

Određivanje anionskih tenzida s različitim brojem ugljikovih atoma senzorima na bazi kvaternih amonijevih soli

Peršić, Mateja

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:182:641883>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-07**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Sveučilišni preddiplomski studij kemije

Mateja Peršić

**Određivanje anionskih tenzida s različitim brojem ugljikovih atoma
senzorima na bazi kvaternih amonijevih soli**

(Determination of anionic surfactants with different number of C atoms using
sensor based on quaternary ammonium salts)

Završni rad

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

Neposredna voditeljica: Dr. sc. Mateja Budetić

Osijek, 2021.

SAŽETAK

Tenzidi kao površinski aktivne tvari sadrže hidrofilnu glavu i hidrofoban rep te kao takvi smanjuju površinsku napetost. Ovisno o naboju glave, dijele se na anionske, kationske, amfoterne te neionske tenzide. Jedna od najčešće korištenih analitičkih metoda kojom se određuju tenzidi jest potenciometrijska titracija koja se temelji na mjerenju razlike potencijala između indikatorske i referentne elektrode.

Cilj ovog rada bio je ispitati točnost određivanja anionskih tenzida s različitim brojem ugljikovih atoma u hidrofobnom dijelu molekule (C_{10} , C_{12} , C_{14}), koristeći tenzidne senzore na bazi kvaternih amonijevih soli. Testirano je pet tenzidnih senzora: KA1-TPB, KA2-TPB, KA3-TPB, KA4-TPB te KA5-TPB pri čemu su svi pokazali zadovoljavajuću točnost što ukazuje na činjenicu da točnost određivanja anionskih tenzida ovim sensorima ne ovisi o vrsti anionskog tenzida.

Ključne riječi: kvaterne amonijeve soli, anionski tenzidi, tenzidni senzori, potenciometrijska titracija

ABSTRACT

Surfactants in their structure contain hydrophilic head and hydrophobic tale and they reduce surface tension. Depending on the charge of the head, surfactants are classified as anionic, cationic, amphoteric and nonionic surfactants. One of the most commonly used analytical methods for surfactants determination is potentiometric titration based on measuring the potential difference between the indicator and reference electrode.

The aim of this paper was to examine the accuracy of the determination of anionic surfactants with different number of carbon atoms in the hydrophobic part of the molecule (C_{10} , C_{12} , C_{14}), using surfactant sensors based on quaternary ammonium salts. Five surfactant sensors were tested: KA1-TPB, KA2-TPB, KA3-TPB, KA4-TPB and KA5-TPB. All of them showed satisfactory accuracy, which indicates the fact that the accuracy of anionic surfactants determination using these sensors does not depend on the type of anionic surfactant.

Keywords: quaternary ammonium salts, anionic surfactants, surfactant sensors, potentiometric titration

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. TENZIDI.....	2
2.1.1. PODJELA TENZIDA	3
2.1.2. ANIONSKI TENZIDI.....	4
2.2. POTENCIOMETRIJA.....	8
2.2.1. ION-SELEKTIVNE ELEKTRODE	9
2.2.2. POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA.....	12
2.3. KVATERNE AMONIJEVE SOLI	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. TENZIDNI SENZORI NA BAZI KVATERNIH AMONIJEVIH SOLI.....	15
3.2. REAGENSI.....	17
3.3. APARATURA	19
3.4. POSTUPAK.....	20
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	21
5. ZAKLJUČAK.....	28
6. LITERATURA	29

1. UVOD

Tenzidi su površinski aktivne tvari koje su u današnjici prisutne u raznim oblicima pri čemu imaju različite uloge pa se tako mogu pronaći u deterdžentima za pranje rublja i posuđa, proizvodima za održavanje kućanstva i osobnu njegu, kremama za lice, koriste se pri proizvodnji tkanine itd. S obzirom na njihovu široku uporabu, važno je razvijati jednostavne i točne metode za određivanje njihove koncentracije u okolišu te za praćenje kvalitete proizvoda na bazi tenzida.

U teorijskom dijelu završnog rada opisano je što su tenzidi te kako se oni dijele, s naglaskom na anionske tenzide jer su mjerenja obuhvaćena ovim završnim radom uključivala isključivo takvu vrstu tenzida. Nadalje, teorijski je opisana potenciometrija kao metoda korištena u eksperimentalnom dijelu ovoga rada. Definirane su ion-selektivne elektrode te sama potenciometrijska titracija. Za kraj teorijskog dijela opisane su struktura i karakteristike kvaternih amonijevih soli.

U eksperimentalnom dijelu završnog rada dan je pregled korištenih reagenasa, prikazana je korištena aparatura te je opisan postupak mjerenja.

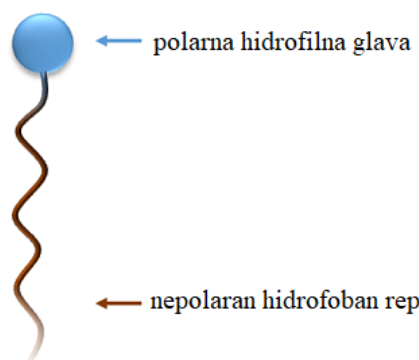
U poglavlju *Rezultati i rasprava* nalazi se prikaz rezultata sa statističkom obradom podataka te pripadajući grafovi izvedenih mjerenja.

Cilj ovog završnog rada bio je ispitati točnost određivanja anionskih tenzida s različitim brojem ugljikovih atoma koristeći tenzidne senzore na bazi kvaternih amonijevih soli imidazola, triazola i piperidina potenciometrijskom titracijom.

2. TEORIJSKI DIO

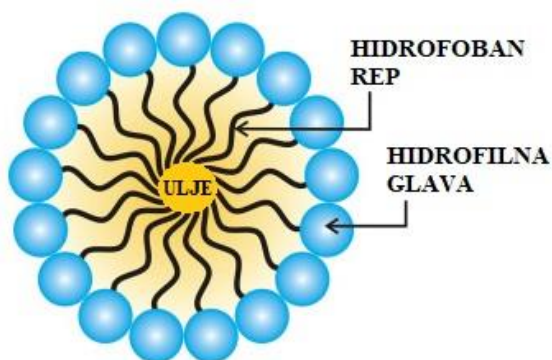
2.1. TENZIDI

Tenzidi su površinski aktivne tvari građene od hidrofilnog i hidrofobnog dijela. Hidrofilni dio molekule tenzida čini polarna glava koja je usmjerena prema vodi što znači da je i topljiva u njoj. Hidrofobni dio molekule čini nepolarni rep koji je građen od dugačkog lanca ugljikovodika s 8 do 20 ugljikovih atoma [1]. Na Slici 1. prikazana je struktura molekule tenzida.



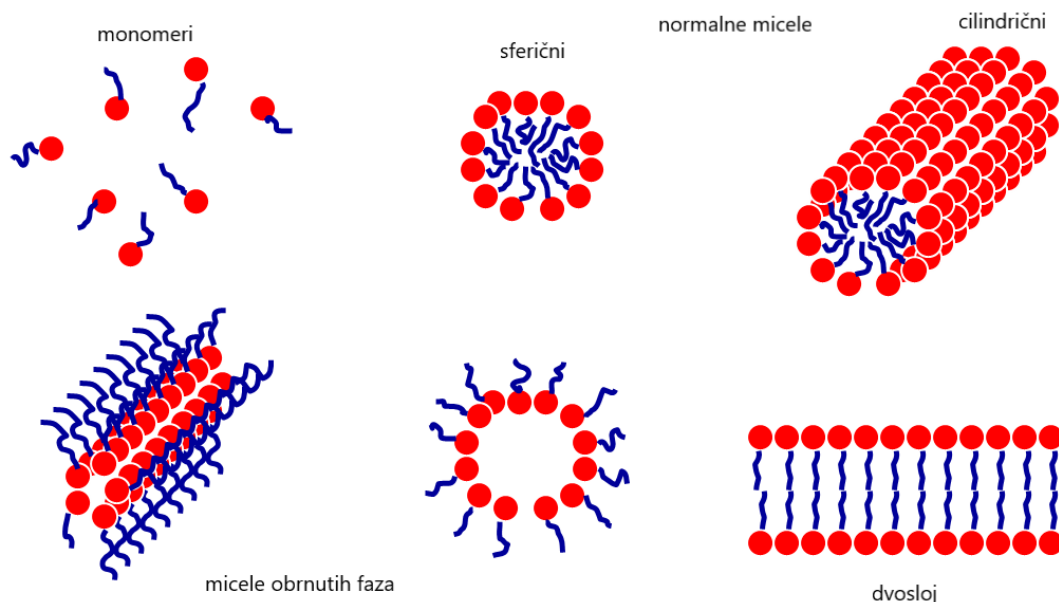
Slika 1. Struktura molekule tenzida [2].

Tenzidi kao površinski aktivne tvari odlikuju se svojstvom smanjivanja površinske napetosti, tj. smanjuju sile koje djeluju na graničnim površinama između susjednih faza što dovodi do pjenjenja. Zbog toga su tenzidi glavni sastojci deterdženata, ali su uporabu pronašli i kao omekšivači, emulgatori, kao sredstva za dezinfekciju itd. Svojstvo adsorpcije tenzida znači sakupljanje molekula tenzida na granici između susjednih faza te se tako hidrofilna glava molekule okreće prema polarnoj fazi, npr. vodi, a hidrofoban rep molekule prema nepolarnoj fazi, npr. ulju [1], što je prikazano na Slici 2.



Slika 2. Orijentacija hidrofilnog i hidrofobnog dijela molekule tenzida [3].

Drugo važno svojstvo tenzida je molekularno samoudruživanje što dovodi do stvaranja organiziranih struktura tenzida prikazanih na Slici 3., a to su micelle, tekući kristali i dvosloji [1].



Slika 3. Molekularno samoudruživanje tenzida [1].

2.1.1. PODJELA TENZIDA

Tenzidi se mogu podijeliti u četiri skupine ovisno o načinu njihove disocijacije u vodi pa se tako razlikuju anionski, kationski, amfoterni i neionski tenzidi.

