

# **Određivanje tiabendazola koristeći senzor s funkcionaliziranim ugljikovim nanocjevčicama**

---

**Novak, Ivana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*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:182:698996>*

*Rights / Prava: In copyright/Zaštićeno autorskim pravom.*

*Download date / Datum preuzimanja: 2024-05-19*

*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija; smjer: nastavnički

Ivana Novak

Određivanje tiabendazola koristeći senzor s funkcionaliziranim  
ugljikovim nanocjevčicama

Diplomski rad

Osijek, 2022.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija; smjer: nastavnički

Ivana Novak

Određivanje tiabendazola koristeći senzor s funkcionaliziranim  
ugljikovim nanocjevčicama

Diplomski rad

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

Neposredna voditeljica: dr. sc. Mateja Budetić

Osijek, 2022.

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku****Odjel za kemiju****Diplomski sveučilišni studij Kemija; smjer: nastavnički****Znanstveno područje: Prirodne znanosti****Znanstveno polje: Kemija**

**Određivanje tiabendazola koristeći senzor s funkcionaliziranim ugljikovim  
nanocjevčicama**

**Ivana Novak**

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

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

**Sažetak**

Tiabendazol (TBZ) je derivat benzimidazola koji ima široku primjenu kao fungicid. Koristi se za suzbijanje bolesti voća i povrća kao što su plijesan, trulež, plamenjača i mrlje. Veliku primjenu ima kod banana i agruma za održavanje svježine te kao komponenta voska koji se nanosi na voće. Sukladno navedenom, najviše se zadržava u kori voća. TBZ ima nisku toksičnost ali je klasificiran kao kancerogen kod većih doza te može izazvati poremećaj u radu štitnjače. U ljudskom organizmu prilikom konzumacije voća i povrća tretiranih tiabendazolom, sukladno postojećim propisima, nakuplja se koncentracija TBZ nedovoljna da izazove rak. Najčešće korištene metode za određivanje TBZ su kromatografske metode, Ramanova spektroskopija, UV/Vis spektrofotometrija, fosforometrija i imunotest. Većina navedenih metoda iziskuje skupu opremu, korištenje velikih količina organskih otapala te komplikirane procedure i pripreme uzorka. S obzirom na navedeno, korištenje ionsko selektivnih elektroda (ISE) je dobra alternativna metoda zbog jednostavnosti njihove pripreme i primjene te dobrih analitičkih preformansi. Takve elektrode najčešće sadrže tekuću membranu koja sadrži senzorski materijal, plastifikator i polivinil klorid. Glavni nedostatak elektroda s tekućom membranom je mogućnost istjecanja senzorskog materijala. Navedeni nedostatak dovodi do promjena karakteristika samog senzora, a time i smanjenja radnog vijeka senzora. Kako bi se izbjegli navedeni nedostatci, moguće je koristiti senzore s čvrstim kontaktom (engl. *solid state*) ili modificirati sastav membrane koristeći senzorske materijale koji su manje topljivi u vodi. Nanomaterijali bazirani na ugljiku su se pokazali vrlo pogodnim za tu svrhu. Modifikacija senzorskog materijala s višestjenčanim ugljikovim nanocjevčicama (engl. *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT) rezultira boljim odzivnim karakteristikama senzora, manjim ispiranjem senzorskog materijala

iz membrane te manjim šumom signala. MWCNT se mogu kovalentno modificirati zadržavajući svoja inicijalna svojstva te na taj način formirati hibridni senzorski materijal. Direktna potenciometrijska mjerena, koristeći senzore s čvrstom kontaktom i tekućom membranom modificiranom MWCNT, imaju veliki potencijal za određivanje TBZ zbog jednostavnosti metode te jednostavne primjene, točnosti i dugotrajnosti takvih senzora.

