Određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama koristeći elektrodu s tekućom membranom modificiranom česticama ugljika

Gazić, Sanja

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:182:940639

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Sveučilišni preddiplomski studij kemije

Sanja Gazić

Određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama koristeći elektrodu s tekućom membranom modificiranom česticama ugljika

(Determination of anionic surfactants in effluents using liquid membrane electrode modified with carbon particles)

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredni voditelj: doc. dr. sc. Olivera Galović

Osijek, 2017.

Sažetak

Anionski tenzidi su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju dajući negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Najčešće se koriste u obliku praškastih detergenata i dodaju se sredstvima za osobnu njegu. Općenito, tenzidi se mogu analizirati titracijskim, spektrofotometrijskim i kromatografskim metodama te metodom injektiranja u protok. Potenciometrijska titracija je titracija u kojoj se za detekciju završne točke koristi ion-selektivna elektroda (ISE). MBAS metoda je referentna metoda za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama u kojoj se kao kationska boja koristi metilensko plavilo. Uz pomoć automatiziranog uređaja za titraciju određene su koncentracije anionskih tenzida u dva uzorka otpadnih voda iz kućanstava, te u jednom uzorku otpadne vode industrije detergenata. Korištena referentna elektrodabila je Ag/AgCl, dok je indikatorska elektroda bila ion-selektivna elektroda s tekućom membranom u kojoj je kao senzorski materijal korišten dimetildioktadecilamonijev tetrafenilborat (DDA-TPB). Membrana je dodatno modificirana česticama ugljika (10%). Dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima dobivenim referentnom metodom za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama.

Ključne riječi: anionski tenzidi, potenciometrijska titracija, ion-selektivna elektroda, otpadne vode, čestice ugljika

Abstract

Anionic surfactants are surface active compounds with one or more functional groups which are ionized in aqueous solution to yield negatively charged surface-active organic ions. Most often they are used in the form of powder detergents and added to personal care products. In general, surfactants can be analyzed by titration, spectrophotometric, chromatographic and flow injection method. Determination of surfactants concentration is usually carried out by potentiometric titration using ion-selective electrode (ISE). The analysis of anionic surfactants as Methylene Blue active substances (MBAS) is used as a standard method for effluents.

Concentrations of anionic surfactants were determined, in two samples of effluents from households and one sample of effluent from chemical industry, using automated titration device. The reference electrode used was Ag / AgCl, while the indicator electrode was ISE with liquid membrane with dimethyldioctadecylammonium tetraphenylborate (DDA-TPB) as the sensor material. Membrane was modified with carbon particles (10%). Results were compared with the results obtained by the standard method for determinaton of anionic surfactants in effluents.

Keywords: anionic surfactants, potentiometric titration, ion-selective electrode, effluents, carbon particles

Sadržaj

1. Uvod 1
1.1. Tenzidi 1
1.2. Anionski tenzidi 3
1.3. Metode za određivanje anionskih tenzida 6
1.3.1. Potenciometrijske titracije.....7
1.3.2. MBAS metoda 9
1.4. Cilj eksperimenta 10

2. Eksperimentalni dio 11

2.1. Reagensi i aparatura 11

2.2. Postupak 12

3. Rezultati i rasprava 14

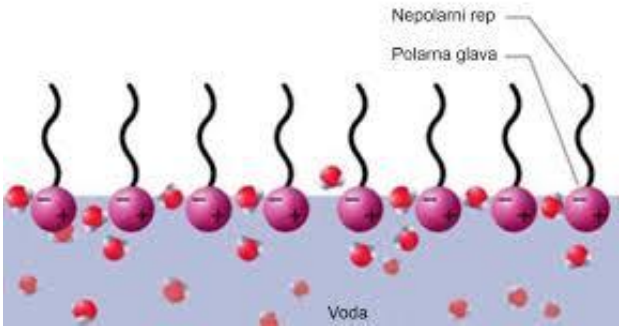
4. Zaključak 19

5. Popis literature 20

1.Uvod

1.1 Tenzidi

Tenzidi ili površinski aktivne tvari su tvari koje imaju sposobnost snižavanja površinske napetosti između dvije tekućine, ili između tekućine i krutine. Koristese u detergentima, šamponima, dezinficijensima, kozmetičkim preparatima, sredstvima za pranje podova i metalnih površina. Molekule tenzida sadrže najmanje jednu liofilnu i liofobnu skupinu. Ako je otapalo u kojem se koristi tenzid voda, tada možemo reći da se sastoji od jedne hidrofilne i jedne hidrofobne skupine. Hidrofilna skupina je uglavnom pozitivno ili negativno nabijena, a hidrofobna skupina je dugački ugljikovodični lanac koji nema naboja. S obzirom na navedeno, tenzidi se klasificiraju kao anionski, kationski, amfolitski (zwitterionski) ili neionski. Hidrofilna skupina može biti sastavljena od iona (poput sulfonata, sulfata, karbonata, fosfata i kvarternih amonijevih soli), polarnih grupa (primarnih amina, aminoksida, sulfoksida i fosfooksida) i nepolarnih grupa s elektronegativnim atomom (kisikov atom u eterima, aldehidima, ketonima i dušikov atom u amidima). Neke od hidrofobnih skupina su alkilbenzen, linearni te razgranati zasićeni alkil halogenidi, linearni nezasićeni alkil halogenidi, polisiloksan te polioksipropilen i oni nemaju naboj [1].



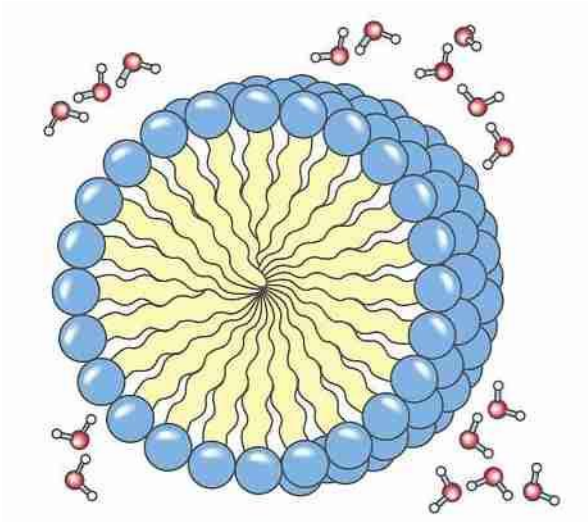
Slika 1. Prikaz strukture tenzida [2]

U standardnoj terminologiji tenzida, pojam ″glava″ označava liofilnu ili hidrofilnu skupinu u vodenom sustavu, dok pojam ″rep″ označava liofobnu ili hidrofobnu skupinu u vodi što je prikazano slikom 1.

