

Utjecaj iona željeza na fluorescentna svojstva stilbenskih i bifenilskog derivata

Katalinić, Vedrana

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:201:405730>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-18**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
TEKSTILNA TEHNOLOGIJA I INŽENJERSTVO
TEKSTILNA KEMIJA, MATERIJALI I EKOLOGIJA**

DIPLOMSKI RAD

**UTJECAJ IONA ŽELJEZA NA
FLUORESCENTNA SVOJSTVA
STILBENSKIH I BIFENILSKOG DERIVATA**

VEDRANA KATALINIĆ

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
TEKSTILNA TEHNOLOGIJA I INŽENJERSTVO
TEKSTILNA KEMIJA, MATERIJALI I EKOLOGIJA

DIPLOMSKI RAD

UTJECAJ IONA ŽELJEZA NA FLUORESCENTNA
SVOJSTVA STILBENSKIH I BIFENILSKOG
DERIVATA

doc. dr. sc. TIHANA DEKANIĆ

VEDRANA KATALINIĆ ,
10973/TTI-TKME

Zagreb, rujan 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Institucija: Sveučilište u Zagrebu Tekstilno–tehnološki fakultet

Sveučilišni diplomski studij: Tekstilna tehnologija i inženjerstvo

Smjer: Tekstilna kemija, materijali i ekologija

Rad je izrađen u: Zavodu za tekstilnu kemiju i ekologiju

Student: Vedrana Katalinić

Matični broj (broj indeksa): 10973/TTI-TKME

Mentor: doc. dr. sc. Tihana Dekanić

Broj stranica:	56
Broj tablica:	6
Broj slika:	29
Broj literaturnih izvora:	22
Broj formula:	10
Jezik teksta:	hrvatski

Članovi povjerenstva:

- Prof. dr. sc. Tanja Pušić, predsjednica
- Doc. dr. sc. Tihana Dekanić, članica
- Prof. dr. sc. Branka Vojnović, članica
- Izv. prof. dr. sc. Anita Tarbuk, zamjenik članice

Rad je pohranjen u knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta,
Prilaz baruna Filipovića 28a.

ZAHVALA

Zahvaljujem Sveučilištu u Zagrebu na financijskoj potpori istraživanju “Utjecaj metalnih iona na fluorescentne spojeve u procesu pranja” (TP11/18), 2018. voditeljice doc. dr. sc. T. Dekanić, kojom je financirano ovo istraživanje.

SAŽETAK

U radu je istražen utjecaj iona željeza na fluorescentne spojeve stilbenskog i bifenilskog derivata u otopinama, čiji je sastav prilagođen pranju celuloznih materijala. U tu svrhu je odabran koncentracijski raspon optičkih bjelila stilbenskog i bifenilskog tipa, te stilbeni UV apsorber. Fluorescentnim spojevima dodavani su ioni željeza standardne čistoće, *standard 1* i *standard 2*, u koncentracijama 0,2; 0,5 i 1,0 mgdm⁻³. Praćenje učinka iona željeza na fluorescentne spojeve načinjeno je metodom fluorimetrije.

Na temelju analize relativnog intenziteta fluorescencije priređenih otopina utvrđena je stabilnost i prednost optičkih bjelila na bazi bifenila za primjenu u deterdžentima.

Ključne riječi: fluorescentni spojevi, ion željeza, fluorescencija

SADRŽAJ

2.1. OPTIČKA BJELILA.....	2
2.1.1. Osnove djelovanja optičkih bjelila	3
2.1.2. Derivati stilbena.....	6
2.1.3. Derivati bifenila.....	7
2.2 UV APSORBERI	9
2.2.1. Organski UV apsorberi.....	9
2.2.2. Anorganski UV apsorberi.....	12
2.2.3. Prirodni UV apsorberi	13
2.3. METALNI IONI	13
2.3.1. Utjecaj metalnih iona na fluorescentne spojeve	16
2.4. SPEKTROFOTOMETRIJA.....	16
2.4.1. Apsorpcija i transmisija.....	19
2.5. FLUORIMETRIJA	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. MATERIJALI	22
3.1.1. OPTIBLANC® 2M/G LT Extra.....	23
3.1.2. TINOPAL® CBS-X	24
3.1.3. TINOSORB FD	25
3.1.4. Fe ion	26
3.2. POSTUPCI OBRADE	27
3.3. METODE	28
4. REZULTATI	30
4.1. KRIVULJE INTENZITETA FLUORESCENCIJE OTOPINA	31
4.1.1. Standard 1	31
4.1.2. Standard 2 (s).....	41
5. ZAKLJUČAK.....	51
6. LITERATURA	52

1. UVOD

Poznato je da ioni teških metala i spojevi na bazi klora uzrokuju gašenje fluorescencije optičkih bjelila u otopinama. U ranijim istraživanjima je uočeno kako je utjecaj metalnih iona jači kod optičkih bjelila stilbenskog tipa. Jedna od pretpostavki je da bi mogli imati utjecaja i na UV apsorber stilbenskog tipa. U tu svrhu je u ovom diplomskom radu istražen utjecaj iona željeza na fluorescentne spojeve u otopinama, pri čemu su varirani sljedeći parametri:

- vrsta i koncentracijski raspon fluorescentnih spojeva
- koncentracijski raspon iona željeza
- vrsta standardne otopine

Odabrana su optička bjelila na bazi stilbenskog i bifenilskog derivata, te stilbeni UV apsorber. Optička bjelila su primijenjena u koncentracijskom rasponu 0,08; 0,12 i 0,25%, UV apsorber u koncentraciji 0,20 %, pojedinačno i u mješavini s optičkim bjelilima oba tipa u koncentraciji 0,10 %.

Fluorescentnim spojevima dodavan je ion željeza standardnih otopina, *standard 1* i *standard 2*, u koncentracijama 0,2; 0,5 i 1,0 mgdm⁻³. Kvantitativni utjecaj iona željeza na fluorescentna svojstva primijenjenih spojeva praćen je metodom fluorimetrije.

Rezultati su pokazali da ioni željeza utječu na intenzitet fluorescencije optičkih bjelila i UV apsorbera. Dolazi do pomaka u valnim duljinama i intenzitetu fluorescencije, ovisno o primijenjenoj standardnoj otopini i koncentraciji. Kada se standardna otopina iona željeza na bazi nitratne kiseline primijeni sa stilbenkim optičkim bjelilom dolazi do stvaranja kompleksa. Novonastali kompleks pokazuje sposobnost fluorescencije, što se očituje u povećanju relativnog intenziteta fluorescencije. Najmanji utjecaj ioni željeza imaju na bifenilsko optičko bjelilo, uključivo i kombinaciju optičkog bjelila sa stilbenkim UV apsorberom. Ne dolazi do pomaka u valnoj duljini nego samo u jačini intenziteta fluorescencije. Na temelju dobivenih rezultata može se potvrditi stabilnost optičkih bjelila na bazi bifenilskog derivata za primjenu u deterdžentima za kućanstva zbog potvrđene stabilnosti spram na metalnih iona.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. OPTIČKA BJELILA