U ovom radu korišten je novi potenciometrijski senzor s čvrstom kontaktom i tekućom membranom za određivanje TBZ. Kao senzorski materijal novog senzora korišten je hibridni materijal temeljen na MWCNT modificiranim sulfatnom skupinom i TBZ ionom. Senzor je pokazao Nernstovski odziv na TBZ ( $60,4 \text{ mV/dekada aktiviteta}$ ) u mjernom području između  $8.6 \cdot 10^{-7}$  i  $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Granica detekcije za TBZ je bila  $6.2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  dok je vrijeme odziva senzora na TBZ bilo 8 s. Tijek signala (engl. *signal drift*) iznosio je  $1.7 \text{ mV/h}$ . Mjerno pH područje senzora bilo je između 2 i 4, što nije predstavljalo ograničenje za korištenje senzora jer je TBZ topiv tek pri pH 2.6. Senzor je uspješno primijenjen za izravno potenciometrijsko određivanje TBZ-a u čistim otopinama te u složenim realnim uzorcima (kora naranče, limuna, banane, klementine i limete). Točnost senzora potvrđena je metodom standardnog dodatka. Vrijeme trajanja senzora, uz svakodnevno korištenje bilo je oko tri mjeseca.

**Diplomski rad obuhvaća:** 18 stranica, znanstveni rad, 6 slika, 5 tablica, 36 literurnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** direktna potenciometrija, senzor s čvrstom kontaktom, tiabendazol

**Rad prihvaćen:**

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. doc. dr. sc. Marija Jozanović, predsjednica
2. izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić, mentorica i članica
3. izv. prof. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić, članica
4. doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji, zamjena člana

**Rad je pohranjen:** u Knjižnici Odjela za kemiju, Kuhačeva 20, 31000 Osijek

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek**  
**Department of Chemistry**  
**Graduate University Study of Chemistry; educational programme**  
**Scientific Area: Natural Sciences**  
**Scientific Field: Chemistry**

**Determination of thiabendazole using sensor with functionalized carbon nanotubes**

**Ivana Novak**

**Thesis completed at:** Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

**Supervisor:** Mirela Samardžić, PhD, associate prof.

**Abstract**

Thiabendazole (TBZ) is a benzimidazole derivative that is widely used as a fungicide. It is used to control fruit and vegetable diseases such as mold, rot, blight and spots. It is widely used in bananas and citrus fruits to maintain freshness and as a component of wax that is applied to the fruit. According to the above, it is mostly retained in the fruit peel. TBZ has low toxicity, but it is classified as a carcinogen at higher doses and can cause thyroid disorders. In the human body, when consuming fruits and vegetables treated with TBZ, in accordance with existing regulations, a concentration of TBZ will be insufficient to cause cancer. The most commonly used methods for TBZ determination are chromatographic methods, Raman spectroscopy, UV/Vis spectrophotometry, phosphorimetry and immunoassay. Most of the mentioned techniques require expensive equipment, the use of large amounts of organic solvents, and complicated procedures and sample preparations. Considering the above, the use of ion selective electrodes (ISE) is a good alternative method due to the simplicity of their preparation, application and good analytical performance. Such electrodes usually contain a liquid membrane containing sensor material, plasticizer and polyvinyl chloride. The main disadvantage of electrodes with a liquid membrane is the possibility of leakage of the sensor material. The aforementioned deficiency leads to changes in the characteristics of the sensor itself and shortened lifetime of the sensor. In order to avoid the mentioned shortcomings, it is possible to use solid-state sensors or to modify the composition of the membrane using sensor materials that are as less soluble as possible in water. Carbon-based nanomaterials have proven to be very suitable

for this purpose. Modification of the sensor material with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) results in better response characteristics of the sensor, less leaching of the sensor material from the membrane and less signal noise. MWCNTs can be covalently modified while retaining their initial properties, thus forming a hybrid sensor material. Direct potentiometric measurements, using sensors with a solid contact and a liquid membrane modified with MWCNT, have great potential for TBZ determination due to the simplicity of the method and the simple application, accuracy and durability of such sensors.