Kada se temperatura, tlak ili okruženje otapala tenzida (dodatak novog otapala, promjena pH vrijednosti, ili dodatak elektrolita vodenoj otopini) mijenja, dolazi do značajnih promjena na graničnom sloju između otopine i tenzida [3].

Molekulska struktura tenzida ukazuje na njihove neuobičajene osobine koje imaju najrazličitije primjene, a dijele se u dvije kategorije: adsorpcija i molekulsko samoudruživanje. Adsorpcija je pojava da se na graničnoj površini između dviju faza nakuplja neka tvar u koncentraciji većoj nego što vladau unutrašnjosti susjednih faza. Molekule tenzida obično se nalaze na granici uljne ili vodene faze i zraka, pri čemu je hidrofilni dio molekule okrenut prema vodi, dok je hidrofobni dio okrenut prema uljnoj fazi [4].

Molekulsko samoudruživanje je tendencija molekula tenzida da se organiziraju u organizirane strukture, što uključuje formiranje micela, dvosloja i tekućih kristala [4]. Formiranje micela dopušta hidrofobnim repovima da budu izvan vode, a hidrofilnim glavama da ostanu u vodi (Slika 2).



Slika 2. Prikaz micele u vodenoj otopini [5]

U području koncentracija u kojima dolazi do formiranja micela, dolazi i do naglih promjena različitih osobina otopine tenzida: osmotskog tlaka, površinske napetosti (viskoznosti)i električne vodljivosti. Mjerenjem promjena ovih osobina s promjenom koncentracije tenzida možese odrediti kritična micelarna koncentracija (CMC-*Critical micelle concentration*). Pojedinačne molekule tenzida su slabo topljive u vodi i nagomilavaju se na graničnim površinama, pa se pri malim promjenama koncentracije tenzida jako smanjuje površinska

napetost otopine. Daljnjim otapanjem tenzida u otopini formiraju se micele, koje su vrlo topljive u vodi i ne utječu na površinsku napetost vode. Nakon postignute kritične micelarne koncentracije, raste samo koncentracija micela, a daljnjim povećanjem koncentracije tenzida napetost površine se znatno mijenja.

Najčešća klasifikacija tenzida podrazumijeva klasifikaciju baziranu na njihovoj primjeni. Pri tome postojeemulgatori, sredstva za pjenjenje, vlaženje, disperzanti i drugo. Tenzidi mogu biti, generalno, klasificirani na temelju njihovih fizikalnih svojstva poput topljivosti u vodi ili ulju te stabilnost u nekim ekstremnim uvjetima [3].

Prema hidrofilnim skupinama u strukturi molekula i elektrokemijskom ponašanju tenzidi se svrstavaju u četiri glavne kategorije :

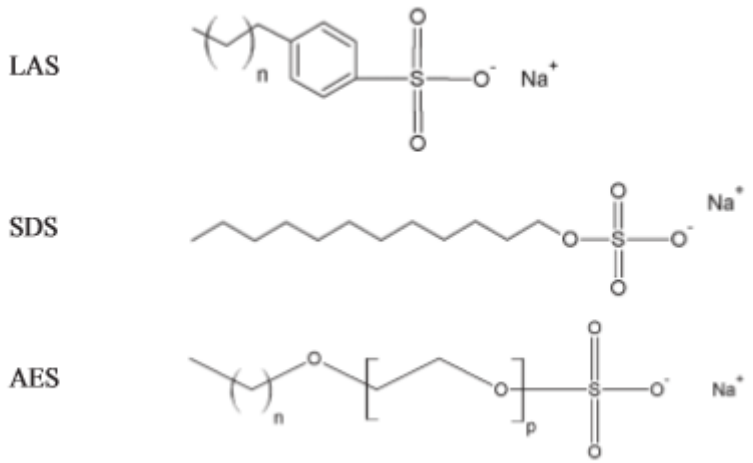
1) Anionski tenzidi: površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju dajući negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Najčešće se koriste u obliku praškastih detergenata za pranje rublja i dodaju se sredstvima za osobnu njegu.
2) Kationski tenzidi: u vodenoj otopini ioniziraju dajući pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione. Po kemijskom sastavu najčešće su kvarterni amonijevi spojevi. Kationski tenzidi se većinom primjenjuju u omekšivačima tkanina i dezinficijensima te sredstvima za uređivanje kose.
3) Neionski tenzidi: ne disociraju u vodenoj otopini. Topljivost neionskih tenzida u vodi potječe od funkcionalnih grupa u njihovoj strukturi s jakim afinitetom prema vodi.
4) Amfolitski tenzidi: površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa koje u ovisnosti o uvjetima sredine u kojoj se nalaze mogu disocirati u vodenoj otopini tako da spoj dobije karakteristike anionskih ili kationskih tenzida [6].

1.2 Anionski tenzidi:

Anionski tenzidi su povijesno najstariji i najčešći oblik tenzida, oni imaju široku primjenu u kućanstvu, sastavni su dio praškastih i tekućih detergenata. Hidrofobni dio molekule je najčešće alkilni lanac različite duljine, a hidrofilni dio je karboksilat, sulfat, sulfonat ili fosfat,prikazano slikom 3. Anionske tenzide u današnje vrijeme možemonaći od biotehnologije pa sve do kozmetičke industrije. Također su korišteni i u farmaceutskojindustriji kako bi se povećala učinkovitost aktivnih sastojaka lijeka te

apsorpcije lijeka u organizmu. Anionski tenzidi se koriste da bi se uklonili petrokemijski produkti, poput dizelskih ulja iz zagađene zemlje [7].

Tenzidi su pokazali izvanrednu biološku aktivnost. Anionski tenzidi mogu vezati bioaktivne molekule poput peptida, enzima i DNA. Na taj način mogu promijeniti redoslijed polipeptidnog lanca i površinski naboj molekule, što može promijeniti njenu biološku funkciju u samom organizmu [7].



