Karakterizacija membrane potenciometrijskih senzora

Škobić, Marija

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:182:503481

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
Diplomski sveučilišni studij kemija; smjer: nastavnički

Marija Škobić

Karakterizacija membrane potenciometrijskih senzora

Diplomski rad

Osijek, 2018.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski sveučilišni studij kemija; smjer: nastavnički

Marija Škobić

Karakterizacija membrane potenciometrijskih senzora

Diplomski rad

Mentor:
doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredni voditelj:
dr. sc. Mateja Budetić

Osijek, 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA **Diplomski rad**

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

KARAKTERIZACIJA MEMBRANE POTENCIOMETRIJSKIH SENZORA

Marija Škobić

Rad izrađen na: Odjel za kemiju
Mentor: doc. dr. sc. Mirela Samardžić

SAŽETAK RADA

Izrađen je potenciometrijski senzor za određivanje anionskih tenzida temeljen na ionskom paru tetraoktadecilamonijevu tetrafenilboratu (TODA-TPB) kao senzorskom materijalu i *o*-nitrofeniloktileteru (*o*-NPOE) kao plastifikatoru. Udio senzorskog materijala u membrani senzora bio je 3%. Ispitano je šest različitih unutarnjih elektrolita senzora (natrijev klorid, litijev klorid, natrijev dodecil sulfat, natrijev tetrafenilborat, natrijev acetat i kalijev klorid) na dva nivoa koncentracije. Napravljene su potenciometrijske titracije natrijeva dodecil sulfata (NaDDS), $c = 4 \cdot 10^{-3}$ M sa $4 \cdot 10^{-3}$ M cetilpriridinijevim kloridom (CPC) uz TODA-TPB senzor kao detektor završne točke titracije. Uporabom unutarnjeg elektrolita 3 M NaCl-a titracijska krivulja za NaDDS imala je najviši skok potencijala od 410.8 mV. Nakon potenciometrijskih titracija, ispitane su odzivne karakteristike TODA-TPB senzora na $5 \cdot 10^{-5}$ M NaDDS sa šest različitih unutarnjih elektrolita na dva nivoa koncentracije u vodi bez pauze, u vodi s pauzom i u 0.01 M Na_2SO_4 s pauzom. Dobiveni su različiti rezultati s obzirom na upotrijebljenu koncentraciju i prirodu unutarnjeg elektrolita. Parametri za odabir najboljeg unutarnjeg elektrolita bili su nagib i niska granica detekcije. Najbolji rezultati dobiveni su uporabom unutarnjeg elektrolita 3 M NaCl-a u senzoru. TODA-TPB senzor s unutarnjim elektrolitom 3 M NaCl-om pokazao je Nernstovski nagib (-58.0 ± 0.9 mV/dekada aktiviteta) i nisku granicu detekcije ($1.0 \cdot 10^{-7}$ M) u vodi bez pauze za DDS anion. Senzor je imao vijek trajanja do 6 mjeseci. Na kraju rada, opisan je i metodički dio na temu Sapuni i deterdženti.

Diplomski rad obuhvaća: 80 stranica, 26 slika, 6 tablica, 45 literaturnih navoda
Jezik izvornika: hrvatski
Ključne riječi: anionski tenzid / ionsko-selektivna elektroda / potenciometrija / senzor / unutarnji elektrolit
Rad prihvaćen: 20. lipnja 2018.
Stručno povjerenstvo:
1. doc. dr. sc. Olivera Galović
2. doc. dr. sc. Mirela Samardžić
3. doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić
4. doc. dr. sc. Martina Šrajer Gajdošik, zamjenski član povjerenstva

Rad je pohranjen: Knjižnica Odjela za kemiju, Ulica Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD **Diploma Thesis**

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

CHARACTERIZATION OF POTENTIOMETRIC SENSORS MEMBRANE

Marija Škobić

Thesis completed at: Department of Chemistry
Supervisior: Mirela Samardžić, Ph.D., assistant prof.

ABSTARCT

Potentiometric sensor, based on ionic pair tetraoctadecylammonium tetraphenylborate (TODA-TPB) used as a sensing material and *o*-nitrophenyl octyl ether (*o*-NPOE) as a plasticizer, was used for determination of anionic surfactants. There was 3 % of sensing material in the sensor membrane. Six different internal electrolytes (sodium chloride, lithium chloride, sodium dodecyl sulfate, sodium tetraphenylborate, sodium acetate and potassium chloride) were analyzed on two concentration levels. Potentiometric titrations of sodium dodecyl sulfate (NaDDS), $c = 4 \cdot 10^{-3}$ M were preformed using $4 \cdot 10^{-3}$ M cetylpyridinium chloride (CPC) and TODA-TPB sensor as an indicator for end point of titration. The highest potential jump of 410.8 mV in a titration curve for NaDDS was observed using 3 M NaCl as a internal electrolyte. After potentiometric titrations, TODA-TPB sensor response characteristics toward $5 \cdot 10^{-5}$ M NaDDS were tested using six different electrolytes on two concentration levels, preforming tests in water with pause; in water without pause and in 0.01 M Na_2SO_4 with pause. Results depend on nature and concentration of internal electrolyte. Slope and low detection limit were parameters for choosing the best internal electrolyte. Best results were obtained using 3 M NaCl as internal electrolyte in sensor. TODA-TPB sensor with 3 M NaCl as inner electrolyte revealed Nernstian slope (-58.0 ± 0.9 mV/decade of activity) and low detection limit ($1.0 \cdot 10^{-7}$ M) for DDS anion in water without pause between measurements. Sensor lifetime was six months. Thesis contains a part with teaching method on subject Soaps and detergents.

Thesis includes: 80 pages, 26 pictures, 6 tables, 45 references
Original in: Croatian
Key words: anionic surfactant / ion-selective electrode / potentiometry / sensor / internal electrolyte
Thesis accepted: 20. June 2018.
Reviewers:
1. Olivera Galović, Ph.D., assistant prof.
2. Mirela Samardžić, Ph.D., assistant prof.
3. Elvira Kovač-Andrić, Ph.D., assistant prof.
4. Martina Šrajer Gajdošik, Ph.D., assistant prof., alternate member of the committee
Thesis deposited in: Department of Chemistry library, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 2
2.1. Potenciometrija 2
2.1.1. Direktna (izravna) potenciometrija 4
2.1.2. Potenciometrijska titracija 4
2.1.3. Povijesni pregled razvoja membrana i elektroda 6
2.1.4. Referentne elektrode 7
2.1.4.1. Kalomelova elektroda 7
2.1.4.2. Srebro/srebrov (I) klorid elektroda 8
2.1.5. Indikatorske elektrode 8
2.1.5.1. Ionsko-selektivne elektrode 8
2.1.6. ISE s pokretljivim ionsko-izmjenjivačkim mjestima u polimernoj tekućoj membrani 11
2.1.7. Osobine ISE s polimernom membranom 13
2.1.7.1. Selektivnost i dinamičko područje 13
2.1.7.2. Područje linearnosti 16
2.1.7.3. Radno područje 16
2.1.7.4. Granica kvantifikacije i granica detekcije 16
2.1.7.5. Vrijeme odziva 17
2.1.7.6. Točnost, preciznost i istinitost 18
2.1.8. Primjena ISE 19
2.2. Tenzidi 19
3. EKSPERIMENTALNI DIO 21
3.1. Popis korištenih kemikalija 21
3.1.1. Tenzidi 21
3.1.2. Reagensi za pripremu membrane 22
3.1.3. Ostali reagensi 22
3.1.4. Unutarnji elektroliti u ISE 23
3.2. Aparatura i pribor 23

3.2.1. Instrumenti za potenciometrijske titracije i ispitivanje odzivnih karakteristika senzora ... 23
3.2.2. Vaga ... 25
3.2.3. Ultrazvučna kupelj ... 26
3.3. Priprava ISE ... 26
3.3.1. Priprava otopina unutarnjih elektrolita ... 26
3.3.2. Priprema membrane ... 29
3.3.3. Sastavljanje elektrode ... 30
3.3.4. Održavanje i vijek trajanja senzora ... 31
3.4. Postupak mjerenja ... 31
3.4.1. Potenciometrijske titracije ... 32
3.4.2. Ispitivanje odzivnih karakteristika senzora ... 32
4. REZULTATI I RASPRAVA ... 33
4.1. Titracija anionskog tenzida ... 33
4.2. Odziv senzora na anionski tenzid ... 38
5. ZAKLJUČAK ... 53
6. LITERATURNA VRELA ... 54
7. METODIČKI DIO ... 58
7.1. Uvod ... 58
7.2. Priprema za nastavni sat: Sapuni i deterdženti ... 59
7.3. Pokusi ... 64
7.3.1. Pokus 1.: Dobivanje sapuna iz masnih kiselina ... 64
7.3.2. Pokus 1.: Dobivanje sapuna iz masnih kiselina-Rješenja ... 65
7.3.3. Pokus 2.: Dobivanje deterdženta ... 66
7.3.4. Pokus 2.: Dobivanje deterdženta-Rješenja ... 68
7.4. Primjer radnog listića-Sapuni i deterdženti ... 70
7.5. Rješenja radnog listića-Sapuni i deterdženti ... 71
8. ŽIVOTOPIS ... 72

1. UVOD

Potenciometrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala između indikatorske i referentne elektrode elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Navedena metoda se primjenjuje na dva načina: prvi način je potenciometrijska titracija, a drugi način je direktna potenciometrija. U ovome radu upotrijebljena je ionsko-selektivna elektroda s polimernom membranom, koja je najčešće korištena vrsta ionsko-selektivnih elektroda. Cilj ovog rada je istražiti kako različiti elektroliti (priroda i koncentracija), koji su sastavni dio ionsko-selektivne elektrode, utječu na odzivne karakteristike senzora pri ispitivanju anionskog tenzida (An^-) u otopinama i na temelju dobivenih rezultata odabrati najpogodniji elektrolit za proučavani senzor.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda koja mjeri razliku potencijala između elektroda uz ravnotežne uvjete [1]. Tijekom mjerenja kroz sustav ne teče struja, odnosno struja je toliko mala i ne utječe na stanje ravnoteže na elektrodama. Mjereni potencijal je proporcionalan logaritmu aktiviteta analita [2]. Mjerenja se provode uz uporabu dviju elektroda, a to su referentna i indikatorska elektroda. Potencijal referentne elektrode ne ovisi o aktivitetima aktivnih molekulskih vrsta u potencijometrijskoj ćeliji, dok potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetu jedne ili više molekulskih vrsta u potenciometrijskoj ćeliji. Razlika potencijala se mjeri pomoću potenciometra ili voltmetra. Prema dogovoru indikatorska elektroda uvijek je katoda, a referentna elektroda je anoda [3].

Pri potenciometrijskim mjerenjima potencijal indikatorske elektrode ($E_{\text{ind.}}$) određuje se mjerenjem razlike potencijala između indikatorske i referentne elektrode ($E_{\text{ref.}}$). Razlika potencijala sadrži potencijal indikatorske elektrode, potencijal referentne elektrode i kontaktni potencijal ($E_{\text{kon.}}$). Nastali potencijal može se prikazati jednadžbom:

$$E_{\text{ćelije}} = E_{\text{ind.}} - E_{\text{ref.}} + \mathrm{E}_{\text{kon.}} \qquad (1).$$

Kontaktni potencijal nastaje na granici između dvaju elektrolita različitog sastava. Kontaktni potencijal je konstantan, a potencijal referentne elektrode ne ovisi o aktivitetu aktivne molekulske vrste [3].

Iz toga proizlazi da se mjerenjem napona ćelije određuje potencijal indikatorske elektrode. Potencijal indikatorske elektrode odgovara promjeni aktiviteta tvari koja se određuje prema Nernstovoj jednadžbi:

$$E = \mathrm{E}^0 + \frac{\mathrm{R}T}{zF}\ln\frac{a\,(oks)}{a\,(red)} = \mathrm{E}^0 + \frac{2.303\mathrm{R}T}{z\mathrm{F}}\log\frac{a\,(oks)}{a\,(red)} \qquad (2)$$

gdje je:

E - potencijal

E^0 - standardni redukcijski potencijal

R - opća plinska konstanta, 8.3143 $JK^{-1}mol^{-1}$

T - apsolutna temperatura [K]

z - naboj iona

F - Faradayeva konstanta, 96487 $Cmol^{-1}$

a (oks) - aktivitet oksidiranog oblika iona

a (red) - aktivitet reduciranog oblika iona.

Nernstov nagib označava se sa *S* (engl. *slope*) i on pri standardnoj temperaturi (298 K) iznosi 0.059 V za jednovalentne katione (*z* = +1). Nagib odgovara promjeni potencijala sustava uzrokovanoj promjenom aktiviteta analita za faktor deset [4, 5].

Prema Debye-Hückelovom zakonu svaki ion je okružen ionima suprotnog naboja i on više nije tako efektivan kao slobodan ion, što utječe na reaktivnost i iznos potencijala na indikatorskoj elektrodi [6]. Aktivitet mjerenog iona, *a*, povezan je s molarnom koncentracijom, *c*, preko koeficijenta aktiviteta, *f*:

$$a = c \cdot f \qquad (3).$$

Aktivitet je mjerilo međusobne interakcije molekula unutar neidealnog sustava i predstavlja efektivnu koncentraciju iona koja je manja od stvarne koncentracije [7]. Za razrijeđene otopine s koncentracijom $c < 0.001$ M koeficijent aktiviteta teži prema 1 i aktivitet odgovara koncentraciji. Koeficijent aktiviteta je funkcija ukupne količine aktiviteta elektrolita [6].

Koeficijent aktiviteta može se izračunati iz Debye-Hückelove jednadžbe:

$$-\log f_{\mathrm{X}} = \frac{\mathrm{A} z_{\mathrm{X}}^{2} \sqrt{\mu}}{1 + \mathrm{B} a_{\mathrm{X}} \sqrt{\mu}} \qquad (4)$$

gdje je:

f_{X} - koeficijent aktiviteta iona X

z_{X} - naboj iona X

μ - ionska jakost otopine

A, B - konstante ovisne o temperaturi i prirodi otapala (za vodene otopine pri 25^{0}C, A iznosi 0.51, a B iznosi 0.33)

a_{X} - efektivni promjer hidratiziranog iona X u angstremima (1Å = 10^{-8}cm).

Ionska jakost je mjerena koncentracija iona u otopini, a jednaka je polovini zbroja produkata koncentracije, *c*, i kvadrata naboja, *z*, svakog iona u otopini:

$$\mu = \frac{1}{2}\sum cz^2 \qquad (5).$$

2.1.1. Direktna (izravna) potenciometrija

Pomoću direktne potenciometrije može se brzo odrediti aktivitet aniona i kationa. Mjeri se potencijal indikatorske elektrode uronjene u ispitivanu otopinu i otopinu koja sadrži poznatu koncentraciju analita. Prvo se napravi kalibracija u seriji otopina poznatih koncentracija, a onda se mjeri potencijal indikatorske elektrode koja je uronjena u ispitivanu otopinu. Na temelju izmjerenih potencijala konstruira se baždarni dijagram pri čemu se za određivanje koncentracije koristi linearni dio grafa. Sastojke uzorka nije potrebno prethodno odijeliti zbog toga što je ionsko-selektivna elektroda selektivna za određenu ionsku vrstu. Navedena metoda je jednostavna i brza, ali često nailazi na poteškoće zbog utjecaja smetajućih ionskih vrsta koje utječu na potencijal elektrode.

2.1.2. Potenciometrijska titracija

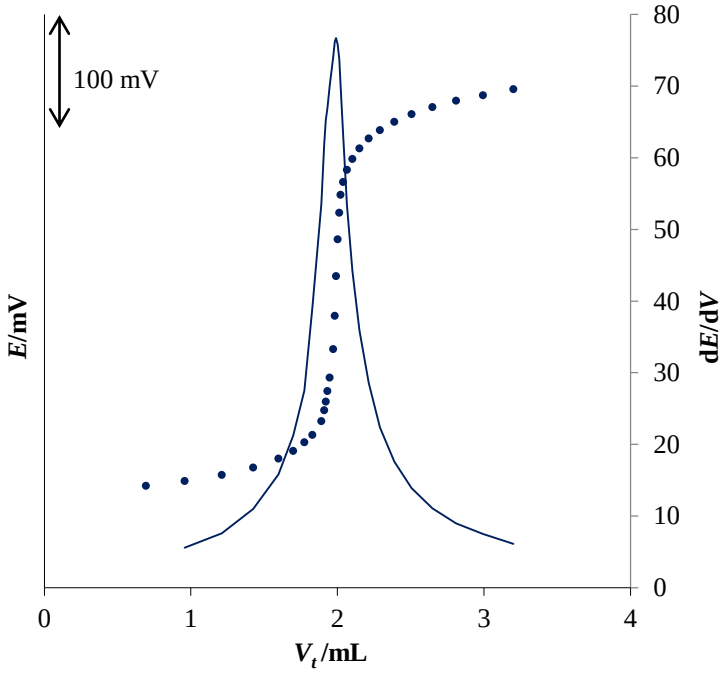
Potenciometrijska titracija je volumetrijska metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između referentne i indikatorske elektrode kao funkcije dodanog volumena titranta. Titrant je otopina koja sadrži molekulsku vrstu koja s određivanom tvari u ćeliji kemijski reagira i na taj način se mijenja aktivitet određivane molekulske vrste i potencijal indikatorske elektrode. Uređaj kojim se izvode potenciometrijske titracije je automatski titrator. Automatski titrator kontinuirano dodaje titrant iz birete u potenciometrijsku ćeliju prema unaprijed određenom programu uz mjerenje promjene potencijala te radi zapis potenciometrijske krivulje kao ovisnosti promjene potencijala indikatorske elektrode o volumenu titranta.

Podaci dobiveni potenciometrijskom titracijom pouzdaniji su od podataka dobivenih titracijom uz kemijske indikatore. Završna točka određuje se instrumentalno što je prednost pred indikatorskim određivanjem završne točke titracije. Nedostatak određivanja završne točke

pomoću indikatora je to što se određuje vizualno, a to određivanje je subjektivno te se ne može odrediti u mutnim i obojenim otopinama.

Titracijska krivulja ima sigmoidalni oblik, kao što je prikazano na slici 1. Točka ekvivalencije titracije je dio krivulje gdje je maksimalna promjena potencijala. Također, zapisuje se prva ili druga derivacija potencijala elektrode kao funkcije dodanog volumena titranta i na taj način se određuje točka evivalencije.

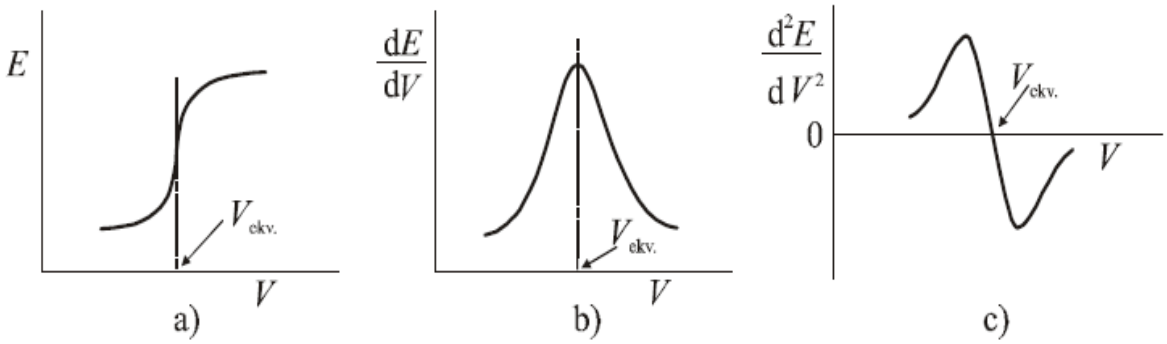
Tok reakcije titracije se prati mjerenjem promjene potencijala indikatorske elektrode. Indikatorska elektroda treba biti osjetljiva na određenu vrstu iona, titranta ili na produkt reakcije. Promjena potencijala indikatorske elektrode u blizini točke ekvivalencije je nagla, odnosno skokovita. Visina skoka potencijala u kiselo-baznim reakcijama je veća što je jakost određene kiseline ili baze veća, osim toga ovisi i o koncentraciji aktivnih iona pa što je manja njihova koncentracija manji je skok potencijala [1].



Slika 1. Prikaz potenciometrijske titracijske krivulje (●) i njezine prve derivacije (—).

Završna točka u potenciometrijskim titracijama može se odrediti na nekoliko načina. Najjednostavniji je izravni grafički prikaz potencijala kao funkcije volumena reagensa. Kao završna točka uzima se vizualno središnji strmi dio krivulje, odnosno određuje se pomoću točke infleksije [3].

