

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Tomislav Golubičić

**Određivanje anionskih tenzida MBAS metodom**

(Determination of anionic surfactants with MBAS method)

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredni voditelj: dr. sc. Olivera Galović

Osijek, 2016.

## SAŽETAK:

Tenzidi su površinski aktivne tvari koje smanjuju površinsku napetost tekućine. Smanjuju sile koje djeluju između dvije faze, čime se omogućuje nastajanje pjene, stvaranje vodene emulzije s tvarima s kojima se voda inače ne miješa, uljem i masnoćama.

Tenzidi su glavni sastojci detergenata. Osim toga, koriste se kao emulgatori, omekšivači, sredstva za stvaranje suspenzija, za zaštitu od korozije, za dezinfekciju, kao rashladna sredstva, u sredstvima za gašenje požara, u kozmetici.

Spektrofotometrijske metode za određivanje anionskih tenzida, poput MBAS metode (eng. *Methylene Blue Active Substances*), bazirane su na reakciji anionskog tenzida i kationske boje kao što je metilensko plavo.

Tijekom ovog istraživanja, određene su koncentracije anionskih tenzida u tri uzorka otpadnih voda detergentske industrije, koristeći MBAS metodu. Rezultati su uspoređeni s rezultatima određivanja dobivenim dvije godine ranije, te su pokazali zadovoljavajuće slaganje.

Ključne riječi: anionski tenzidi, MBAS metoda, uzorci otpadnih voda

## ABSTRACT:

Surfactants are surface active agents that reduce the surface tension of liquids. They lower the forces between two phases which brings to formation of foam and aqueous emulsion with substances that water does not normally mix with, oils and fats.

Surfactants are main ingredients of detergents. They are also used as emulgators, softeners, suspending agents, for corrosion protection, disinfection, refrigerants, extinguishing media, in cosmetics.

Spectrophotometric methods for anionic surfactants determination, as Methylene Blue Active Substances method (MBAS), are based on reaction of anionic surfactant and cationic dye, as methylene blue.

In this research, concentrations of anionic surfactants in three samples of detergent industry effluents were determined using MBAS method. The results were compared with results obtained two years earlier and showed satisfactory agreement.

**Keywords:** anionic surfactants, MBAS method, sample of detergent industry effluents

# Sadržaj

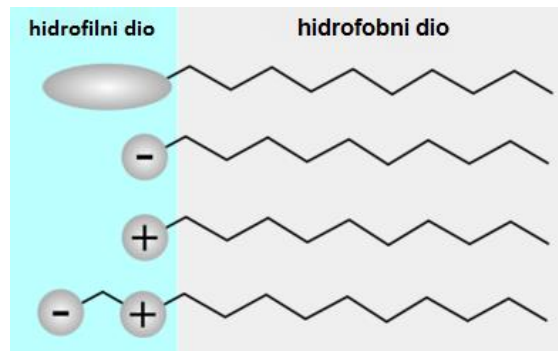
1. Uvod .....	1
1.1. Tenzidi .....	1
1.2. Anionski tenzidi .....	3
1.2.1. Metode za određivanje anionskih tenzida .....	4
1.2.2. MBAS metoda.....	5
1.3. Kationski tenzidi .....	6
1.4. Neionski tenzidi .....	6
1.5. Amfolitski tenzidi.....	6
2. Eksperimentalni dio.....	7
2.1. Reagensi .....	7
2.2. Aparatura.....	7
2.3. Postupak.....	7
3. Rezultati.....	10
4. Zaključak .....	13
5. Literatura .....	14

# 1. Uvod

## 1.1. Tenzidi

Tenzidima nazivamo površinski aktivne tvari. To su organski spojevi koji se sastoje od hidrofilnog i hidrofobnog dijela. Za njih kažemo da imaju glavu i rep. Glava je hidrofilna, označava se kao krug, a može imati pozitivan naboj, negativan naboj, pozitivan ili negativan naboj ovisno o uvjetima okoline i može biti bez naboja. Prema tome tenzide dijelimo na kationske, anionske, amfolitske i neionske (slika 1).