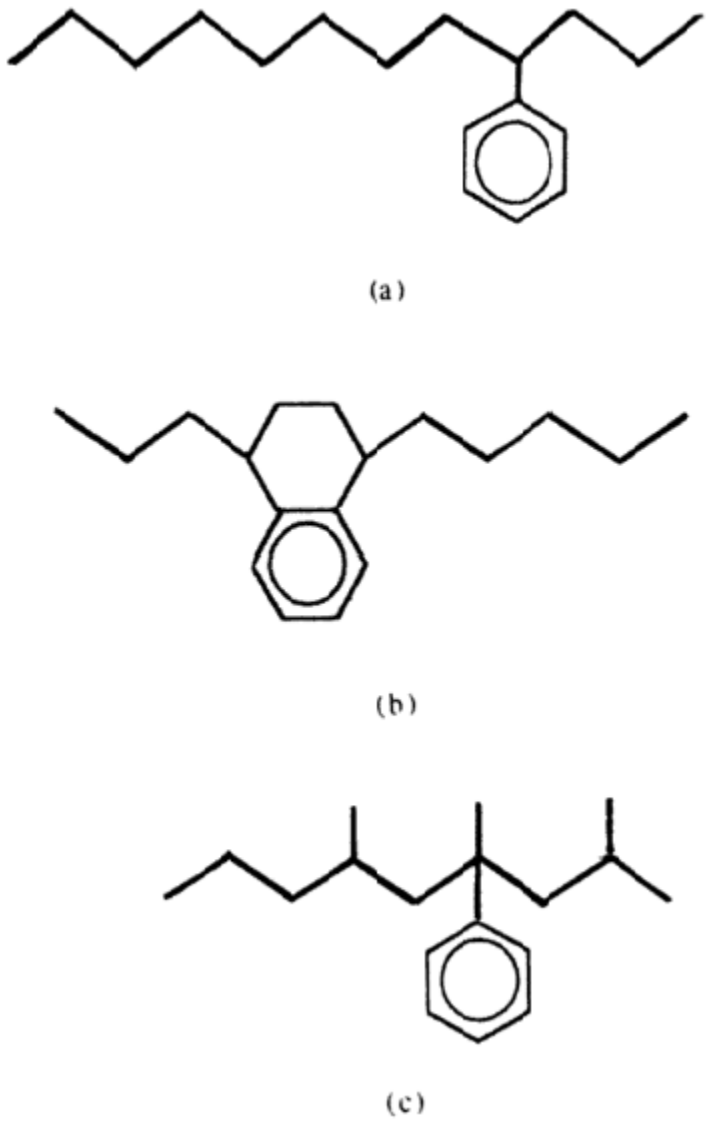
Slika 3. Strukturni prikaz najčešćih anionskih tenzida [7]

Tablica 1. Često korišteni anionski tenzidi

IME	SKRAČENICA
Linearna alkilbenzen sulfonska kiselina	LAS
Natrijev dodecilsulfat	SDS
Alkil sulfat	AS
Alkil etoksisulfat	AES

Najčešći oblici anionskih tenzida su ili sulfonati ili esteri sulfata (Tablica 1). Kod sulfata i njihovih derivata hidrofobni dio vezan je za hidrofilni slabom C-O-S vezom, koja se lako hidrolizira u odgovarajući razrijeđen alkohol ili (bi)sulfatni ion. Sulfonati, za razliku od njih, sadrže snažnu C-S vezu koja je puno stabilnija; ona se kida drastičnim mjerama poput refluksiranja s koncentriranom fosfornom kiselinom. Sulfonati nalaze primjenu pri različitim pH područjima pri kojima se esteri sulfata ne nalaze [8].

1) Alkilbenzensulfonati (ABS): su najzastupljenija skupina anionskih tenzida, a najčešće se nalaze u praškastim detergentima. ABS su karakterizirani razgranatim ugljikovodičnim lancem, strukturno prikazano slikom 4. ABS korišteni u komercijalne svrhe su kompleksne smjese [8]. Njihova primjena je ograničena jer se teško razgrađuju.



Slika 4. Strukture alkilbenzena: a) linearni alkilbenzeni, b) dialkiltetralin c) razgranati alkilbenzen [8]

2) Sekundarni alkansulfonati: proizvode se 160.000 tona godišnje, većinom u Europi i Japanu. U kućanstvima se najviše primjenjuju u tekućim detergentima za rublje, detergentima za perilicu posuđa, šamponima i mnogim drugim proizvodima namijenjenim osobnoj njezi. Industrijsku primjenu ovih oblika tenzida možemo naći u

proizvodima za čišćenje, emulgatorima pri PVC polimerizaciji i proizvodima korištenim u tekstilnoj industriji. Njihova sinteza je fotokemijski inducirana reakcijom slobodnih radikala.

3) Esteri sulfata: sadrže ester sulfatne kiseline, koja djeluje kao otapajuća grupa. Imaju generalnu formulu $ROSO_3^-M^+$, pri čemu je R jedna od hidrofobnih skupina. Sinteza estera sulfata uključuje ili esterifikaciju alkohola sa sumpornom kiselinomili klorsulfonskom kiselinom [3].

1.3 Metode za određivanje anionskih tenzida

Anionski tenzidi su korišteni kao komponente u kozmetičkoj industriji, u kućanskim proizvodima, industrijskim proizvodima za čišćenje. Njihova široka primjena dovela je do onečišćenja voda, a time i flore i faune [9].

Tenzidi se mogu analizirati titracijskim (vizualne titracije, potenciometrijske titracije, turbidimetrijske titracije), spektrofotometrijskim i kromatografskim metodama te metodom injektiranja u protok (*Flow injection analysis*) [6].

Titracijske metode su među prvima našle široku primjenu u kvantitativnoj analizi ionskih tenzida. One se zasnivaju na stvaranju ionskih asocijata anionskih tenzida s kationskim titransima, najčešće velikim molekulama nekog kationskog tenzida. Određivanje završne točke titracije može biti vizualno (u prisutnosti indikatora) ili instrumentalno (uz odgovarajući senzor koji može biti potenciometrijski, turbidimetrijski, tenzidimetrijski i optički) [6].

Spektrofotometrijske metode su metode vrlo visoke osjetljivosti. Spektrofotometrija u ultraljubičastom i vidljivom području (*UV-VIS spectroscopy*) se koristi za kvantitativna određivanja anionskih tenzida [6].

Standardna metoda za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama je MBAS metoda dok se titracija u dvije faze koristi u komercijalnim proizvodima gdje su veće koncentracije anionskih tenzida a temelji se na stvaranju ionskog asocijata između tenzida i kationskog titranta. Obje standardne metode imaju mnoge negativne strane (korištenje karcinogenih organskih otapala, teškoće u određivanju anionskih tenzida u mutnim otopinama, subjektivnost osobe koja izvodi analizu, nemogućnost automatizacije, itd). Ograničenja ovih standardnih metoda za određivanje nameću potrebu za daljnjim razvijanjem novih senzora

koji su jeftiniji, manji i jednostavniji za korištenje. Prve metode za otkrivanje anionskih tenzida su se razvile iz jednostavnih volumetrijskih metoda, iza kojih slijede spektrofotometrijske metode, kromatografija, kapilarna elektroforeza, ATR-FTIR. Polimerne membrane ion-selektivnih elektroda uspješno zamjenjuju standardne metode za određivanje anionskih tenzida u različitim uzorcima. Ion-selektivne elektrode su jednostavnije i jeftinije kao alternativa standardnim metodama. Najveću uporabu imaju elektrode s tekućim PVC membranama [9].