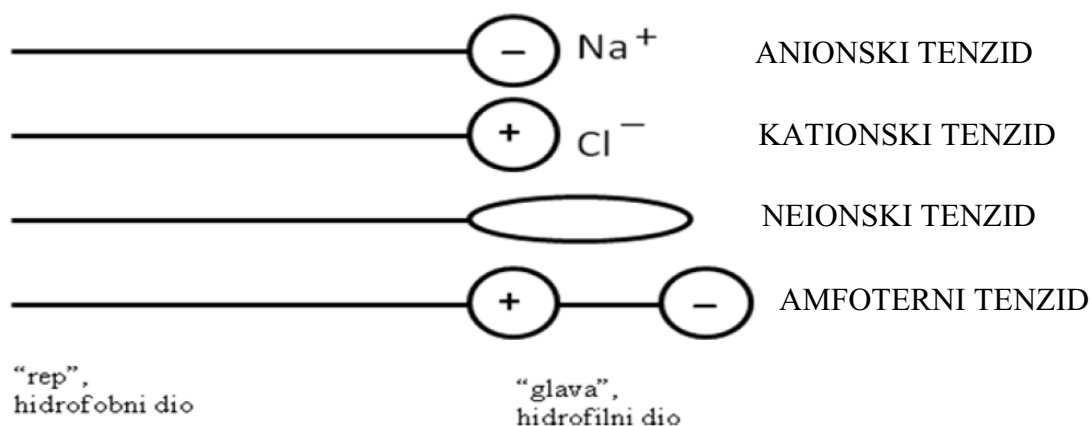
Anionski tenzidi će u vodi disocirati na površinski aktivan anion i kation (najčešće alkalijski metalni kation Na^+ i K^+ ili kvaterni amonijev ion). Ova skupina tenzida bit će više objašnjena u sljedećem potpoglavlju jer je korištena za izradu ovog završnog rada.

Kationski tenzidi će u vodi disocirati na površinski aktivan kation i anion (najčešće halogeni anion Cl^- i Br^-). Ova skupina tenzida skuplja je od anionskih, a najčešće se koristi u sredstvima za dezinfekciju, u omekšivačima rublja, regeneratorema za kosu itd.

Amfoterni tenzidi su svi oni čija disocijacija u vodi ovisi o pH-vrijednosti pa tako mogu disocirati i na površinski aktivan anion (visok pH) i površinski aktivan kation (nizak pH). Takvi tenzidi su vrlo skupi pa im je primjena stoga ograničena.

Neionski tenzidi su oni koji sadrže hidrofilne skupine koje neće disocirati u vodi, a to su jako polarne skupine poput alkohola, fenola, etera, estera ili amida. Ova skupina tenzida je najkorištenija uz anionske tenzide [4].

Na Slici 4. prikazane su strukture navedenih skupina tenzida.

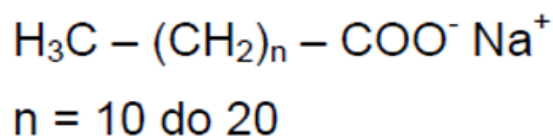


Slika 4. Podjela tenzida i njihove strukture [5].

2.1.2. ANIONIJSKI TENZIDI

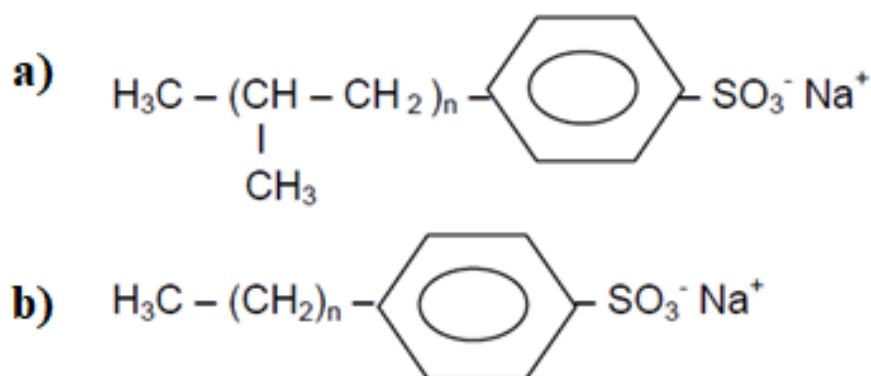
Anionski tenzidi su površinske aktivne tvari koje imaju visoku tendenciju pjenjenja, a njihovom disocijacijom u vodi nastaju površinski aktivni organski anioni. U usporedbi s ostalim skupinama tenzida, imaju veći učinak djelovanja i dobro uklanjaju nečistoće te se najšire koriste. Međutim, nužno je dodavanje tvari koje kompleksiraju magnezij i kalcij jer tvrdoća vode utječe na anionske tenzide. Postoji sedam skupina anionskih tenzida ovisno o strukturi hidrofobnog dijela molekule, a to su: sapuni, alkilbenzensulfonati (ABS) i linearni alkilbenzensulfonati (LAS), alkilsulfati masnih alkohola, alkiletersulfati masnih alkohola, sekundarni alkansulfonati, olefinsulfonati te metilestersulfonati.

Sapun je anionski tenzid koji je građen od karboksilne kiseline i metalnog ili organskog kationa. Najčešće su sapuni natrijeve ili kalijeve soli masnih kiselina. U prošlosti su sapuni imali veliku važnost, no danas su zamijenjeni drugim skupinama tenzida jer sapuni nisu toliko učinkoviti i osjetljiviji su na tvrdu vodu nego druge vrste tenzida. Pronašli su funkciju u reguliranju pjene u deterdžentima za pranje rublja [5]. Slika 5. pokazuje kemijsku strukturu sapuna.



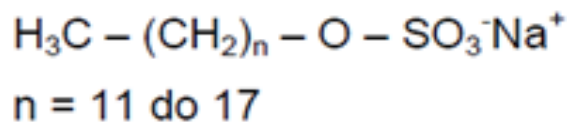
Slika 5. Kemijska struktura sapuna [1].

Tetrapropil benzen sulfonat zamijenio je sapun u deterdžentima nakon drugog svjetskog rata jer je bio učinkovitiji pri čišćenju nečistoća s tkanina, otporniji na tvrdoću vode te je cjenovno bio prihvatljiviji. Međutim, ubrzo je došlo do spoznaje kako otpadne vode prenose takav anionski tenzid u rijeke i jezera što je dovelo do stvaranja površinskog sloja pjene na njima. Zbog toga su razgranati ABS zabranjeni u većini zemalja te su ih zamijenili LAS koji nemaju loše posljedice na okoliš i brzo su razgradivi. LAS su građeni od linearnog alkilnog lanca koji sadrži 10 do 16 ugljikovih atoma te benzenski prsten na bilo kojem položaju tog lanca [4]. Slika 6. prikazuje kemijsku strukturu ABS i LAS.



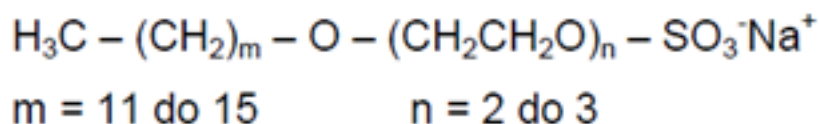
Slika 6. Kemijska struktura a) ABS, b) LAS [1].

Alkilsulfati masnih alkohola su prvotno bili korišteni u deterdžentima za osjetljive tkanine, ali su postali pristupačniji nakon što je otkrivena nova metoda proizvodnje istih. Mogu se dobiti iz sintetskih masnih alkohola ili masnih alkohola kokosovog i palminog ulja pa su kao takvi poželjni jer ne zagađuju okoliš. Ovoj skupini anionskih tenzida pripada natrijev dodecil sulfat koji je jedan od najkorištenijih tenzida uopće. Uporabu je pronašao u šamponima, pastama za zube te u deterdžentima [4]. Slika 7. prikazuje kemijsku strukturu alkilsulfata masnih alkohola.



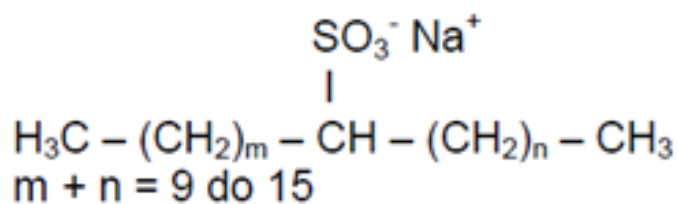
Slika 7. Kemijska struktura alkilsulfata masnih alkohola [1].

Alkiletersulfati masnih alkohola sadržavaju etoksi skupinu koja im daje djelomičan neionski karakter što znači da dolazi do povećanja otpornosti na divalentne katione. Upotrebu su pronašli u luksuznim sapunima, šamponima i kupkama jer osim što posjeduju izvrsnu moć pjenjenja, ne iritiraju kožu [4]. Slika 8. prikazuje kemijsku strukturu alkiletersulfata masnih kiselina.



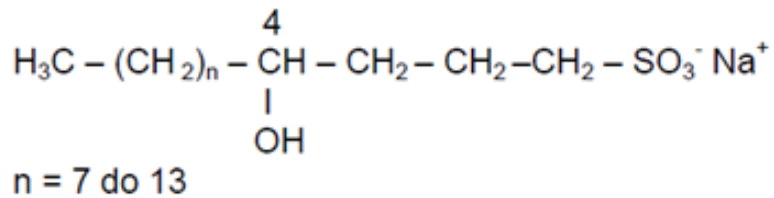
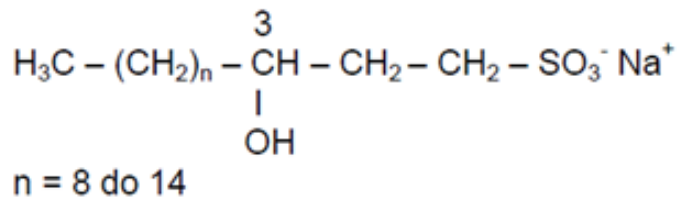
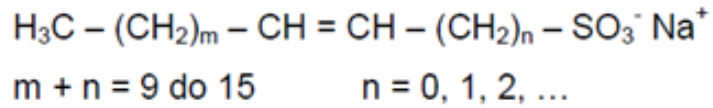
Slika 8. Kemijska struktura alkiletersulfata masnih kiselina [1].