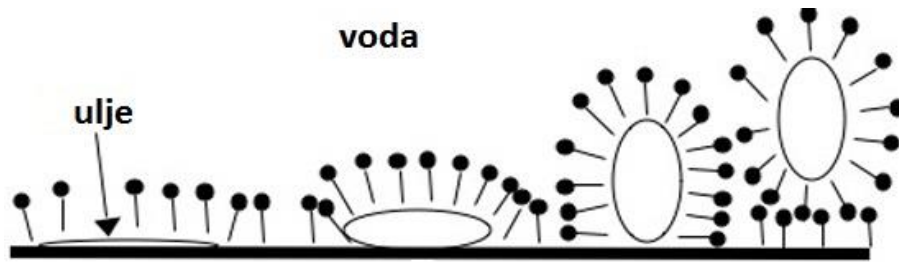
Rep je hidrofoban, označava se kao ravna crta ili valoviti rep, u pravilu je dugačak ugljikovodični lanac (8-20 ugljikovih atoma). Glava je sklona vodi, a rep odbija vodu i sklon je ulju.



**Slika 1.** Shematski prikaz molekule tenzida [1]

Tenzidi imaju dvije važne osobine: adsorpcija i molekulska samoudruživanje. Zbog tih osobina tenzidi se koriste kao emulgatori, omekšivači, detergentski, itd.

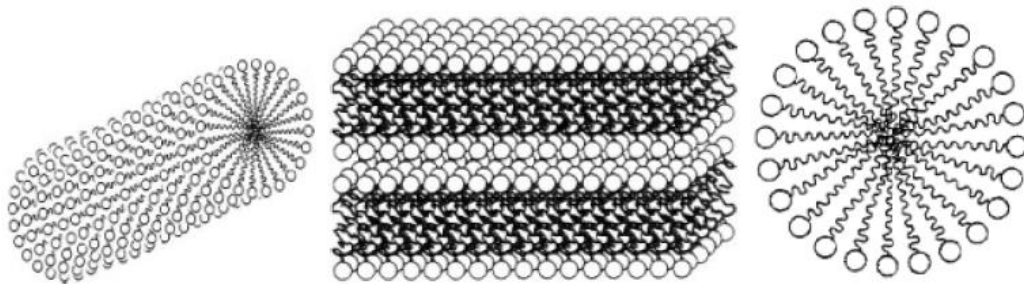
Adsorpcija je svojstvo molekula tenzida da se skupljaju na granici dvaju faza. Obično su na granici uljne i vodene faze ili vodene faze i zraka (slika 2).



**Slika 2.** Prikaz adsorpcije i orijentacije tenzida između dvije faze [2]

Svojstvo samoudruživanja molekula tenzida predstavlja njihovo nastojanje da se skupljaju u organizirane strukture, tj. formiraju micelle, dvosloje i tekuće kristale. Stvaranje micela omogućava repovima da budu izvan vode, a glavama da ostanu u vodi.

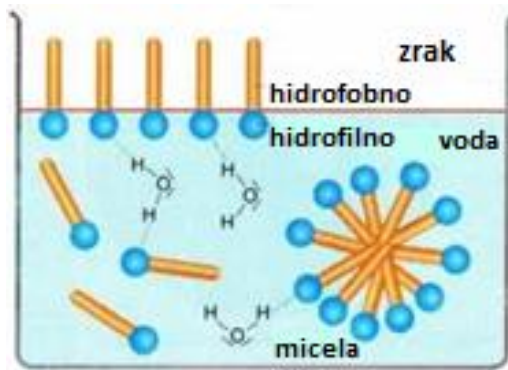
Micelle u vodenim otopinama mogu biti kuglastog, cilindričnog, heksagonalno cilindričnog i laminarnog oblika (slika 3).



**Slika 3.** Micelarni oblici molekula tenzida u vodenim otopinama [3]

Oblik micelle ovisi o njihovoj koncentraciji u otopini, o temperaturi otopine i o pH.

Tenzidi postoje u otopini kao monomeri do određene koncentracije - kritične koncentracije za stvaranje micela (CMC), nakon čega se počinju stvarati micelle koje su u ravnoteži sa monomerima (Slika 4) .



**Slika 4.** Monomeri u ravnoteži s micelama [4]

## 1.2. Anionski tenzidi

Anionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje u vodenim otopinama disociraju dajući negativno nabijene površinski aktivne organske ione koji djeluju tako da smanjuju napetost površine (slika 5). Najčešće se koriste u kućanstvima. Sastavni su dio praškastih i tekućih deterdženata i emulzija.