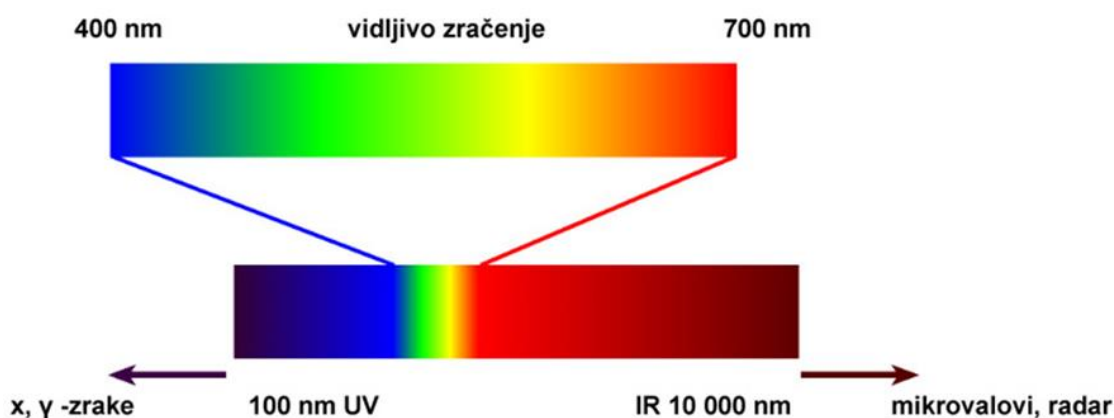
U posljednje vrijeme najveći napredak u postizanju visoke bjeline može se ostvariti primjenom optičkih bjelila. Optička bjelila se najčešće koriste u kombinaciji s kemijskim bijeljenjem istovremeno ili u odvojenim procesima. Optička bjelila zapravo predstavljaju fluorescentna bojila koja intenzivno apsorbiraju nevidljivo ultraljubičasto svjetlo, uz istovremenu emisiju vidljivog svjetla kratkih valnih duljina. Optička bjelila apsorbiraju dugovalno ultraljubičasto svjetlo u spektralnom području između 300 i 400 nm, te fluoresciraju intenzivno u plavom području spektra (400-500 nm). Svrha im je povećati bjelinu tekstilnog materijala na koji su nanesena. Mogu biti bezbojne ili svijetložute, a u najnovije vrijeme i intenzivno žuto obojene supstance. Na tržište dolaze u obliku praha, koncentriranih otopina ili disperzija. Posljednjih godina upotreba optičkih bjelila je u naglom porastu.

Optička bjelila se upotrebljavaju u najrazličitijim granama industrije, na onim mjestima gdje je potrebno određenim predmetima ili supstancama povećati bjelinu preko neke određene granice. Optička bjelila se najviše koriste u industriji sredstava za pranje (oko 50 % od ukupno proizvedene količine), zatim u industriji papira (oko 25 %) te tekstilnoj industriji (cca 22%). Ostatak odlazi na sve druge industrije, prvenstveno za plastične mase, kozmetiku, te proizvodnju lakova za nokte itd. U novije vrijeme upotrebljavaju se optička bjelila koja nisu toksična te se mogu koristiti i u prehrambenoj industriji, njihovim dodatkom u malim količinama u šećer, brašno, mast, itd [1].

Ideju za optičko bijeljenje prvi je dao P. Kreis još 1929. godine. Naime, već je tada bila poznata činjenica da materijali bojadisani fluorescentnim bojilima reflektiraju više vidljivog svjetla nego što padne na njih. Na temelju toga Kreis je zaključio, da će bezbojna fluorescentna sredstva koja apsorbiraju ultraljubičasto svjetlo, a emitiraju kratkovalno vidljivo svjetlo, povećati bjelinu materijala na kojem se nalaze. Primjenom jednog takvog sredstva npr. eskulina (glukozid 6,7 dihidrok-sikumarina) na lanenim uzorcima dolazi do znatnog povećanja bjeline. Međutim, postoje dva nedostatka ovog spoja, a to su slaba postojanost na pranje i svjetlost. Djelovanjem svjetlosti dobivaju se

žuti raspadni produkti čime tkanina postaje još žuća nego što je bila prije obrade. Nakon Kreisova otkrića, zbog navedenih nedostataka eskulina, dolazi do izvjesnog zastoja u razvoju optičkih bjelila.

Prva optička bjelila za primjenu na tržištu su se pojavila tek 1940. godine. U početku su se koristila više kao pomoćna sredstva koja su se nanosila u malim količinama na materijal, te je zbog toga bilo moguće bijeliti samo u blažim uvjetima. Na taj način bila je smanjena opasnost oštećenja materijala. Glavna svrha optičkih bjelila bila je neutralizirati jače izražen žućkasti ton na slabo izbijeljenoj tkanini [1].

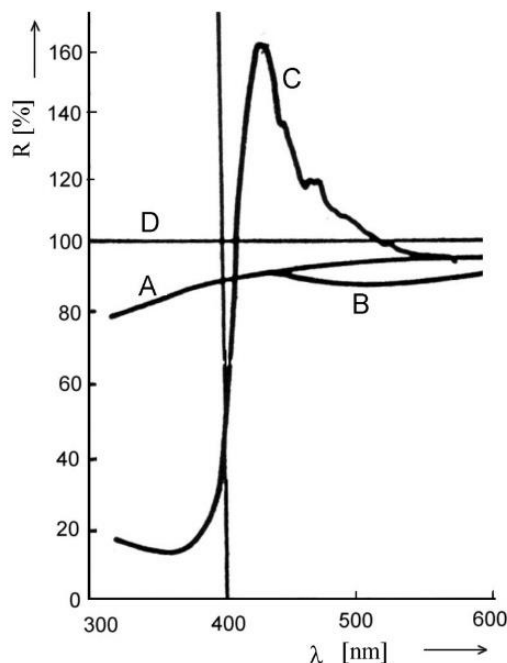


Slika 1: Valne duljine boja

2.1.1. Osnove djelovanja optičkih bjelila

Djelovanje optičkih bjelila temelji se na pojavi fluorescencije, slika 2. Pravac D pokazuje remisiju idealne bjeline, gdje je ukupna remisija odnosno refleksija svjetla u svim valnim duljinama približno jednaka količini upadnog svjetla, odnosno 100 %. Takvu remisiju imaju pločice od čistog magnezijevog oksida ili barijevog sulfata. Nažalost, čak niti najboljim kemijskim bijeljenjem s tekstila nije moguće ukloniti sve obojene pigmente, pri čemu ostaje višak žutih pigmenata. Iz tog razloga je ukupna remisija svjetla manja s

naglašenom žućkastom nijansom, koja ima maksimum između 500 i 600 nm (krivulja A). U prošlosti se materijal obrađivao dodatkom malih količina plavila, čime se neutralizirala žućkasta nijansa. Međutim, na taj se način istodobno smanjila ukupna remisija svjetla (krivulja A,B) i dobila naizgled veća bjelina ali uz lagani sivkasti ton. Primjenom optičkih bjelila, naprotiv, dobiva se povećana remisija svjetla u plavom području vidljivog dijela spektra (krivulja C), uz istovremenu neutralizaciju žućkastog tona. Na taj način dobiva se visoka briljantnost uzorka, te izrazito visoka bjelina koja može na kemijski izbijeljenim uzorcima biti veća od idealne bjeline. U tom slučaju govori se o bijeljem od bijeloga [2].



