u ulju. Tenzidi se nakupljaju na granici dviju faza koje se ne miješaju: dvije tekuće faze različite polarosti, između tekuće i krute faze ili između tekuće i plinovite faze (zrak). Ako se otopina zasiti površinski aktivnim tvarima, molekule tenzida se spontano udružuju (agregacija) u micle koje mogu biti sferne ili cilindrične, u tekuće kristale ili u dvosloje. U jednoj miceli može biti i do nekoliko stotina molekula. Važno svojstvo tenzida koje određuje hoće li se tenzid u otopini pojaviti kao monomer ili u obliku micle je CMC, tj. *Critical Micelle Concentration* (kritična micelarna koncentracija) [5]. Ako je koncentracija površinski aktivne tvari manja od CMC-a, u otopini su monomeri. Na ionske površinski



aktivne tvari utječe i temperatura. Uz točno određenu koncentraciju, potrebna je i temperatura koja je iznad Krafftove temperature<sup>1</sup>.

Ako se u vodi u kojoj se nalazi par kapi ulja doda tenzid, molekule tenzida će se orijentirati tako da zarobe te kapi ulja u svoju hidrofobnu nišu prilikom stvaranja micela (*Slika 1.*).

Neka od svojstva površinski aktivne tvari su: pjenjenje, disperzija, emulgacija, adsorpcija, micelizacija, topljivost i dr.



*Slika 1.* Građa tenzida

Velika primjena površinski aktivnih tvari u različitim granama industrije i različitim proizvodima potaknula je pitanje o štetnom djelovanju tenzida na okoliš, ali i na ljudsko zdravlje. Velika količina tenzida završi u kanalizaciji i u tlu. Mnogi uobičajeni tenzidi imaju toksično i štetno djelovanje na okoliš i na čovjeka. Zbog toga se u mnogim zemljama dopušta samo proizvodnja biorazgradivih tenzida koji se ne zadržavaju dugo u okolišu.

Dvije brze i jednostavne metode za određivanje kationskih, anionskih i neionskih površinski aktivnih tvari su tankoslojna kromatografija (kvalitativna metoda) i potenciometrijska titracija s tenzidnim selektivnim elektrodama (kvantitativna metoda).

---

<sup>1</sup> Kraffova temperatura – minimalna temperatura pri kojoj nastaju micelle; naziv je dobila po njemačkom kemičaru Friedrichu Krafftu. Link: <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1057>, 26.06.2015.

### **2.1.2. PODJELA TENZIDA**

Kao što je već spomenuto u uvodu, tenzidi se dijele u četiri skupine na temelju njihovih elektrokemijskih svojstava. Te četiri skupine čine: kationski tenzidi, anionski, neionski i amfolitski. U skupinu kationskih tenzida ulaze površinski aktivne tvari koje u otopini daju pozitivno nabijene organske ione. Anionski tenzidi su one površinski aktivne tvari koje se u otopini nalaze u obliku negativno nabijenih organskih iona. Negativni naboj može potjecati od funkcionalnih skupina kao što su: karboksilna, sulfatna (aromatska ili alifatska) ili fosfatna. Neionski tenzidi ne disociraju u vodenoj otopini. Njihove funkcionalne skupine imaju jak afinitet prema vodi. Amfolitski tenzidi mogu biti u vodenoj otopini u obliku kationskih ili anionskih površinski aktivnih tvari [7].

Kao dodatci različitih proizvoda, najviše se koriste i proizvode anionski tenzidi, a nakon njih neionski pa kationski. Tenzidi imaju veliku važnost u svakodnevnom životu. Anionski i neionski tenzidi sastav su brojnih proizvoda za čišćenje posuđa i tkanine. Kationski tenzidi se koriste za dezinfekciju. Površinski aktivne tvari se najviše koriste u kućanstvu, industriji i osobnoj njezi.

### **2.1.3. KATIONSKE I AMFOLITSKE TENZIDE**

Kationske površinski aktivne tvari obično su kvaterne amonijeve soli. Polarnu „glavu“ čini pozitivno nabijen dušikov atom ili amidna skupina. Osim dušika, mogući su fosfor i sumpor. Protuanion može biti halogenidni ion, sulfatna ili acetatna skupina. Kationski tenzidi su uglavnom blago kiseli i nisu kompatibilni s lužnatim otopinama. Kompatibilni su s neionskim, ali ne i s anionskim tenzidima. Kationski se tenzidi nikada ne smiju upotrebljavati u smjesi s anionskim, jer su to ioni suprotnog naboja, pa čine netopljive soli koje nisu površinski aktivne tvari. Kationski tenzidi su stabilni na promjene pH.

Primjena kationskih površinski aktivnih tvari je vrlo široka. Upravo zbog svojih antimikrobnih, antikorozijskih i antibakterijskih svojstava, kationske površinske aktivne tvari često se koriste u dezinfekcijskim, farmaceutskim, kozmetičkim i industrijskim

proizvodima. Najkorišteniji kationski tenzidi su dialkildimetilamonijevi spojevi koji se koriste u proizvodima kao što su omekšivači rublja. U smjesi s neionskim tenzidima koriste se kao sredstva za čišćenje i dezinfekciju.

Amfolitske površinski aktivne tvari ioniziraju u vodenoj otopini. Ako se nalaze u kiseloj sredini, ponašat će se kao kationske površinski aktivne tvari, a ako se nalaze u lužnatoj sredini, ponašat će se kao anionske površinski aktivne tvari. Njihovo djelovanje ovisi o pH otopine. Kao i ostale vrste tenzida, sadrže hidrofobni i hidrofilni dio molekule. Njihov kationski dio se često sastoji od kvaterne amonijeve soli, a anionski dio čine karboksilne, sulfatne ili sulfonske skupine.

Primjena amfolitskih tenzida ovisi o njihovoj strukturi. Koriste se u kućanstvu, kao sredstva za čišćenje, sredstva za osobnu higijenu (šamponi) i dr.

Vodice za ispiranje usta spadaju u sredstva za osobnu njegu (higijenu) i kao takve sadržavaju kationske i amfolitske površinski aktivne tvari.

#### 2.1.4. METODE ODREĐIVANJA TENZIDA

Jedna od najkorištenijih metoda za analizu tenzida je titracija. Ona se temelji na stvaranju ionskog para:  $K^+A^-$ . Završna točka titracije može se odrediti vizualno pomoću indikatora ili instrumentalno uz pomoć senzora. Kod vizualne titracije anionskih tenzida kao indikator koristi se bromfenol plavo ili metilensko plavilo. Eptonova titracija kao indikator koristi metilensko plavilo. Titracija se temelji na stvaranju ionskog para između anionskog tenzida i kationske boje metilensko plavilo koji je topljiv u diklormetanu:



Kationski i anionski tenzidi stvaraju ionski par koji je topljiv u diklormetanu. Titracijom s kationskim tenzidom, istiskuje se kationska boja metilensko plavilo u vodenu otopinu i organski sloj se obezboji:



Kao indikator koristi se i miješani indikator disulfín plavo-diimidijev bromid (anionska boja:  $Na^+DP^-$  i kationska boja:  $Dm^+Br^-$ ) koji daje najoštrij prijelaz u završnoj točki.

Titracija se odvija u kiselj sredini. U suvišku anionskog tenzida, kloroformni sloj je obojen ružičasto, a u suvišku kationskog tenzida, obojen je plavo. Ta tiracija se vrši u dvije faze: vodeni sloj i organski (kloroform). Kationski tenzid reagira s anionskim titrantom i nastaje sol koja se estrahira kloroformom. Dodavanje anionskog titranta u suvišku, dolazi do istiskivanja anionskog indikatora iz njegove soli u kloroformu. Plava boja istisnutog indikatora prelazi u vodeni sloj. Kada je sav anionski indikator istisnut, kloroformni sloj je sive boje, a vodeni narančaste. To je završna točka titracije. Daljnjim dodavanjem anionskog titranta dolazi do bojanja kloroformnog sloja u ružičasto jer anionski tenzid reagira s kationskim indikatorom.

MBAS metoda (Methylene Blue Active Substances), je specifična spektrofotometrijska metoda za određivanje niske koncentracije anionskih tenzida u kojoj se kao kationska boja koristi metilensko plavilo. Metoda se temelji na stvaranju ionskog para između anionskog tenzida i kationske boje koji se estrahira organskim otapalom (kloroform). Intezitet obojenja proporcionalan je koncentraciji tenzida.

Tenzidi se u prirodi se nalaze u malim koncentracijama i za njihovu analizu potrebne su posebne metode. U nespecifične analitičke metode ulazi kolorimetrijska metoda: disulfitna plava analiza (disulfitne plave molekule koriste se kao pH indikatori).

