

Određivanje kationskih tenzida u sredstvima za dezinfekciju elektrodom na bazi nanomaterijala

Matić, Antonia

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:182:095879>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-16**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemija; istraživački smjer

Antonia Matić

**Određivanje kationskih tenzida u sredstvima za dezinfekciju elektrodom na bazi
nanomaterijala**

Diplomski rad

Osijek, 2018.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemija; istraživački smjer

Antonia Matić

**Određivanje kationskih tenzida u sredstvima za dezinfekciju elektrodom na bazi
nanomaterijala**

Diplomski rad

Mentor:

doc. dr. sc. Olivera Galović

Osijek, 2018

Zahvale

Na prvom mjestu željela bih se zahvaliti svojoj mentorici, doc. dr. sc. Oliveri Galović, koja me vodila kroz eksperimentalni dio, pratila svaki moj korak i uvijek imala sve pod kontrolom, te na ukazanom povjerenju, vodstvu i svim znanstvenim i stručnim savjetima kojima mi je pomogla tijekom izrade ovog diplomskog rada. Hvala na jako lijepoj, ugodnoj suradnji i velikom strpljenju.

Zahvaljujem se i svim ostalim djelatnicima Odjela za kemiju koji su mi pomogli u stjecanju znanja, te svojim radom prenijeli svoje znanje i utjecali na mene.

Hvala svim mojim prijateljima, rodbini i kolegama koji su uljepšali moje studentske dane svojim prijateljstvom i podršci, hvala na svakoj pomoći, društvu i svim lijepim trenucima proteklih godina.

Posebno i najviše hvala mojoj obitelji bez koje sve ovo ne bi bilo moguće, za veliku podršku, bezuvjetnu ljubav, strpljenje, razumijevanje i svako odricanje za moj boljitak.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemija; istraživački smjer

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

ODREĐIVANJE KATIONSКИH TENZIDA U SREDSTVIMA ZA DEZINFEKCIJU ELEKTRODOM NA BAZI NANOMATERIJALA

Antonia Matić

Rad je izrađen na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josip Juraj Strossmayer u Osijeku

Mentor: doc. dr. sc. Olivera Galović

Sažetak:

Mjeren je sadržaj kationskih tenzida u četiri uzorka komercijalnih dezinfekcijskih sredstava s različitim sadržajem kationskih tenzida: dezinficijens za podove, dezinficijens za radne površine, dezinficijens za ruke i dezinficijens za medicinske instrumente.

Sadržaj kationskih tenzida prvo je određivan standardnom metodom za određivanje kationskih tenzida titracijom u dvije faze. Rezultati dobiveni standardnom metodom uspoređeni su s rezultatima dobivenim potencijometrijskom titracijom.

Za potencijometrijske titracije korišten je senzor za kationske tenzide sa čvrstim kontaktom i tekućom membranom. Tekuća membrana senzora u svom sastavu je kao senzorski materijal imala višestjenčane ugljikove nanocjevčice (MWCNT) kemijski modificirane cetilpiridinijskim kationom (CP^+) i sulfatnom grupom. Natrijev dodecil sulfat (NaDDS), $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L korišten je kao titrans pri potencijometrijskim titracijama. Kako bi provjerili točnost i preciznost određivanja potencijometrijskim titracijama, upotrijebljena je metoda standardnog dodatka. Kao standardni dodatak korištena je otopina cetilpiridinijskog klorida (CPC) $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Rezultati dobiveni potencijometrijskom titracijom, iako nešto niži od vrijednosti dobivenih standardnom metodom, pokazali su zadovoljavajuće slaganje s rezultatima koji su dobiveni standardnom metodom. Provjera točnosti i preciznosti određivanja potencijometrijskim titracijama metodom standardnog dodatka, pokazala je dobru točnost i preciznost. Postotak iskorištenja je bio u rasponu od 93,9 % do 107,6 % što se podudara s kriterijem prihvatljivosti (90-110%).

Potencijometrijskom titracijom uspješno je određen sadržaj kationskih tenzida u komercijalnim uzorcima dezinfekcijskih sredstava. Sadržaj tenzida je bio u rasponu od 0,27 % do 44,26 % što pokazuje da se elektroda može uspješno koristiti za određivanja širokog raspona sadržaja kationskih tenzida u realnim uzorcima.

Diplomski rad obuhvaća: 58 stranica, 38 slika, 4 tablice, 44 literaturna navoda

Jezik izvornika: Hrvatski

Ključne riječi: kationski tenzidi, dezinficijensi, titracija u dvije faze, potencijometrijska titracija, ion-selektivne elektrode, višestjenčane ugljikove nanocjevčice

Rad prihvaćen:

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. doc. dr. sc. Olivera Galović
2. doc. dr. sc. Mirela Samardžić
3. doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović

Zamjena: doc. dr. sc. Martina Šrajer Gajdošik

Rad je pohranjen: Knjižnica Odjela za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, Osijek

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Department of Chemistry
Graduate University Study of Chemistry; research study
Scientific Area: Natural Sciences
Scientific Field: Chemistry

Determination of cationic surfactants in disinfectants using nanomaterial based electrode

Antonia Matić

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

Supervisor: Olivera Galović, Ph.D., assistant prof.

Abstract

The content of cationic surfactants was measured in four samples of commercial disinfectants with different amount of cationic surfactants: floor disinfectants, surface disinfectants, hand disinfectants and disinfectants for medical instruments.

The amount of cationic surfactants was first determined by the standard two phase titration method. The results acquired by the standard method were compared with the results acquired by potentiometric titration. For potentiometric titrations, a sensor for cationic surfactants with solid contact and polymer liquid membrane was used. The liquid membrane of the sensor as a sensing material had a multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) chemically modified by cetylpyridinium cation (CP^+) and a sulfate group. Sodium dodecyl sulfate (NaDDS), $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L was used for potentiometric titration of cation surfactant. In order to validate the precision and accuracy of potentiometric titration determination, the standard addition method was used. Solution of cetylpyridinium chloride (CPC) $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L was used as the added standard.

The results acquired by potentiometric titration, although lower than the values acquired by the standard method, showed satisfactory agreement with the results acquired by the standard method. Verification of accuracy and precision of potentiometric titrations by the standard addition method showed good accuracy and precision. The percentage of recovery ranged from 93.9 % to 107.6%, which corresponds to the eligibility criteria (90-110%). Potentiometric titration was successfully used for determination of cationic surfactants in samples of commercial disinfectants. The content of cationic surfactant ranged from 0.27 % to 44.26 %, which indicates that the electrode can be successfully used to determine the wide range of cationic surfactants in real samples.

Thesis includes: 58 pages, 38 figures, 4 tables, 44 references

Original in: Croatian

Keywords: cationic surfactants, disinfectants, two-phase titration, potentiometric titration, ion-selective electrodes, multiwalled carbon nanotubes

Thesis accepted:

Reviewers:

1. Olivera Galović, Ph.D., assistant prof.
2. Mirela Samardžić, Ph.D., assistant prof.
3. Martina Medvidović-Kosanović, Ph.D., assistant prof.

Substitute: Martina Šrajer Gajdošik, Ph.D., assistant prof.

Thesis deposited in: Library Department of Chemistry, 8/A cara Hadrijana, Osijek

Sadržaj:

1. Uvod.....	1
2. Teorijski dio.....	2
2.1. Tenzidi.....	2
2.2. Građa i svojstva tenzida.....	3
2.3. Kationski tenzidi	5
2.3.1. Podjela kationskih tenzida.....	6
2.3.2. Upotreba kationskih tenzida	6
2.3.3. Kationski tenzidi kao dezinficijensi.....	7
2.3.4. Kationski tenzidi i okoliš.....	8
2.4. Kemijski senzori	9
2.5. Potenciometrija	10
2.5.1. Potenciometrijska titracija.....	11
2.5.2. Referentne elektrode.....	12
2.5.3. Indikatorske elektrode	12
2.6. Nanotehnologija.....	21
2.6.1. Nanomaterijali.....	21
2.6.2. Ugljikove nanocjevčice	23
2.7. Analitičke metode određivanja kationskih tenzida	26
2.7.1. Volumetrijske metode	26
2.7.2. Spektrofotometrijske metode.....	27
2.7.3. Mikrofluidičke metode	27
2.7.4. Kromatografske metode	27
2.7.5. Kapilarna elektroforeza	28
3. Eksperimentalni dio	29
3.1. Aparatura	29
3.2. Reagensi.....	31
3.2.1. Titracija u dvije faze.....	31
3.2.2. Potenciometrijska titracija	33
3.3. Potenciometrijski senzor za kationske tenzide sa čvrstim kontaktom i tekućom membranom	34
3.3.1. Priprema senzora	34
3.3.2. Svojstva senzora	35

3.4. Postupak mjerenja.....	35
3.4.1. Priprema uzoraka za analizu	35
3.4.2. Titracija u dvije faze	36
3.4.3. Potenciometrijska titracija	38
4. Rezultati i rasprava	39
4.1. Određivanje sadržaja kationskih tenzida u komercijalnim uzorcima standardnom metodom	39
4.2. Potenciometrijska titracija čiste otopine CPC	42
4.3. Potenciometrijska titracija komercijalnih uzoraka	43
4.4. Uspoređivanje rezultata dobivenih standardnom metodom s rezultatima dobivenim potenciometrijskom titracijom.....	52
5. Zaključak	53
6. Literatura	54
7. Životopis	58

1. Uvod

Površinski aktivne tvari ili tenzidi su tvari koje imaju sposobnost smanjiti površinsku napetost. Tenzidi se dijele u četiri kategorije: anionski, kationski, neionski i amfolitski tenzidi. Unatoč zabrinutosti za zaštitu okoliša, ove površinski aktivne tvari nalaze se u gotovo svakom kućanstvu i brojnim granama industrije. Svjetski promet proizvodnje tenzida 2016. godine bio je gotovo 31 milijarda dolara. Analizom globalnog tržišta prema najnovijem izvješću očekuje se rast prihoda u prosjeku od 3,1 % godišnje [1].

Anionski tenzidi trenutno su najvažnija skupina s globalnim tržišnim udjelom od 49%. Međutim, proteklih godina neionski tenzidi imaju najveći porast proizvodnje tenzida.

Oko 55 % ukupne potražnje tenzida u 2016. godini iskorišteno je u sredstvima za čišćenje i deterdžentima za kućanstvo. Do 2024. godine, za tenzide koji imaju primjenu u sastavu boje i plastike, očekuje se najveći svjetski porast od 2,1 % [1].

Proizvodnja kationskih tenzida je 5 – 6 % ukupne svjetske proizvodnje tenzida. Udio proizvodnje kationskih tenzida je uvelike manji u odnosu na proizvodnju anionskih i neionskih tenzida, zato što njihova primjena nije toliko rasprostranjena, što ne umanjuje njihovu funkciju i važnost. Kationski nalaze se u sastavu omekšivača tkanina, regeneratora za kosu, sredstava za čišćenje, dezinfekcijskih sredstava za kućnu i bolničku upotrebu, koriste se kao inhibitori korozije, a svoju primjenu nalaze u tekstilnoj industriji i skladištenju hrane.

Cilj ovog diplomskog rada je odrediti koncentraciju kationskih tenzida u komercijalnim dezinfekcijskim sredstvima pomoću tenzidnog senzora na bazi nanomaterijala.

2. Teorijski dio

2.1. Tenzidi

Tenzidi se koriste više od 2000 godina, najstariji poznati tenzid je sapun. Razvojem petrokemijske industrije poslije 2. svjetskog rata značajno se počela razvijati i proizvodnja tenzida. Danas tenzidi imaju veliku važnost i široku primjenu u:

- a) tekstilnoj industriji - uklanjaju nečistoće s vlakana, sudjeluju u podmazivanju, omekšivanju i bojanju vlakana;
- b) prehrambenoj industriji - stvaraju i stabiliziraju strukturu hrane, emulzije i agregacije u gelovima;
- c) agrokemijskoj industriji - pospješuju emulzifikaciju, disperziranje i adsorpciju aktivnih tvari pesticida;
- d) industriji papira - ubrzavaju procese kuhanja, pranja, omekšivanja, dispergiranja i učinak emulzifikacije papira;
- e) farmaceutske industriji - ubrzavaju brzinu otapala, koriste se u dezinfekcijskim sredstvima;
- f) kozmetičkoj industriji - uklanjaju masti, nečistoće, ulja i koriste se kao uobičajeni sastav preparata za pranje, regeneratore za kosu.

Tenzidi svoju primjenu nalaze i u obradi metala, eksploataciji ugljena i ruda, stabiliziranju gustoće cementa, te imaju široku primjenu u naftnoj i mnogim drugim industrijama. Zbog svojih svojstava tenzidi mogu formirati pjenu, olakšati uklanjanje prljavštine i omogućiti miješanje vode i ulja [2].

Tenzide možemo dobiti iz prirode, primjer fosfolipidi koji grade stanične membrane, te se mogu dobiti iz prirodnih sirovina poput šećera, biljnih ulja ili povrća. Sintetskim putem tenzidi se dobivaju iz naftnih derivata, a mogu biti u obliku vodenih otopina, emulzija i u praškastom obliku. Površinski aktivne tvari razlikuju se u polarnosti i nabojima molekula [1].

2.2. Građa i svojstva tenzida

Tenzidi ili površinski aktivne tvari su organski spojevi koji sadrže dvije skupine: hidrofbne i hidrofilne (Slika 1). Hidrofbna skupina naziva se rep i odbija vodu, to je nepolarni ili liofobni dio molekule i čini dugački ugljikovodični lanac (8 – 20 ugljikovih atoma), a hidrofilan dio se naziva glava i topljiv je u vodi, polarni ili lipofilni je dio molekule [3].

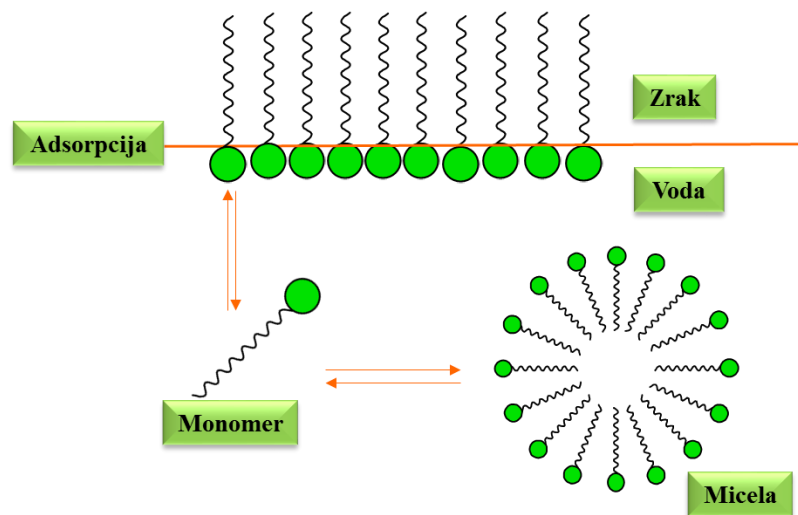


Slika 1: Shematski prikaz molekule tenzida: 1. hidrofilna glava, 2. hidrofbni rep [4].

Prema elektrokemijskom ponašanju hidrofilnih skupina, tenzide dijelimo u četiri kategorije: anionske (alkilbenzensulfonati), kationske (kvarterne amonijeve soli), neionske (etoksilati masnih kiselina) i amfolitske tenzide (alkilbetaini) [3].

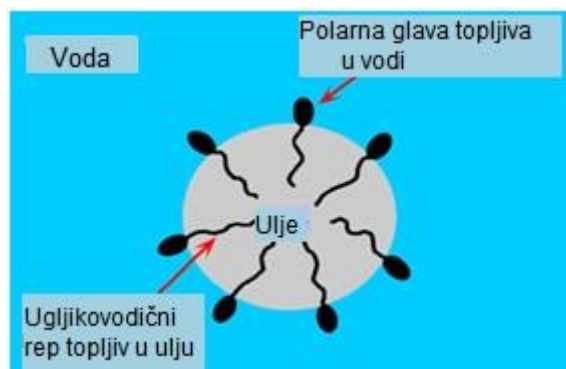
Hidrofbne skupine nemaju naboja, dok su hidrofilne skupine pozitivno ili negativno nabijene. Hidrofilne skupine mogu biti: negativno nabijeni ioni koji grade anionske tenzide (sulfonati, sulfati, karboksilati, fosfati), pozitivno nabijeni ioni koji grade skupine kationskih tenzida (kvarterne amonijeve soli, primarni amini, aminoksidi, sulfoksidi i fosfoksidi), dok nepolarne skupine čine elektronegativni atomi neionskih tenzida (kisikov atom u aldehydima, esterima, ketonima, i dušikovi atomi u i aminima, amidima i nitroalkanima). Amfolitski tenzidi mogu disocirati u vodenj otolini, ovisno o uvjetima sredine u kojoj se nalaze, tako da spoj ima svojstva anionskih ili kationskih tenzida. U njih ubrajamo: aminopropionate i iminodipropionate, imidazole i betaine.