1.3.1 Potenciometrijska titracija

Potenciometrijska titracija je titracija u kojoj se za detekciju završne točke koristi ion-selektivna elektroda (ISE). To je volumetrijska metoda kojom se mjeri potencijal između dvije elektrode (referentne i indikatorske elektrode) kao funkcija dodanog volumena titransa. Temeljni princip potenciometrijske titracije je određivanje nepoznate koncentracije ispitivane otopine titracijom s nekom standardnom otopinom pri čemu nagla promjena potencijala indikatorske elektrode ukazuje i određuje završnu točku titracije [4]. Ion-selektivne elektrode su elektrokemijski senzori koji omogućuju potenciometrijsko određivanje analita. Takve elektrode pokazuju selektivan odziv na neke od iona u otopini. Potencijal takve elektrode logaritamski ovisi o aktivitetu iona na kojeg je elektroda selektivna. Mjerenje ion-selektivnom elektrodom izvodi se u elektrokemijskoj mjernoj ćeliji. Ta ćelija sastoji se od dva galvanska polučlanka: ion-selektivne elektrode i referentne elektrode.

Referentna elektroda je elektroda čiji je potencijal poznat i potpuno neovisan o koncentraciji analita. Kao referentne elektrode najčešće se koriste kalomel (Hg/Hg_2Cl_2) i srebro/srebrov klorid elektroda (Ag/AgCl) koje služe kao standard prema kojem mjerimo potencijal druge elektrode ili prema kojem kontroliramo vanjski napon kojeg dovodimo na drugu (radnu ili indikatorsku) elektrodu (Slika 5). Idealna referentna elektroda mora imati: poznat i stalan potencijal, neovisan o sastavu otopine, mora biti jednostavne izvedbe i pri prolazu malih struja potencijal se ne smije mijenjati. Univerzalna referentna elektroda je standardna vodikova elektroda (SVE), čiji je standardni potencijal nula, a svim drugim elektrodama se potencijal određuje u odnosu na SVE. Sastoji se od pločice platinizirane platine (spužvaste platine) uronjene u otopinu vodikovih iona čiji je aktivitet 1, kroz koju se propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa. Zbog zahtjevnosti održavanja standardna vodikova

elektroda zamjenjuje se sa sekundarnim referentnim elektrodama čiji su potencijali određeni u odnosu na vodikovu elektrodu [10].

Indikatorske elektrode koje se koriste u potenciometriji, razvrstavaju se na temelju razlike u načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina. Ova razlika potencijala posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Pritom nastaje razdvajanje naboja na dodirnoj površini, a time i razlika potencijala između elektrode i otopine koja je s njom u kontaktu. Dvije su temeljne vrste indikatorskih elektroda: kovinske elektrode i selektivne (membranske) elektrode. Kod kovinskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina posljedica je redoks-reakcije na elektrodi. Kod membranskih elektroda potencijal elektrode proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona kroz međusloj membrana-ispitivana otopina.

Potencijal ion-selektivne elektrode logaritamski ovisi o aktivitetu iona na kojeg je elektroda selektivna i dan je Nernstovim izrazom prikazanim jednadžbom (1):

$$E_A = E_A^0 + \frac{RT}{n_A F} \ln \frac{a_{A,W}}{a_{A,M}} \qquad (1)$$

gdje je :

E_A – elektromotorna sila (EMS) ili potencijal,

E_A^Θ - standardni elektrodni potencijal,

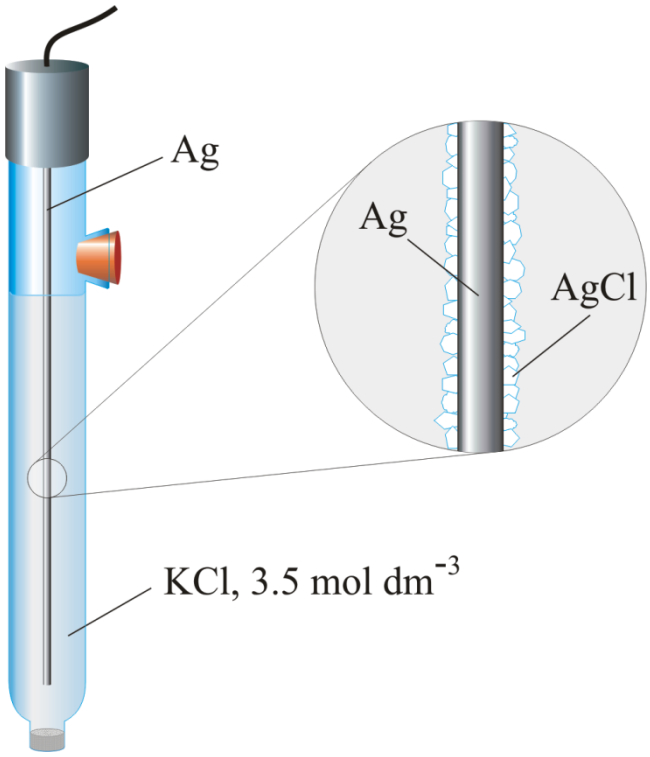
$a_{A,W}$ i $a_{A,M}$ - aktivitet primarnog iona (A) u vodenoj otopini analita (W) i u membranskoj fazi (M),

n_A – nabojni broj primarnog iona,

R – univerzalna plinska konstanta,

T – termodinamička temperatura,

F – Faradayeva konstanta.



Slika 5. Prikaz srebro/srebrov klorid elektode [11]

1.3.2 MBAS metoda

Analiza anionskih tenzida kao *metilen blue*[1] aktivne substance (iz čega zapravo proizlazi kratica MBAS -*Methylene Blue Active Substances*) je korisna metoda za određivanje koncentracije anonskih tenzida u vodi, otpadnim vodama, mulju i sedimentnim uzorcima. MBAS metoda je metoda koja iziskuje napor, puno laboratorijskog mjesta zajedno sa puno laboratorijskog posuđa, te korištenje kloroforma koji je otrovna i opasna substanca [10].

MBAS metoda je spektrofotometrijska metoda u kojoj se kao kationska boja koristi metilensko plavilo. Plavi obojeni kompleks koji se formira tijekom analize ekstrahira se kloroformom, a detektira spektrofotometrijski na 652 nm [12].