Specifična analitička metoda za analizu kationskih tenzida je tankoslojna kromatografija. Još neke od metoda za analizu kationskih tenzida su volumetrijska metoda kod koje se titracija vrši u dvije faze (vodeni i organski sloj), spektrofotometrijska metoda, kapilarna elektroforeza i dr. Za proučavanje tekućina za ispiranje usta koristila se direktna potenciometrijska metoda o kojoj će biti više riječi u nastavku. Kod volumetrijske metode se određuje koncentracija površinski aktivne tvari na temelju utrošenog volumena titranta poznate koncentracije. Ionski par kationskog tenzida je estrahiran u organskom otapalu, a kao indikator koriste se anionske boje. U ispitivani uzorak se dodaje titrant sve dok se organski sloj ne obezboji. Točka ekvivalencije se određuje ljudskim okom čime ova metoda nije pouzdana. Kod spektrofotometrijske metode koncentracija tenzida je proporcionalna intezitetu obojenja. Apsorbancija se mjeri pomoću spektrofotometra, a ova se metoda također temelji na ekstrakciji kationskog tenzida i anionske boje. Mjerenje se vrši uređajem čime je ova metoda pouzdanija [3,7].

Amfolitski tenzidi se utvrđuju prema metodi Oranž II ako ima kationskih tenzida, pomoću visokotlačne tekućinske kromatografije (HPLC) ili plinske kromatografije (GC).

Amfolitski tenzidi se mogu pretvoriti u kationske ili anionske tenzide podešavanjem pH vrijednosti. Dodatkom kiseline, amfolitski tenzid se ponaša kao kationski i za njegovo određivanje mogu se koristiti metode za određivanje kationskih tenzida.

#### 2.1.4.1. DIREKTNA POTENCIOMETRIJA

Direktna potenciometrija je metoda određivanja tenzida uz pomoć uređaja koji se sastoji od tenzidne selektivne elektrode. Tenzidne selektivne elektrode su senzori koji pretvaraju aktivitet iona u otopini u električni potencijal. Elektrokemijska mjerna ćelija se sastoji od dva polučlanka. Jedan polučlanak čini referentna elektroda, a drugi tenzidna selektivna elektroda. Osjetilni dio tenzidne selektivne elektrode izgrađen je od ion – specifične membrane. Ion – specifična membrana, tj. tenzidna selektivna elektroda pokazuje odziv na neke određene ione koji se nalaze u otopini. Te elektrode mogu biti s ionsko – izmjenjivačkom membranom ili sa čvrstom membranom. U ovom radu koristila se ionsko – izmjenjivačka membrana. Jedna tenzidna selektivna elektroda može dati odziv za nekoliko nepoželjnih iona jer membrana reagira na ione sličnih fizikalnih svojstava. To može stvarati problem prilikom analize nekog posebnog iona i na to treba obratiti pažnju.

Potencijal elektrode je određen izmjenom iona. Napon ovisi o logaritmu ionskog djelovanja prema Nernstovoj jednadžbi:

$$E_A = E_A^\ominus + \frac{RT}{z_A F} \ln \frac{a_{A,w}}{a_{A,M}} \quad (3)$$

u kojoj  $E_A$  označava elektromotornu sliku (EMS),  $E_A^\ominus$  standardni elektrodni potencijal,  $R$  opću plinsku konstantu,  $T$  termodinamičku temperaturu,  $z_A$  nabojni broj iona,  $F$  Faradayevu konstantu,  $a_{A,w}$  aktivitet iona u vodenoj otopini analita i  $a_{A,M}$  aktivitet iona u membranskoj fazi. Izraz:

$$\frac{RT}{z_A F} \quad (4)$$

označava se s S kao Nernstov nagib elektrode.

Tenzidne selektivne elektrode koriste se u biokemijskim, analitičkim i biofizičkim istraživanjima u kojima su potrebna mjerenja ionske koncentracije u vodenoj otopini, obično u stvarnom vremenu.

## 2.2. TEKUĆINE ZA ISPIRANJE USTA

### 2.2.1. OPĆENITO O TEKUĆINAMA ZA ISPIRANJE USTA

Tekućine za ispiranje usta su preparati koji se koriste za oralnu higijenu. Sastavni su dio oralne higijene uz pastu za zube, četkicu i zubni konac. One se primjenjuju nakon četkanja, tj. pranja zubi pomoću četkice i paste za zube i to najčešće navečer. Vodice štite od naslaga, karijesa, bakterija, ali i osiguravaju svjež dah. U vodicama za ispiranje usta nalaze se kationski tenzidi koji djeluju antibakterijski i dezinficiraju našu usnu šupljinu. Najčešće korišteni kationski tenzidi u takvim preparatima su: benzalkonijev klorid (0,1 – 0,2%), cetilpiridinijev klorid (0,05%), timol i sangvinarin (0,01%). Neke vodice sadržavaju još vodikov peroksid ili natrijev perborat koji djeluju kao oksidacijski antiseptici [6]. Njihovo prekomjerno korištenje može promijeniti boju jezika u crnu i uzrokovati gubitak okusa. U tim tekućinama se također nalazi natrijev fluorid (0,02 – 0,05%) koji pomaže u suzbijanju karijesa i djeluje antibakterijski. Za redukciju zubnog kamenca koriste se pirofosfati i etilni alkohol. Vodica se ne smije gutati. Dokazano štiti od naslaga, bakterija i karijesa i na teško dostupnim mjestima.



Slika 2. Bočica tekućine za ispiranje usta

## 2.2.2. TEKUĆINE ZA ISPIRANJE USTA KORIŠTENE U ANALIZI

U analizi kationskih tenzida koristile su se četiri različite tekućine za ispiranje usta. U *Tablici 1.* nalazi se sastav pojedine tekućine. Vodice za ispiranje usta Dentalux (MW1, MW2 i MW4) koje se proizvode u Njemačkoj, sadrže amfolitski tenzid kokamidopropil betain (CAPB). Oral B (MW3) proizveden u Irskoj sadrži cetilpiridinijev klorid (CPC).

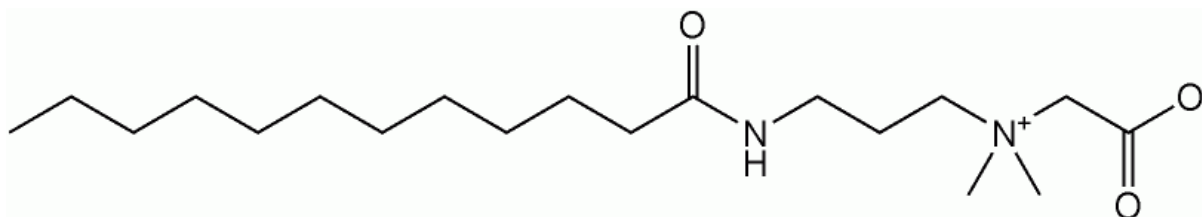
*Tablica 1.* Vodice za ispiranje usta korištene za ispitivanje tenzida i njihov sastav s podebljanim nazivom prisutnog tenzida.

Vodica za ispiranje usta	Uzorak	Sastav
Dentalux, Njemačka	MW1	voda, alkohol denat, natrijev benzoat, <b>kokamidopropil betain</b> , arome, natrijev saharin, cinkov klorid, propilenglikol, natrijev fluorid, olaflur, natrijev klorid, limunska kiselina, glicerin, natrijev sulfat, Cl 42090
Dentalux Light, Njemačka	MW2	voda, glicerin, sorbitol, natrijev benzoat, <b>kokamidopropil betain</b> , kalijev klorid, propilenglikol, aroma, natrijev fluorid, olaflur, kalijev acesulfam, natrijev klorid, limunska kiselina, limonen, natrijev sulfat, Cl 42090, Cl 47005
Oral B, Irska	MW3	voda, glicerin, polisorbat 20, arome, metilparaben, <b>cetilpiridinijev klorid</b> , natrijev fluorid, natrijev saharin, natrijev benzoat, propilparaben, Cl 42051, Cl 47005
Dentalux Mint, Njemačka	MW5	voda, glicerin, sorbitol, natrijev benzoat, <b>kokamidopropil betain</b> , propilen glikol, cinkov klorid, aroma, kalijev acesulfam, olaflur, natrijev fluorid, natrijev klorid, limunska kiselina, eugenol, limonen, natrijev saharin, Cl 47005, Cl 42092

## 2.2.3. SVOJSTVA TENZIDA PRISUTNIH U ISPITIVANIM UZORCIMA

### 2.2.3.1. KOKAMIDOPROPIL BETAIN (CAPB)

Kokamidopropil betain je amfolitski tenzid koji se sastoji od kvaternog amonijevog kationa i od karbositata što se može vidjeti iz *Slike 3*. Molekulska formula mu glasi:  $C_{19}H_{38}N_2O_3$ . Na kraju desne strane lanca nalazi se karboksilat, a pokraj njega je kvaterni amonijev kation. Tenzid se dobiva iz kokosovog ulja i dimetilaminopropilamina. To je organska svijetložuta viskozna otopina molarne mase  $342,52 \text{ g mol}^{-1}$ . Kokamidopropil betain dobiva se reakcijom kloroctene kiseline i amida koji je nastao iz dimetilaminopropilamina i laurinske kiseline.