Tenzidi imaju dva važna svojstva: adsorpciju i molekulsko samozdruživanje (Slika 2).



Slika 2: Prikaz osobina tenzida [5].

Adsorpcija je svojstvo molekula tenzida da se skupljaju na granici između dviju faza. Primjer adsorpcije je skupljanje na granici faza vode i zraka (Slika 2) ili na granici uljne i vodene faze (Slika 3). Hidrofobni dio okrenut je prema nepolarnoj fazi, u ovom slučaju uljnoj, a hidrofilni dio okrenut je prema polarnoj, vodenoj fazi, i tako se adsorbiraju.



Slika 3: Shematski prikaz adsorpcije tenzida [6].

Drugo svojstvo koje se javlja kod tenzida je molekulsko samozdruživanje odnosno tendencija molekula tenzida da formiraju organizirane strukture (slika 2). Molekulsko samozdruživanje uključuje formiranje micela, dvosloja i tekućih kristala.

Micele se formiraju tako da omogućuju hidrofobnim dijelovima micela da budu izvan vode, a hidrofilnim dijelovima da ostanu u vodi. U vodenim otopinama micele možemo promatrati u različitim oblicima, pa tako mogu biti: kuglaste, cilindrične, heksagonalno cilindrične i laminarne [1]. Micele u procesu pranja okružuju nečistoće koje pojedinačne molekule tenzida otrgnu od podloge i sprječavaju njihovo ponovno taloženje na podlogu. Pojedinačne molekule tenzida su prisutne u jako razrijeđenim otopinama tenzida, dok se povećanjem koncentracije tenzida stvaraju micele. Pojedinačni tenzidi su aktivniji u procesima pranja, jer su micele trome [7].

Tenzidi kao monomeri postoje do određene koncentracije, a iznad te koncentracije monomeri i micele su u termodinamičkoj ravnoteži. Ta granična koncentracija naziva se kritična koncentracija za stvaranje micela (CMC, eng. *Critical micelle concentration*), i jedno je od najvažnijih svojstava tenzida [3]. U području koncentracija u kojem nastaju micele dolazi do promjena osobina otopina tenzida kao što su površinska napetost, osmotski tlak, električna vodljivost i raspršenje svjetlosti. Micele sudjeluju i u procesu solubilizacije, što znači da se tvari koji su netopive u vodi mogu otopiti u micelarnoj otopini tenzida tako da se uklapaju u micele.

2.3. Kationski tenzidi

Kationski tenzidi su površinski aktivne tvari koje imaju jednu ili više funkcionalnih skupina, koje ioniziraju u vodenim otopinama dajući pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione. Kationski tenzidi predstavljaju 5 - 6 % ukupne svjetske proizvodnje tenzida [3]. Pri niskim koncentracijama su toksični, biorazgradivi su u aerobnim uvjetima i promjene vrijednosti pH dobro podnose

Dobivanje amonijevih tenzida zahtijeva lanac kemijskih reakcija koje su više ili manje selektivne. Dobivaju se direktnom nukleofilnom supstitucijom, redukcijom funkcionalnih skupina, koje sadrže dušik, uz katalizator, te reduktivnom aminacijom aldehida i ketona. Samo mali dio izvorne sirovine završava kao željeni proizvod, zbog toga su kationski tenzidi općenito skuplji od anionskih sulfonata ili sulfata. Stoga se kationski tenzidi primjenjuju samo onda kada ne mogu biti zamijenjeni drugim tenzidima, tj. onda kada je neophodan pozitivan naboj ili djelovanje baktericida.

2.3.1. Podjela kationskih tenzida

Najčešće korišteni kationski tenzidi su masni amini, njihove soli i kvarterni derivati. Masni amini su anionski tenzidi, ali se klasificiraju među kationske jer se koriste pri kiselom pH u kojem su njihove soli kationske. Amini mogu biti primarni, sekundarni ili tercijarni kada je dušik vezan s 1, 2 ili 3 alkilne skupine. Ako dušik veže 4 C atoma, spoj se naziva kvarterni amonijev spoj [8].

Kationske tenzide prema tome dijelimo na soli dugolančanih primarnih amina, kvarterne amonijeve spojeve s jednom ili dvije hidroforne skupine i amin – N – okside [3].

2.3.2. Upotreba kationskih tenzida

Kationski tenzidi se zbog pozitivno nabijenih organskih iona vežu na negativno nabijene površine kao što su tkanine, kosa i stanične membrane bakterija, i zbog toga se najčešće koriste u omekšivačima tkanina, regeneratorima za kosu (antistatički efekt), dezinfekcijskim sredstvima, kao inhibitori korozije, tekstilnoj industriji (usporavaju vezanje boje na tkanine). Mnogi kationski tenzidi su baktericidi, koriste se za čišćenje i sastav dezinfekcijskih sredstava za kućnu i bolničku upotrebu, te u skladištenju hrane [9].

Primjena kationskih tenzida ovisi o njihovoj kemijskoj strukturi. U deterdžentima ne spadaju u primarne tenzide nego poboljšavaju svojstva anionskih tenzida. U sredstvima za čišćenje površina, uz anionske i neionske tenzide, imaju pozitivan učinak, tako što omogućuju efektivnije čišćenje u usporedbi sa sredstvima bez kationskih tenzida. Negativno nabijene površine privlače kationske tenzide koji mijenjaju površinu i silu koja je potrebna za čišćenje, te energiju površine i tako povećavaju kontaktni kut nečistoće na površini [10].

Kationski tenzidi su zgušćivači otopina koji imaju visoku koncentraciju soli, a pri nižim koncentracijama mogu formirati lamelarne micle, pa su im otopine viskozno elastične. Otopine kationskih tenzida posjeduju visoko elastična svojstva koja omogućavaju da se otopina natrijevog hipoklorita (NaOCl) ne razrjeđuje i kao takva ostane u visokim koncentracijama kako bi oksidirala tvari koje dovode do začepljenja odvoda npr. nakupljena kosa [10].

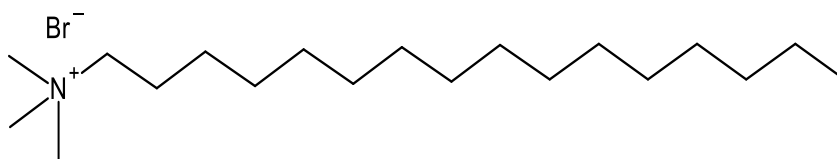
2.3.3. Kationski tenzidi kao dezinficijensi

Dezinfekcija je skup postupaka koji koriste kemijska sredstva, dezinficijense, u svrhu uklanjanja, onesposobljavanja i uništavanja mikroorganizama. Željeni učinak ostvaruje se tako da dezinficijens stupa u interakciju s mikroorganizmom adsorpcijom, penetracijom i fazom aktivnosti na jednu ili više komponenti stanice mikroorganizma. Djelovanja dezinficijensa na mikroorganizme opisana su mehanizmima: denaturacije bjelančevina, oštećenje citoplazmatske membrane, blokada enzimskih sustava i blokiranja sinteze stanične stijenke [11].

Dezinficijensi imaju ulogu ukloniti ili inaktivirati štetne mikroorganizme. Inaktivacija uključuje:

- sprečavanje prijenosa patogena, npr. na koži, putem onečišćene površine ili puštene iz laboratorija za biološku sigurnost,
- zaštitu proizvoda kako bi se spriječilo kvarenje,
- sprečavanje kontaminacije,
- sterilizaciju tijekom kirurških zahvata [12].

Struktura kationskih tenzida, kvarternih amonijevih spojeva sadrži barem jedan hidrofoban lanac ugljikovodika povezan s pozitivno nabijenim dušikovim atomom, primjer cetiltrimetilamonijev bromid (Slika 4) [13].

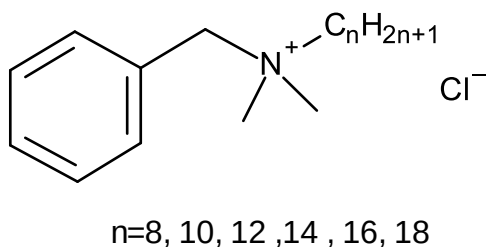


Slika 4: Prikaz molekule cetiltrimetilamonijeva bromida.

Kvarterni amonijevi spojevi se koriste u proizvodima kao što su antimikrobna sredstva, sapuni, vodice za ispiranje usta, sredstva za dezinfekciju rana i tekućine za skladištenje kontaktnih leća. U tim sredstvima kvarterni amonijevi spojevi, osim izravne antimikrobne aktivnosti, dugoročno djeluju nakon primjene, te imaju zanemariv nadražaj na kožu i sluznice [12].

Osim antiseptičkih primjena kvarterni amonijevi spojevi također se koriste kao opći dezinficijensi. Pozitivno su nabijeni i brzo dopiru do površine stanične stijenke, zatim prodiru u staničnu membranu i izravno dolaze u interakciju s fosfolipidima, što dovodi do promjene strukture koja omogućuje uništavanje zaraznih virusa [12]. Proizvodi su ugodnog mirisa, nisu agresivni za površine i slabo su toksični.

Dugolančani kvarterni amonijevi spojevi također se koriste kao dezinficijensi zbog antibakterijske aktivnosti prema gram negativnim i gram pozitivnim bakterijama, kao i prema nekim patogenim vrstama gljiva. Primjer takvog spoja je alkildimetilbenzilamonijev klorid (Slika 5) [13].



Slika 5: Prikaz molekule alkildimetilbenzilamonijevog klorida.

2.3.4. Kationski tenzidi i okoliš

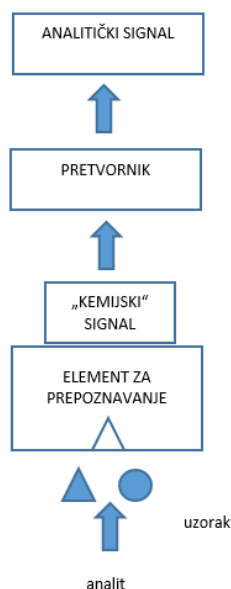
Određivanje koncentracije kationskih tenzida u proizvodnji i otpadnim vodama vrlo je važno jer su oni zagađivači okoliša. Proizvodi s površinski aktivnim tvarima imaju negativne učinke na površinske vode kao što je smanjenje prijenosa kisika i plinova, smanjenje kakvoće vode zbog pjene, smanjenje kapaciteta samočišćenja rijeka i uzrokuju visoku ili umjerenu akutnu toksičnost za ribe, rakove, alge i bakterije [14].

Kationske molekule benzalkonijev klorid (BAC) i cetilpiridinijev klorid (CPC) također su pokazali dobra antibakterijska svojstva i kemijsku stabilnost, te neenzimatsku i enzimatsku razgradnju do izvornog netoksičnog građevinskog bloka [13].

Često korišteni kationski tenzida su: cetiltrimetilamonijev bromid (CTAB) ili cetiltrimetilamonijev klorid (CTAC), CPC, BAC, benztionijev klorid (BZT), dioktadecildimetilamonijev bromid (DODAB).

2.4. Kemijski senzori

Kemijski senzori su uređaji koji pretvaraju biološki ili kemijski signal u električni signal. Građeni su od elementa za prepoznavanje tzv. receptora i pretvornika (Slika 6) koji kemijsku veličinu pretvara u električni signal [15].



Slika 6: Shematski prikaz kemijskog senzora.

Prema vrsti rada pretvornika, senzori se dijele na:

1. Optičke uređaje – pomoću pretvornika prevode promjene koje se događaju interakcijom analita s receptorskim dijelom u optičku promjenu (apsorbancija, luminiscencija, refleksija, fluorescencija, indeks loma, raspršenje svjetlosti),
2. Elektrokemijske uređaje - rezultat analitičke elektrokemijske interakcije elektrode i analita, pretvornik prevodi u koristan signal (potencijometrija, voltmetrija),
3. Termičke uređaje – prate promjenu topline u specifičnim kemijskim reakcijama u kojima sudjeluje analit te
4. Piezoelektrične uređaje – promjenu mase anizotropnih kristala koje su izazvane adsorpcijom analita na element za prepoznavanje, pretvornik pretvara u električni signal.

Biosenzori spadaju u podgrupu kemijskih senzora. Služe za određivanje bioloških veličina kao što su antitijela, enzimi, proteini, šećeri. Elektrokemijski senzori su najrazvijenija skupina senzora. Prema elektrokemijskoj veličini dijele se na konduktometrijske senzore (otpor), potenciometrijske (napon) i amperometrijske (struja). Svi navedeni senzori koriste elektrode na kojima dolazi do izmjene prijenosa naboja ili se odvijaju kemijske reakcije [16].

Kemijski senzori imaju sposobnost određivanja analita u prisutnosti interferirajućih sastojaka. Analiti mogu biti metaboliti, različiti kationi ili anioni, organske pare, plinovi, mikroorganizmi i proteini. Imaju sposobnost više ili manje selektivno prepoznati analit. Selektivno vezanje analita na senzor omogućuje receptor. Interakcijom analita i receptora mijenja se jedan ili više fizikalno - kemijskih parametara, a uloga pretvornika je prevođenje izlaznog signala u signal koji je mjerljiv. Izmjereni signal se može obrađivati i prikazivati u pogodnom obliku [3].

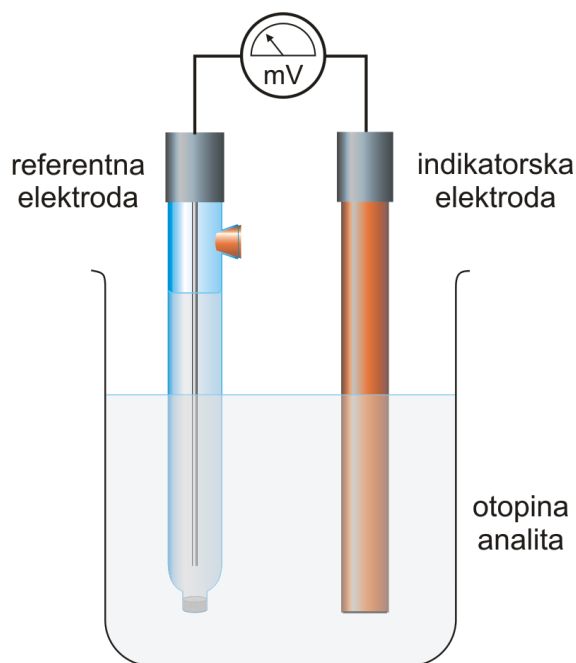
Osobine senzora određuju njegova selektivnost, osjetljivost, stabilnost i trajnost. Selektivnost je određena receptorom, a pokazuje mjeru u kojoj senzor razlikuje analit od drugih specija prisutnih u uzorku a koje su slične ili različite kemijske strukture. Osjetljivost je svojstvo instrumenta da razlikuje različite koncentracije uzorka analita. Iskazuje se promjenom vrijednosti izmjenjenog signala senzora po jedinici promjene koncentracije analita. Osjetljivost senzora određuju receptor i pretvornik, a može se povećati pojačavanjem signala, tako se povećava njegova preciznost i snižava granica detekcije.

Kod potenciometrijskih senzora promjena elektrodnog potencijala je u funkciji koncentracije analita, pri interakciji analita i receptora. Pretvornik pojačava izlazni naponski signal pri nultoj struji, obrađuje ga i u pogodnom obliku prikazuje [3].

2.5. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda koja uz ravnotežne uvjete mjeri razliku potencijala elektroda u elektrokemijskoj ćeliji. Električni napon na elektrodama uspostavlja se spontanim elektrokemijskim reakcijama. Potencijali elektroda u ćeliji mjere se osjetljivim uređajima koji imaju veliku ulaznu impedanciju, tzv. pH - metri i pIon metri.