**Slika 5.** Natrijev dodecilbenzensulfonat (NaDBS)

Anionski tenzidi su djelotvorniji od drugih tenzida, a pogotovo u otklanjanju mrlja na odjeći. Osjetljivi su na tvrdoću vode pa je tvrdoj vodi potrebno dodati tvari koje omekšavaju vodu.

Dvije su skupine anionskih tenzida: alkilbenzensulfonati (ABS) i linearni alkilbenzensulfonati (LAS).

ABS su tenzidi s razgranatim alkalnim lancem. Budući da se teško razgrađuju njihova je upotreba ograničena u razvijenim zemljama.

LAS su tenzidi koji se lako i brzo razgrađuju. Imaju lanac od 10 do 13 ugljikovih atoma. Na tržištu se pojavljuju kao natrijeve soli ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ).

Anionski tenzidi se mogu klasificirati prema polarnim skupinama na:

- 1) Sulfonate
  - a) Aromatske - alkilbenzene, alkiltoluene, alkilksilene, alkilnaftalene
  - b) Alifatske –  $\alpha$ -alken sulfonate, alkan sulfonate, sulfosukcinate
- 2) Sulfate
  - a) Alkil sulfate
  - b) Alkil etoksi sulfate
- 3) Fosfatne estere
- 4) Karboksilate
- 5) Sapune

### 1.2.1. Metode za određivanje anionskih tenzida

Najčešće metode za određivanje anionskih tenzida su:

- a) Titracijske metode (vizualne titracije, potenciometrijske titracije, turbidimetrijske titracije),
- b) spektrofotometrijske metode (MBAS metoda),
- c) kromatografske metode,
- d) metode injektiranjem u protok.

Sve metode za određivanje anionskih tenzida koriste se za kvantitativnu analizu.

Titracijske metode se zasnivaju na stvaranju ionskih asocijata anionskih tenzida s kationskim titransom (jednadžba 1)



Kod klasične titracije završetak reakcije se utvrđuje vizualno, promijenom boje indikatora. Titracija u dvije faze je metoda određivanja anionskih tenzida pri kojoj se koristi miješani indikator te je produkt reakcije dobro uočljiv. Temelji se na ekstrakciji ionskog para anionskog tenzida s kationskim indikatorom u organskom otapalu. Nakon toga se dodaje kationski titrans koji, nakon reakcije s anionskim tenzidom iz vodenog sloja, istiskuje

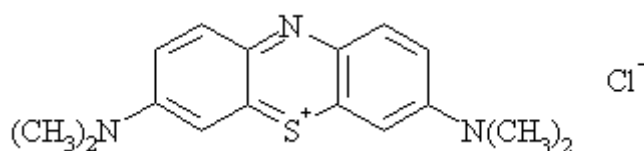


kationski indikator iz njegove soli s anionskim tenzidom, pri čemu sam kationski indikator prelazi u vodeni sloj. Ova metoda ima niz nedostatata. Najvažniji nedostaci su nemogućnost određivanja u obojanim i mutnim otopinama, subjektivnost određivanja i povećani troškovi zbrinjavanja toksičnog, karcinogenog otpada.

Potenciometrijske titracije su one u kojima se koriste potenciometrijski članci kako bi se odradila završna točka titracije, odnosno reakcija anionskog tenzida i kationskog titransa prati se promijenom potencijala radne elektrode.

### 1.2.2. MBAS metoda

MBAS metoda je referentna metoda za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama (ISO 7875/1 : 1985). To je spektrofotometrijska metoda visoke osjetljivosti, pri kojoj se spektrometrija u ultraljubičastom i vidljivom području koristi za kvantitativna određivanja anionskih tenzida. Kationska boja koja se koristi u metodi je metilensko plavilo (MB) (slika 6). Koristi se pola stoljeća za određivanje niskih koncentracija anionskih tenzida. Metoda je relativno jednostavna jer zahtjeva manju količinu kemikalija i kraću propremu od titracijske metode. Ovom metodom mjerenje određuje uređaj – spektrofotometar, a određivanje se vrši mjerenjem pri valnoj duljini od 650 nm.