Sekundarni alkansulfonati su svojstvima vrlo slični LAS te su im zbog toga prikladna zamjena. Odlikuju se visokom kemijskom stabilnošću između atoma ugljika i sumpora pa se ne mogu hidrolizirati bez obzira na pH vrijednost [4]. Slika 9. prikazuje kemijsku strukturu sekundarnih alkansulfonata.



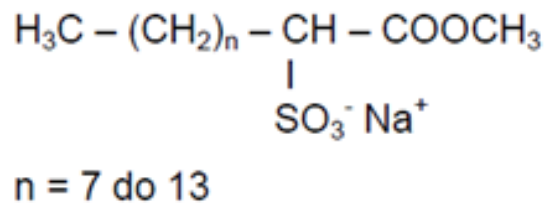
Slika 9. Kemijska struktura sekundarnih alkansulfonata [1].

Olefinsulfonati produkti su alkalne hidrolize cikličkih estera hidroksisulfonske kiseline [5]. Olefinsulfonati su zapravo smjesa 60-70% alkensulfonata, 30% 3-hidroksisulfonata ili 4-hidroksisulfata i do 10% disulfonata [1]. U usporedbi s LAS, otporniji su na tvrdu vodu, no lošiji su deterdženti [4]. Slika 10. prikazuje kemijsku strukturu olefinsulfonata.



Slika 10. Kemijska struktura olefinsulfonata [1].

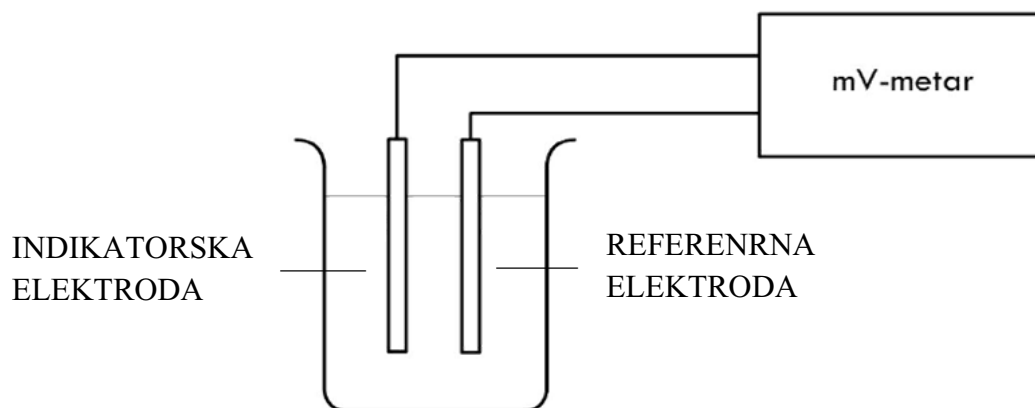
Metilestersulfonati su rijetko korišteni anionski tenzidi jer nisu stabilni ako se dugo skladište, a dobivaju se iz prirodnih ulja (kokosovo, palmino i sojino ulje) ili iz goveđeg loja i svinjske masti [5]. Slika 11. prikazuje kemijsku strukturu metilestersulfonata.



Slika 11. Kemijska struktura metilestersulfonata [1].

2.2. POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija je jedna od elektroanalitičkih metoda koja se zasniva na mjerenju razlike potencijala između referentne i indikatorske elektrode elektrokemijske ćelije pomoću potenciometra i voltmetra koji ima visoku ulaznu impedanciju. Kroz elektrokemijsku ćeliju propušta se struja koja je toliko mala da ne utječe na ravnotežno stanje [6]. Slika 12. prikazuje shematski prikaz elektrokemijske ćelije.



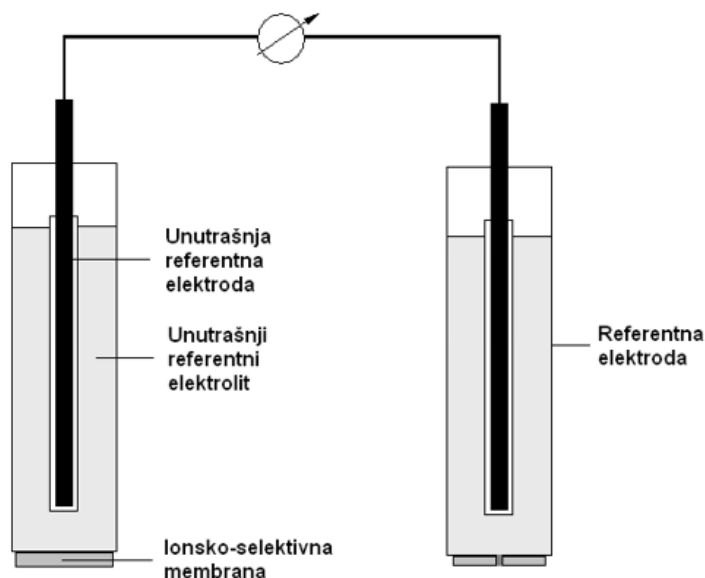
Slika 12. Elektrokemijska ćelija [7].

Referentna elektroda jest ona čiji je elektrodni potencijal poznat i konstantan pri konstantnoj temperaturi te ne ovisi o sastavu otopine analita. Kalomelova elektroda ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) i srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) elektroda najkorištenije su referentne elektrode. Srebro/srebrov klorid elektroda građena je od srebrne žice obložene slojem srebrovog klorida, koja je uronjena u otopinu kalijeva klorida (KCl) zasićenu srebrovim kloridom. Potencijal Ag/AgCl elektrode reguliran je koncentracijom iona klora u otopini [6].

Indikatorska elektroda jest ona koja je ovisna o aktivitetu analita pa se u toj ovisnosti mijenja i njezin elektrodni potencijal. Iako postoji mnogo ovakvih elektroda, mogu se podijeliti na dvije vrste s obzirom kako nastaje razlika potencijala na dodirnoj površini između elektrode i otopine. Kovinske elektrode su one indikatorske elektrode u kojima dolazi do promjene elektrodnog potencijala prouzrokovanog redoks-reakcijama na elektrodi. Selektivne (membranske) elektrode su one indikatorske elektrode kod kojih razlika potencijala nastaje uslijed promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona kroz međusloj membrana-ispitivana otopina. Imaju sposobnost selektivnog određivanja analita i kada se u otopini nalaze druge kemijske vrste koje utječu na odziv same elektrode. Ion-selektivne elektrode su membranske elektrode koje posjeduju visoku selektivnost za točno određeni analit ili skupinu analita [6].

2.2.1. ION-SELEKTIVNE ELEKTRODE

Kao potenciometrijski senzori primjenjuju se ion-selektivne elektrode jer imaju sposobnost selektivnog prepoznavanja određenih iona koji se određuju u otopini uzorka pa tako i elektrodni potencijal takve elektrode ovisi o aktivitetu tog iona za koji je ona selektivna. Mjerenja ion-selektivnom elektrodom provode se u elektrokemijskoj mjernoj ćeliji s referentnom elektrodom kao što je prikazano na Slici 13.



Slika 13. Elektrokemijska mjerna ćelija s ion-selektivnom elektrodom [1].

Idealan slučaj primjene ion-selektivnih elektroda je onaj gdje će na njih djelovati samo aktivitet iona analita (primarnog iona koji se želi odrediti). Potencijal ion-selektivnih elektroda tada se može iskazati Nernstovom jednadžbom (1):

$$E_A = E_A^\circ + \frac{RT}{z_A F} \ln \frac{a_{A,W}}{a_{A,M}} = E_A^\circ + \frac{2,303RT}{z_A F} \log \frac{a_{A,W}}{a_{A,M}}, \text{ gdje je:} \quad (1)$$

E_A – potencijal

E_A° – standardni elektrodni potencijal

R – opća plinska konstanta ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T – termodinamička temperatura

F – Faradayeva konstanta ($96\,487 \text{ C mol}^{-1}$)

z_A – naboj iona

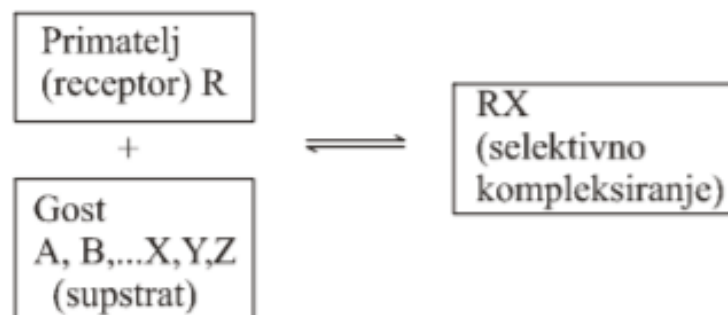
$a_{A,W}$ – aktivitet primarnog iona (A) u vodenoj otopini analita (W)