Prilikom mjerenja kroz ćeliju teče zanemariva električna struja i ne utječe na ravnotežu elektroda. Potenciometrijska mjerenja izvode se uz 2 elektrode: referentnu i indikatorsku (Slika 7) [17].



Slika 7: Elektrokemijska ćelija s 2 elektrode: referentna i indikatorska [17].

U reverzibilnim reakcijama potenciometrijom na elektrodama određuje se promjena slobodne entalpije, konstanta ravnoteže kemijskih reakcija, koncentracija i koeficijent aktiviteta molekulskih vrsta u otopinama. Potenciometrija se koristi za mjerenje u području koncentracije od 10^{-5} mol/L do 10^{-1} mol/L [18].

2.5.1. Potenciometrijska titracija

Potenciometrijska titracija je metoda kod koje se otopina titransa dodaje u elektrokemijsku ćeliju. Titrans sadrži molekulsku vrstu koja s određivanom tvari u ćeliji kemijski reagira. To omogućava promjenu aktiviteta određivanog analita, a potom i potencijal indikatorske elektrode. Potenciometrijskom titracijom možemo odrediti stehiometrijskih veličina, točke ekvivalencije kemijske reakcije i odnosa količina tvari u

smjesi. Uređaj za automatsku potenciometrijsku titraciju naziva se automatski titrator, i pomoću njega se mjeri volumen titransa i prate promjene potencijala indikatorske elektrode koje su u ovisnosti o volumenu dodanog titransa. Završna točka titracije određuje se pomoću ionsko – selektivne elektrode (ISE) koja služi kao detektor. Tijek titracije grafički se prikazuje pomoću titracijske krivulje [18].

2.5.2. Referentne elektrode

Referentne elektrode imaju potencijal koji je poznat i konstantan, te ne ovisi o koncentraciji analita. Univerzalna referentna elektroda je standardna vodikova elektroda. Vodikova elektroda određuje potencijal ostalih referentnih elektroda. Jednostavnije za korištenje su sekundarne referentne elektrode u koje ubrajamo srebro/srebrov (I) klorid (Ag/AgCl) i kalomelovu elektrodu. Referentne elektrode sastoje se od redoks sustava kod kojih se lako kontrolira koncentracija oksidiranog i reduciranog oblika. Nedostatak kalomelove elektrode je njen veliki temperaturni koeficijent što je problem ako tijekom mjerenja dolazi do većih promjena temperature. Najčešće korištena elektroda je Ag/AgCl zato što je jednostavna za uporabu, prihvatljive cijene, stabilna i neotrovn [16].

2.5.3. Indikatorske elektrode

Indikatorska elektroda je elektroda kod koje potencijal ovisi o aktivitetu analita. Indikatorske elektrode koje se koriste u potenciometriji uglavnom daju visoko selektivan odziv na ispitivane ione. Nagla promjena potencijala indikatorske elektrode određuje završnu točnu titracije [19]. Indikatorske elektrode dijele se na kovinske i membranske. Na dodirnoj granici otopine i elektrode, razlika potencijala kovinskih elektroda, posljedica je redoks - reakcije na elektrodi, dok kod membranske elektrode potencijal proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionske izmjene, adsorpcije ili ekstrakcije, kroz međusloj membrane i ispitivane otopine [18].

Kovinske elektrode dijele se na elektrode 1., 2., i 3. reda, i inertne redoks elektrode.

Elektroda 1. reda - sačinjena je od Ag, Cu, Hg, Cd, Pb, i u dodiru je s elektrolitom čiji su sastavni dio ioni tog metala. Potencijal elektrode postaje pozitivniji povećanjem

koncentracije metalnih iona u otopini, a negativniji smanjenjem koncentracije metalnih iona.

Elektroda 2. reda - je u dodiru s elektrolitom zasićenim teškom topljivom soli tog metala. Elektroda daje odziv na koncentraciju aniona koji s kationima stvara slabo topljive taloge ili stabilne komplekse.

Elektroda 3. reda – elektrodni potencijal je funkcija koncentracije kationa koji nije kation metala od kojeg je elektroda načinjena. Potencijal ovisi o koncentraciji kationa elektrode u otopini, no njegovu koncentraciju u otopini kontrolira koncentracija zajedničkog aniona.

Inertne redoks elektrode – elektrode načinjene od plemenitih metala kao što su Pt, Pd, Au ili ugljika. Ove elektrode prenose elektrone drugog redoks sustava a same ne sudjeluju u reakciji.

Membranske elektrode dijele se na elektrode s: neselektivnim membranama velikih pora, semipermeabilnim membranama (ion – selektivne membrane), permselektivnim membranama i elektrode s membranama veće debljine.

Neselektivne membrane velikih pora – membrana odjeljuje dvije otopine koje se ne miješaju, ali ioni nesmetano prolaze. Razlika u koncentraciji i pokretljivosti iona na membrani uzrok je nastanka difuzijskog potencijala.

Semipermeabilne membrane – djeluju kao molekulska sita (ioni i molekule do određene veličine mogu nesmetano prolaziti kroz membranu). Na membrani se stvaraju difuzijski potencijal i Donnanov potencijal zbog selektivnog propuštanja iona.

Permselektivne membrane – razlika električnog potencijala nastaje kemijskom interakcijom neke molekulske vrste iz otopine i istom molekulskom vrstom koja se nalazi u sastavu membrane. U ovu skupinu membranskih elektroda svrstavamo ionsko-selektivne membrane.

Membrane veće debljine – razlika električnog potencijala nastaje kemijskom interakcijom materijala membrane s određenom vrstom u otopini, zbog čega se kroz membranu uspostavlja gradijent difuzijskog potencijala.

Potencijal indikatorske elektrode određuje se Nernstovim izrazom (jednadžba 1) koji vrijedi samo za idealne uvjete kada elektroda ima odziv samo na ione analita:

$$E = E^0 + \frac{2,303 \cdot RT}{nF} \log a \quad (1)$$

E = izmjereni potencijal

E^0 = standardni elektrodni potencijal

R = plinska konstanta, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = termodinamička temperatura izražena u kelvinima

n = broj izmijenjenih elektrona

F = Faradayeva konstanta, 96500 C

a = aktivitet analita.

Izraz:

$$\frac{2,303 \cdot RT}{nF} \quad (2)$$

predstavlja Nernstov nagib elektrode s (eng. *Slope*) koji pri standardnim uvjetima iznosi 0,059.

Nernstov nagib predstavlja promjenu potencijala koja je posljedica promjene aktiviteta analita za faktor deset.

Aktivitet je mjerilo interakcije različitih molekula u neidealnom sustavu. Aktivitet predstavlja efektivnu koncentraciju iona koja je obično manja od stvarne koncentracije.

Aktivitet je s molarnom koncentracijom povezan koeficijentom aktiviteta:

$$a = f \cdot c \quad (3)$$

a = aktivitet jedinke

c = molarna koncentracija jedinke

f = koeficijent aktiviteta.

2.5.3.1. Ionsko - selektivne elektrode

ISE su elektrokemijski senzori koji omogućuju određivanje analita pomoću potenciometrije. ISE mjere koncentraciju tenzida direktnom potenciometrijom ili potenciometrijskom titracijom.

Direktna potenciometrija se koristi samo u uvjetima kada je vrijeme reakcije jako kratko. Potencijal se mjeri u otopinama različitih koncentracija, nakon čega se konstruira baždarni dijagram promjene potencijala u ovisnosti o promjeni aktiviteta ispitivanog iona.

Mjerenjem potencijala analita iz baždarnog dijagrama može se očitati koncentracija analita.

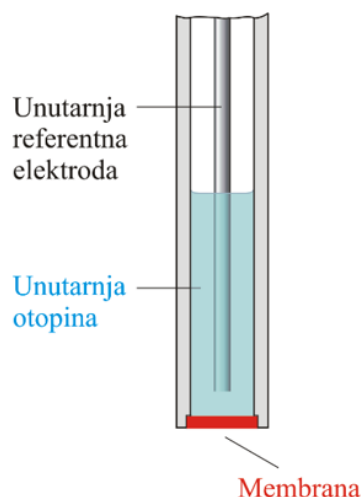
Potenciometrijskom titracijom mjeri se potencijal indikatorske elektrode koji je funkcija volumena titransa. Titrans s određivanom tvari kemijski reagira što dovodi do promjene koncentracije analita, odnosno potencijala indikatorske elektrode.

Mjerenje ISE se izvodi u elektrokemijskoj mjernoj ćeliji sastavljenoj od galvanskih polučlanaka: ISE i referentne elektrode (Slika 7). Potencijal elektrode logaritamski ovisi o koncentraciji iona na koji je elektroda selektivna.

Osjetljivost i selektivnost elektrode za pojedinu ionsku vrstu određena je membranom, pa su tako one često membranske elektrode.

ISE se, prema sastavu membrane, dijele na elektrode s kristalnom membranom i elektrode s nekristalnom membranom u koje svrstavamo staklenu elektrodu i elektrodu s tekućom membranom (i mobilnim prenosiocem).

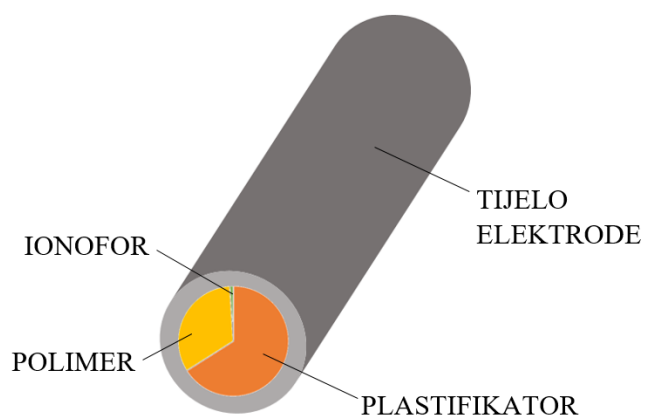
- a) *Elektrode s čvrstom membranom*, kod kojih je membrana sastavljena od jedne ili više kristaličnih tvari. Aktivna komponenta, u membrani elektrode, je teško topljiva sol metala, a topljivost te soli utječe na njihovu selektivnost. Teško topljiva sol je ionski vodič struje. Potencijal im ovisi o koncentraciji iona koji prenose naboj uz površinu elektrode.
- b) *Elektrode s ionsko – izmjenjivačkom membranom*, kod kojih u sastav membrane ulazi tvar koja ima sposobnost izmjene iona (Slika 8). Aktivna komponenta u membrani elektrode ima ionske ili nenabijene vrste, a one imaju sposobnost izmjene iona. U membranske elektrode ubrajamo staklenu elektrodu koja je građena od Ag/AgCl elektrode i otopine kloridne kiseline stalnog pH koja je smještena unutar elektrode. Staklena elektroda može biti građena tako da referentna i indikatorska elektroda budu u istom tijelu i naziva se kombinirana elektroda.



Slika 8: Konvencionalna ionsko-selektivna elektroda [17].

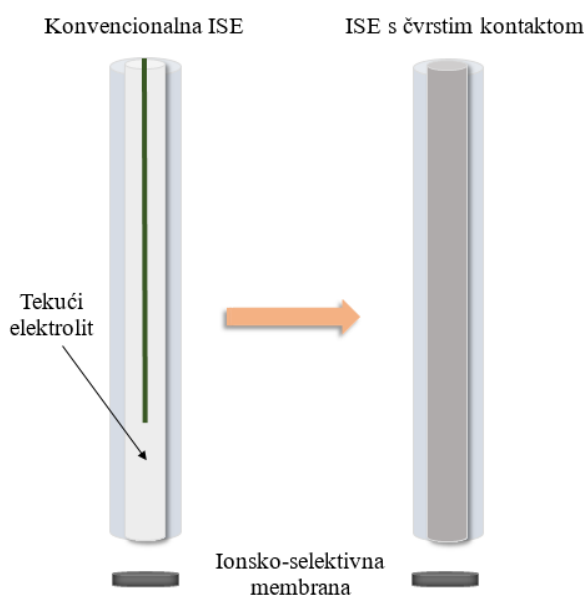
- c) *Elektrode s tekućom membranom (mobilnim prenosiocem)* dijele se na membrane koje sadrže pozitivan (osjetljive na promjenu aktiviteta aniona) ili negativan mobilni prenosilac ili nenabijeni mobilni prenosilac (osjetljivi na promjenu aktiviteta kationa). Potencijal im se određuje izmjenom iona iz otopine i iona vezanih za izmjeničnu tvar u membrani [17].

Elektrode su građene od organske ionsko - izmjenjivačke tvari koja je otopljena u otapalu u plastičnom, najčešće PVC, matriksu ili od posebne vrste stakla, primjer staklena pH – elektroda. Izmjena iona između otopine i izmjenjivačke tvari u membrani određuje potencijal membrane. Ključni dijelovi ISE membrane su lipofilni ion, ionofor (1%), plastifikator (66%) i polimer (33%) (Slika 9). Lipofilni ion održava količinu određivanog iona unutar membrane konstantnom, ionofor osigurava selektivan odziv ISE na ciljani ion, plastifikator omogućuje mobilnost iona u membrani, a polimer osigurava mehaničku stabilnost membrane, te mora biti inertan.



Slika 9: Sastav tekuće membrane ISE.

Nedostatak konvencionalne ISE s tekućom membranom je ispiranje senzorskog materijala koje može uzrokovati promjene u svojstvima ISE i smanjenje vremena upotrebe elektrode. Ovaj problem može se riješiti konstruiranjem senzora s čvrstim kontaktom bez unutarnjeg elektrolita (Slika 10) [20].



Slika 10: Usporedba građe konvencionalne ionsko selektivne elektrode i ionsko selektivne elektrode sa čvrstim kontaktom [5].

ISE su jednostavni, brzi, izdržljivi i jeftini uređaji. Lako se automatiziraju, ekološki su prihvatljivi, ne zahtijevaju posebnu pripremu uzoraka, troše malo kemikalija,

omogućuju *on-line* i *in-situ* mjerenja, mogu određivati i katione i anione, te mogu određivati zamućene i obojene uzorke, koji se ne moraju posebno pripremati [16].

Mehanizam odziva ionsko-selektivne elektrode

Elektrokemijska ćelija (Slika 7) sastoji se od indikatorske i referentne elektrode, odnosno sastoji se od dva galvanska polučlanka. Za mjerenje potencijala na indikatorskoj (radnoj) elektrodi koristi se referentna elektroda. Promjena potencijala membrane posljedica je promjene koncentracije analita, a razlika potencijala (elektromotorna sila, EMS) koja pri tome nastaje između indikatorske (ISE) i referentne elektrode mjeri se voltmetrom. Potencijal koji nastaje na membrani ISE, u idealnom slučaju, odgovara Nernstovoj jednadžbi:

$$E_A = E_A^0 + \frac{RT}{n_A F} \ln \frac{a_{A,W}}{a_{A,M}} \quad (4)$$

odnosno:

$$E_A = E_A^0 + \frac{2,303 RT}{n_A F} \log \frac{a_{A,W}}{a_{A,M}} \quad (5)$$

gdje je:

E_A - izmjereni potencijal (EMS)

E_A^0 - standardni elektrodni potencijal

R – opća plinska konstanta

T – temperatura u kelvinima

n_A – broj izmijenjenih elektrona

F – Faradayeva konstanta

$a_{A,W}$ – aktivitet iona analita (A) u vodenoj otopini uzorka

$a_{A,M}$ – aktivitet iona analita (A) u membranskoj fazi.

Kada izraz (2) uvrstimo u izraz (5) dobiva se:

$$E_A = E_A^0 + S \cdot \log \frac{a_{A,W}}{a_{A,M}} \quad (6).$$

Kako je u idealnom slučaju aktivitet iona analita u membranskoj fazi konstantan, slijedi:

$$E_A = E_A^0 + S \cdot \log a_{A,W} \quad (7).$$

2.5.3.2. Odziv ionsko - selektivne elektrode na kationske tenzide

Temelj potenciometrijskog određivanja tenzida je sposobnost tenzida da s ionima suprotnog naboja stvaraju ionske asocijate:



gdje je:

Kat^+ - kation kationskih tenzida (veliki organski kationi, veliki kompleksni kationi, kationske boje, itd.)

An^- - anion anionskih tenzida (veliki anorganski anioni, veliki organski anioni, itd.).

Unutar nastalog asocijata, odnos kationa i aniona je uvijek 1:1 jer se gotovo uvijek koriste samo monovalentni ioni. Ionski asocijat (ionski par) netopljiv je u vodi no može se ekstrahirati nepolarnim otapalom (ova karakteristika koristi se pri izolaciji senzorskog materijala).