In this work, a new potentiometric solid-state sensor with a liquid membrane was used to determine TBZ. A hybrid material based on MWCNT modified with sulfate group and TBZ ion was used as the sensor material of the new sensor. The sensor showed a Nernstian response for TBZ (60.4 mV/decade of activity) in the measuring range between  $8.6 \cdot 10^{-7}$  and  $1.0 \cdot 10^{-3}$  M. The detection limit for TBZ was  $6.2 \cdot 10^{-7}$  while the response time of the sensor for TBZ was 8 s. The signal drift was 1.7 mV/h. The measuring pH range of the sensor was between 2 and 4, which was not a limitation for the use of the sensor because TBZ is soluble only at pH 2.6. The sensor was successfully applied for direct potentiometric determination of TBZ in pure solutions and in complex real samples (peel of orange, lemon, banana, clementine and lime). The accuracy of the sensor was confirmed using the standard addition method. The lifetime of the sensor, with daily use, was approximately three months.

**Thesis includes:** 18 pages, scientific paper, 6 figures, 5 tables, 36 references

**Original in:** Croatian

**Keywords:** direct potentiometry, solid-state sensor, thiabendazole

**Thesis accepted:**

**Reviewers:**

1. Marija Jozanović, PhD, assistant prof., member
2. Mirela Samardžić, PhD, associate prof., supervisor and member
3. Elvira Kovač-Andrić, PhD, associate prof., member
4. Aleksandar Sečenji, PhD, assistant prof., alternate member

**Thesis deposited in:** Department of Chemistry library, Kuhačeva 20, 31000 Osijek

## **Metodička obrada nastavne jedinice: Podjela ugljikovodika**

Za obradu ove nastavne jedinice predviđen je jedan školski sat. Obrada i tijek nastavnog sata navedeni su u pripremi.

### **Priprema za nastavni sat iz kemije**

**Datum:** 30.08.2022.

**Razred:** 2. razred opće gimnazije

**Ime i prezime učiteljice/nastavnice kemije:** Ivana Novak

**Tematska cjelina/tema:** Podjela ugljikovodika

**Nastavna jedinica:** Ugljikovodici

**Cilj:** Upoznati se sa strukturom ugljikovodika i glavnim predstavnicima istih. Objasniti njihova svojstva i načine dobivanja. Prikazati ugljikovodike pomoću modela kuglica i štapića, kalotnih modela i štapićastih modela. Prokomentirati građu tiabendazola i njegovu primjenu u svakodnevnom životu.

**Potrebna predznanja i vještine:** pisati jednadžbe kemijskih reakcija, osnovna znanja o kemijskim i fizičkim promjenama tvari te endotermnim i egzotermnim promjenama

**Razrada postignuća (ishoda) i zadaci/aktivnosti za provjeru njihove usvojenosti**

- a) Izdvojiti postignuće/a iz PIP-a te razraditi ishode učenja.  
b) Predložiti/planirati aktivnosti i/ili zadatke za provjeru njihove usvojenosti uporabom revidirane Bloomove taksonomije.

<b>POSTIGNUĆA IZ PIP-A</b>	<b>ISHODI UČENJA I POUČAVANJA</b> <i>Jedno postignuće može biti razrađeno na jedan ili više ishoda. Pri razradi postignuća treba voditi računa da ishodi učenja budu u skladu s razinom postignuća te da ishodi učenja više razine podrazumijevaju usvojenost ishoda niže razine.</i>	<b>RAZINA ISHODA (prema Crooksu, 1988):</b> <i>1. reprodukcija i literarno razumijevanje 2. konceptualno razumijevanje i primjena 3. rješavanje problema *UPISATI ODGOVARAJUĆ I BROJ RAZINE ISHODA</i>	<b>PLANIRANI ZADACI/AKTIVNOSTI ZA PROVJERU USVOJENOSTI ISHODA UČENJA I POUČAVANJA</b> <i>Potrebo navesti za svaki pojedini ishod.</i>	<b>OSTVARENOST PLANIRANIH ZADATAKA/AKTIVN OSTI ZA PROVJERU USVOJENOSTI ISHODA UČENJA I POUČAVANJA</b> <i>Označiti + ili – pored planiranog ishoda učenja i poučavanja.</i>
<i>1. Primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za</i>	1.1 Prikazati strukturne jednadžbe ugljikovodika 1.2. Imenovati	R3	1. Prikazati strukturu, sažetu strukturu i molekulsku formulu metana, etena i propina	