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

Nernstov nagib elektrode se označava simbolom S (2) te se nalazi u Nernstovoj jednadžbi:

$$S = \frac{RT}{z_A F} \quad (2).$$

Podjela ion-selektivnih elektroda ovisi o sastavu membrane pa se tako razlikuju elektrode s čvrstom membranom i elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom. Uloga membrane u ovim elektrodama jest selektivnost i osjetljivost na određeni analit. Membrane u elektrodama s čvrstom membranom su građene od jedne jedinstvene ili više kristalnih tvari, dok membrane u elektrodama s ionsko-izmjenjivačkom membranom sadržavaju jedinstvene tvari koje sudjeluju u izmjeni iona, a građene su od posebne vrste stakla ili je neka tvar koja ima sposobnost izmjene iona otopljen u određenom otapalu u plastičnom matriksu koji je najčešće polivinil-klorid (PVC) [1]. Ključni dijelovi membrane u ovim elektrodama su lipofilni ion i ionofor. Lipofilni ion ima funkciju održavanja ukupne količine određivanog iona unutar membrane konstantnom, a ionofor osigurava selektivan odziv ion-selektivne elektrode na ciljani ion [7]. Uvriježen sastav ovakve tekuće membrane je: 66% plastifikatora, 33% polimera i 1% ionofora [1]. Uloga plastifikatora jest smanjenje viskoznosti i osiguravanje dobre mobilnosti sastojaka membrane. On djeluje i kao membransko otapalo i ima utjecaj na selektivnost membrane, ali i na kompleksiranje iona s ionoforom. Plastifikator mora biti kompatibilan s polimerom, dok preostali dijelovi membrane moraju biti topljivi u njemu [7]. Koncentracija ionofora definira koncentraciju vezanih mjesta u tekućim membranama, a izbor ionofora omogućava postizanje kemijske selektivnosti na specifičnu ionsku vrstu. Potencijal elektroda s ionsko-izmjenjivačkom membranom određuje upravo izmjena iona iz otopine analita s ionima koji su vezani na ionsko-izmjenjivačku tvar u membrani. Podvrsta takvih membrana su tenzidne ion-selektivne elektrode koje su svoju primjenu pronašle u potenciometrijskom određivanju tenzida direktnom potenciometrijom ili potenciometrijskom titracijom. Potenciometrijska titracija bit će dodatno opisana u tekstu. Molekula primatelja, tj. domaćina, selektivno reagira s određenim analitom, tj. ionskom vrstom koja se određuje („gostom“), i tako dolazi do međuatomskih ili međumolekulskih vezanja prilikom čega nastaje kompleks. Ova pojava naziva se molekulskim ili ionskim prepoznavanjem, a Slika 14. prikazuje shemu takve interakcije [8].



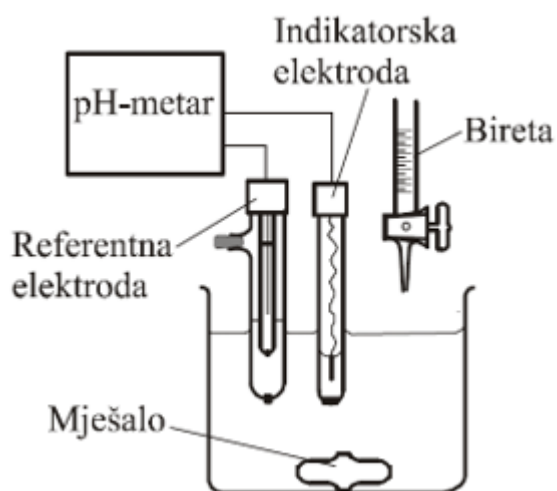
Slika 14. Molekulsko/ionsko prepoznavanje primatelja s određenom ionskom vrstom u otopini analita [8].

Tenzidne ion-selektivne elektrode imaju mnoštvo prednosti u odnosu na klasične metode za određivanje tenzida: jednostavne su za uporabu, imaju dugi vijek trajanja, nisku cijenu, njihovom primjenom ne dolazi do utjecaja boje ili zamućenja otopine na određivanje, ekološki su prihvatljive, robusne i analiza je brza [9].

2.2.2. POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA

Potenciometrijska titracija jest vrsta titracije u kojoj se za detektiranje završne točke koristi ion-selektivna elektroda. U elektrokemijsku ćeliju dodaje se titrans koji će s određivanom tvari kemijski reagirati, a rezultat će biti promjena aktiviteta analita, a samim time i promjena potencijala indikatorske elektrode [7]. Često se primjenjuje za određivanje nepoznate koncentracije analita u otopinama. Određivanjem točke ekvivalencije mjerenjem razlike potencijala postiže se veća točnost jer se isključuje vizualno i subjektivno određivanje završne točke na temelju promjene boje indikatora. U ovakvoj vrsti titracije indikatorska elektroda može biti osjetljiva i na titrans i na produkt reakcije. Rezultati potenciometrijske titracije ovisni su o koncentraciji titransa, stoga je nju nužno pouzdano odrediti [9].

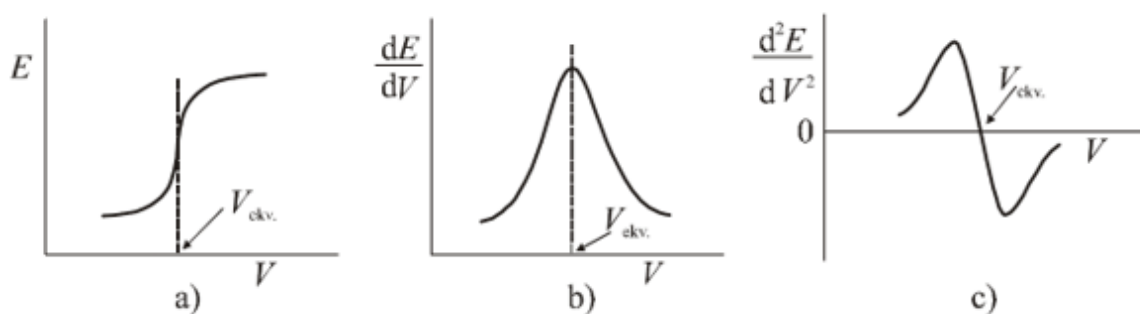
Aparatura za potenciometrijsku titraciju prikazana je na Slici 15. Danas se često koriste automatski titratori jer oni automatski dodaju titrans u otopinu analita prema odabranom programu i bilježe promjene potencijala, ali i volumen dodanog titransa. Titrans se u otopinu analita dodaje kalibriranim (elektro)mehaničkim biretama [9].



Slika 15. Aparatura za potenciometrijsku titraciju [10].

Točka ekvivalencije u potenciometrijskoj titraciji može se odrediti na tri načina. Prvi, a ujedno i najjednostavniji, način jest vizualno određivanje iz krivulje ovisnosti potencijala o dodanom volumenu titransa ($E-V$ krivulja) gdje točka infleksije ujedno odgovara i točki ekvivalencije što je prikazano na Slici 16. a). Automatski titrator ima sposobnost bilježenja prve i druge derivacije potencijala u ovisnosti o dodanom volumenu titransa što su zapravo jednostavnije metode određivanja točke ekvivalencije. Uređaj iscrta krivulju ovisnosti prve

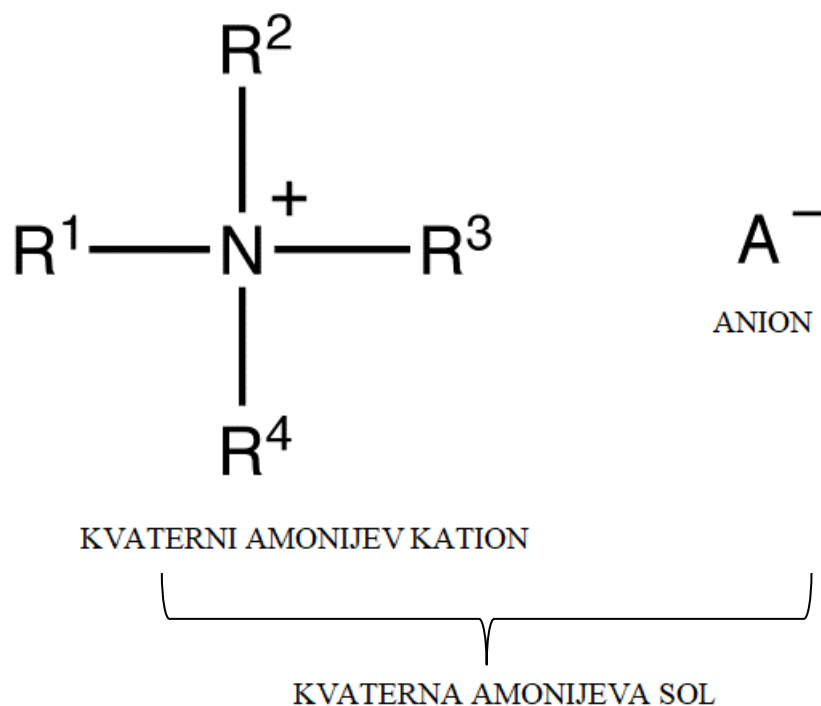
derivacije potencijala po volumenu (dE/dV) kao funkciju volumena dodanog titransa pa se točka ekvivalencije nalazi na maksimumu krivulje što je prikazano na Slici 16. b). Na prikazu ovisnosti druge derivacije potencijala po volumenu (d^2E/dV^2) o volumenu dodanog titransa, točka infleksije je nula, pa je točka ekvivalencije na sjecištu krivulje druge derivacije s apscisom što je prikazano na Slici 16. c). Međutim, grafičko određivanje točke ekvivalencije može odstupati od dobivenih vrijednosti točaka ekvivalencije matematičkim postupcima jer smetajuće tvari (interferenti) imaju utjecaj na potencijal, stoga se preporuča računsko određivanje iste [9].



Slika 16. Izgledi potenciometrijskih krivulja i načini određivanja točke ekvivalencije [9].

2.3. KVATERNE AMONIJEVE SOLI

Kvaterne amonijeve soli poznate su još i pod nazivima kvaterni amonijevi kationi i kvaterni amonijevi tenzidi. Strukturu kvaternih amonijevih tenzida (Slika 17.) čini pozitivno nabijeni dušik koji je glava tenzida i četiri alkilne ili arilne skupine vezane na taj dušik uz uvjet da je barem jedna nepolarna jer tako postaje rep tenzida. Druge skupine mogu uključivati i heteroatome. Anion u kvaturnoj amonijevoj soli nije toliko važan, no može se odraziti na topljivost same soli. Kao anion se u strukturi najčešće pronalazi kloridni ili bromidni anion [10].



Slika 17. Struktura kvaternih amonijevih soli [11].