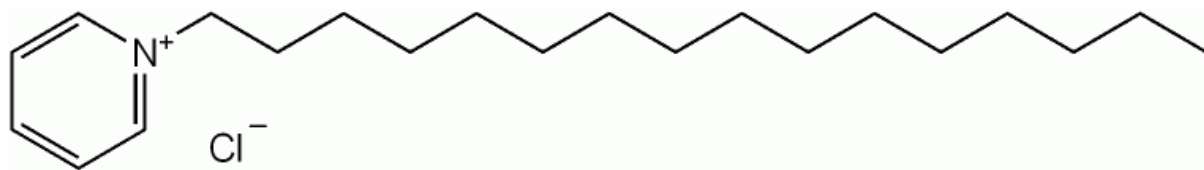
*Slika 3.* Struktura kokamidopropil betaina. Link: <http://www.thenaturalhavenbloom.com/2010/06/alternatives-to-sulfate-shampoos.html>

Ovaj amfolitski tenzid koristi se u spunima, kao pojačivač pjene u šamponima, u kozmetici kao emulgator, kao antistatična tvar u regenerativnim sredstvima za kosu. Ima antiseptička svojstva pa se koristi i u higijenskim proizvodima kao što su i tekućine za ispiranje usta, paste za zube i dr. U tim proizvodima se koristi za stvaranje više pjene i kao antiseptik. Iako mnogi tvrde da ovaj tenzid nije opasan, neki ljudi imaju negativne posljedice. On se nalazi i u dječjim šamponima. Nakon korištenja preparata koji sadrže CAPB nekima se javlja alergijska reakcija, osip kože, svrbež, peckanje, iritacija oka. CAPB izaziva različite vrste dermatitisa i brojna su istraživanja pokazala da ispitanici imaju pozitivnu reakciju na ovaj tenzid.



### 2.2.3.2. CETILPIRIDINIJEV KLORID (CPC)

Cetilpiridinijev klorid je kationski tenzid, kvaterni amonijev spoj. U čistom obliku na sobnoj temperaturi je u čvrstom stanju. Na *Slici 4.* vidi se njegova struktura, a molekulska formula mu glasi:  $C_{21}H_{38}NCl$ . Molarna masa mu iznosi  $339,99 \text{ g mol}^{-1}$ . Miris mu je sličan mirisu piridina i zapaljiv je. Topljiv je u vodi, ali ne i u acetonu, etanolu i octenoj kiselini. CMC (kritična micelarna koncentracija) iznosi  $0,00012 \text{ mol dm}^{-3}$  i ovisi o koncentraciji soli u otopini. CPC se koristi kao oralni antiseptik, ali nije preporučeno njegovo korištenje više od 7 dana za redom. Fatalna doza ovog tenzida je od 1-3 g. Radila su se brojna istraživanja o antibakterijskom djelovanju CPC-a. Jedno od njih je tretiranje govedeg mesa s CPC-om. Određena koncentracija CPC-a ubija *E. coli* i *Salmonella typhimurium* te sprječava da se ove patogene bakterije vrate. Dokazano je da CPC sprječava nastajanje plaka i pomaže u čišćenju usne šupljine.

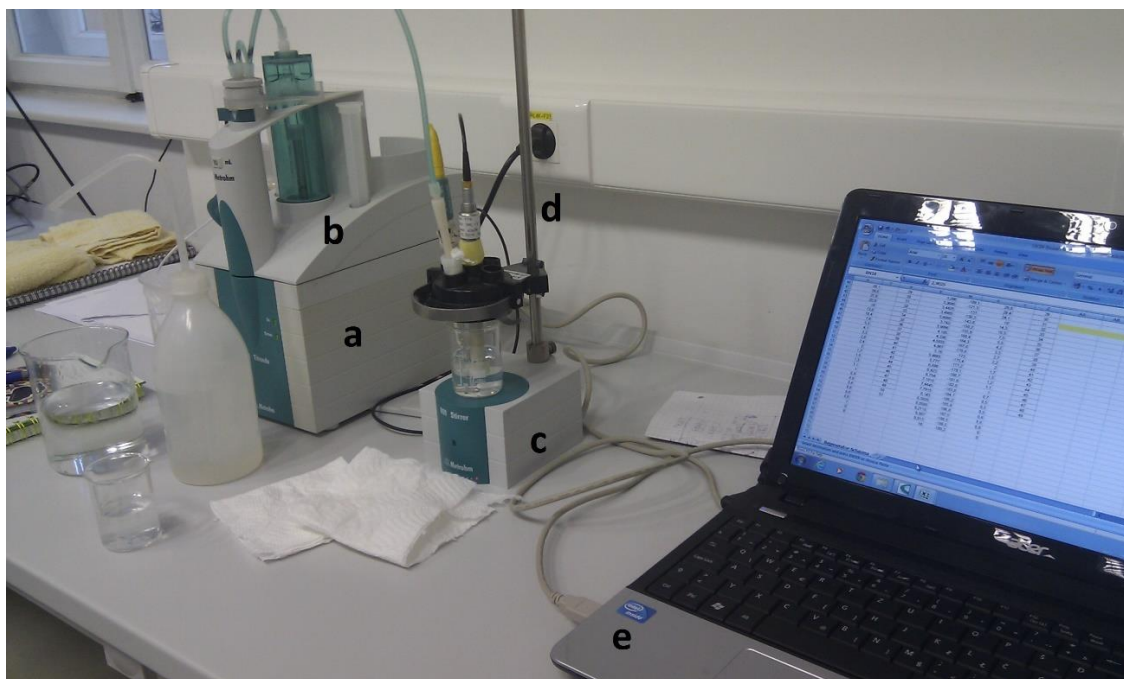


*Slika 4.* Struktura cetilpiridinijevog klorida. Link: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cetylpyridinium\\_chloride.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cetylpyridinium_chloride.png)

### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.1. UREĐAJ ZA DIREKTNU POTENCIJOMETRIJSKU TITRACIJU

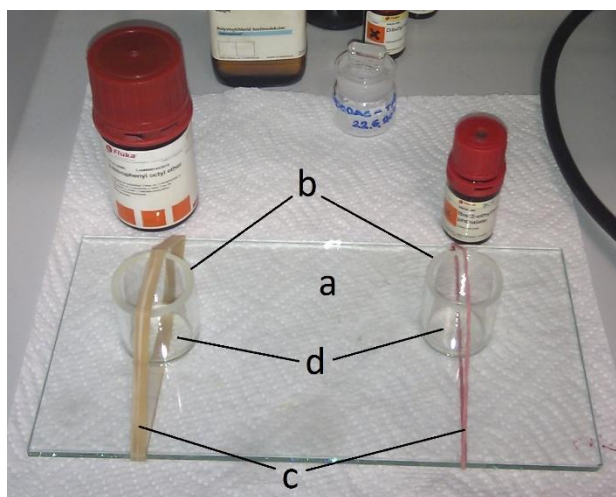
Slika 5. prikazuje uređaj za određivanje točke ekvivalencije tenzida koji se sastoji od 808 Titrand-a, Metrohm-a 806 s promjenjivom jedinicom i 801 Metrohm titracijskog stalka. Uređaj je povezan s računalom. Uz pomoć programa Tiamo odredile su se koncentracije CPC-a i CAPB-a u uzorcima. Uređaj je namješten tako da se titrant dodavao u inkrementima u kojima je odziv signala bio 2-5mV/min. Tijekom titracije uzorci su se miješali na magnetskoj miješalici. Kao indikator u direktnim potenciometrijskim titracijama koriste se tenzidne selektivne elektrode. One ovise o aktivitetu iona u otopini. Tenzidna selektivna elektroda na vrhu ima ionsko – izmjenjivačku membranu.



Slika 5. Uređaj za određivanje koncentracije tenzida. Titracijski sustav s lijeve strane se sastoji od 808 Titrand-a (a), Metrohm-a 806 s promjenjivom jedinicom čija je cjevčica uvedena u otopinu titranta (b). Desno je 801 miješalica koja se sastoji magnetske miješalice (c) i stalka za pridržavanje elektroda te nastavaka za dokapavanje inkremenata titranta (d). Cijeli uređaj povezan je s računalom (e).

