

# Monitoring anionskih tenzida u otpadnim vodama industrije detergenata za veljaču 2014.

---

**Horvat, Monika**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2014**

*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:182:694489>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-30**

*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Monika Horvat

**MONITORING ANIONIJSKIH TENZIDA U OTPADNIM VODAMA INDUSTRIJE  
DETERGENATA ZA VELJAČU 2014.**

Diplomski rad

Osijek, 2014.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Monika Horvat

**MONITORING ANIONIJSKIH TENZIDA U OTPADNIM VODAMA INDUSTRIJE  
DETERGENATA ZA VELJAČU 2014.**

Diplomski rad

Mentor: doc.dr.sc. Nikola Sakač

Osijek, 2014.

Ovaj rad je izrađen na Zavodu za analitičku i primijenjenu kemiju Odjela za kemiju, Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

Najljepše se zahvaljujem mentoru doc.dr.sc. Nikoli Sakaču na svesrdnoj pomoći u izradi diplomskog rada.

Također se zahvaljujem neovisnim laboratorijima koji su proveli paralelnu metodu i standardnu metodu za određivanje koncentracije anionskih tenzida u uzorcima.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

## MONITORING ANIONSKIH TENZIDA U OTPADNIM VODAMA INDUSTRIJE DETERGENATA ZA VELJAČU 2014.

Monika Horvat

**Rad je izrađen na** Zavodu za analitičku i primijenjenu kemiju, Odjel za kemiju

**Mentor:** doc.dr.sc. Nikola Sakač

### Sažetak

Koncentracija anionskih tenzida u otpadnim vodama detergentske industrije za veljaču 2014. godine praćena je i određivana potenciometrijskim titracijama upotrebom tenzidnog senzora. Uzorkovanje je provedeno u tijeku jednog dana, iz odvodnog sustava: uzorak 1 i uzorak 2 su uzorkovani u 11 sati, uzorak 3 i uzorak 4 u 12 sati, a uzorak 5 i uzorak 6 u 13 sati. Za mjerenja je korištena tenzidna elektroda koja je u sastavu senzorske membrane imala lipofilne elektroaktivne tvari, 1,3-didecil-2-imidazol-tetrafenilborat i PVC kao plastifikator. Kao titrant je korišten kationski tenzid cetilpiridinijev klorid. Tenzidna elektroda pokazala je linearni odziv u području koncentracija od  $10^{-3}$  do  $10^{-6}$  mol $\text{dm}^{-3}$ . Koncentracije titranta prilagođene su uzorcima analita; korištene su koncentracije:  $2 \times 10^{-5}$  mol $\text{dm}^{-3}$  za uzorke 1, 3, 5 i  $2 \times 10^{-4}$  mol $\text{dm}^{-3}$  za uzorke 2, 4, 6. Iz prve derivacije određene su završne točke titracija te su pomoću njih izračunate koncentracije anionskih tenzida u uzorcima kako slijedi: uzorak 1 sadrži 6,37 mg $\text{dm}^{-3}$ , uzorak 2 77,32 mg $\text{dm}^{-3}$ , uzorak 3 11,27 mg $\text{dm}^{-3}$ , uzorak 4 83,06 mg $\text{dm}^{-3}$ , uzorak 5 12,13 mg $\text{dm}^{-3}$ , uzorak 6 48,69 mg $\text{dm}^{-3}$ . Statistička obrada podataka pokazuje zadovoljavajuću standardnu devijaciju, odstupanje rezultata do 10 %. Dozvoljena granica za anionske tenzide u otpadnim vodama iznosi 5 mg $\text{dm}^{-3}$ . Provjera rezultata provedena je na dva načina: a) u neovisnom laboratoriju ponovljena je direktna potenciometrijska metoda uz upotrebu tenzidne elektrode, b) primijenjena je referentna metoda za anionske tenzide (Methylene Blue Active Substances -MBAS). Vrijednosti koncentracija dobivene različitim metodama nisu se značajno razlikovale. U metodičkom dijelu diplomskog rada obrađena je tema „Sapuni i drugi površinski aktivni spojevi“. Tema je osmišljena tako da učenici sami kroz metode razgovora i demonstracije povezuju već postojeća znanja kako bi usvojili novu nastavnu cjelinu. Tema je pripremljena za četvrti razred gimnazije. Uz pripremu za nastavu osmišljena su dva pokusa s radnim listićima: „Svojstva sapuna i detergenata“ te „Sapuni i detergenti smanjuju površinsku napetost vode“.

**Diplomski rad obuhvaća:** 60 stranica, 21 sliku, 8 tablica, 37 literaturnih navoda, 2 priloga

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** anionski tenzidi, direktna potenciometrija, otpadne vode, tenzidna elektroda

**Rad prihvaćen:** 26. studenog 2014.

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. prof.dr.sc. Milan Sak-Bosnar

2. doc.dr.sc. Nikola Sakač

3. prof.dr.sc. Ivan Vicković

**Rad pohranjen:** Knjižnica Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Department of Chemistry

Graduate Study of Chemistry

Scientific Area: Natural Sciences

Scientific Field: Chemistry

**Monitoring of anionic surfactants in wastewater of detergent industries for February 2014.**

**Monika Horvat**

**Thesis completed at** Division for analytical and applied chemistry, Department of Chemistry

**Supervisor:** assistant prof. Nikola Sakač

**Abstract:**

The anionic surfactants concentration in wastewaters of detergent industry for February 2014 was monitored and determined by potentiometric titrations using surfactant sensor. Sampling was performed in one day from the wastewater system pipelines: sample 1 and sample 2 were sampled at 11 am, sample 3 and sample 4 at 12 pm and sample 5 and sample 6 at 13 pm. Measurements were performed by the surfactant electrode composed of lipophilic electroactive substances 1,3-didecyl-2-methylimidazolium-tetraphenylborate and PVC as plasticizer. As a titrant is used cationic surfactant cetylpyridinium chloride. Surfactant electrode showed a linear response in the concentration range from  $10^{-3}$  to  $10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup>. The titrant concentrations are adapted to the samples; concentrations:  $2 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> for samples 1, 3, 5 and  $2 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> for samples 2, 4, 6. The titrations end points were determined by the first derivation. Calculated concentration of anionic surfactants in the samples were as following: sample 1 contains 6,37 mg dm<sup>-3</sup>, sample 2 77,32 mg dm<sup>-3</sup>, sample 3 11,27 mg dm<sup>-3</sup>, sample 4 83,06 mg dm<sup>-3</sup>, sample 5 12,13 mg dm<sup>-3</sup>, sample 6 48,69 mg dm<sup>-3</sup>. Statistical analysis of the data shows a satisfactory standard deviation, up to 10%. The legislation permits level of anionic surfactants in wastewater is 5 mg dm<sup>-3</sup>. The results were compared by means of two methods: a) direct potentiometry using tenzide electrode was repeated in an independent laboratory, b) the reference method for anionic surfactants (Methylene Blue Active Substances - MBAS) was applied. The concentration values obtained using different methods did not significantly differ. In the teaching part of the thesis a preparation lecture on „Soaps and other surface-active compounds“ for the fourth year of high school chemistry class is proposed. The students are supposed to discuss and perform experiments merging existing partial knowledge in order to adopt new lesson unit. Additionally, two experiments „Properties of soaps and detergents“ and „Soaps and detergents reduce the surface tension of water“ with worksheets are prepared.

**Thesis includes:** 60 pages, 21 figures, 8 tables, 37 references, 2 appendices

**Original in:** Croatian

**Keywords:** anionic surfactants, direct potentiometry, surfactant electrode, wastewater

**Thesis accepted:** November 26, 2014.

**Reviewers:**

1. full prof. Milan Sak-Bosnar

2. assistant prof. Nikola Sakač

3. full prof. Ivan Vicković

**Thesis deposited in:** Library of the Faculty of Food Technology Osijek

## SADRŽAJ

i.	TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA	II
ii.	BASIC DOCUMENTATION CARD	III
iii.	Popis, oznaka, kratica i simbola	VI
1.	UVOD	1
2.	TEORIJSKI DIO	2
2.1.	TENZIDI	2
2.1.1.	Svojstva tenzida u otopinama	5
2.1.2.	Primjena tenzida	6
2.2.	TENZIDI U OKOLIŠU	8
2.3.	OTPADNE VODE INDUSTRIJE DETERGENATA	11
2.3.1.	Karakteristike industrijskih otpadnih voda	11
2.3.2.	Karakteristike voda koje se ispušta u okoliš	12
2.3.3.	Karakteristike otpadnih voda detergentske industrije	14
2.4.	ANALIZA ANIONIJSKIH TENZIDA	18
2.4.1.	Titracijske metode	20
2.4.2.	Turbidimetrijske metode	23
2.4.3.	Spektrofotometrijske metode	23
2.4.4.	Kromatografske metode	25
2.5.	POTENCIOMETRIJSKI SENZORI	25
2.5.1.	Potenciometrijski senzori s ionsko-selektivnom elektrodom	27
2.5.2.	Ionsko-selektivne elektrode s ionsko-izmjenjivačkim membranama	31
2.5.3.	Tenzidne ionsko-selektivne elektrode	33
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	37
3.1.	Reagensi i instrumentacija	37
3.2.	Priprema otopina	38
3.3.	Postupak	38
3.3.1.	Priprema senzorske tenzidne elektrode	38
3.3.2.	Postupak mjerenja	40
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	41
4.1.	Karakteristike odziva tenzidnog senzora na anionski tenzid natrijev	

dodecilbensulfonat, NaDBS	41
4.2. Standardizacija titranta	42
4.3. Potenciometrijska titracija uzoraka	44
5. METODIČKI DIO	47
5.1. Priprema za izvođenje nastavnog sata	47
5.2. Struktura nastavnog sata	48
5.3. Plan ploče i radni listići s pokusima	50
6. ZAKLJUČAK	55
7. LITERATURA	56
8. PRILOZI	58
9. ŽIVOTOPIS	60



## Popis, oznaka, kratica i simbola

ABS	alkilbenzensulfonati
AE	etoksilirani alkohol
AES	alkohol etoksisulfat
An <sup>-</sup>	anion anionskog tenzida
APG	alkilpoliglukozid
AS	alkil sulfat
BPK	biokemijska potrošnja kisika
Cat <sup>+</sup>	kation kationskog tenzida
CatAn	ionski kompleks kationskog i anionskog tenzida
cmc	kritična koncentracija za stvaranje micela
CPC	etilpiridinijev klorid
DEHP	<i>bis</i> (2-etilheksil) ftalat
DMIC	1,3-didecil-2-metil-imidazolijev klorid
DMI-TPB	1,3-didecil-2-metil-imidazol-tetrafenilborat
DOP	„dioktil“ ftalat
EDTA	etilendiamintetraoctena kiselina
ES	ekvivalent stanovnika
HPLC	tekućinska kromatografija visokog učinka
ISE	ionsko selektivna elektroda
KPK	kemijska potrošnja kisika
LAS	linearni alkilbenzensulfonat
MBAS	metilensko plavilo aktivna supstanca
MDK	maksimalna dozvoljena koncentracija
MA <sub>n</sub>	ionski kompleks jednovalentnog kationa i anionskog tenzida
NaDBS	natrijevdodecilbenzen sulfonat
<i>o</i> -NPOE	<i>o</i> -nitrofeniloktiletar
PVC	polivinil klorid
THF	tetrahidrofuran
UOK	ukupni organski kisik

## 1. UVOD

Površinski aktivne tvari ili tenzidi su tvari koje smanjuju površinsku napetost tekućina. Najbolje su poznati po stvaranju pjene, svojoj topljivosti i svojstvima za čišćenje koje im je osiguralo mjesto među detergentima i drugim proizvodima za čišćenje.

Tenzidi su klasificirani kao anionski, kationski, neionski i amfoterni ovisno o naboju hidrofilne grupe. Godišnje se proizvede nekoliko milijuna tona tenzida, od toga najviše anionskih tenzida. Primjena tenzida je široka, u industriji, kućanstvu, kozmetičkim proizvodima, u biotehnologiji, poljoprivredi i samim time predmet su dugogodišnjih istraživanja. Ispuštanje otpadnih voda detergentske industrije može uzrokovati velike probleme u okolišu jer su detergenti i sastojci detergenata relativno toksični za vodni sustav.

S obzirom na široku primjenu anionskih tenzida u najrazličitijim granama industrije, značaj njihovog analitičkog određivanja u sirovinama, poluproizvodima i gotovim proizvodima kao i u otpadnim vodama te kontrola kvalitete je od iznimne važnosti kako u analitici, tako i u monitoringu okoliša

Zbog sve veće primjene tenzida u ljudskim djelatnostima raste i potreba za njihovom proizvodnjom [1]. Otpadne vode industrije detergenata sadrže tenzide. Najvećim dijelom to su anionski tenzidi koji su i najzastupljeniji u proizvodnji detergenata. Cilj ovog diplomskog rada je potencijometrijsko određivanje koncentracije anionskih tenzida u otpadnim vodama industrije detergenata upotrebom ionsko selektivne tenzidne elektrode.

Ovaj diplomski rad podijeljen je u poglavlja. Sadrži uvodni dio, glavni dio koji se sastoji od teorijskog dijela o tenzidima, otpadnim vodama, te sadrži poglavlje koje govori o metodama kojima se mogu analizirati anionski tenzidi. Zatim ovaj diplomski rad sadrži eksperimentalni dio, rezultate i diskusiju, metodički dio, zaključak, literaturni pregled, priloge te životopis.

## 2. TEORIJSKI DIO

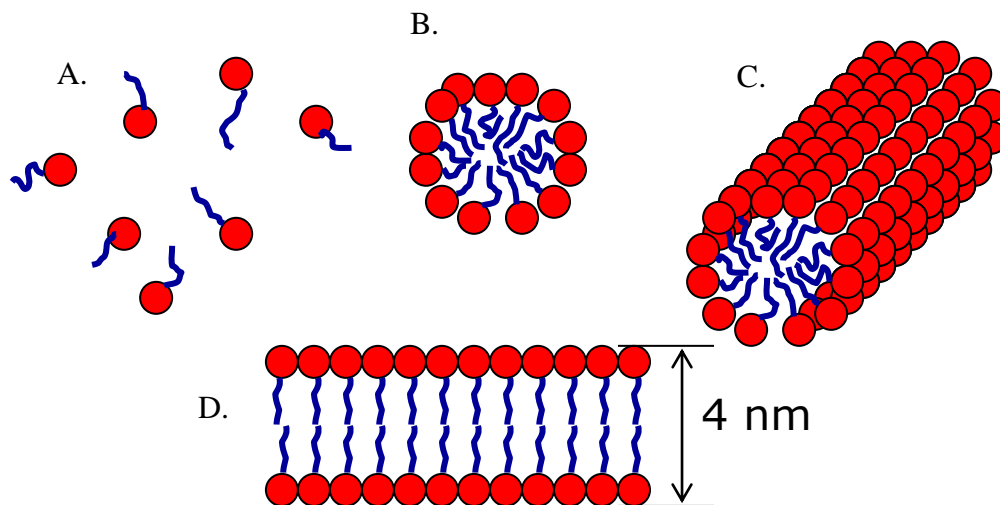
### 2.1.TENZIDI

Tenzidi ili površinski aktivne tvari (engleski naziv “surfactant” je izvedenica od *surface active agent*) su bifunkcionalni organski spojevi koji se sastoje od hidrofilnog i hidrofobnog dijela kao što prikazuje slika 2.1., [2]. Hidrofilni ostatci mogu biti pozitivno ili negativno nabijeni ili su neutralne polarne skupine koje se najčešće nalaze na jednom kraju ugljikovodičnog lanca. Hidrofobni dio često se sastoji od linearnog ugljikovodičnog lanca s 8 – 20 ugljikovih atoma u lancu, ali može biti i razgranati. Stupanj razgranatosti i duljina lanca, te položaj polarne skupine parametri su koji određuju fizikalno kemijska svojstva tenzida. Amfoterni tenzidi imaju i polarne i nepolarne hidrofilne skupine u istoj molekuli. [3,4]



Slika 2.1. Prikaz molekule površinski aktivne tvari – tenzida, [5]

Površinski aktivne tvari ili tenzidi su amfifilni spojevi koji u vodenim otopinama pri malim koncentracijama adsorbiraju na površine i međupovršine, čime u značajnoj mjeri mijenjaju slobodnu energiju otopina. Kada se popune granice faza monomeri tenzida asociraju tj. samoudružuju se u volumenu otopine u supramolekulske strukture: micide, otvorene i zatvorene dvosloje (vezikule), različite mezofaze tekućih kristala, (slika 2.2.) Takvo ponašanje posljedica je strukture molekula tenzida koja se sastoji od polarne ili ionske skupine i hidrofobnog alkilnog lanca, [2-4].



Slika 2.2. Agregati tenzida: A. monomeri tenzida, B. sferna micela, C. cilindrična micela, D. Dvoslojna lamelarna micela [6].