Drugi način određivanja završne točke titracije je računanje promjene potencijala po jedinici volumena titranta ($\frac{dE}{dV}$). Taj način prikazuje prvu derivaciju potencijala po volumenu koja u točki ekvivalencije ima maksimum, a položaj maksimuma odgovara volumenu ekvivalencije. Treći način određivanja završne točke titracije je pomoću druge derivacije gdje druga derivacija mijenja predznak u točki pregiba. Načini određivanja točke ekvivalencije prikazani su na slici 2.



Slika 2. Prikaz: a) titracijska krivulja; b) krivulja prve derivacije; c) krivulja druge derivacije [1].

2.1.3. Povijesni pregled razvoja membrana i elektroda

Tijekom 19. stoljeća znanstvenici iz područja prirodnih znanosti veliku pozornost su dali primjeni semipermeabilnih membrana [8]. Planck i Nernst su, od 1880. do 1890. godine, objašnjavali difuzijski potencijal i električni potencijal na granici tekuće-tekuće [9]. Ostwald 1890. godine uvodi pojam semipermeabilne membrane [9]. Tijekom 20. stoljeća ispitivanja se provode na staklenoj pH elektrodi [8]. Mayer i Sievers su 1936. godine, a Teorell 1937. godine razradili teoriju membranskog potencijala poroznih membrana, a definiraju ih kao membrane koje su propusne samo za ione jednog naboja, ali su nepropusne za ione suprotnog naboja [10].

Moor i Pressman su 1964. godine dokazali da antibiotik valinomicin pokazuje specifičnost za alkalije stoga su 1966. godine Štefanac i Simon otkrili da se kompleksi makrocikličkih spojeva s alkalijama mogu koristiti kao tekuće membrane u elektrodama osjetljivim na katione [11 - 13]. Komercijalna proizvodnja ion-selektivnih elektroda pokrenuta je kada su J. Riseman i J. Ross gradili analizator za plinove u krvi (oni su utemeljili Orion Research (SAD) i 1960-ih godina tamo su se proizvele Ca-elektrode za analizatore plinova u krvi) [11]. Gavach i suradnici su 1970. godine prvi put izradili tenzidnu ionsko-selektivnu elektrodu [15, 16]. Cutler i suradnici prvi su napravili elektrodu sa senzorskim materijalom koji se sastoji od kationskog i anionskog tenzida [17].

2.1.4. Referentne elektrode

Idealna referentna elektroda ima potencijal koji je poznat, stalan i potpuno neovisan o sastavu otopine analita. Također, referentna elektroda treba biti jednostavne izvedbe.

Standardna vodikova elektroda je univerzalna referentna elektroda i pomoću nje se određuju potencijali sekundarnih referentnih elektroda. Neke od često upotrebljavanih referentnih elektroda su kalomelova i srebro/srebrov (I) klorid elektroda.

2.1.4.1. Kalomelova elektroda

Kalomelova elektroda može se prikazati na sljedeći način:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2 \text{ (zas.)}, KCl \text{ (x M)} \mid \qquad (6)$$

gdje je x molarna koncentracija kalijeva klorida u otopini, a najčešće koncentracije koje se upotrebljavaju su 0.1 M, 1 M i zasićena otopina.

Glavni nedostatak kalomelove elektrode je to što ima veći temperaturni koeficijent. Elektrodni potencijal zasićene kalomelove elektrode iznosi 0.244 V pri temperaturi od 25 ^{0}C. Elektrodna reakcija u kalomelovim polučlancima je:

$$Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- \leftrightarrows 2Hg_{(l)} + 2Cl^-_{(aq)} \qquad (7).$$

2.1.4.2. Srebro/srebov (I) klorid elektroda

Ova elektroda sadrži srebrnu elektrodu uronjenu u zasićenu otopinu kalijeva i srebrova (I) klorida:

Ag │AgCl (zas.), KCl (zas.) │ (8).

Polureakcija koja se odvija je:

$AgCl_{(s)} + e^- \leftrightarrows Ag_{(s)} + Cl^-_{(aq)}$ (9).

Potencijal elektrode iznosi 0.199 V na temperaturi od 25 ^{0}C.

2.1.5. Indikatorske elektrode

Indikatorske elektrode razlikuju se prema načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina. Razlika potencijala koja se javlja između dodirne površine elektroda-otopina posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Dvije su vrste indikatorskih elektroda: kovinske i selektivne (membranske) elektrode. Kod kovinskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina je posljedica redoks reakcija na elektrodi, dok je kod membranskih elektroda potencijal rezultat promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona ionskom izmjenom, adsorpcijom ili ekstrakcijom [1].

2.1.5.1. Ionsko-selektivne elektrode

Ionsko-selektivne elektrode (engl. *ion selective electrode*, ISE) su elektrokemijski senzori koji potenciometrijski određuju aktivitet ionskih vrsta u prisutnosti drugih ionskih vrsta. Jedne od najviše upotrebljavanih kemijskih senzora su polimerne ionsko-selektivne elektrode na bazi ionofora [18, 19]. Ionofor može biti anorganske ili organske prirode, a to su molekule koje se selektivno vežu za određene anione ili katione.

Selektivne (membranske) elektrode se primjenjuju u izradi potenciometrijskih senzora. To su elektrode koje ovise o aktivitetu samo jedne molekulske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Razlika potencijala kod membranskih elektroda uspostavlja se na dodirnoj površini između elektrode i otopine, a posljedica je izmjene iona iz otopine i iona u površinskom dijelu membrane. Razlika potencijala iskazuje se prema Nernstovoj jednadžbi:

$$E = \text{konst.} + \frac{\mathrm{R}T}{z_{\mathrm{i}}\mathrm{F}} \ln a_{\mathrm{A}} \qquad (10)$$

gdje je:

E - potencijal

R - opća plinska konstanta, 8.3143 $\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$

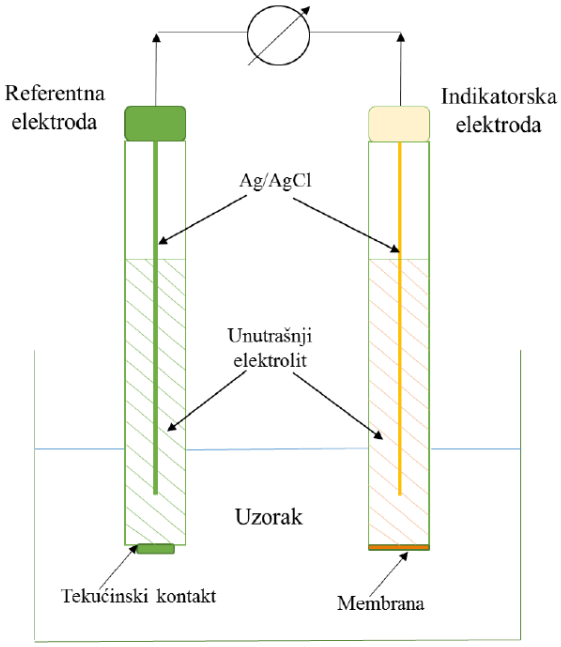
T - apsolutna temperatura [K]

z_{i} - naboj iona

F - Faradayeva konstanta, 96487 $\mathrm{Cmol^{-1}}$

a_{A} - aktivitet aktivnog iona (A) koji sudjeluje u uspostavljanju stanja termodinamičke ravnoteže.

Instrumentalni sustav elektrokemijskog članka, prikazan na slici 3, sastoji od voltmetra, ISE i vanjske referentne elektrode. ISE i vanjska referentna elektroda nalaze se u kontaktu s otopinom uzorka pri istoj sobnoj temperaturi i povezane su voltmetrom. Događa se selektivni prijenos određenog iona u membranu ISE pri čemu se stvara razlika potencijala između unutarnjeg elektrolita i otopine uzorka. Električni potencijal uspoređuje se s referentnom elektrodom i određuje se neto naboj čija je veličina proporcionalna koncentraciji selektivnog iona.



Slika 3. Shema elektrokemijskog članka [20].

Prednosti ISE:

- jednostavne;
- ekonomične;
- ekološki prihvatljive;
- brza i jednostavna mjerenja;
- inertne prema fizikalnim svojstvima poput boje, viskoznosti i gustoće;
- imaju brz odziv i široko koncentracijsko područje;
- selektivne;
- daju informacije u realnom vremenu;
- ne zahtijevaju pred tretman uzorka;
- male su veličine;
- imaju visoku osjetljivost i nisku granicu detekcije;
- troše malo kemikalija;
- pogodne za određivanje aniona i kationa;
- rade duži vremenski period;
- pretvaraju kemijske veličine u električni signal [2, 5, 18, 19, 21].

Nedostatci ISE su smetnje (engl. *interferences*) drugih kemijskih vrsta u uzorku koje mogu ometati elektrodu pri određivanju analita i uzrokovati sustavnu grešku te istjecanje unutarnjeg elektrolita.

Podjela ISE:

1. Primarne elektrode:
   a) kristalične
   b) nekristalične
2. Složene (višeslojne) elektrode:
   a) elektrode osjetljive za plin
   b) elektrode za enzime (biosenzori)
3. Elektrode s metalnim kontaktom [2, 3].

Druga podjela ISE je prema fizikalnim značajkama materijala membrane, a one mogu biti:
- s fiksiranim ionsko-izmjenjivačkim mjestima
- s pokretljivim ionsko-izmjenjivačkim mjestima.

2.1.6. ISE s pokretljivim ionsko-izmjenjivačkim mjestima u polimernoj tekućoj membrani

U ovu skupinu pripadaju ISE s tekućom membranom. Kod tih potenciometrijskih senzora razlika potencijala uspostavlja se na dodirnoj površini između ispitivane otopine i tekuće polimerne membrane koja ima aktivnu komponentu otopljenu u hidrofobnom otapalu. Membrana se nalazi između uzorka i unutarnjeg elektrolita. Najvažniji dio ISE je membrana, ona je ključni dio svakog potenciometrijskog senzora. Izborom membrane određuju se karakteristike senzora i selektivnost prema određenim ionima u ispitivanoj otopini [2, 6, 8].

Membrana je viskozna te ima mobilnu aktivnu komponentu. Kao aktivne tvari u membrani rabe se stvaraoci kompleksa koji mogu biti ionski spojevi ili neutralne makromolekule. Aktivna tvar membrane selektivno tvori komplekse samo s određenim ionima, između membrane i otopine

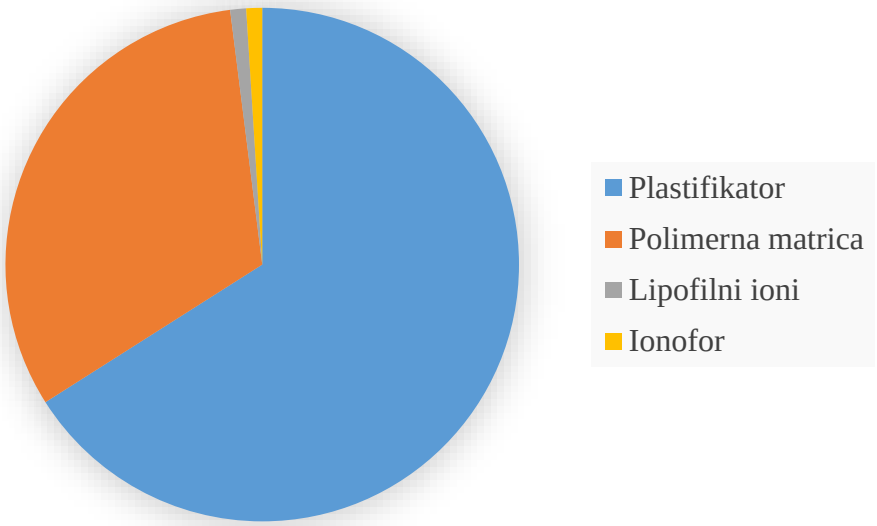
prolaze oni ioni koji mogu tvoriti kompleks s aktivnom tvari membrane. Selektivnost membrane za primarni ion ovisi o tome stvara li se stabilniji kompleks s primarnim ili s interferirajućim ionom [2, 6, 8].

Tekuće membrane se čine čvrste zbog toga što je aktivna tvar otopljena u prikladnom organskom otapalu koje nakon nekog vremena ispari. Mjerenja se izvode najčešće u vodenim otopinama stoga su svi sastojci membrane hidrofobni [2, 6, 8].

Komponentne od kojih se sastoji tekuća membranu su:

- plastifikator;
- polimerna matrica;
- lipofilni ioni;
- ionofor.

Sastav polimerne tekuće membrane prikazan je na slici 4, a ona se sastoji od 32 % polimerne matrice, 66 % plastifikatora, 1 % lipofilnog iona i 1% ionofora.



Slika 4. Sastav polimerne tekuće membrane.

Karakteristike potenciometrijskog senzora ovise o prirodi i količini gore navedenih tvari.

Uloga plastifikatora je bolje otapanje i povećanje pokretljivosti kemijskih vrsta u membrani. On treba biti lipofilan i ne smije otapati membranu.

Polimerna matrica je uglavnom prisutna kod homogenih membrana i ima ulogu da sve drži na okupu.

Lipofilni ioni imaju ulogu da poboljšavaju selektivnost membrane. Ionofor je glavna komponenta u membrani, a omogućava selektivno i reverzibilno vezanje određenog iona. Ionofori mogu biti neutralni i nabijeni, to su makrociklički spojevi koji imaju određenu veličinu ″rupe″ u koju se ubacuje ion. Također, mogu biti i necikličke organske molekule koje se kompleksiraju s određenim ionom. Ionofor mora biti lipofilan kako bi se spriječio prelazak ionofora iz membrane i tako se povećava dugotrajnost senzora. Ionofor mora biti velika molekula jer na taj način se sprječava ionsko sparivanje unutar membrane. Također, mora kompleksirati s ciljnim ionom, a nastali kompleks ion-ionofor treba biti labilan kako bi reakcija bila reverzibilna. Nastali kompleks treba se kretati kroz membranu, a ionofor služi kao nosač iona kroz membranu [2, 6, 8].

2.1.7. Osobine ISE s polimernom membranom

Svi senzori imaju određena svojstva, stoga i ISE imaju karakteristične osobine, a to su: selektivnost i dinamičko područje, područje linearnosti, radno područje, granica kvantifikacije i granica detekcije, vrijeme odziva, točnost, preciznost i istinitost [20].

2.1.7.1. Selektivnost i dinamičko područje

Važan je sastav membrane kako bi senzor imao dobre karakteristike. Važno obilježje potenciometrijskog senzora je selektivnost. Selektivnost je važna zbog određivanja analita u prisutnosti drugih smetajućih molekulskih vrsta koje utječu na odzivni signal. Specifičnost je definirana kada na membranski potencijal utječe samo jedan određeni ion u otopini, odnosno elektroda je specifična kada na njezin potencijal ne utječu druge specije u otopini uzorka.

Osim termodinamičke ravnoteže odvija se i difuzija ionskih vrsta u membrani. Difuzijski potencijal ovisi o materijalu membrane i o debljini difuzijskog sloja membrane. U elektrolitnoj otopini ioni su hidratizirani, tj. solvatizirani, a kad prelaze u fazu membrane oni se trebaju osloboditi hidratacijske sfere i za to je potrebna određena energija (energija hidratacije). Ioni aktivne molekulske vrste mogu se na različite načine vezati na membranu. Reakcija vezanja aktivne molekulske vrste iz otopine i membrane može se odvijati na dva načina, a to je adsorpcija ili apsorpcija (kada se aktivna vezna mjesta membrane nalaze u debljem sloju membrane).

Reakcija ionske izmjene aktivne molekulske vrste (X) s membranom se može prikazati:

$$X_{\text{otopina}} \leftrightarrows X_{\text{membrana}} \qquad (11).$$

Kod tekućih membrana koncentracija veznih mjesta određena je koncentracijom ionofora. Tako se određenim izborom ionofora može utjecati na selektivnost za određenu ionsku vrstu. To se može postići međumolekulskim stvaranjem kompleksa (RX_m) molekule primatelja (R_m) i ionske vrste koju je potrebno odrediti [1].

U membrani se uspostavlja ravnoteža između veznog i neveznog mjesta analita, X je količina analita koja prelazi iz otopine analita u membranu, prema jednadžbi:

$$R_m + X_m \leftrightarrows RX_m \qquad (12).$$

Izraz za konstantu ravnoteže je:

$$K^0_{RX} = \frac{a_{RX_m}}{a_{R_m} a_{X_m}} \qquad (13)$$

gdje je:

a_{RX_m} - aktivitet nastalog kompleksa u membrani

a_{R_m} - aktivitet primatelja kompleksa

a_{X_m} - aktivitet gosta u membrani [1].

Aktivni sloj membrane ima određeni aktivitet primatelja, odnosno veznih mjesta, a ukupan aktivitet veznih mjesta može se prikazati prema izrazu:

$$a_{u,m} = a_{RX_m} + a_{R_m} \qquad (14)$$

gdje je:

$a_{\mathrm{u,m}}$ - ukupni aktivitet veznih mjesta u membrani

$a_{\mathrm{RX_m}}$ - aktivitet zauzetih veznih mjesta

$a_{\mathrm{R_m}}$ - aktivitet slobodnih veznih mjesta.

Dinamičko područje potenciometrijskog senzora određuje se razlikom maksimalnog i minimalnog aktiviteta zauzetih veznih mjesta u membrani. To je područje u kojem senzor daje odziv [1]. Dinamičko područje izračunava se prema izrazu:

$$\text{dinamičko područje} = (a_{\mathrm{RX_m}})\text{maks.} - (a_{\mathrm{RX_m}})\text{min.} \qquad (15).$$

Selektivnost je jedna od važnih karakteristika ionsko-selektivne elektrode, a određuje koliko je elektroda selektivna za ion A u prisutnosti smetajućih iona B. Smetajuće ionske vrste utječu na elektrodni potencijal indikatorske elektrode, a iskazuju se prema Nicolskii-Eisenmannovoj jednadžbi:

$$E = \text{konst.} \pm \frac{2.303\ \mathrm{R}T}{z_{\mathrm{A}}\mathrm{F}} \log(a_{\mathrm{A}} + \sum k_{\mathrm{A,B}}\, a_{\mathrm{B}}^{\frac{z_{\mathrm{A}}}{z_{\mathrm{B}}}}) \qquad (16)$$

gdje je:

a_{A} - aktivitet iona za koji je elektroda selektivna

z_{A} - naboj iona A

$k_{\mathrm{A,B}}$ - potenciometrijski koeficijent selektivnosti elektrode za ion B u odnosu na ion A

a_{B} - aktivitet iona B

z_{B} - naboj iona B.

Što je manji koeficijent selektivnosti to je veća selektivnost elektrode prema smetajućoj ionskoj vrsti.

Selektivnost elektrode za ion A treba biti što veća kako bi elektrodni potencijal imao Nernstovu ovisnost o aktivitetu iona u širem području aktiviteta. To se događa kada je $k_{\mathrm{A,B}}$ za druge ione vrlo mali:

$$a_{\mathrm{A}} \gg k_{\mathrm{A,B}} a_{\mathrm{B}}^{\frac{z\mathrm{A}}{z\mathrm{B}}} \qquad (17).$$

Na koeficijent selektivnosti utječu: aktivitet primarnog iona i interferirajućeg iona, pokretljivost iona, snaga asocijacije između iona i ionska jakost. Kod ISE s tekućom membranom selektivnost opada s povećanjem ionske jakosti.

2.1.7.2. Područje linearnosti

Nagib linearnog dijela kalibracijske krivulje pri 298 K iznosi 59.16 mV za jednovalentne ione, a 29.58 mV za dvovalentne ione. Pri vrlo malim i velikim aktivitetima dolazi do odstupanja od linearnosti. To je područje u kojem elektroda počinje gubiti osjetljivost za primarni ion. Linearnost se može definirati kao mogućnost senzora da unutar određenog koncentracijskog područja daje odziv proporcionalan koncentraciji analita u uzorku [20]. Ispitivanje se provodi na pet koncentracija u željenom radnom području metode. Određuje se matematički i grafički prema jednadžbi:

$$y = a \cdot x + b \tag{18}$$

gdje je:

y - mjereni parametar

a - odsječak na ordinati

x - koncentracija

b - nagib pravca.