Ova metoda se više od pola stoljeća koristi za određivanje niskih koncentracija anionskih tenzida. Temelji se na stvaranju ionskog asocijata anionskog tenzida i metilenskog plavila,

[1] Metilen Blue (Cl 52015)- heterociklički aromatski spoj, kemijske formule $C_{16}H_{18}N_3SCI$. Na sobnoj temperaturi dolazi u obliku krutine, bez mirisa, tamno zeleni prah koja kada je otopljen u vodi daje karakterističnu plavu boju. Metilen blue u vodenoj otopin posjeduje pH =3 pri sobnoj temperaturi. Metilen blue nastao je 1876. godine slučajnim otkićem njemačkog kemičara Heinricha Caroa. 1932. godine Atilda Moldenhauer Brooks je otkrila kako je Metilen Blue zapravo protuotrov za trovanje ugljičnim monksidom i trovanje cijanidom. Metilen Blue nalazi se na listi esencijalnih lijekova Svjetske zdravstvene organizacije.

koji se zatim ekstrahira s pogodnim organskim otapalom (kloroformom), dok sama boja u njemu nije topljiva. Intenzitet obojenja proporcionalan je koncentraciji tenzida. Princip određivanja MBAS metode sličan je principu koji se koristi u titraciji u dvije faze. Tom se metodom određuju samo anionski tenzidi (ne i sapuni), jer se određivanje provodi u kiselom mediju. Metoda ima ograničenja kao i titracija u dvije faze s obzirom da neki netenzidni anionski materijali stvaraju ionski par s metilenskim plavilom topljiv u organskom otapalu. Naime, metoda koja se temelji na ekstrakciji asocijata nekog aniona s metilenskim plavilom s organskim otapalom, primjenjuje se i za određivanje tetrafluoroborata, perklorata i tiocijanata, kao i cijano-kompleksa prijelaznih metala. Perfluorne karboksilne kiseline se pri višim pH vrijednostima u prisustvu alkilsulfata određuju zajedno s njima. Pri nižim pH vrijednostima se, kao i kada su u otopini prisutni sapuni, određuju samo alkilsulfati [13].

1.4. Cilj eksperimenta

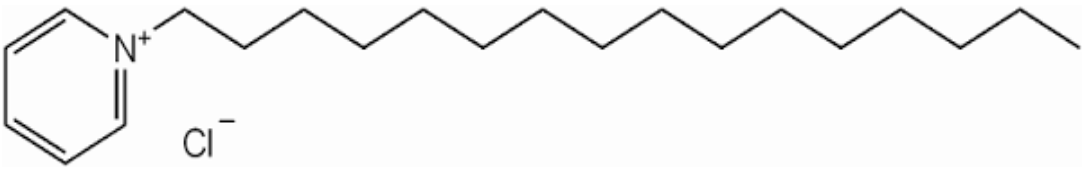
Cilj ovog eksperimenta je potenciometrijskom titracijom odrediti koncentraciju anioskih tenzida u realnim uzorcima te dobivene rezultate usporediti s rezultatima dobivenim referentnom metodom. Određivanje se vrši u tri uzorka od čega dva potječu iz otpadnih voda kućanstava a jedan iz detergentske industrije.

2. Eksperimentalni dio

2.1. Reagensi i aparatura

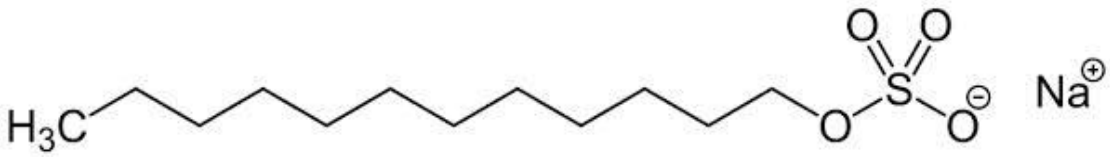
Pri ovome ispitivanju i obradi uzoraka korišteni su slijedeći reagensi:

- *Cetilpiridinijev klorid (CPC, Merck, Njemačka)*
  Cetilpiridinijev klorid je kationski tenzid, kvarterni amonijev spoj. U čistom obliku na sobnoj temperaturi je u čvrstom stanju. Njegova molekulska formula je $C_{21}H_{38}NCl$, a molarna masa je 339,99 $gmol^{-1}$. Miris mu je sličan mirisu piridina i zapaljiv je. Topljiv je u vodi, ali ne i u acetonu, etanolu i octenoj kiselini. CMC iznosi 0,00012 $molL^{-1}$ i ovisi o koncentraciji soli u otopini.



Slika 6. Prikaz strukture CPC-a [14]

- *Natrijev dodecilsulfat (NaDDS, Fluka, Švicarska)*
  NaDDS je natrijeva sol estera sumporne kiseline i alkohola dodekanola. To je organski spoj čija formula glasi $CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$.



Slika 7. Prikaz strukture NaDDS [15]

- *Klorovodična kiselina (HCl, Carlo Erba, Italija)*
  Klorovodična kiselina koristi se za snižavanje pH vrijednosti otopine.
- *Destilirana voda*
- *Prikupljeni uzorci*

Za potenciometrijsku titraciju korišten je automatski titrator 808 Basic Titrino uz pripadajuću izmjenjivu jedinicu za doziranje (806 Exchange unit) i magnetsku miješalicu (801 Stirrer) tvrtke Metrohm, Švicarska (Slika 8). Uređaj je upravljan softverskim programom Tiamo (Metrohm, Švicarska). Za obradu podataka korišten je program Excel Microsoft Office.



Slika 8. Prikaz aparature korištene pri titraciji

Tijekom eksperimenta, kao referentna elektroda korištena je srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) elektroda u kojoj je unutrašnji elektrolit otopina kalijeva klorida koncentracije 3 $molL^{-1}$. Phillipsova elektroda sa dimetildioktadecilamonijevim tetrafenilboratom (DDA-TBP) kao senzorskim materijalom korištena je kao indikatorska elektroda. Membrana elektrode je dodatno modificirana ugljikovim česticama, koje su činile 10% membrane. Kao unutrašnji elektrolit korištena je otopina natrijeva klorida koncentracije 3 $molL^{-1}$.