**Slika 6.** Metilensko plavo [6]

Metoda se zasniva na reakciji anionskih tenzida ( $An^-$ ) s metilenskim plavilom ( $MB^+$ ) (jednadžba 2). Nastali ionski asocijat se nakon toga ekstrahira organskim otapalom kao što je kloroform, a sama boja u njemu nije topljiva. Koncentracija anionskih tenzida proporcionalna je intenzitetu nastalog obojenja.



Mjerno područje MBAS metode obuhvaća koncentracije anionskih tenzida od 0,1 do 5,0 mg/L, a granica detekcije je 0,05 mg/L. Nedostatci MBAS metode su korištenje velike

količine otapala kloroforma koji je karcinogen, te brojni interferenti koji reagiraju s metilenskim plavilom.

### **1.3. Kationski tenzidi**

Kationski tenzidi su površinski aktivne tvari koje u vodenim otopinama disociraju dajući pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione. Zbog pozitivno nabijene organske grupe, kationski tenzidi se jako adsorbiraju na negativno nabijene površine kao što su tkanine, kosa i stanične membrane bakterija. Prema tome, oni se koriste kao omekšivači, sredstva za uređivanje kose i kao antibakterijska sredstva. Kationski tenzidi dobro podnose promjene pH i lako stvaraju emulzije. U aerobnim uvjetima su biorazgradivi, ali zadržavaju toksičnost i pri malim koncentracijama. Po kemijskom sastavu najčešće su kvarterni amonijevi spojevi.

Najčešće metode određivanja kationskih tenzida su: volumetrijska metoda, potenciometrijska metoda i spektrofotometrijska metoda.

### **1.4. Neionski tenzidi**

Neionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje ne disociraju u vodenoj otopini. Njihova hidrofilna glava nema naboj. Topljivost neionskih tenzida u vodi potječe od funkcionalnih grupa u njihovoj strukturi koje imaju veliki afinitet prema vodi. Mogu biti polietilenglikoleteri masnih alkohola (etoksilati masnih alkohola) i alkil poliglukozidi. Polietilenglikoleteri masnih alkohola u svojoj strukturi imaju kratak polimerni lanac koji je hidrofobna skupina i polietoksilirani lanac koji je hidrofilna skupina. Alkilpoliglukozidi se sastoje od šećera koji je hidrofilna skupina, a masni alkohol je hidrofobna skupina. Koriste se u praškastim proizvodima i tekućim detergentima, sredstvima za pranje posuđa, gelovima za tuširanje te kao emulgatori i sredstva za disperziju. Posjeduju visoku moć pjenjenja, blago djeluju na kožu i lako su biorazgradivi.

### **1.5. Amfolitski tenzidi**

Amfolitski tenzidi su površinski aktivne tvari koje u vodenoj otopini mogu disocirati tako da spoj dobije karakteristike anionskih ili kationskih tenzida, a to ovisi o uvjetima otopine. Oni su kationi u kiselim otopinama, anioni u bazičnim otopinama i zwitterioni u neutralnim otopinama. Koriste se u detergentima, šamponima za bebe, sredstvima za čišćenje i u kozmetičkim proizvodima.

## 2. Eksperimentalni dio

### 2.1. Reagensi

Pri određivanju anionskih tenzida MBAS metodom korišteni su sljedeći reagensi:

- ❖ *Svježe destiliran etil acetat, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>*
- ❖ *Natrijev klorid, NaCl*
- ❖ *Kloroform, CHCl<sub>3</sub>*
- ❖ *95 % etanol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH*
- ❖ *Metanol, CH<sub>3</sub>OH*
- ❖ *0,5 M sulfatna kiselina, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*
- ❖ *0,1 M Natrijev hidroksid, NaOH*
- ❖ *Otopina neutralnog metilenskog modrila, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S*
- ❖ *Otopina kiselog metilenskog modrila, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S*
- ❖ *Pufer otopina, pH = 10 (NaHCO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)*
- ❖ *10 mg/L otopina natrijeva dodecilbenzensulfonata (NaDBS), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na*

### 2.2. Aparatura

Uređaji i oprema korišteni za određivanje anionskih tenzida MBAS metodom su:

- ❖ Osnovna laboratorijska oprema
- ❖ pH metar
- ❖ UV – Vis spektrofotometar, Shimadzu UV – 1800, proizvođač Shimadzu, Japan

### 2.3. Postupak

Priprema kemikalija:

- ❖ Etanolna otopina natrijeva hidroksida; c = 0,1 mol/L

Za pripremu 1000 mL ove otopine otopljeno je 4,0 g granula NaOH u 95 % etanolu.