Mehanizam odziva ionsko-selektivne membrane na kationske tenzide

Ion analita $KatS^+$ nastaje disocijacijom kationskog tenzida:



gdje je:

$KatS_{aq}^+$ - kation kationskog tenzida

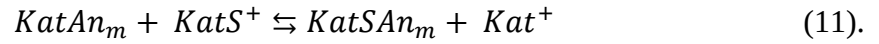
Y_{aq}^- - jednovalentni anion (najčešće Cl^- i Br^-).

- Senzorski materijal je električki nabijeni nosilac $KatAn$ čija je disocijacija prikazana jednačinom:

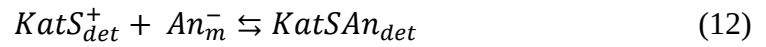


* m – predstavlja membransku fazu.

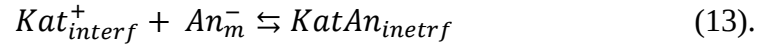
- Izmjena iona u membrani odvija se:



Tekuća membrana u kojoj se nalazi ionski par $KatAn_{(m)}$ u kontaktu je s ionima analita $KatS_{det}^+$ i ionima interferenta Kat_{interf}^+ koji se nalaze u vodenoj otopini. Slobodni Kat_{interf}^+ , $KatS_{det}^+$ i protuioni An_m^- su ionske vrste koje prevladavaju u membrani pa su u membranskoj fazi moguće reakcije:



i



Konstante stabilnosti ovih reakcija:

$$\beta_{KatSAn_{det}} = \frac{[KatSAn_{det}]}{[KatS_{det}^+][An_m^-]} \quad (14)$$

$$\beta_{KatAn_{interf}} = \frac{[KatAn_{interf}]}{[Kat_{interf}^+][An_m^-]} \quad (15).$$

2.6. Nanotehnologija

Nanotehnologija proučava strukture koje su veličine između 1 i 100 nm, odnosno barem jedna dimenzija strukture ima veličinu manju od 100 nm. Osnova nanotehnologije je činjenica da strukture pri nano veličinama imaju nova svojstva u odnosu na svojstva koja imaju na makro skali. Iako je nanotehnologija relativno nova tehnologija (pojavila se 1980.-ih godina), pronašla je svoju primjenu u gotovo svim područjima znanosti i svakodnevnom životu [21].

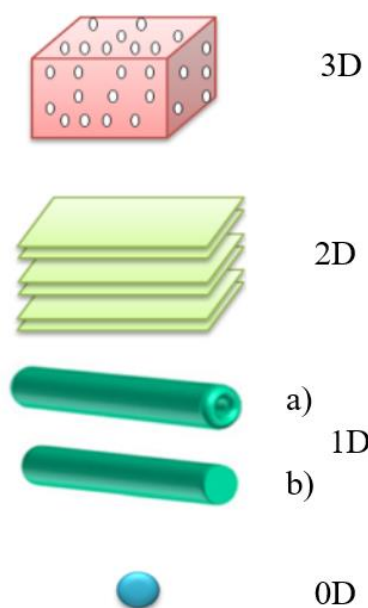
2.6.1. Nanomaterijali

Nanomaterijali su bilo koji tipovi materijala kojima se može manipulirati na atomskoj ili molekulskoj razini. Rezultati manipulacije su materijali koji se sastoje od elemenata s jednom ili više dimenzija manjih od 100 nm. Nanomaterijali se mogu dijeliti prema kemijskom sastavu, veličini, obliku ili svojstvima kao što su veličina površine, termička ili električna vodljivost, te optičkim svojstvima. Kemijski senzori mogu biti građeni od nanomaterijala koji se mogu podijeliti na nanočestice i nanocjevčice [22].

Prema broju nano dimenzija koje imaju, nanomaterijale možemo podijeliti na: nultodimenzionalne (0D), jednodimenzionalne (1D), dvodimenzionalne (2D) i trodimenzionalne (3D) (Slika 11). Mogu egzistirati kao samostalni ili spojeni oblici te kao agregati ili aglomerati koji imaju sferični, cjevasti ili nepravilan oblik. Najčešći tipovi nanomaterijala uključuju nanocjevčice, dendrimere, kvantne točke i fulerene [23]. Podjela i veličine nanomaterijala prikazane su u tablici 1.

Tablica 1: Podjela nanomaterijala prema broju nanodimenzija.

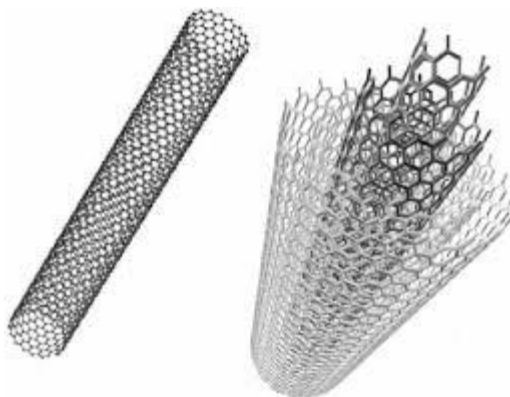
0D nultodimenzionalne	1D jednodimenzionalne	2D dvodimenzionalne	3D Trodimenzionalne
- sve dimenzije su manje od 100 nm	- jedna dimenzija je veća od 100 nm	- dvije dimenzije su veće od 100 nm	- sve dimenzije su veće od 100 nm
Nanočestice	nanovlakna, nanožice, nanotrake, nanošipke, nanocijevi	nanofilmovi, nanoslojevi, nanoprevlake	disperzije nanočestica (prah), snopovi nanožica, nanocijevi, nanoslojevi



Slika 11: Shematski prikaz podjele nanomaterijala prema broju nanodimenzija (0D – nanočestice, 1D a – nanocijev, b – nanošipka, 2D – nanoslojevi, 3D – mnoštvo nanokristalnih struktura) [24].

Nanočestice su mikroskopske čestice koje imaju najmanje jednu dimenziju manju od 100 nm. Područje su intenzivnog znanstvenog istraživanja jer imaju veliku primjenu u biomedicini, nanotehnologiji, elektronici i optici [25].

Jednodimenzionalne nanočestice su čestice s jednom dimenzijom većom od 100 nm, glavni predstavnik su ugljikove nanocjevčice (Slika 12). Ovisno o načinu na koji su listovi grafena zamotani pokazuju metalna ili polu vodljiva svojstva, a u nekim uvjetima mogu biti i supervodiči. Kemijski su vrlo stabilni [26, 27].



Slika 12: Prikaz ugljikovih nanocjevčica [28].

2.6.2. Ugljikove nanocjevčice

Otkriće ugljikovih nanocjevčica 1991. godine otvorilo je potpuno novo područje znanosti. Ove nanostrukture imaju izuzetna električna, mehanična i magnetska svojstva. Čvršće su od čelika, a imaju samo šestinu njegove težine. Dodatkom bilo kojem drugom materijalu, mogu ga višestruko ojačati, dobro provode toplinu i elektricitet. Izgrađene su od ugljika i cjevastog su oblika. Svrstane su u jednodimenzionalne nanomaterijale jer im je promjer manji od 100 nm, dok im dužina može biti i do nekoliko stotina mikrona [29].

2.6.2.1. Podjela ugljikovih nanocjevčica

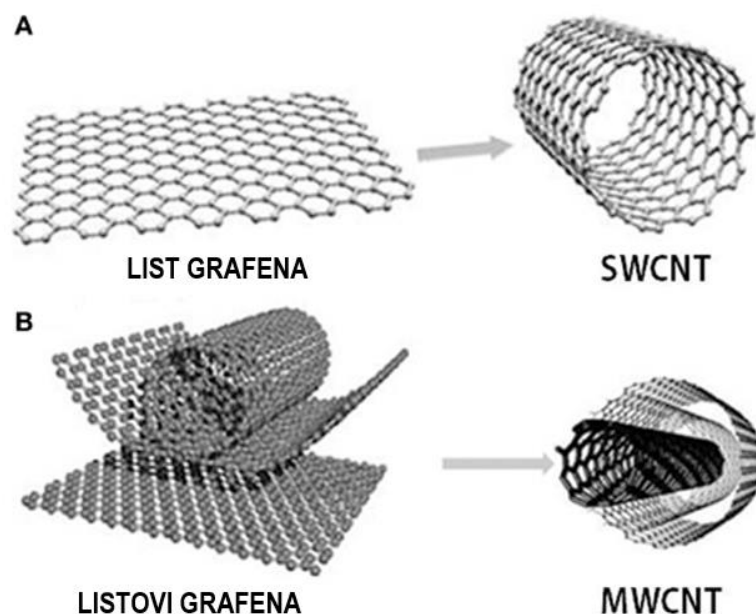
Ugljikove nanocjevčice dijele se u dvije kategorije: jednostjenčane ugljikove nanocjevčice (eng. *Single-walled carbon nanotubes*, SWCNT) i višestjenčane ugljikove nanocjevčice (eng. *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT) (Slika 13).

2.6.2.2. Struktura ugljikovih nanocjevčica

Ugljikove nanocjevčice se mogu promatrati kao grafenski listovi sastavljeni od sp^2 ugljika, koji su zarolani u oblik nepropusne šuplje cijevi (Slika 13 A). Cijevi mogu biti zatvorene na krajevima s hemisferama fullerenskog tipa i mogu biti duljine od desetak nanometara do nekoliko mikrona.

SWCNT sastoje se od jedne šuplje cijevi cilindričnog oblika s unutarnjim promjerima između 0,4 i 2,0 nm. Najčešće su u oblicima snopa koji su heksagonski smješteni u kristalnu strukturu. Ovisno o njihovom promjeru i kiralnosti savijanja grafenskih listova, mogu biti metali ili poluvodiči.

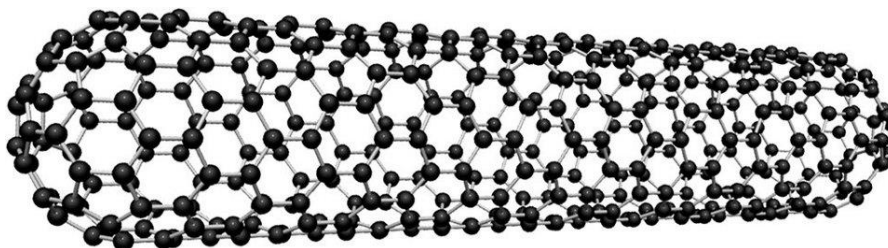
MWCNT se sastoje od višestrukih koncentričnih nanocjevčica promjera 0,34 nm po cjevčici gdje konačni MWCNT ima promjere od 2 - 100 nm (Slika 13 B). Provodljivost cijevi, kao posljedica njihovih električnih svojstava, je važna za njihovu ulogu kao jedinstveni nanomaterijal u elektrokemiji. MWCNT se smatraju metalnim vodičima, što je vrlo poželjna karakteristika za elektrodu [14].



Slika 13: Shematski prikaz formiranja SWCNT i MWCNT [30].

2.6.2.3. Svojstva ugljikovih nanocjevčica

U većini slučajeva nanocjevčice se pročišćavaju u anorganskim kiselinama kao što su HNO_3 ili H_2SO_4 . Tretiranjem, kiselina uklanja reaktivne nanocjevčice, te one koje su fulernskog oblika i omogućuje otvaranje nanocijevi koje su zatvorene (Slika 14). Otvoreni krajevi su ključni za dobra elektrokemijska svojstva nanocjevčica.



Slika 14: Prikaz nanocijevi sa zatvorenim krajevima [31]

Krajevi ugljikovih nanocjevčica koji završavaju sa skupinom koja sadrži kisik su vrlo hidrofilni, ali tijelo, koje čini veliku većinu cijevi, je hidrofobno. Hidrofobnost predstavlja veliki izazov kada je potrebno dispergirati i manipulirati s ugljikovim nanocjevčicama kako bi se dobila kontrolirana modifikacija na površini elektroda, što znači da predstavlja problem u kontroli slaganja nanocjevčica na površini.

U vodenoj otopini ili u polarnim otapalima nanocjevčice imaju tendenciju da se brzo koaguliraju tj., da se skupe u kuglicu. Zbog toga se disperzirane nanocjevčice obično pripremaju u nepolarnom organskom otapalu kao što je dimetilformamid (DMF) ili uz pomoć tenzida ili polimera. Problem u dispergiranju nanocjevčica u vodenoj otopini je iskorišten kao prednost kod pripreme modificiranih elektroda s nanocjevčicama, tako da su nanocjevčice raspršene u organskom otapalu dokapane na površinu elektroda i otapalo je otpareno. Kada se elektrode, pripremljene na ovaj način koriste, u vodenoj otopini ne prestaje funkcioniranje elektroda što ukazuje da su nanocjevčice jako adsorbirane na površinu elektrode [26].

2.7. Analitičke metode određivanja kationskih tenzida

Kationski tenzidi se mogu odrediti: titracijom u dvije faze, potenciometrijskom titracijom, spektrofotometrijskim metodama, mikrofluidičkim metodama, kromatografskim metodama i kapilarnom elektroforezom.

2.7.1. Volumetrijske metode

Titracija je volumetrijska metoda kod koje nepoznatu koncentraciju određujemo iz volumena dodanog reagensa poznate koncentracije uzorku. Titracijske metode se temelje na stvaranju ionskih asocijata anionskih tenzida i kationskih titransa. Među prvima su se primjenjivale u kvantitativnoj analizi ionskih tenzida. Završna točka u titracijskim metodama određuje se vizualno (titracije u dvije faze) i instrumentalno uz odgovarajući senzor, pa tako može biti potenciometrijski, turbidimetrijski, tenzidimetrijski i optički.

2.7.1.1. Titracije u dvije faze

Završne točke kod standardnih titracija određuju se vizualno promatranjem promjene boje indikatora. Nedostatak metode je u: korištenju kloroforma, kancerogenog otapala što uvelike povećava troškove zbrinjavanja otpada, time i troškove analize; određivanju završne točke jer je subjektivno i na točnost određivanja utječe iskustvo analitičara; teško je odrediti završnu točku kod mutnih i obojenih uzoraka, a analize su dugotrajne. Metoda se ne može automatizirati i upitna je primjenjivost kod složenih deterdženata. Unatoč svim nedostacima, metoda se koristi u mnogim laboratorijima [3].

2.7.1.2. Potenciometrijska titracija

Preciznije i točnije su potenciometrijske titracije, u usporedbi s titracijom u dvije faze, kod kojih se završna točka određuje instrumentalno.

Prednosti su joj ekološki prihvatljivija aparatura, mjerenja su brza i jednostavna, mogu se analizirati zamućene i obojene otopine, nije potrebna posebna priprema uzorka i troši malo kemikalija.

2.7.2. Spektrofotometrijske metode

Spektrofotometrijske metode vrlo su visoke osjetljivosti i zasnivaju se na ekstrakciji ionskog asocijata kationskih tenzida i anionske boje u organskom otapalu u kojemu je asocijat dobro topljiv, a istovremeno ne topiv u vodi. Anionska boja treba biti dobro topiva u vodi, a netopiva u organskom otapalu. Kationski tenzid s anionskom bojom stvara kompleks kojemu je intenzitet obojenja proporcionalan s koncentracijom tenzida. Koncentracija kationskih tenzida određuje se mjerenjem apsorpcije [3].

2.7.3. Mikrofluidičke metode

Mikrofluidičke metode su instrumentalne tehnike iz kojih su se razvile metode injektiranja u protok (FIA, eng. *Flow injection analysis*) i sekvencijska injekcijska analiza (SIA, eng. *Sequential injection analysis*). Prednosti metoda su mali troškovi, kratko vrijeme analize, detekcija i separacija su im visoke rezolucije i osjetljivosti, te koriste vrlo male količine uzorka i reagensa.

FIA je automatizirana analitička metoda u kojoj u kontinuirani protok pokretne faze injektira uzorak i miješa se s reagensom, te ide do detektora. Tako se povećava preciznost mjerenja i smanjuje se utrošak reagensa.

SIA je brz i precizan automatiziran način analize tekućih uzoraka. Metoda se smatra naprednom verzijom FIA metode. SIA rješava sve nedostatke FIA metode, sustav je pojednostavljen i znatno niže cijene, te daje manje otpada [29, 31].