2.2. Postupak

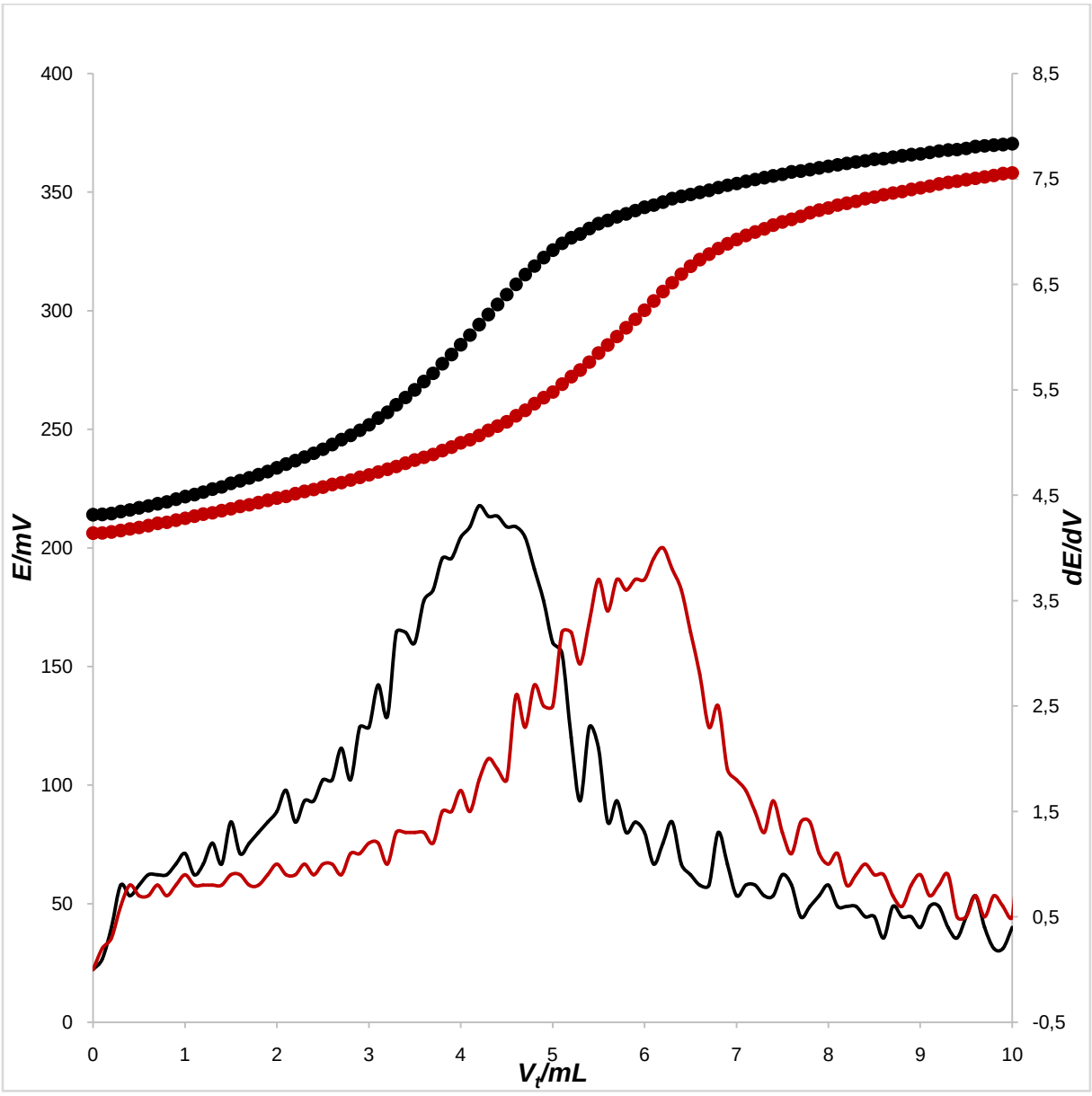
Nakon sakupljanja uzoraka otpadnih voda kućanstava i detergentske industrije, uzorci su profiltrirani preko filter papira, spremljeni u plastične boce te čuvani do analize u zamrzivaču. Određeni su anionski tenzidi u tri uzorka.

Pri svakom mjerenju uzeto je 10 mL uzorka i 15 mL destilirane vode pri čemu se vrši titracija CPC-om koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ $molL^{-1}$ pri pH=3. pH je podešen otopinom HCl-a koncentracije 1 $molL^{-1}$.

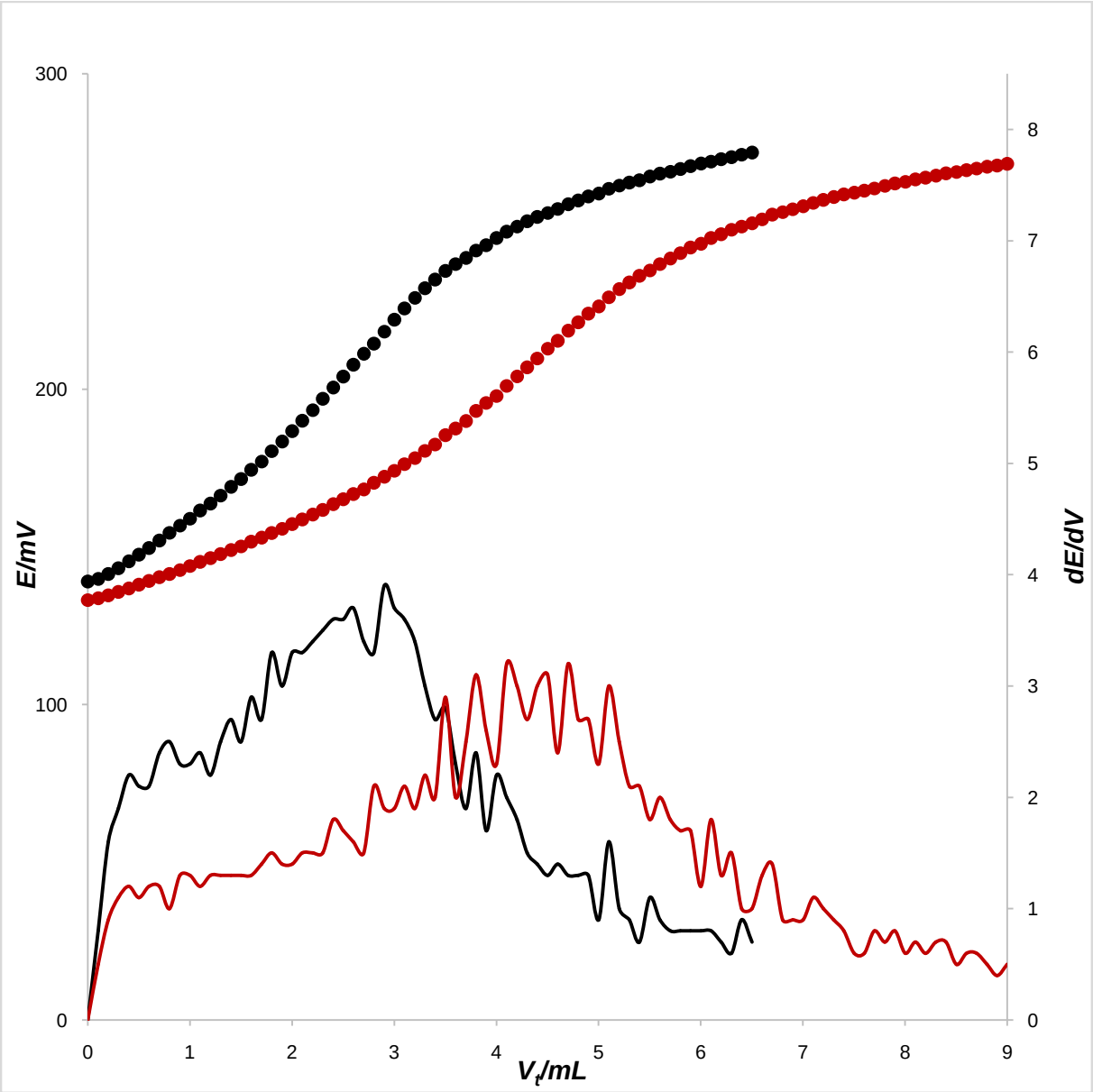
Mjerenja su provedena bez podešavanja ionske jakosti, pri sobnoj temperaturi koristeći magnetsku miješalicu. Za svaki uzorak napravljena je serija od 5 titracija. Ukupan volumen otopina korišten za sve titracije bio je 25 mL. Svaki uzorak titriran je također uz 2 mL NaDDS-a koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ $molL^{-1}$. Krivulje potenciometrijske titracije su konstruirane kao ovisnost elektrodnog potencijala (E/mV) o volumenu titranta (Vt/mL) pomoću programa Microsoft Office Excel 2007.