Slika 2: Krivulja spektralne refleksije svjetla prema Lanteru

- A – kemijski bijeljena tkanina
- B – kemijski bijeljena tkanina uz dodatak plavila
- C – optički bijeljena tkanina
- D – apsolutno bijela površina magnezijevog oksida, standard ($R = 100$)

Osnovni uvjeti da bi se postigli jaki efekti:

- svjetlo koje obasjava mora biti bogato ultraljubičastom komponentom, što je slučaj sa Sunčevim svjetlom. Osim toga, izrazito jaki efekti se mogu dobiti i sa živinom svjetiljkom, čije je svjetlo još bogatije na ultraljubičastoj komponenti

- optičko bjelilo nanoseno na materijal mora biti u optimalnoj koncentraciji, te mora intenzivno fluorescirati u plavom području vidljivog dijela spektra
- materijal mora biti dobro izbijeljen [2]

2.1.1.1. *Mehanizam fluorescencije*

Mehanizam fluorescencije se može prikazati kao proces apsorpcije i proces emisije :

- proces apsorpcije:

$$M + h\nu \rightarrow M^* \quad E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \begin{array}{l} E_{UV} - \text{svjetla} \\ h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ Js} \\ c = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1} \end{array} \quad (1)$$

- proces emisije:

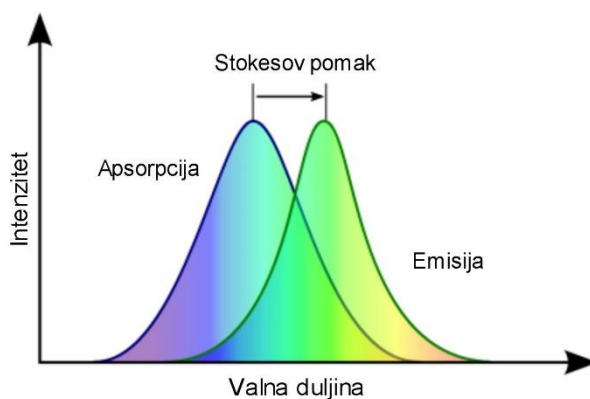
$$M^* \rightarrow M + h\nu' \quad E' < E \quad h\nu' < h\nu \quad E'_{VIS} - \text{svjetla} \quad (2)$$

Osnovni uvjet da bi neka tvar mogla fluorescirati je to da može apsorbirati svjetlo koje je bogato UV komponentom. Ako tvar nije sposobna apsorbirati svjetlo određene valne duljine tada ne dolazi do fluorescencije, odnosno emisije svjetla. Sposobnost fluorescencije najčešće pripada molekulama koje posjeduju:

- *planarnu konfiguraciju*, tj. relativno čvrstu strukturu u molekuli (npr. metalni kompleksi)
- *konjugirane dvostruke veze* ili *visoku rezonantnu stabilnost* (npr. aromatski spojevi)
- *elektron donirajuću skupinu* (npr. $-\text{NH}_2$), odnosno aromatski spojevi s kiselim protonima (npr. fenoli, anilin) [3].

Fluorescencija nastaje kada foton upadnog zračenja pobudi elektron iz molekule u neko pobuđeno stanje. Pri apsorpciji atom ili molekula apsorbiraju samo jedan kvant svjetla $h\nu$, pri čemu elektron skoči na viši energijski nivo - prijeđe iz osnovnog stanja u pobuđeno stanje i kaže se da je molekula pobuđena. U tom stanju oni ostaju vrlo kratko, cca 10^{-8} s i nakon toga se vraćaju u normalno stanje uz emisiju svjetla. Svjetlo emisije može biti

iste valne duljine kao i svjetlo apsorpcije (rezonantna fluorescencija), no u kondenziranim sustavima se dio energije zbog rotacije i translacije molekule ili iona gubi, pa zbog toga emitirano svjetlo ima veću valnu duljinu, a manju energiju od apsorbirane (tzv. Stokesovo pravilo pomaka) (sl. 3).



Slika 3: – Stokesov pomak

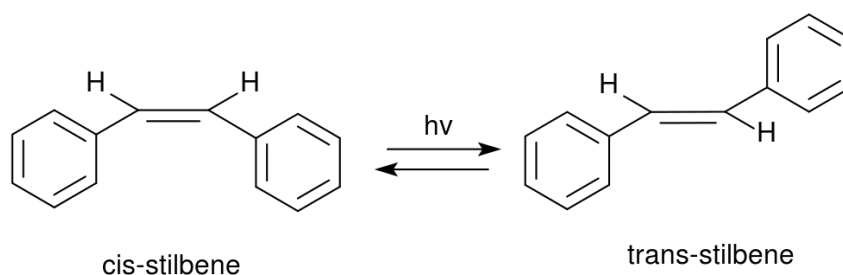
Molekule ili ioni metala na fluorescenciju mogu utjecati dvojako: *inhibitorski* ili *aktivatorski*. Ova se svojstva mogu koristiti za njihova određivanja jer su efekti proporcionalni njihovoj koncentraciji. Tako npr. teški metali poput Hg^{2+} smanjuju intenzitet fluorescencije stvaranjem kompleksa. Djelovanjem inhibitora fluorescencija takvih spojeva slabi pod UV svjetlom. Postoji i mogućnost aktivatorskog djelovanja, a sastoji se u tome da se tvar koja ima neznatnu fluorescenciju dodatkom nekih lakih metala kompleksira te takvi kompleksi daju znatno jaču fluorescenciju [4].

2.1.2. Derivati stilbena

Stilben, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$, je aromatsko-alifatski ugljikovodik koji se pojavljuje u dva stereoizomerna oblika (kao *cis*- i *trans*-stilben). Rabi se kao svijetleća masa u scintilacijskim brojačima. Derivati stilbena važni su kao bojila a u medicini zbog estrogenoga djelovanja, npr. stilbestrol. To su kristali bez boje, topljivi u benzolu i eteru, netopljivi u vodi. Upotrebljavaju se kao sirovina u proizvodnji boja i lijekova.

Trans-stilben je organski spoj predstavljen kondenziranom strukturnom formulom $C_6H_5CH = CHC_6H_5$. Klasificiran kao diariletan sadrži središnji etilenski dio s jednim supstituentom fenilne skupine na svakom kraju dvostruke veze ugljik-ugljik. Ima (E) stereokemiju, što znači da se fenilne skupine nalaze na suprotnim stranama dvostruke veze, suprotno od njenog geometrijskog izomera, *cis*-stilbena. Izomeri stilbena imaju različita fizikalna svojstva. *Trans*-stilben se pojavljuje kao bijela kristalinična krutina na sobnoj temperaturi i vrlo je topiv u organskim otapalima. Može se fotokemijski pretvoriti u *cis*-stilben i dalje reagirati kako bi se proizveo fenantren. *Cis*-stilben je pri sobnoj temperaturi u tekućoj formi, sl. 4.

Stilben je 1843. otkrio francuski kemičar Auguste Laurent. Ime *stilbene* izvedeno je iz grčke riječi stilbos ($\sigma\tau\acute{\iota}\lambda\beta\omega$), što znači sjaj [5].