2.7.4. Kromatografske metode

Kromatografija je fizikalno - kemijska metoda odjeljivanja komponenti iz smjese između nepokretne i pokretne faze. Ionski tenzidi mogu se odrediti plinskom kromatografijom, tekućinskom kromatografijom i tekućinskom kromatografijom visoke razlučivosti. Za detekciju eluirane komponente koriste se različiti detektori [34]. Kationski tenzidi u plinskoj kromatografiji određuju se iz produkata njihova raspadanja kao posljedica siliranja i hidrolize. Metoda je uspješna za određivanje tenzida u industrijskim

sredstvima za čišćenje [35]. Nedostaci ove metode su dugotrajne, složene analize i pripreme uzoraka, visoke cijene i nepotpuna odjeljivanja.

2.7.5. Kapilarna elektroforeza

Elektroforeza je kretanje električni nabijenih čestica u otopini pod utjecajem električnog polja. Smjer kretanje čestica ovisi o polaritetu naboja, brzina kretanja proporcionalno se povećava jačinom električnog polja i brojem naboja, a opada s veličinom čestica [36].

Kapilarna elektroforeza je analitička separacijska tehnika. Razdvajanje i određivanje komponente iz smjese događa se u kapilari pod električnim poljem, migracijom nabijenih čestica. Elektrolitna otopina pufera ispunjava kapilaru i sadrži polimere koji povećavaju viskoznost otopine. Građa kapilare utječe na učinkovitost razdvajanja, razlučivanja, obilježja signala i odziv detektora. Kapilare su najčešće izrađene od kvarca ili od fluorirane ugljikovodične smole [37]. Prednosti su kratka priprema uzorka i analize, te upotreba vrlo malo reagensa. Nedostatak ove metode je što dolazi do apsorpcija tenzida na stijenkama kapilare [3].

3. Eksperimentalni dio

3.1. Aparatura

Za titraciju u dvije faze korištene su pipete volumena 10 mL, 15 mL i 20 mL, bireta volumena 50 mL i Erlenmeyerova tikvica s brušenim grlom i čepom volumena 100 mL (Slika 15).



Slika 15: Prikaz korištene aparature za titraciju u dvije faze.

Za potenciometrijsku titraciju u radu su korišteni:

Analitička vaga, proizvođač Kern, Njemačka (Slika 16).



Slika 16: Prikaz vage korištene za pripremu uzoraka.

Mikropipete (Transferpette) volumena 0,5 – 10 μL , 10 – 100 μL , 100 - 1000 μL i 500 - 5000 μL za pripremu i uzimanje uzoraka za analizu, proizvođač Brand, Njemačka (Slika 17).



Slika 17: Prikaz korištenih pipeta.

Automatski univerzalni titrator uz pripadajuću izmjenjivu jedinicu za doziranje (806 Exchange unit) i magnetsku miješalicu (801 Stirer), magnet za miješanje i staklena čaša. Za upravljanje titratorom korišten je program Tiamo 1.1. Proizvođač korištene aparature je Metrohm, Švicarska (Slika 18).

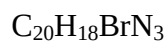


Slika 18: Prikaz korištene aparature.

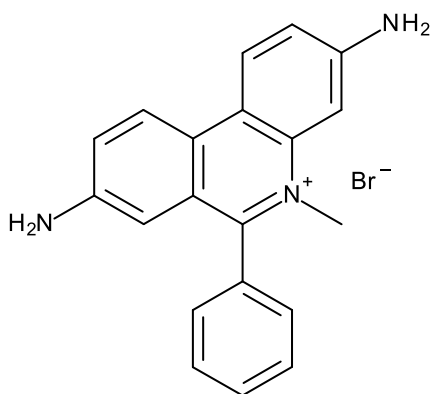
3.2. Reagensi

3.2.1. Titracija u dvije faze

Diimidijev bromid



Mr = 380.28 g/mol

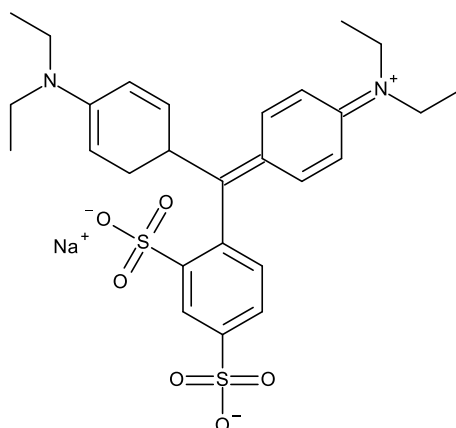


Slika 19: Prikaz molekule diimidijevog bromida.

Disulfin plavo

$C_{27}H_{31}N_2NaO_6S_2$

$M_r = 566.67 \text{ g/mol}$



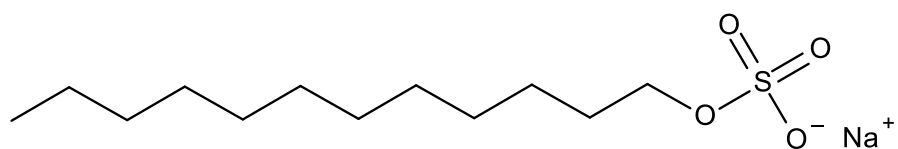
Slika 20: Prikaz molekule disulfin plavo.

Anionski tenzid

Natrijev dodecilsulfat (titrans)

$C_{12}H_{25}NaSO_4$

$M_r = 288,37 \text{ g/mol}$



Slika 21: Prikaz molekule natrijeva dodecilsulfata (NaDDS).

Ostali reagensi

Kloroform CHCl_3 , $M_r = 119,37 \text{ g/mol}$

Propan-2-ol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), $M_r = 60,10 \text{ g/mol}$

Etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) $M_r = 46,07 \text{ g/mol}$

Sumporna kiselina (H_2SO_4) $M_r = 98,079 \text{ g/mol}$

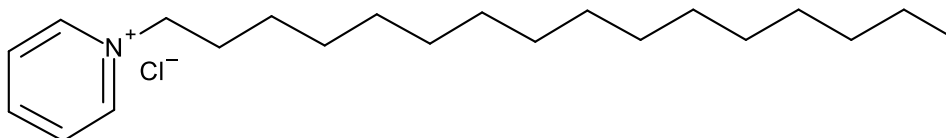
3.2.2. Potencijometrijska titracija

Kationski tenzid

Cetilpiridinijev klorid (standardni dodatak)



$M_r = 358,00 \text{ g/mol}$



Slika 22: Prikaz molekule cetilpiridinijeva klorida.

Anionski tenzid *NaDDS*, ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaSO}_4$)

Komercijalni uzorci:

- dezinficijens za podove
- dezinficijens za radne površine
- dezinficijens za ruke
- dezinficijens za medicinske instrumente

Svi upotrijebljeni tenzidi i reagensi bili su analitičke čistoće. Otopine tenzida i komercijalnih uzoraka pripremljene su u destiliranoj vodi.

3.3. Potenciometrijski senzor za kationske tenzide sa čvrstim kontaktom i tekućom membranom

3.3.1. Priprema senzora

Senzorski materijal $MWCNT - OSO_3^- CP^+$ pripremljen je prema ranije opisanom postupku [36]. Membrana je pripremljena miješanjem 0,0018 g senzorskog materijala, 10 μ L dimetilformamida (DMF), 1 mL tetrahidrofurana (THF), 0,0300 g PVC-a, 57,5 μ L o-nitrofeniloktiletera (o-NPOE). Smjesa je homogenizirana miješanjem na ultrazvučnoj kupelji [5]. Ovako pripremljena membrana nanescena je na tijelo senzora (slika 23).



Slika 23: Izgled tijela senzora [5].

Prije nanošenja membrane, na ispoliranu površinu grafitne elektrode nanescena je grafenska pasta koja se sušila na zraku. Membrana nanescena na grafensku pastu sušila se 24 sata kako bi ispario THF (Slika 24) [5].



Slika 24: Shema senzora s čvrstim kontaktom i tekućom membranom [5].



Slika 25: Izgled ionsko-selektivne elektrode za kationske tenzide sa čvrstim kontaktom i tekućom membranom [5].

3.3.2. Svojstva senzora

Upotrebom elektrode sa čvrstim kontaktom na koju je nanescena membrana koja u sastavu ima kemijski modificirane MWCNTs s cetilpiridinijskim kationom pokazano je znatno poboljšanje svojstava elektrode: smanjeno je ispiranje senzorskog materijala iz membrane, produžen je vijek trajanja senzora, šum je zanemariv i stabilniji je signal [20].

Senzor je pokazao Nernstovski nagib 58,9 mV/dekadi, stabilnost u rasponu pH = 3 – 10, granicu detekcije $1,2 \cdot 10^{-7}$ mol/L i vrijeme odziva od 5 sekundi za koncentracije veće od $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Signal drift senzora iznosio je 0,3 mV/h. Senzor je pokazao visoku stabilnost tijekom dužeg vremena uporabe [20].

U ovisnosti o uvjetima mjerenja i kompleksnosti uzorka, senzor se može koristiti oko 6 mjeseci. Nakon upotrebe, senzor se čuva u vlažnoj atmosferi [20].

3.4. Postupak mjerenja

3.4.1. Priprema uzoraka za analizu

Svi uzorci pripremljeni su uz korištenje destilirane vode i na sobnoj temperaturi. U uzorcima nije bila podešena ionska jakost niti pH vrijednost otopine.

Odvagan je uzorak koji sadrži kationski tenzid tako da uzorak za analizu sadrži između 0,002 – 0,004 mola kationskog tenzida. Tako izvagani uzorak otopljen je u 20 mL propan – 2 - ola i uzorci su blago zagrijani. U otopinu je dodano 50 mL destilirane vode i

otopina je potom prenesena u odmjernu tikvicu od 1000 mL i tikvica je do oznake nadopunjena destiliranom vodom.

3.4.2. Titracija u dvije faze

Titracija u dvije faze izvode se prema međunarodnom standardu (ISO 2271:1989) [38].

Priprema otopine miješanog indikatora

- Priprema osnovne otopine miješanog indikatora

Priprema otopine diimidijevog bromida – u čaši od 50 mL odvagano je 0,5 g diimidijevog bromida, zatim je dodano 30 mL vrućeg 10 % etanola, otopina je promiješana i potom prenesena u odmjernu tikvicu od 250 mL

Priprema otopine disulfin plavo – u čaši od 50 mL odvagano je 0,25 g disulfin plavog, dodano je 30 mL vrućeg 10 % etanola otopina je promiješana i potom prenesena u odmjernu tikvicu od 250 mL

Kada su obje otopine prenesene u tikvicu od 250 mL, tikvica je do oznake nadopunjena 10 % otopinom etanola.

- Priprema kisele otopine miješanog indikatora

U odmjernu tikvicu od 500 mL preneseno je 20 mL osnovne otopine miješanog indikatora, dodano 200 mL destilirane vode, 20 mL sulfatne kiseline (245 g/L) i zatim odmjerena tikvica do oznake nadopunjena destiliranom vodom. Ovako pripremljena otopina miješanog indikatora dobro je promiješana.

Metoda se koristi za određivanje sadržaja kationskih tenzida u vodenim otopinama uzoraka koji se koriste u komercijalne svrhe.

Kationski tenzidi određuju se titracijom otopine NaDDS uz miješani kiseli indikator. Miješani indikator je smjesa diimidijevog bromida (kationska boja) i disulfin plavo (anionske boje). Titracija se izvodi u sustavu kloroform - voda.

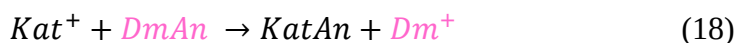
Otopinom uzorka kationskog tenzida titrira se standardna otopina NaDDS $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Za svaki uzorak izvedena su 2 mjerenja.



Dodatkom kationskog tenzida s anionskim tenzidom An^{-} iz vodenog sloja, nastaje bezbojna sol (jednadžba 17) koja se ekstrahira kloroformom.



Daljnijim dodatkom, kationski tenzid Kat^{+} počinje istiskivati kationski indikator iz njegove soli s anionskim tenzidom DmAn zbog čega ružičasta boja prelazi u vodeni sloj (jednadžba 18).



U završnoj točki titracije, kationski indikator je potpuno istisnut pa sloj kloroforma postaje sivoplave boje.

Daljnijim dodatkom, kationski tenzid Kat^{+} reagira s anionskim indikatorom DB^{-} (jednadžba 19). Nastala sol je ekstrahirana u sloj kloroforma i oboji ga plavo.



Izračunavanje sadržaja kationskih tenzida u realnom uzorku

Sadržaj kationskog tenzida izražava se kao postotak a izračunava se prema jednadžbi (20)

$$\frac{c_{NaDDS} \cdot M_{r \text{ Hyamine 1622}} \cdot 1000}{V \cdot m_0} \quad (20)$$

gdje je:

c_{NaDDS} – koncentracija anionskog tenzida $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L

M_r - molarna masa kationskog tenzida Hyamine 1622 ($M_r = 448,08$ g/mol)

V – volumen uzorka koji sadrži kationski tenzid koji je utrošen za titraciju anionskog tenzida (mL)

m_0 – odvaga uzorka kationskog tenzida (g).

3.4.3. Potenciometrijska titracija

Prije početka analize komercijalnih uzoraka, napravljeno je nekoliko titracija čiste otopine CPC $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L s otopinom titransa NaDDS iste koncentracije, kako bi se senzor kondicionirao.

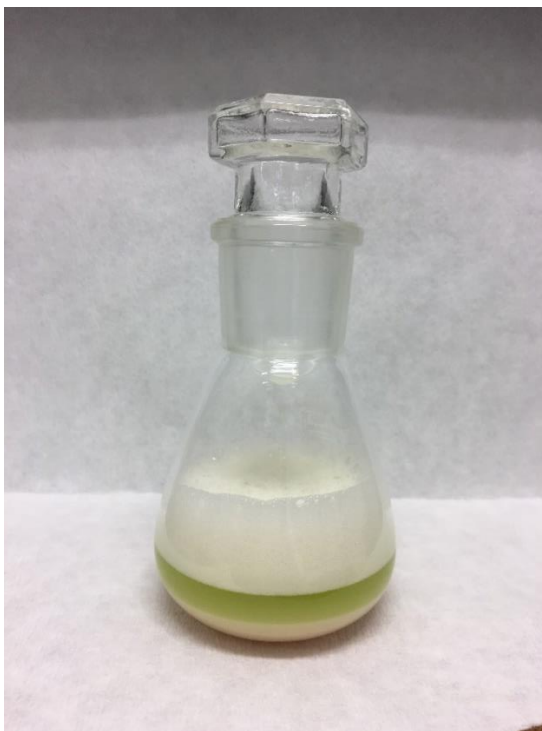
Prema rezultatima dobivenima standardnom metodom za određivanje kationskih tenzida, uzet je izračunati volumen uzorka komercijalnog proizvoda kako bi utrošak titransa iznosio oko 2 mL i u čašu je dodana destilirana voda do ukupnog volumena uzorka od 25 mL.

Sva mjerenja izvedena su pomoću automatskog potenciometrijskog titratora s kojim je vezana izmjenjiva jedinica za doziranje dok se u uzorcima vršilo miješanje pomoću magnetske miješalice. Parametri mjerenja podešeni pomoću pripadajućeg programa Tiamo 1.1: 120 s za vrijeme uspostavljanja ravnoteže, posmak naponskog signala (eng. *signal drift*) 5 mV/min., mjerenja na titratoru izvedena su u DET metodi (eng. *dynamic equivalence point titration*).

4. Rezultati i rasprava

4.1. Određivanje sadržaja kationskih tenzida u komercijalnim uzorcima standardnom metodom

U tikvicu od 100 mL s brušenim grlom preneseno je 10 mL standardne otopine NaDDS $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L, zatim je dodano 10 mL destilirane vode, 15 mL kloroforma i 10 mL kisele otopine miješanog indikatora. Ovako pripremljena otopina titrirana je otopinom uzorka koji sadrži kationski tenzid (slika 26).



Slika 26: Izgled slojeva titracijske smjese prije početka titracije.

Dodatkom otopine uzorka dezinficijensa i snažnim izmućkivanjem dolazi do reakcije kationskog indikatora i anionskog tenzida, pri čemu kationski tenzid iz uzorka počinje istiskivati kationski indikator iz soli s anionskim tenzidom pa se vodeni sloj oboji ljubičasto (Slika 27).