<i>opisivanje sastava tvari</i>	ugljikovodike na temelju zadanih sažetih strukturnih i molekulske formula		2. Imenovati prva tri spoja u homolognom nizu alkena	
<i>2. Povezuje građu tvari s njihovim svojstvima</i>	2.1. Navesti svojstva ugljikovodika 2.2. Razlikovati zasićene i nezasićene ugljikovodike	R2	1. Navesti nekoliko svojstava metana 2. Objasniti zašto alkane nazivamo zasićenim, a alkene i alkine nezasićenim ugljikovodicima	
<i>3. Primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za opisivanje promjena</i>	3.1. Jednadžbama kemijske reakcije opisati kemijske promjene 3.2. Prikazati gorenje ugljikovodika pomoću kemijske jednadžbe	R2	1. Jednadžbom kemijske reakcije prikazati dobivanje etina iz kalcijevog karbonata 2. Jednadžbom kemijske reakcije prikazati gorenje propana te imenovati nastale proekte	
<i>4. Analizira vrste kemijskih reakcija</i>	4.1. Imenovati reaktante i produkte u jednadžbama kemijskih reakcija ugljikovodika	R2	1. Jednadžbom kemijske reakcije prikazati gorenje heksana i označiti reaktante i produkte 2. Imenovati reaktante i produkte u kemijskoj reakciji dobivanja metana reakcijom natrijevog acetata i natrijevog hidroksida	
<i>5. Analizira izmjene energije pri fizikalnim i kemijskim promjenama na čestičnoj razini</i>	5.1. Objasniti razliku između endotermnih i egzotermnih reakcija ugljikovodika	R2	1. Jesu li reakcije gorenja ugljikovodika endotermne ili egzotermne promjene 2. Gorenje propina je: a. fizikalna endotermna promjena b. fizikalna egzotermna promjena c. kemijska endotermna promjena d. kemijska egzotermna promjena	
<i>6. Primjenjuje matematička znanja i vještine</i>	6.1 Određivanje molekulske formule ugljikovodika	R2	1. Uz pomoć općih formula odredi molekulske formule	

	6.2 Prikazati masu ugljikovodika		alkana, alkena i alkina koji imaju sedam ugljikovih atoma u molekuli 2. Iskazati masu molekule pentana u gramima 3. Odrediti molekulsku formulu tiabendazola na temelju njegove strukturne formule	
--	----------------------------------	--	--	--

### Tijek nastavnog sata

ETAPE NASTAVNOG SATA	Aktivnosti učitelja/nastavnika	Aktivnosti učenika	Sociološki oblici rada
<b>Uvodni dio</b>	Razgovorom i pitanjima ponoviti osnovna znanja o ugljiku i vodiku. Navesti svojstva jednog i drugog elementa te se prisjetiti njihove primjene u svakodnevnom životu. Uvodni dio traje 5-10 minuta.	- odgovaranje na pitanja - prisjećanje	- frontalni rad – dijalog
<b>Središnji dio</b>	Naglasiti da je uvodni dio direktno povezan s temom današnjeg sata, podjelom ugljikovodika. Prikazati strukturne jednadžbe nekih ugljikovodika te ih imenovati na temelju strukturalnih i sažetih strukturalnih molekulskih formula. Objasniti razliku između zasićenih i nezasićenih ugljikovodika. Prokomentirati aromatske ugljikovodike i strukturno ih prikazati na ploči. Objasniti endotermne i egzotermne reakcije te prokomentirati iste u vidu reakcije gorenja ugljikovodika. Prokomentirati tiabendazol i njegovu primjenu u svakodnevnom životu. Središnji dio sata traje oko 30 minuta.	- odgovaranje na pitanja - rješavanje primjera na ploči - samostalno zaključivanje činjenica na temelju prikazanih primjera - prepisivanje s ploče	- frontalni i individualni rad - dijalog - pisanje na ploči - zaključivanje