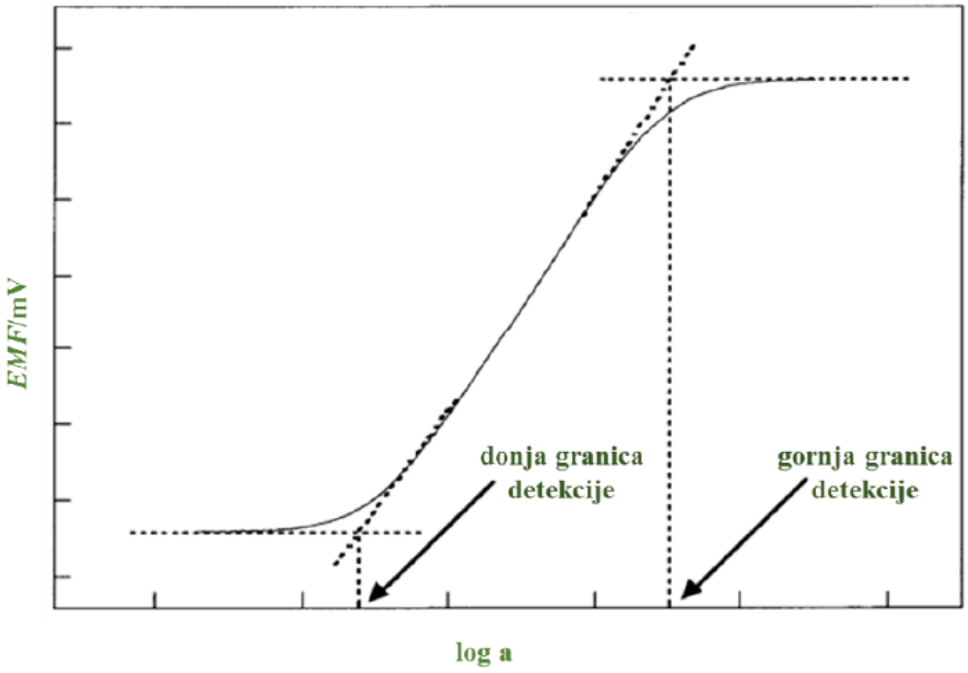
2.1.7.3. Radno područje

Radno područje je raspon između gornje i donje granice koncentracije analita unutar kojeg senzor ima prihvatljivu točnost, preciznost, linearnost i Nernstovski nagib [20].

2.1.7.4. Granica kvantifikacije i granica detekcije

Granica detekcije je prema IUPAC-u definirana kao presjek ekstrapoliranih linearnih područja baždarne krivulje. Odnosno, to je najmanja količina analita koji se može dokazati. Područje mjerljivosti ISE, prikazano na slici 5, određeno je donjom i gornjom granicom te odgovara Nernstovom nagibu. Pri niskim koncentracijama ispitivanog iona dolazi do pojave donje granice detekcije i odstupanja od Nernstovog nagiba pravca.

Niži nagib nastaje zbog interferirajućih iona ili ako tekuća membrana zahtjeva zamjenu. Do povećanja nagiba može doći kada je povišena temperatura. Granica kvantifikacije je najmanja količina analita koja se može kvantitativno odrediti [20, 22].



Slika 5. Prikaz donje i gornje granice detekcije prema IUPAC-u [20].

2.1.7.5. Vrijeme odziva

Vrijeme odziva ili tijek signala (engl. *drift*) se prema IUPAC-u definira kao vrijeme koje protekne od trenutka prvog kontakta referentne i indikatorske elektrode s otopinom ili od promjene koncentracije primarnog iona do trenutka u kojem se potencijal ne mijenja više od 1 mV ili u kojem je dosegao više od 90% konačne vrijednosti. Vrijeme odgovora ovisi o tipu elektrode, smetnjama, veličini i smjeru promjena koncentracije i temperaturi [8].

2.1.7.6. Točnost, preciznost i istinitost

Točnost je stupanj podudarnosti između rezultata ispitivanja i prihvaćene referentne vrijednosti [20]. Kako bi mjerenje bilo točno mjereni podaci ne smiju odstupati više od ± 5%. Odstupanje se izračunava prema jednadžbi:

$$\text{pogreška (\%)} = \frac{\text{dobiveni rezultat} - \text{očekivani rezultat}}{\text{očekivani rezultat}} \cdot 100 \qquad (19).$$

Preciznost senzora je slaganje između niza provedenih mjerenja iz istog uzorka prema propisanom analitičkom postupku [20]. Preciznost se iskazuje: standardnim odstupanjem, varijancom (srednje kvadratno odstupanje) i relativnim standardnim odstupanjem.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \qquad (20)$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \qquad (21)$$

$$RSO(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \qquad (22)$$

RSO - relativno standardno odstupanje

s - standardno odstupanje

s^2 - varijanca

n - ograničeni broj mjerenja

$\bar{x}$ - srednja vrijednost

x_i - izmjerena vrijednost (i = 1 do n)

n-1 - stupanj slobode

Istinitost je stupanj podudarnosti između srednje vrijednosti i prihvaćene referentne vrijednosti [11]. Istinitost se izračunava kao sustavna pogreška mjernog uređaja, a računa se kao razlika aritmetičke sredine i referentne vrijednosti, prema jednadžbi:

$$b = \bar{x} - x_{\text{ref}} \qquad (23)$$

gdje je:

b - sustavna pogreška mjernog uređaja

$\bar{x}$ - srednja vrijednost

x_{ref} - referentna vrijednost.

2.1.8. Primjena ISE

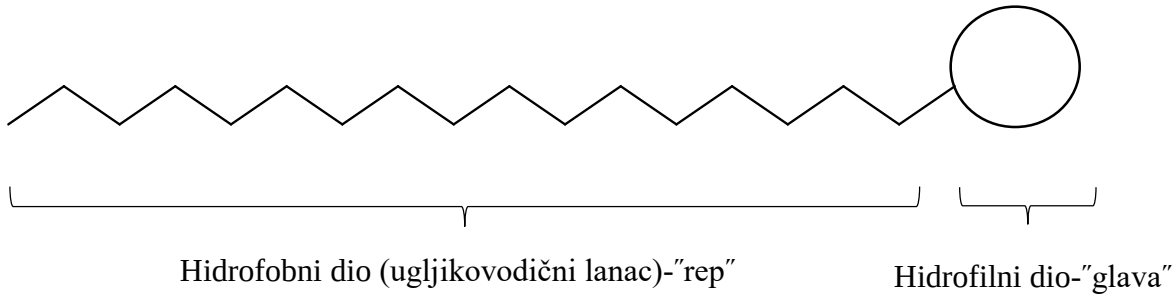
ISE se upotrebljavaju za određivanje aktiviteta iona ili kao indikatori završne točke titracije. Primjenjuju se u istraživanjima u okolišu, fizikalno-kemijskim, biološkim i medicinskim istraživanjima. Ioni se mogu pratiti tijekom operacija ili dijagnostičkih postupaka, u poljoprivredi, zagađenosti zraka, ispitivanju lijekova, ispitivanjima pitke, morske ili prirodne vode [5, 17].

Elektrode mogu biti različitih veličina stoga se mogu primijeniti u makro i mikro mjerilu. U biološkim ispitivanjima primjenjuju se mikroelektrode. Primjena ISE u analizama u okolišu od velike je koristi jer je cijena vrlo niska za razliku od analiza pomoću atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS) ili ionske kromatografije. Dodatna prednost je što se ISE mogu primjenjivati u obojenim i zamućenim uzorcima [7].

2.2. Tenzidi

Površinski aktivne tvari (engl. *surface active agent*) ili tenzidi su tvari koje snižavaju površinsku napetost. To su bifunkcionalni organski spojevi, koji se sastoje od polarnog ili hidrofilnog dijela i nepolarnog ili hidrofobnog dijela (slika 6). Hidrofilna skupina je topljiva u polarnim otapalima, a hidrofobna skupina je topljiva u nepolarnim otapalima. Hidrofilna skupina može biti pozitivno i negativno nabijena ili nenabijena, a hidrofobnu skupinu čini dugačak ugljikovodični lanac koji nema naboj. Ugljikovodični lanac može biti fluoriran ili oksigeniran. Tenzidi se prema hidrofilnim skupinama dijele na: anionske, kationske, neionske i amfolitske. Anionski, kationski i amfolitski tenzidi mogu ionizirati u vodi, dok neionski ne ioniziraju u vodi. Hidrofilna skupina anionskog tenzida može biti karbokslina, sulfonantna ili sulfatna

skupina. Kationski tenzid u svom sastavu hidrofilne skupine ima najčešće kvaterni amonijev ion. Hidrofilan dio neionskog tenzida ne nosi naboj, a topljivost ovisi o polarnim funkcionalnim skupinama koje se nalaze u njegovoj strukturi. Amfolitski tenzidi, ovisno o pH vrijednosti sredine u kojoj se nalaze, imaju karakteristike anionskog ili kationskog tenzida. Tenzidi imaju mogućnost adsorbiranja na površini polarnih ili nepolarnih tekućina ili na dodiru između dviju faza. Nepolarni dio molekule tenzida okreće se izvan otapala tako da smanjuje površinsku napetost tekućine. Tenzidi se nalaze u prirodi, ali mogu se dobiti i kemijskim sintezama. Fosfolipidi su tenzidi koji se nalaze u prirodi i oni grade stanične membrane. Kemijski sintetizirani tenzidi su oni koji se nalaze u deterdžentima (praškasti), u šamponima (tekući) i kozmetičkim proizvodima (emulzije). Primjena tenzida je široka, a velike količine tenzida, najviše anionskih, dospijevaju u otpadne ili prirodne vode pri čemu zagađuju okoliš. Potrebno je razviti metode detekcije što nižih koncentracija tenzida u okolišu te osmisliti ekološki prihvatljive i biorazgradive tenzide.



Slika 6. Shematski prikaz građe molekule tenzida.

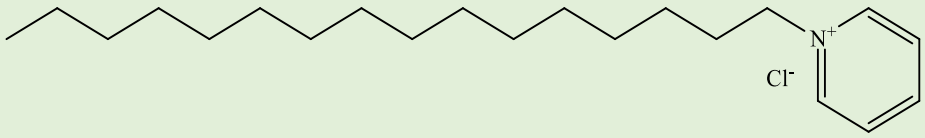
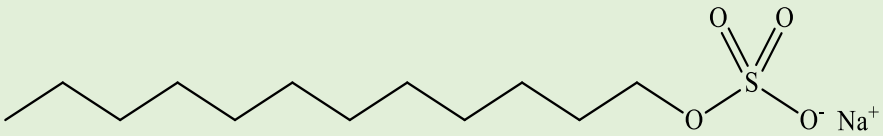
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Popis korištenih kemikalija

3.1.1. Tenzidi

Otopine kationskog i anionskog tenzida priređene su u deioniziranoj vodi.

Tablica 1. Tenzidi koji su korišteni u ispitivanjima.

Naziv tenzida	**Molekulska formula**	**Mr**	**W [%]**	**Proizvođač**
Cetilpiridinijev klorid (CPC)	$C_{21}H_{38}ClN$	358.00	99.0	Merck, Njemačka
				
Natrijev dodecil sulfat (NaDDS)	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$	288.372	99.0	Fluka, Švicarska
				

3.1.2. Reagensi za pripremu membrane

Tablica 2. Kemikalije potrebne za pripremu membrane.

Naziv kemikalije	Molekulska formula	Mr	W [%]	Proizvođač
Tetrahidrofuran (THF)	C_4H_8O	72.11	≥ 99.5	Fisher Scientific, UK
Poli(vinil-klorid) (PVC)	$(CH_2CHCl)_n$	/	99.5	Fluka, Švicarska
o-nitrofenil-oktil eter (*o*-NPOE)	$O_2NC_6H_4O(CH_2)_7CH_3$	251.32	≥ 99.0	Fluka, Švicarska

3.1.3. Ostali reagensi

Natrijev sulfat upotrijebljen je za podešavanje ionske jakosti otopina pri mjerenju odzivnih karakteristika senzora.

Tablica 3. Reagens za podešavanje ionske jakosti.

Naziv kemikalije	Molekulska formula	Mr	W [%]	Proizvođač
Natrijev sulfat	Na_2SO_4	142.04	p.a.	Kemika, Hrvatska

3.1.4. Unutarnji elektroliti u ISE

Kemikalije koje su upotrijebljene za pripravu unutarnjih elektrolita navedene su u tablici 4. Šest različitih unutarnjih elektrolita pripravljeni su na dva nivoa koncentracije.

Tablica 4. Kemikalije upotrijebljene za pripravu unutarnjih elektrolita.

Naziv kemikalije	Molekulska formula	Mr	W [%]	Proizvođač
Natrijev klorid	NaCl	58.44	p.a.	Kemika, Hrvatska
Kalijev klorid	KCl	74.56	p.a.	Kemika, Hrvatska
Litijev klorid	LiCl	42.39	p.a.	Kemika, Hrvatska
Natrijev dodecilsulfat (NaDDS)	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$	288.38	99.0	Fluka, Švicarska
Natrijev tretrafenilborat (NaTPB)	$C_{24}H_{20}BNa$	342.23	p.a.	Acros Organics
Natrijev acetat	CH_3COONa	82.035	p.a.	Kemika, Hrvatska

3.2. Aparatura i pribor

3.2.1. Instrumenti za potenciometrijske titracije i ispitivanje odzivnih karakteristika senzora

U svrhu provođenja potenciometrijske titracije korišten je automatski univerzalni titrator 808 Titrando (Metrohm, Švicarska) u kombinaciji s izmjenjivom jedinicom za doziranje 806 Exchange unit (Metrohm, Švicarska) i magnetskom miješalicom 801 Titration stand (Methrom, Švicarska), kontroliran programom Tiamo 1.1 (Methrom, Švicarska). Tijekom titracije otopine su miješane kontinuirano. Uređaj je prikazan na slici 7.

Na slici 8. prikazan je uređaj za ispitivanje odzivnih karakteristika senzora, automatski sustav za doziranje otopina 765 Dosimat (Metrohm, Švicarska) uz pripadajuću izmjenjivu jedinicu za doziranje otopina 806 Excange unit (Methrom, Švicarska) i magnetsku miješalicu 728 Stirer (Metrohm, Švicarska). Uređaj je kontroliran programom vlastite izrade. Referentna elektroda je srebro/srebrov (I) klorid (Methrom, Švicarska) s unutarnjim referentnim elektrolitom 3 M kalijevim kloridom.

Za statističku obradu podataka korišten je Microsoft Excel s pripadajućim statističkim paketima.

Slika 7. Prikaz instrumenta koji je korišten za potenciometrijske titracije (Titrando 808).

Slika 8. Prikaz instrumenta koji je korišten za ispitivanje odzivnih karakteristika senzora (Dosimat 765).

3.2.2. Vaga

Pri vaganju korištena je analitička vaga (Kern & Sohn Gmbtt, tip: ABT 220-5DM, Njemačka) prikazana na slici 9.

Slika 9. Prikaz vage.

3.2.3. Ultrazvučna kupelj

Pri pripremanju i homogenizaciji otopina upotrijebljena je ultrazvučna kupelj (BADELIN, tip: RK-100, Njemačka) prikazana na slici 10. Princip rada ultrazvučne kupelji je u tome da se pomoću ultrazvučnih vibracija uz uporabu tekućine prenosi velika količina energije.

Slika 10. Prikaz ultrazvučne kupelji.

3.3. Priprava ISE

3.3.1. Priprava otopina unutarnjih elektrolita

Pripravljeno je šest različitih unutarnjih elektrolita: NaCl, LiCl, NaDDS, NaTPB, CH_3COONa i KCl. Svaki elektrolit napravljen je na dva nivoa koncentracije (c = 0.5 M i 3 M), osim NaDDS-a (c = 0.001 M i 0.1 M) i NaTPB-a (c = 0.001 M).

Otopina 0.5 M natrijeva klorida

Na analitičkoj vagi odvagano je 0.7305 g NaCl-a molarne mase 58.44 g/mol i preneseno u odmjernu tikvicu od 25 mL koja je zatim do vrha nadopunjena deioniziranom vodom te promućkana.

Otopina 3 M natrijeva klorida

Na analitičkoj vagi odvagano je 4.383 g NaCl-a molarne mase 58.44 g/mol i preneseno u odmjernu tikvicu od 25 mL koja je zatim do vrha nadopunjena deioniziranom vodom te promućkana.

Otopina 0.5 M litijeva klorida

Na analitičkoj vagi odvagano je 0.52988 g LiCl-a molarne mase 42.39 g/mol i preneseno u odmjernu tikvicu od 25 mL koja je zatim do vrha nadopunjena deioniziranom vodom te promućkana.

Otopina 3 M litijeva klorida

Na analitičkoj vagi odvagano je 3.17925 g LiCl-a molarne mase 42.39 g/mol i preneseno u odmjernu tikvicu od 25 mL koja je zatim do vrha nadopunjena deioniziranom vodom te promućkana.

Otopina 0.001 M natrijeva dodecilsulfata

Na analitičkoj vagi odvagano je 0.00721 g NaDDS-a molarne mase 288.38 g/mol i preneseno u odmjernu tikvicu od 25 mL koja je zatim do vrha nadopunjena deioniziranom vodom te promućkana.

Otopina 0.1 M natrijeva dodecilsulfata

Na analitičkoj vagi odvagano je 0.72095 g NaDDS-a molarne mase 288.38 g/mol i preneseno u odmjernu tikvicu od 25 mL koja je zatim do vrha nadopunjena deioniziranom vodom te promućkana.

Otopina 0.001 M natrijeva tretafenilborata

Na analitičkoj vagi odvagano je 0.00856 g NaTPB-a molarne mase 342.23 g/mol i preneseno u odmjernu tikvicu od 25 mL koja je zatim do vrha nadopunjena deioniziranom vodom te promućkana.

Otopina 0.5 M natrijeva acetata

Na analitičkoj vagi odvagano je 1.02544 g CH_3COONa molarne mase 82.035 g/mol i preneseno u odmjernu tikvicu od 25 mL koja je zatim do vrha nadopunjena deioniziranom vodom te promućkana.

Otopina 3 M natrijeva acetata

Na analitičkoj vagi odvagano je 6.15263 g CH_3COONa molarne mase 82.035 g/mol i preneseno u odmjernu tikvicu od 25 mL koja je zatim do vrha nadopunjena deioniziranom vodom te promućkana.

Otopina 0.5 M kalijeva klorida

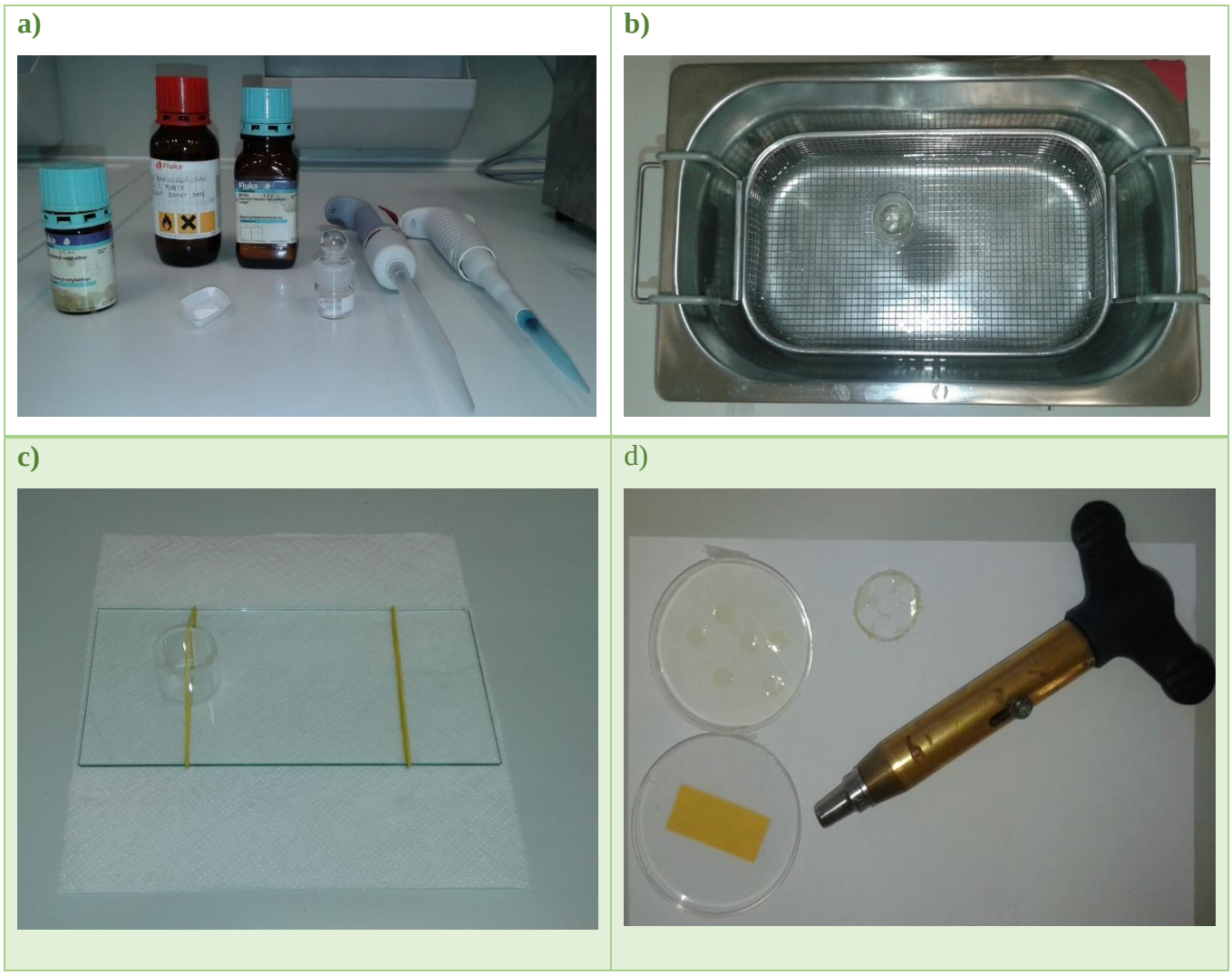
Na analitičkoj vagi odvagano je 0.932 g KCl-a molarne mase 74.56 g/mol i preneseno u odmjernu tikvicu od 25 mL koja je zatim do vrha nadopunjena deioniziranom vodom te promućkana.