Tenzidi se nalaze u mnogim proizvodima koje svakodnevno koristimo, za čišćenje u domaćinstvima, sredstvima za čišćenje u industriji, kozmetičkim i farmaceutskim proizvodima, sredstvima za zaštitu bilja itd. Prisutni su u različitim oblicima, u praškastom obliku (praškasti detergentsi), u obliku vodenih otopina (tekući detergentsi, šamponi, dezinficijensi) i emulzija (kozmetički preparati).

Prema karakteru hidrofilnih skupina molekula tenzida i njihovom elektrokemijskom ponašanju tenzidi se svrstavaju u četiri glavne kategorije: neionske, ionske (anionske i kationske) i amfolitske tenzide koje su prikazane u tablici 2.1. [1-8]:

- Anionski tenzidi** povjesno najstariji i najčešći tip tenzida. Kada razmišljamo o detergentima i sapunima, anionski tenzidi su ti koji su zaslužni za pranje. Hidrofobni dio molekule najčešće je alkilni lanac različitih dužina, alkilfenileter ili alkilbenzen, a hidrofilni dio su karboksilna, sulfatna, sulfonatna ili fosfatna skupina.
- Najčešći tip **kationskih tenzida** su kvaterni amonijeve spojevi. Ove molekule sadrže barem jedan hidrofobni ugljikovodični lanac vezan za pozitivno nabijen dušikov atom, druge alkilne skupine kao što su metilna i benzilna skupina. U vodenim otopinama ioniziraju dajući pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione.

3. **Neionski tenzidi** proizlaze iz ravnoteže hidrofobnih i hidrofilnih skupina koje molekula sadrži. Ne disociraju u ione u vodenim otopinama što znači da njihova topljivost proizlazi iz polarnosti skupina. Hidrofobni dio najčešće je alkilirani derivat fenola, masne kiseline ili dugi linearni lanac alkohola.
4. Ponašanje **amfoternih tenzida** ovisi o pH vrijednosti otopine. Promjenom pH vrijednosti otopine molekule amfoternih tenzida mogu mijenjati svoj naboj, tako da mogu biti kationskog odnosno anionskog karaktera.

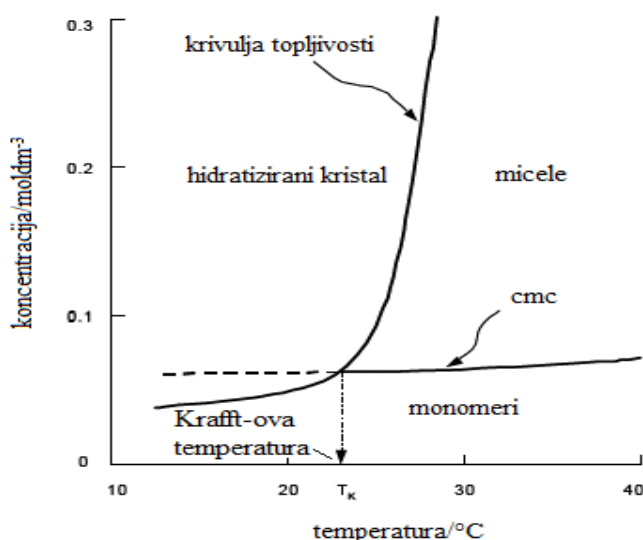
Tablica 2.1. Kategorizacija tenzida prema karakteru hidrofilnih skupina molekula tenzida i njihovom elektrokemijskom ponašanju, uz karakteristične grupe i primjere spojeva, [4].

Kategorija	Hidrofilna grupa	Primjer
<b>Anionski tenzidi</b>	-COO <sup>-</sup> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  -OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>Sapun</b> <b>Alkilbenzensulfonati</b> <b>Alkansulfonati</b>  <b>Alkilsulfati, alkiletersulfati</b>
<b>Neionski tenzidi</b>	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>-</sup> (n = 2-20)	<b>Etoksilati masnih alkohola</b>
<b>Kationski tenzidi</b>	> N → O    - N <sup>+</sup> - 	<b>Amin N-oksidi</b>  <b>Kvarterni amonijevi spojevi s jednom ili dvije hidrofobne skupine</b>  <b>Soli dugolančanih primarnih amina</b>
<b>Betaini</b>	 - N <sup>+</sup> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -COO <sup>-</sup>   (n = 2 ili 3)	<b>Acilamidoalkil betaini</b>

### 2.1.1. Svojstva tenzida u otopinama

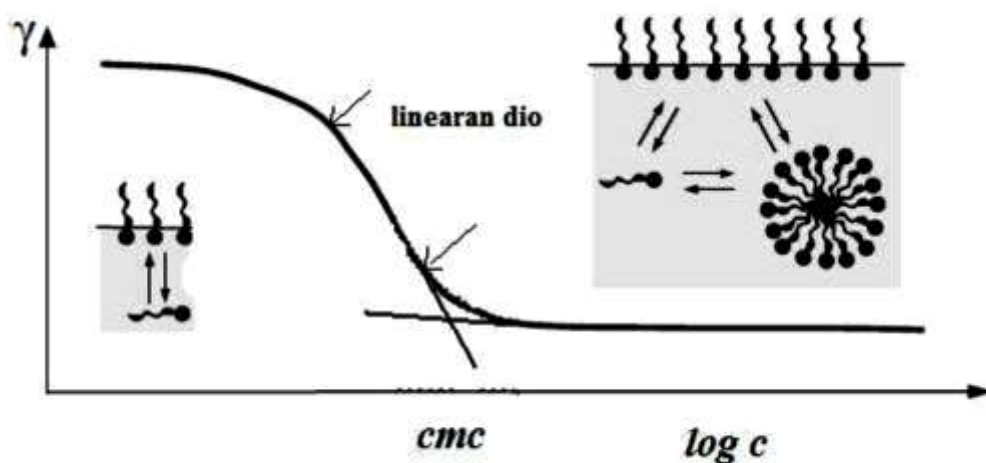
Hidrofilne skupine molekula tenzida vežu se na molekule vode vodikovim mostovima i ostaju u vodi, dok hidrofobne skupine molekule tenzida molekule vode nastoje istisnuti. Nastojanje da se istisnu hidrofobni dijelovi molekule tenzida iz vode naziva se hidrofoban efekt. Oko hidrofobnih skupina mijenja se struktura vode i povećava slobodna energija sustava. Ukupno smanjenje slobodne energije postiže se nakupljanjem molekula na površini vode s orijentacijom hidrofilnih dijelova prema vodi. Međutim, kad se međupovršina popuni molekulama tenzida, ukupno smanjenje energije nastavlja se, ovisno o temperaturi, taloženjem ili samoudruživanjem u molekulске asocijate, tj. micelle, različite dvoslojne strukture (dvoslojevi, vezikule) i mezofaze tekućih kristala koji ostaju u otopini kao termodinamički stabilne i dispergirane vrste. Hoće li doći do taloženja ili stvaranja micela ovisi o topljivosti koja prvenstveno ovisi o strukturi molekule tenzida (tj. o strukturi hidrofilnog i hidrofobnog dijela), temperaturi, koncentraciji tenzida i otapalu, [9].

Tenzidi pokazuju različitu ovisnost o temperaturi pri kojoj nastaju micelle. Kod ionskih će tenzida micelle nastati iznad određene temperature koja se naziva Krafft-ova temperatura ( $t_K$ ), što prikazuje slika 2.3. Iznad te temperature nastaju micelle i povećava se topljivost. Otopine neionskih tenzida porastom temperature postaju mutne zbog odvajanja faza, u fazu koja je „siromašna“ micelama i fazu „bogatu“ micelama. Temperatura kod koje dolazi do odvajanja faza naziva se točka zamućenja, točka kod koje se kidaju vodikove veze vode i polarnih skupina tenzida, [7-10].



Slika 2.3. Fazni dijagram za ionske tenzide, koji pokazuje ovisnost topljivosti o temperaturi, [6].

Primjena tenzida temelji se na sposobnosti adsorpcije na različite površine. Adsorpcijom se smanjuje površinska napetost povećanjem koncentracije tenzida, (slika 2.4.). Monomeri tenzida nakupljaju se u monosloju. Što je monosloj gušći to je površinska napetost sve manja. Popunjenjem površine molekule tenzida se udružuju u micelle i to tako da su hidrofobni lanci orijentirani u jezgru micelle, a hidrofilne skupine orjentirane u vodenu fazu. Tenzidi egzistiraju kao pojedinačne molekule (monomeri) do jedne granične koncentracije, kritične micelarne koncentracije, (Critical Micelle Concentration - CMC). Kod te se koncentracije naglo mijenjaju fizikalno-kemijska svojstva tenzida, te se ona određuje različitim metodama (osmotski tlak, raspršenje svjetlosti, spektrofotometrije, električna provodnost, površinska napetost), [9].



Slika 2.4. Ovisnost površinske napetosti ( $\gamma$ ) o koncentraciji tenzida ( $\log c$ ) [9]

### 2.1.2. Primjena tenzida

Tenzidi mogu biti prirodnog i sintetskog porijekla. U prirodne se tenzide ubrajaju amfifilne molekule kao što su lipidi. Sintetski su neophodni u industrijskim procesima, farmaceutskim proizvodima, medicini. Nalaze se u brojnim proizvodima kao što su: sredstva za pranje i čišćenje, razni farmaceutski pripravci, kozmetički pripravci, boje, lakovi i premazi, biomaterijali, itd. Tenzidi imaju vrlo široku primjenu u klasičnim i modernim tehnologijama, [1]. Anionski tenzidi koriste se kod proizvodnje detergenata, također su uspješno korišteni u biotehnologiji i drugim industrijskim procesima, uključujući i kozmetičku industriju. Korišteni su i u farmaceutskim formulacijama kako bi povećali efikasnost aktivnog sastojka, direktnim vezivanjem za lijek, ili adsorpciju ili

adsorpciju i diobu lijekova između hidrofilnog i hidrofobnog dijela organa ili organizma. Mogu biti korišteni za uklanjanje petrokemijskih proizvoda iz tla. Odlični su za uklanjanje dizelskog goriva adsorbiranog u različitim vrstama tla. Kationski tenzidi se također koriste u detergentima, u tvorničkim omekšivačima, u regeneritorima za kosu. Dugi lanac kvaternih amonijevih spojeva koristi se u sredstvima za dezinfekciju zahvaljujući njihovim antibakterijskim svojstvima. Kvaterni amonijevi spojevi uglavnom su toksični za stanice sisavaca i ne preporučuju se za sistematsku upotrebu, ali su prihvatljivi za aktualnu primjenu, produkti za pranje zubi, oralni antiseptici. Amfoterni tenzidi su prvo korišteni kao substituenti za tradicionalne masne alkanoamide, kao pojačivači pjene u pranju posuđa. Korišteni su i u tekstilnoj industriji, industriji guma kao stabilizatori i katalizatori polimerizacije i u dezodoransima kao antibakterijski produkti. Neionski tenzidi su široko primijenjeni u emulgatorima, ovlaživačima i stabilizatorima. Uspješno se koriste u biotehnološkim procesima i u olakšavanju topljivosti i povećanju stabilnosti lijekova prilikom prijevoza. Sastavni su dio formulacija mnogih pesticida, povećavaju njihovu djelotvornost [1-8].



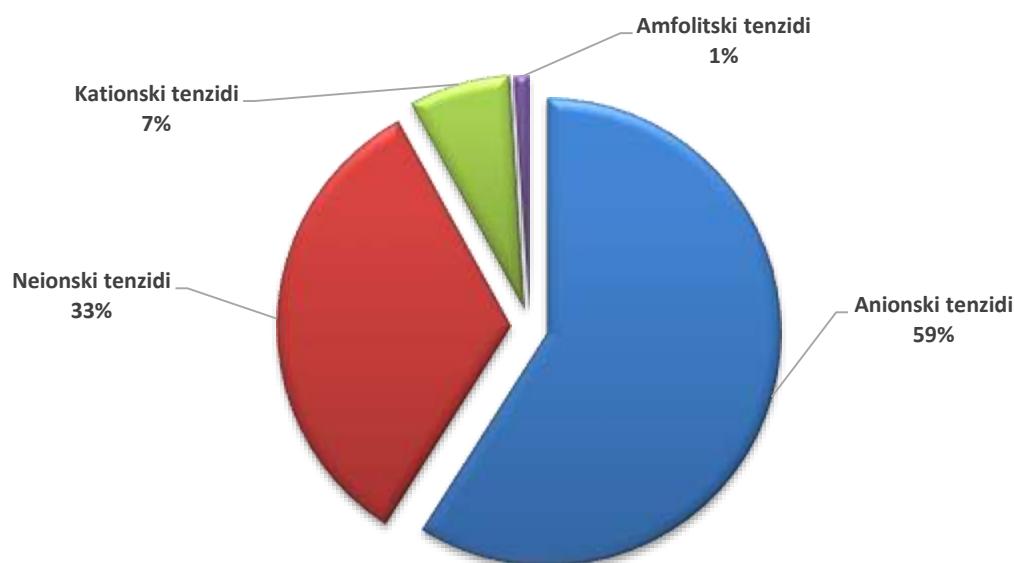
## 2.2. TENZIDI U OKOLIŠU

Velika količina tenzida koristi se svakodnevno u domaćinstvu i industriji i većina završi u okolišu (tlu, vodi, sedimentu). U zapadnoj Europi prije 10 godina korišteno je više od 4,2 milijuna tona detergenata i 1,2 milijuna tona omekšivača. U istom razdoblju svjetska proizvodnja sintetskih tenzida iznosila je 7,2 milijuna tona, od toga najviše anionskih tenzida kao što to pokazuju slika 2.5 i tablica 2.2.

Tablica 2.2. Svjetska potrošnja tenzida, [8]

Tip tenzida	Potrošnja/%
<b>Anionski tenzidi</b>	59
<b>Neionski tenzidi</b>	33
<b>Kationski tenzidi</b>	7
<b>Amfolitski tenzidi</b>	1

U 2006. godini svjetska proizvodnja tenzida raste na 12,5 milijuna tona, a 2007. godine više od 3 milijuna tona bilo je proizvedeno u zapadnoj Europi. Bez dvojbe ove će brojke rasti sa svakom rastućom detergentskom i kozmetičkom industrijom. Nakon korištenja ostatci tenzida ispuštaju se u kanalizacijski sustav i direktno u površinske vode. Također se u velikim količinama skupljaju u biljkama koje su tretirane otpadnom vodom. Zbog njihove topljivosti u vodi, površinske aktivnosti i postojanosti nekih poznatih metabolita, tenzidi spadaju u grupu zagađivala koji se moraju posebno promatrati. Većina tenzida ima velik utjecaj na ekosustav, npr. na ribe, organizme u rijekama i morima pa čak i na bakterije. Premda je trendom razvoja novih prihvatljivih ekoloških proizvoda s biorazgradljivim tenzidima u zamahu, nakupljanje ili akumulacija tenzida i produkata njihove razgradnje u prirodnim vodama u ekstremnim slučajevima može dovesti do uništavanja flore i faune. Zato je analitika tenzida veoma značajna kako za razvoj novih tenzida i njihovu proizvodnju i primjenu u praksi s jedne strane, tako i za njihovu kontrolu u okolišu, s druge strane [4-8].



*Slika 2.5. Svjetska proizvodnja tenzida, [1]*

Tenzidi pokazuju značajnu biološku aktivnost. Anionski tenzidi mogu biti vezani za bioaktivne makromolekule kao što su peptidi, enzimi i DNA. Vezanje anionskih tenzida za proteine i peptide može uzrokovati promjenu u savijanju polipeptidnog lanca i površinski naboj molekule što može promijeniti biološku funkciju. Primarna meta kationskih tenzida je citoplazmatska (unutrašnja) membrana bakterija. Kvaterni amonijevi spojevi vežu se za unutrašnjost membrane i prave nered sa svojim dugim alkilnim lancima. Neionski tenzidi pokazuju antimikrobiološku aktivnost vezanjem na različite proteine i fosfolipidne membrane. Takvo vezanje povećava permeabilnost membrane i vezikule uzrokujući propuštanje spojeva male molekulske mase što može rezultirati odumiranjem stanica ili štetu gubitkom iona ili aminokiselina. Zabrinutost oko ekotoksičnosti tenzida proizlazi iz njihovog nevjerovatno velikog korištenja u svakodnevnom životu, [4]. Najviše tenzida pronađeno je u biljkama koje su tretirane otpadnim vodama, ali i u površinskim vodama, tlu i sedimentu. Zabrinutost također postoji i u tretiranju kanalizacijskog mulja. Visoka koncentracija nakupljenih tenzida može inhibirati mikroorganizme u kanalizacijskom mulju i kompromitirati način pročišćavanja vode. Različiti tipovi tenzida su detektirani u različitim razinama u kanalizaciji, u pročišćivačima otpadnih voda, površinskim vodama, suhom mulju, mulju pomješanom s tlom i sedimentom.