Kvaterne amonijeve soli su dobro topljive u vodi, stabilne su te stvaraju micelle, a jednostavno se sintetiziraju. Posjeduju različita svojstva pa se baš zbog njih odlikuju i mnoštvom primjena. Kvaterne amonijeve soli imaju antibakterijska, antimikrobna i antiseptička djelovanja i zbog toga su sastavni dio šampona, sapuna, ali i proizvoda dekorativne i preparativne kozmetike, a još se koriste i kao konzervansi i tenzidi [10].

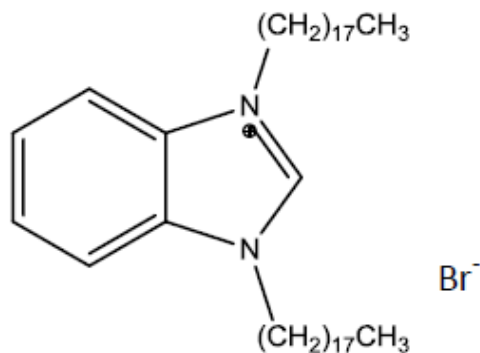
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. TENZIDNI SENZORI NA BAZI KVATERNIH AMONIJEVIH SOLI

Za pripremu senzora korištenih u ovom radu korišteni su ionski parovi već sintetiziranih kvaternih amonijevih soli imidazola, triazola i piperidina s tetrafenilboratom (TPB). Pet senzorskih materijala (ionskih parova) inkorporirano je u membrane pet tenzidno selektivnih elektroda:

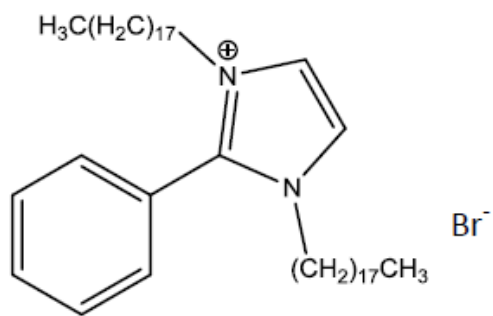
- 1,3-dioktadecil-1*H*-benzo[d]imidazol-3-ijev tetrafenilborat (KA1-TPB),
- 1,3-dioktadecil-2-fenil-1*H*-imidazol-3-ijev tetrafenilborat (KA2-TPB),
- 1,4-dioktadecil-1*H*-1,2,4-triazol-4-ijev tetrafenilborat (KA3-TPB),
- 1-metil-1-oktadecilpiperidin-1-ijev tetrafenilborat (KA4-TPB),
- 1-oktadecil-2-(3-fenilpropil)piridin-1-ijev tetrafenilborat (KA5-TPB) [12].

Sve korištene kvaterne amonijeve soli djeluju kao kationski tenzidi jer u strukturi sadržavaju dugačak ugljikovodični lanac od osamnaest ugljikovih atoma te pozitivno nabijen dušikov atom. Strukturne i kemijske formule te molarne mase navedenih kvaternih amonijevih soli prikazane su na Slikama 18. do 22. [12].



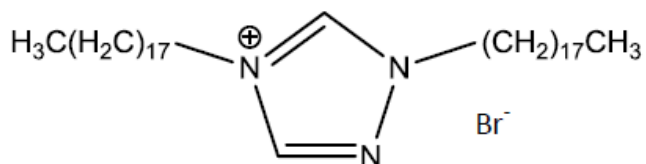
Slika 18. 1,3-dioktadecil-1*H*-benzo[d]imidazol-3-ijev bromid,

$C_{43}H_{79}BrN_2$, $M = 704,00$ g/mol [12].



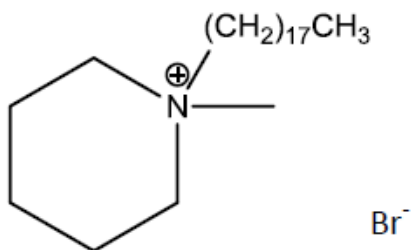
Slika 19. 1,3-dioktadecil-2-fenil-1*H*-imidazol-3-ijev bromid,

$C_{45}H_{81}BrN_2$, $M = 730,04$ g/mol [12].



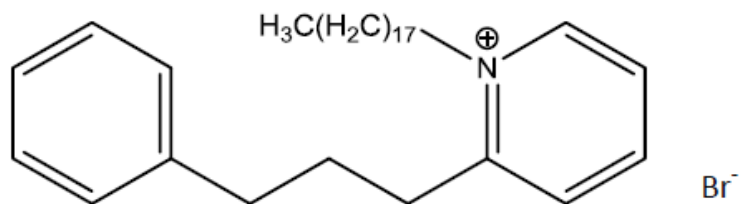
Slika 20. 1,4-dioktadecil-1*H*-1,2,4-triazol-4-ijev bromid,

$C_{38}H_{76}BrN_3$, $M = 654,93$ g/mol [12].



Slika 21. 1-metil-1-oktadecilpiperidin-1-ijev bromid,

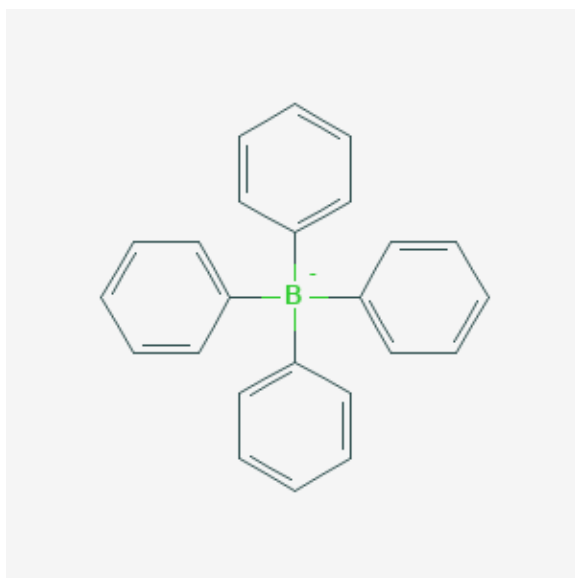
$C_{24}H_{50}BrN$, $M = 432,56$ g/mol [12].



Slika 22. 1-oktadecil-2-(3-fenilpropil)piridin-1-ijev bromid,

$C_{32}H_{52}BrN$, $M = 530,67$ g/mol [12].

Drugi dio ionskog para, TPB prikazan je na Slici 23.

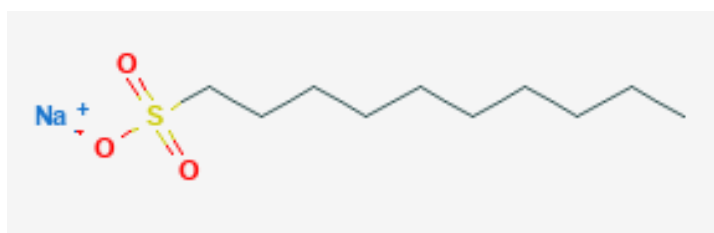


Slika 23. Tetrafenilborat,

$C_{24}H_{20}B^-$, $M = 319,2 \text{ g/mol}$ [13].

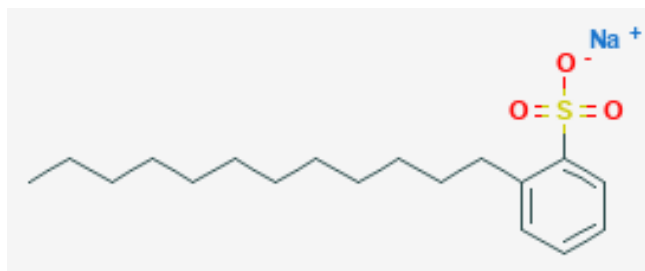
3.2. REAGENSI

Natrijev dekansulfonat, prikazan na Slici 24. (C_{10} , Sigma-Aldrich, SAD), natrijev dodecilbenzensulfonat na Slici 25. (C_{12} , Fluka, Švicarska,) i natrijev tetradekansulfonat na Slici 26. (C_{14} , Sigma-Aldrich, SAD,) korišteni su kao analiti, a cetilpiridinijev klorid (CPC, Merck, Njemačka) kao titrans pri potencijometrijskim titracijama. Struktura CPC prikazana je na Slici 27.



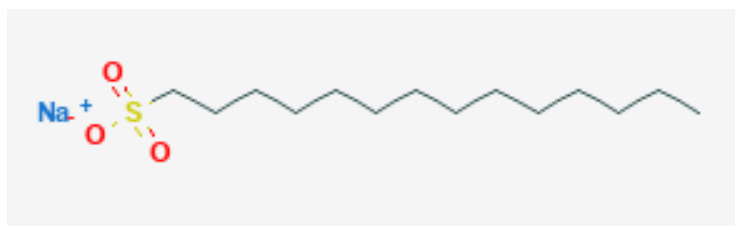
Slika 24. Natrijev dekansulfonat,

$C_{10}H_{21}NaO_3S$, $M = 244,33 \text{ g/mol}$ [13].



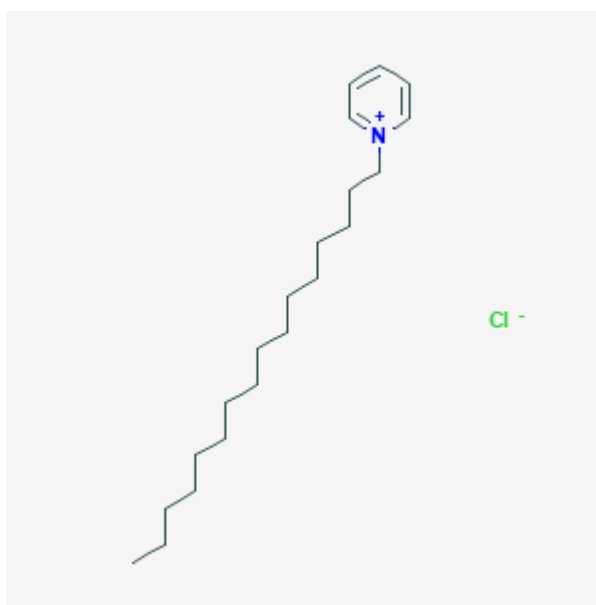
Slika 25. Natrijev dodecilbenzensulfonat,

$C_{18}H_{29}NaO_3S$, $M = 348,5 \text{ g/mol}$ [13].