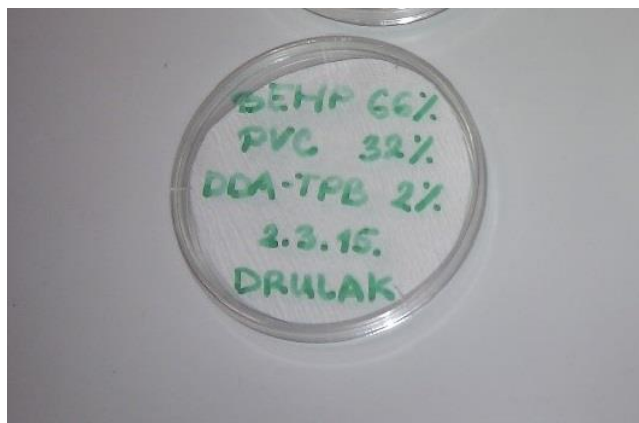
### 3.1.1. PRIPREMA MEMBRANE ZA TENZIDNU SELEKTIVNU ELEKTRODU

Elektroda koja se koristila za analizu tenzida u tekućinama za ispiranje usta je bis(2-etilheksil ftalat) ili BEHP. 0,0036g inofora otopi se u staklenoj čaši od 10 mL s 2 mL tetrahidrofurana (THF). Nastane prozirna otopina. U drugu čašu od 10 mL se doda 0,06g PVC-a (bijele boje) i 131,13  $\mu\text{L}$  BEHP ( $65,57 \mu\text{L} \times 2$ ). PVC se nije otopio u toj količini BEHP-a. Sadržaj prve čaše se prelije u drugu i smjesa se miješa na ultrazvučnoj kupelji par minuta dok se talog ne otopi. Dobivena homogena bezbojna tekućina se izlije u kalup i ostavi 24-48h da se stvrdne (*Slika 6.*). Tetrahidrofuran ispari pa se volumen membrane reducira i ostane tanki listić.



*Slika 6.* Kalup za izradu membrana. Sastoji se od ravne staklene podloge (a) na koju se stavi valjkasti stakleni kalup koji je šupalj (b). Podloga i kalup se učvrste pomoću gumice (c). Otopina za izradu membrane ulije se u kalup (d).

Dobivene membrane se izvade iz kalupa i izrežu na male krugove pomoću posebnog rezača. Iz jednog predloška dobije se 6 krugova koji služe kao membrane za određivanje površinski aktivnih tvari. Membrane se čuvaju u petrijevim zdjelicama koje su obložene filter-papirom (*Slika 7.*).



Slika 7. Petrijeva zdjelica obložena filter papirom za čuvanje membrana

### 3.1.2. TENZIDNA SELEKTIVNA ELEKTRODA

Tenzidne selektivne elektrode su senzori koji pretvaraju aktivitet iona u otopini u električni potencijal. U ovom radu koristila se elektroda s ionsko – izmjenjivačkom membranom. Membrana se sastoji od tvari koja ima mogućnost izmjene iona (ionsko – izmjenjivačke tvari otopljenje u PVC-u). Tvari koje se koriste za pripremu ionsko – izmjenjivačke membrane su posebni organski polimeri. Infor daje elektroaktivnost membrane. Tenzidna selektivna elektroda je duguljasta plastična cjevčica unutar koje se nalazi električni vodič, tj. unutrašnja referentna elektrode (platinska žica) i unutrašnja tekućina, tj. referentni elektrolit (voda). Ionsko – izmjenjivačka membrana nalazi se s donje strane elektrode (Slika 8.).



Slika 8. Tenzidna selektivna elektroda za određivanje tenzida

### 3.1.3. ODZIV TENZIDNE SELEKTIVNE ELEKTRODE

Kationski tenzidi koji se nalaze u tekućinama za ispiranje usta određivali su se pomoću anionskog tenzida natrijevog dodecilsulfata (SDS). SDS je natrijeva sol estera sumporne kiseline i alkohola dodekanola. To je organski spoj čija formula glasi  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$ . Kationski tenzidi stvaraju ionske parove s tenzidima suprotnog naboja. Pojava se može opisati sljedećom reakcijskom jednadžbom:



gdje je  $\text{K}^+$  kationski tenzid (CPC, CAPB), a  $\text{A}^-$  anionski tenzid (SDS).

Na temelju ranije spomenute Nernstove jednadžbe može se izračunati elektromotorna sila koja se uspostavlja na membrani elektrode. Ako se koristi Nerstov nagib elektrode S i aktivitet analita, jednadžba se može zapisati:

$$E = E^\circ + S \cdot \log a_{\text{K}^+} \quad (6)$$

Svi uzorci su pripremljeni na isti način. U čašu od 50ml stavljena je određena količina tekućine za ispiranje usta, destilirana voda i magneti. Pripremljena otopina za analizu stavljena je na 801 Metrohm miješalicu. Zatim su u otopinu stavljene elektrode koje su fiksirane na stalku. Elektroda BEHP je imala dobar odziv. Za određivanje koncentracije kationskog tenzida, titracija se vršila pomoću SDS-a. Program Tiamo samostalno je dozirao inkremente titranta. Točke ekvivalencije su određene instrumentalno na temelju prve derivacije  $dE/dV$  i prikazane grafički (ovisnost elektromotorne sile o volumenu titranta). Krivulja potenciometrijske titracije analita (kationski tenzid) titrantom (anionski tenzid) je sigmoidna. U početku titracije je elektromotorna sila pozitivna, zatim u blizini točke ekvivalencije dolazi do naglog pada nakon čega vrijednost elektromotorne sile ustaljeno blago pada.

Za svaki uzorak vodice za ispiranje usta (MW1, MW2, MW3 i MW5) napravljeno je 10-ak mjerenja. Za izračun koncentracije kationskih tenzida uzimala su se četiri reprezentativna mjerenja. Da bi se provjerili dobiveni rezultati, radila su se po dva mjerenja sa standardnim dodatkom (CPC). Prvo se naprave dva mjerenja otopine samo sa čistim standardnim dodatkom (voda i CPC), a zatim dva mjerenja otopine uzorka u koju se dodao standardni dodatak (voda, CPC i tekućina za ispiranje usta). Za uzorke koji sadrže amfolitske tenzide

podešavala se pH vrijednost otopine na  $\text{pH} \approx 4,2$ . Koncentracije prisutnih kationskih tenzida izračunale se se na temelju utrošenog volumena titranta.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE MW1

MW1 je plava vodica za ispiranje usta marke Dentalux. Ona sadrži kokamidopropil betain. Za određivanje koncentracije prisutnog amfolitskog tenzida u čašu od 50ml otpipetiralo se 20mL vode, 0,5mL MW1 i 10 $\mu$ L octene kiseline (HAc) koncentracije 5mol/dm<sup>3</sup>. Pripravilo se 10 istih otopina s pH  $\approx$  4,2 i napravila su se mjerenja. Zatim su se napravila dva mjerenja s 0,5mL CPC-a i 20mL vode, te na kraju dva mjerenja s 20mL vode, 0,5mL MW1, 10 $\mu$ L octene kiseline i 0,5mL CPC-a (*Tablica 2*). Snižanjem pH vrijednosti na 4,2 CAPB se ponaša kao kationska površinski aktivna tvar.

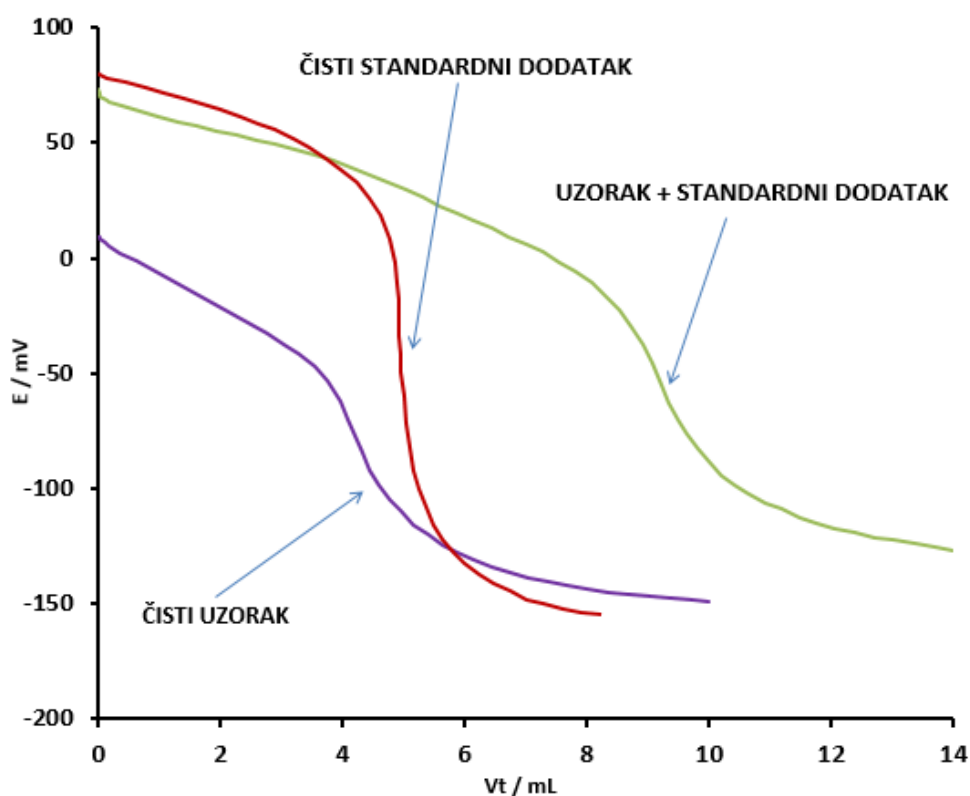
*Tablica 2.* Vrijednosti titracijskih parametara pri analizi MW1