3. Rezultati i rasprava

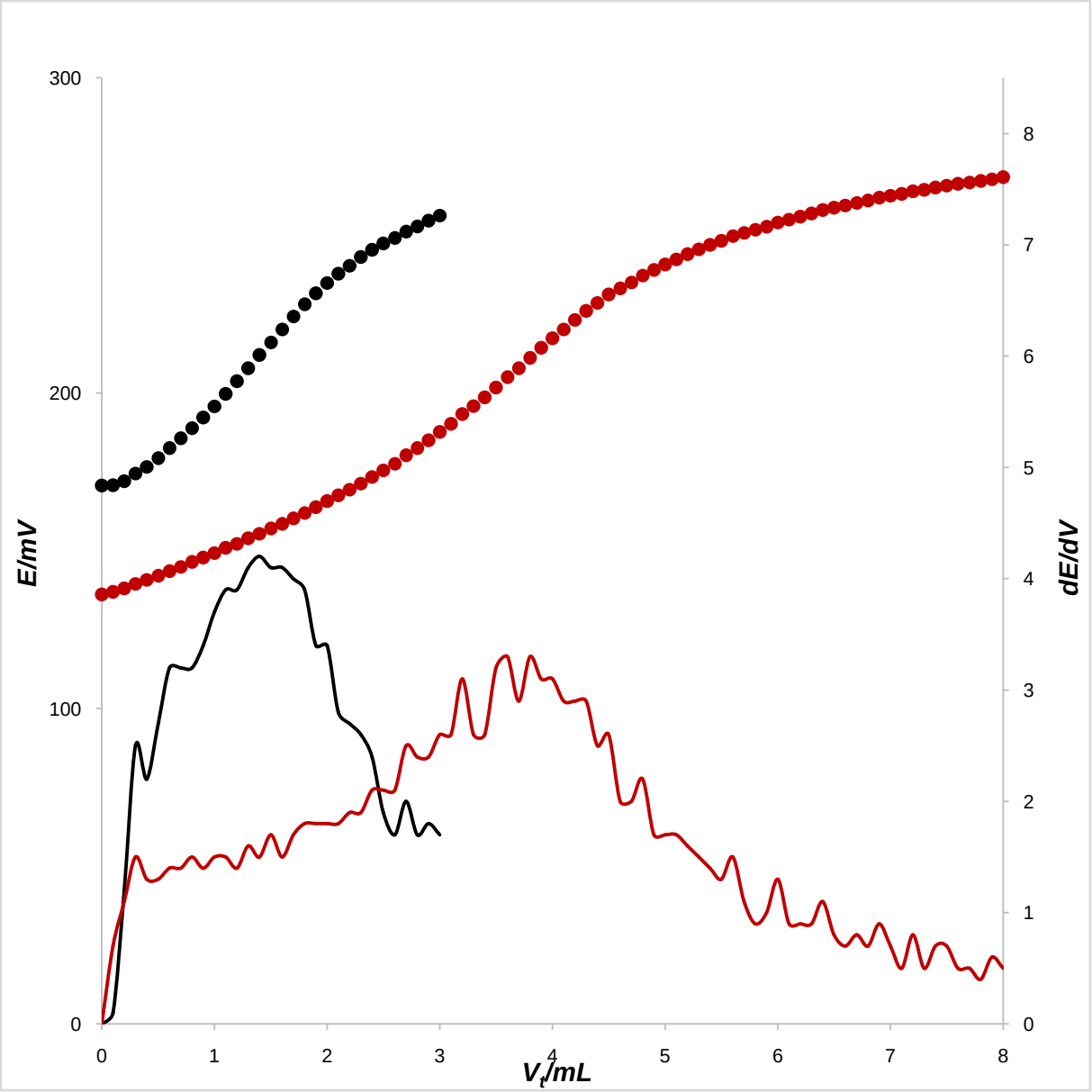
Od svakog uzorka uzeto je 10 mL, pomješano je s 15 mL vode i titrirano s CPC-om koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ molL^{-1}pri pH=3. Dobivene su krivulje sigmoidalnog oblika. Na slikama 8, 9 i 10 može se vidjeti kako se rezultirajuće krivulje dobro međusobno podudaraju, te da je skok potencijala na svim krivuljama relativno oštar i dobro definiran što omogućuje pouzdano i točno određivanje završne točke titracije. Točnost i preciznost određivanja, kao i utjecaj ostalih komponenata uzorka, provjereni su metodom standardnog dodatka, pri čemu je u svaki uzorak dodano po 2 mL NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ molL^{-1}.