Otopina 3 M kalijeva klorida

Na analitičkoj vagi odvagano je 5.592 g KCl-a molarne mase 74.56 g/mol i preneseno u odmjernu tikvicu od 25 mL koja je zatim do vrha nadopunjena deioniziranom vodom te promućkana.

3.3.2. Priprema membrane

Odvagano je 0.00543 g senzorskog materijala tetraoktadecilamonijeva tetrafenilborata (TODA-TPB) i otopljeno u 2 mL THF-a. Odvagano je 0.0584 g PVC-a i pomiješano sa 117 μL *o*-NPOE-a kao plastifikatora. Otopina senzorskog materijala i THF-a pomiješa se sa smjesom PVC-a i *o*-NPOE-a i nastala otopina se izmiješa na ultrazvučnoj kupelji. Nastala bistra otopina izlije se u stakleni prsten promjera 24 mm koji je pričvršćen na staklenu ravnu ploču i ostavi stajati najmanje 24 h kako bi otapalo isparilo. Kada otapalo ispari (THF), ukloni se stakleni prsten. Nakon polimerizacije, membrana se reže pomoću posebnog rezača za membranu na diskove promjera 5 mm. Prikaz izrade membrane nalazi se na slici 11.



Slika 11. Prikaz priprave membrane:

a) Kemikalije i pribor za izradu membrane;
b) Homogeniziranje membrane u ultrazvučnoj kupelji;
c) Imobilizacija membrane i očvršćivanje;
d) Rezač za membranu i izrezana membrana na diskove.

3.3.3. Sastavljanje elektrode

Izrezana membrana promjera 5 mm se učvršćuje na nosač membrane koji se navije na plastično tijelo elektrode. U unutarnju indikatorsku elektrodu ulije se unutarnji elektrolit i postavi se drugi

dio vanjske elektrode. Na vanjski dio elektrode pričvrsti se poklopac s membranom. Rastavljenja Philipsova elektroda prikazana je na slici 12.

Slika 12. Prikaz dijelova tijela Philipsove elektrode.

3.3.4. Održavanje i vijek trajanja senzora

Senzor TODA-TPB se između mjerenja čuva u deioniziranoj vodi, a prije svakog mjerenja potrebno ga je oprezno osušiti. Rezultati su se pogoršali nakon šest mjeseci svakodnevnog korištenja. Tijekom mjerenja potenciometrijske titracije dobivene su krivulje bile manje simetrične i s nižim skokom potencijala u usporedbi s početnim mjerenjem, a tijekom mjerenja odzivnih karakteristika senzora rezultati su bili 5 % niži.

3.4. Postupak mjerenja

Sva mjerenja i titracije izvršena su pri sobnoj temperaturi, pomoću magnetske miješalice i bez podešavanja pH vrijednosti.

3.4.1. Potenciometrijske titracije

Istraženo je šest različitih unutarnjih elektrolita: NaCl, LiCl, NaDDS, NaTPB, CH_3COONa i KCl koji su pripravljeni na dva nivoa koncentracije i korišteni u TODA-TPB senzoru. Za potenciometrijske titracije NaDDS koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ M služio je kao analit, a CPC iste koncentracije je služio kao kationski titrant. Ukupni volumen otopine za potenciometrijsku titraciju bio je 25 mL. Titrator je bio podešen na program DET (engl. *Dynamic Equivalence point titration*) sa signalnim driftom od 5 mV/min i ravnotežnim vremenom od 30 minuta. Potenciometrijske titracije su napravljene svaki put kada se mijenjao unutarnji elektrolit kako bi se uspostavila ravnoteža između membrane i unutarnjeg elektrolita. Poslije potenciometrijskih titracija ispitane su odzivne karakteristike senzora.

3.4.2. Ispitivanje odzivnih karakteristika senzora

Istražene su odzivne karakteristike TODA-TPB senzora na $5 \cdot 10^{-5}$ M NaDDS sa šest različitih unutarnjih elektrolita na dva nivoa koncentracije u vodi bez pauze, u vodi s pauzom od 30 minuta i u otopini 0.01 M Na_2SO_4 s pauzom od 30 minuta između mjerenja. Mjerenja s pauzom napravljena su kako bi se istražio učinak dodatnog vremena za uspostavljanje ravnoteže između membrane i unutarnjeg elektrolita, a mjerenja u 0.01 M Na_2SO_4 kako bi se uvidio utjecaj ionske jakosti. Uvijek je napravljeno 5 potenciometrijskih mjerenja odzivnih karakteristika senzora i nakon njih je napravljena statistika.

Ispiranja senzora između mjerenja vršena su pomoću deionizirane vode. Tokom noći do idućeg mjerenja senzor je bio uronjen u deioniziranoj vodi.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Tenzidni ioni su sposobni formirati ionske asocijate s ionima suprotnog naboja prema sljedećoj reakciji:

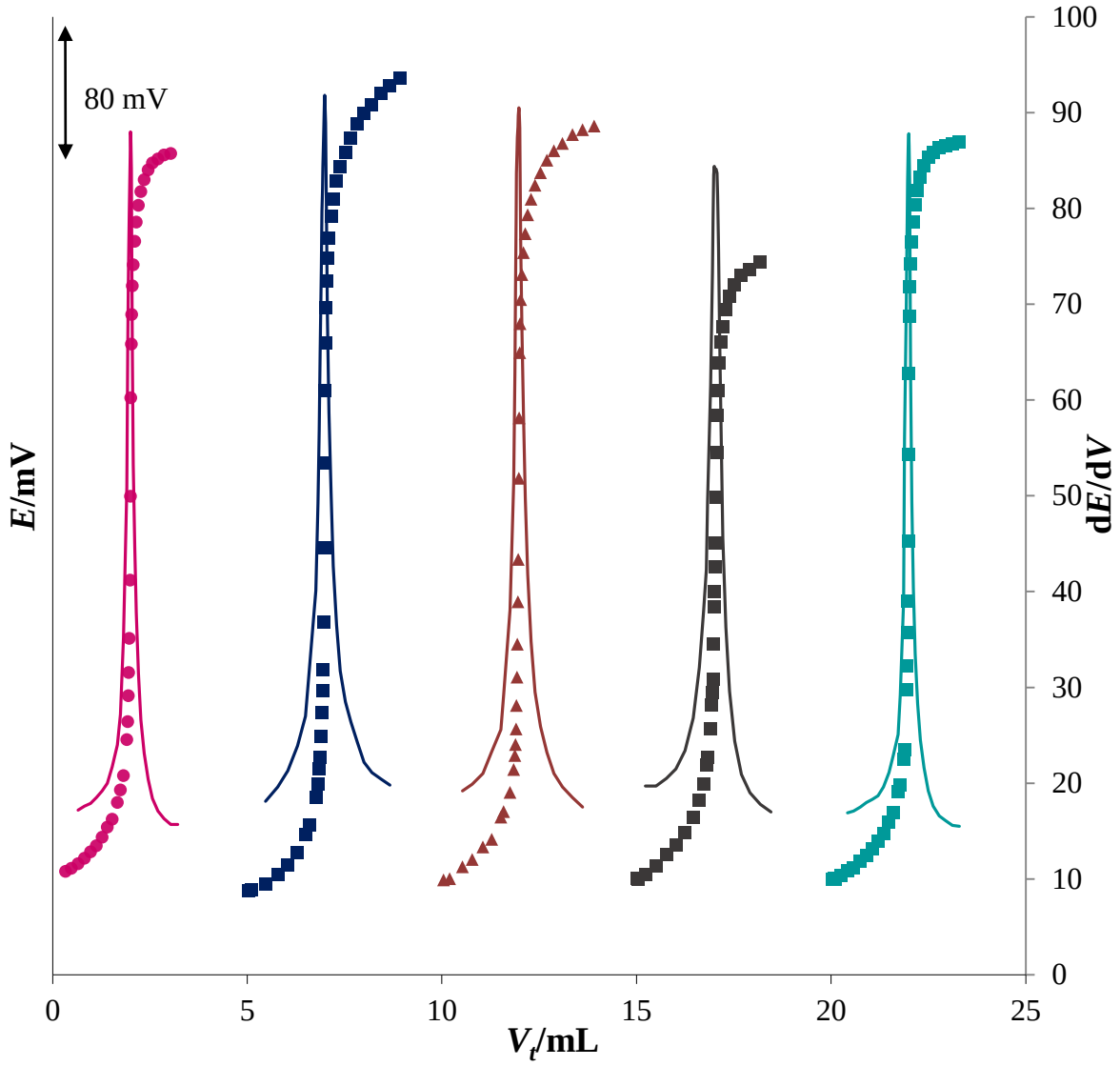
$$Cat^{+} + An^{-} \leftrightarrows CatAn \qquad (24)$$

gdje je:

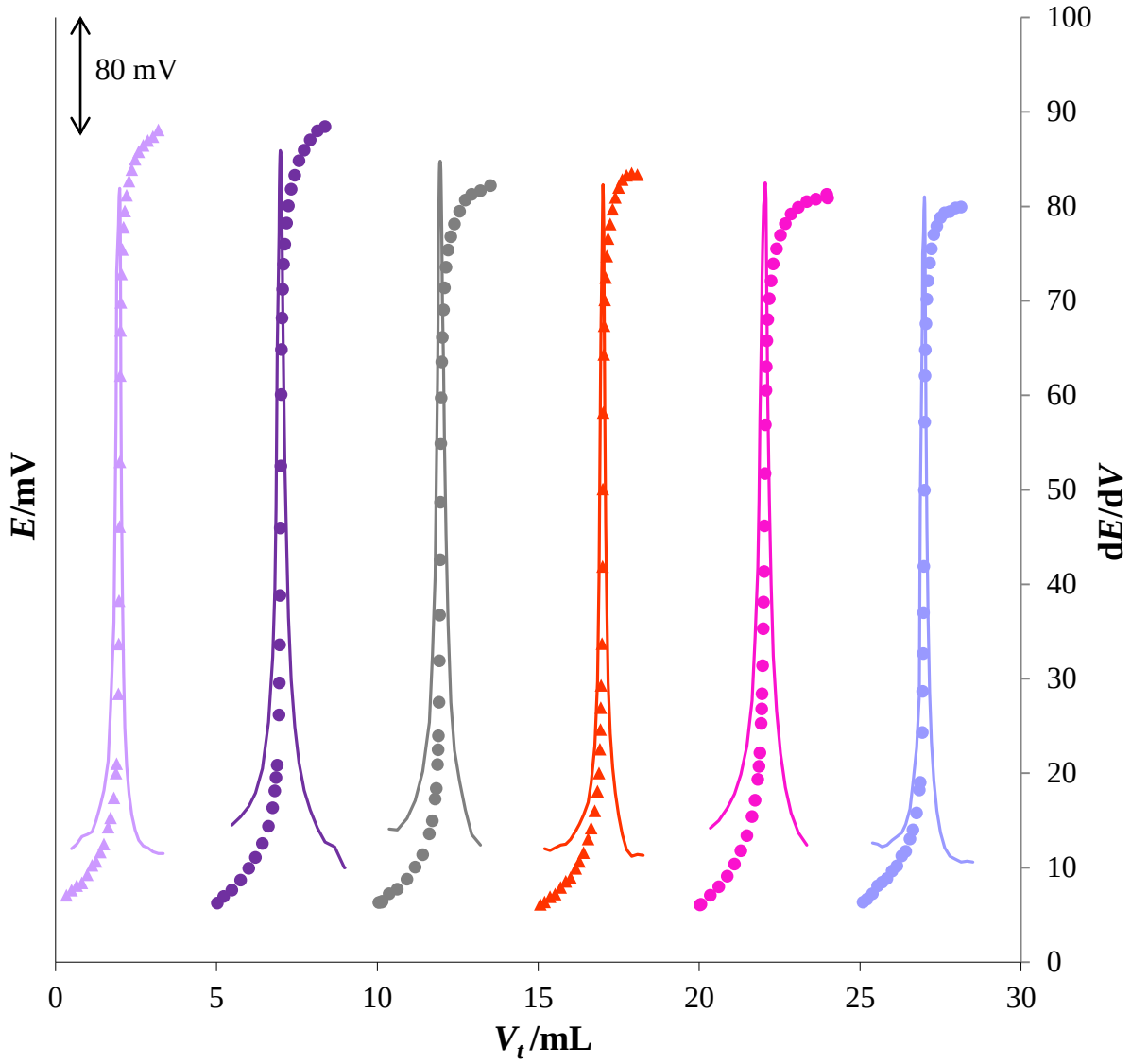
Cat^{+} - veliki kation
An^{-} - anion anionskih tenzida.

4.1. Potenciometrijska titracija anionskog tenzida

Potenciometrijske titracije napravljene su koristeći TODA-TPB senzor sa šest unutarnjih elektrolita na dva nivoa koncentracije kao detektor završne točke. Analit NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M) titriran je s titrantom CPC-om ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M). Titracijske krivulje, sa šest različitih unutarnjih elektrolita na dva nivoa koncentracije, prikazane su grafički pomoću pomoću titracijske i derivacijske krivulje (dE/dV) na slikama 13 i 14.



Slika 13. Potenciometrijske titracijske krivulje i njihove prve derivacije za NaDDS (c = 4·10^{-3} M) uz CPC (c = 4·10^{-3} M) kao titrant i TODA-TPB senzor kao detektor završne točke titracije s različitim elektrolitima (3 M CH_3COONa ●,—; 3 M NaCl ■,—; 0.1 M NaDDS ▲,—; 3M LiCl ■,—; 3 M KCl ■,—).



Slika 14. Potenciometrijske titracijske krivulje i njihove prve derivacije za NaDDS (c = 4·10^{-3} M) uz CPC (c = 4·10^{-3} M) kao titrant i TODA-TPB senzor kao detektor završne točke titracije s različitim elektrolitima (0.5 M CH_3COONa ▲,—; 0.5 M NaCl ●,—; 0.001 M NaDDS ●,—; 0.001 M NaTPB ▲,—; 0.5 M LiCl ●,—; 0.5 M KCl ●,—).

Podaci dobiveni potenciometrijskim titracijama koristeći CPC kao titrant prikazani su u tablici 5. Svi rezultati dobiveni su na temelju 5 ponavljanja potenciometrijskih titracija. Utrošak titranta u završnoj točki izračunat je na temelju derivacijske krivulje. I pri nižem i pri višem nivou koncentracije elektrolita najbolji skok potencijala pokazao je senzor s unutarnjim elektrolitom NaCl-om. Uporabom senzora s unutarnjim elektrolitom 0.5 M NaCl-om titracijska krivulja za NaDDS sa CPC-om imala je najviši skok potencijala od 404.4 mV. Uporabom

senzora s unutarnjim elektrolitom 3 M NaCl-om titracijska krivulja za NaDDS sa CPC-om imala je najviši skok potencijala od 410.8 mV. Unutarnji elektrolit CH_3COONa je bio bolji po ostalim statističkim parametrima, ali NaCl je odabran kao najbolji zbog visokog skoka potencijala. Nakon što su napravljene potenciometrijske titracije ispitane su odzivne karakteristike senzora.

Tablica 5. Statistika određivanja NaDDS uz CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M) kao titrant i TODA-TPB senzor kao detektor završne točke titracije uz različite unutarnje elektrolite (3 M NaCl, 0.5 M NaCl, 3 M KCl, 0.5 M KCl, 3 M LiCl, 0.5 M LiCl, 3 M CH_3COONa, 0.5 M CH_3COONa, 0.1 M NaDDS, 0.001 M NaDDS i 0.001 M NaTPB).

	Parametri						
Unutarnji elektroliti	**Skok potencijala u EP*[mV]**	**Vrijednost potencijala u EP [mV]a)**	**Prva derivacija u EP [mV/mL]a)**	**Točnost %**	**Preciznost**		
					SD**	**RSO**	**CV*****
3 M NaCl	410.8	-135.3 ± 9.3	76.6 ± 0.3	99.4	0.2041	0.0021	0.2054
0.5 M NaCl	404.4	11.3 ± 11.7	75.5 ± 0.3	98.8	0.4519	0.0046	0.4573
3 M KCl	386.3	12.3 ± 5.9	72.5 ± 0.5	99.6	0.3451	0.0035	0.3466
0.5 M KCl	357.1	51.5 ± 7.5	71.4 ± 0.6	99.6	0.9712	0.0098	0.9752
3 M LiCl	314.7	38.7 ± 10.0	69.8 ± 1.9	103.1	0.6886	0.0067	0.6679
0.5 M LiCl	351.5	62.4 ± 8.4	70.0 ± 5.3	103.4	0.6677	0.0065	0.6456
3 M CH_3COONa	372.4	216.0 ± 6.95	72.5 ± 0.5	100.4	0.1735	0.0017	0.1728
0.5 M CH_3COONa	393.7	204.7 ± 12.8	72.3 ± 0.3	100.5	0.3921	0.0039	0.3903
0.1 M NaDDS	376.9	470.2 ± 9.2	73.3 ± 6.6	99.8	0.3156	0.0032	0.3195
0.001 M NaDDS	375.7	581.2 ± 22.2	75.9 ± 1.1	97.9	0.9139	0.0093	0.9334
0.001 M NaTPB	369.0	574.4 ± 98.8	72.2 ± 0.9	100.8	0.7934	0.0079	0.7875

a) prosjek 5 mjerenja ± interval pouzdanosti 95 %
*EP (engl. *equivalence point*, završna točka titracije)
**SD = standardno odstupanje
*** CV = koeficijent varijacije

4.2. Odziv senzora na anionski tenzid

Elektromotorna sila se uspostavlja na membrani senzora TODA-TPB uronjenog u otopinu anionskog tenzida (analit), a definirana je prema Nernstovom izrazu:

$$E = E^0 - S \log a(An^-) \quad (25)$$

gdje je $a(An^-)$ aktivitet odgovarajućeg tenzidnog iona.

$$S = \frac{2.303RT}{zF} \quad (26)$$

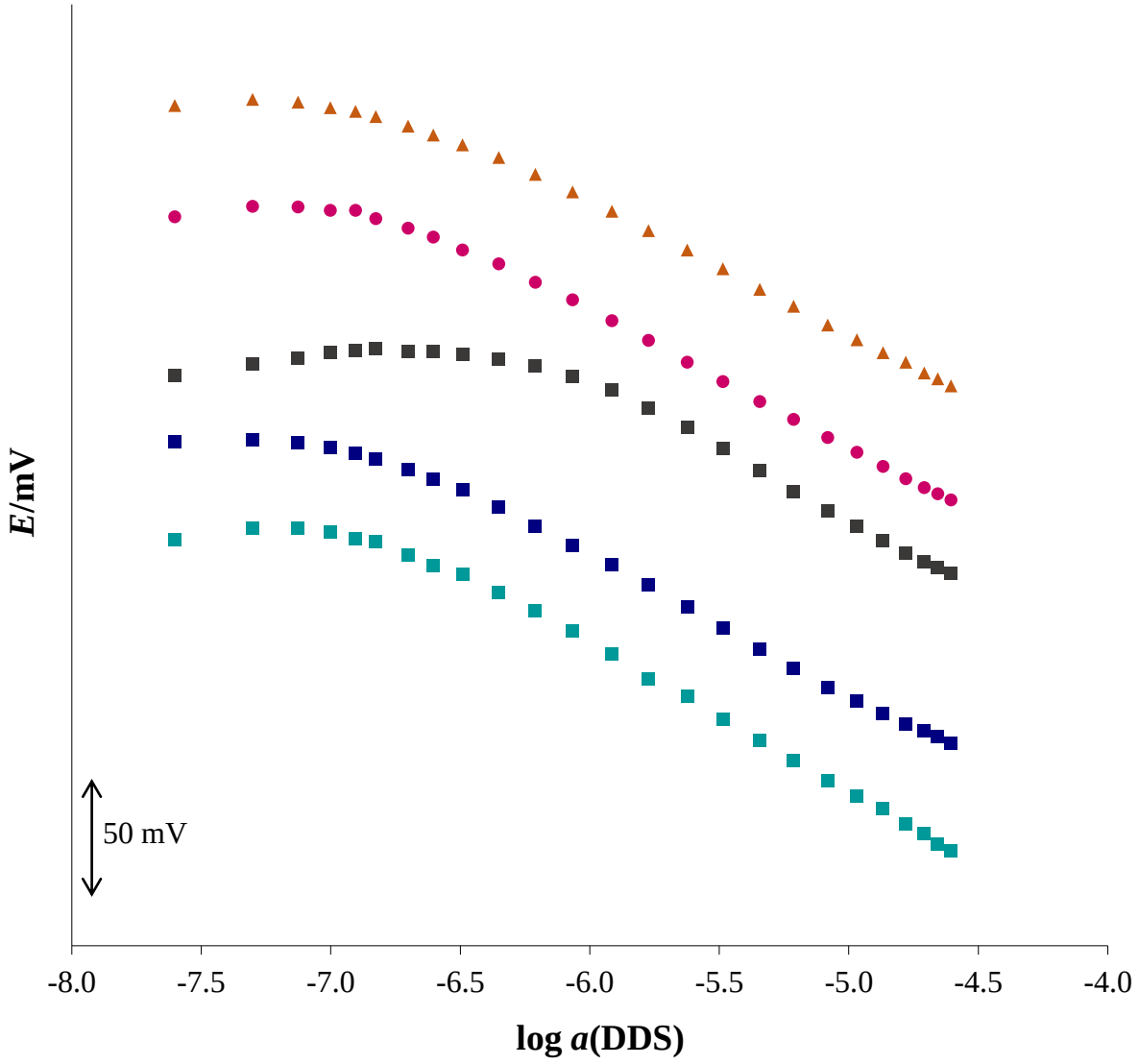
gdje S prema teorijskoj vrijednosti iznosi 0.059 V pri temperaturi od 298 K za jednovalentne ione, pozitivan je za Cat^+, a negativan za An^-.