<b>H<sub>2</sub>O/mL</b>	<b>Analit: CAPB/mL</b>	<b>Titrant: SDS/mol<math>\text{dm}^{-3}</math></b>	<b>Podešavanje pH: HAc (10<math>\mu</math>L)/mol<math>\text{dm}^{-3}</math></b>	<b>Standardni dodatak: CPC (<math>c=3,9056 \cdot 10^{-3}</math> mol<math>\text{dm}^{-3}</math>)/mL</b>
20	0,5	$4 \cdot 10^{-4}$	5	0,5

Na *Slici 9.* je grafički prikaz dobivenih rezultata mjerenja CAPB-a u uzorku MW1. Ljubičasta krivulja prikazuje titraciju MW1, vode i HAc-a s SDS-om. Krivulja je sigmoidnog oblika i vidljiv je nagli pad oko točke ekvivalencije koja se nalazi negdje između 4 i 5 mL. Ukupni volumen dodanog titranta je 10 mL. Crvena krivulja prikazuje titraciju standardnog dodatka i vode. Točka ekvivalencije je na području između 5 i 5,5 mL. Zelena krivulja prikazuje titraciju MW1, vode, standardnog dodatka i HAc-a. Dodano je ukupno 14 mL SDS-a da bi se moglo jasno vidjeti područje točke ekvivalencije. Točka ekvivalencije trebala bi se nalaziti desno od točaka ekvivalencije ljubičaste i crvene krivulje. Točnije, točka ekvivalencije zelene krivulje trebala bi biti jednaka zbroju srednjih vrijednosti volumena točaka ekvivalencije ljubičaste i crvene krivulje.

Koncentracija CAPB-a izračunala se na temelju utrošenog volumena SDS-a. Koncentracija SDS-a iznosi  $4 \cdot 10^{-4}$  mol $\text{dm}^{-3}$ , a utrošeni volumen za staranje ionskog para KA je 4,1785

mL (srednja vrijednost). Za određivanje utrošenog volumena koristile su se četiri dobivene vrijednosti točke ekvivalencije koje se podudaraju i izračunala se njihova srednja vrijednosti. U svaku otopinu uzorka dodalo se 0,5 mL MW1. Kao standardni dodatak koristio se CPC koncentracije  $3,9056 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Volumen utrošenog SDS-a za titraciju CPC-a iznosi 4,882 mL (srednja vrijednost dva mjerenja). Ukupni volumen utrošenog titranta za titraciju CAPB-a i CPC-a iznosi 9,203 mL (srednja vrijednost dva mjerenja), a ukupni volumen analita iznosi 21,01 mL.



Slika 9. Prikaz ovisnosti elektromotorne sile o volumenu SDS-a  $c = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  za titraciju MW1, kao senzor koristila se tenzidna elektroda.

Na temelju poznatih podataka, izračunala se koncentracija CAPB-a na sljedeći način:

$$c(\text{SDS}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V(\text{SDS}) = 4,1785 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

$$V(\text{MW1}) = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

$$n_1 = c(\text{SDS}) \times V(\text{SDS}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \times 4,1785 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 1,6714 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$



$$c(\text{CAPB}) = n_1 / V (\text{MW1}) = 1,6714 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 3,3428 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$$

Koncentracija CAPB-a u 0,5 mL MW1 iznosi  $3,3428 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ . Pomoću titracije sa standardnim dodatkom može se provjeriti dobiveni rezultat:

$$c (\text{SDS}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ moldm}^{-3}$$

$$V (\text{SDS}) = 4,822 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

$$\underline{V (\text{MW1}) = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}$$

$$n_2 = c (\text{SDS}) \times V (\text{SDS}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ moldm}^{-3} \times 4,822 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 1,9528 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$c (\text{CPC}) = n_2 / V (\text{MW1}) = 1,9528 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 3,9056 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$$

Množina standardnog dodatka je  $n_2$ . U analizi ostale dvije vodice za ispiranje usta (MW2 i MW3) koristile su se iste ove dvije titracije standardnog dodatka s SDS-om, stoga se u izračunima koristi ista vrijednost  $n_2$ . Zbroj  $n_1$  i  $n_2$  daje ukupni broj molova tenzida prisutnih u otopini analita.

$$n_{\text{uk}} = n_1 + n_2 = 1,6714 \cdot 10^{-6} \text{ mol} + 1,9528 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 3,6242 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$c (\text{CAPB} + \text{CPC}) = n_{\text{uk}} / V (\text{MW1}) + V (\text{CPC}) = 3,6242 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 1 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 3,6242 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$$

$$c (\text{SDS}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ moldm}^{-3}$$

$$V (\text{SDS}) = 9,203 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

$$\underline{V_{\text{uk}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}$$

$$n_{\text{uk}} = c (\text{SDS}) \times V (\text{SDS}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ moldm}^{-3} \times 9,203 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 3,6812 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$c_{\text{uk}} = n_{\text{uk}} / V_{\text{uk}} = 3,6812 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 1 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 3,6812 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$$

Koncentracija CAPB + CPC izračunata iz pojedinačnih uzoraka približno je jednaka koncentraciji izračunatoj na temelju utrošenog volumena SDS-a:  $3,6242 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3} \approx 3,6812 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ .

Drugi način provjere:

$$n_{\text{uk}} = 3,6812 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n_2 = 1,9528 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\underline{V (\text{CPC}) = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}$$

$$n_1 = n_{\text{uk}} - n_2 = 3,6812 \cdot 10^{-6} \text{ mol} - 1,9528 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 1,7284 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$c(\text{CPC}) = n_1 / V(\text{MW1}) = 1,7284 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 3,4568 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$$

Koncentracija izračunata na temelju utrošenog volumena za titraciju MW1 je približno jednaka koncentraciji izračunatoj na temelju utrošenog volumena za titraciju sa standardnim dodatkom:  $3,3428 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3} \approx 3,4568 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ .

Za provjeru koncentracije tenzida u ostale tri tekućine za ispiranje usta koristi se prvi način.

Izračun masene koncentracije:

$$n(\text{CAPB}) = 1,6714 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$M(\text{CAPB}) = 342,52 \text{ gmol}^{-1}$$

$$\underline{V = 0,5 \text{ dm}^3}$$

$$m(\text{CAPB}) = n \times M = 1,6714 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \times 342,52 \text{ gmol}^{-1} = 0,5725 \text{ mg}$$

$$\gamma(\text{CAPB}) = m / V = 0,5725 \text{ mg} / 0,5 \text{ dm}^3 = 1,145 \text{ mgdm}^{-3}$$

Masena koncentracija CAPB-a u ispitivanom uzorku iznosi  $1,145 \text{ mgdm}^{-3}$ .

Izračun % CAPB-a prisutnog u MW1:

$$c(\text{CAPB}) = 3,3428 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$$

$$V(\text{MW1}) = 0,5 \text{ dm}^3$$

$$\underline{M(\text{CAPB}) = 342,52 \text{ gmol}^{-1}}$$

$$m(\text{CAPB}) = c(\text{CAPB}) \times V(\text{MW1}) \times M(\text{CAPB})$$

$$= 3,3428 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3} \times 0,5 \text{ dm}^3 \times 342,52 \text{ gmol}^{-1}$$

$$= 0,5725 \text{ g}$$

$$m(\text{MW1}) \approx 500 \text{ g}$$

$$w(\text{CAPB}) = m(\text{CAPB}) / m(\text{MW1}) = 0,5725 \text{ g} / 500 \text{ g} \approx 0,1145 \%$$

U tekućini za ispiranje usta MW1 od 500 mL nalazi se otprilike 0,11% CAPB-a.