Slika 26. Natrijev tetradekansulfonat,

$C_{14}H_{29}NaO_3S$, $M = 300,4 \text{ g/mol}$ [13].



Slika 27. Cetilpiridinijev klorid (CPC),

$C_{21}H_{38}ClN$, $M = 339,99 \text{ g/mol}$ [13].

3.3. APARATURA

Sva su mjerenja izvedena koristeći automatski univerzalni titrator 794 Basic Titrino i odgovarajuću jedinicu za doziranje 806 Exchange Unit te magnetsku mješalicu 728 Stirer. Navedeni uređaj upravljan je programom Tiamo te je prikazan je na Slici 28. Svi navedeni uređaji proizvedeni su u Švicarskoj u tvrtki Metrohm. Dobiveni rezultati su obrađeni u programu Microsoft Office Excel.



Slika 28. Automatski univerzalni titrator 794 Basic Titrino i pripadajuća jedinica za doziranje 806 Exchange Unit te magnetska mješalica 728 Stirer.

Referentna elektroda koja je bila korištena je srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl , Metrohm, Švicarska). Unutarnji elektrolit za referentnu elektrodu je otopina kalijeva klorida (KCl) koncentracije 3 mol/dm^3 . Kao indikatorske elektrode korištene su komercijalne Philipsove elektrode s membranama na bazi ionskih parova kvaternih amonijevih soli i TPB, a unutarnji elektrolit za indikatorske elektrode je otopina natrijeva klorida (NaCl) koncentracije 3 mol/dm^3 .

3.4. POSTUPAK

Pripremljene su otopine analita (C_{10} , C_{12} i C_{14}), koncentracija $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ te otopina titransa (CPC) jednake koncentracije.

Zatim su pripremljene indikatorske Philips elektrode s odgovarajućim membranama (KA1-TPB, KA2-TPB, KA3-TPB, KA4-TPB ili KA5-TPB) i unutarnjim elektrolitom NaCl koncentracije 3 mol/dm³.

Za svaki analit, otopinu anionskog tenzida, provedeno je pet mjerenja. Otopina analita pripremljena je na način da je otpipetirano 2 mL odgovarajućeg tenzida te 23 mL ultra čiste vode kako bi ukupni volumen otopine analita bio 25 mL.

Neposredno prije mjerenja potrebno je isprati cijevi automatskog titratora s nekoliko mL titransa kako bi se istjerali mjehurići iz cjevčica. Kada se ne nalaze mjehurići u cjevčicama, mjerenja se mogu provoditi.

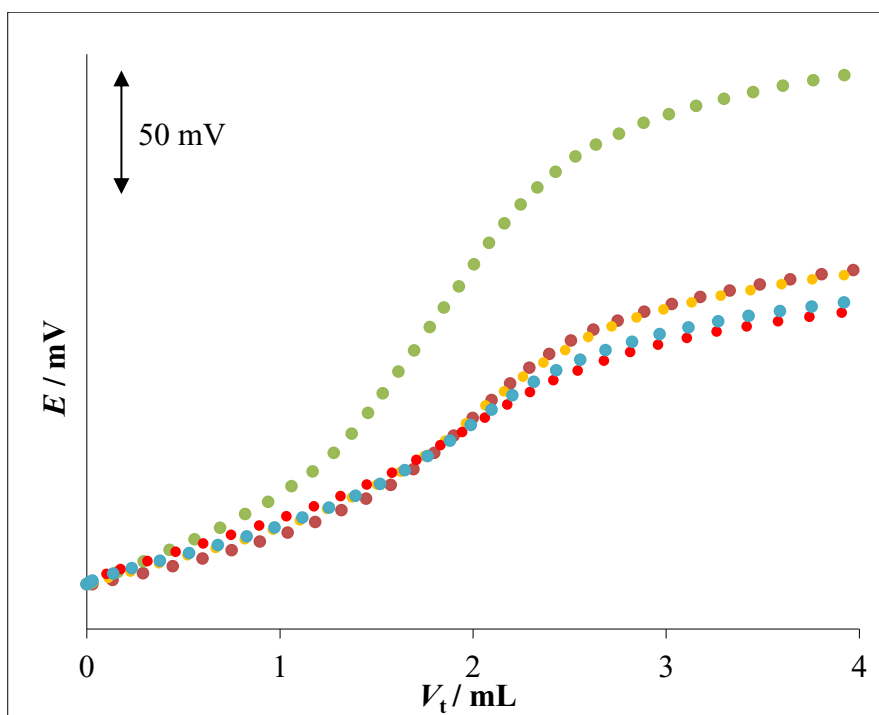
U priređenu otopinu analita ubačen je magnetič i čaša s analitom postavljena je na magnetsku mješalicu. Urone se referentna i indikatorska elektroda te cjevčica kroz koju se ispušta otopina titransa pazeći da su obje elektrode te cjevčica u ravnini i što više uronjene u otopinu analita, ali da ne diraju magnetič, niti stijenke čaše.

U programu je podešen krajnji volumen titransa 4 mL te se prilikom odvijanja potenciometrijske titracije na ekranu računala iscrtava titracijska krivulja. Po završetku titracije, iz dobivene tablice podataka očitana je volumen utrošenog titrasa u točki ekvivalencije te potencijal u istoj, a svi su podaci mjerenja obrađeni koristeći Microsoft Office Excel gdje su izrađeni i svi grafovi prikazani kao rezultati.

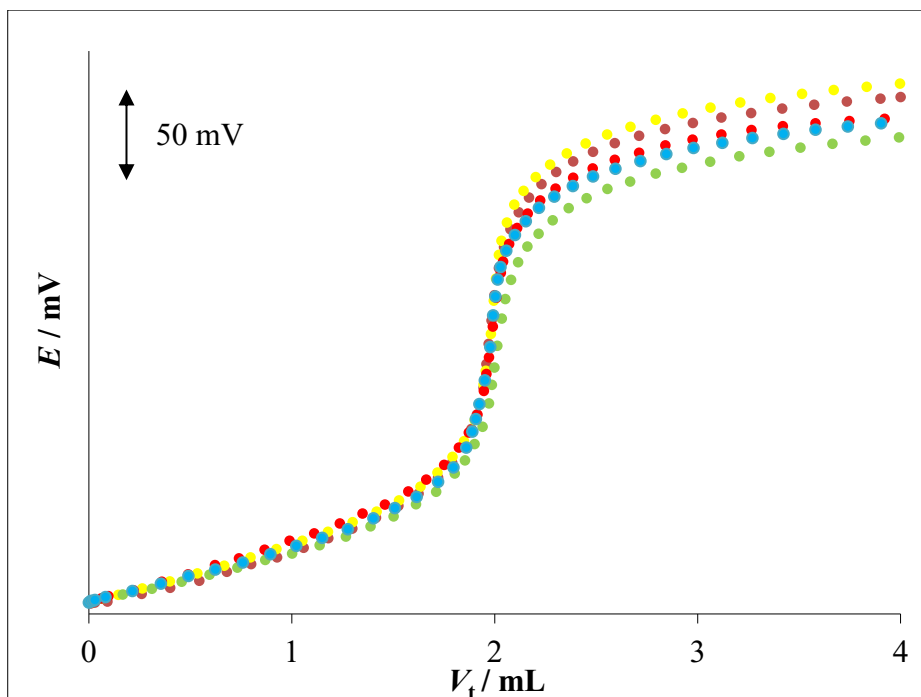
Između mjerenja elektrode i cjevčica su isprane ultra čistom vodom te dobro posušene. Nakon provedenih mjerenja senzori se čuvaju u ultra čistoj vodi.

4. REZULTATI I RASPRAVA

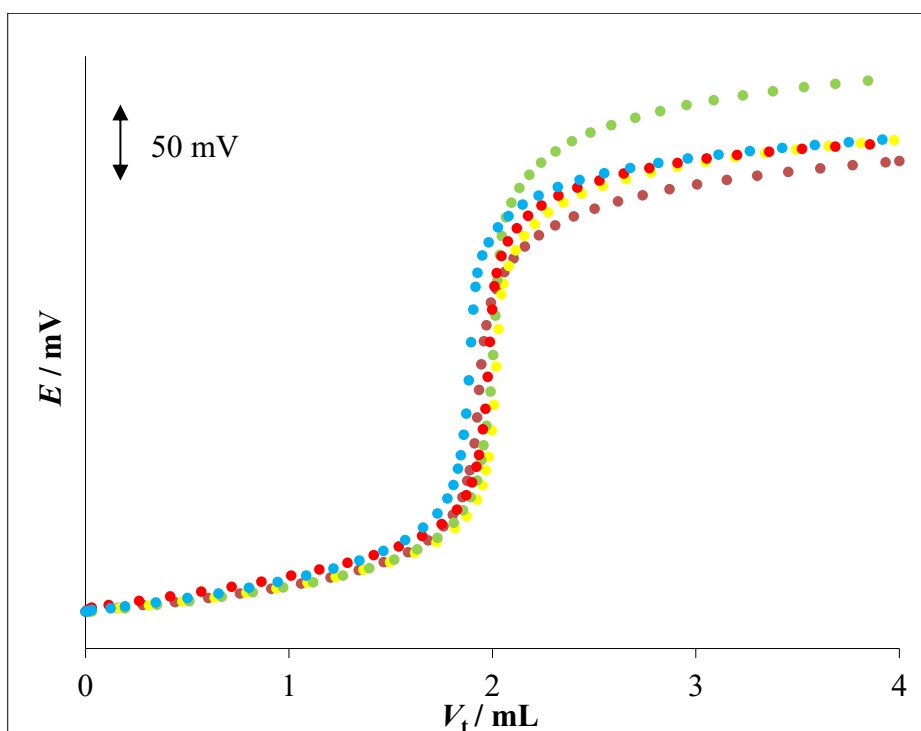
Točnost određivanja anionskih tenzida s različitim brojem ugljikovih atoma ispitana je metodom potenciometrijske titracije koristeći pet tenzidnih senzora koji su kao senzorski materijal imali ionski par pet različitih kvaternih amonijevih soli i TPB (KA1-TPB, KA2-TPB, KA3-TPB, KA4-TPB i KA5-TPB). Kao analiti korištene su otopine C_{10} , C_{12} te C_{14} , a kao titrans korištena je otopina CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. NaDBS (C_{12}) je izabran za ovo istraživanje zato što je jedan od najčešće korištenih anionskih tenzida u komercijalnim proizvodima. Tenzidni su senzori korišteni kako bi se odredila završna točka titracije, odnosno točka ekvivalencije. Na Slikama 29. do 31. prikazane su potenciometrijske krivulje dobivene titracijom svakog pojedinog analita koristeći sve senzore.