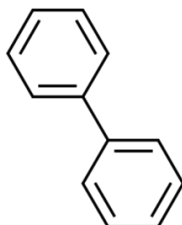
Slika 4: Izomerizacija stilbena pod utjecajem svjetla

2.1.3. Derivati bifenila

Bifenil, $C_6H_5-C_6H_5$, je organski spoj, aromatski ugljikovodik, koji tvori bezbojne kristale, a ističe se toplinskom postojanošću. Značajan je kao polazni materijal za proizvodnju polikloriranih bifenila (PCB), koji su se nekada široko koristili kao dielektrične tekućine i sredstva za prijenos topline.

Bifenil je, osim toga, međuprodukt za proizvodnju organskih spojeva kao što su emulgatori, optička bjelila, sredstva za zaštitu bilja i plastika. Koristi se u proizvodnji mnogih bojila, kao konzervans i kao medij za laboratorijske toplinske kupelji. Netopljiv

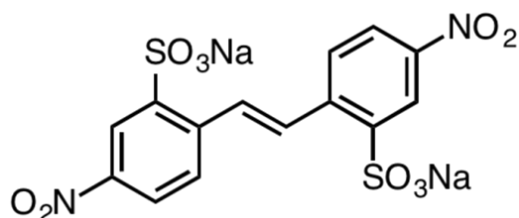
je u vodi, ali je topljiv u tipičnim organskim otapalima. Bifenilna molekula se sastoji od dva spojena fenilna prstena, slika 5 [6].



Slika 5: Struktura bifenila

Formulacija deterdženata za pranje rublja oduvijek je predmet opsežnog istraživanja s ciljem poboljšanja njihove učinkovitosti i primjene. Jedan od uobičajenih načina za postizanje ovih ciljeva je korištenje sintetskih organskih spojeva, kao što su tenzidi, sredstva za izbjeljivanje i aditivi, gdje je većina njihovih svojstava dobro poznata i kontrolirana. Prisutnost fluorescentnih spojeva za izbjeljivanje (*Fluorescent Whitening Agents, FWAs*) u brojnim deterdžentima posljedica je važne uloge u izgledu odjeće: oni kompenziraju njihovu žućkastu nijansu i time ih čine bjeljim.

DSBP, derivat distirilbifenila, slika 6, jedan je od najraširenijih sredstava za izbjeljivanje s procijenjenom svjetskom proizvodnjom od 3000 tona na godinu. Dokazano je da se samo 50 % ovog spoja troši tijekom ciklusa pranja, dok preostala količina bjelila odlazi u otpadne vode [7].



Slika 6: DSBP-derivat distirilbifenila

2.2 UV APSORBERI

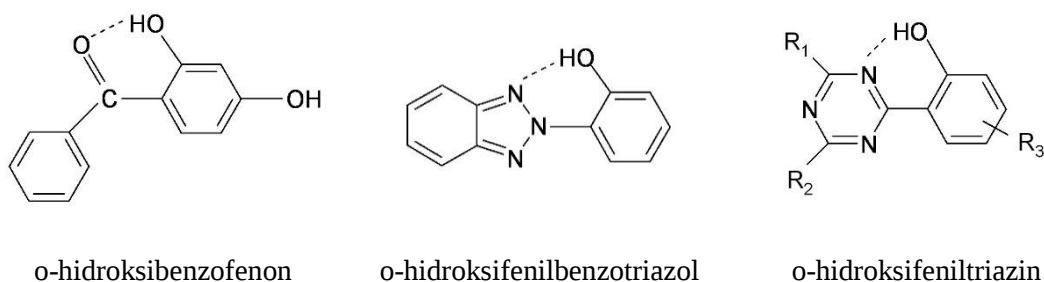
UV apsorberi su organski ili anorganski bezbojni spojevi s jakom apsorpcijom u području od 280 do 360 nm. U svojoj strukturi imaju kromofore koji vrlo učinkovito apsorbiraju energiju u UV području i pretvaraju je u neškodljivu toplinu koju otpuštaju kao svjetlost rotacijom ili vibracijom veze u atomu. Ovi spojevi imaju zanemarivu apsorpciju u vidljivom dijelu spektra, a time i visoku postojanost na svjetlo [8].

Važni su aditivi za vlakna kojima treba omogućiti zaštitu od štetnih učinaka UV zračenja tijekom njihovog životnog ciklusa. UV apsorberi su posebno važni za odjeću koja je namijenjena za zaštitu od UV zračenja, kao i za automobilsku industriju (npr. presvlake za sjedala) i mnoge oblike tehničkog tekstila, poput tkanina za balone, krpica, konopce, mreže, tende i cerade, kamuflažne tkanine, te tkanina za šatore. UV apsorberi na poliesterskim i poliamidnim vlaknima poboljšavaju postojanost boje na svjetlo u uvjetima visokih temperatura, te pomažu stabilizaciji poliestera. Na poliamidnim vlaknima UV apsorberi se često koriste zajedno s antioksidansima. UV apsorberi koji se primjenjuju na vuni, ne samo da poboljšavaju postojanost obojenja i mehanička svojstva, nego također usporavaju proces požućenja i gubitka bjeline vune. Požućenje je osobito problem s pastelno obojadisanom i izbijeljenom vunom [9].

UV apsorberi apsorbiraju UV zračenje i ponovno ga emitiraju u nižem energetske stanju, trošeći energiju u manje opasnom obliku. Na vlaknima se također koriste i drugi proizvodi, kao što su *UV-quencheri* (tzv. gasila fluorescencije) ili UV stabilizatori. *UV quencheri* apsorbiraju UV zračenje i pretvaraju ga u bezopasnu toplinsku energiju. UV stabilizatori ciljaju određeni dio lančane reakcije razgradnje polimera, sprječavajući reakciju migracije. Takvi UV stabilizatori djeluju kao „hvatači“ slobodnih radikala ili razlagači hidroperoksida. Stabilizatori oslabljenog aminskog svjetla (HALS) su posebno važna skupina čistača slobodnih radikala koji se koriste u sintetskim vlaknima[9].

2.2.1. Organski UV apsorberi

Svi organski UV apsorberi se na tekstilni materijal nanose mokrim postupcima obrade i derivati su jedne od sljedeće tri kemijske strukture:



Slika 7: Osnovna struktura organskih UV apsorbera

Prisutnost ortohidroksilne skupine pomaže vlaknima u apsorpciji, te pri postizanju topljivosti u alkalnoj otopini. UV apsorberi se često primjenjuju postupcima impregnacije. UV apsorberi su dizajnirani da bi se primjenjivali u kombinaciji s bojilima, izbjegavajući potrebu za posebnim postupkom nanošenja. Međutim, pažljiv odabir je potreban ako se UV apsorberi primjenjuju zajedno s fluorescentnim sredstvima za potpuno izbjeljivanje. Svaka interferencija s fluorescentnim sredstvom za izbjeljivanje može rezultirati dobivanjem slabije bjeline.

Prikladni za primjenu kao UV apsorberi, navedeni su mnogi organski spojevi. Među njima su proizvodi bazirani na supstituiranim akrilonitrilima ili nitrilhidrazonima, esterima benzojeve kiseline, oksalnim anilidima, esteri salicilne kiseline, triazinski ili triazolni spojevi i polisiloksani [9].