Pretjerano korištenje bilo kojeg tipa tenzida, te njihovo odlaganje u okoliš, posebice u vodeni sustav, može ozbiljno utjecati na ekosustav. Zbog toga je važno pratiti i regulirati količinu anionskih, kationskih i neionskih tenzida koja se ispušta u kanalizaciju i vodni prijemnik. Razvodnjavanje površinskih voda trebalo bi smanjiti toksični utjecaj na vodene organizme. Kationski tenzidi su prepoznati kao najveća opasnost, jer su najtoksičniji, ali i amfoterni tenzidi su također visoko toksični. Dopuštene količine tenzida za ispuštanje u kanalizacijski sustav su više nego u vodni spremnik zato što se tu tenzidi tretiraju različitim postupcima i koncentracija se smanjuje. Više od 90% LAS, alkil sulfata (AS), etoksiliranih alkohola (AE) i alkohol etoksisulfata (AES) su uklonjeni sa sekundarnim tretmanom pročišćavanja. Primarni tretman nije tako uspješan i ti tenzidi su identificirani kao toksini u primarnoj otpadnoj vodi. Toksičnost tenzida najčešće se testira na organizmima kao što su vodene alge, ribe, ili u manjoj mjeri bakterije [8].

## 2.3. OTPADNE VODE INDUSTRIJE DETERGENATA

Najčešći izvori onečišćenja okoliša su industrijske otpadne vode, odlagališta otpada, migracija efluenta prema eksploatacijskom zdencu, primjena agrotehničkih kemijskih sredstava, onečišćeni površinski vodotok, prerada i uskladištenje nafte, ispuštanje otpadnih voda u podzemlje, odlaganje opasnog industrijskog otpada [11].

### 2.3.1. Karakteristike industrijskih otpadnih voda

Dok su kućanske otpadne vode sličnih karakteristika u većem dijelu razvijenih zemalja, industrijske otpadne vode su bitno različite, ovisno o tome u kojem odnosu uz koji tehnološki proces ili uz koji postupak pretvorbe energije su nastale.

Postoje tri vrste industrijskih otpadnih voda [11]:

- **Tip tehnološkog procesa uz/iz kojeg nastaju.** Ovo je podjela s vrlo velikim brojem podvrsta otpadnih voda, jer je i vrlo velik broj različitih tipova tehnoloških procesa u kojima nastaju – najgrublje ih se može podijeliti na pretežno organske otpadne vode, pretežno anorganske otpadne vode, te vode iz rashladnih i energetskih postrojenja;
- **Kompatibilnost s kućanskim otpadnim vodama.** Neke industrijske otpadne vode mogu se miješati s kućanskim otpadnim vodama, odnosno, biološki su razgradive. Ostale industrijske otpadne vode nazivaju se nekompatibilnim, odnosno biološki nerazgradivim vodama i ne smiju se ispuštati u isti sustav kojim se odvođe kućanske otpadne vode bez predobrade i dovođenja u kompatibilno stanje. Nekompatibilne otpadne vode onečišćene su otrovnim, postojanim i ostalim opasnim tvarima i bez dodatne obrade ne smiju se ispuštati u sustave javne kanalizacije tj. zajedno s kućanskim i moguće oborinskim vodama.
- **Mogućnost ponovnog korištenja u industrijskim procesima.** To su industrijske otpadne vode koje je moguće u značajnom postotku, nakon provedenog prikladnog tehnološkog tretmana, ponovno koristiti za industrijske potrebe i tako smanjiti opterećenje kanalizacijskog sustava i, što je još značajnije, okoliša.

Najčešći parametri koje se prati u industrijskim otpadnim vodama su:

- Pokazatelji organskih tvari BPK (biokemijska potrošnja kisika), KPK (kemijska potrošnja kisika), UOK, (ukupni organski kisik)

- Mikroorganizmi
- Pojedinačne tvari koje su posljedica tehnološkog procesa u industrijskom pogonu, npr. teški metali, petrokemikalije, biocidi, ulja i masti, radioaktivne tvari [11].

Voda kao uvjet opstanka čovjeka na našem planetu ima najveći značaj, jer bez vode ne bi bilo života, no bez obzira na to čovjek je s vodom na vječitom frontu boreći se za nju ili protiv nje. U posljednje vrijeme sve je više ugrožava svojim djelovanjem (industrija) pa je došlo vrijeme da joj se posveti velika pozornost kako bi se kontroliralo što više njezino negativno djelovanje te s druge strane da se sačuvaju njezina pozitivna svojstva u odnosu na čovjeka kako bi opstao.

### **2.3.2. Karakteristike voda koje se ispušta u okoliš**

U Republici Hrvatskoj uprava za vode donijela je Pravilnik o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda prema kojemu se propisuju granične vrijednosti pokazatelja i dopuštene koncentracije opasnih i drugih tvari za tehnološki otpadne vode, kao i za vode koje se nakon pročišćavanja ispuštaju iz sustava javne odvodnje u prirodni prijemnik (vodotoci, jezera, mora), [12].

Ukupno se kontrolira 54 pokazatelja i tvari u vodi, a razlikuju se MDK (maksimalno dopuštena koncentracija) vrijednosti u ovisnosti o prijemniku- je li on II., III., IV. ili V. kategorije te za slučaj kada je prvotni prijemnik otpadne vode sustav javne kanalizacije. Kategorija pojedinog prijemnika ovisi o njegovoj procijenjenoj ekološkoj funkciji, kao i o uvjetima korištenja voda prijemnika za određene namjene (pitka voda). Voda I. kategorije, površinske i podzemne vode koje su još čiste, nerazgrađene, koje se mogu koristiti kao izvorišta pitke vode i predstavljaju „vrlo osjetljiva područja“ ne smatraju se prijemnicima za otpadne vode. Iznimno i pod posebnim uvjetima – na državnoj razini može se dopustiti ispuštanje otpadnih voda u ovakva područja. Veći broj kategorije vode predstavlja vodu smanjene kakvoće u ekološkom smislu, odnosno, dopušteno je u takav prijemnik ispuštati jače onečišćenu otpadnu vodu. Kategorizacija i klasifikacija voda određene su *Državnim planom za zaštitu voda* i *Uredbom o klasifikaciji voda*, [12].

Tablica 2.3. Određivanje potrebnog stupnja pročišćavanja, [11]

Osjetljivost područja	Veličina uređaja	Stupanj pročišćavanja
<b>„Manje osjetljivo“</b>	Do 2000 ES <sup>1</sup>	Najmanje I.stupanj
	2000-10000 ES	Najmanje I.stupanj
	Više od 10000 ES	Prvi (I.) + drugi (II.)
<b>„Osjetljivo“</b>	Do2000 ES	Najmanje I.stupanj
	2000-10000 ES	Najmanje II.stupanj
	Više od 10000 ES	Prvi (I.) + drugi (II.) + treći (III.)

Tablica 2.4. prikazuje ukupnu količinu otpadnih voda u Republici Hrvatskoj. U 2013. ukupna količina otpadnih voda iznosila je 393 544 000 m<sup>3</sup>. Od ukupne količine otpadnih voda 265 370 000 m<sup>3</sup> činile su vode iz kućanstava i gospodarskih djelatnosti (povećanje za 7% u odnosu na prethodnu godinu), dok se 128 174 000 m<sup>3</sup> odnosilo na ostale vode (padaline i dr.). Ispuštanje otpadnih voda iz kućanstava bilo je povećano za 5%, a u gospodarskim djelatnostima bilo je zabilježeno povećanje za 14%. U 2013. godini bilo je 295 264 000 m<sup>3</sup> pročišćenih otpadnih voda, što je 14% više od ukupne količine pročišćenih otpadnih voda u odnosu na prethodnu godinu. U 2013. godini bio je nastavljen pozitivan trend povećanja kvalitete pročišćavanja koji je bio izražen u povećanju udjela prvostupanjskog pročišćavanja (za 48%) i trećestupanjskog za 78%. Iz strukture ispuštanja otpadnih voda vidi se da ih se najviše ispuštalo u vodotoke (88% nepročišćenih i 82% pročišćenih otpadnih voda) i more (9% nepročišćenih i 18% pročišćenih otpadnih voda) [13]. Stupanj pročišćavanja otpadnih voda određuje se prema osjetljivosti područja i veličini samog uređaja što ukazuje tablica 2.3.

<sup>1</sup> Označava jedinicu opterećenja koja se primjenjuje u izražavanju kapaciteta uređaja za čišćenje otpadnih voda ili opterećenja vodotoka, a dobije se dijeljenjem ukupnog BPK<sub>5</sub> (biokemijska potrošnje kisika) sa vrijednosti koja otpada na jednog stanovnika, a iznosi 60 g kisika na dan

Tablica 2.4. Ukupna količina otpadnih voda u Republici Hrvatskoj u 2012. i 2013. godini., [13].

	2012.	2013.	Indeks 2013./2012.
<b>Otpadne vode – ukupno/ m<sup>3</sup></b>	328 553	393 544	120
<b>Iz kućanstva/ m<sup>3</sup></b>	184 408	194 052	105
<b>Iz gospodarstva/ m<sup>3</sup></b>	62 477	71 318	114
<b>Iz industrije/ m<sup>3</sup></b>	81 668	128 174	157

### 2.3.3. Karakteristike otpadnih voda detergentske industrije

U Europi se upotrebljava 4 250 000 tona detergenata i 1 190 000 tona omekšivača godišnje, [12]. Mnoge od uobičajenih površinski aktivnih tvari imaju izrazito toksično i štetno djelovanje na okoliš i na ljudsko zdravlje, pa su zakonski propisi koji kontroliraju njihovo postojanje u otpadnim vodama dosta strogi. Tablica 2.5. prikazuje granice za otpuštanje površinski aktivnih tvari u tokove otpadnih voda u Hrvatskoj kreću se: za anionske i neionske tenzide iznose  $1 \text{ mgdm}^{-3}$  za površinske vode te  $10 \text{ mgdm}^{-3}$  za sustav javne odvodnje, dok vrijednosti za kationske tenzide iznose  $0,2 \text{ mgdm}^{-3}$  za površinske vode te  $2,0 \text{ mgdm}^{-3}$  za sustav javne odvodnje [14]. Na toksičnost i biorazgradivost tih tvari u okolišu utječu mnogi fizikalni, kemijski i biološki čimbenici u međudjelovanju. Kompleksan sastav detergenata u kojima se površinski aktivne tvari miješaju s ostalim komponentama također dovodi do sinergističkog učinka.

Tablica 2.5. Maksimalna dozvoljena koncentracija tenzida u otpadnim vodama u Republici Hrvatskoj, Pravilnik o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda (NN 94/08), [14].

Vrste tenzida	MDK mgdm <sup>-3</sup>	
	Površinske vode	Kanalizacijski sustav
<b>Anionski tenzidi</b>	1.0	10.0
<b>Neionski tenzidi</b>	1.0	10.0
<b>Kationski tenzidi</b>	0.2	2.0



Slika 2.6. Pjenjenje otpadnih voda

Shvativši da je voda izvor života već prije 30 godina pojavili su se projekti za recikliranje otpadnih voda. Pročišćena otpadna voda može se koristiti za natapanje u poljoprivredi, hortikulturi, za zalijevanje parkova i rekreacijskih površina, u nekim industrijskim postupcima za ispiranje zahoda i zalijevanje vrtova, pranje cesta, ulica itd. Projekti za pročišćavanje otpadnih voda postali su ključni dijelovi urbanističkih planova velikih urbanih sredina i u europskim zemljama, koje su shvatile neophodnost reguliranja potrošnje pitke vode. Uspoređujući neke naše gradove koji nekontrolirano ispuštaju ogromne količine pitke vode u kanalizaciju kao prljavu i onečišćenu može se ustvrditi kako bi se pročišćavanjem vode moglo vratiti najmanje 70% vode u ponovnu upotrebu, [15,16].

Ispuštanjem veće količine otpadnih voda tijekom dužeg ili kraćeg perioda u prirodne sustave, nastaju poremećaji biološke ravnoteže. Usljed promjena uvjeta staništa, bitno se mijenja sastav životinjskih zajednica. Organizmi koji žive u čistim vodnim

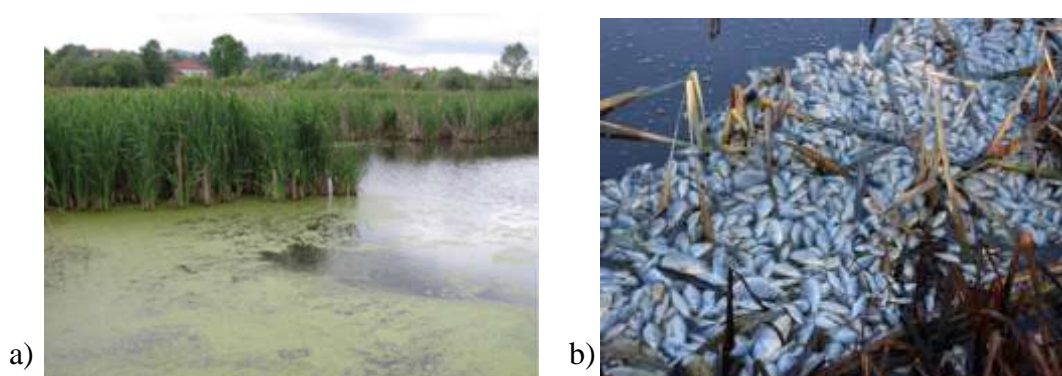


sustavima izumiru ili napuštaju vodni sustav, a u onečišćenoj vodi razvijaju se samo neki organizmi koji mogu preživjeti u promijenjenim uvjetima [16].

Zbog dugotrajnog unošenja otpadnih voda industrije detergenata u vodni prijemnik dolazi do pjenjenja voda (slika 2.6), a jedan od glavnih poremećaja vodnih ekosustava je eutrofikacija.

### ***Eutrofikacija***

U prirodnim vodama, koje su siromašne hranjivim tvarima, razvoj fitoplanktona, algi, proizvođača nove organske tvari, umjereno je usklađen. Takve su vode bistre i prozirne, svjetlost prodire u dublje dijelove vodnog sustava i samim time moguć je proces fotosinteze po dubini vodnog stupca. Uvođenjem većih količina hranjivih tvari, gradske i industrijske otpadne vode, poljoprivredne otpadne vode, oborinske vode, stvaraju se mogućnosti za razvoj fotofilnih algi. Uz ostale uvjete kao što su temperatura, Sunčeva energija i drugi, naglo se razvijaju proizvođači prvoredne organske tvari. Usljed povećane proizvodnje algi voda postaje mutnija, smanjuje se prodiranje svjetlosti i onemogućuje se proces fotosinteze u dubljim slojevima, dok se u gornjim slojevima, zbog povećanog postupka fotosinteze, pojavljuje prezasićenost kisikom. Dio mase fitoplanktona ugiba i dospijeva na dno. Na dnu ih razlažu saprofagi, troše kisik, kojeg ima sve manje zbog smanjene fotosinteze. Nakon što je sav kisik iscrpljen, razgradnja organske tvari se nastavlja anaerobnim postupcima te se na dnu vodnog sustava taloži mulj. Dio proizvoda razgradnje organske tvari, anorganske hranjive soli, vraćaju se u površinske dijelove, povećavaju količinu hranjive tvari te ubrzavaju eutrofikaciju.



*Slika 2.7. Primjeri eutrofikacije a) stvaranje mulja, b) utjecaj na organizme vodnog sustava*

Organizmi kojima je potrebno više otopljenog kisika u vodi, napuštaju vodni sustav ili ugibaju. U plićim dijelovima gomila se više mulja i hranjivih soli pa se sustav dalje približava bari ili močvari kao što je prikazano na slici 2.7. Eutrofikacija svojstvena je za vode stajačice, jezera, spremnike, estuarije, zatvoreniije dijelove mora. Kod tekućica je ona slabije izražena osim kod sporijih dijelova vodotoka, rukavaca vodotoka i sl. Hranjive tvari i dinamika izmjene vode najviše utječu na proces eutrofikacije. Za većinu voda fosfor je element koji upravlja ovim procesom. U određenim slučajevima to može biti i dušik, naročito u kraćem vremenskom razdoblju. Ako je težinski odnos dušika i fosfora mali kritičan element je fosfor. U oligotrofnim vodama omjer  $N/P > 7$  i fosfor je ograničavajući činitelj. U eutrofnim vodama  $N/P < 7$  i dušik je ograničavajući činitelj. Ograničavajući činitelj može biti i silicij, ali vrlo rijetko. U eutrofiziranim vodama prevladavaju modrozeleno zelene alge nad ostalima [15].

## 2.4. ANALIZA ANIONSKIH TENZIDA

Anionski tenzidi su visoko-pjeneće površinski aktivne tvari. Djelotvorniji su od ostalih vrsta tenzida, posebice za uklanjanje zaprljanja s prirodnih tkanina. Lako se raspršuju te se zbog toga koriste u praškastim detergentima. Osjetljivi su na tvrdoću vode, pa je tvrdoj vodi potrebno dodati tvari koje kompleksiraju kalcij i magnezij. Alkilbenzensulfonati (ABS) je uobičajeni izraz za anionske tenzide s razgranatim alkilnim lancem. Njihova upotreba u razvijenim zemljama je ograničena samo na slučajeve kada njihova primjena nije masovna i stoga neće izazvati zagađenja prirodnih vodotokova (npr. kao emulgatori u poljoprivrednim proizvodima). Za razliku od ABS, linearni alkilbenzensulfonati (LAS) se lako i brzo razgrađuju u aerobnim uvjetima. LAS imaju najnižu cijenu od svih tenzida i koriste se u cijelom svijetu. Kao i ABS osjetljivi su na tvrdoću vode [1].