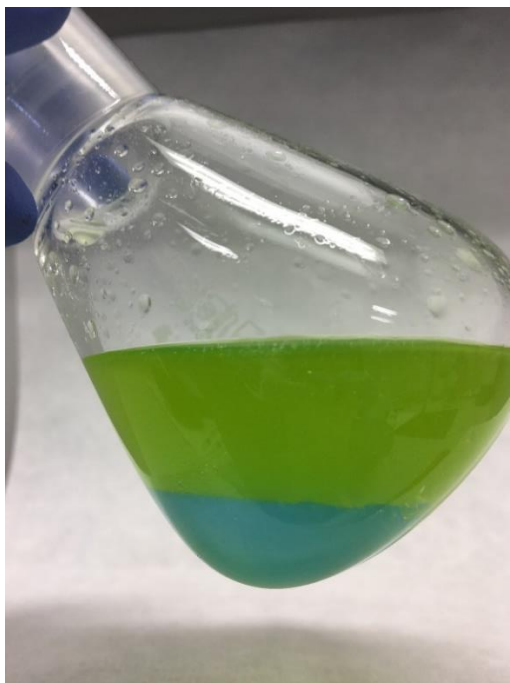
Slika 27: Izgled titracijske smjese neposredno prije završne točke titracije.

Kloroformski sloj postane sivoplave boje kada je kationski indikator u potpunosti istisnut. U tom trenutku došlo je do završne točke titracije (Slika 28).



Slika 28: Izgled titracijske smjese u završnoj točki titracije.

Daljnjim dodatkom otopine uzorka koja sadrži kationski tenzid, suvišak kationskog tenzida reagira s anionskim indikatorom i kloroformski sloj se oboji plavo (Slika 29).



Slika 29: Izgled titracijske smjese nakon završne točke titracije.

Rezultati dobiveni titracijom u dvije faze prikazani su u tablici 2.

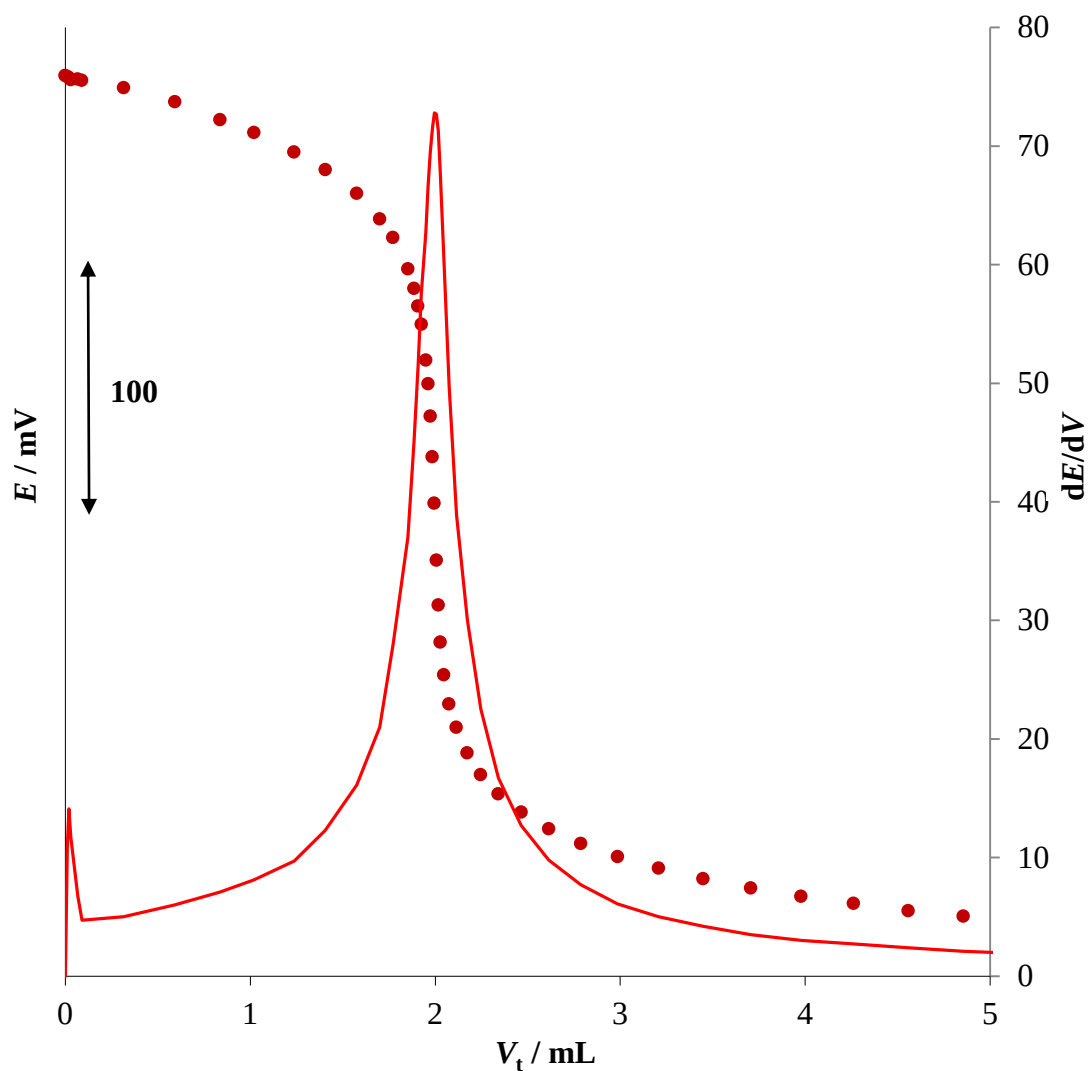
Tablica 2. Rezultati određivanja sadržaja kationskih tenzida dobiveni standardnom metodom titracijom u dvije faze.

UZORAK	% KatS
Dezinficijens za podove	0,37
Dezinficijens za radne površine	1,26
Dezinficijens za ruke	5,77
Dezinficijens za medicinske instrumente	44,47

4.2. Potenciometrijska titracija čiste otopine CPC

Za kondicioniranje elektrode kao analit je upotrebljena otopina CPC, $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $V = 2$ mL uz dodatak 23 mL destilirane vode kako bi ukupan volumen otopine iznosio 25 mL. Otopina NaDDS, $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L korištena je kao titrans. Dobivena titracijske krivulja prikazana je na slici 30. Titracijska krivulja pokazuje oštru točku infleksije.

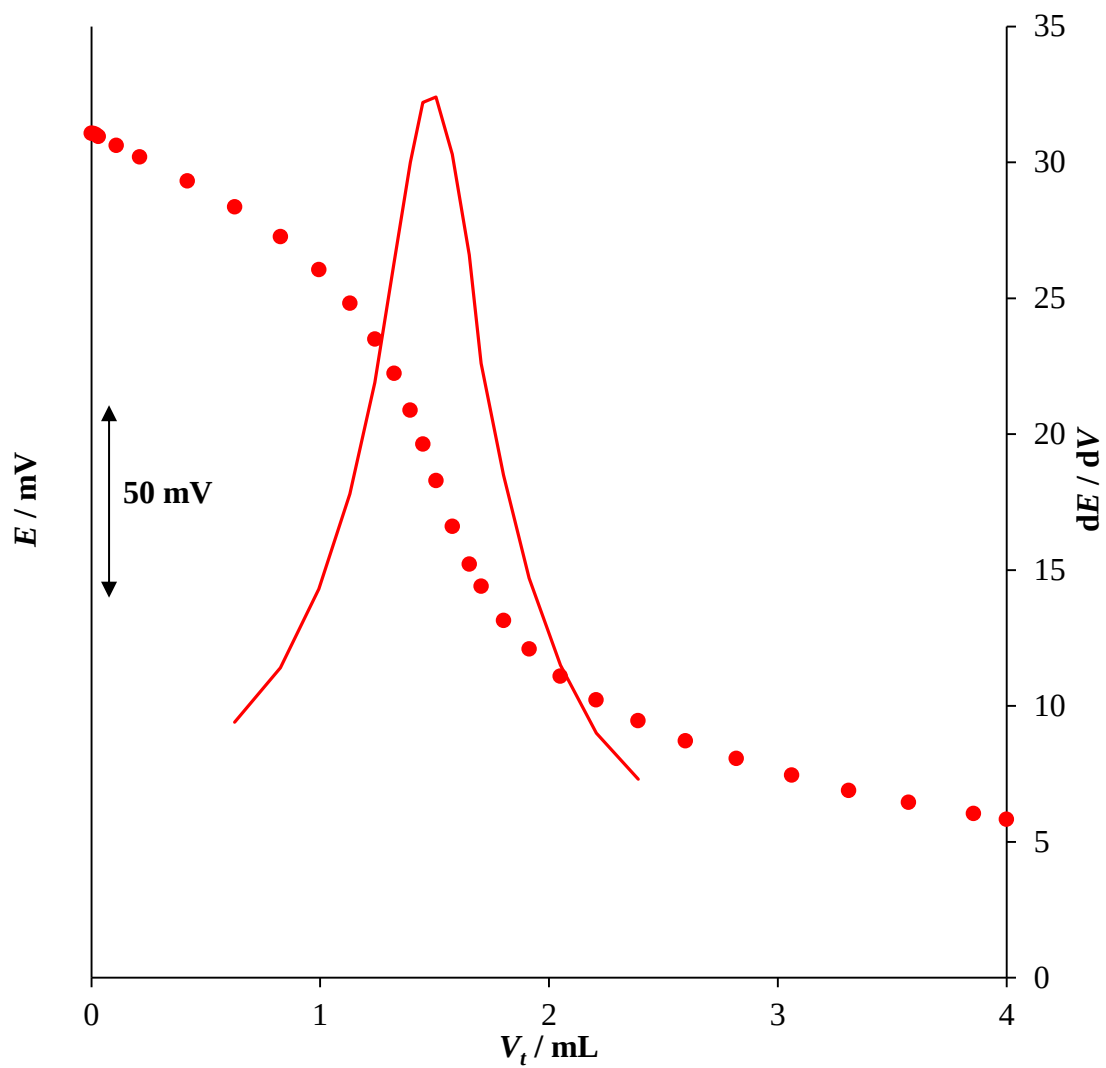
Nakon što je elektroda pokazala dobru ponovljivost završne točke titracije i skoka potencijala, na isti način je provedena potenciometrijska titracija otopine CPC čiji rezultati su se koristili kod metode standardnog dodatka.



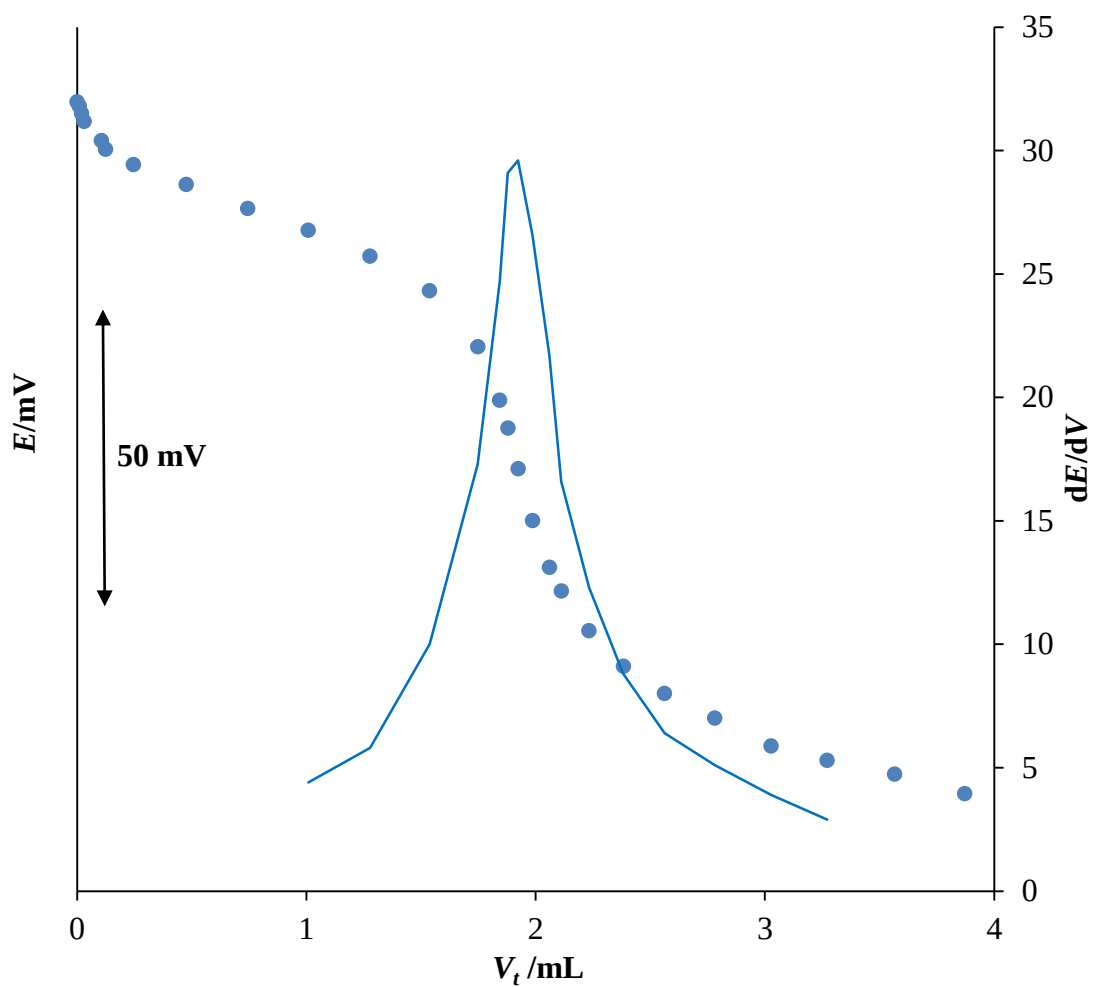
Slika 30: Titracijska krivulja potenciometrijske titracije (●) i prve derivacije (—) otopine CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) otopinom NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L).

4.3. Potenciometrijska titracija komercijalnih uzoraka

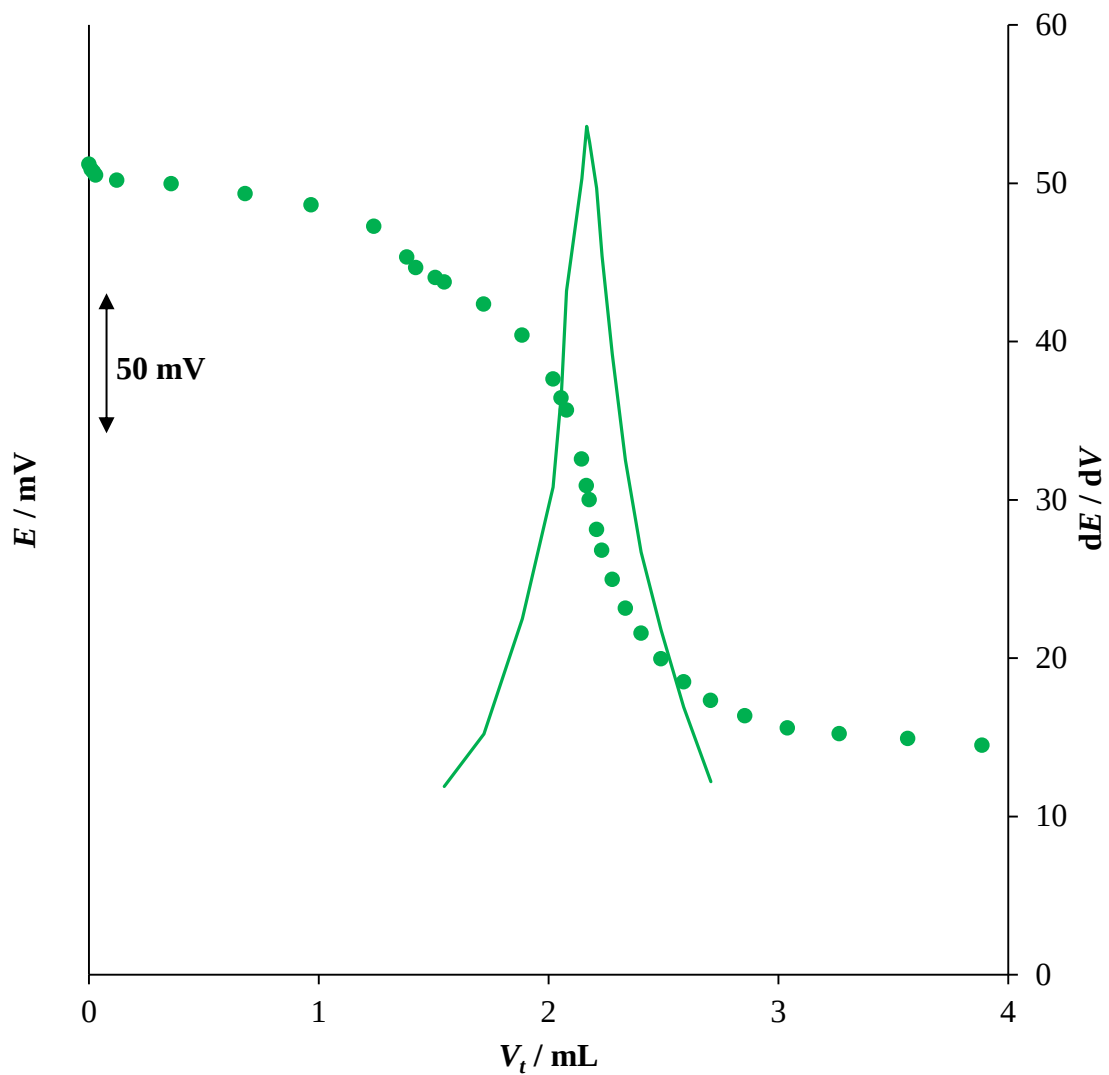
Titrirana su četiri komercijalna proizvoda za dezinfekciju koji su u svom sastavu imali različiti sadržaj kationskih tenzida: dezinficijens za podove, dezinficijens za ruke, dezinficijens za radne površine i dezinficijens za medicinske instrumente. Uzorci za potenciometrijsku titraciju pripremljeni su prema ranije navedenom postupku. Dobivene titracijske krivulje kao i njihove prve derivacije prikazane su na slici 31. za dezinficijens za podove, slici 32. za dezinficijens za radne površine, slici 33. za dezinficijens za ruke i slici 34. za dezinficijens za medicinske instrumente.