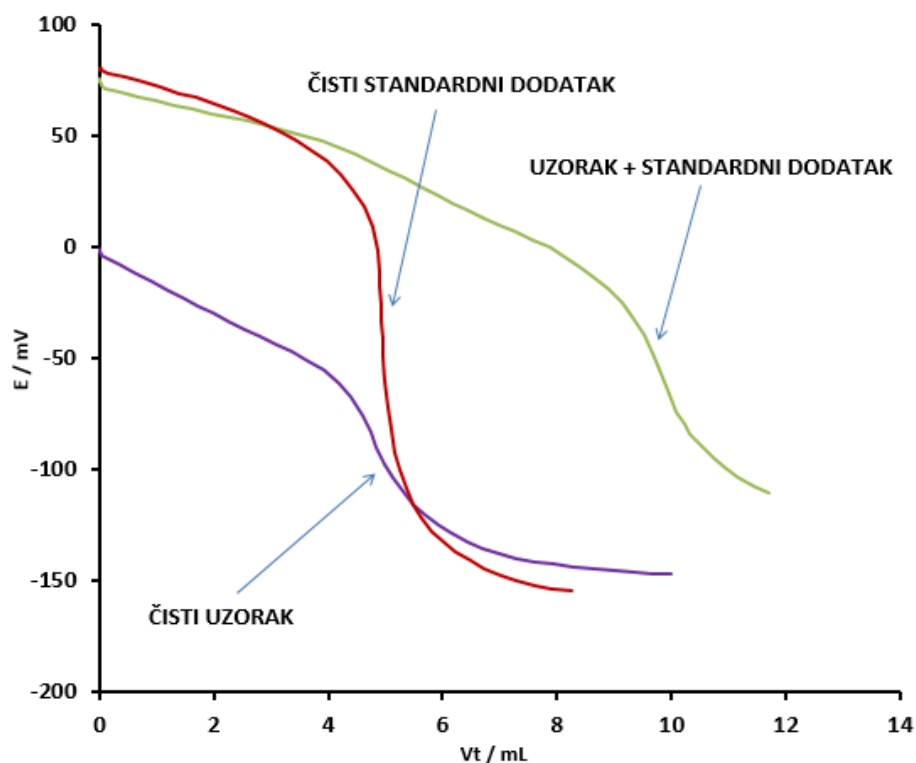
## 4.2. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE MW2

Drugi ispitivani uzorak je svijetlo plava vodica za ispiranje usta također marke Dentalux koja sadrži amfolitski tenzid kokamidopropil betain. Za ispitivanje uzorka otpipetiralo se 0,5 mL vodice za ispiranje usta u čašu od 50 mL i dodalo se 20 mL vode. U *Tablici 3.* nalaze se vrijednosti korištenih tvari za potenciometrijsku titraciju i izračun koncentracije CAPB-a.

*Tablica 3.* Vrijednosti titracijskih parametara pri analizi MW2

<b>H<sub>2</sub>O/mL</b>	<b>Analit: CAPB/mL</b>	<b>Titrant: SDS/mol<math>\text{dm}^{-3}</math></b>	<b>Podešavanje pH: HAc (10<math>\mu\text{L}</math>)/mol<math>\text{dm}^{-3}</math></b>	<b>Standardni dodatak: CPC (<math>c=3,9056 \cdot 10^{-3}</math> mol<math>\text{dm}^{-3}</math>)/mL</b>
20	0,5	$4 \times 10^{-4}$	5	0,5

*Slika 10.* je grafički prikaz dobivenih rezultata. Ljubičastom krivuljom prikazana su mjerenja 0,5 mL MW2. Točke ekvivalencije se nalaze oko 5 mL. Kako je i u ovoj vodici prisutan amfolitski tenzid, dodala se octena kiselina za snižavanje pH vrijednosti (pH  $\approx$  4,2). Crvenom krivuljom prikazana su mjerenja sa standardnim dodatkom, a zelenom krivuljom mjerenja CAPB + CPC čije su točke ekvivalencije oko 10 mL.



Slika 10. Prikaz ovisnosti elektromotorne sile o volumenu SDS-a  $c = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  za titraciju MW2, kao senzor koristila se tenzidna elektroda.

Izračun koncentracije CAPB-a prisutnog u MW2:

$$c(\text{SDS}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V(\text{SDS}) = 4,7677 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

$$\underline{V(\text{MW2}) = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}$$

$$n_1 = c(\text{SDS}) \times V(\text{SDS}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \times 4,7677 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 1,90708 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$c(\text{CAPB}) = n_1 / V(\text{MW2}) = 1,90708 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 3,81416 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Izračunatu množinu za standardni dodatak korišten u MW1 iskoristio se za izračun koncentracije CAPB + CPC:

$$n_2 = 1,9528 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\underline{V_{\text{uk}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}$$

$$n_{\text{uk}} = n_1 + n_2 = 1,90708 \cdot 10^{-6} \text{ mol} + 1,9528 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 3,85988 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$c_{\text{uk}} = n_{\text{uk}} / V_{\text{uk}} = 3,85988 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 1 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 3,85988 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{SDS}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V(\text{SDS}) = 9,9435 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

$$\underline{V_{\text{uk}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}$$

$$n_{\text{uk}} = c(\text{SDS}) \times V(\text{SDS}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \times 9,9435 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 3,9774 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$c_{\text{uk}} = n_{\text{uk}} / V_{\text{uk}} = 3,6812 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 1 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 3,9774 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Koncentracija CAPB-a u MW1 približno je jednaka koncentraciji u MW2:  $3,3428 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \approx 3,81416 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Izračun masene koncentracije:

$$n(\text{CAPB}) = 1,90708 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$M(\text{CAPB}) = 342,52 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\underline{V = 0,5 \text{ dm}^3}$$

$$m(\text{CAPB}) = n \times M = 1,90708 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \times 342,52 \text{ g mol}^{-1} = 0,6532 \text{ mg}$$

$$\gamma(\text{CAPB}) = m / V = 0,6532 \text{ mg} / 0,5 \text{ dm}^3 = 1,306 \text{ mg dm}^{-3}$$

Masena koncentracija CAPB-a u ispitivanom uzorku iznosi  $1,306 \text{ mg dm}^{-3}$ .

Izračun % CAPB-a prisutnog u MW2:

$$c(\text{CAPB}) = 3,81416 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V(\text{MW2}) = 0,5 \text{ dm}^3$$

$$\underline{M(\text{CAPB}) = 342,52 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$m(\text{CAPB}) = c(\text{CAPB}) \times V(\text{MW2}) \times M(\text{CAPB})$$

$$= 3,81416 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \times 0,5 \text{ dm}^3 \times 342,52 \text{ g mol}^{-1}$$

$$= 0,6532 \text{ g}$$

$$m(\text{MW2}) \approx 500 \text{ g}$$

$$w(\text{CAPB}) = m(\text{CAPB}) / m(\text{MW2}) = 0,6532 \text{ g} / 500 \text{ g} \approx 0,1306 \%$$

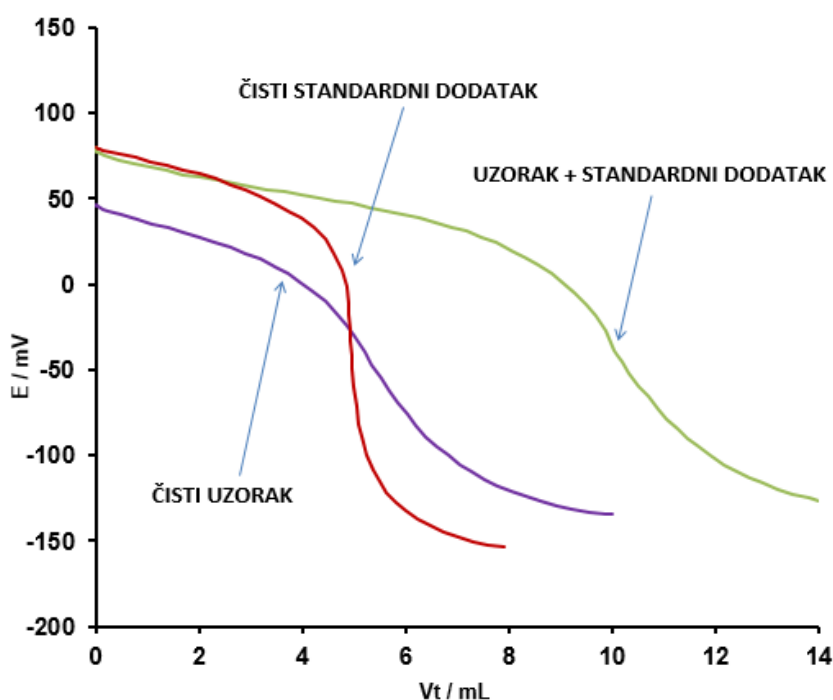
U tekućini za ispiranje usta MW2 od 500 mL nalazi se otprilike 0,13% CAPB-a.

### 4.3. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE MW3

MW3 je jedina vodica za ispiranje usta u ovom radu drugog proizvođača (Oral B). Ostale tri vodice sadrže CAPB dok MW3 sadrži CPC. S obzirom da je CPC kationski tenzid, nije se morala podešavati pH vrijednost. U *Tablici 4.* nalaze se vrijednosti volumena i koncentracija tvari koje su se koristile za titraciju.

*Tablica 4.* Vrijednosti titracijskih parametara pri analizi MW3

H <sub>2</sub> O/mL	Analit: CPC/mL	Titrant: SDS/mol $\text{dm}^{-3}$	Standardni dodatak: CPC ( $c=3,9056 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\text{dm}^{-3}$ )/mL
20	1,5	$4 \cdot 10^{-4}$	0,5



*Slika 11.* Prikaz ovisnosti elektromotorne sile o volumenu SDS-a  $c = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\text{dm}^{-3}$  za titraciju MW3, kao senzor koristila se tenzidna elektroda.