Podjela anionskih tenzida na temelju razlikovanja kemijske strukture lipofilnog dijela molekule tenzida prikazana je na slici 2.8:

Kemijska struktura	Vrsta anionskih tenzida
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \text{COO}^- \text{Na}^+$ $n = 10 \text{ do } 20$	Sapuni
$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - (\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$	Alkilbenzensulfonati (ABS)  Linearni alkilbenzensulfonati (LAS)
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $n = 11 \text{ do } 17$	Alkilsulfati masnih alkohola
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_m - \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $m = 11 \text{ do } 15 \quad n = 2 \text{ do } 3$	Alkiletersulfati masnih alkohola
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_m - \underset{\text{SO}_3^- \text{Na}^+}{\text{CH}} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ $m + n = 9 \text{ do } 15$	Sekundarni alkansulfonati
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $m + n = 9 \text{ do } 15 \quad n = 0, 1, 2, \dots$ $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \underset{\text{OH}}{\overset{3}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $n = 8 \text{ do } 14$ $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \underset{\text{OH}}{\overset{4}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $n = 7 \text{ do } 13$	Olefinsulfonati  (smjesa od 60 do 70% alkansulfonata, 30% 3- ili 4-hidroksisulfonata i do 10% disulfonata)
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \underset{\text{SO}_3^- \text{Na}^+}{\text{CH}} - \text{COOCH}_3$ $n = 7 \text{ do } 13$	Metilestersulfonat

Slika 2.8. Kemijska struktura anionskih tenzida [4].

### 2.4.1. Titracijske metode

Titracijske metode su među prvima našle široku primjenu u kvantitativnoj analizi ionskih tenzida. Zasnivaju se na stvaranju ionskih asocijata anionskih tenzida s kationskim titransima, najčešće velikim molekulama nekog kationskog tenzida. Određivanje završne točke može biti vizualno - u prisustvu indikatora, ili instrumentalno - uz odgovarajući senzor (potenciometrijski, turbidimetrijski, tenzidimetrijski, optički).

#### *Vizualne titracije*

Vizualnu titraciju anionskog tenzida su po prvi puta opisali *Hartley i Runnicles*, [17], 1938. godine, u titraciji alkansulfonata s cetilpiridinijevim kloridom kao titransom uz **bromfenol plavo** kao indikator. Godine 1948. *Epton*, [18], je postavio temelje titraciji u dvije faze kada je predstavio novu titrimetrijsku metodu za brzo određivanje natrijevih alkilsulfata, u kojoj je iskoristio različitu topljivost anionskog tenzida i ionskog asocijata kationskog tenzida i metilenskog plavila kao indikatora, u vodi i organskom otapalu (kloroformu). Kao titrant je upotrijebio Hyamine 1622, a završna točka se prepoznaje po pojavi golublje-plave boje u kloroformnom sloju.

Diizobutil-fenoksietoksietil-dimetil-benzilamonijev klorid, poznatiji kao benzetonijev klorid ili Hyamine 1622, kojeg je još *Epton (1968)*, [19], odabrao za titrant za određivanje anionskih tenzida, pokazao je niz prednosti u odnosu na ostale titrante: komercijalnu dostupnost u obliku čistog monohidrata, dobru topljivost u vodi (otopina ostaje dugo stabilna bez kristalizacije), daje dobro uočljiv prijelaz u završnoj točki u kombinaciji s miješanim indikatorom, te je uveden kao standardni titrant u opisanoj titraciji u dvije faze za kvantitativno određivanje anionskih tenzida u sirovinama anionskih tenzida i proizvodima koji ih sadrže. Titracija se u ovom obliku godinama primjenjuje u analitici ionskih tenzida kao standardna metoda, [20]. Unatoč nizu nedostataka ova se metoda još uvijek koristi u mnogim laboratorijima. Značajno je da pri njenoj primjeni/određivanju ne interferiraju sastojci uobičajeni u sredstvima za pranje i čišćenje npr. organski aditivi kao što su trietilamin, etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA), urea, toluensulfonat, te soli kao što su  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaCl, fosfati, silikati, perborat, perkarbonat, ali primjenjivost ove metode u novije vrijeme postaje upitna zbog čitavog niza ostalih interferencija. Zbog vizualnog određivanja završne točke titracije, točnost određivanja ovisi o iskustvu analitičara, a s druge strane, ovu je metodu teško automatizirati. U pogledu zaštite okoliša metoda je

također nepogodna budući da koristi kloroform, kancerogeno organokloro organsko otapalo, čija primjena za sobom povlači troškove za zbrinjavanje otpada.

**Sapuni** su skupina površinski aktivnih tvari koje kao komponenta detergenata imaju značajnu funkciju u obaranju pjene u detergentima za strojno pranje rublja. Primjena sapuna kao sredstva za obaranje pjene obilježava čitavu jednu epohu u detergentskoj industriji, koja je uslijedila nakon masovnog uvođenja perilica za pranje rublja, i u izvjesnoj mjeri traje sve do danas. U modernim sastavima ih sve češće zamjenjuju tzv. antipjeniči, [1].

Iako su sapuni, kao i anionski tenzidi po svojoj prirodi površinski aktivne tvari, ne titriraju se uz disulfin plavo-diimidijev bromid. U kiselom pH-području sapuni su prisutni kao slobodne masne kiseline. Sapuni se titriraju u alkalnom pH-području uz 2,7-diklorofluorescein kao indikator i kationski tenzid (Hyamine 1622) kao titrant. U detergentima koji uz alkilbensulfonate ili površinski aktivne sulfate ili sulfonate sadrže i sapune, sadržaj sapuna se određuje iz razlike utrošaka titranta (Hyamine 1622), u titracijama uz disulfin plavo-diimidijev bromid i 2,7-diklorofluorescein. Nakon što se uzorak detergenta otopi izvedu se dvije opisane titracije. U prvoj titraciji se uz miješani indikator disulfin plavo-diimidijev bromid titriraju samo anionski tenzidi. U drugoj titraciji se uz 2,7-diklorofluorescein kao indikator, zajedno s anionskim tenzidima titriraju i sapuni. Razlika utrošaka između prve i druge titracije odgovara sadržaju sapuna [9]. Titracije ionskih tenzida su po svojoj prirodi stehiometrijske reakcije u kojima se određuje molarna koncentracija. Za preračunavanje u masenu koncentraciju potrebno je imati točne podatke o molekulskim masama analita. Za identifikaciju tenzida u nepoznatim uzorcima koriste se različite identifikacijske tehnike: tekućinska kromatografija visokog učinka, tekućinska kromatografija, plinska kromatografija, zatim infracrvena spektroskopija, te vezani sustavi u kojima se kromatografske tehnike (tekućinska kromatografija visokog učinka, tekućinska kromatografija, plinska kromatografija) kombiniraju s masenom spektroskopijom [1].

### *Potenciometrijske titracije*

Potenciometrijske titracije su titracijske metode u kojima se za određivanje završne točke koriste potenciometrijski senzori. Ispitivanjima mogućnosti primjene potenciometrijskih titracija za određivanje anionskih tenzida kao zamjene za vizualne titracije u velikoj mjeri su pridonijela opažanja interferencije anionskih tenzida u titracijama u kojima je kao senzor bila upotrijebljena kalcijeva ili nitratna ionsko-selektivna elektroda [21-24].

Nakon toga su uslijedila istraživanja na razvoju tenzidnih ionsko-selektivnih elektroda, potenciometrijskih senzora namijenjenih za primjenu u analitici tenzida. Najvažniji dio je membrana, koja se najčešće sastoji od ionskog asocijata, tzv. ionofora, te odgovarajućeg plastifikatora i PVC matrice. Ionofor je odgovoran za elektroaktivnost membrane. Primjena potenciometrijskih senzora je vezana za promjene potencijala u otopini analita koje se događaju u funkciji koncentracije analita. Za praćenje promjene potencijala u titracijskom sustavu potrebna je kemijska reakcija. U slučaju određivanja anionskih tenzida, veličina promjene potencijala ovisi o koncentraciji analita i produktu topljivosti soli koja je nastala u reakciji između anionskog tenzida (analita) i kationskog tenzida (titransa). Soli niskog produkta topljivosti daju stabilne ionske asocijate, zbog čega je promjena potencijala u točki ekvivalencije kod njih veća nego kod soli s višim produktom topljivosti. Na početku titracije tenzidna ionsko-selektivna elektroda odgovara na analit, koji je anionski tenzid. Tijekom titracije on se taloži s titrantom (kationski tenzid). Nakon postizanja završne točke na potencijal elektrode utječe titrant odnosno kationski tenzid. Budući da za veliku promjenu potencijala u području završne točke titracije ionski asocijat treba biti što je moguće manje disociran, dobar titrant je reagens s velikim afinitetom za analit. Istraživanja su pokazala da je 1,3-didecil-2-metil-imidazolijev klorid (DMIC), koji je po svojoj prirodi također kationski tenzid, dobar izbor kationskog titransa za potenciometrijske titracije anionskih tenzida.

Potenciometrijske titracije s tenzidnim ionsko-selektivnim elektrodama pogodne su za čiste otopine tenzida, a manje su ili više uspješne za detergente. U analizi detergenata kao višekomponentnih sustava, potencijalni interferenti prisutni u titracijskoj otopini mogu nepovoljno utjecati na odziv elektrode i značajno narušiti preciznost određivanja. Tako npr. povećana koncentracija nekih soli može štetno utjecati na odziv elektrode što uzrokuje deformaciju titracijske krivulje, tj. njezino proširenje u području infleksije uzrokovano

nastajanjem micela tenzida. Na neke interferencije moguće je utjecati ispravnim odabirom pH-područja u kojem je utjecaj interferenta zanemarljiv.

Primjena potenciometrijskih senzora uvodi automatizaciju u određivanje završne točke u titracijama tenzida, čime se povećava brzina određivanja i izbjegavaju subjektivne pogreške analitičara. Sljedeći ne manje važan razlog razvoja potenciometrijskih titracija u analitici tenzida je upotreba kloroforma u titraciji u dvije faze, što predstavlja ozbiljan ekološki problem koji za sobom povlači troškove oko zbrinjavanja otpada.

Određivanje komercijalnom nitratnom ionsko-selektivnom elektrodom prihvaćeno je 1988. godine kao standardna metoda za određivanje anionskih tenzida u detergentima, [24]. Primjena potenciometrijskih senzora u analitici tenzida proizašla iz njihovog razvoja u posljednja četiri desetljeća je danas sve značajnija, [25].

#### **2.4.2. Turbidimetrijske metode**

U titraciji anionskih tenzida nastajanje asocijata anionskih tenzida s kationskim titransima može se upotrijebiti za mjerenje zamućenja nekom turbidimetrijskom metodom. Najveće zamućenje se javlja u završnoj točki. U većini slučajeva talog se u suvišku titransa, tj. kationskog tenzida ponovo otapa, pa zamućenje može čak i nestati. *Hellsten (1969)*, [26], je opisao turbidimetrijsku metodu titracije u kojoj se završna točka u titraciji u dvije faze određuje turbidimetrijski. Kloroform emulgira anionski tenzid u vodi. Dodatkom kationskog tenzida u završnoj točki emulzija nestaje. Daljnjim dodavanjem titransa emulzija ponovo nastaje. Njezina stabilnost raste kako raste suvišak kationskog tenzida.

#### **2.4.3. Spektrofotometrijske metode**

Instrumenti za spektrofotometrijska mjerenja se razlikuju prema područjima valnih duljina na kojima rade, prema tehnikama koje koriste za mjerenja, načinu kako nastaje spektar itd.

#### ***Spektroskopija u ultraljubičastom i vidljivom području***

Za kvantitativna određivanja tenzida koristi se spektrofotometrija u ultraljubičastom i vidljivom području. U literaturi su poznata brojna istraživanja u kojima je bio cilj pronaći kationsku boju visoko specifičnu i osjetljivu za anionski tenzid kao analit. *Kubota i sur.(1990)*, [27], su ispitali homologe četiri sintetske azo-boje, odredili njihove konstante



distribucije u smjesi kloroform-voda i procijenili mogućnosti njihove upotrebe za spektrofotometrijsko određivanje anionskih tenzida. *Kamaya i sur. (1998)*, [28], su opisali metodu za određivanje malih količina anionskih tenzida u kojoj su za stvaranje ionskog asocijata upotrijebili Rhodamine 6G, lasersku boju iznimno visoke fotostabilnosti. *Chen i sur. (1998)*, [29], su opisali jednostavnu i brzu metodu određivanja anionskih tenzida u vodama, koja se temelji na tehnici prekoncentriranja uzorka propuštanjem uzoraka preko nitroceluloznog filtera na kojeg se vezuju asocijati anionskog tenzida i izabrane kationske boje. Asocijate su nakon izdvajanja otopili u maloj količini organskog otapala i odredili spektrofotometrijski.

### ***MBAS metoda - metoda za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama***

Spektrofotometrijske metode su metode vrlo visoke osjetljivosti. Kao standardna metoda za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama koristi se tzv. MBAS (*Methylene Blue Active Substances*) metoda, spektrofotometrijska metoda u kojoj se kao kationska boja koristi metilensko plavilo, [30]. Ova metoda se već više od pola stoljeća koristi za određivanje niskih koncentracija anionskih tenzida, [31]. Temelji se na stvaranju ionskog asocijata anionskog tenzida i metilenskog plavila, koji se zatim ekstrahira s pogodnim organskim otapalom (kloroformom), dok sama boja u njemu nije topljiva. Intenzitet obojenja proporcionalan je koncentraciji tenzida. Princip određivanja MBAS metode sličan je principu koji se koristi u titraciji u dvije faze. Tom se metodom određuju samo anionski tenzidi (ne i sapuni), jer se određivanje provodi u kiselom mediju. Metoda ima ograničenja kao i titracija u dvije faze s obzirom da neki netenzidni anionski materijali stvaraju ionski par s metilenskim plavilom topljiv u organskom otapalu. Naime, metoda koja se temelji na ekstrakciji asocijata nekog aniona s metilenskim plavilom s organskim otapalom, primjenjuje se i za određivanje tetrafluoroborata, perklorata i tiocijanata, kao i cijano-kompleksa prijelaznih metala. Perfluorne karboksilne kiseline se pri višim pH vrijednostima u prisustvu alkilsulfata određuju zajedno s njima. Pri nižim pH-vrijednostima se, kao i kada su u otopini prisutni sapuni, određuju samo alkilsulfati, [32].

### ***Infracrvena spektroskopija***

Tehnika koja se uglavnom koristi za određivanje strukture molekula. Zasniva se na njihovoj apsorpciji infracrvenog zračenja. Ovom instrumentalnom tehnikom se mogu dobiti podatci o međuatomskim vezama u strukturi molekule, moguće je identificirati

funkcionalne skupine na alkilnom lancu (npr. karboksilatnu, sulfatnu, sulfonatnu skupinu), te etilenoksidni lanac. Moguće je vidjeti i stupanj razgranatosti ugljikovodičnog lanca. Infracrveni spektri pojedinih tenzida omogućuju njihovo jednoznačno prepoznavanje i detaljno su opisani u literaturi, [32].

#### **2.4.4. Kromatografske metode**

Od kromatografskih tehnika se za određivanje ionskih tenzida koriste plinska kromatografija, tekućinska kromatografija i tekućinska kromatografija visokog učinka (HPLC) [33, 34].

Kromatografske tehnike se kao visoko-sofisticirane, identifikacijske analitičke tehnike koriste za kontrolu kvalitete i stupnja čistoće tenzida: određivanje raspodjele masnih alkohola ili masnih kiselina, stupnja oligomerizacije alkilpoliglukozida (APG) itd.

Neke se kromatografske tehnike koriste kao pomoćne tehnike za pripremu uzoraka, najčešće uzoraka detergenata (za izolaciju - papirna kromatografija, elektroforeza) ili uzoraka iz okoliša (za obogaćivanje). *Lara-Martín i sur. (2006)*, [35], su razvili metodu za simultano određivanje anionskih tenzida koji imaju široku primjenu u praksi, linearnih alkilbensulfonata (LAS), alkil-etoksisulfata (AES) i alkilsulfata (AS) u uzorcima vode i sedimenata.

Primjenom visoko-sofisticiranih instrumentalnih tehnika moguće je određivanje nepoznatih tenzida, te istovremeno određivanje više tenzida u smjesi. Istovremeno određivanje više različitih anionskih i neionskih tenzida moguće je primjenom tekućinske kromatografije za razdvajanje tenzida, te „light scattering“ spektroskopije za njihovu detekciju. Za provjeru primjene opisanog određivanja, autori su izveli određivanja na nekoliko komercijalnih proizvoda [34].