Najnovija istraživanja u Poljskoj usredotočena su na sintezu, primjenu i UV apsorpcijska svojstva reaktivnih UV apsorbera za celulozna vlakna, temeljena na derivatima monoklorotriazina. Ovi bifunkcionalni, reaktivni, bezbojni UV apsorberi modificirani su kemijskim mostovima na bazi 1,4 fenilendiamina, 2,5 diaminobenzensulfonske kiseline i 4,4-diaminostilben-2,2-disulfonska kiselina, i nekoliko vodotopivih 2 hidroksifenilbenzotriazola koji se koriste kao moderatori. Sintetizirani UV apsorberi posjedovali su slab afinitet, što ih je učinilo neučinkovitim za bojadisanje iz kupelji, ali je primjena impregnacije nakon čega je slijedilo fiksiranje na 125 ° C bila zadovoljavajuća [9].

Drugi rad iste istraživačke skupine proizveo je nekoliko tipova novih bifunkcionalnih reaktivnih UV apsorbera, koji se mogu primijeniti na 60-80 °C. Noviji rad koji je objavljen na 22. kongresu IFATCC-a u Stresi pokazao je da je jedan UV apsorber sposoban primijeniti se na celulozne tekstilije u temperaturnom rasponu od 30-40 °C. Utvrđeno je da je ugrađivanjem takvih proizvoda, kao dodatnih komponenti deterdženata za pranje rublja i pranja na 40 °C, neobojudisana pamučna tkanina postala potpuno zaštićena od štetnog UV zračenja nakon nekoliko ciklusa pranja, a u nekim slučajevima i nakon samo jednog ciklusa pranja [9].

Istraživanja u Češkoj dovela su do sinteze novih reaktivnih UV apsorbera baziranih na proizvodima kondenzacije sulfobenzimidazolanilina, cijanuriklorida i aminofenil- (2-sulfetoksi)-sulfona. Uočeno je sinergističko djelovanje s reaktivnim bojilima i fluorescentnim sredstvom za izbjeljivanje (*CI Fluorescent Brightener 113*), pri čemu je ukupni faktor zaštite od ultraljubičastog zračenja (UPF) veći od zbroja doprinosa pojedinih komponenti. Pokazalo se da se odabrani UV apsorber gotovo 90 % vezao na celulozu, te bi se mogao primijeniti s reaktivnim bojilima jednokupeljnim postupkom [9].

Novi pristup istraživača u Institutu za prirodna vlakna i medicinske biljke u Poljskoj doveo je do prijave patenta uključujući nanolignin kao sredstvo za UV-blokiranje. Korištenjem visoko kvalitetnog kraft lignina iz lana ili konoplje, nanolignin je pripremljen ultrazvučnom obradom i nanesen na platnenu tkaninu oblaganjem otopinom nanolignina i silikonske emulzije. Povećanje broja tretmana oblaganja za povećanje nanolignina na platnenoj tkanini rezultiralo je progresivnim povećanjem vrijednosti UPF do 45. Tvrdi se da ovaj tretman rezultira odličnom UV zaštitom, baktericidnim djelovanjem, dobrim elektrostatičkim svojstvima i velikom udobnošću korisnika. Također se postiže patentiranim kompleksima anionskih UV apsorber-kvaternih amonijevih spojeva [9].

Multifunkcionalnost je također postignuta korištenjem patentiranih kompleksa anionskih UV apsorber-kvaternih amonijevih spojeva. UV apsorberi su izvedeni iz benzotriazola, benzimidazola, triazina, benzofenona ili njihovih smjesa, dok se za proizvodnju kompleksa formiranog kroz ionske veze može koristiti širok raspon kvaternih amonijevih spojeva. Sav višak anorganske soli je uklonjen iz kompleksa, rezultirajući UV apsorberski spoj pokazuje poboljšane karakteristike postojanosti svjetla i pranja. To se

može primijeniti premazivanjem tekstilnih materijala kako bi se osigurala izvrsna svojstva bez zamagljivanja i pucanja, kao i antistatička, antimikrobna i antiabrazijska svojstva. Fenomen pucanja prevlaka koje sadrže UV apsorbere (npr. benzotriazol i derivati benzofenona) je uzrokovana odvajanjem i rekristalizacijom UV apsorbera unutar obloge, uzrokujući disocijaciju prevlake, što dovodi do stvaranja pukotine. Mnogi UV apsorberi također mogu lako sublimirati od premaza u unutrašnjosti automobila u vrućim uvjetima, što dovodi do pojave "zamazljivanja" na prozorima automobila, itd. Kvaterni amonijevi kompleksi otklanjaju takve probleme kod UV apsorbera [9].

2.2.2. Anorganski UV apsorberi

Danas se primjećuje sve veća primjena anorganskih UV apsorbera zbog njihove netoksičnosti, kemijske stabilnosti i trajnije UV zaštite. Anorganski metalni spojevi, npr. oksidi cinka, titana, cerija i cirkonija su se učinkovito koristili kao premazi na tekstilu za UV zaštitu. Njihov način djelovanja bio je predmetom rasprave. Talijanski istraživači su sintetizirali, karakterizirali i primijenili nanočestice cinkovog oksida na pamučne i vunene tkanine. Smatra se da se poboljšava UV zaštita zbog sposobnosti apsorpcije UV zračenja ZnO nanočestica zbog poluvodičkih svojstava vlakna.

Obzirom na djelovanje titan-dioksida koji blokira UV-zračenje, pretpostavlja se nekoliko mogućih načina djelovanja:

- TiO_2 reflektira i/ili raspršuje najveći dio UV zračenja zbog visokog indeksa loma
- TiO_2 apsorbira UV zračenje zbog svojih poluvodičkih svojstava.

Samo nanočestice TiO_2 apsorbiraju UV zračenje, a čestice veličine submikrometra imaju vrlo malo značenje.

Kineski znanstvenici proučavali su mehanizme TiO_2 kao aditiva koji blokira UV-zračenje filmova i tkanina i otkrili da, bez obzira na veličinu čestica, TiO_2 jasno apsorbira UV zračenje, što se može objasniti teorijom čvrste trake. Također je zaključeno da su mehanizmi raspršenja i refleksije značajni u pojasu gdje je TiO_2 imao slabu ili nikakvu apsorpciju, iako TiO_2 ima veći indeks loma od ostalih poluvodiča. ZnO bi trebao djelovati sličnim mehanizmom kao TiO_2 . TiO_2 u nano obliku pokazuje jaču UV apsorpciju u usporedbi s TiO_2 u pigmentnom obliku i stoga ima bolju sposobnost blokiranja UV zraka.

Nanočestice, kada su ugrađene, također imaju manji intenzitet raspršenja na vidljivu svjetlost, što rezultira manjim utjecajem na boju matrice, i pokazuju dobar afinitet za tkanine zbog vrlo velike specifične površine i visoke površinske energije i aktivnosti. Međutim, plavi pomak apsorpcijskog ruba nano-TiO₂ bio je nepovoljan za UV zaštitu jer je smanjio apsorpciju UVA u blizini vidljivog područja. Istaknuto je da, iako dobro funkcionira za UV-zaštitne tkanine, nano-TiO₂ ne bi dobro funkcionirao na kamuflažnim tkaninama koje zahtijevaju visoku UV refleksiju [9].