Ispitan je učinak šest različitih unutarnjih elektrolita, pripravljenih na dva nivoa koncentracije u TODA-TPB senzoru, na granicu detekcije i nagib. Određen je najprikladniji unutarnji elektrolit za određivanje anionskog tenzida pri niskoj koncentraciji. Nagib i najniža granica detekcije bili su parametri prema kojima se odredio najbolji unutarnji elektrolit za određivanje anionskog tenzida. Statistička obrada odzivnih karakteristika TODA-TPB senzora na NaDDS ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ M) temeljena na seriji od pet mjerenja uz uporabu regresijske analize, dana je u tablici 6. Na slikama 15 do 26 prikazane su odzivne karakteristike TODA-TPB senzora s različitim elektrolitima u vodi bez pauze, u vodi s pauzom i u 0.01 M Na_2SO_4 s pauzom na anionski tenzid NaDDS ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ M). Ovisno o prirodi i koncentraciji upotrijebljenog unutarnjeg elektrolita u ISE dobiveni su različiti odzivi senzora s različitim nagibom krivulje i granicom detekcije.

Tablica 6. Statistika odzivnih karakteristika TODA-TPB senzora uz različite unutarnje elektrolite (3 M NaCl, 0.5 M NaCl, 3 M KCl, 0.5 M KCl, 3 M LiCl, 0.5 M LiCl, 3 M CH_3COONa, 0.5 M CH_3COONa, 0.1 M NaDDS, 0.001 M NaDDS i 0.001 M NaTPB) za NaDDS u H_2O bez pauze, u H_2O s pauzom, u Na_2SO_4 s pauzom.[a)]

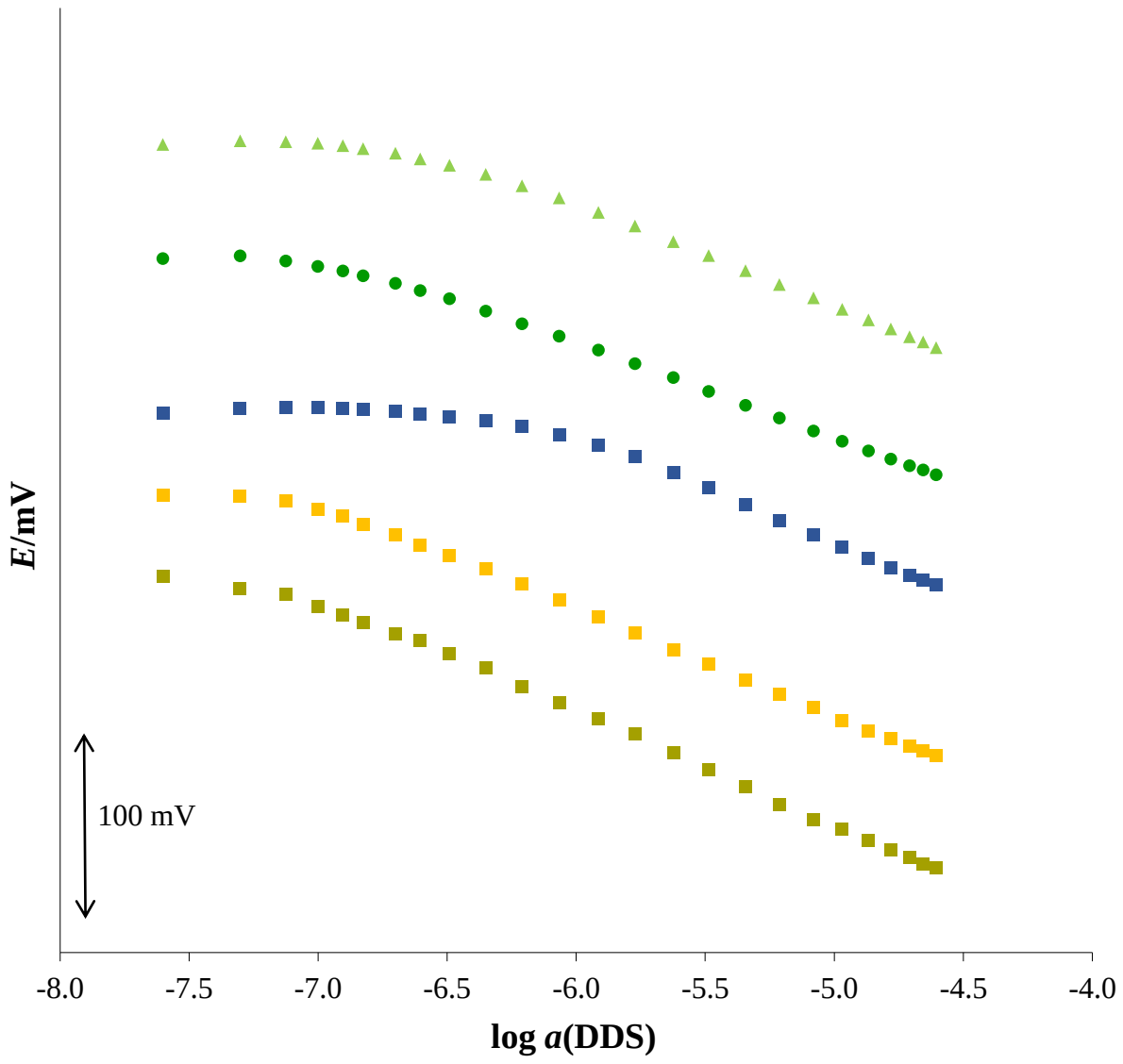
	Granica detekcije [M]			**Nagib**		
Unutarnji elektrolit	**u H_2O bez pauze**	**u H_2O s pauzom**	**u Na_2SO_4 s pauzom**	**u H_2O bez pauze**	**u H_2O s pauzom**	**u Na_2SO_4 s pauzom**
NaCl, 3 M	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$5.0 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	-58.0 ± 0.9	-59.3 ± 0.7	-57.5 ± 0.6
NaCl, 0.5 M	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$	-55.4 ± 0.7	-55.2 ± 0.4	-63.5 ± 1.6
KCl, 3 M	$2.0 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^{-7}$	$7.5 \cdot 10^{-8}$	-61.7 ± 0.6	-63.3 ± 1.4	-57.5 ± 0.6
KCl, 0.5 M	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$7.5 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	-64.1 ± 0.9	-62.6 ± 0.9	-50.8 ± 1.3
LiCl, 3 M	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	-59.7 ± 1.2	-59.1 ± 1.7	-56.1 ± 1.6
LiCl, 0.5 M	$2.4 \cdot 10^{-6}$	$8.6 \cdot 10^{-7}$	$8.6 \cdot 10^{-7}$	-67.4 ± 1.2	-65.6 ± 1.2	-63.7 ± 2.4
CH_3COONa, 3 M	$2.0 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^{-7}$	-57.0 ± 0.5	-52.4 ± 0.4	-58.7 ± 0.2
CH_3COONa, 0.5 M	$2.0 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$	-57.3 ± 0.7	-53.2 ± 0.6	-53.2 ± 0.5
NaDDS, 0.1 M	$1.3 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	-54.9 ± 0.5	-56.7 ± 0.4	-53.4 ± 0.4
NaDDS 0.001 M	$1.3 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^{-7}$	-	-50.9 ± 0.8	-56.2 ± 0.6	-
NaTPB, 0.001 M	$7.5 \cdot 10^{-8}$	-	-	-48.9 ± 1.1	-	-

a) prosjek 5 mjerenja ± interval pouzdanosti 95 %

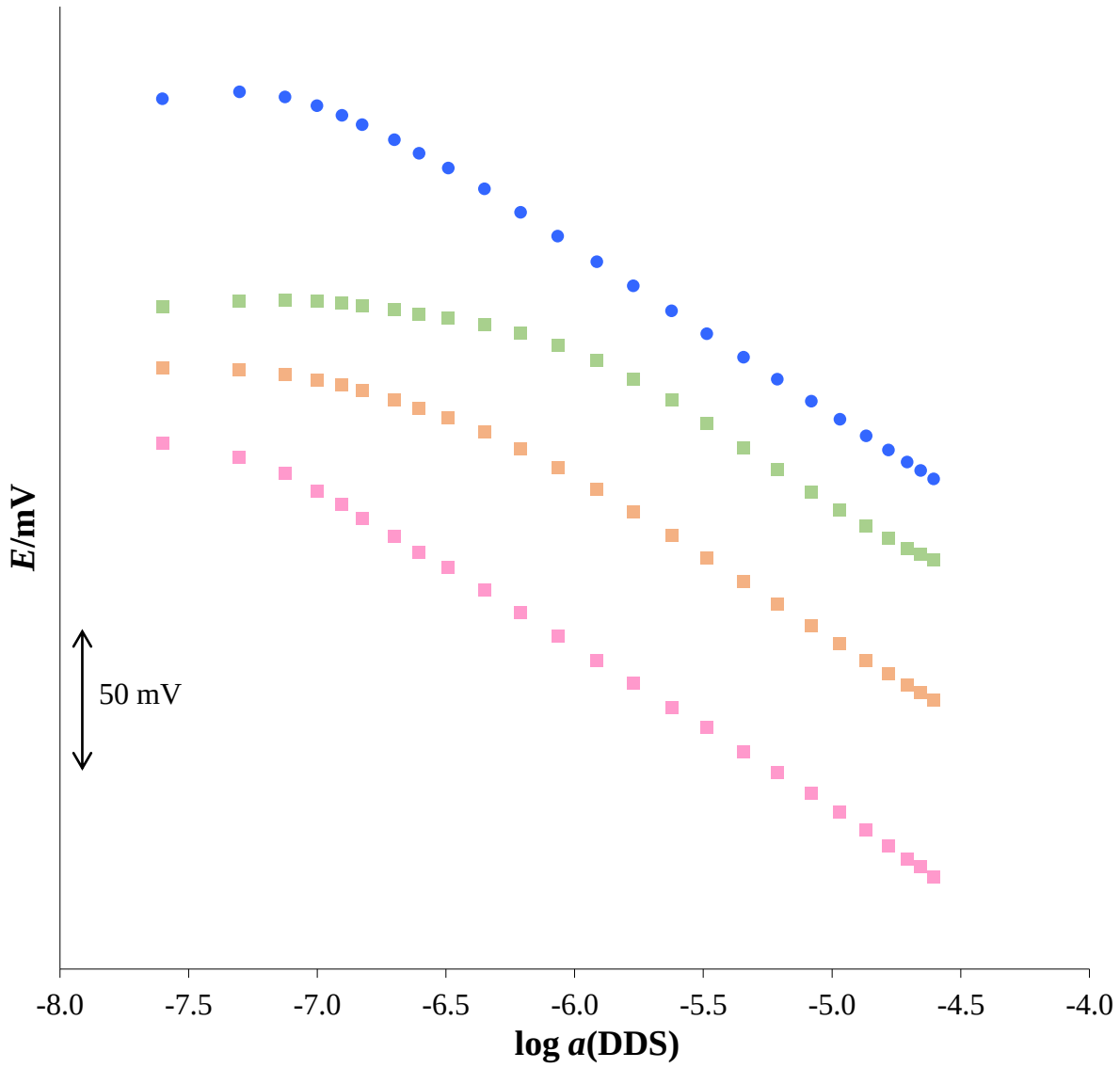


Slika 15. Odzivne karakteristike TODA-TPB senzora s različitim elektrolitima na DDS (c = 5 · 10^{-5} M) u vodi bez pauze (■ 3 M NaCl; ▲ 0.1 M NaDDS; ■ 3 M LiCl; ● 3 M CH_3COONa; ■ 3 M KCl).

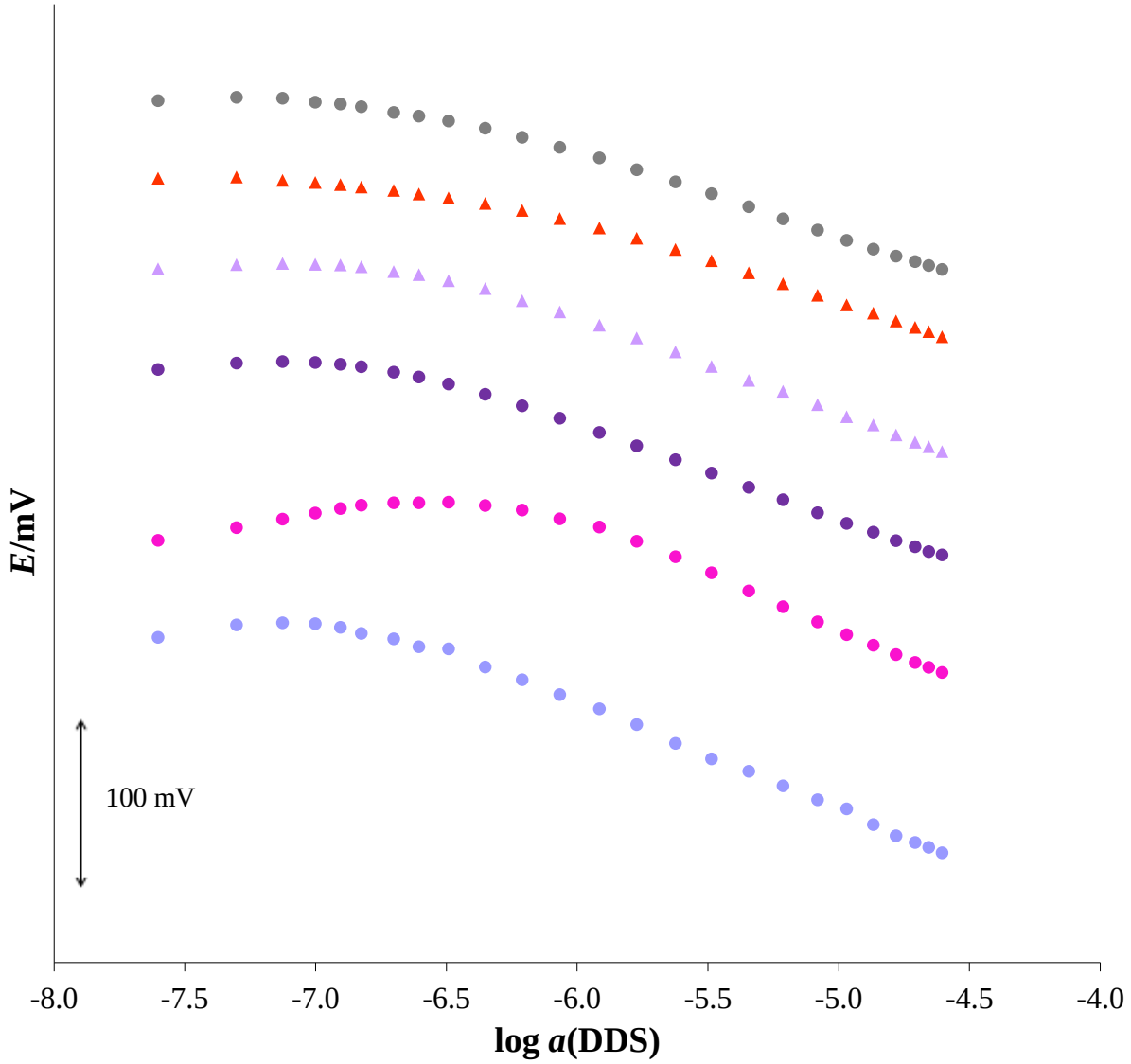
U ovoj, kao i na sljedećim slikama, krivulje su zbog preglednosti pomaknute okomito.



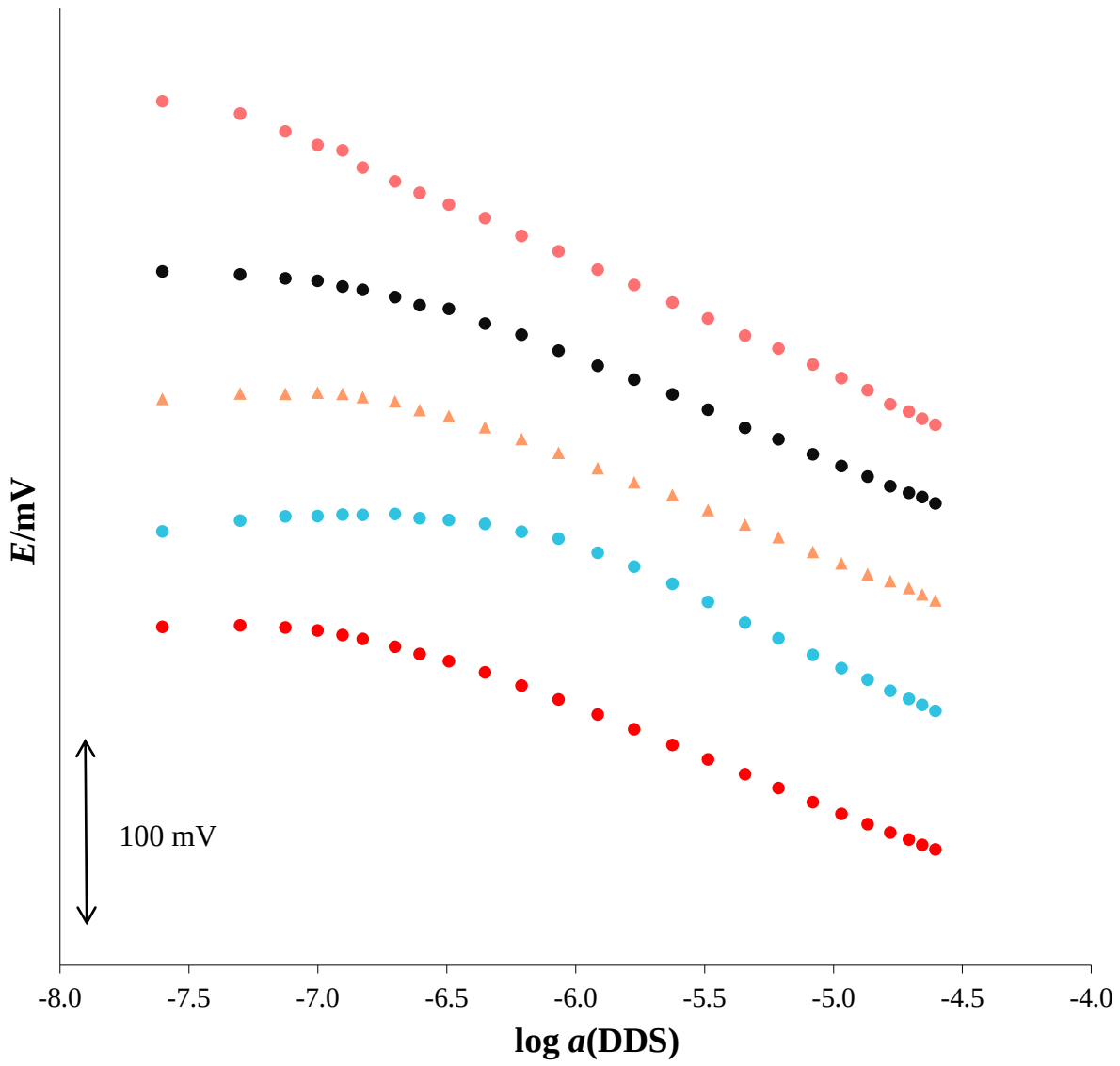
Slika 16. Odzivne karakteristike TODA-TPB senzora s različitim elektrolitima na DDS (c = 5 · 10^{-5} M) u vodi s pauzom (■ 3 M NaCl; ■ 3 M LiCl; ● 3 M CH_3COONa; ▲ 0.1 M NaDDS; ■ 3 M KCl).