Uz činjenicu da se radi o skupim analitičkim tehnikama, nedostatak plinske kromatografije je dugotrajnost i zahtjevna priprema uzoraka, nedostatak tekućinske kromatografije je često jaka sorpcija i nepotpuno razdvajanje.

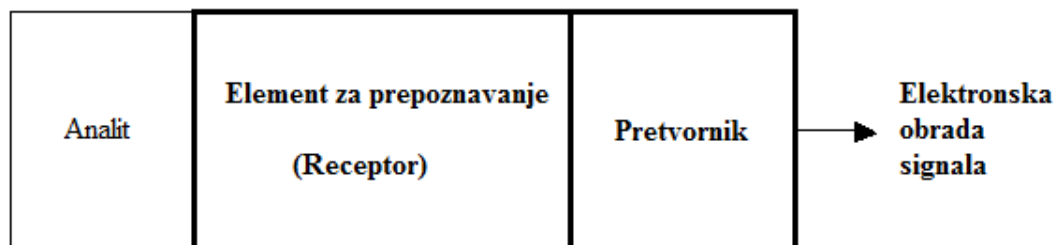
#### **2.5. POTENCIOMETRIJSKI SENZORI**

Uređaji koji pretvaraju neku kemijsku ili biološku veličinu u električni signal nazivaju se kemijski ili biokemijski senzori.. Područje njihova rada je raznoliko. Tvari koje mogu biti ispitivane, tj. koje mogu biti analiti su kationi, anioni, plinovi, otrovne organske pare,

različiti metaboliti, mikroorganizmi te neke biološke veličine kao što su šećeri, enzimi, proteini, antitijela.

Elektrokemijski senzori najrazvijenija su grupa kemijskih senzora. Na elektrodama koje koriste kemijski senzori odvijaju se kemijske reakcije ili na njima dolazi do prijenosa naboja. Senzori dobivaju ime najčešće prema fizikalnoj veličini koja biva pretvorena u električni signal i/ili prema principu konverzije. Tako postoje amperometrijski senzori koji mjere jakost struje koja nastaje tijekom kemijske reakcije, konduktometrijski mjere otpor, potenciometrijski potencijal. Zatim postoje plinski senzori za detekciju plina, senzori vlage za detekciju vlage, glukozni senzor za određivanje šećera u krvi. Pomoću kemijskih senzora moguće je odrediti ciljani analit uz prisutnost interferirajućih sastojaka. Senzori imaju sposobnost više ili manje selektivnog prepoznavanja analita. Slika 2.9. prikazuje sastavne dijelove kemijskog senzora. Element odgovoran za selektivno prepoznavanje analita je element za prepoznavanje tzv. receptor. Promjena jednog ili više fizikalno-kemijskih parametara posljedica je interakcije analita i receptora. Element koji prevodi te parametre u mjerljiv izlazni signal naziva se pretvornik. Mjerljivi signal se može pojačati, obrađivati i prikazivati u pogodnom obliku [4,9].

Dobrim odabirom receptora i pretvornika postižu se dobre osobine kemijskog senzora. Selektivnost, osjetljivost, stabilnost i trajnost određuju karakteristike senzora. Selektivnost pokazuje u kojoj mjeri senzor razlikuje analit od supstanci slične ili različite kemijske strukture i određena je elementom za prepoznavanje (receptorom). Receptor i pretvornik određuju osjetljivost senzora. Osjetljivost senzora moguće je povećati uvođenjem dodatnih stupnjeva pojačavanja signala i tako povećati njegovu preciznost i sniziti granicu detekcije [4,9]



Slika 2.9. Shematski prikaz kemijskog senzora [9]

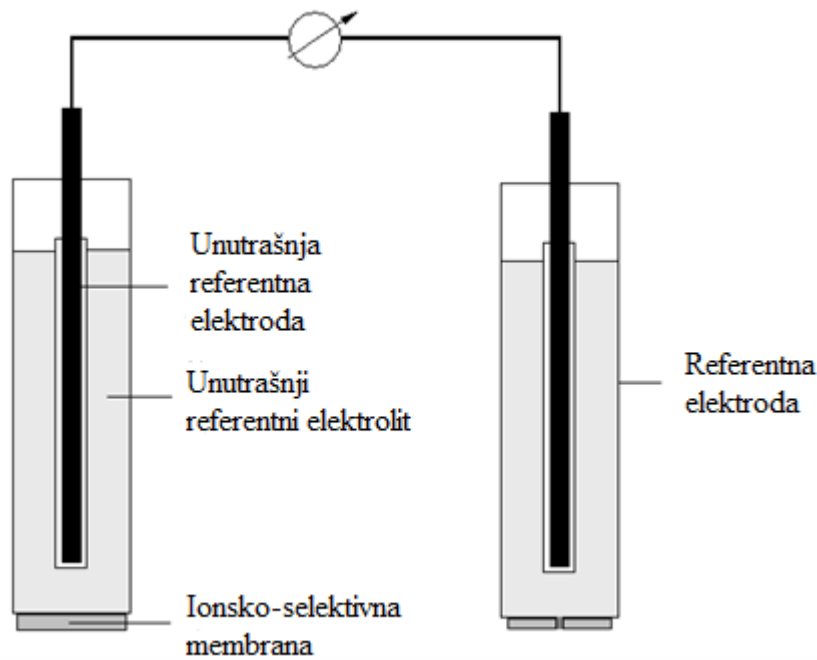
Potenciometrijski senzori pri interakciji analita i receptora mjere promjenu elektrodnog potencijala receptora u funkciji koncentracije analita. Pretvornik pojačava izlazni naponski signal (pri nultoj struji), obrađuje ga i prikazuje u pogodnom obliku.

### **2.5.1. Potenciometrijski senzori s ionsko-selektivnom elektrodom**

Ionsko-selektivne elektrode (ISE) pripadaju u skupinu elektrokemijskih senzora koji omogućavaju potenciometrijsko određivanje analita. ISE pokazuju selektivan odziv na neki od iona prisutnih u otopini. Potencijal takve elektrode logaritamski ovisi o aktivitetu iona na kojeg je elektroda selektivna.

Mjerenja se izvode u elektrokemijskoj mjernoj ćeliji koja se sastoji od dva galvanska polučlanka: ionsko-selektivne elektrode i referentne elektrode prikazano na slici 2.10. Vrlo bitan element koji je odgovoran za osjetljivo i selektivno prepoznavanje određene ionske vrste je membrana [4,9].

Ionsko-selektivne elektrode se s obzirom na sastav membrane mogu podijeliti na elektrode sa čvrstom membranom i elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom. Membrana elektrode sa čvrstom membranom sastavljena je od jedne ili više kristaliničnih tvari. Potencijal ove membrane ovisan je o koncentraciji iona nositelja naboja uz njenu površinu. Membrana elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom sadrži tvar sposobnu za izmjene iona. Ove elektrode mogu biti izrađene od neke organske ionsko-izmjenjivačke tvari otopljene u pogodnom otapalu u plastičnom (najčešće PVC) matriksu ili od posebne vrste stakla (npr. staklena pH-elektroda). Potencijal membrane određen je izmjenom iona iz otopine s ionima vezanim na izmjenjivačku tvar u membrani [9].



Slika 2.10. Elektrokemijska mjerna ćelija s ionsko selektivnom elektrodom [4]

Ionsko-selektivne elektrode su jeftini i jednostavni uređaji. Pogodne su za izvođenje *online* i *in situ* mjerenja. Pomoću ISE se može dobiti čitav niz informacija koje se ne mogu dobiti drugim analitičkim tehnikama. U idealnom slučaju ne troše nikakav analit tijekom mjerenja i često ne zahtijevaju nikakvu posebnu pripremu uzorka. Imaju široku primjenu, posebno značajnu u kliničkim analizama kada su potrebni mjerni instrumenti za mjerenja veoma malih uzoraka ili za *in-situ* mjerenja [4].

Membrane potenciometrijskih ionsko-selektivnih elektroda reagiraju više ili manje selektivno na određenu ionsku vrstu označenu kao analit. U idealnom slučaju na membrani nastaje potencijal koji odgovara Nernstovoj jednadžbi:

$$E_A = E_A^\ominus + \frac{RT}{z_A F} \ln \frac{a_{A,w}}{a_{A,M}} \quad (2.1.)$$

gdje su:

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

$z_A$  - nabojni broj primarnog iona,

$R$  - univerzalna plinska konstanta

$T$  - termodinamička temperatura

$F$  - Faradayeva konstanta,

$E_A$  - elektromotorna sila (*EMS*) ili potencijal

$E_A^\ominus$  - standardni elektrodni potencijal.

Izraz  $\frac{RT}{z_A F}$  se označava kao Nernstov nagib elektrode  $S$ .

Aktivitet iona u otopini je termodinamička veličina. Predstavlja produkt srednjeg koeficijenta aktiviteta  $f$  i koncentracije  $c$ :

$$a = f \times c \quad (2.2.)$$

U idealnim otopinama vrijednost za  $f$  iznosi 1, iz čega proizlazi da je aktivitet iona jednak njegovoj koncentraciji.

Teorijski se  $f$  za otopine više ionske jakosti izračunava iz proširene Debye-Hückelove jednadžbe:

$$\log f = - \frac{A \times z^2 \sqrt{I}}{1 + B \times r \sqrt{I}} \quad (2.3.)$$

gdje su:

$r$  - efektivni ionski radius,

$z$  - nabojni broj iona

$A, B$  - konstante ovisne o temperaturi i prirodi otapala,

$I$  - ionska jakost

Ionska jakost se izračunava prema izrazu:

$$I = \frac{1}{2} \sum c \times z^2 \quad (2.4.)$$

Koeficijent aktiviteta  $f$  se u praksi za otopine niže ionske jakosti ( $I < 0,5$ ) izračunava pomoću Daviesove jednadžbe:

$$-\log f = A \times z \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 \times I \right] \quad (2.5.)$$

gdje  $A$  za vodu kao otapalo ima vrijednost 0,512.

Aktivitet primarnog iona u membrani,  $a_{A,M}$  se u idealnom slučaju može smatrati konstantnim, pa izraz 2.1. nakon transformacije glasi:

$$E_A = E_A^\ominus + \frac{RT}{z_A F} \ln a_{A,w} \quad (2.6.)$$

Osjetljivost ISE određuje njezina selektivnost kada otopina uz primarni ion (analit)  $A$ , sadrži i interferirajući ion  $B$ . U prisustvu nekoliko vrsta iona odziv membrane uvjetovan je konstantama ravnoteže reakcija izmjene primarnog i interferirajućeg iona između organske i vodene faze. Rezultirajući potencijal se može točno opisati pomoću koeficijenata potenciometrijske selektivnosti, ne znajući pri tome niti jednu konstantu ravnoteže. Koeficijent potenciometrijske selektivnosti može biti definiran iz linearnog dijela odziva membrane na primarni i interferirajući ion. Funkcija odziva na interferirajući ion  $B$  definirana je, jednako kao i funkcija odziva na analit, Nernstovim izrazom:

$$E_B = E_B^\ominus + \frac{RT}{z_B F} \ln a_{B,w_A} \quad (2.7.)$$

gdje su:

$a_{B,w_A}$  - aktivitet interferirajućeg iona  $B$  u vodenoj otopini analita ( $w_A$ ),

$z_B$  - nabojni broj interferirajućeg iona  $B$ ,

$R$  - univerzalna plinska konstanta

$T$  - termodinamička temperatura

$F$  - Faradeyeva konstanta

$E_B$  - elektromotorna sila (*EMS*) ili potencijal

$E_B^\ominus$  - standardni elektrodni potencijal

Ako se odziv za interferirajući ion B opiše koristeći standardni elektrodni potencijal  $E_A$ , iz jednadžbe 2.7. se dobije sljedeća jednadžba:

$$E_B = E_A^\ominus + (E_B^\ominus - E_A^\ominus) + \frac{RT}{z_B F} \ln a_{B, W_A} \quad (2.8.)$$

Koeficijent potenciometrijske selektivnosti poznat je kao Nikolskijev koeficijent i ovisi o razlici elektromotornih sila [ $EMS = (E_B^\ominus - E_A^\ominus)$ ], na odsječku funkcija linearnog odziva za analit i interferirajući ion:

$$K_{A,B}^{Pot} = e^{\frac{z_A F}{RT} (E_B^\ominus - E_A^\ominus)} \quad (2.9.)$$

Nikolskijev koeficijent  $K_{A,B}^{Pot}$  ovisi o sastavu membrane, konstanti nastajanja kompleksa liganda i ispitivanog iona, i lipofilnosti ispitivanih iona.

### 2.5.2. Ionsko-selektivne elektrode s ionsko-izmjenjivačkim membranama

Sedamdesetih godina prošlog stoljeća počinje povijest ionsko-selektivnih elektroda s ionsko-izmjenjivačkim membranama. *Thomas i sur. (1970)*, [36], sa sveučilišta u Cardifu su objavili rezultate svojih istraživanja s kalcijevom i nitratnom ionsko-selektivnom elektrodom, u kojima su senzorski materijal ugrađivali u PVC matriks. *James i sur. (1997)* [37], su po prvi puta u polimernoj membrani upotrijebili plastifikator, i na taj način su dobili membranu izmijenjene tvrdoće i značajno boljih svojstava. Plastifikator je od tada postao redoviti sastojak trokomponentnih PVC membrana do današnjih dana [4,8].

U idealnom slučaju ionsko-selektivna polimerna membrana je tekućina visokog viskoziteta, koja se ne miješa s vodom. Sastoji se od polimerne matrice, membranskog otapala ili plastifikatora i ionofora [4]:



### ***Membransko otapalo ili plastifikator***

Plastifikator smanjuje viskozitet i omogućuje relativno visoku mobilnost sastojaka membrane. Da bi se omogućila homogenost organske faze, membransko otapalo mora biti kompatibilno s ostalim sastojcima membrane i istovremeno služiti kao membransko otapalo. Plastifikator može utjecati na ionsko-izmjenjivačke karakteristike membrane ovisno o svojoj polarnosti i dielektričnoj konstanti, i kao posljedica toga i na njezinu selektivnost. Dobar odabir plastifikatora vrlo je važan jer može značajno pridonijeti dinamičkom odzivu elektrode. Plastifikatori koji se obično koriste u membranama ionsko-selektivnih elektroda s ionsko-izmjenjivačkim membranama su 2-nitrofenil oktil eter (*o*-NPOE) kao polaran plastifikator, i *bis*(2-etilheksil) ftalat (DEHP) ili tzv. „dioktil“ ftalat (DOP) kao nepolaran plastifikator.

### ***Polimerna matrica***

Osiguranje mehaničke stabilnosti membrane funkcija je polimerne matrice. Inertna je i nema nikakvih kemijskih interakcija s ionom kojeg određujemo. Polivinil klorid visoke molekulske mase najčešće se koristi za dobivanje polimerne matrice.

### ***Lipofilni ion***

Preduvjet za teorijski Nernstovski odziv ISE je da se iz uzorka u membransku fazu ne koekstrahiraju značajne količine analita i njihovih protuiona. Membrana mora biti propusna samo za ion koji ima isti predznak naboja kao i mjereni ion. Ovo svojstvo se naziva permselektivnost ili Donnanova ekskluzija. Rad ionsko-selektivne elektrode pri konstantnoj ukupnoj koncentraciji mjenog iona u membrani osigurava prisustvo neizmjenjivog lipofilnog iona u samoj membrani. Kao lipofilnu komponentu kationsko-selektivne membrane obično sadrže tetrafenilboratne derivate, a anionsko-selektivne membrane tetraalkilamonijeve soli.

### ***Ionofor***

Najznačajniji utjecaj na selektivnost ionsko-izmjenjivačke membrane ima ionofor ili ion nositelj naboja. Ionofor formira relativno jak, selektivan i reverzibilan kompleks samo s ciljanim ionom, te u membrani nema ionske izmjene između mjenog i interferirajućeg iona, tj. nema nikakve interferencije. U svojoj strukturi ionofor mora sadržavati brojne lipofilne grupe kako bi njegovo curenje u fazu uzorka bilo što je moguće manje.

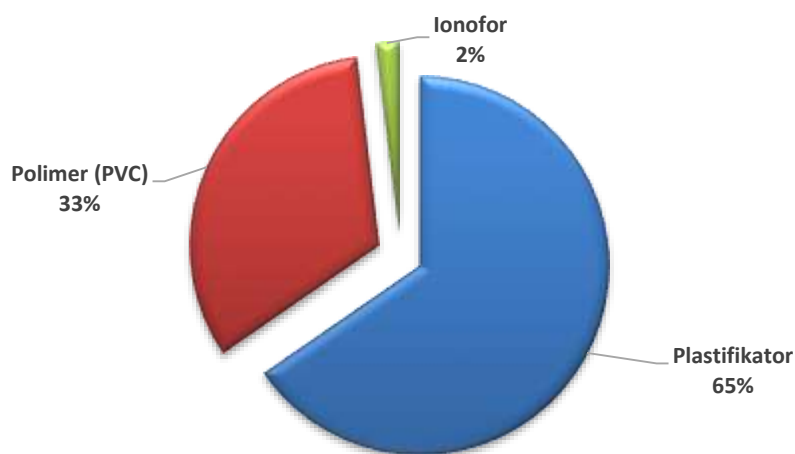
### *Lipofilna sol*

Dodavanjem lipofilne soli bez ionsko-izmjenjivačkih osobina dolazi do smanjenja električnog otpora membrane. Ova sol čini ionsko-selektivnu membranu selektivnijom za dvovalentne ili jednovalentne ione tako što povećava ionsku jakost u membrani. Lipofilna sol nije obavezan sastojak ionko-izmjenjivačke membrane, no može značajno doprinijeti poboljšanju njezine osjetljivosti za primarni ion.