2.2.3. Prirodni UV apsorberi

Zanimljivo nedavno otkriće je da je ekstrakt iz biljke kozje krvavice (lat. *Lonicera caprifolium*), koji je primijenjen na vunu, bio učinkovit u blokiranju UV zračenja u usporedbi s neobrađenom vunom. Također je utvrđeno da je ekstrakt učinkovit i nakon dugog izlaganja sunčevoj svjetlosti te je postojan čak i nakon pranja vune. Ovaj rad može potaknuti daljnja istraživanja kako bi se pronašli „prirodni“ UV apsorberi koji se mogu smatrati ekološki prihvatljivijima [9].

2.3. METALNI IONI

Metali su predmet proučavanja mnogih istraživača različitih znanstvenih disciplina. Razlog tome je njihova prisutnost u cjelokupnom ekološkom sustavu, ali i nepoznanica u načinu njihova djelovanja na živi svijet. Metali su kemijski elementi različite relativne gustoće, koja nije izravno povezana s njihovim štetnim djelovanjem (toksičnošću). U periodnom sustavu elemenata, njih 65 ima svojstva metala (poput visoke toplinske vodljivosti, visoke gustoće i kovnosti). Metali prolaze biokemijski ciklus s različitim vremenom zadržavanja u pojedinim dijelovima ekološkog sustava. U atmosferi se zadržavaju od nekoliko dana do nekoliko tjedana, u svježoj vodi mjesecima i godinama, u Zemljinoj kori stotinama godina, u oceanima na tisuće godina, a u morskim sedimentima i preko stotinjak godina.

Svaki od toksičnih metala i polumetala koji se pojavljuje u prirodi ima svoj specifični biokemijski ciklus, čime je određeno njegovo kruženje u prirodi od atmosfere i hidrosfere

do geosfere i biosfere. Ovisno o vrsti i kemijskim svojstvima pojedinog elementa, postoje različitosti u njegovoj pokretljivosti u okolišu i toksičnom djelovanju na biljke, životinje i čovjeka. Premda i pojedine anorganske vrste imaju različite kemijske značajke, najveće se razlike postižu stvaranjem metal-ugljik veze, odnosno tvorbom organometalnih spojeva [10].

S obzirom na potrebe ljudskog organizma, metali se klasificiraju na esencijalne koji su neophodni za metaboličke procese u ljudskom organizmu, a samim time i za zdravlje čovjeka, te na neesencijalne tj. na one koji nisu potrebni za život. Premda su svi metali u određenoj količini toksični za ljudski organizam, oni metali koji su esencijalni za zdravlje čovjeka potrebni su za normalno fiziološko funkcioniranje organizma. Primjeri esencijalnih metala su kobalt koji je sastavni dio vitamina B12, bakar kao sastavnica nekih enzima, željezo kao dio hema, dok su magnezij, mangan i molibden kofaktori niza enzimatskih reakcija. Neesencijalni metali nemaju korisnu ulogu u biološkom pogledu i većina njih (živa, olovo, kadmij, berilij) je već u malim količinama toksična.

Metalni ioni mogu značajno ugroziti zdravlje čovjeka. Primjerice, metali u obliku finih čestica prašine dospijevaju u atmosferu, odakle se talože u vodama i tlu, pa je pojam "ekoloških" bolesti sve češće prisutan u svakodnevnom životu. Nadalje, pojava raznih oblika alergija pobuđuje sumnju da su metali i ostala zagađivala jedan od uzroka njihovih pojava. Ioni metala neophodni su za mnogobrojne funkcije u ljudskom organizmu, ali u većim količinama dokazano je njihovo toksično djelovanje. Njihovo štetno djelovanje uglavnom je nadražujuće a najčešće se zapaža na koži, sluznici nosa, ustima, ždrijelu te na dišnim i probavnim organima. Dužim izlaganjem dolazi do oštećenja unutarnjih organa, oštećenja živčanog sustava itd. Osim pozitivnih karakteristika, u određenim koncentracijama karakterističnim za svaki metalni ion, ioni metala mogu imati vrlo negativne učinke na procese obrade i dorade te na kvalitetu gotovog tekstilnog proizvoda. Također imaju i štetno djelovanje na čovjeka, a opasni su i za okoliš kada se ispuštaju u vodotokove. Metalni ioni, kao što su željezo i bakar, kataliziraju raspad vodikovog peroksida u procesima bijeljenja što dovodi do oštećenja vlakana ili tekstilnog materijala, a time i do velikih gubitaka u tekstilnoj industriji. U većim koncentracijama uzrokuju požućenje proizvoda od džinsa i nejednolična obojenja, gase fluorescenciju optičkih bijelila, što za posljedicu ima smanjen stupanj bjeline tekstilnih materijala obrađenih optičkim bjelilima [10].

Zbog svog štetnog djelovanja, a i gubitka koji mogu nastati u njihovoj prisutnosti, dozvoljene granice koncentracije teških metala na tekstilnim materijalima i odjeći strogo su definirane. Izvori metalnih iona u tekstilnoj industriji su različiti. Metali koji se najčešće susreću na tekstilnom materijalu, a neizbježan su pratilac svakog tekstilnog oplemenjivanja, su: željezo, bakar, mangan, kobalt, cink, olovo, kadmij, arsen, nikal i krom. Oni mogu doći na materijal na različite načine (pomoću tehničkih kemikalija, sirovina, bojila, vode, oštećenih uređaja, itd.). Ioni metala su uvijek prisutni u samoj biljci (pamuk, lan, juta, konoplja), a mogu dospjeti i na prirodno vlakno i tijekom uzgoja biljke ili pak uzgojem ovce (vuna). Tragovi olova i kadmija i ostalih teških metala također se nalaze u biljkama uslijed sposobnosti iona teških metala da se akumuliraju. S obzirom da je čovjek u neprekidnom kontaktu s tekstilom, doneseni su posebni propisi o dopuštenim koncentracijama metalnih iona na odjeći, koji određuju maksimalnu dopuštenu količinu pojedinih metala (ali i ostalih štetnih tvari) na tekstilnim materijalima (*Öko Tex Standard 100*). Općenito se štetne tvari, koje su zaostale na tekstilnom materijalu nakon procesa oplemenjivanja, unose u organizam kroz kožu resorpcijom (apsorpcijom) tijekom upotrebe. Primarno se djelovanje metalnih iona (kao iritansa ili alergena) očituje na samoj koži, iako je mnogo značajnije njihovo djelovanje na druge organe do kojih oni dopijevaju ukoliko prodru u krvotok.