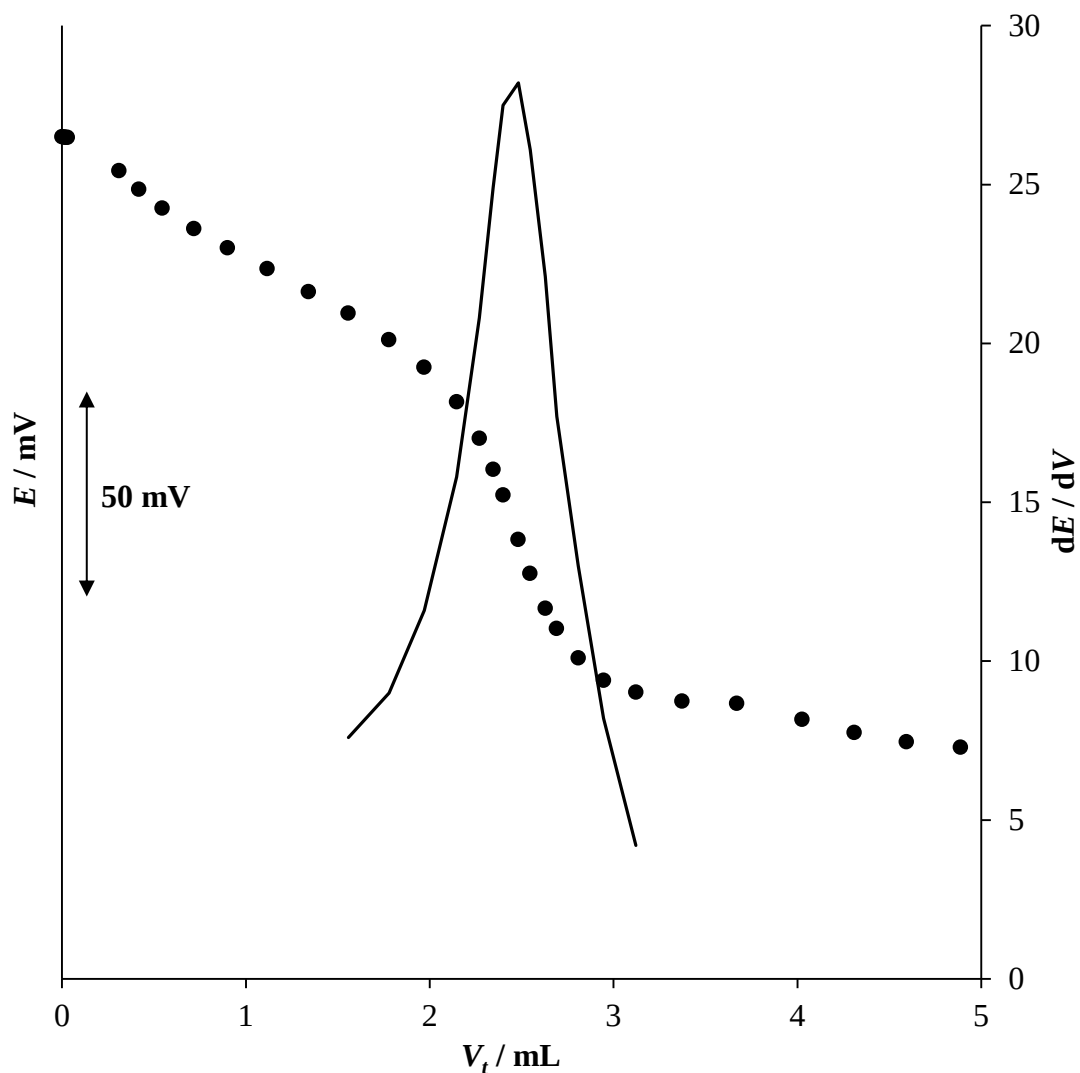
Slika 31: Titracijska krivulja potenciometrijske titracije (●) i prve derivacije (—) otopine uzorka dezinficijensa za podove otopinom NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$).



Slika 32: Titracijska krivulja potenciometrijske titracije (●) i prve derivacije (—) otopine uzorka dezinficijensa za radne površine otopinom NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L).



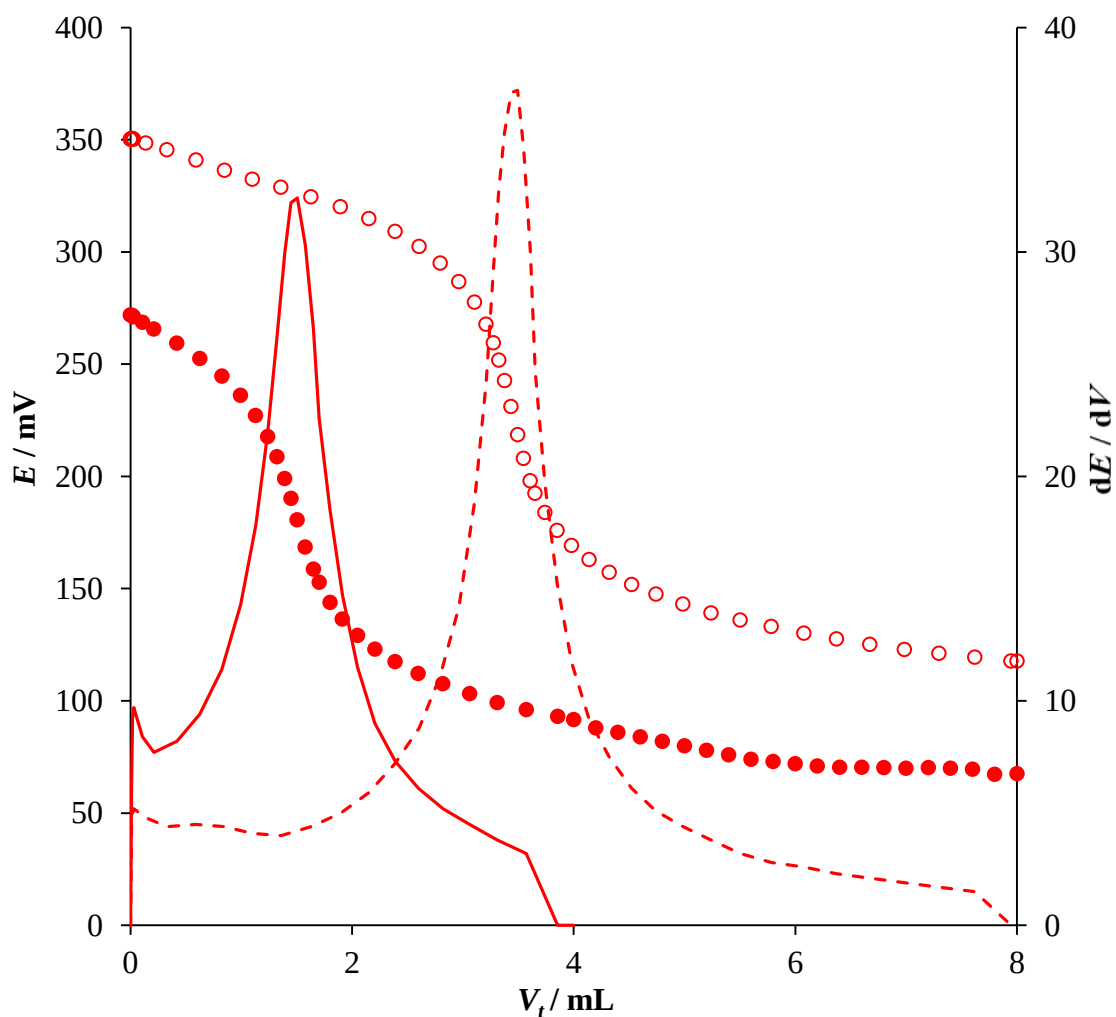
Slika 33: Titracijska krivulja potenciometrijske titracije (●) i prve derivacije (—) otopine uzorka dezinficijensa za ruke otopinom NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$).



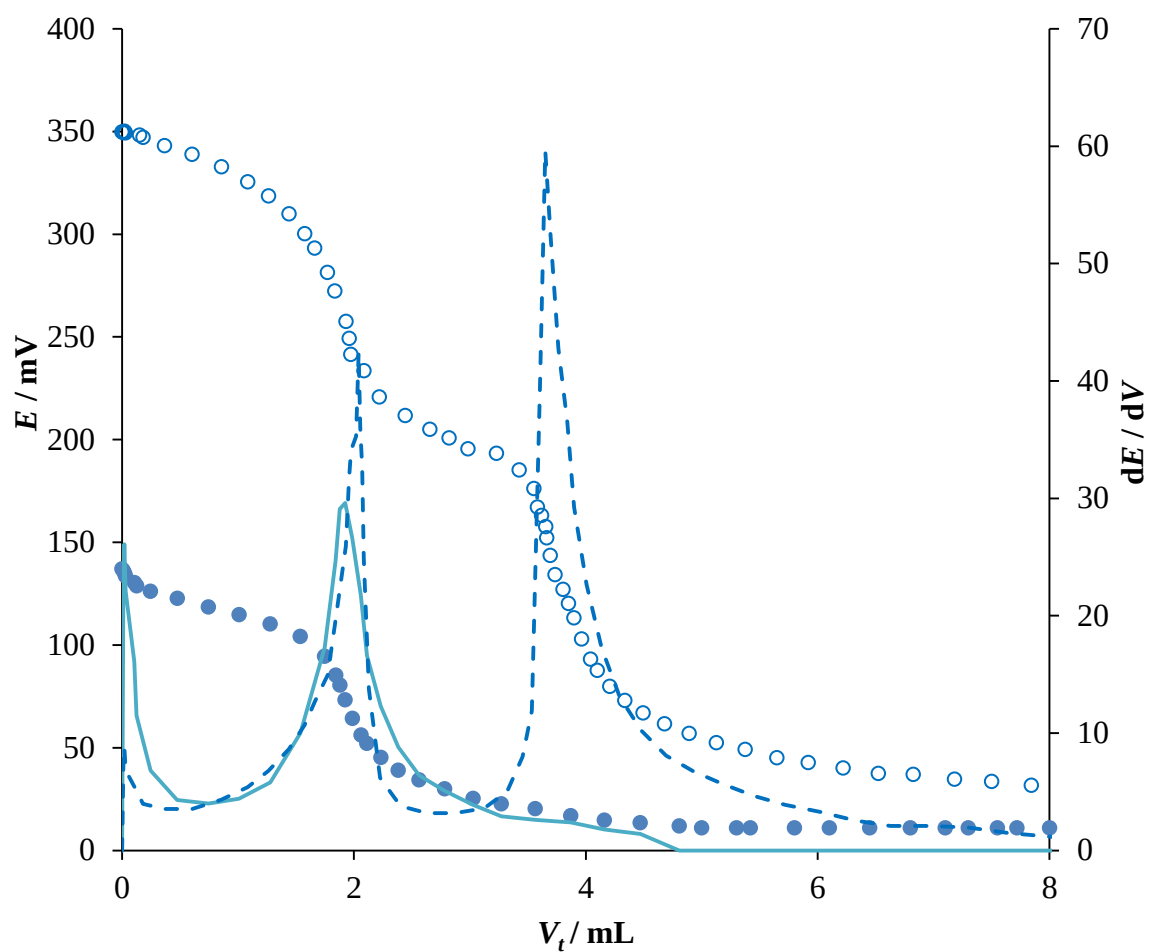
Slika 34: Titracijska krivulja potenciometrijske titracije (●) i prve derivacije (—) otopine uzorka dezinficijensa za medicinske instrumente otopinom NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$).

Kako bi odredili točnost i preciznost određivanja potenciometrijskom titracijom, korištena je metoda standardnog dodatka. Četiri komercijalna uzorka s različitim sadržajem kationskih tenzida titrirani su standardnom otopinom NaDDS, $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, dok je za standardni dodatak korištena otopina CPC, $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Titracijska krivulja prikazana na slici 35. dobivena je titracijom uzoraka dezinficijensa za podove, slika 36. prikazuje titracijsku krivulju za uzorak dezinficijensa za radne površine, titracijska krivulja za dezinficijens za ruke prikazana je na slici 37, dok je titracijska krivulja dezinficijensa za medicinske instrumente prikazana na slici 38. Na svim slikama krivulje su pomaknute vertikalno zbog preglednosti.

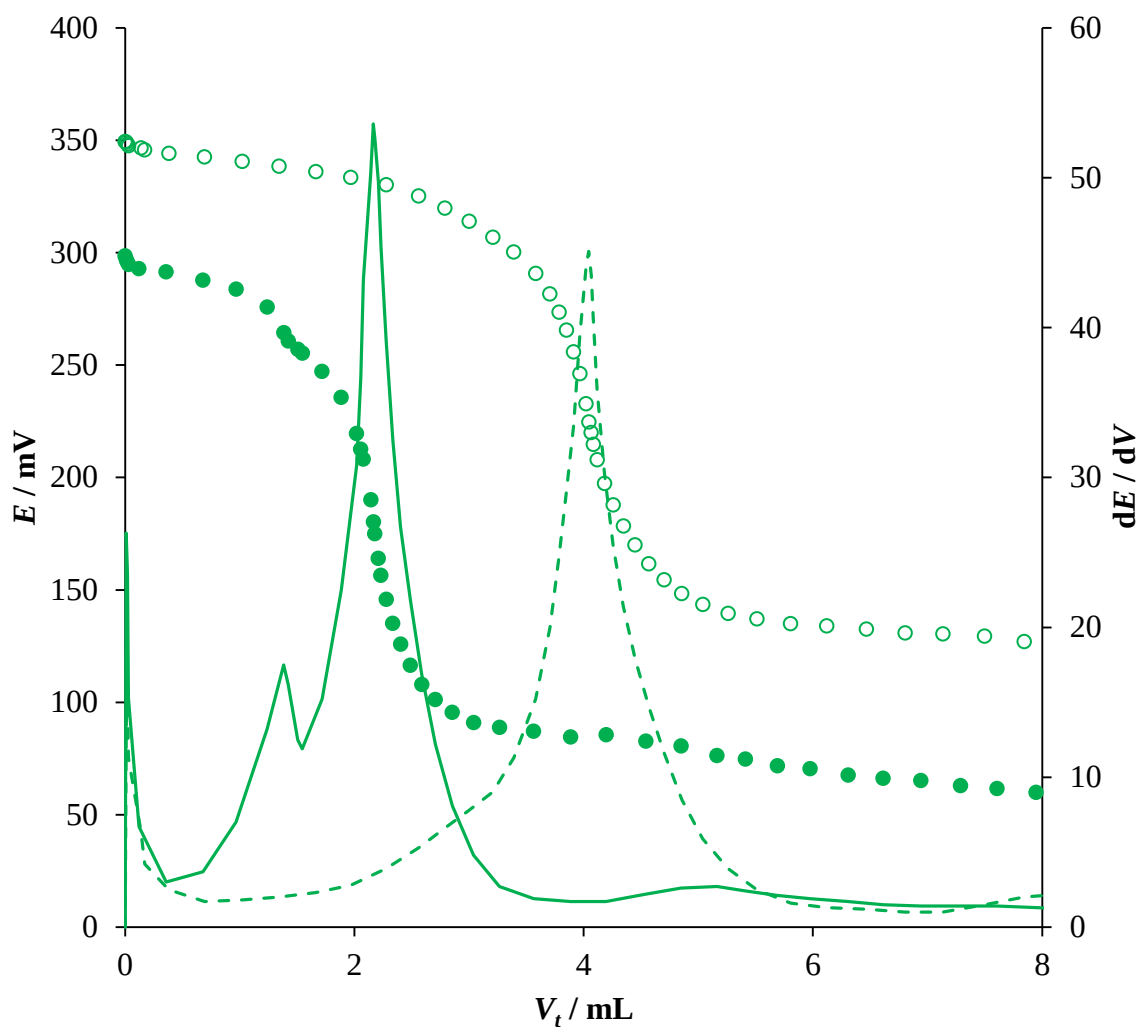
U tablici 3 prikazani su rezultati potenciometrijskih titracija dobivenih metodom standardnog dodatka CPC. Dobiveni rezultati pokazuju zadovoljavajuću točnost i preciznost.