Na grafičkom prikazu dobivenih rezultata (*Slika 11.*) ljubičastom krivuljom su označena mjerenja množine CPC-a u 1,5 mL MW3. Točke ekvivalencije se nalaze oko 5,5 i 6 mL.

Crvena krivulja je titracija standardnog dodatka, a zelena krivulja je titracija CPC + CPC čija točka ekvivalencije se nalazi oko 10,5 mL.

Izračun koncentracije:

$$c(\text{SDS}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V(\text{SDS}) = 5,2652 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

$$\underline{V(\text{MW3}) = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}$$

$$n_1 = c(\text{SDS}) \times V(\text{SDS}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \times 5,2652 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 2,1061 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$c(\text{CPC}) = n_1 / V(\text{MW3}) = 2,1061 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 1,4041 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Provjera rezultata:

$$n_2 (\text{standardni dodatak}) = 1,9528 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\underline{V_{\text{uk}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}$$

$$n_{\text{uk}} = n_1 + n_2 = 2,1061 \cdot 10^{-6} \text{ mol} + 1,9528 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 4,0589 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$c_{\text{uk}} = n_{\text{uk}} / V_{\text{uk}} = 4,0589 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 2 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 2,029 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{SDS}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V(\text{SDS}) = 10,02 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

$$\underline{V_{\text{uk}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}$$

$$n_{\text{uk}} = c(\text{SDS}) \times V(\text{SDS}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \times 10,02 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 4,008 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$c_{\text{uk}} = n_{\text{uk}} / V_{\text{uk}} = 4,008 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 2 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 2,004 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Koncentracija CPC-a u 1,5 mL MW3 se razlikuje od koncentracija CAPB-a u MW1 i MW2. Koncentracija CPC-a je skoro 3 puta manja od koncentracija CAPB-a.

Izračun masene koncentracije:

$$n(\text{CPC}) = 2,1061 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$M(\text{CPC}) = 339,99 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\underline{V = 0,25 \text{ dm}^3}$$

$$m(\text{CPC}) = n \times M = 2,1061 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \times 339,99 \text{ g mol}^{-1} = 0,7161 \text{ mg}$$

$$\gamma(\text{CPC}) = m / V = 0,7161 \text{ mg} / 0,25 \text{ dm}^3 = 2,864 \text{ mg dm}^{-3}$$

Masena koncentracija CPC-a u ispitivanom uzorku iznosi  $2,864 \text{ mg dm}^{-3}$ .

Izračun % CPC-a prisutnog u MW3:

$$c(\text{CPC}) = 1,4041 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V(\text{MW2}) = 0,25 \text{ dm}^3$$

$$\underline{M(\text{CPC}) = 339,99 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$m(\text{CPC}) = c(\text{CPC}) \times V(\text{MW2}) \times M(\text{CPC})$$

$$= 1,4041 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \times 0,25 \text{ dm}^3 \times 339,99 \text{ g mol}^{-1}$$

$$= 0,1193 \text{ g}$$

$$m(\text{MW3}) \approx 250 \text{ g}$$

$$w(\text{CPC}) = m(\text{CPC}) / m(\text{MW3}) = 0,1193 \text{ g} / 250 \text{ g} \approx 0,0477\%$$

U tekućini za ispiranje usta MW3 od 250 mL nalazi se otprilike 0,048% CPC-a.

#### **4.4. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE MW5**

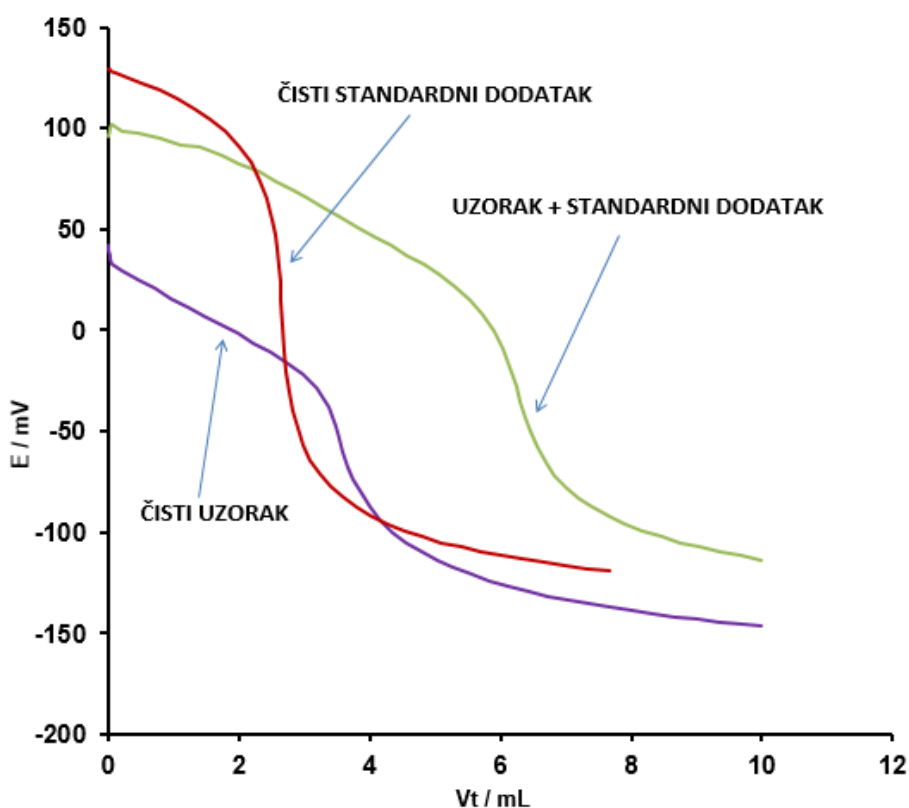
Četvrti uzorak koji sadrži površinski aktivnu tvar je zelena tekućina za ispiranje usta Dentalux Mint. Kao i druge dvije vodice za ispiranje usta marke Dentalux i ova sadrži amfolitski tenzid kokamidopropil betain. CAPB je amfolitski tenzid te se trebao sniziti pH ( $\text{pH} \approx 4,2$ ) pomoću octene kiseline kako bi se on u otopini ponašao kao kationski tenzid. U *Tablici 5.* nalaze se vrijednosti korištenih tvari za potencijometrijsku titraciju i izračun koncentracije CAPB-a.



Tablica 5. Vrijednosti tvari korištenih u analizi MW5

H <sub>2</sub> O/mL	Analit: CAPB/mL	Titrant: SDS/mol $\text{dm}^{-3}$	Podešavanje pH: HAc (10 $\mu\text{L}$ )/mol $\text{dm}^{-3}$	Standardni dodatak: CPC ( $c=3,9056 \cdot 10^{-3}$ mol $\text{dm}^{-3}$ )/mL
20	0,5	$7,84 \times 10^{-4}$	5	0,5

Na *Slici 12*. ljubičastom krivuljom su označena mjerenja koncentracije CAPB-a u 0,5 mL MW5. Točke ekvivalencije se nalaze između 3,5 i 4 mL. Crvena krivulja je titracija standardnog dodatka, a zelena krivulja titracija CAPB + CPC čija se točka ekvivalencije nalazi između 6,5 i 7 mL. U ovoj titraciji koristila se novopripravljena otopina SDS-a koncentracije  $7,84 \cdot 10^{-4}$  mol $\text{dm}^{-3}$ . Ova koncentracija je gotovo dva puta veća od korištene koncentracije u prethodna tri mjerenja. Stoga je utrošak titranta manji nego u prethodnim mjerenjima.



*Slika 11*. Prikaz ovisnosti elektromotorne sile o volumenu SDS-a  $c = 4 \cdot 10^{-4}$  mol $\text{dm}^{-3}$  za titraciju MW5, kao senzor koristila se tenzidna elektroda.

Izračun koncentracije:

$$c(\text{SDS}) = 7,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V(\text{SDS}) = 3,5298 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

$$\underline{V(\text{MW5}) = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}$$

$$n_1 = c(\text{SDS}) \times V(\text{SDS}) = 7,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \times 3,5298 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 2,7674 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$c(\text{CPC}) = n_1 / V(\text{MW5}) = 2,7674 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 5,5593 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$n_2 (\text{standardni dodatak}) = 2,1101 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n_{\text{uk}} = n_1 + n_2 = 2,7674 \cdot 10^{-6} \text{ mol} + 2,1101 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 4,8775 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$c_{\text{uk}} = n_{\text{uk}} / V_{\text{uk}} = 4,8775 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 1 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 4,8775 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{SDS}) = 7,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V(\text{SDS}) = 6,33175 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

$$\underline{V_{\text{uk}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}$$

$$n_{\text{uk}} = c(\text{SDS}) \times V(\text{SDS}) = 7,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \times 6,33175 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 4,964 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$c_{\text{uk}} = n_{\text{uk}} / V_{\text{uk}} = 4,964 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 1 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 4,964 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Koncentracija CAPB-a u 0,5 mL MW5 iznosi  $5,5593 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Od svih ispitivanih vodica za ispiranje usta, Dentalux Mint sadrži najveću koncentraciju tenzida.