Metalni ioni se redovito upotrebljavaju u mnogim procesima tekstilne industrije, posebice u postupcima bojadisanja s ciljem poboljšanja mokrih postojanosti (obrada Cu solima ili K-bikromatom) te oplemenjivanja i njege tekstila, čime se znatno poboljšavaju svojstva vlakana ili gotovog tekstilnog proizvoda. U postupcima bojadisanja glavni izvori teških metala su metalo-kompleksna bojila kod kojih je ion metala (Cr, Cu, Co, Ni, Zn, Fe) sastavni dio molekule bojila. Ioni metala često se koriste i kao oksidacijska sredstva za močilska ili sumporna bojila (K- i Na-bikromat) ili nakon bojadisanja direktnim bojilima. Koriste se i kao metalni katalizatori za umrežavanje smola u procesima proizvodnje umjetnih vlakana (Sb, Sn, Zn, Cu), te za kondenzaciju smola (Zn i Al). Nadalje se koriste u obliku organometalnih spojeva u svrhu vrlo efikasne higijenske obrade tekstila, zatim za otežavanje prirodne svile ili za poboljšanje nekih svojstava, poput čvrstoće. U nekim procesima oplemenjivanja također se koriste za dobivanje vodoodbojnih svojstava, pri obradi protiv gorenja tekstila, pri obradi protiv mikroorganizama, za metaliziranje itd [10].

Tehničke kemikalije, koje se upotrebljavaju u tehnološkim procesima, često sa sobom unose male količine metala u postupke obrade. Izvori onečišćenja mogu biti i cijevi, uređaji i aparati ili neadekvatno pripremljena procesna voda. Primijećen je veći afinitet vunenog materijala prema metalnim ionima u odnosu na pamuk. To se može povezati s kemijskim sastavom i morfološkom strukturom vunenog vlakna. Vuneno vlakno ima izrazito visoku voluminoznost a time i veliku sposobnost sorpcije. Pretpostavlja se da se najveći dio iona metala ionski izmjenjuje na slobodnim karboksilnim i hidroksilnim skupinama, iako je moguće i koordinativno vezanje na slobodne amino skupine. Zbog tog efekta mogu i niske koncentracije metalnih iona izazvati oštećenja vlakna gdje dolazi do postepenog gomilanja iona metala, pa se dostižu količine koje izazivaju negativne efekte [10].

2.3.1. Utjecaj metalnih iona na fluorescentne spojeve

Prisustvo metalnih soli i drugih aditiva imaju značajan utjecaj na fluorescentne spojeve. Tragovi metalnih iona, poput željeza i bakra, imaju negativan utjecaj, međutim potvrđeno je da neke druge soli, poput natrijevog sulfata ili natrijevog klorida, povećavaju fluorescenciju optičkih bjelila u kupeljima [11].

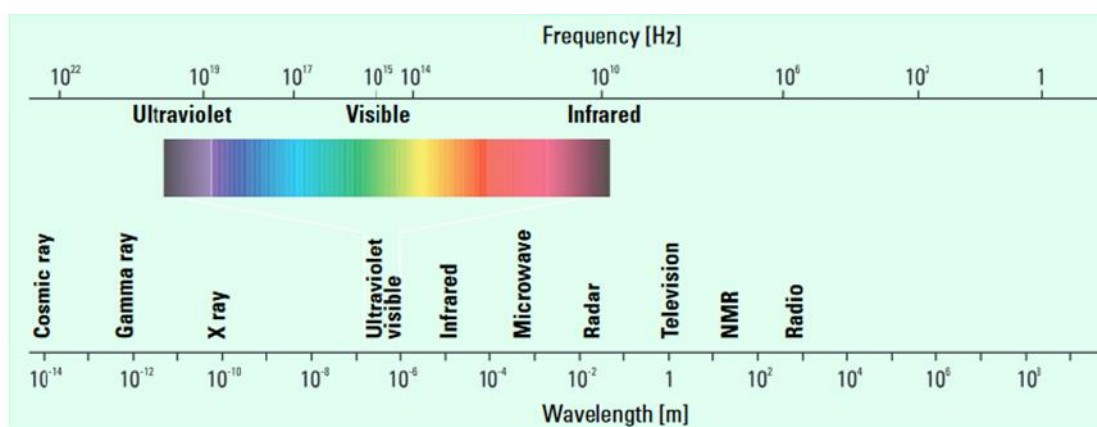
2.4. SPEKTROFOTOMETRIJA

Spektrometrija je grana analitičke kemije koja proučava djelovanje elektromagnetskog zračenja na kemijski sastav i strukturu tvari, te proučava spektre nastale interakcijom zračenja i tvari.

Spektroskopija je grana fizike koja proučava učinke vezane uz emisiju i apsorpciju elektromagnetskog zračenja. Tako nastali emisijski/apsorpcijski spektri karakteristični su za određenu tvar. Dijeli se na brojne poddiscipline, ovisno o vrsti zračenja (radio, mikrovalna, IR, Vis, UV, γ , i dr.), razini interakcija (molekulska, atomska i dr.), pronalazaču (Ramanova i dr.) i tehnici (laserska, emisijska, apsorpcijska i dr.).

Ultraljubičasta i vidljiva apsorpcijska spektroskopija (UV/Vis) primjenjuje se za kvantitativnu ali i za kvalitativnu analizu. To je najčešće primjenjivana metoda u kemijskim i kliničkim laboratorijima svijeta od bilo kojeg drugog pojedinačnog postupka. Temelji se na ovisnosti energije zračenja i kemijskog sastava tvari. Za određivanje u UV, VIS i IR dijelu spektra koriste se spektrofotometri. Instrumenti koji električnim putem mjere apsorbanciju zovu se apsorpcijski spektrometri. Najvažniji dijelovi instrumenta koji se primjenjuju u apsorpcijskoj spektrofotometriji jesu: izvor svjetlosti, monokromator, kivete i držači za kivete, uređaj za mjerenje intenziteta propuštene svjetlosti. U apsorpcijskoj spektroskopiji za vidljivi dio spektra najčešće se koristi svjetiljka s volframovom niti dok se za ultraljubičasti dio spektra koristi deuterijska svjetiljka. Monokromator je sastavni dio svakog apsorpcijskog spektrofotometra pomoću kojeg možemo iz polikromatskog svjetla dobiti monokromatsko svjetlo točno određenih valnih duljina. Za vidljivi dio spektra kivete su staklene, a za UV dio spektra (staklo ne propušta UV zračenje) koriste se kvarcne kivete [12].

Ultraljubičasto (UV) i vidljivo zračenje uključuju samo mali dio elektromagnetskog spektra, koji uključuje i druge oblike zračenja kao što su radio, infracrveno (IR), kozmičko i X zrake (slika 8) [13].



Slika 8: Elektromagnetski spektar

Principi i primjena UV-vidljive spektroskopije:

Energija povezana s elektromagnetskim zračenjem definirana je sljedećom jednažbom:

$$E = h\nu \quad (3)$$

gdje je: E - energija (J),
 h - Planckova konstanta ($6,62 \times 10^{-34}$ Js),
 ν - frekvencija (s).

Elektromagnetsko zračenje može se smatrati kombinacijom naizmjeničnih električnih i magnetskih polja koja putuju kroz prostor s valovnim gibanjem. Budući da zračenje djeluje kao val, može se klasificirati u smislu valne duljine ili frekvencije, koje su povezane sljedećom jednažbom:

$$\nu = c / \lambda \quad (4)$$

gdje je: ν - frekvencija (s),
 c - brzina svjetlosti ($3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$)
 λ - valna duljina (m).

U UV-vidljivoj spektroskopiji valna duljina se obično izražava u nanometrima ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Iz gornjih jednažbi slijedi da zračenje s kraćom valnom duljinom ima veću energiju. U UV-vidljivoj spektroskopiji, UV svjetlo s niskom valnom duljinom ima najveću energiju. U nekim slučajevima ta je energija dovoljna da izazove neželjene fotokemijske reakcije pri mjerenju spektra uzorka (to je UV komponenta svjetlosti koja uzrokuje opekline) [13].