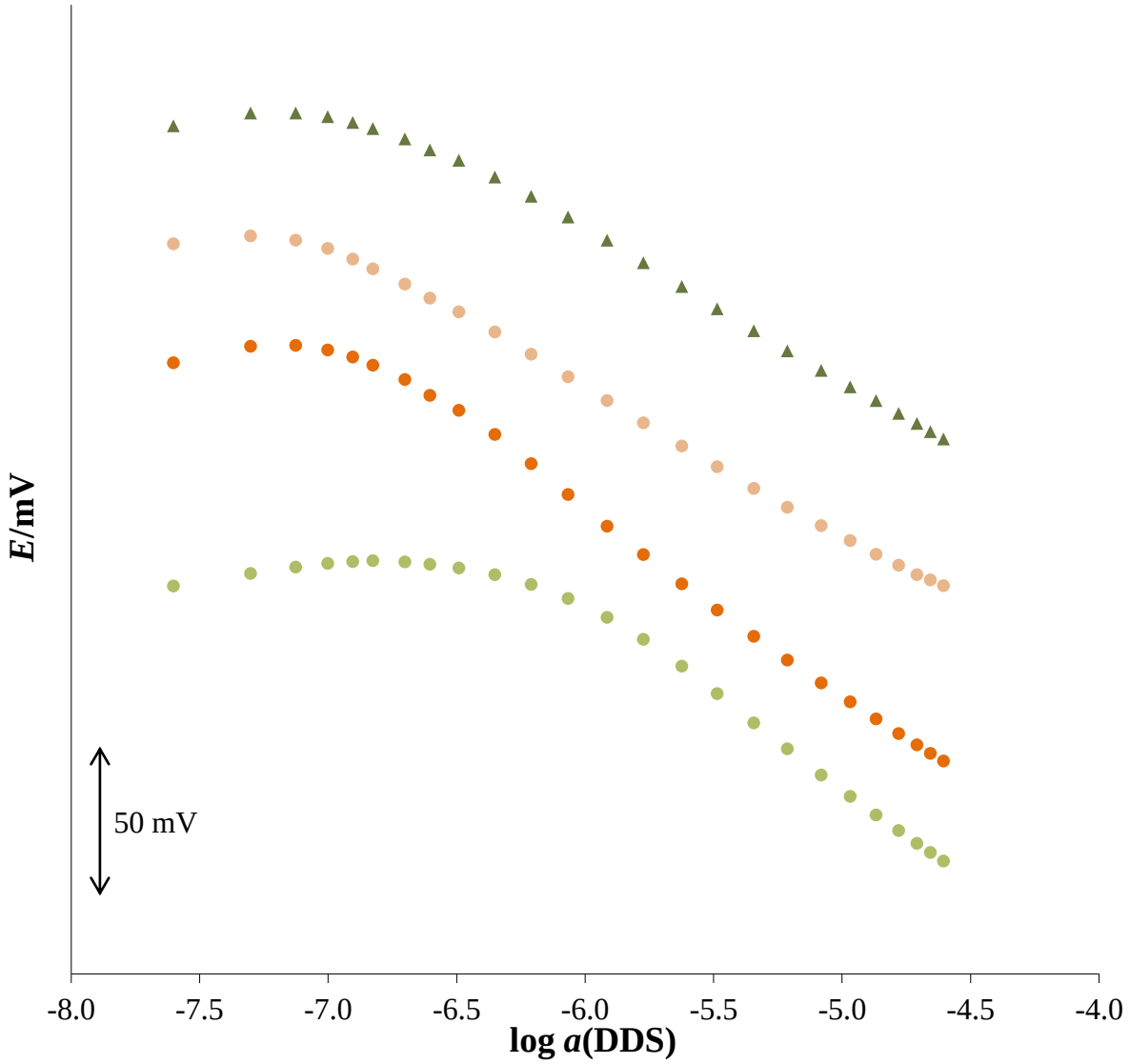
Slika 17. Odzivne karakteristike TODA-TPB senzora s različitim elektrolitima na DDS (c = 5 · 10^{-5} M) u 0.01 M Na_2SO_4 (■ 3 M NaCl; ■ 3 M LiCl; ● 3 M CH_3COONa; ■ 3 M KCl).



Slika 18. Odzivne karakteristike TODA-TPB senzora s različitim elektrolitima na DDS (c = 5 · 10^{-5} M) u vodi bez pauze (● 0.5 M NaCl; ● 0.5 M LiCl; ● 0.001 M NaDDS; ▲ 0.001 M NaTPB; ▲ 0.5 M CH_3COONa; ● 0.5 M KCl).

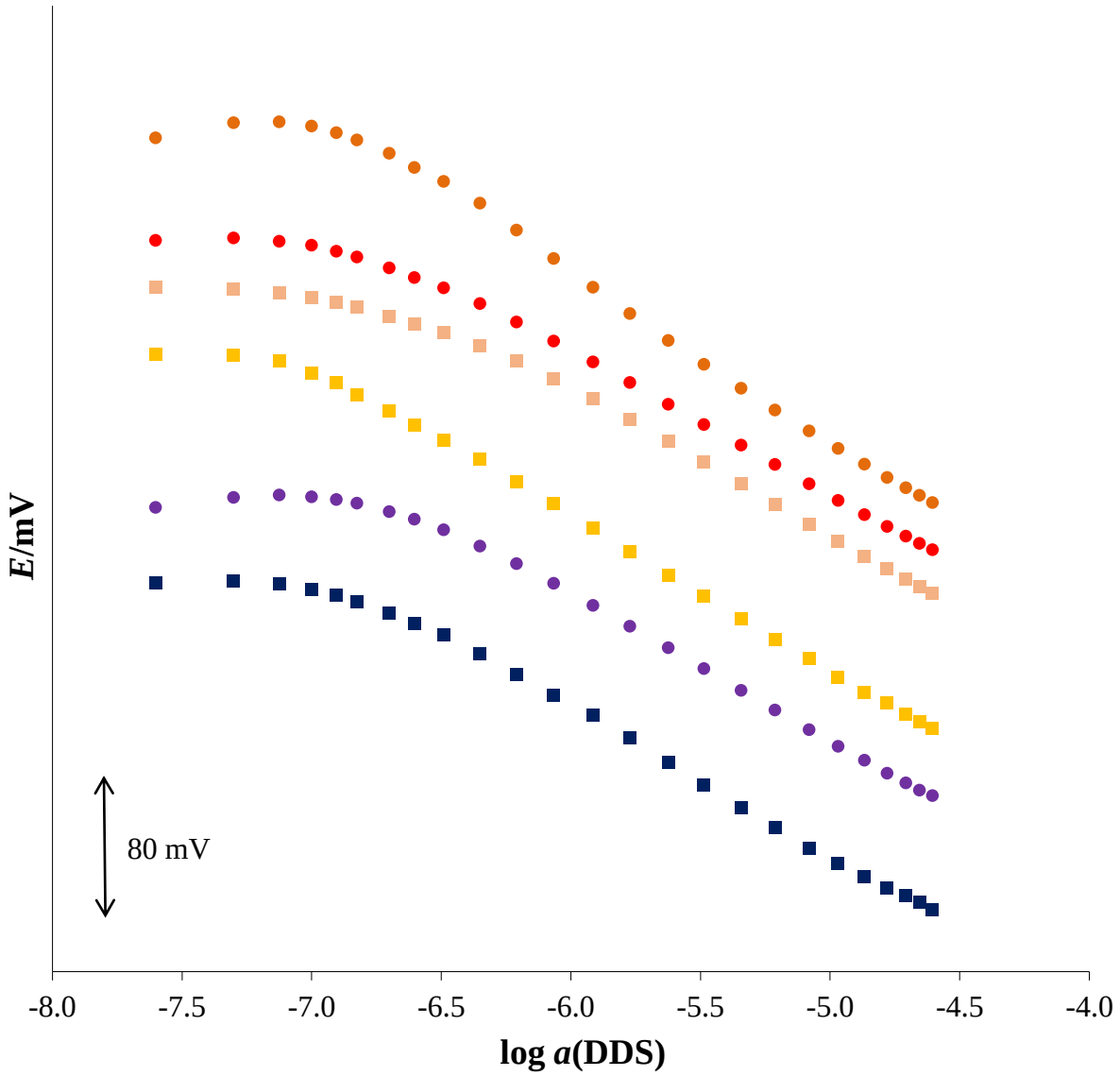


Slika 19. Odzivne karakteristike TODA-TPB senzora s različitim elektrolitima na DDS (c = 5 · 10^{-5} M) u vodi s pauzom (● 0.5 M NaCl; ● 0.001 M NaDDS; ● 0.5 M LiCl; ▲ 0.5 M CH_3COONa; ● 0.5 M KCl).

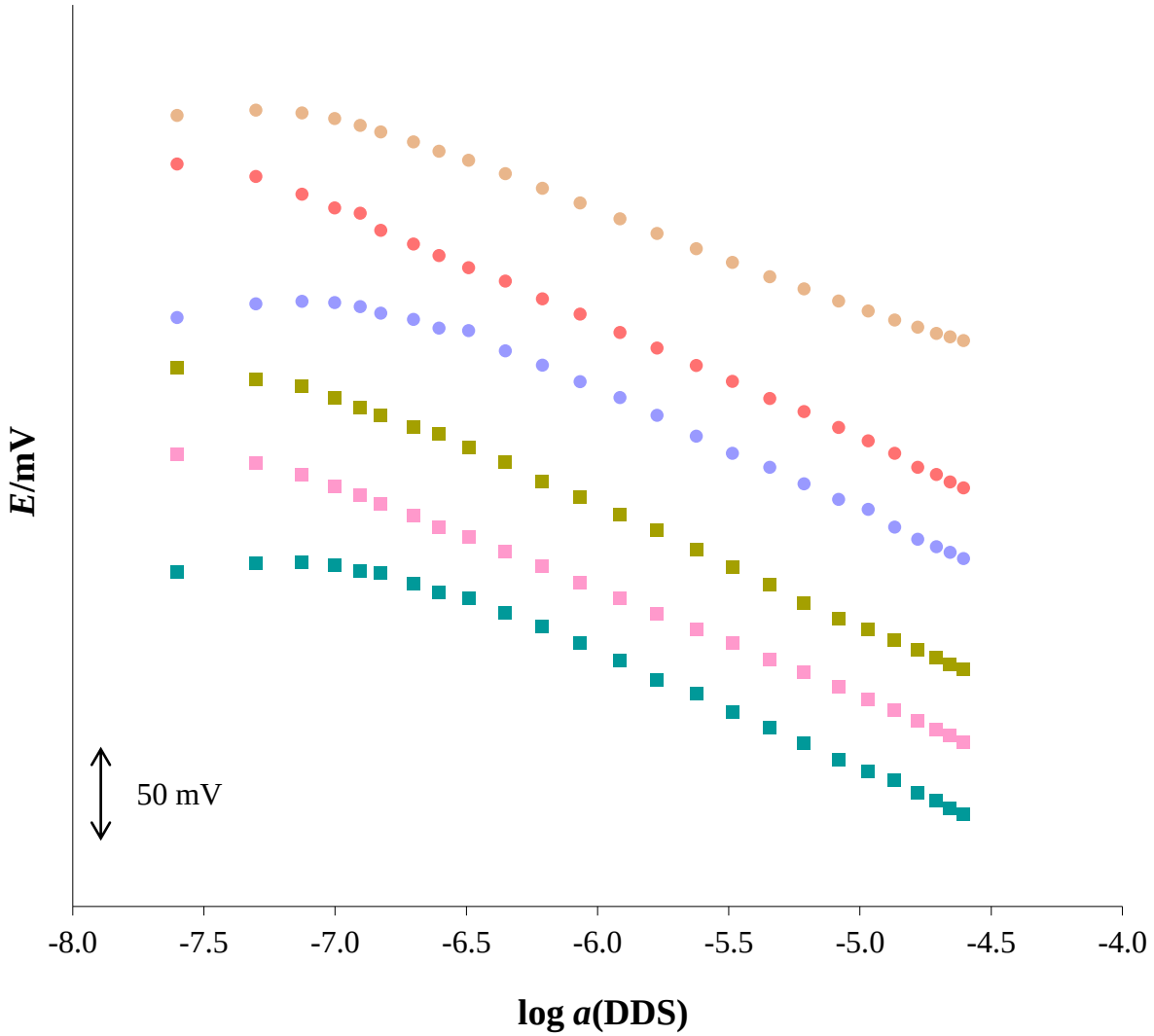


Slika 20. Odzivne karakteristike TODA-TPB senzora s različitim elektrolitima na DDS (c = 5 · 10^{-5} M) u 0.01 M Na_2SO_4 (● 0.5 M NaCl; ● 0.5 M LiCl; ▲ 0.5 M CH_3COONa; ● 0.5 M KCl).

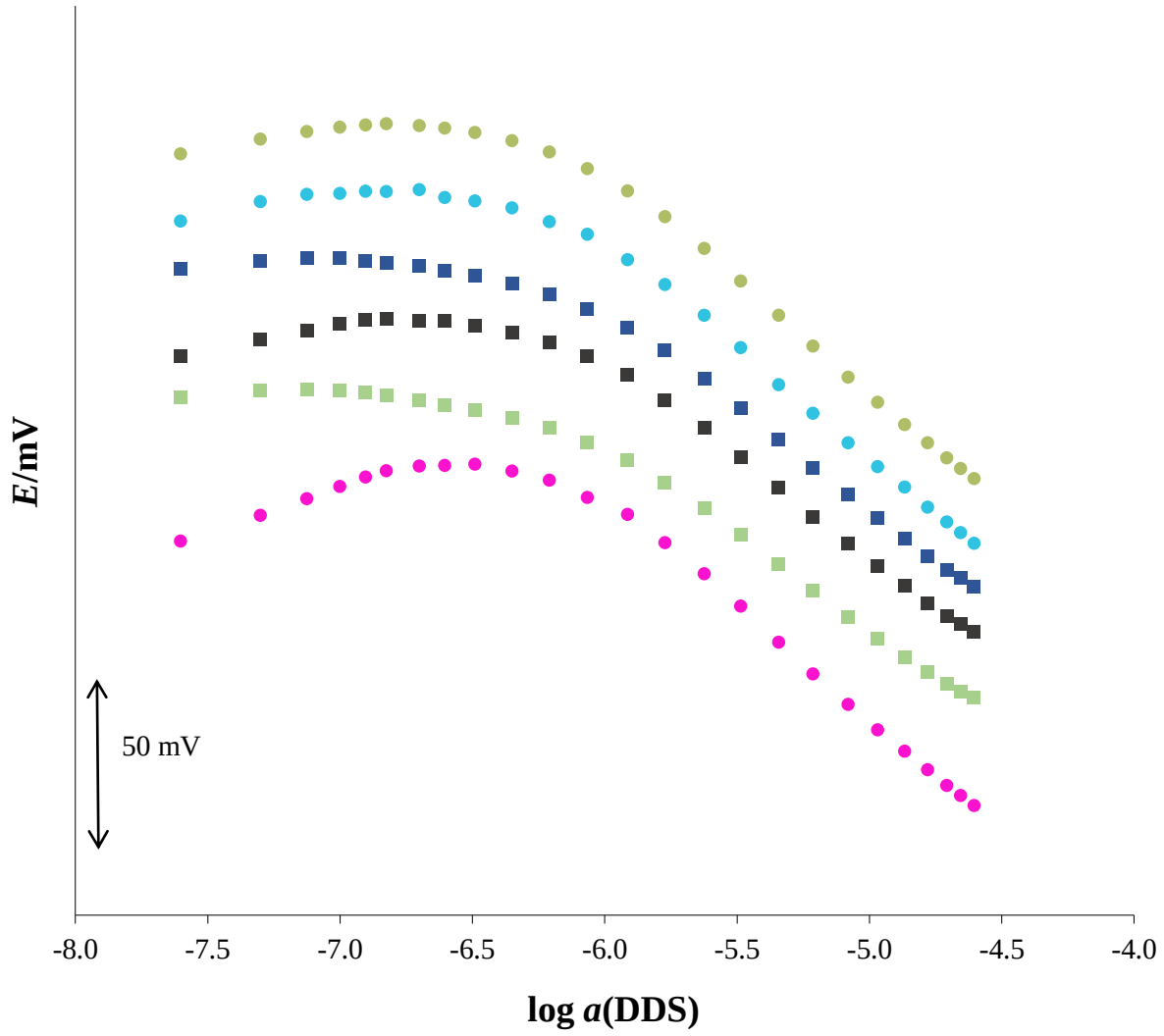
Na slikama 21 do 26 prikazane su odzivne karakteristike TODA-TPB senzora zbog jasnije usporedbe iste prirode elektrolita pri dvije razine koncentracije u vodi bez pauze, u vodi s pauzom i u 0.01 M Na_2SO_4 s pauzom na anionski tenzid NaDDS (c = 5 · 10^{-5} M).



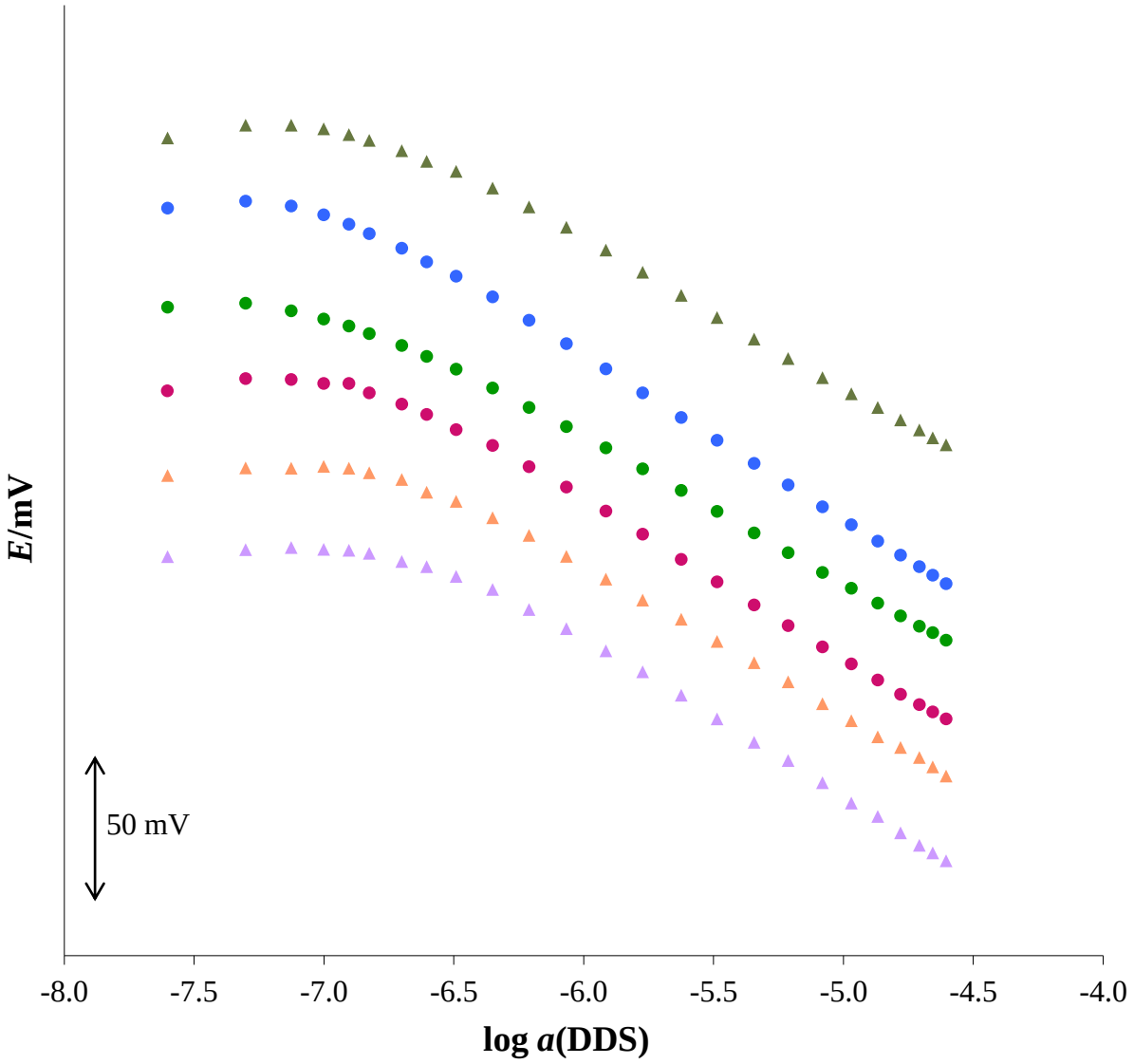
Slika 21. Odzivne karakteristike TODA-TPB senzora na DDS ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ M) u vodi (bez pauze i s pauzom) i 0.01 M Na_2SO_4 (■ 3 M NaCl u vodi bez pauze; ■ 3 M NaCl u vodi s pauzom; ■ 3 M NaCl u Na_2SO_4; ● 0.5 M NaCl u vodi bez pauze; ● 0.5 M NaCl u vodi s pauzom; ● 0.5 M NaCl u Na_2SO_4).