### **2.5.3. Tenzidne ionsko-selektivne elektrode**

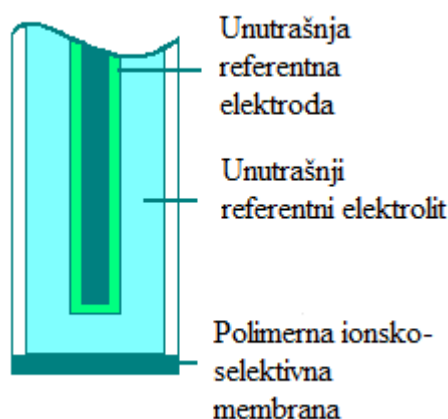
Za mjerenje koncentracije tenzida u otopini direktnom potenciometrijom koristi se promjena koncentracije tenzidnih iona pod uvjetom da im je vrijeme reakcije prilično kratko, što je zbog kompleksnosti pojava na granici membrana - analit teško reproducibilno, pa time i praktično neizvodivo u praksi s elektrodama ove vrste. Tenzidne ionsko selektivne elektrode najčešće se primjenjuju za određivanje završne točke u potenciometrijskim titracijama. Ovaj postupak je analogan korištenju staklene elektrode za kiselo-bazne titracije ili elektrode Ag/AgCl za titriranje klorida s otopinom srebrovih iona [4,8].

Najzastupljeniji potenciometrijski senzori za određivanje tenzida su elektrode s plastificiranom PVC membranom. Sastav PVC membrane prikazan je na slici 2.11. Priprema ovih elektroda uključuje otapanje koktela za senzor u odgovarajućem organskom otapalu, npr. tetrahidrofuranu ili cikloheksanonu. Otparavanjem otapala na sobnoj temperaturi nastaje film. Značajna prednost ovih elektroda je jednostavna priprema, što je dovelo do njihove široke primjene, [1].

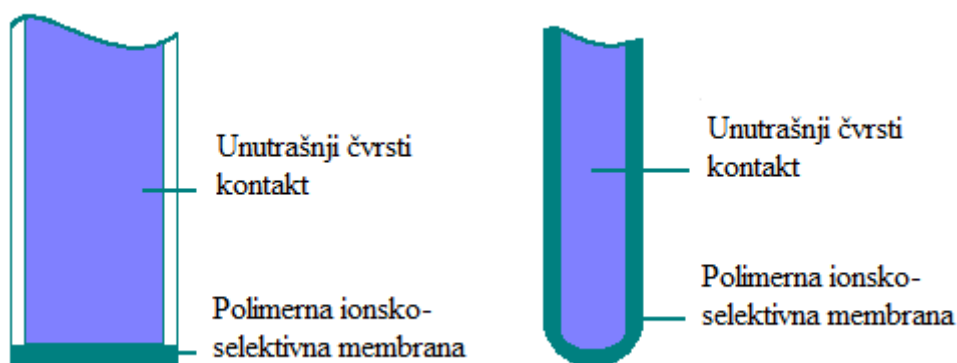


*Slika 2.11. Uobičajeni sastav PVC membrane, [1].*

Postoji nekoliko vrsta senzora za tenzide s PVC membranom. Najčešće se upotrebljava elektroda s tekućom membranom kod koje je PVC membrana s obje svoje strane u kontaktu s otopinama. S unutrašnje strane membrana je u kontaktu s referentnim elektrolitom, a s vanjske strane s otopinom analita prikazano na slici 2.12. Postoji i elektroda s čvrstim kontaktom, kod koje je čvrsti kontakt najčešće grafit, te elektroda s presvučenom žicom, kod koje je PVC membrana nanešena na štapić, opet najčešće grafitni prikazano na slici 2.13. [1].



Slika 2.12. Elektroda s tekućom membranom i unutrašnjim referentnim elektrolitom, [1].



Slika 2.13. Elektroda s PVC membranom i čvrstim kontaktom i elektroda s presvučenom žicom (Coated-wire electrode - CWE) [1].

Široku primjenu zbog jednostavne pripreme našle su tenzidno-selektivne elektrode s PVC membranom i čvrstim kontaktom, i elektrode s presvučenom žicom. Pripreme membrane uključuje više puta ponovljeno uranjanje vodiča u senzorski koktel sve dok se ne

dobije polimerni film odgovarajuće debljine. Nakon svakog uranjanja elektroda se ostavlja da otapalo ishlapi. Ove elektrode imaju stabilniji odziv („tijek“) od elektroda s tekućom membranom. Komercijalne elektrode se najčešće proizvode kao jedan od ova dva tipa, [1].

### *Elektrode selektivne na anionske tenzide*

Sposobnost tenzida da formiraju ionske asocijate s ionima suprotnog naboja važno je svojstvo koje se koristi u potenciometriji tenzida:



gdje su:

$\text{Cat}^+$  - veliki kationi (uključujući kvarterni amonijevi, arsonijevi, piridinijevi, fosfonijevi kationi itd), kationske boje, veliki kompleksni kationi koje tvore metalni ioni i neutralni ligandi, veliki organski kationi lipofilnog karaktera, itd.

$\text{An}^-$  - anioni anionskih tenzida, veliki organski i anorganski anioni (lipofilnog karaktera)

Povećanjem koncentracije tenzida iznad kritične micelarne koncentracije, često dolazi do solubilizacije udruženog iona u miceli. Ionski asocijati (ionski parovi) su obično netopljivi u vodi i mogu se ekstrahirati s nepolarnim otapalima, što se koristi u izolaciji senzorskog materijala za membrane. U analitici tenzida praktično se koriste samo monovalentni ioni kao graditelji ionskih parova (ionski asocijati, 1:1 ionsko-izmjenjivački kompleksi), [1].

Mehanizmi interakcije analita i membrane koja sadrži senzorski materijal su sljedeći:

**a) ion analita:  $\text{AS}^-$** , koji potječe od potpuno disociranog anionskog tenzida  $\text{MAS}$



gdje je:

$\text{M}$  - jednovalentni kation (obično  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ )

$\text{AS}^-$  - anion anionskog tenzida (jako lipofilan)

**b) senzorski materijal:** električki nabijeni nosač CatAn

Disocijacija CatAn:



gdje je m = membrana

Reakcija izmjene iona u membrani:



Tekuća membrana s ionsko-izmjenjivačkim parom je u vodenim otopinama u kontaktu s anionima  $\text{AS}_{\text{det}}^-$  i  $\text{AS}_{\text{int}}^-$  (prvi je anion analita, a drugi interferirajući anion), [8]. Prevladavajuće vrste koje postoje unutar takve membrane su slobodna mjesta  $\text{Cat}^+$  i slobodni interferirajući ioni  $\text{AS}_{\text{det}}^-$  i  $\text{AS}_{\text{int}}^-$ . U fazi membrane moguće su sljedeće konkurentske reakcije:



s odgovarajućim konstantama stabilnosti:

$$\beta_{\text{CatAS}_{\text{det}}} = \frac{[\text{CatAS}_{\text{det}}]}{[\text{Cat}^+][\text{AS}_{\text{det}}^-]} \quad (2.16.)$$

$$\beta_{\text{CatAS}_{\text{int}}} = \frac{[\text{CatAS}_{\text{int}}]}{[\text{Cat}^+][\text{AS}_{\text{int}}^-]} \quad (2.17.)$$

Detaljnija rasprava o selektivnosti tenzidnih elektroda s tekućom membranom zahtijeva razmatranje dva granična slučaja: kompletnu disocijaciju u membranskoj fazi i slučaj kompletne asocijacije koja je u svezi s polarnosti membranskog medija i afiniteta aktivnih mjesta membrane prema interferentima, [8].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Reagensi i instrumentacija

##### *Reagensi*

- cetilpiridinijev klorid, CPC (Merck, Njemačka)
- natrijev dodecilbenzensulfonat, NaDBS (Fluka, Švicarska)
- 1,3-didecil-2-metil-imidazol-tetrafenilborat, DMI-TPB (Fluka, Švicarska)
- tetrahidrofuran, THF (Sigma-Aldrich, Njemačka)
- *o*-nitrofeniloktileter, *o*-NPOE (Fluka, Švicarska)
- polivinil klorid, PVC (Fluka, Švicarska)
- natrijev klorid, NaCl (Sigma-Aldrich, Njemačka)
- kalijev klorid, KCl (Sigma-Aldrich, Njemačka)
- deionizirana voda

##### *Instrumentacija*

Kod pripreme membrane korištena je ultrazvučna kupelj, stakleni prsten, staklena ploča. Kod pripreme elektrode je korišteno tijelo Philipsove elektrode IS-561 (Fluka, Švicarska). Vanjska referentna elektroda je srebro/srebro(I) klorid (Ag/AgCl)

Za potenciometrijsku titraciju korišten je svenamjenski titrator 808 Titrand (Metrohm, Švicarska) kombiniran s izmjenjivačkom jedinicom Metrohm 806 (Metrohm, Švicarska) i kontroliran programskom potporom Tiamo (Metrohm, Švicarska) prikazano na slici 3.14. Tijekom titracije i mjerenja otopine su miješane magnetskom miješalicom 727 Ti Stand (Metrohm, Švicarska). Za obradu podataka korišten je program Excel u sustavu Microsoft Office.



Slika 3.14. Titrator 808 Titrandu, [9]

### 3.2. Priprema otopina

#### *Priprema otopine tenzida za mjerenje odziva*

Otopina anionskog tenzida NaDBS koncentracije  $4,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  za odziv pripremljena je tako da je 1,4 g otopljeno u 1000 mL deionizirane vode.

#### *Priprema otopine za standardizaciju*

Otopina kationskog titranta CPC koncentracije  $4,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  za standardizaciju pripremljena je tako da je 1,448 g otopljeno u 1000 mL deionizirane vode.

#### *Priprema otopine za mjerenje koncentracije anionskih tenzida*

Pripremljene su otopine kationskog tenzida CPC koncentracije  $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $2,00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . Obje otopine su pripremljene u odmjernoj tikvici od 1000 mL. Otopina CPC koncentracije  $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  pripremljena je tako da je 0,0724 g CPC otopljeno u 1000 mL deionizirane vode, dok je otopina CPC koncentracije  $2,00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  pripremljena otapanjem 0,00724 g u 1000 mL deionizirane vode.

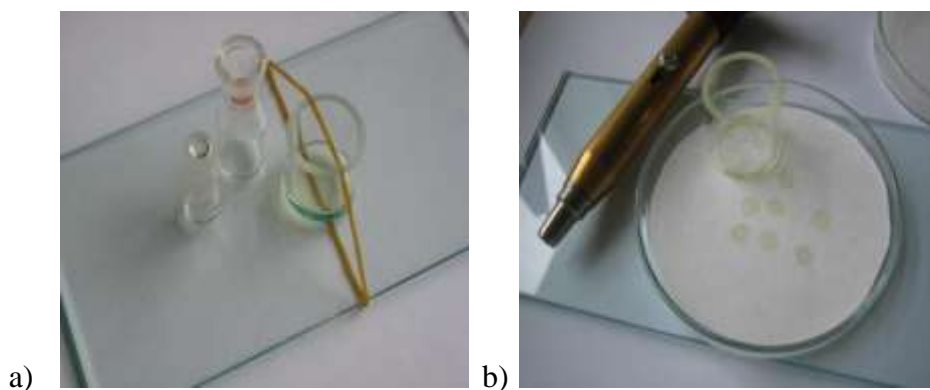
### 3.3. Postupak

#### 3.3.1. Priprema senzorske tenzidne elektrode

##### *Priprava tekućinske membranske elektrode plastificirane PVC-om*

Membrana se sastoji od *o*-NPOE kao plastifikatora, PVC-a velike molekulske mase i ionskog para DMI-TPB. Testirani omjer plastifikatora i PVC je 2:1. PVC (0,0600 g) je otopljen u 115  $\mu\text{L}$  *o*-NPOE. Zatim je DMI-TPB, 0,0018 g otopljeno u 2 mL THF. Nakon

toga su te dvije smjese pomiješane. Talog koji je nastao otopljen je korištenjem ultrazvučne kupelji. Otopina je pažljivo ulivena u stakleni prsten (promjera 24 mm) koji je učvršćen na staklenu ploču. Membrana je ostavljena da se suši. Nakon otvrdnjavanja izrezani su mali diskovi (7 mm) iz izlivenog filma i korišteni za priprevu elektrode (slika 3.15.).

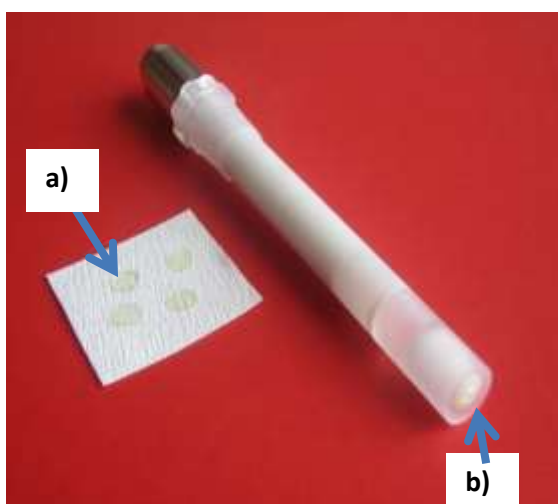


Slika 3.15. Priprema membrane a) sušenje u kalupu, b) rezanje iz kalupa [38].

### **Priprava elektrode**

Membrana je ugrađena u tijelo Philipsove elektrode IS-561 (Fluka). Natrijev klorid, NaCl ( $c = 3,00 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pripremljen je kao unutrašnji elektrolit (slika 3.16.). Između mjerenja elektroda je držana u destiliranoj vodi.

Kao vanjska referentna elektroda korištena je elektroda srebro/srebro(I) klorid (Ag/AgCl) s kalijevim kloridom, KCl ( $c = 3,00 \text{ mol dm}^{-3}$ ) kao referentnim elektrolitom.



Slika 3.16. Tenzidno osjetljiva elektroda za ionske tenzide s a) izrezanom i b) ugrađenom plastificiranom PVC membranom [38].



### 3.3.2. Postupak mjerenja

Nakon sakupljanja uzoraka, uzorci su zamrznuti.

Elektroda s PVC plastificiranom tekućinskom membranom i vanjska referentna elektroda korištene su za potenciometrijska mjerenja.

#### *Ispitivanje odziva tenzidnog senzora na anionski tenzid, DBS*

Prvi korak nakon sastavljanja elektrode je kondicioniranje elektrode odnosno određivanje linearnog područja odziva elektrode na anionske tenzide. Određivanje odziva elektrode mjereno je u vodi (20 mL) koristeći anionski tenzid DBS ( $c=4,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) kao titrant. Anionski tenzid dodavan je u definiranim inkrementima ukupnog volumena 20 mL, vrijeme između inkremenata bilo je 60 s.

#### *Standardizacija titranta*

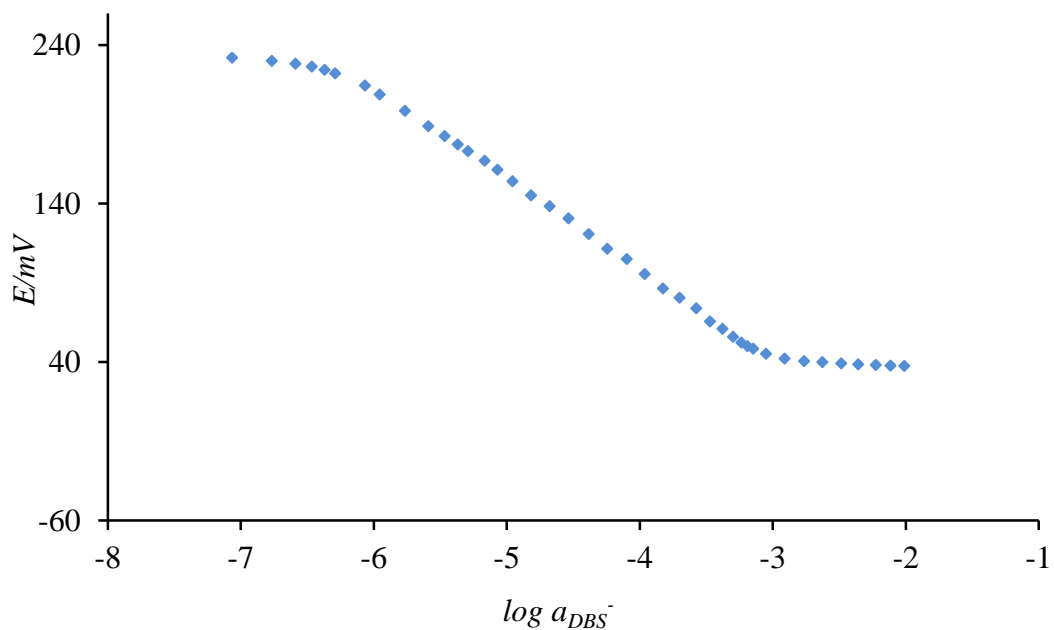
5 mL anionskog tenzida NaDBS ( $c = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) koji smo razrijedili s 20 mL vode titrirano je s otopinom cetilpiridinijeva klorida ( $c = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Mjerenje je ponovljeno pet puta.