❖ Neutralno metilensko modrilo

Za pripremu 1000 mL otopine odvagano je 0,35 g metilenskog modrila i otopljeno u deioniziranoj vodi. Tako pripremljena otopina preporuča se ostaviti bar 24 h prije nego li bude upotrijebljena a sama otopina stabilna je bar 2 tjedna.

❖ Kiselo metilensko modrilo

Za pripremu 1000 mL otopine, odvagano je 0,35 g metilenskog modrila visoke čistoće te otopljeno u 500 mL deionizirane vode. Takvoj otopini zatim je dodano 6,5 mL sulfatne kiseline,  $c = 0,5 \text{ mol/L}$ , te je odmjerna tikvica dopunjena deioniziranom vodom do oznake.

❖ Pufer otopina,  $\text{pH} = 10$

Za pripremu 1000 mL ovakve otopine otopljeno je 24 g natrijeva hidrogenkarbonata i 27 g bezvodnog natrijeva karbonata u vodi.

❖ Standardna otopina NaDBS;  $\gamma = 10 \text{ mg/L}$

Za pripremu 1000 mL ovog standarda odvagano je 0,01 g NaDBS i otopljeno u deioniziranoj vodi.

Uzorak otpadne vode potrebno je razrijediti za analizu. Uzeto je 100 mL razrijeđenog uzorka. U lijevak za odjeljivanje od 250 mL dodano je 100 mL razrijeđenog uzorka, 5 mL neutralne otopine metilenskog plavila, 10 mL pufera  $\text{pH}=10$  i 15 mL kloroforma. Nakon izmučkivanja i odjeljivanja slojeva donji sloj kloroforma ispušten je u drugi lijevak za odjeljivanje te je dodano 110 mL vode i 5 mL kiselog metilenskog plavila. Nakon što je sadržaj izmučkan i slojevi odjeljeni donji sloj je profiltriran preko vate namočene kloroformom u tikvicu od 50 mL.

Ekstrakcija je ponovljena još dva puta. Vodeni sloj iz drugog koraka je bačen, a u vodeni sloj koji je ostao u prvom koraku dodano je još 5 mL neutralnog metilenskog plavila, 10 mL pufera i 10 mL kloroforma. Postupak je proveden do kraja te je ekstrakt sakupljen u tikvicu od 50 mL preko vate namočene kloroformom u koju je već sakupljen uzorak iz prve ekstrakcije. Zatim je ponovljena još jedna ekstrakcija s 10 mL kloroforma po istom postupku. Tikvica je nadopunjena do oznake kloroformom preko vate kako bi se prikupili ostaci

ekstrakta sa vate. Mjerenja su izvršena na spektrofotometru pri 650 nm, gdje je referent kloroform. Za kalibraciju je korištena otopina NaDBS.

### 3. Rezultati

Prije određivanja anionskih tenzida MBAS metodom potrebno je napraviti baždarni pravac koristeći standardne otopine NaDBS. Postupak ekstrakcije i određivanja anionskih tenzida u standardnim otopinama je isti kao i za uzorke otpadnih voda. Absorbancija je mjerena pomoću spektrofotometra na valnoj duljini od 650 nm, a rezultati su prikazani grafički kao ovisnost izmjerene apsorbancije o koncentraciji anionskih tenzida.