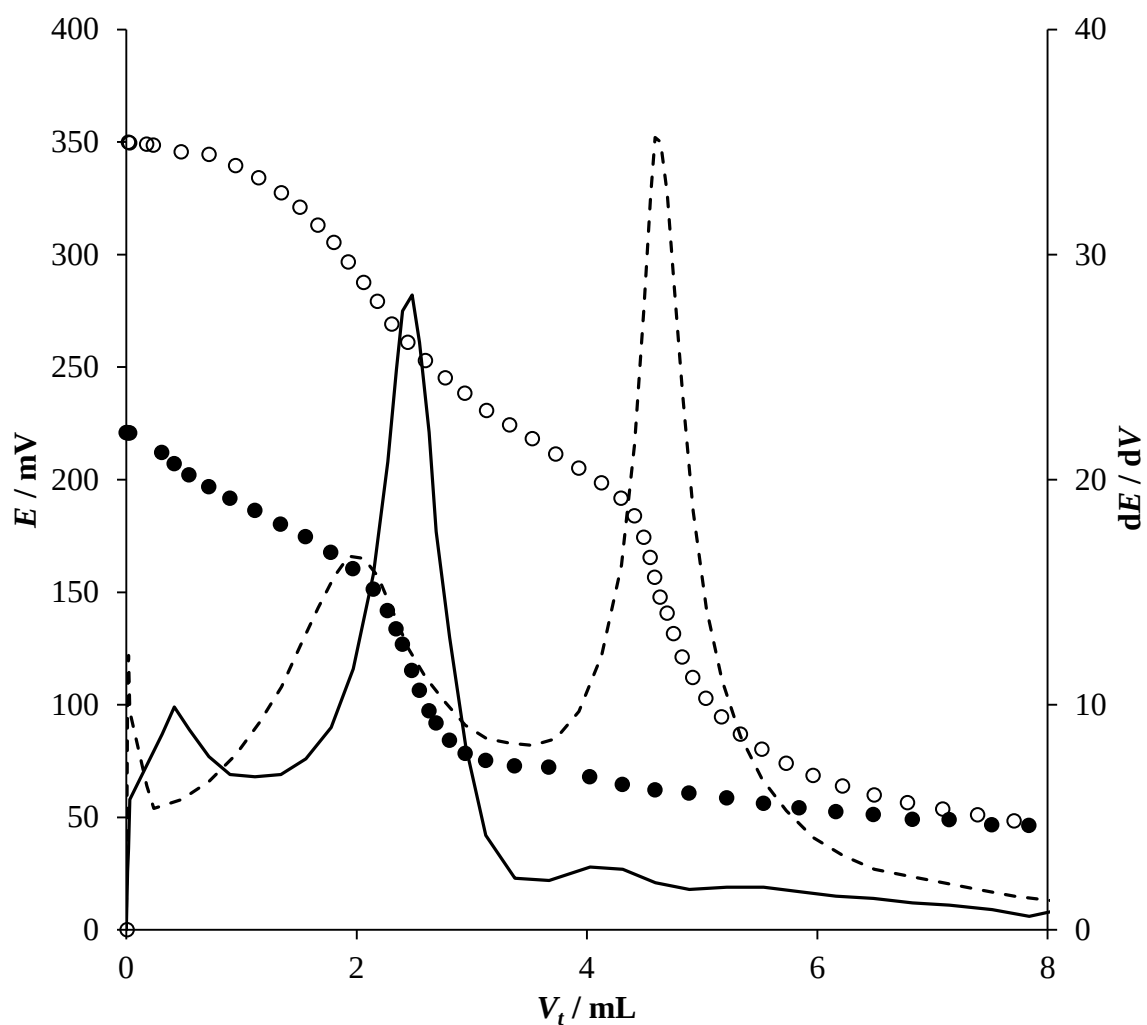
Slika 35: Titracijska krivulja potenciometrijske titracije (●) i prve derivacije (—) otopine uzorka dezinficijensa za podove otopinom NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L), titracijska krivulja potenciometrijske titracije (○) i prve derivacije (---) otopine uzorka dezinficijensa za podove + 2 mL CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) otopinom NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L).



Slika 36: Titracijska krivulja potenciometrijske titracije (●) i prve derivacije (—) otopine uzorka dezinficijensa za radne površine otopinom NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L), titracijska krivulja potenciometrijske titracije (○) i prve derivacije (---) otopine uzorka dezinficijensa za radne površine + 2 mL CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) otopinom NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L).



Slika 37: Titracijska krivulja potenciometrijske titracije (●) i prve derivacije (—) otopine uzorka dezinficijensa za ruke otopinom NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L), titracijska krivulja potenciometrijske titracije (○) i prve derivacije (---) otopine uzorka dezinficijensa za ruke + 2 mL CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) otopinom NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L).



Slika 38: Titracijska krivulja potencijometrijske titracije (●) i prve derivacije (—) otopine uzorka dezinficijensa za medicinske instrumente otopinom NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L), titracijska krivulja potencijometrijske titracije (○) i prve derivacije (---) otopine uzorka dezinficijensa za medicinske instrumente + 2 mL CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) otopinom NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L).

Tablica 3. Rezultati potenciometrijskih titracija komercijalnih uzoraka uz standardni dodatak CPC, $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L dobiveni upotrebom senzora za kationske tenzide sa čvrstim kontaktom i tekućom membranom.

UZORAK	KatS u uzorku (mol/L)	CPC dodan (mol)	CPC nađen (mol)	iskorištenje (%)
dezinficijens za podove	$5,98 \cdot 10^{-4}$	$8,00 \cdot 10^{-6}$	$8,00 \cdot 10^{-6}$	100,0
dezinficijens za radne površine	$7,63 \cdot 10^{-4}$	$8,00 \cdot 10^{-6}$	$7,91 \cdot 10^{-6}$	98,8
dezinficijens za ruke	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-6}$	$7,51 \cdot 10^{-6}$	93,9
dezinficijens za medicinske instrumente	$9,84 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-6}$	$8,61 \cdot 10^{-6}$	107,6

4.4. Uspoređivanje rezultata dobivenih standardnom metodom s rezultatima dobivenim potenciometrijskom titracijom

Na osnovu utrošaka NaDDS izračunata je količina kationskih tenzida prisutnih u komercijalnim uzorcima, i rezultati dobiveni potenciometrijskom titracijom uspoređeni su s rezultatima dobivenim titracijom u dvije faze (Tablica 4). Rezultati dobiveni potenciometrijskom titracijom su nešto niži od rezultata dobivenih standardnom metodom zbog kompleksnosti formulacije komercijalnih proizvoda ali i neselektivnosti standardne metode s obzirom na kationske tenzide.

Tablica 4. Usporedba rezultata dobivenih standardnom metodom i potenciometrijskom titracijom.

UZORAK	% KatS	
	titr. u dvije faze	potenciom. titr.
dezinficijens za podove	0,37	0,27
dezinficijens za radne površine	1,26	0,98
dezinficijens za ruke	5,77	5,56
dezinficijens za medicinske instrumente	44,47	44,26

5. Zaključak

U radu je određivan sadržaj kationskih tenzida u četiri uzorka komercijalnih dezinfekcijskih sredstava.

Metode određivanja kationskih tenzida su titracija u dvije faze koja je, iako razvijena prije puno godina i ima puno nedostataka, i danas standardna metoda za određivanje kationskih tenzida, potenciometrijska titracija, spektrofotometrijske metode, mikrofluidičke metode, kromatografske metode i kapilarna elektroforeza.

Potenciometrijskim titracijama određivan je sadržaj kationskih tenzida u komercijalnim uzorcima, a dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima dobivenim standardnom metodom.

Provođenjem metode standardnog dodatka provjerena je točnost i preciznost određivanja sadržaja kationskih tenzida potenciometrijskim titracijama.

Na temelju provedenih istraživanja može se zaključiti da tenzidno - selektivna elektroda za kationske tenzide sa čvrstim kontaktom i tekućom membranom, koja u svom sastavu kao senzorski materijal ima višestjenčane ugljikove nanocjevčice (MWCNT) kemijski modificirane cetilpridinijevim kationom (CP^+) i sulfatnom grupom (OSO_3^-), daje točnije i brže rezultate mjerenja.

Na temelju izvedenog istraživanja i dobivenih rezultata uspješno je utvrđena koncentracija kationskih tenzida u sredstvima za dezinfekciju.

6. Literatura

- [1] <http://www.ceresana.com/en/market-studies/chemicals/surfactants/> (19.1.2018.)
- [2] A. Lončarić Božić, H. Kušić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Tenzidi_01_uvod%2C_karakteristike%5B1%5D.pdf (19.1.2018.).
- [3] M. Sak-Bosnar, *Odabrana poglavlja analitičke kemije*, http://kemija.unios.hr/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/ODABRANA_POGLAVLJA_ANALITICKE_KEMIJE.ppt (10.2.2017.).
- [4] <https://www.emaze.com/@ALRWZZRZ/Detergentes-expo.pptx> (20.1.2018.)
- [5] M. Hajduković, *Fizikalno-kemijska i analitička karakterizacija funkcionaliziranih nanomaterijala kao potencijalnih tenzidnih senzora*, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
- [6] <http://imk209.wikispaces.com/elizabeth-emulsion> (13.11.2017)
- [7] https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Tenzidi_02_svojstva.pdf (22.1.2018)
- [8] <https://documents.tips/documents/tenzidi-3-micelesolubilizacija.html> (10.2.2018.)
- [9] J. L. Salager, *Surfactants Types and uses*, Venezuela, 2002.
- [10] https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/3_ALB_TENZIDI_%5BCompatibility_Mode%5D.pdf (22.1.2018.)
- [11] A. Asaj, *Dezinfekcija*, Medicinska naklada, Zagreb 2000. 80-125.
- [12] G. McDonnell, *Sterilization and Disinfection*, UK, 2009.
- [13] T. Ivanković, J. Hrenović, *Surfactants in the environment*, Division of Biology, Faculty of Science, University, Zagreb, 2009.
- [14] L. Rhein, *Surfactant Action on Skin and Hair: Cleansing and Skin Reactivity Mechanisms*, USA, 2007.

- [15] A. Hulanicki, S. Geab, F. Ingman, *Chemical sensors definitions and classification*, Pure & App. Chem. 63 (9) (1991) 1247-1250.
- [16] N. Sakač, *Novi potencijometrijski amilazni senzor*, disertacija, Zagreb (2011).
- [17] M. Bralić, E. Generalić, *Potencijometrijski senzori* http://www.periodni.com/enig/potencijometrijski_senzori.html (22.9.2017.).
- [18] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Media Print – Tiskara Hrastić, Zagreb, 2010.
- [19] M. Samardžić, O. Galović, S. Petrušić, M. Sak-Bosnar, *The Analysis of Anionic Surfactants in Effluents Using a DDA-TPB Potentiometric Sensor*, Int. J. Electrochem. Sci., 9 (2014) 6166-6181.
- [20] M. Hajduković, M. Samardžić, O. Galović, A. Szechenyi, M. Sak-Bosnar, *A functionalized nanomaterial based, new, solid state cationic-surfactant-selective sensor with fast response and lownoise*, Sensors and Actuators B: Chemical <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.05.067>.
- [21] J. Ramsden, *Essentials of nanotechnology*, BookBoon, 2009.
- [22] <http://www.safenano.org/knowledgebase/resources/faqs/what-is-a-nanomaterial> (29.9.2017)
- [23] https://www.researchgate.net/publication/259118068_Chapter_INTRODUCTION_TO_NANOMATERIALS (29.9.2017.)
- [24] M. A. Shaheed, F. H. Hussein, *Preparation and Applications of Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles*, Chemistry Department, College of Science, University of Babylon, 2 (2014)1-2.
- [25] <https://www.sciencedaily.com/terms/nanoparticle.htm> (7.11.2017.).
- [26] J. J. Gooding, *Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing*, Sydney, 2004.

- [27] J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, K. S. Kim, *Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices*, Progress in Materials Science 57 (2012) 724–803.
- [28] <https://www.nanoscience.com/applications/education/overview/cnt-technology-overview/> (20.1.2018.)
- [29] G. M. Whitesides, *The origins and the future of microfluidics*, Nature, 442 (2006) 368-373.
- [30] <https://encrypted.tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSxlfu2e9fqyPcegsuBliCd2OuJHfMc1iJA00tveOKfHdN1a922> (21.1.2018.)
- [31] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9th Edition, Brooks/Cole, Belmont, CA (2014).
- [32] <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fnsys.2014.00091/full> (05.02.2018.)
- [33] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=42898> (8.2.2018.)
- [34] T. Bolanča, Š. Ukić, *Ionska kromatografija*, Zagreb, 2015.
- [35] F. Rouessac, A. Rouessac, *Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques*, University of Le Mans, France, 2007.
- [36] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=17608>
- [37] M. Sertić, *Nove kapilarno elektroforetske i kromatografske metode u analitici statina*, doktorski rad, Zagreb, 2013.
- [38] *Surface active agents, Detergents, Determination of anionic-active matter by manual or mechanical direct two-phase titration procedure*, ISO 2271, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland 1989.
- [39] R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Dendrimer - Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis*, 3 (2001) 181-190.
- [40] M. Milun, *Fizikalne osnove nanotehnologije*, Institut za fiziku, Zagreb, 2010.

- [41] D. A. Skoog, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [42] M. Pumera, *Nanomaterials for Electrochemical Sensing and Biosensing*, International Standard Book Number-13: 978-981-4364-91-1.
- [43] S. Gheorghe, I. Lucaciu, I. Paun, C. Stoica, E. Stanescu, *Ecotoxicological Behavior of some Cationic and Amphoteric Surfactants (Biodegradation, Toxicity and Risk Assessment)*, ISBN 978-953-51-115-2, 2013.
- [44] Richard J. Farn, *Chemistry and Technology of Surfactants*, Bleckwell Publishing, SAD, 2006.

7. Životopis

Rođena sam 18. kolovoza 1991. godine u Vinkovcima. Nakon završene osnovne škole Bartola Kašića u Vinkovcima, 2006. godine upisujem gimnaziju M. A. Reljković u Vinkovcima. Potom, 2010. godine upisujem Sveučilišni preddiplomski studij kemije na Odjelu za kemiju Sveučilišta J. J. Strossmayer u Osijeku gdje 2015. godine stječem akademsko zvanje prvostupnice kemije. Završetkom preddiplomskog studija, 2015. godine upisujem Sveučilišni diplomski studij kemije, istraživački smjer na Odjelu za kemiju Sveučilišta J. J. Strossmayera u Osijeku. 2017. godine upisujem program Pedagoško – psihološko – didaktičko – metodičke izobrazbe na Filozofskom fakultetu u Osijeku, te sam iste godine završila i stekla pedagoške kompetencije za obrazovanje u osnovnoj i srednjoj školi.