Slika 29. Titracijske krivulje dobivene titracijom 2 mL C_{10} ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) s CPC ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) kao titransom koristeći svih pet senzora (• KA1-TPB, • KA2-TPB, • KA3-TPB, • KA4-TPB, • KA5-TPB).

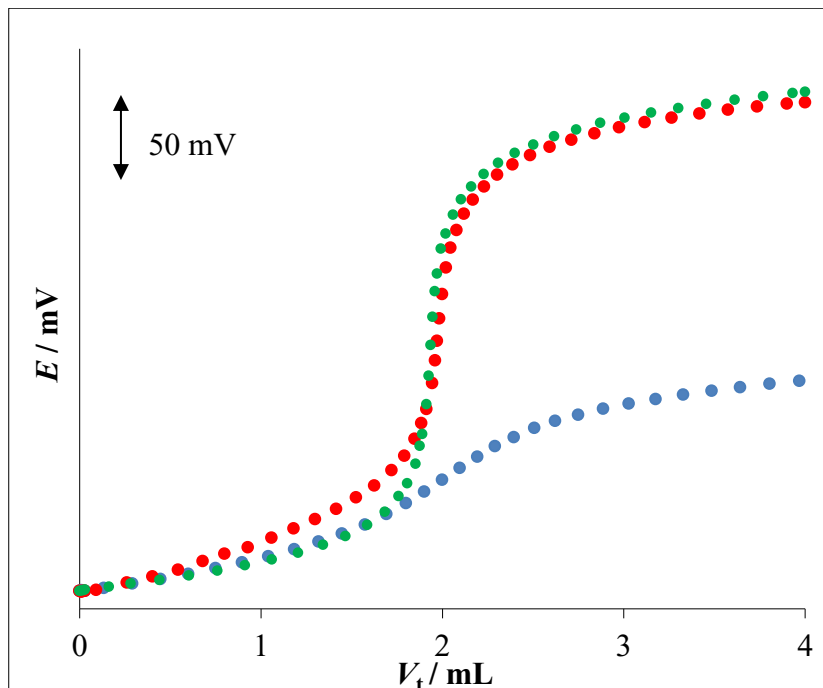


Slika 30. Titracijske krivulje dobivene titracijom 2 mL C_{12} ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) s CPC ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) kao titransom koristeći svih pet senzora (• KA1-TPB, • KA2-TPB, • KA3-TPB, • KA4-TPB, • KA5-TPB).

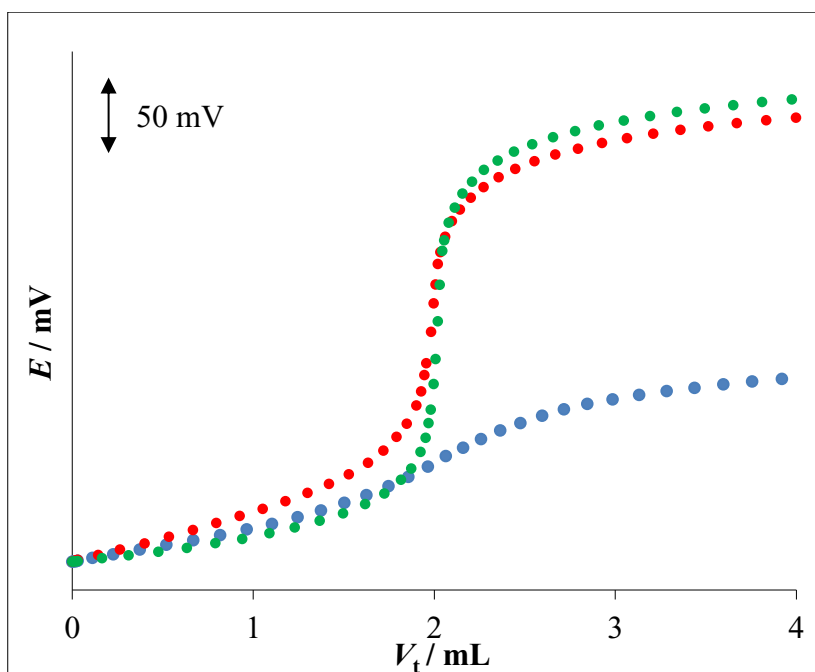


Slika 31. Titracijske krivulje dobivene titracijom 2 mL C_{14} ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) s CPC ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) kao titransom koristeći svih pet senzora (• KA1-TPB, • KA2-TPB, • KA3-TPB, • KA4-TPB, • KA5-TPB).

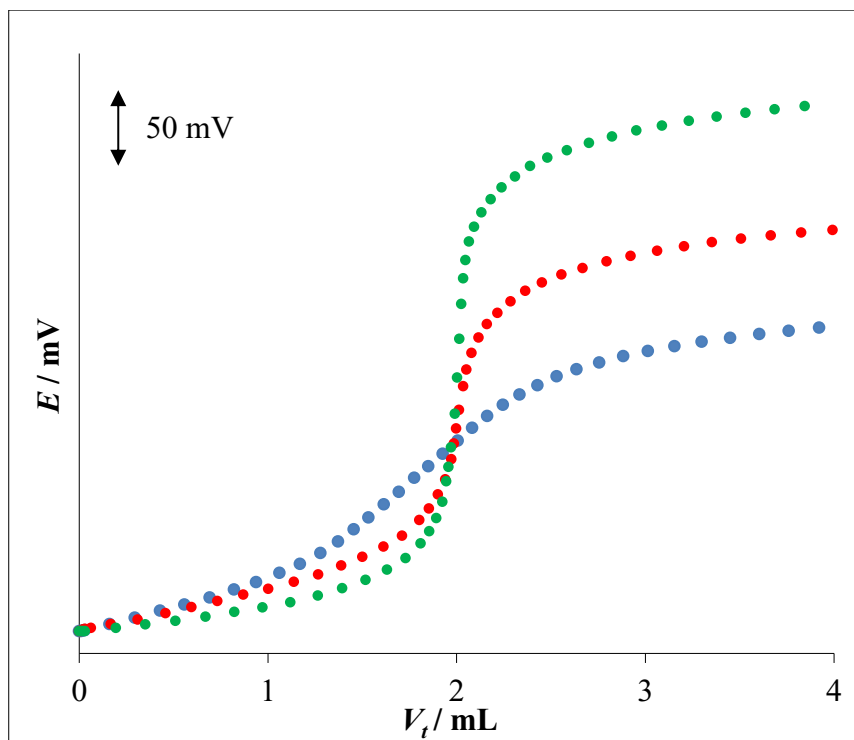
Na slikama 32. do 36. prikazane su potenciometrijske krivulje dobivene titracijom sva tri ispitana analita koristeći pojedini senzor na bazi kvaternih amonijevih soli.



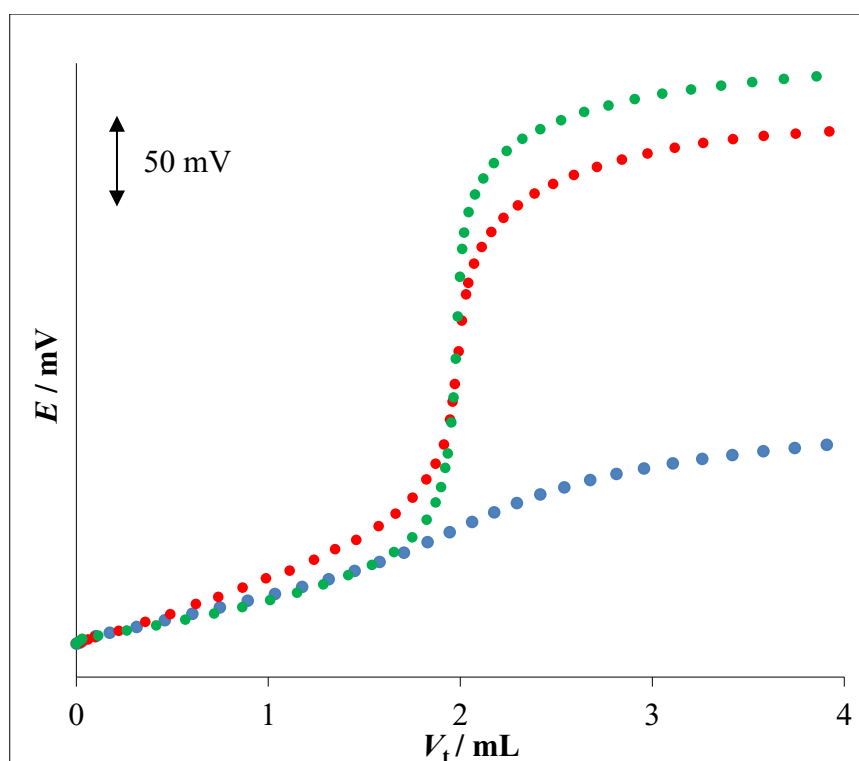
Slika 32. Titracijske krivulje dobivene titracijom anionskih tenzida s različitim brojem C atoma koristeći senzor KA1-TPB kao detektor završne točke titracije (• C_{10} , • C_{12} , • C_{14}).