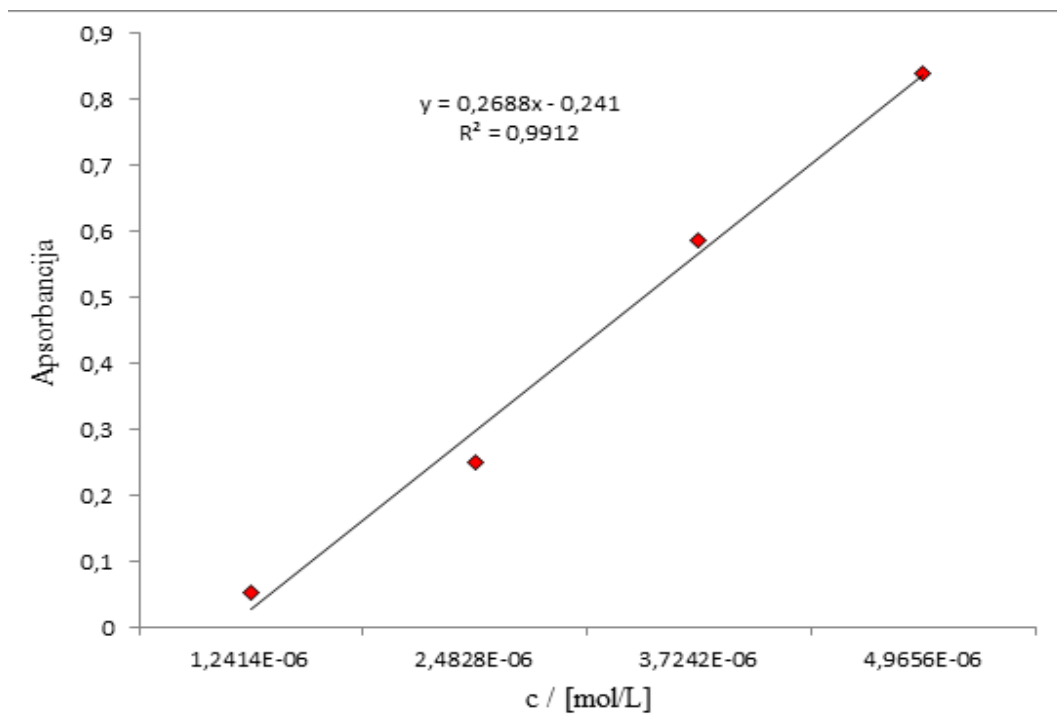
Odabrana su tri uzorka otpadnih voda detergentske industrije za određivanje anionskih tenzida MBAS metodom. Uzorci su već analizirani ovom metodom 2013. godine te su čuvani u zamrzivaču na temperaturi od  $-18^{\circ}\text{C}$ . Baždarni pravac je izrađen na temelju određivanja anionskih tenzida u četiri standardne otopine, te je koncentracija anionskih tenzida u uzorcima otpadnih voda očitana s baždarnog pravca. Baždarni pravac, jednadžba pravca i korelacijski koeficijent dobiveni su koristeći program Microsoft Excel (slika 7).

Tablica 1 prikazuje izmjerene apsorbancije standardnih otopina NaDBS korištenih za izradu baždarnog pravca.

**Tablica 1.** Koncentracije standardnih otopina NaDBS i njihove vrijednosti apsorbancija

<b>ABS<sub>650</sub> (apsorbancija)</b>	<b>c/M</b>
0,0524	$1,241 \times 10^{-6}$
0,2495	$2,483 \times 10^{-6}$
0,5853	$3,724 \times 10^{-6}$
0,8363	$4,966 \times 10^{-6}$

Na temelju rezultata tablice 1. izrađen je baždarni pravac (Slika 7.) koji prikazuje ovisnost izmjerene apsorbancije o koncentraciji anionskih tenzida.



**Slika 7.** Baždarni pravac za MBAS metodu izrađen na temelju tablice 1.

Uzorci otpadnih voda su, s obzirom na relativno visoke koncentracije anionskih tenzida, razrijeđeni kako bi se rezultati nalazili unutar mjernog područja metode. Prvi uzorak razrijeđen je dva puta, drugi uzorak razrijeđen je dvadeset puta, a treći uzorak razrijeđen je deset puta vodom.