<b>Završni dio</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- zajedno ponoviti nastavno gradivo</li> <li>- zadati lističe za ponavljanje</li> <li>- odgovarati zajedno s učenicima na zadatke iz listića</li> <li>- zadati domaću zadaću</li> </ul> <p>Završni dio traje 5-10 minuta</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- rješavanje nastavnih listića</li> <li>- zabilježiti domaću zadaću</li> <li>- razgovor, odgovaranje na pitanja</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- frontalni i individualni rad</li> <li>- rješavanje listića</li> <li>- razgovor</li> </ul>
--------------------	---	---	--

### Materijalna priprema

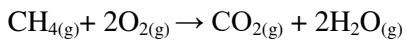
Udžbenik, ppt prezentacija i nastavni listić

### Plan učeničkog zapisa

#### Podjela ugljikovodika

- ugljikovodici - organski spojevi građeni od atoma ugljika i vodika
- alkani su zasićeni, a alkeni i alkenci nezasićeni ugljikovodici
- prikazivanje ugljikovodika strukturnim, sažetim strukturnim i molekulskim formulama
- STRUKTURE: - ravni lanac
  - razgranati lanac
  - prsten → aromatski ugljikovodici

#### GORENJE UGLJIKOVODIKA



### Korištena metodička i stručna literatura za pripremu nastavnog sata:

<https://www.profil-klett.hr/kemija-ss>, udžbenik iz kemije za 2 razred-ALFA  
<https://www.mozaweb.com/>

**Prilozi:**

**RADNI LISTIĆ**

1. Zaokruži slovo ispred točnog odgovora (samo je jedan točan odgovor).

Na koje dvije velike skupine dijelimo ugljikovodike:

- a) Aromatske i alifatske
- b) Zasićene i nezasićene
- c) Polarne i nepolarne

2. Napiši jednadžbu kemijske reakcije gorenja pentana, heksana i heptana. Jednadžbe je potrebno izjednačiti i napisati agregatna stanja.

3. Zaokruži ispravne tvrdnje (T – točno, N – netočno).

Ugljikovodici su spojevi ugljika i kisika. T N

Areni su posebna skupina cikličkih nezasićenih ugljikovodika. T N

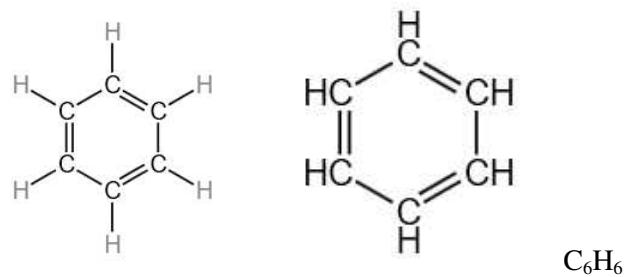
4. Navedi barem dvije primjene tiabendazola u svakodnevnom životu.

5. Prikaži struktturnu, sažetu struktturnu i molekulska formulu benzena, ciklopropана i propena.

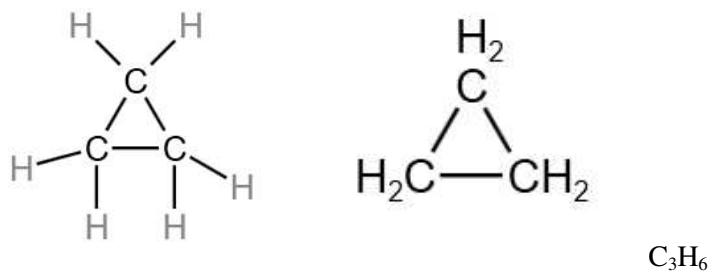
**Rješenja:**

1. A
2.  $C_5H_{12} + 8 O_2 \rightarrow 5 CO_2 + 6 H_2O$ ,  $C_6H_{14} + 19/2 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 7 H_2O$ ,  $C_7H_{16} + 11 O_2 \rightarrow 7 CO_2 + 8 H_2O$
3. Ugljikovodici su spojevi ugljika i kisika. N  
Areni su posebna skupina cikličkih nezasićenih ugljikovodika. T
4. Koristi se za suzbijanje bolesti voća i povrća te za održavanje svježine kod banana i agruma.

5. Benzen



Ciklopropan



Propen