#### *Potenciometrijska titracija uzoraka*

Uzorci 2, 4, 6 titrirani su s kationskim tenzidom CPC ( $c = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Volumeni analita, 2 mL, razrijede se s 20 mL deionizirane vode. Uzorci 1, 3, 5, su titrirani s CPC ( $c = 2,00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Volumeni analita, 2,5 mL, razrijede se s 20 mL vode. Potenciometrijska mjerenja su izvedena dodavanjem inkrementalnih volumena kationskog titranta (CPC) u otopine uzoraka putem Metrohm dozirajuće klipne birete (inkrementi od 0,2 mL, vrijeme između inkremenata 60 s).

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Karakteristike odziva tenzidnog senzora na anionski tenzid natrijev dodecilbenzensulfonat, NaDBS

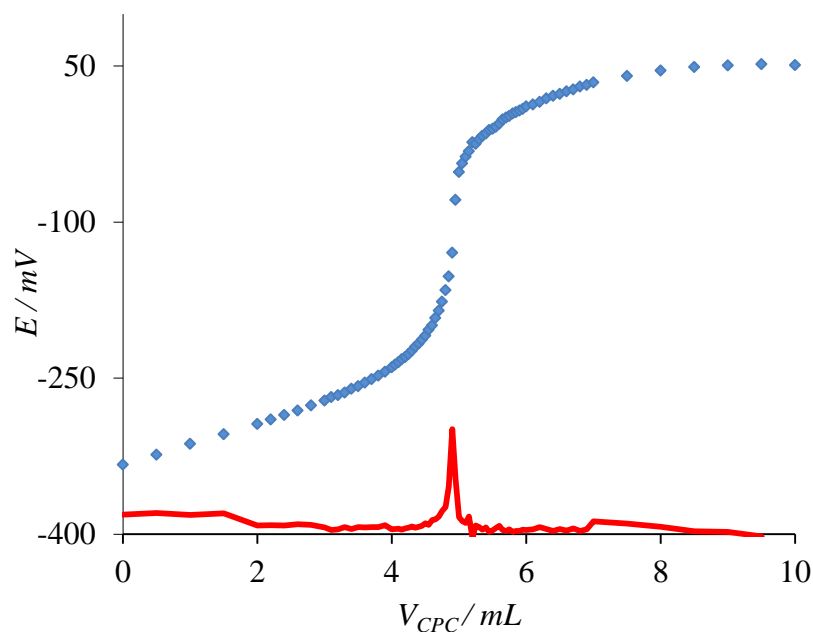


Slika 4.17. Karakteristike odziva DMI-TPB tenzidne tekućinske membranske elektrode prema  $DBS^-$  ionima

Mjerenjem odziva elektrode određeno je linearno područje odziva. Slika 4.17. pokazuje da se mjerenja mogu provoditi u vrlo širokom području koncentracije  $10^{-3}$  do  $10^{-6}$   $\text{mol dm}^{-3}$

## 4.2. Standardizacija titranta

Standardizacija titranta, kationskog tenzida cetilpiridinijeva klorida (CPC) ( $c=4,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ), provedena je titracijom anionskog tenzida natrijeva dodecilbenzensulfonata (NaDBS).



*Slika 4.18. Titracijska krivulja standardizacije titranta cetilpiridinijeva klorida, CPC-a. Standardizacija je provedena titracijom anionskog tenzida natrijeva dodecilbenzensulfonata, NaDBS ( $c = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) sa cetilpiridinijevim kloridom, CPC ( $c = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Donja krivulja pokazuje vrijednosti prve derivacije pomoću kojih su izračunate koncentracije anionskih tenzida u uzorcima.*

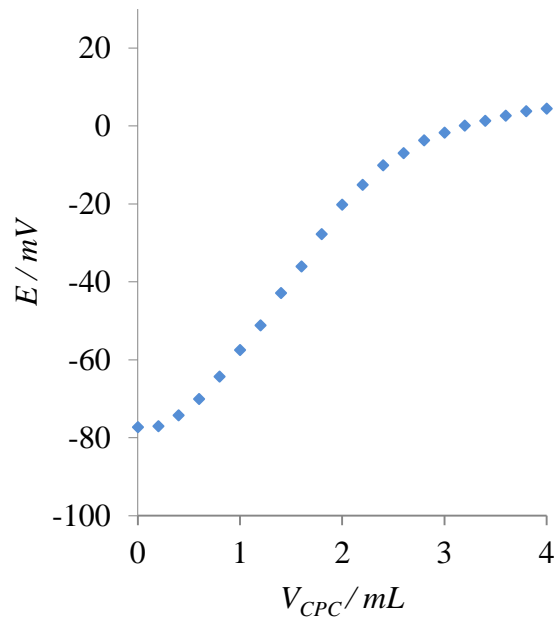
Otopine reagensa točno poznate koncentracije nazivaju se standardnim otopinama. Točnost volumetrijske metode direktno ovisi o točnosti koncentracije standardne otopine. Vaganjem i otapanjem tvari pripremi se otopina približne koncentracije, a točnu koncentraciju određujemo odgovarajućim primarnim standardom. Ovaj postupak se naziva standardizacija titranta.

Titracijom anionskog tenzida, NaDBS, približne koncentracije  $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , kationskim tenzidom, cetilpiridinijevim kloridom ( $c = 4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) kao primarnim standardom određena je koncentracija NaDBS koja iznosi  $3,95 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , (slika 4.18).

Tablica 4.6. Statistička obrada podataka standardizacije titranta koja je provedena titracijom anionskog tenzida natrijeva dodecilbensulfonata, NaDBS ( $c = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) sa cetilpiridinijevim kloridom, CPC ( $c = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ )

Prosječna vrijednost/mL	Standardna devijacija (SD)	Relativna standardna devijacija, (RSD) (%)
4,94 ±0,06	0,07	1,42

### 4.3. Potenciometrijska titracija uzoraka



Slika 4.19. Titracijska krivulja uzorka broj 6 s otopinom kationskog tenzida cetilpiridinijeva klorida, CPC ( $c = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ).

Potenciometrijskom titracijom određena je koncentracija anionskih tenzida u otpadnim vodama detergentske industrije za veljaču 2014. godine. Uzorci su uzorkovani dana 10.02.2014. iz odvodnog sustava s dvije cijevi: uzorci 1 i 2 uzorkovani su u 11 sati, uzorci 3 i 4 u 12 sati, a uzorci 5 i 6 u 13 sati. Na tim uzorcima također su rađena i dva usporedna mjerenja, jedno referentno mjerenje i jedno mjerenje MBAS metodom.

Tablica 4.7. Usporedba rezultata koncentracija anionskih tenzida u uzorcima otpadne vode detergentske industrije dobivenih a) direktnom potenciometrijom uz upotrebu tenzidne elektrode TE, b) identičnom metodom u neovisnom laboratoriju (Ref TE), c) MBAS referentnom metodom.

Uzorci	TE		Ref TE		MBAS	
	mgdm <sup>-3</sup>	moldm <sup>-3</sup>	mgdm <sup>-3</sup>	moldm <sup>-3</sup>	mgdm <sup>-3</sup>	moldm <sup>-3</sup>
1	6,37	1,78×10 <sup>-5</sup>	5,59	1,60×10 <sup>-5</sup>	6,57	1,84×10 <sup>-5</sup>
2	77,32	1,73×10 <sup>-4</sup>	70,02	2,00×10 <sup>-4</sup>	76,16	2,13×10 <sup>-4</sup>
3	11,27	3,15×10 <sup>-5</sup>	10,31	2,95×10 <sup>-5</sup>	12,35	3,45×10 <sup>-5</sup>
4	83,06	2,32×10 <sup>-4</sup>	62,67	1,79×10 <sup>-4</sup>	81,19	2,26×10 <sup>-4</sup>
5	12,13	3,39×10 <sup>-5</sup>	9,61	2,75×10 <sup>-5</sup>	15,57	4,32×10 <sup>-5</sup>
6	48,69	1,28×10 <sup>-4</sup>	54,75	1,57×10 <sup>-4</sup>	73,64	2,05×10 <sup>-4</sup>

Rezultati izračunatih koncentracija anionskih tenzida i rezultati usporednih mjerenja prikazani su u tablici 4.7. Uzorak 1 sadrži 6,37 mgdm<sup>-3</sup> anionskih tenzida, tj. 1,78×10<sup>-5</sup> moldm<sup>-3</sup>. Točka ekvivalencije za taj uzorak očitana je na -35,5 mV. Rezultati usporednih mjerenja ne pokazuju velika odstupanja od dobivenih rezultata. Kod uzorka 2 točka ekvivalencije je određena kod potencijala od -28,4 mV. Koncentracija je izračunata u toj točki i iznosi 1,73×10<sup>-4</sup> moldm<sup>-3</sup>, odnosno 77,32 mgdm<sup>-3</sup>. Izračunata koncentracija je uspoređena s još dva usporedna mjerenja koja su rađena i primjetno je da nema velike razlike u tim koncentracijama. Točka ekvivalencije kod uzorka 3 je određena na potencijalu od -20,3 mV. Koncentracija anionskih tenzida u toj točki iznosi 3,15×10<sup>-5</sup> moldm<sup>-3</sup>, odnosno 11,27 mgdm<sup>-3</sup>. Usporedna mjerenja koja su rađena pokazuju slične rezultate. Kod uzorka 4 koncentracija anionskih tenzida iznosi 2,32×10<sup>-4</sup> moldm<sup>-3</sup>, tj. 83,06 mgdm<sup>-3</sup>. Točka ekvivalencije je određena na potencijalu od -39,6 mV. Uspoređujući dobiveni rezultat s usporednim mjerenjima ne primjećuje se velika razlika u koncentracijama. Uzorak 5 sadrži 3,39×10<sup>-5</sup> moldm<sup>-3</sup>, odnosno 12,13 mgdm<sup>-3</sup> anionskih tenzida. Točka ekvivalencije je određena na potencijalu od -25,8 mV. Paralelna mjerenja ne pokazuju bitne razlike u koncentracijama. Točka ekvivalencije kod uzorka 6 određena je na potencijalu -51,2 mV i u toj točki izračunata je koncentracija anionskih tenzida koja iznosi 1,28×10<sup>-4</sup> moldm<sup>-3</sup>, odnosno 48,69 mgdm<sup>-3</sup>. Kod uzorka 6 je primjetna malo veća razlika u koncentraciji u usporedbi s paralelnim mjerenjima.

Ispitivani uzorci otpadnih voda prema dobivenim rezultatima pokazuju više vrijednosti koncentracija anionskih tenzida u odnosu na MDK za anionske tenzide u otpadnim vodama sukladno Pravilniku o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda (NN 94/08) prikazane u tablici 2.5. Prema vrijednostima iz tablice unos anionskih tenzida u površinske vode iznosi  $1,00 \text{ mgdm}^{-3}$ , dok dozvoljena koncentracija anionskih tenzida za unos u kanalizacijski sustav iznosi  $10,00 \text{ mgdm}^{-3}$ .

*Tablica 4.8. Statistička obrada dobivenih rezultata koncentracije uzoraka koji su titrirani kationskim tenzidom cetilpiridinijevim kloridom, CPC ( $c = 2 \times 10^{-4} \text{ moldm}^{-3}$  za uzorke 2, 4, 6 i  $c = 2 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$  za uzorke 1, 3, 5).*

Uzorci	Prosječna vrijednost/ mL	Standardna devijacija (SD)	Relativna standardna devijacija, (RSD) (%)
1	$1,78 \pm 0,07$	0,08	4,45
2	$1,7 \pm 0,1$	0,1	5,9
3	$3,15 \pm 0,08$	0,09	2,86
4	$2,3 \pm 0,1$	0,2	8,7
5	$3,4 \pm 0,1$	0,1	2,9
6	$1,3 \pm 0,2$	0,2	15,4

Za svaki uzorak rađena su po pet mjerenja. Nakon svakog mjerenja, za svaki uzorak, izračunata je prosječna vrijednost volumena kationskog tenzida u točki ekvivalencije na temelju koje su izračunate koncentracije anionskih tenzida u uzorcima prikazane u tablici 4.7. Statistička obrada podataka prikazana u tablici 4.8. pokazuje relativno mala odstupanja od dobivenih prosječnih vrijednosti. Kod uzorka 1 odstupanje iznosi 0,08, odnosno 4,45%. Kod uzorka 2 odstupanje iznosi 0,1 (5,9%), kod uzorka 3 iznosi 0,09 (2,86%), kod uzorka 4 odstupanje je 0,2 (8,7%), odstupanje kod uzorka 5 je 0,1 (2,9%), dok kod uzorka 6 odstupanje iznosi 0,2 (15,4%).

## **5. METODIČKI DIO**

### **5.1. Priprema za izvođenje nastavnog sata**

**Škola:** Gimnazija

**Predmet:** Kemija

**Razred:** Četvrti

**Korelacija s drugim predmetima:** Biologija

**Nastavna cjelina:** Sapuni i drugi površinski aktivni spojevi

**Nastavna jedinica:** Sapuni i drugi površinski aktivni spojevi

**Materijalni zadatci:** Objasniti učenicima što su to sapuni i detergentsi, zašto se nazivaju površinski aktivnim tvarima, svojstva sapuna i detergenata, kako peru sapuni i detergentsi

**Funkcionalni zadatci:** Razviti mentalne, perceptivne i izražajne sposobnosti učenika te moć opažanja, potaknuti učenike povezivanju naučenog gradiva s novim gradivom te primjena stečenog znanja

**Odgojni zadatci:** Razviti interes za proučavanjem kemije i znanstvenim načinom razmišljanja, razviti navike samostalnog zaključivanja nakon izvedenih pokusa, poticati aktivnost učenika

**Tip nastavnog sata:** Obrada novog nastavnog gradiva

**Nastavne metode:** Usmeno izlaganje, razgovor o nastavnoj cjelini, metoda demonstracije pokusa, metoda crtanja skica aparature

**Nastavna sredstva:** Udžbenik, PowerPoint prezentacija

**Nastavna pomagala:** Ploča, projektor, računalo



## 5.2. Struktura nastavnog sata

Etapa	Teze	Nastavne metode	Nastavna sredstva i pomagala
<b>I</b> (5min)	<b>Uvod</b> Priprema učenika postavljanjem pitanja, analiziranje znanja i predznanja, upoznavanje s novim gradivom	Verbalna dijaloška metoda, postavljanje pitanja, iznošenje asocijacija	
<b>II</b> (30min)	<b>Novo gradivo</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dobivanje sapuna</li> <li>- Djelovanje sapuna i detergenata</li> <li>- Definirati površinske aktivne tvari               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Pojam micela</li> </ul> </li> <li>- Podjela površinski aktivnih tvari</li> </ul> <p><b>Pokus 1</b> – Svojstva sapuna i detergenata</p> <p><b>Pokus 2</b> - Sapuni i detergents smanjuju površinsku napetost vode</p>	Razgovor  Usmeno izlaganje  Metoda demonstracije, nakon izvođenja svakog pokusa učenici na ploču crtaju skicu aparature, pišu svoja opažanja te zaključak	PowerPoint prezentacija

<b>III</b> (10 min)	<b>Ponavljjanje</b> Sapuni i detergents Podjela površinski aktivnih tvari Metode određivanja sapuna i detergenata Određivanje domaće zadaće	Razgovor	Ploča, nastavni listići za ponavljanje
<b>Literatura za nastavnika:</b> M. Sikirica, B.Korpar-Čolig, Organska kemija, udžbenik iz kemije za IV. razred gimnazije, Školska knjiga, Zagreb, 2006. M. Sikirica, Metodika nastave kemije, Školska knjiga, Zagreb, 2003.			
<b>Literatura za učenike:</b> M. Sikirica, B.Korpar-Čolig, Organska kemija, udžbenik iz kemije za IV. razred gimnazije, Školska knjiga, Zagreb, 2006. M. Sikirica, B.Korpar-Čolig, Organska kemija, radna bilježnica iz kemije za IV. razred gimnazije, Školska knjiga, Zagreb, 2006.			