U tablici 2. prikazani su rezultati određivanja anionskih tenzida na temelju baždarnog pravca. Pomoću dobivene jednažbe pravca (jednažba 3), uvrštavanjem izmjerene apsorbancije umjesto vrijednosti  $y$ , izračunate su vrijednosti  $x$ , koncentracije anionskih tenzida.

$$y = 0,2688x - 0,241 \quad (3)$$

**Tablica 2.** Vrijednosti koncentracije i apsorbancije uzoraka otpadnih voda

Uzorak otpadne vode	ABS <sub>650</sub>	c/M
1	1,1802	5,287 x 10 <sup>-6</sup>
2	0,3206	2,089 x 10 <sup>-6</sup>
3	0,5923	3,100 x 10 <sup>-6</sup>
4	0,7228	3,586 x 10 <sup>-6</sup>

Množinske koncentracije su preračunate u masene koncentracije koristeći jednadžbu 4, gdje je M molarna masa NaDBS koja iznosi 348,48 g/mol. Dobivene vrijednosti pomnožene su s faktorom razrjeđenja kako bi se dobile prave vrijednosti koncentracija anionskih tenzida u ispitanim uzorcima. Rezultati masenih koncentracija uzoraka otpadnih voda prikazani su u tablici 3 kao i njihova usporedba s prijašnjim rezultatima za iste uzorke iz 2013. godine. Rezultati se dobro slažu, a manja odstupanja mogu se objasniti stajanjem uzoraka otpadnih voda u zamrzivaču tijekom dvije godine.

$$\gamma = c \cdot M \quad (4)$$

**Tablica 3.** Usporedba rezultata određivanja anionskih tenzida MBAS metodom s rezultatima određivanja iz 2013.

Uzorak	c/mg/L (2015.g.)	c/mg/L (2013.g.)
1	1,46	1,04
2	21,61	23,72
3	12,49	14,19



## 4. Zaključak

U ovom radu obrađena je MBAS metoda, jedna od spektrofotometrijskih metoda za analizu anionskih tenzida.

S obzirom na široku primjenu anionskih tenzida u različitim granama vrlo je važan značaj njihovog analitičkog određivanja u sirovinama, poluproizvodima, proizvodima pa tako i u otpadnim vodama što je i cilj MBAS metode. Ova se metoda koristi kao referentna metoda za određivanje posebno niskih koncentracija anionskih tenzida u otpadnim vodama unatoč brojnim nedostacima.

Koncentracije anionskih tenzida u tri uzorka otpadnih voda detergentske industrije uspješno su određene koristeći MBAS metodu. Prije određivanja nepoznatih uzoraka izrađen je baždarni pravac na temelju mjerenja apsorbancije standardnih otopina NaDBS. Koncentracije anionskih tenzida u nepoznatim uzorcima očitane su iz baždarnog pravca nakon mjerenja njihovih apsorbancija na 650 nm. Rezultati određivanja su uspoređeni s rezultatima iz 2013., te je vidljivo zadovoljavajuće slaganje rezultata..

## 5. Literatura

- [1] D. A. Skoog, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [2] <http://www.aboutcleaningproducts.com/wp-content/uploads/2012/08/Soil.jpg> (22.9.2014.)
- [3] URL: <http://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/surfactants.asp>(1.2.2014.)
- [4] M. Sak-Bosnar, *Odabrana poglavlja analitičke kemije*,  
[http://kemija.unios.hr/nastava/nastavni\\_materijali/odabrana\\_poglavlja\\_analiticke%20kemije/ODABRANA\\_POGLAVLJA\\_ANALITICKE\\_KEMIJE.ppt](http://kemija.unios.hr/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/ODABRANA_POGLAVLJA_ANALITICKE_KEMIJE.ppt) (15.08.2015.)
- [5] [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/fa/Sodium\\_dodecylbenzenesulfonate.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/fa/Sodium_dodecylbenzenesulfonate.png) (22.9.2014.)
- [6] [http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/o1020/metilen\\_plavo2.gif](http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/o1020/metilen_plavo2.gif) (22.9.2014.)
- [7] Zhi-ping Li, Milton J. Rosen, Two-phase mixed indicator titration method for determination of anionic surfactants, *Anal. Chem.* 53 (1981) 1516–1519.
- [8] International Organization for Standardization, Water quality, Determination of surfactants, Part 1: Determination of anionic surfactants by the methylene blue spectrometric method, ISO 7875/1, Geneva, Switzerland, 1984.
- [9] [http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/o1020/metilen\\_plavo2.gif](http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/o1020/metilen_plavo2.gif) (22.9.2014.)
- [10] <http://www.aboutcleaningproducts.com/wp-content/uploads/2012/08/Soil.jpg> (22.9.2014.)
- [11] [http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/o1020/metilen\\_plavo2.gif](http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/o1020/metilen_plavo2.gif) (22.9.2014.)