Izračun masene koncentracije:

$$n(\text{CAPB}) = 2,7674 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$M(\text{CAPB}) = 342,52 \text{ gmol}^{-1}$$

$$\underline{V = 0,5 \text{ dm}^3}$$

$$m(\text{CAPB}) = n \times M = 2,7674 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \times 342,52 \text{ gmol}^{-1} = 0,9479 \text{ mg}$$

$$\gamma(\text{CAPB}) = m / V = 0,9479 \text{ mg} / 0,5 \text{ dm}^3 = 1,896 \text{ mg dm}^{-3}$$

Masena koncentracija CAPB-a u ispitivanom uzorku iznosi  $1,896 \text{ mg dm}^{-3}$ .

Izračun % CAPB-a prisutnog u MW5:

$$c(\text{CAPB}) = 5,5593 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V(\text{MW5}) = 0,5 \text{ dm}^{-3}$$

$$\underline{M(\text{CAPB}) = 342,52 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$\begin{aligned} m(\text{CAPB}) &= c(\text{CAPB}) \times V(\text{MW5}) \times M(\text{CAPB}) \\ &= 5,5593 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \times 0,5 \text{ dm}^{-3} \times 342,52 \text{ g mol}^{-1} \\ &= 0,9521 \text{ g} \end{aligned}$$

$$m(\text{MW5}) \approx 500 \text{ g}$$

$$w(\text{CAPB}) = m(\text{CAPB}) / m(\text{MW5}) = 0,9521 \text{ g} / 500 \text{ g} \approx 0,1904 \%$$

U tekućini za ispiranje usta MW5 od 500 mL nalazi se otprilike 0,19% CAPB-a.

#### 4.6. RASPRAVA REZULTATA

Četiri analizirane tekućine za ispiranje usta sadrže tenzide. MW1, MW2 i MW5 su vodice istog proizvođača i sve tri sadržavaju amfolitski tenzid CAPB. Kako bi se odredila točna koncentracija tog tenzida, pH je snižen na 4,2. Pri toj pH vrijednosti, CAPB se ponaša kao kationski tenzid jer je karboksilatna skupina protonirana i tenzid ima pozitivan naboj koji mu daje kvaterni amonijev kation. Tekućina za ispiranje usta MW3 sadrži kationski tenzid CPC te nije bilo potrebno podešavati pH vrijednost otopine.

Sva mjerenja su izvršena pomoću elektrode s BEHP membranom koja je dala dobar odziv. Kao titrant koristio se anionski tenzid SDS koji stvara ionski par s kationskim tenzidom. Koncentracija SDS-a korištenog za titraciju bila je reda veličine  $10^{-4}$  na temelju pretpostavljenih redova veličina koncentracija tenzida. Ova koncentracija titranta dala je jasni grafički prikaz titracije. Grafički je prikazana ovisnost elektromotorne sile (E/mV) o utrošenom volumenu titranta (V/mL). Na grafu se može vidjeti pravilna sigmoidna krivulja s jasnim područjem točke ekvivalencije. Na početku titracije je elektromotorna sila pozitivna jer su u analitu prisutni kationski tenzidi. Kako se smanjuje koncentracija kationskih tenzida stvaranjem ionskih parova KA, vrijednost elektromotorne sile postaje

negativna. U području blizu točke ekvivalencije dolazi do naglog pada krivulje. Razlika elektromotorne sile između početka i kraja titracije je oko 150mV.

Za svaki se uzorak napravilo 10-ak mjerenja čistog uzorka i 2 mjerenja sa standardnim uzorkom, te 2 mjerenja čistog standardnog uzorka. Od 10-ak mjerenja koristila su se 4 reprezentativna i pomoću njih se izračunala koncentracija prisutnog tenzida. U *Tablici 6.* nalaze se koncentracije CAPB-a i CPC-a, masene koncentracije te njihov postotak u tekućinama za ispiranje usta.

*Tablica 6.* Koncentracije i postotak tenzida prisutnih u ispitivanim uzorcima

Uzorak	CAPB/ mol $\text{dm}^{-3}$	CPC/ mol $\text{dm}^{-3}$	CAPB/ mg $\text{dm}^{-3}$	CPC/ mg $\text{dm}^{-3}$	% u uzorku
MW1	$3,3428 \cdot 10^{-3}$	/	1,145	/	0,1145
MW2	$3,81416 \cdot 10^{-3}$	/	1,306	/	0,1306
MW3	/	$1,4041 \cdot 10^{-3}$	/	2,864	0,0477
MW5	$5,5593 \cdot 10^{-3}$	/	1,896	/	0,1904

Sve koncentracije su reda veličine  $10^{-3}$ . Najveću koncentraciju tenzida ima MW5 (Dentalux Mint), a najmanju MW3 (Oral B). Najveću masenu koncentraciju ima MW3 (Oral B), a najmanju MW1 (Dentalux). Najveći postotak u uzorku ima MW5, a najmanji MW3.

Tekućine za ispiranje usta sadrže od 0,1 do 2 % CAPB-a. Ispitivane vodice (MW1, MW2 i MW5) sadrže između 0,1 i 0,2% CAPB-a što je u skladu s literaturnim podacima.

Do 0,1% CPC-a bezopasno je ako se koristi kratki period, a u tekućinama za ispiranje usta nalazi se od 0,05 do 0,1% CPC-a. Vodica za ispiranje usta MW3 ima 0,0477% .

Vrijednosti količine prisutnih tanzida nisu navedene na ambalaži ispitivanih tekućina za ispiranje usta.

## 5. ZAKLJUČAK

- Koncentracija prisutnih tenzida određena je direktnom potenciometrijom pomoću tenzidne elektrode.
- Iz dobivenih rezultata može se vidjeti da najveću količinu tenzida sadrži Dentalux Mint i ona iznosi oko 0,19% CAPB-a ( $5,5593 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ ).
- Najmanje tenzida nalazi se u tekućini za ispiranje usta Oral B. Tekućina sadrži 0,048% CPC-a ( $1,4041 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ ).
- Udjeli tenzida CAPB-a u preostale dvije tekućine za ispiranje usta Dentalux iznose 0,11% ( $3,3428 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ ) i 0,13% ( $3,81416 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$ ).

## 6. POPIS LITERATURE

- [1] A. J. Bard, L. R. Faulker, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, II. izdanje, Wiley, New York, 2000.
- [2] Alternatives to sulfate shampoos: Cocamidopropyl betaine, 08.06.2010., <http://www.thenaturalhavenbloom.com/2010/06/alternatives-to-sulfate-shampoos.html>, 24.06.2015.
- [3] D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, 3. izdanje, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
- [4] [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cetylpyridinium\\_chloride.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cetylpyridinium_chloride.png), 24.06.2015.
- [5] I. Rezić, T. Pušić, Lj. Bokić, *Kemija u industriji*, Vol. 56 No. 11 (2007.), 557.
- [6] J. Cross, E. J. Singer, *Cationic Surfactants: Analytical and Biological Evaluation*, Marcel Dekker Inc., New York, 1994., 235 - 237
- [7] L. Krišto, I. Križić, *Sinteza novih kinuklidinijevi spojeva kao mogućih površinski aktivnih tvari*, [http://www.unizg.hr/rektorova/upload/RN\\_14\\_15\\_Krizic\\_Kristo.pdf](http://www.unizg.hr/rektorova/upload/RN_14_15_Krizic_Kristo.pdf), 23.06.2015., 9-10.
- [8] L. Lubina, 08.05.2010., *Vodice za ispiranje usta*, <http://www.mojstomatolog.hr/vodice-za-ispiranje-usta/>, 07.04.2015.
- [9] M. Sak-Bosnar, *Odabrana područja analitičke kemije*, 16.07.2014., <http://www.scribd.com/doc/234116038/Odabrana-Poglavlja-Analiticke-Kemije#scribd>, 07.04.2015.
- [8] P. Huges, *Therapeutic Mouthrinsing: An Effective Component to Oral Hygiene*, <http://www.dentalcare.com/en-US/dental-education/continuing-education/ce317/ce317.aspx?ModuleName=coursecontent&PartID=2&SectionID=-1>, 23.06.2015.
- [10] *Tehnološki procesi organske industrije*, [http://tkojetko.irb.hr/documents/16691\\_2083.pdf](http://tkojetko.irb.hr/documents/16691_2083.pdf), 23.06.2015., 11-12.
- [11] V. P. Shirinsky, <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1057>, 26.06.2015., 23.06.2015