Slika 9. Potenciometrijske titracijske krivulje i njihove prve derivacije dobivene titracijom otopine uzorka 1otopinom CPC koncentracije $c = 1 \cdot 10^{-4}$ molL^{-1} (-----,——) te uz dodatak NaDDS-a koncentracije$1 \cdot 10^{-4}$molL^{-1} (-----, ——)



Slika 10. Potenciometrijske titracijske krivulje i njihove prve derivacije dobivene titracijom otopine uzorka 2 otopinom CPC koncentracije $c = 1 \cdot 10^{-4}$ molL^{-1} (-----,——) te uz dodatak NaDDS-a koncentracije$1 \cdot 10^{-4}$ molL^{-1} (-----, ——)



Slika 11. Potenciometrijske titracijske krivulje i njihove prve derivacije dobivene titracijom otopine uzorka 3 otopinom CPC koncentracije $c = 1 \cdot 10^{-4}$ molL^{-1} (-----,——) te uz dodatak NaDDS-a koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ molL^{-1} (-----, ——)

Srednja vrijednost (engl. *average*, $\bar{x}$) je zbroj svih podataka mjerenja podijeljen s ukupnim brojem podataka mjerenja, a računa se prema jednadžbi (2):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i = \frac{x_1 + \cdots + x_n}{n} \qquad (2)$$

gdje je :

n – ukupan broj podataka,

Σx_i – zbroj svih podataka.

Standardno odstupanje (engl. *standard deviation, s*) je mjerilo preciznosti, tj. raspršivanja podataka, a računa se prema jednadžbi (3):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})^2}{n-1}} \qquad (3).$$

Relativno standardno odstupanje (engl. *relative standard deviation, RSD*) je omjer standardnog odstupanja i srednje vrijednosti, a računa se prema jednadžbi (4):

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \qquad (4).$$

Ako se računa u postotcima, RSD postaje koeficijent varijacije (engl. *coefficient of variation, CV*), a računa se prema jednadžbi (5):

$$CV\ (\%) = RSD \cdot 100\% = \left(\frac{s}{\bar{x}}\right) \cdot 100\% \qquad (5).$$

Na temelju rezultata, izračunate su koncentracije anionskih tenzida (AS) u sva tri uzorka otpadnih voda, množina NaDDS određena u uzorcima nakon standardnog dodatka, te iskorištenje (Tablica 2). Svi izračuni napravljeni su na temelju 5 ponavljanja mjerenja. Za sve uzorke, dobiveno je prihvatljivo iskorištenje.

Tablica 2. Prikaz rezultata svih mjerenja

Uzorak	**AS određeno [molL^{-1}] ± RSD [%]$^{a)}$**	**NaDDS dodano [mol]**	**NaDDS određeno [mol] ± RSD [%]$^{a)}$**	**Iskorištenje [%]$^{a)}$**
1	$1.54 \cdot 10^{-5} \pm 14.6$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2.17 \cdot 10^{-7} \pm 1.5$	108.6
2	$2.59 \cdot 10^{-5} \pm 2.3$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1.79 \cdot 10^{-7} \pm 1.6$	89.5
3	$4.16 \cdot 10^{-5} \pm 2.7$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1.79 \cdot 10^{-7} \pm 1.0$	89.5

$^{a)}$ prosjek od 5 titracija

U tablici 3 prikazana je usporedba rezultata određivanja koncentracije anionskih tenzida, u uzorcima otpadnih voda, dobivenih koristeći elektrodu čija je membrana modificirana česticama ugljika, te MBAS metodom. Za sva tri uzorka dobiveno je zadovoljavajuće slaganje sa standardnom metodom.

Tablica 3. Usporedba rezultata određivanja anionskih tenzida u otpadnim vodama koristeći potenciometrijsku titraciju i MBAS metodu

Uzorak	**Koncentracija AS dobivena koristeći elektrodu s membranom modificiranom česticama ugljika [mgL^{-1}]**	**Koncentracija AS dobivena MBAS metodom [mgL^{-1}]**
1	5.37	5.54
2	9.02	9.33
3	14.51	16.01

4. Zaključak

Ispitivana su tri uzorka od kojih su dva biliuzorci otpadne vode kućanstva i jedan uzorak otpadne vode industrije detergenata. Koncentracije anionskih tenzida u uzorcima određene su potenciometrijskom titracijom koristeći tenzidno-selektivnu elektrodu s tekućom membranom modificiranom česticama ugljika (10%) i CPC kao titrant. Svaki uzorak je dodatno titriran i uzstandardni dodatak NaDDS radi provjere točnosti, te utjecaja drugih sastojaka uzorka na određivanje. Rezultirajuće titracijske krivulje pokazuju izražen skok potencijala u ekvivalentnoj točki, te omogućuju pouzdano određivanje koncentracije anionskih tenzida. Rezultati mjerenja pokazuju zadovoljavajuće slaganje sa standardnom metodom.

5. Literatura

[1] Richard J. Farn, *Chemistry and technology of surfactants*, Blackwell publishing, Oxford, UK, 2006.

[2] http://www.cris.uns.ac.rs (10.9.2016)

[3] D. Myers, *Surfactants science and technology*, 3rd edition, John Wiley & sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.

[4] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.

[5] http://boaspraticasfarmaceuticas.blogspot.hr/ (10.9.2016.)

[6] M. Sak-Bosnar, *Odabrana poglavlja analitičke kemije* (http://www.kemija.unios.hr/old_web/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/index.htm) (10.9.2016.)

[7] T. Ivanković, J. Hrenković, *Surfactants in the enviroment*, Archives of Industrial Hygiene and Toxicology 61 (2010) 95- 110.

[8] John Cross, *Anionic surfactants*, Analitical chemistry, 2nd edition,University of Southern Queensland Toowoomba, Marcel Dekker inc., Australia, 1995.

[9] O. Galović, M. Samardžić, S. Petrušić, M. Sak-Bosnar, *Application of a new potentiometric sensor for determination of anionic surfactants in wastewater*, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly 29 (2015) 307- 313.

[10] S. Chitikela, S. K. Dentel, H. E. Allen, *Modified method for the analysis of anionic surfactants as Methylene Blue Active substances*, Analyst 120 (1995) 2001-2004.

[11] http://glossary.periodni.com/ (10.9.2016.)

[12] M. Hajduković, *Određivanje anionskih tenzida u realnim sustavima metodom injektiranja u protok*, specijalistički rad, Osijek, Croatia, 2016.

[13] M. Horvat, *Monitoring anionskih tenzida u otpadnim vodama industrije detergenata za veljaču 2014.*, diplomski rad, Osijek, Croatia, 2014.

[14] https://repozitorij.kemija.unios.hr (11.9.2016.)

[15] http://www.polysciences.com/ (11.9.2016.)