### 5.3. Plan ploče i radni listići s pokusima

#### **SAPUNI I DRUGI POVRŠINSKI AKTIVNI SPOJEVI**

- Dobivanje sapuna
- Djelovanje sapuna
- Površinske aktivne tvari
- Micele
- Podjela površinski aktivnih tvari

#### **POKUS 1 – Svojstva sapuna i detergenata**

- Skica aparature
- Opažanja
- Zaključak

#### **POKUS 2 - Sapuni i detergents smanjuju površinsku napetost vode**

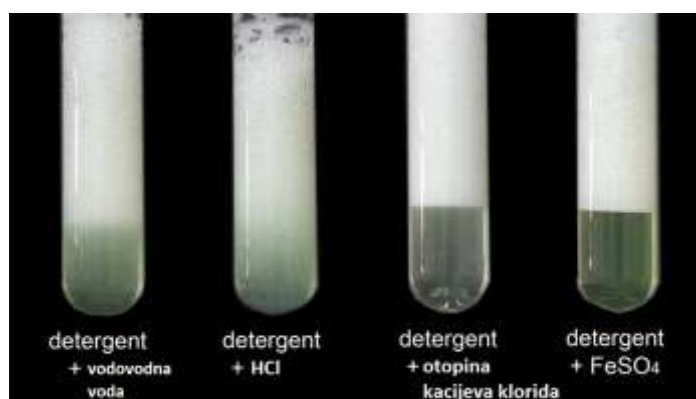
- Skica aparature
- Opažanja
- Zaključak

## POKUS 1. Svojstva sapuna i detergenata

**Pribor:** 10 epruveta, otopine detergenata, razrijeđena kloridna kiselina, otopina kalcijeva klorida, vodovodna voda, otopina željezo (II) sulfata, plavi i crveni lakmus papir.

**Postupak:** U 5 epruveta ulij malo otopine detergenata, zatim redom u prvu stavi crveni i plavi lakmus papir, u drugu dodaj razrijeđene kloridne kiseline, u treću otopinu kalcijeva klorida, u četvrtu vodovodne vode, a u petu otopinu željezo (II) sulfata. Zatim ponoviti postupak s otopinom sapuna.

**Crtež:**



*Slika 5.20. Svojstva detergenata*

**Opazanja:** Crveni i plavi lakmus papir u otopini nisu promijenili boju. Dodatkom kiselina ne dolazi do promjene, mućkanjem otopine pojavila se pjena. Otopina detergenata jednako se pjenila i u vodovodnoj, tvrdoj vodi kao i u epruvetama s dodatkom soli (slika 5.20.).

**Zaključak:** Detergenti većinom djeluju neutralno. Većinom su to alkil sulfonati s dugačkim ugljikovodičnim lancem i aktivnom  $-\text{SO}_3$  skupinom. Soli su jake sumporne kiseline pa nepromijenjeno djeluju u kiselim otopinama. Ne gube snagu pranja u tvrdoj vodi zato što s kalcijevim i magnezijevim solima tvore topljive soli, baš kao sa  $\text{Fe}^{2+}$  ionima.

### ***Radni listić – Pokus 1***

(brojevi u zagradi označavaju broj bodova koje zadatak nosi)

1. Zašto sapuni pokazuju lužnatu reakciju? (2)
2. Napiši reakciju saponifikacije? (2)
3. Zašto se sapuni ne mogu upotrebljavati u kiselim otopinama? (2)
4. Zašto se u kišnici javlja obilje pjene? (2)
5. U čemu je prednost pranja s detergentina u odnosu na sapune u slabo kiselom mediju? (2)
6. Po čemu se u kemijskoj građi sapuni razlikuju od detergenata? (2)

## POKUS 2. Sapuni i detergents smanjuju površinsku napetost vode

**Pribor:** čaša, voda, novčić, otopina detergenta

**Postupak:** Malu čašu napuni do vrha vodom tako da ni kap više ne može stati. Promotri rub čaše sa strane. Vidiš li trbuščić vode što viri iznad čaše? Sada oprezno spuštaj novčiće u čašu. Promatraj rub čaše. Raste li voda iznad čaše? Ponovi pokus, ali u vodu dodaj nekoliko kapi otopine detergenta. Što se događa? Pojavljuje li se voda iznad čaše? Koliko novčića treba ubaciti da voda iscuri nakon dodatka otopine detergenta te koliko kada je u čaši samo voda?

**Crtež:**



*Slika 5.21. Detergents smanjuju površinsku napetost vode*

**Opazanja:** Dodatkom nekoliko kapi detergenta u čašu s vodom može se ubaciti više novčića nego li u čašu s čistom vodom u kojoj nije bilo detergenta.

**Zaključak:** Da bi površinski aktivna tvar mogla služiti kao sredstvo za pranje ona mora mijenjati energijske odnose na graničnim površinama između čvrste podloge, nečistoće i kapljevine tako da se nečistoća odvaja od podloge. Dodatkom otopine detergenata smanjila se površinska napetost vode jer su se promijenili energijski odnosi na graničnim površinama i zbog toga se može ubaciti više novčića

### ***Radni listić – Pokus 2***

(brojevi u zagradi označavaju broj bodova koje zadatak nosi)

1. Po čemu se sapuni i detergentski razlikuju? (2)
2. Sapuni i detergentski u vodi dobro disociraju. Koje čestice nastaju? (2)
3. Prikaži građu anionskog dijela sapuna i objasni koje dijelove aniona razlikuješ? (2)
4. Objasni zašto sapuni i detergentski smanjuju površinsku napetost vode. (2)
5. Od kojih se dijelova sastoji molekula sapuna i detergentski? (2)
6. Objasni mehanizam pranja površinski aktivnim tvarima. (2)

## 6. ZAKLJUČAK

Na temelju obavljenog rada i dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Jednostavan, osjetljiv, jeftin potenciometrijski senzor baziran na 1,3-didecil-2-metil-imidazol-tetrafenilborat korišten je za određivanje završne točke tijekom potenciometrijske titracije anionskih tenzida u otpadnim vodama detergentske industrije.
- Uzorci sadrže anionske tenzide u vrijednostima koncentracija od  $1,7 \times 10^{-4}$  do  $3,4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , uspješno su titrirani sa cetilpiridinijevim kloridom kao standardnim kationskim titrantom.
- Rezultati dobiveni standardnom metodom i paralelnom potenciometrijskom metodom pokazuju slične rezultate.
- Dobiveni rezultati veći su od MDK za anionske tenzide u otpadnim vodama sukladno Pravilniku o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda (NN 94/08). Od 6 serija mjerenja, jedna pokazuje rezultate ispod dozvoljene granice, jedna nešto veće rezultate, a ostale pokazuju znatno veće rezultate.
- Metodički dio ovog rada prikazuje na koji se način može učenicima predstaviti nastavnu cjelinu sapuni i drugi površinski aktivni spojevi, kako bi se učenicima razvio interes za proučavanjem kemije i znanstvenim načinom razmišljanja, te kako bi se razvila svijest o zaštiti okoliša.



## 7. LITERATURA

1. D. Myers, Surfaces, Interfaces and Colloids, Principles and Applications, 2nd Edition, Wiley-VCH, New York, 1999.
2. K. Kosswig, H. Stache (Eds.), *Die Tenside*, Carl Hanser Verlag München, Wien, (1993), str. 1-114.
3. M. J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, Third Edition, John Wiley Sons Inc., New Jersey, 2004.
4. 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.
5. V. Vrdoljak, Uklanjanje amfifilnih zagađivača iz vodenih otopina međudjelovanjem kationskih i anionskih amfifila, *Magistarski rad*, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Institut Ruđera Boškovića u Zagrebu, Osijek 2011.
6. <http://www.mpikg.mpg.de/886719/MicelleFormation.pdf>, 03.09.2014.
7. R. Matešić-Puač, Potenciometrijsko određivanje ionskih tenzida primjenom novih tenzidno selektivnih elektroda, *Doktorska disertacija*, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2002.
8. T. Ivanković, J. Hrenović, Arh Hig Rada Toksikol. 61 (2010), 95-110.
9. J. Čapo, Potenciometrijsko određivanje ionskih tenzida primjenom tenzidno-osjetljive elektrode s tekućom membranom, *Diplomski rad*, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2011.
10. M. Vinceković, Nano- i mikrokompleksi biopolimera karagena i površinski aktivne tvari, *Doktorska disertacija*, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2009.
11. Z. Jurac, Otpadne vode, Veleučilište Karlovac, Karlovac, 2009.
12. I. Rezić, T. Pušić, Lj. Bokić, Kemija u industriji, 56 (2007), 557-560.
13. [http://www.dzs.hr/Hrv\\_Eng/publication/2014/06-01-03\\_01\\_2014.htm](http://www.dzs.hr/Hrv_Eng/publication/2014/06-01-03_01_2014.htm), 05.09.2014.
14. Narodne novine (2009) *Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda*. Zagreb: Narodne novine d.d. 153/09.
15. S. Tedeschi, Zaštita voda, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1997.
16. J. Margeta, Oborinske i otpadne vode, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2007.
17. G.S. Hartley, D.F. Runnicles, Prot. Roy. Soc. A 168 (1938), 420-440.

18. S.R. Epton, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948), 226–230.
19. V.W. Reid, G.F. Longmann, E. Heinerth, *Tenside* 5 (1968), 90-96.
20. *Determination of anionic-active matter. Direct two-phase titration procedure*, ISO 2271, International Standardization Organization, Geneva, Switzerland (1972).
21. G.J. Moody, R.B. Oke, J.D.R. Thomas, *Analyst* 95 (1970), 910-918.
22. G.H. Griffiths, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, *Analyst* 97 (1972), 420-426.
23. J.E.W. Davies, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, *Analyst* 97 (1972), 87-93.
24. *Standard method for synthetic anion active matter in detergents by potentiometric titration* (ASTM Standard D-4251-88), American Society for Testing of Materials, Philadelphia, USA, (1988).
25. .M. Schmitt, *Analysis of Surfactants*, M. Dekker, New York, 1992.
26. M. Hellsten, *Proc. 5 th Intern. Congres on Surface-Active Substances*, Barcelona 1968., 1 (1969), str. 291.
27. H. Kubota, M. Katsuki, S. Motomizu, *Anal. Sci.* 6 (1990), 705-709.
28. M. Kamaya, Y. Tomizawa, K. Nagashima, *Anal. Chim. Acta* 362 (1998), 157-161.
29. Y. Chen, S. Wang, R. Wu, D. Qi, T. Zhou, *Anal. Lett.* 31 (1998), 691-701.
30. *Water quality - Determination of surfactants - Part 1 : Determination of anionic surfactants by measurement of the methylene blue index (MBAS)*, ISO 7875-1, International Standardization Organization, Geneva, Switzerland, (1996).
31. R. Sharma, R. Pyter, P. Mukerjee, *Anal. Lett.* 22 (1989), 999-1007.
32. R Hummel: *Surfactants*, CD-ROM (software), ISBN 978-3-527-31629-8, Wiley-VCM, 2006.
33. H.S. Park, H.R. Ryu, C.K. Rhee, *Talanta* 70 (2006), 481-484.
34. H.S. Park, C.K. Rhee, *J. Chromatogr. A* 1046 (2004), 289-291.
35. P.A. Lara-Martín, A. Gómez-Parra, E. González-Mazo, *J. Chromatogr. A* 1114 (2006), 205–210.
36. G.H. Griffiths, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, *Analyst* 97 (1972), 420-426.
37. H. James, G. Garmack, H. Freiser, *Anal. Chem.* 44 (1972), 856-857.
38. <http://www.unios.hr/~prjkemija/STRUCNI%20SKUP%201.pdf>, 28.08.2014.

## 8. PRILOZI

### Prilog 1. POPIS SLIKA

Slika 2.1. Prikaz molekule površinki aktivne tvari - tenzida	2
Slika 2.2. Agregati tenzida: A. monomeri tenzida, B. sferna micela, C. cilindrična micela, D. Dvoslojna lamelarna micela	3
Slika 2.3. Fazni dijagram za ionske tenzide, koji pokazuje ovisnost topljivosti o temperaturi	5
Slika 2.4. Ovisnost površinske napetosti ( $\gamma$ ) o koncentraciji tenzida ( $\log c$ )	6
Slika 2.5. Svjetska proizvodnja tenzida	9
Slika 2.6. Pjenjenje otpadnih voda	15
Slika 2.7. Primjeri eutrofikacije a) stvaranje mulja, b) utjecaj na organizme vodnog sustava	16
Slika 2.8. Kemijska struktura anionskih tenzida	19
Slika 2.9. Shematski prikaz kemijskog senzora	26
Slika 2.10. Elektrokemijska mjerna ćelija s ionsko selektivnom elektrodom	28
Slika 2.11. Uobičajeni sastav PVC membrane	33
Slika 2.12. Elektroda s tekućom membranom i unutrašnjim referentnim elektrolitom	34
Slika 2.13. Elektroda s PVC membranom i čvrstim kontaktom i elektroda s presvučenom žicom (Coated-wire electrode CWE)	34
Slika 3.14. Titrator 808 Titrand	38
Slika 3.15. Priprema membrane a) sušenje u kalupu, b) rezanje iz kalupa	39
Slika 3.16. Tenzidno osjetljiva elektroda za ionske tenzide s a) izrezanom i b) ugrađenom plastificiranom PVC membranom	39
Slika 4.17. Karakteristike odziva DMI-TPB tenzidne tekućinske membranske elektrode prema $\text{DBS}^-$ ionima	41
Slika 4.18. Titracijska krivulja standardizacije titranta cetilpiridinijeva klorida, CPC-a. Standardizacija je provedena titracijom anionskog tenzida natrijeva dodecilbensulfonata, $\text{NaDBS}$ ( $c = 4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) sa cetilpiridinijevim kloridom, CPC ( $c = 4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Donja krivulja pokazuju vrijednosti prve derivacije pomoću kojih su izračunate koncentracije anionskih tenzida u uzorcima.	42
Slika 4.19. Titracijska krivulja uzorka broj 6 s otopinom kationskog tenzida cetilpiridinijeva klorida, CPC ( $c = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ).	44

Slika 5.20. Svojstva detergenata	51
Slika 5.21. Detergenti smanjuju površinsku napetost vode	53

## Prilog 2. POPIS TABLICA

Tablica 2.1. Kategorizacija tenzida prema karakteru hidrofilnih skupina molekula tenzida i njihovom elektrokemijskom ponašanju, uz karakteristične grupe i primjere spojeva	4
Tablica 2.2. Svjetska potrošnja tenzida	8
Tablica 2.3. Određivanje potrebnog stupnja pročišćavanja	13
Tablica 2.4. Ukupna količina otpadnih voda u Republici Hrvatskoj u 2012. i 2013. godini	14
Tablica 2.5. Maksimalna dozvoljena koncentracija tenzida u otpadnim vodama u Republici Hrvatskoj, Pravilnik o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda (NN 94/08)	15
Tablica 4.6. Statistička obrada podataka standardizacije titranta koja je provedena titracijom anionskog tenzida natrijeva dodecilbensulfonata, NaDBS ( $c = 4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) sa cetilpiridinijevim kloridom, CPC ( $c = 4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ )	43
Tablica 4.7. Usporedba rezultata koncentracija anionskih tenzida u uzorcima otpadne vode detergentske industrije dobivenih a) direktnom potenciometrijom uz upotrebu tenzidne elektrode TE, b) identičnom metodom u neovisnom laboratoriju (Ref TE), c) MBAS referentnom metodom.	45
Tablica 4.8. Statistička obrada dobivenih rezultata koncentracije uzoraka koji su titrirani kationskim tenzidom cetilpiridinijevim kloridom, CPC ( $c = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ za uzorke 2, 4, 6 i $c = 2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ za uzorke 1, 3, 5).	46

## 9. ŽIVOTOPIS

**Ime i prezime:** Monika Horvat

**Adresa:** 3. travnja 20A, 40329 Kotoriba

**Telefon:** 040/682-055

**Mobilni telefon:** 099/572-1607

**e-mail:** mhorvat1989@gmail.com

**Datum i godina rođenja:** 13.09.1989.

**Obrazovanje:** Osnovnu školu pohađala sam u Kotoribi. Završila sam je 2004. godine. Iste sam godine upisala Gospodarsku srednju školu u Čakovcu, smjer poljoprivredni tehničar – opći. Maturirala sam s odličnim uspjehom 2008. godine. Zatim sam te iste godine upisala fakultet u Osijeku, Odjel za kemiju. Prediplomski studij završila sam 2012. godine. Nakon toga te iste godine upisala sam diplomski nastavnički studij na istom fakultetu.

**Dodatna znanja, sposobnosti i vještine:**

Znanje stranog jezika: Engleski

Znanje rada na računalu: osnovno korištenje računalom (Word, Excel, Visio, Internet)

Položen vozački ispit B kategorije.

**Dodatne informacije:** Dajem instrukcije učenicima kojima je to potrebno, pogotovo u vrijeme državne mature

**Hobi:** Volim pročitati dobru knjigu, pogledati dobar film u slobodno vrijeme.

**Ostalo:**

Bračno stanje: neudana

Motivacija: stručno usavršavanje