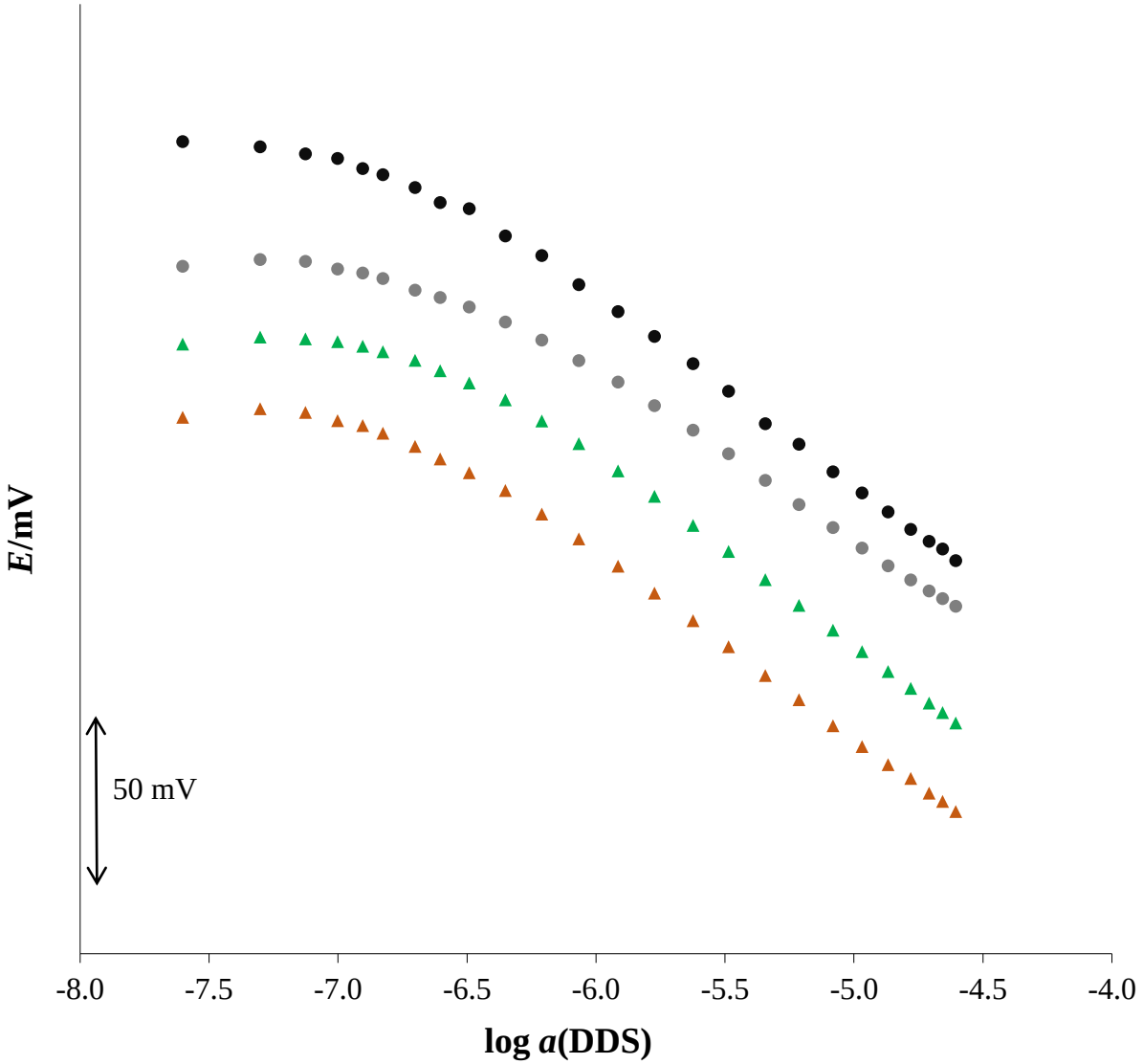
Slika 22. Odzivne karakteristike TODA-TPB senzora na DDS (c =5·10^{-5} M) u vodi (bez pauze i s pauzom) i 0.01 M Na_2SO_4 (■ 3 M KCl u vodi bez pauze; ■ 3 M KCl u vodi s pauzom; ■ 3 M KCl u Na_2SO_4; ● 0.5 M KCl u vodi bez pauze; ● 0.5 M KCl u vodi s pauzom; ● 0.5 M KCl u Na_2SO_4).



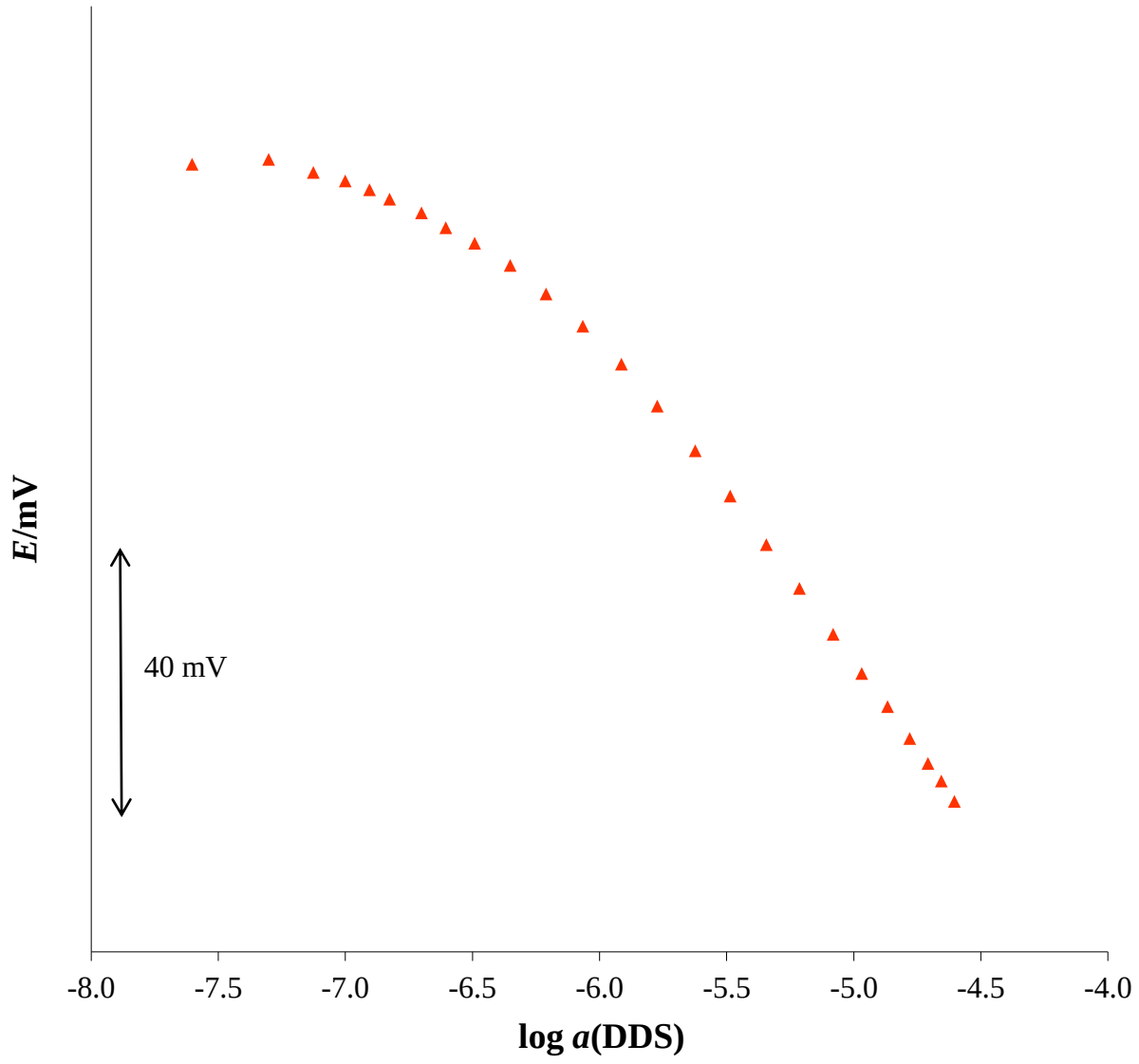
Slika 23. Odzivne karakteristike TODA-TPB senzora na DDS ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ M) u vodi (bez pauze i s pauzom) i 0.01 M Na_2SO_4 (■ 3 M LiCl u vodi bez pauze; ■ 3 M LiCl u vodi s pauzom; ■ 3 M LiCl u Na_2SO_4; ● 0.5 M LiCl u vodi bez pauze; ● 0.5 M LiCl u vodi s pauzom; ● 0.5 M LiCl u Na_2SO_4).



Slika 24. Odzivne karakteristike TODA-TPB senzora na DDS ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ M) u vodi (bez pauze i s pauzom) i 0.01 M Na_2SO_4 (● 3 M CH_3COONa u vodi bez pauze; ● 3 M CH_3COONa u vodi s pauzom; ● 3 M CH_3COONa u Na_2SO_4; ▲ 0.5 M CH_3COONa u vodi bez pauze; ▲ 0.5 M CH_3COONa u vodi s pauzom; ▲ 0.5 M CH_3COONa u Na_2SO_4).



Slika 25. Odzivne karakteristike TODA-TPB senzora na DDS ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ M) u vodi (bez pauze i s pauzom) i 0.01 M Na_2SO_4 (▲ 0.1 M NaDDS u vodi bez pauze; ▲ 0.1 M NaDDS u vodi s pauzom; ● 0.001 M NaDDS u vodi bez pauze; ● 0.001 M NaDDS u vodi s pauzom).



Slika 26. Odzivne karakteristike TODA-TPB senzora na DDS ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ M) u vodi bez pauze (▲ 0.001 M NaTPB).

Vrijednosti nagiba izračunate su iz linearnih područja kalibracijskih krivulja na seriji od 5 mjerenja primjenom regresijske analize. Granice detekcije određene su prema IUPAC-ovim preporukama.

TODA-TPB senzor s unutarnjim elektrolitom 0.001 M NaTPB-om je pokazao sub-Nernstovski nagib (-48.9 ± 1.1 mV/dekada aktiviteta) s granicom detekcije $7.5 \cdot 10^{-8}$ M u vodi bez pauze za DDS anion. Unutarnji elektrolit 0.001 M NaTPB-a pokazalo je najnižu granicu detekcije, ali njegov nagib bio je izrazito nizak stoga je uklonjen iz daljnjeg istraživanja. Više koncentracije NaTPB-a nisu bile prihvatljive zbog koekstrakcije u membranskoj fazi. TODA-TPB senzor s

unutarnjim elektrolitom 3 M LiCl-om je pokazao Nernstovski nagib (-59.7 ± 1.2 mV/dekada aktiviteta) s granicom detekcije $1.2 \cdot 10^{-6}$ M u vodi bez pauze za DDS anion. Uporaba 3 M LiCl-a kao unutarnjeg elektrolita rezultirala je najboljim nagibom, međutim vrijednosti granice detekcije nisu bile dovoljno niske. Niže granice detekcije od 3 M LiCl-a pokazala su mjerenja s 3 M NaCl-om gdje je TODA-TPB senzor pokazao Nernstovski nagib (-58.0 ± 0.9 mV/dekada aktiviteta) s granicom detekcije $1.0 \cdot 10^{-7}$ M u vodi bez pauze za DDS anion. Mjerenja s pauzom u vodi za većinu unutarnjih elektrolita pokazala su se dobra jer su rezultirali boljim nagibom i nižom granicom detekcije što je bilo i za očekivati s obzirom na produljeno vrijeme za uspostavljanje ravnoteže u membrani. Mjerenja u 0.01 M Na_2SO_4 s pauzom pokazala su se još bolja od mjerenja u vodi s pauzom zbog podešavanja ionske jakosti koja je ubrzala odziv senzora.

5. ZAKLJUČAK

Izrađen je senzor TODA-TPB 3% i pripravljeno je šest različitih unutarnjih elektrolita: NaCl, LiCl, NaDDS, NaTPB, CH_3COONa i KCl na dva nivoa koncentracije. Napravljene su potenciometrijske titracije (titriran je $4 \cdot 10^{-3}$ M NaDDS sa $4 \cdot 10^{-3}$ M CPC-om) uz senzor TODA-TPB, sa šest različitih unutarnjih elektrolita, kao detektor završne točke titracije. Ovisno o prirodi i koncentraciji unutarnjeg elektrolita dobiveni su različiti skokovi potencijala. Najviši skok potencijala pokazao je unutarnji elektrolit 3 M NaCl. Nakon potenciometrijske titracije istražene su odzivne karakteristike (nagib i granica detekcije) TODA-TPB senzora sa šest različitih unutarnjih elektrolita na dva nivoa koncentracije na $5 \cdot 10^{-5}$ M NaDDS u vodi bez pauze, u vodi s pauzom i u 0.01 M Na_2SO_4. Utjecaj dodatnog vremena između mjerenja utjecao je na uspostavljanje ravnoteže između membrane i unutarnjeg elektrolita, a 0.01 M Na_2SO_4 na uspostavljanje veće ionske jakosti, stoga je to za većinu unutarnjih elektrolita pogodovalo boljem nagibu i nižoj granici detekcije. Parametri koji su odredili odabir najboljeg unutarnjeg elektrolita su nagib i niska granica detekcije za ispitivani anionski tenzid. Unutarnji elektrolit 3 M NaCl je pokazao najbolji rezultat zbog toga što je njegov rezultat nagiba bio najbliži Nernstovskom nagibu te je imao nisku granicu detekcije na anionski tenzid NaDDS ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ M). Vijek trajanja senzora je šest mjeseci, a nakon toga pogoršali su se rezultati mjerenja potenciometrijske titracije i odzivnih karakteristika senzora.

6. LITERATURNA VRELA

1. I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media Print, Zagreb, 2010.
2. M. Hajduković, Određivanje anionskih tenzida u realnim sustavima metodom injektiranja u protok, Specijalistički rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Institut Ruđer Bošković Zagreb, Poslijediplomski specijalistički interdisciplinarni studij Zaštita prirode i okoliša, Osijek, 2016.
3. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
4. R. Matešić-Puač, M. Sak-Bosnar, D. Madunić-Čačić, Z. Grabarić, A new high sensitive potentiometric sensor for anionic surfactants, Hrvatski simpozij o elektrokemiji, (2006) 221-227.
5. A. Komanović-Stanisavljev, A. Perić-Grujić, M. Sak-Bosnar, Modelling and optimization of surfactant sensor response characteristics for the use in surface water and wastewater analysis, Zaštita materijala 55 (2014) 45- 48.
6. N. Sakač, Novi potenciometrijski amilazni senzor, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011.
7. V. Rumenjak, I. Kruhak, S. Milardović, B. Borovnjak-Zlatarić, D. Iveković, Uređaj za mjerenje koncentracije natrija, kalija, ioniziranog kalcija i klorida u krvi i urinu, Biochemica Medica 6 (1996) 223-237.
8. S. Luterotti, D. Bicanic, Odabrane teme iz bioanalitike, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2013.
9. J. Havas, Ion-and Molecule-selective Electrodes in Biological Systems, Akadémian Kiadó, Budapest, 1985.
10. J. Koryta, Theory and application of ion-selective electrodes, Analytica Chimica Acta 61 (1972) 329-411.
11. M. S. Frant, History of the early Commercialization of ion-selective electrodes, Analyst 199 (1994) 2293-2301.
12. B. C. Pressman, E. J. Harris, W. S. Jagger, J. H. Johnson, Antibiotic-mediated transport of alkali ions across lipid barriers, Proceedings of the *National Academy* of *Sciences* of the United States of America 53 (1967) 1949-1956.

13. D. Amman, Ion-Selective Microelectrodes: Principels, Design and Application, Springer – Verlag, Zürich, 1986.
14. H. K. Wipf, L. A. R. Pioda, Z. Štefanac, W. Simon, Komplexe yon Enniatinen und anderen Antibiotika niit Alkalimetallionen. Helvetica Chimica Acta 51 (1968) 377-381.
15. C. Gavach, P. Seta, Dosage potentiometrique des ions alkyl-trimethyl-ammonium a longue chaine et tetrabutyl-ammonium, Analytica Chimica Acta 5 (1970) 407–412.
16. C. Gavach, C. Bertrand, Electrodes specifiques d`anions a longue chains hydrocarbonee: application au dosage potentiomètriquè e dètegents anioniques, Analytica Chimica Acta 55 (1971) 385–393.
17. O. Galović, M. Samardžić, D. Derežić, D. Madunić-Čačić, M. Sak-Bosnar, Potentiometric titration of micromolar levels of anionic surfactants in model effluents using a sensitive potentiometric sensor, International Journal of Electrochemical Science 7 (2012) 1522-1531.
18. M. Buzuk, Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
19. O. Galović, M. Samardžić, S. Petrušić, M. Sak-Bosnar, Application of new potentiometric sensor for determination of anionic surfactants in wastewater, Chemical and biocheical engineering quarterly 29 (2015) 307-313.
20. M. Hajduković, Fizikalno-kemijska i analitička karakterizacija funkcionaliziranih nanomaterijala kao potencijalnih tenzidnih senzora, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
21. M. Samardžić, O. Galović, S. Petrušić, M. Sak-Bosnar, The analysis of anionic surfactants in effluents using a DDA-TPB potentiometric sensor, International Journal of Electrochemical Science 9 (2014) 6166-6181.
22. M. Kaštelan-Macan, Kemijska analiza u sustavu kvalitete, Školska knjiga, Zagreb, 2003.
23. D. Madunić-Čačić, Razvoj i konstrukcija novih potenciometrijskih senzora za anionske i neionske tenzide, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008.
24. D. Madunić-Čačić, M. Sak-Bosnar, O. Galović, N. Sakač, R. Matešić-Puač, Determination of cationic surfactants in pharmaceutical disinfectants using a new sensitive potentiometric sensor, Talanata 76 (2008) 259-264.

25. M. Sak-Bosnar, R. Matešić-Puač, D. Madunić-Čačić, Z. Grabarić, New potentiometric sensor for determination of low levels of anionic surfactants in industrial effluents, Tenside Surfactants Detergents 43 (2006) 82-87.
26. N. Lakshminarayanaiah, Membrane Electrodes, Academic Press, New York, 1976.
27. P. Bühlman, E. Pretsch, E. Bakker, Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes, Chemical Reviews 98 (1998) 1593-1688.
28. A. Radu, T. Radu, C. McGraw, P. Dillingham, S. Anastasova-Ivanova, D. Diamond, Ion selective electrodes in environmental analysis, Journal in Serbian Chemical Society 78 (2013) 1729-1761.
29. K. Vitros, Potentiometric titrations based on ion-pair formation, Ion-Selective Electrode Reviews 7 (1985) 77-164.
30. B. J. Birch, R. N. Cockroft, Analysis of ionic surfactants in the detergent industry using ion-selective electrodes, Ion-Selective Electrode Reviews 4 (1981) 1-41.
31. A. Hulanicki, S. Geab, F. Ingman, Chemical sensors definitions and classifications, Pure and Applied Chemistry 63 (1991) 1247-1250.
32. R. Matešić-Puač, M. Sak-Bosnar, M.Bilić, Potentiometric determinations of soaps and mixtures of soaps with anionic surfactants using a new surfactant sensor, Tenside Surfactants Detergents 39 (2002) 72-76.
33. L. M. Morettp, K. Karcher, Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors, Springer, New York, 2014.
34. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, Fundamentals of Analytical Chemistry, USA, 2014.
35. D. Harvey, Modern Analytical Chemistry, The McGraw-Hill Companies, North America, 2000.
36. D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, THOMSON Brooks/Cole, USA, 2007.
37. P. Gründler, Chemical Sensors, Springer, Berlin, 2007.
38. R.W. Cattrall, P. J. Iles, I. C. Hamilton, Photocured polymers in ion-selective electrode membranes, Analytica Chimica Acta 169 (1985) 403-406.
39. A. Ceresa, T. Skolaski, E. Pretsch, Influence od key parameters on the lower detection limit and response function of solvent polymeric membrane ion-selective electrodes, Journal of Electroanalytical Chemistry 501 (2001) 70–76.