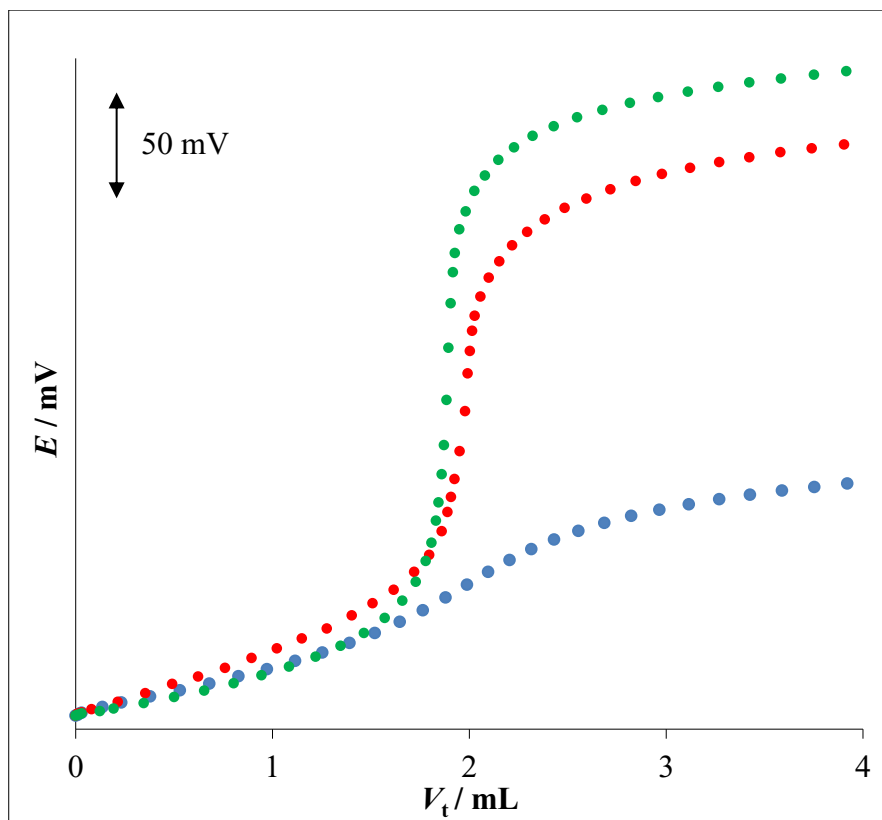
Slika 33. Titracijske krivulje dobivene titracijom anionskih tenzida s različitim brojem C atoma koristeći senzor KA2-TPB kao detektor završne točke titracije (• C_{10} , • C_{12} , • C_{14}).



Slika 34. Titracijske krivulje dobivene titracijom anionskih tenzida s različitim brojem C atoma koristeći senzor KA3-TPB kao detektor završne točke titracije (• C₁₀, • C₁₂, • C₁₄).



Slika 35. Titracijske krivulje dobivene titracijom anionskih tenzida s različitim brojem C atoma koristeći senzor KA4-TPB kao detektor završne točke titracije (• C₁₀, • C₁₂, • C₁₄).



Slika 36. Titracijske krivulje dobivene titracijom anionskih tenzida s različitim brojem C atoma koristeći senzor KA5-TPB kao detektor završne točke titracije (• C₁₀, • C₁₂, • C₁₄).

Rezultati mjerenja sva tri analita sa svih pet senzora prikazani su u Tablici 1. gdje su prikazane vrijednosti skoka potencijala u završnoj točki titracije, prve derivacije u završnoj točki titracije $\pm$ interval pouzdanosti, točnost određivanja anionskih tenzida te preciznost kao standardno odstupanje (SD), relativno standardno odstupanje (RSD) i koeficijent varijacije (CV).

Može se zaključiti kako su točnosti određivanja anionskih tenzida s različitim brojem ugljikovih atoma u hidrofobnom dijelu molekule, za senzore:

- KA1-TPB u rasponu od 97,4% do 101,1%
- KA2-TPB u rasponu od 99,6% do 100,5%
- KA3-TPB u rasponu od 99,8% do 101,9%
- KA4-TPB u rasponu od 96,0% do 99,2%
- KA5-TPB u rasponu od 96,6% do 100,1%.

Također se može zaključiti da je točnost određivanja za svaki analit određen sa svih pet korištenih senzora na bazi kvaternih amonijevih soli sljedeća:

- C₁₀ u rasponu od 99,2% do 100,5%
- C₁₂ u rasponu od 98,2% do 99,8%
- C₁₄ u rasponu od 96,0% do 101,9%.

Na temelju provedenih istraživanja može se zaključiti da je točnost određivanja anionskih tenzida, potenciometrijskom titracijom koristeći svih pet senzora na bazi kvaternih amonijevih soli, neovisna o vrsti anionskog tenzida. Određivanje senzorom s KA2-TPB kao senzorskim materijalom, bilo je najtočnije iako su i ostali senzori pokazali izvrsnu točnost. Određivanja su bila vrlo točna čak i pri određivanju anionskog tenzida s deset ugljikovih atoma iako su pripadajuće titracijske krivulje imale značajno niži skok potencijala u završnoj točki titracije u odnosu na preostala dva analita.

Tablica 1. Rezultati potenciometrijskog određivanja anionskih tenzida s različitim brojem C atoma koristeći senzore na bazi kvaternih amonijevih soli.

Senzor	Analit	Skok potencijala u EP* [mV]	Prva derivacija u EP [mV/mL] ^{a)}	Točnost/% ^{a)}	Preciznost		
					SD**	RSD	CV*** (%)
KA1-TPB	C ₁₀	127,6	9,3 ± 0,5	100,2	0,5148	0,0051	0,5139
	C ₁₂	295,2	56,3 ± 1,4	98,2	0,2937	0,0030	0,2993
	C ₁₄	312,3	65,8 ± 1,7	97,4	0,6630	0,0068	0,6805
KA2-TPB	C ₁₀	122,5	8,5 ± 0,9	100,5	1,0702	0,0107	1,0653
	C ₁₂	300,0	59,4 ± 3,1	99,6	0,5586	0,0056	0,5612
	C ₁₄	310,3	68,2 ± 0,9	100,2	2,6547	0,0265	2,6486
KA3-TPB	C ₁₀	203,0	12,3 ± 1,1	100,1	2,0559	0,0205	2,0534
	C ₁₂	272,1	54,2 ± 1,3	99,8	0,5910	0,0059	0,5922
	C ₁₄	321,4	68,6 ± 1,3	101,9	2,2131	0,0217	2,1712
KA4-TPB	C ₁₀	112,0	6,8 ± 1,1	99,2	2,7180	0,0274	2,7408
	C ₁₂	278,0	57,2 ± 0,7	99,1	0,2696	0,0027	0,2721
	C ₁₄	310,7	68,4 ± 0,8	96,0	1,7986	0,0187	1,8727
KA5-TPB	C ₁₀	111,4	6,9 ± 1,4	100,1	0,6445	0,0064	0,6439
	C ₁₂	278,5	58,3 ± 1,1	99,2	0,5374	0,0054	0,5415
	C ₁₄	314,7	68,3 ± 1,4	96,6	2,8905	0,0299	2,9910

a) prosjek 5 mjerenja ± interval pouzdanosti 95%

*EP (engl. *equivalence point*, završna točka titracije)

**SD = standardno odstupanje

*** CV = koeficijent varijacije

5. ZAKLJUČAK

U ovom završnom radu ispitana je točnost određivanja anionskih tenzida s različitim brojem ugljikovih atoma koristeći pet tenzidnih senzora sa senzorskim materijalom na bazi kvaternih amonijevih soli: KA1-TPB, KA2-TPB, KA3-TPB, KA4-TPB te KA5-TPB. Svi navedeni tenzidni senzori pokazali su zadovoljavajuću točnost, neovisnu o vrsti anionskog tenzida, pri svim provedenim istraživanjima. Točnosti senzora su u rasponu od 96,0% do 101,9%. Metoda koja je korištena za određivanje točnosti tenzidnih senzora jest potencijometrijska titracija čija je najveća prednost ta što ne zahtijeva korištenje indikatora pa se samim time izbjegava subjektivno i vizualno određivanje završne točke titracije. Točka ekvivalencije se određuje mjerenjem razlike potencijala čime se postiže veća točnost. Također, točnost se poboljšava i korištenjem automatskog titratora.

6. LITERATURA

- [1] M. Sak-Bosnar, Odabrana poglavlja analitičke kemije
http://www.kemija.unios.hr/old_web/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/index.htm (28. 3. 2021.)
- [2] <http://www.bristol.ac.uk/chemistry/research/eastoe/what-are-surfactants/> (28. 3. 2021.)
- [3] I. Capek, *Preparation of polymer-based nanomaterials*, Nanocomposite Structures and Dispersions, Second Edition, 2019. (25. 6. 2021.)
- [4] J. L. Salager, *Surfactants, types and uses*, Laboratory of Formulation, Interfaces Rheology and Processes, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela, 2002.
- [5] S. Papić, *Deterdženti*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije sveučilišta u zagrebu, Zagreb, 2015.
- [6] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Osnove analitičke kemije*, Brooks/Cole, Belmont Calif., 2014.
- [7] O. Galović, *Elektroanalitičke metode*, Analitička kemija 2, predavanja za studente
- [8] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Media Print, Tiskara Hrastić, Zagreb, 2010.
- [9] M. Samardžić, O. Galović, S. Petrušić, M. Sak-Bosnar, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 6166 – 6181.
- [10] M. C. Jennings, K. P. C. Minbiole, W. M. Wuest, *ACS Infectious Diseases* 1 (2015) 288–303.
- [11]
https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Organic_Chemistry_Glossary/Quaternary_Ammonium_Salt (25. 6. 2021.)
- [12] I. Horvat, *Ispitivanje selektivnosti tenzidnih senzora na bazi novih kvaternih amonijevih soli*, diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Osijek, 2020.
- [13] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (25. 6. 2021.)