40. T. Skolaski, A. Ceresa, T. Zwickl, E. Pretsch, Large Improvement of the Lower Detection Limit of Ion-Selective Polymer Membrane Electrodes, Journal of the America Chemiacl Society 119 (1997) 11347-11348.
41. B. J. Birch, D. E. Clarke, Surfactant-selective electrodes, Part I. An improved liquid ionexchanger, Analytica Chimica Acta 67 (1973) 387-393.
42. N. Ishibashi, T. Masadome, T. Imato, Surfactant-selective electrode based on poly(vinyl chloride) membrane plasticized with o-nitrophenyl octyl ether, Analitical Sciences 2 (1986) 487-488.
43. M. J. Segui, J. Lizondo-Sabater, A. Benito, R. Martinez-Manez, T. Pardo, F. Sancenon, J.Soto, A new ion-selective electrode for anionic surfactants, Talanta 71 (2007) 333-338.
44. O. Galović, M. Samardžić, M. Sak-Bosnar, A New Microsensors fot the Determination od Anionic Surfactants in Commercial Products, International Journal of Electrochemical Science 10 (2015) 5176 – 5193.
45. T. M. Schmitt, Analysis of Surfactants, Second Edition, Marcel Dekker, New York, 2001.

7. METODIČKI DIO

7.1. Uvod

Cilj metodičnog dijela ovog diplomskog rada je upoznati učenike sa sapunima i deterdžentima, njihovom građom, karakterističnim reakcijama i razlikom između sapuna i deterdženata. Ova nastavna jedinica prikazana je na srednjoškolskoj razini (gimnazijski program). Uče se novi pojmovi i izvode novi zaključci, stoga će nastava biti frontalna, ali kombinirana s radom u skupini. Učenici će radom u skupini izvoditi pokuse kako bi sami došli do zaključaka. Školsko gradivo je kolerirano s gradivom iz biologije (Ekologija, unapređivanje i zaštita okoliša) pri čemu se učenike poučava da povezuju već naučeno gradivo iz drugih predmeta s novim gradivom. Za izvođenje nastave potrebna je učionica, računalo, projektor, ploča, kemikalije i laboratorijski pribor.

7.2. Priprema za nastavni sat: Sapuni i deterdženti

ŠKOLA	Gimnazija
NASTAVNICA	Marija Škobić
PREDMET	Kemija
RAZRED	4
REDNI BROJ NASTAVNOG SATA	
NASTAVNA CJELINA	Karboksilne kiseline i njihovi derivati
NASTAVNA JEDINICA	Sapuni i deterdženti

CILJ NASTAVNE JEDINICE: Opisati građu sapuna i deterdženata. Navesti razliku između sapuna i deterdženata. Jednadžbama kemijskih reakcija prikazati neke od karakterističnih reakcija.

KLJUČNI POJMOVI: masti i ulja, triacilgliceroli, esencijalne masne kiseline, saponifikacija, sapuni i deterdženti

TEMELJNI KONCEPTI: Prikazati građu sapuna i deterdženata. Navesti razliku između sapuna i deterdženata. Napisati kemijske jednadžbe dobivanja sapuna, bazne hidrolize sapuna i reakcije sapuna s metalima u tvrdoj vodi.

PREDZNANJA: Reakcija bazne hidrolize estera (saponifikacija).

ZADATCI:

Obrazovni zadatci (kognitivno; spoznajno područje; intelektualne vještine):

Opisati građu sapuna i nacrtati shematsku građu sapuna. Navesti primjer kemijske reakcije dobivanja sapuna. Objasniti ulogu molekula sapuna u procesu pranja u vodi. Napisati jednadžbu lužnate hidrolize sapuna (soli). Objasniti kako sapuni peru u tvrdoj vodi i kemijskim jednadžbama prikazati reakcije. Povezati utjecaj pH vrijednosti vode na osjetljivost sapuna. Objasniti građu deterdženata. Opisati razliku između sapuna i deterdženata. Navesti utjecaj deterdženata na okoliš.

Funkcionalni zadatci (psihomotoričko područje; praktične vještine):

Samostalno izvođenje reakcije saponifikacije. Na temelju pokusa usporediti svojstva sapuna i deterdženata. Razviti sposobnosti logičkog povezivanja, predviđanja i analiziranja te primjenjivanja nastavnog sadržaja u svrhu upoznavanja s procesima u prirodi i svakodnevnom životu.

Odgojni zadatci (afektivno; odgojno područje; stavovi):

Poticanje znatiželje i interesa za kemiju i makrosvijet. Argumentirati negativan utjecaj sredstava za pranje na okoliš. Potaknuti učenike na izvršavanje aktivnosti, samostalnost i razviti kreativnost.

OBLIK RADA	TIP SATA	NASTAVNE METODE	NASTAVNA SREDSTVA, POMAGALA
- frontalni - rad u skupini - individualni	- obrada novog sadržaja - vježbanje - ponavljanje	- usmeno izlaganje - PPT prezentacija - razgovor	- računalo - projektor - ploča - kreda - laboratorijski pribor i kemikalije

KORELACIJA GRADIVA: Biologija

RAZRADA NASTAVNE JEDINICE (TIJEK NASTAVNOG SATA) -**ARTIKULACIJA**

ETAPE VRIJEME	SADRŽAJ (auditivno-vizualno)	NAPOMENA (aktivnost učenika; povratna informacija)
Uvod (3 min)		

	Ponoviti što su derivati karboksilnih kiselina i reakciju dobivanja estera.	Odgovaranje na postavljena pitanja Sudjelovanje u razgovoru
Obrada novih sadržaja (32 min)	Objasniti što su sapuni. Napisati reakciju dobivanja sapuna (saponifikacija). Izvođenje pokusa u skupinama- dobivanje sapuna iz masnih kiselina. Nacrtati i objasniti građu molekule sapuna. Objasniti ulogu sapuna kao sredstva za pranje. Definirati pojam micele. Objasniti hidrolizu sapuna (soli) i prikazati kemijskim jednadžbama reakcije. Objasniti kako sapuni peru u tvrdoj vodi i to prikazati kemijskim jednadžbama. Objasniti kako na sapune djeluje nizak pH i prikazati kemijskim jednadžbama.	Frontalni rad Sudjelovanje u razgovoru Zapisivanje bilješki Aktivno slušanje Aktivno praćenje opažanja tijekom izvođenja pokusa u skupini Predstavnik iz skupine objašnjava pokus učenicima i odgovara na postavljena pitanja Odgovaranje na postavljena pitanja

	Definirati deterdžente. Objasniti strukturu deterdženata. Izvesti pokus u skupinama- dobivanje deterdženta. Navesti razliku između deterdženata i sapuna. Opisati utjecaj deterdženata na okoliš. Definirati pojam zeoliti.	
Vježbanje (10 min)	Rješavanje zadataka s radnog listića i iz udžbenika.	Odgovaranje na pitanja Sudjelovanje u razgovoru PPT prezentacija Rješavanje zadataka na ploči Radni listić Udžbenik

Korištena metodička i stručna literatura za pripremu nastavnog sata:

Temelji organske kemije, udžbenik iz kemije za četvrti razred gimnazije, Dubravka Stričević i Blanka Sever, Profil, 8. izdanje, Zagreb, 2013.

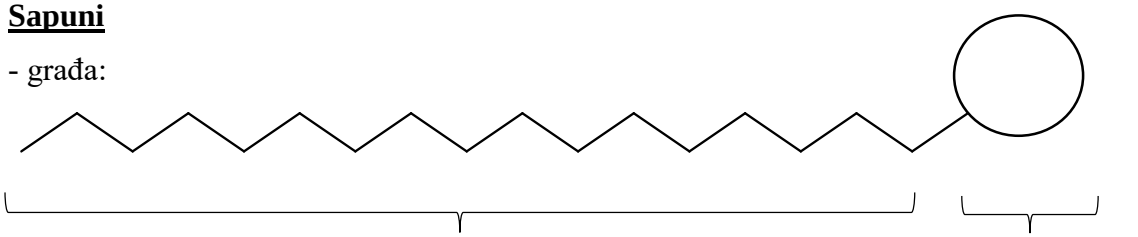
Prilozi: Power point prezentacija

PLAN PLOČE:

Sapuni i deterdženti

<u>Sapuni</u>

- građa:



Hidrofobni dio (ugljikovodični lanac)-″rep″ Hidrofilni dio-″glava″

- biološki razgradivi
- ne peru u tvrdoj vodi
- reakcija hidrolize sapuna u vodi:

$C_{17}H_{35}COONa_{(s)} \leftrightarrows C_{17}H_{35}COO^{-}_{(aq)} + Na^{+}_{(aq)}$

$C_{17}H_{35}COO^{-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow C_{17}H_{35}COOH_{(s)} + OH^{-}_{(aq)}$

- reakcija sapuna u kiseloj vodi:

$C_{17}H_{35}COO^{-}Na^{+}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)} \rightarrow C_{17}H_{35}COOH_{(s)} + Na^{+}_{(aq)}$

Topljiva sol Netopljiva kiselina

<u>Deterdženti</u>

- peru u tvrdoj i kiseloj vodi
- biološki nerazgradivi

Zapažanja o realizaciji sata:

7.3. Pokusi

7.3.1. Pokus 1.: Dobivanje sapuna iz masnih kiselina

Pribor i kemikalije:

- porculanska zdjelica
- stakleni štapić
- plamenik
- stalak s kolut klemom
- keramička mrežica
- epruveta
- menzura
- žlica
- razrijeđena otopina natrijeva hidroksida
- stearinska kiselina
- destilirana voda

Postupak:

Stavite u porculansku zdjelicu oko 2 g stearinske kiseline, $C_{17}H_{35}COOH$ i 5 mL razrijeđene otopine natrijeva hidroksida te uz miješanje staklenim štapićem zagrijavajte reakcijsku smjesu nekoliko minuta. Prenesite malo dobivene smjese u epruvetu i dodajte destilirane vode. Dobro promućkajte. Ako ne nastaje pjena ponovite pokus. Napišite kemijsku jednadžbu dobivanja natrijeva stearata.

Opažanja

_____

_____

Objašnjenje

_____

_____

7.3.2. Pokus 1.: Dobivanje sapuna iz masnih kiselina - Rješenja

Pribor i kemikalije:

- porculanska zdjelica
- stakleni štapić
- plamenik
- stalak s kolut klemom
- keramička mrežica
- epruveta
- menzura
- žica
- razrijeđena otopina natrijeva hidroksida
- stearinska kiselina
- destilirana voda

Postupak:

Stavite u porculansku zdjelicu oko 2 g stearinske kiseline, $C_{17}H_{35}COOH$, i 5 mL razrijeđene otopine natrijeva hidroksida te uz miješanje staklenim štapićem zagrijavajte reakcijsku smjesu nekoliko minuta. Prenesite malo dobivene smjese u epruvetu i dodajte destilirane vode. Dobro promućkajte. Ako ne nastaje pjena ponovite pokus. Napišite dobivanje natrijeva stearata jednadžbom.

Opažanja

Zagrijavanjem smjese u porculanskoj zdjelici nastala je kruta tvar koja se u vodi otopila i zapjenila.

Objašnjenje

Reakcijom stearinske kiseline i natrijeve lužine nastao je sapun natrijev stearat, prema jednadžbi: $CH_3(CH_2)_{16}COOH_{(s)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow CH_3(CH_2)_{16}COO^-Na^+_{(s)} + H_2O_{(l)}$

7.3.3. Pokus 2.: Dobivanje deterdženta

Pribor i kemikalije:

- 4 epruvete
- čaša od 250 mL
- 2 kapaljke
- menzura
- tronožac
- keramička mrežica
- plamenik
- žlica
- dodekanol
- koncentrirana sumporna kiselina
- natrijev hidroksid (w(NaOH)=0.10)
- fenolftalein

Postupak:

Zagrijte vodu u čaši. Stavite u epruvetu 1 do 2 g dodekanola, $C_{12}H_{25}OH$. U drugu epruvetu ulijte 1 mL koncentrirane sumporne kiseline, a u treću epruvetu 4 mL 10%-tne otopine natrijeva hidroksida. Sve tri epruvete uronite u čašu s vodom ugrijanom gotovo do vrenja. Pričekajte da se rastali dodekanol. Tada u epruvetu sa sumpornom kiselinom dodajte oprezno 4 do 5 kapi dodekanola i dobro promućkajte, a zatim kapnite 1 do 2 kapi fenolftaleina. Nakon toga polagano kapaljkom dodajte 10%-tnu otopinu NaOH dok se ne pojavi slabo ružičasto obojenje. Dio dobivene smjese prelijte u drugu epruvetu, dodajte malo destilirane vode i promućkajte. Nastaje pjena. Napišite pripadne jednadžbe reakcija.

Opažanja

Objašnjenje

7.3.4. Pokus 2.: Dobivanje deterdženta-Rješenja

Pribor i kemikalije:

- 4 epruvete
- čaša od 250 mL
- 2 kapaljke
- menzura
- tronožac
- keramička mrežica
- plamenik
- žlica
- dodekanol
- koncentrirana sumporna kiselina
- natrijev hidroksid (w(NaOH)=0.10)
- fenolftalein.

Postupak:

Zagrijte vodu u čaši. Stavite u epruvetu 1 do 2 g dodekanola, $C_{12}H_{25}OH$. U drugu epruvetu ulijte 1 mL koncentrirane sumporne kiseline, a u treću epruvetu 4 mL 10%-tne otopine natrijeva hidroksida. Sve tri epruvete uronite u čašu s vodom ugrijanom gotovo do vrenja. Pričekajte da se rastali dodekanol. Tada u epruvetu sa sumpornom kiselinom dodajte oprezno 4 do 5 kapi dodekanola i dobro promućkajte, a zatim kapnite 1 do 2 kapi fenolftaleina. Nakon toga polagano kapaljkom dodajte 10%-tnu otopinu NaOH dok se ne pojavi slabo ružičasto obojenje. Dio dobivene smjese prelijte u drugu epruvetu, dodajte malo destilirane vode i promućkajte. Nastaje pjena. Napišite pripadajuće jednadžbe reakcija.

Opažanja

Dodatkom fenolftaleina u smjesu dodekanola i koncentrirane sumporne kiseline nije bilo promjene. Dodavanjem otopine NaOH smjesa se obojila u ružičasto. Smjesa se otapa u destiliranoj vodi i pjeni se.

Objašnjenje

Reakcijom dodekanola i koncentrirane sumporne kiselina nastaje ester, $C_{12}H_{25}OSO_3H$, koji u reakciji s NaOH reagira i nastaje deterdžent, natrij dodecilsulfat.

$C_{12}H_{25}OH_{(s)} + H_2SO_{4(l)} \rightarrow C_{12}H_{25}OSO_3H_{(s)} + H_2O_{(l)}$

$C_{12}H_{25}OSO_3H_{(s)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+_{(s)} + H_2O_{(l)}$

7.4. Primjer radnog listića – Sapuni i deterdženti

1. Objasnite građu molekule sapuna.

_____

_____

_____

2. Obrazložite zašto vodena otopina sapuna reagira bazično i napišite odgovarajuće jednadžbe reakcija.

_____

_____

_____

_____

3. Napišite jednadžbama kako sapuni reagiraju s metalima u tvrdoj vodi.

_____

_____

_____

4. Koja su slična, a koja različita svojstva sapuna i deterdženata?

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

7.5. Rješenja radnog listića – Sapuni i deterdženti

1. Objasnite građu molekule sapuna.

Molekula sapuna sastoji se od dugog nepolarnog ugljikovodičnog lanca (″rep″) koji je hidrofoban i karboksilatnog aniona (″glava″) koji je hidrofilni dio molekule.

2. Obrazložite zašto vodena otopina sapuna reagira bazično i napišite odgovarajuće jednadžbe reakcija.

Otopina sapuna djeluje slabo lužnato zbog hidrolize sapuna (soli) što često oštećuje osjetljiva tekstilna vlakna.

$C_{17}H_{35}COONa_{(s)} \rightleftarrows C_{17}H_{35}COO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$

$C_{17}H_{35}COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow C_{17}H_{35}COOH_{(s)} + OH^-_{(aq)}$

3. Napišite jednadžbama kako sapuni reagiraju s metalima u tvrdoj vodi.

$2C_{17}H_{35}COO^-Na^+_{(aq)} + Ca^{2+}_{(aq)} \rightarrow (C_{17}H_{35}COO^-)_2Ca^{2+}_{(s)} + 2Na^+_{(aq)}$

$2C_{17}H_{35}COO^-Na^+_{(aq)} + Mg^{2+}_{(aq)} \rightarrow (C_{17}H_{35}COO^-)_2Mg^{2+}_{(s)} + 2Na^+_{(aq)}$

4. Koja su slična, a koja različita svojstva sapuna i deterdženata?

Deterdženti ne pokazuju nedostatke sapuna jer njihove otopine djeluju neutralno stoga su po djelovanju blaži, a s Ca^{2+} i Mg^{2+} ionima ne daju teško topljive soli pa ne nastaje ″taložni sapun″ zbog čega su pogodni za pranje u tvrdoj vodi. Slične su građe kao i sapuni imaju hidrofoban ″rep″ i hidrofilnu ″glavu″, ali se kod deterdženata hidrofobna ″glava″ sastoji od sulfonatne ili sulfatne skupine. Za razliku od deterdženata sapuni u vodama ne zagađuju okoliš jer se njihove molekule brzo biološki razgrađuju.

8. ŽIVOTOPIS

OSOBNE INFORMACIJE

Škobić Marija

Psunjska 50, 31431 Čepin (Hrvatska)

0998823615

marija.skobic23@gmail.com

RADNO ISKUSTVO

07/04/2017–danas

Predavač

Edukos instrukcije Osijek, Osijek (Hrvatska)

08/02/2018-18/02/2018

Nastavnik

II. gimnazija, Osijek (Hrvatska)

21/12/2016–24/12/2016

Promotor

LION CONSULTING D.O.O., Zagreb (Hrvatska)

12/07/2013–04/10/2016

Rad u trgovini

Augen Trade D.O.O., Čepin (Hrvatska)

17/10/2015–20/05/2016

Volonter

Udruga Dokkica, Osijek (Hrvatska)

29/06/2015–08/07/2015

Poljoprivredni institut Osijek, Osijek (Hrvatska)

27/06/2014–01/08/2014

Poljoprivredni institut Osijek, Osijek (Hrvatska)

04/07/2013–04/08/2013

Poljoprivredni institut Osijek, Osijek (Hrvatska)

OBRAZOVANJE I OSPOSOBLJAVANJE

2015–danas

Diplomski studij kemije (smjer nastavnički)

Odjel za kemiju, Osijek (Hrvatska)

2012–2015

Sveučilišna prvostupnica (Baccalaurea) kemije

Odjel za kemiju, Osijek (Hrvatska)

2008–2012

Srednja škola

I. gimnazija, Osijek (Hrvatska)

2000–2008

Osnovna škola

Osnovna škola Vladimir Nazor, Čepin (Hrvatska)

OSOBNE VJEŠTINE

Materinski jezik

Hrvatski

Ostali jezici

Engleski
Njemački

Poslovne vještine

Timski rad
Podučavanje učenika i studenata
Motiviranje ljudi
Inovativnost
Efikasnost
Osobni razvoj (razvoj daljnjeg učenja i razvoj)
Samoprocjena

Digitalne vještine

SAMOPROCJENA

Obrada informacija	Komuni-kacija	Stvaranje sadržaja	Sigurnost	Rješavanje problema
Samostalni korisnik	Iskusni korisnik	Samostalni korisnik	Samostalni korisnik	Samostalni korisnik

Digitalne vještine - Tablica za samoprocjenu

Vozačka dozvola	AM, B

DODATNE INFORMACIJE

Priznanja i nagrade	Akademska godina 2015./2016.- Rektorova nagrada u suautorstvu za izvrstan seminarski rad Laseri iz kolegija Fizikalna kemija
Konferencije	1. Primatijada 2014., znanstveno-sportska studentska manifestacija, Valamar Diamant Residence, Poreč - sudionik 2. Primatijada 2015., znanstveno-sportska studentska manifestacija, Valamar Diamant Residence, Poreč - sudionik 3. Primatijada 2016., znanstveno-sportska studentska manifestacija, Villas Rubin, Rovinj - sudionik 44. Primatijada, regionalna znanstveno-sportska studentska manifestacija, Biserna obala, Čanj, Crna Gora, 2017. - sudionik 45. Primatijada, regionalna znanstveno-sportska studentska manifestacija, Budva, Crna Gora, 2018. - sudionik
Dodatne aktivnosti	2014.- Festival znanosti na Odjelu za kemiju u Osijeku 2014.- Sajam inovacija u Osijeku