Kada zračenje djeluje na materiju, može doći do brojnih procesa, uključujući refleksiju, raspršenje, apsorpciju, fluorescenciju/fosforescenciju (apsorpciju i remisiju) i fotokemijsku reakciju (apsorbancija i lom). Općenito, pri mjerenju UV/Vis spektra, želi se samo apsorbancija. Budući da je svjetlost oblik energije, apsorpcija svjetlosti putem tvari uzrokuje povećanje energetske sadržaja molekula (ili atoma). Ukupna potencijalna energija molekule općenito je predstavljena kao zbroj njezinih elektroničkih, vibracijskih i rotacijskih energija:

$$E_{\text{ukupno}} = E_{\text{elektronska}} + E_{\text{vibracijska}} + E_{\text{rotacijska}} \quad (5)$$

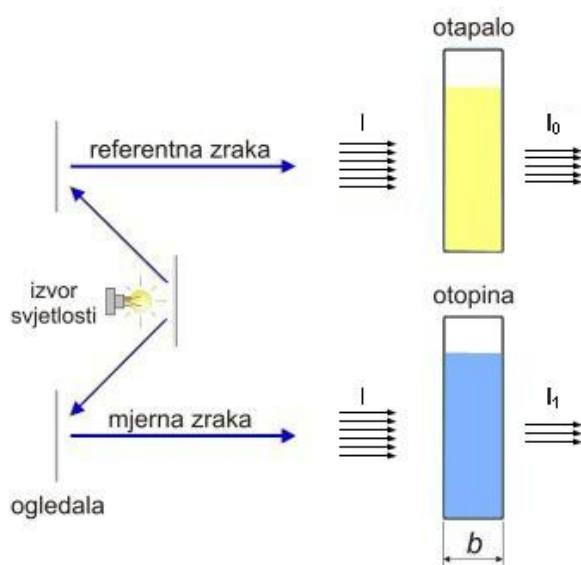
Količina energije koju molekula posjeduje u svakom obliku nije konstanta nego niz diskretnih razina ili stanja. Razlike u energiji među različitim oblicima/razinama su u redu:

$$E_{\text{elektronska}} > E_{\text{vibracijska}} > E_{\text{rotacijska}} \quad (6)$$

U nekim molekulama i atomima fotoni UV i vidljivog svjetla imaju dovoljno energije da uzrokuju prijelaze između različitih energetske razina. Valna duljina apsorbirane svjetlosti je ta da ima energiju potrebnu za pomicanje elektrona s niže razine na višu. Ti prijelazi bi trebali rezultirati vrlo uskim rasponima apsorpcije na valnim duljinama koje su vrlo karakteristične za razliku u energetskim razinama apsorbirajućih vrsta [13].

2.4.1. Apsorpcija i transmisija

Osnovni princip spektrofotometrijske metode zasniva se na Lambert-Beerovom zakonu koji opisuje promjenu intenziteta zračenja do koje dolazi pri prolasku kroz obojenu otopinu.



Slika 9: Smanjenje intenziteta zračenja pri prolasku kroz otopinu koja apsorbira

Apsorpcija i propusnost ovise o kemijskoj konstituciji tvari, koncentraciji i debljini sloja koji apsorbira svjetlo (sl. 9) [14].

Apsorbancija (A) je logaritam omjera intenziteta upadnog zračenja (I_0) i propuštenog zračenja (I_1) kroz uzorak se definira na sljedeći način:

$$A = \log (I_0/I_1) \quad (7)$$

Odnos između apsorbancije (A) i koncentracije (c) dat je Lambert-Beerovim zakonom:

$$A(\lambda) = \epsilon bc \quad (8)$$

gdje je: A – apsorbancija na danoj valnoj duljini zračenja (bezdimenzionalna veličina)

ϵ – molarni apsorpcijski (ekstincijski) koeficijent [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

c – koncentracija [mol l^{-1}]

b – duljina puta zračenja kroz uzorak, debljina kivete [cm]

Transmisija (T): mjeri se transmisija sunčevog zračenja, pri čemu se intenzitet svjetla koji prođe kroz uzorak uspoređuje s intenzitetom svjetla prije prolaska. Omjer intenziteta nakon prolaska kroz materijal (I) svjetla prije prolaska (I_0) naziva se koeficijent transmisije i izražava se u % [14] :

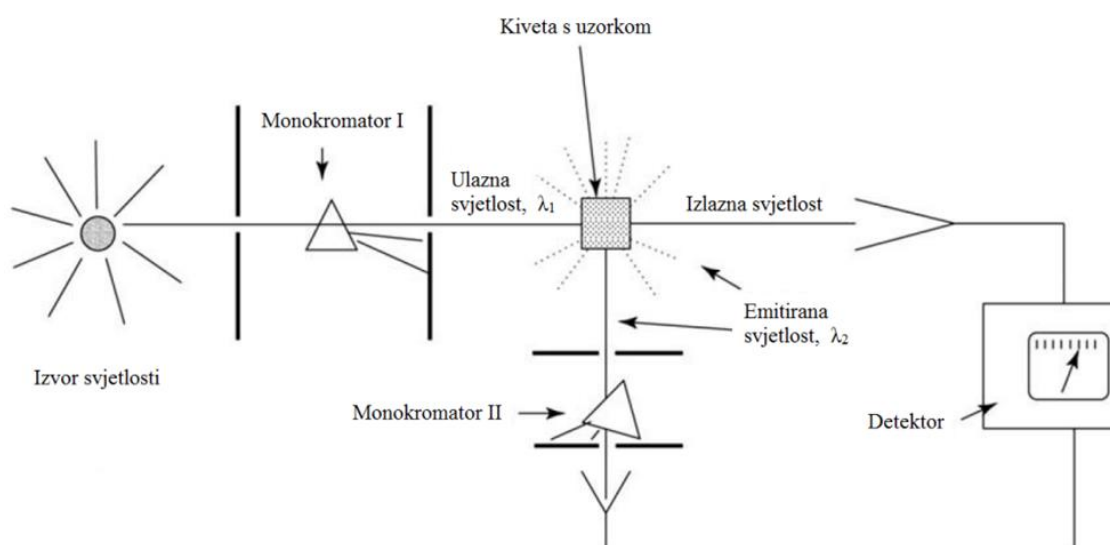
$$T_{\lambda} = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad (9)$$

2.5. FLUORIMETRIJA

Fluorometrija ili fluorimetrija (od fluorescencija + -metrija), osjetljiva analitička tehnika za utvrđivanje ili kvantitativno određivanje tvari na temelju pojave ili mjerenja intenziteta njihove fluorescencije s pomoću fluorometra, odnosno spektrofluorometra. Tehnika je, dakako, ograničena na one tvari koje mogu fluorescirati ili se prevesti u oblik koji fluorescira. Otopina tvari koja se ispituje izloži se ultraljubičastom zračenju, a nastala

fluorescencija mjeri se fotoelektrički, i to pod pravim kutom na upadno zračenje. Fluorometrija se primjenjuje u analizi prehrambenih i farmaceutskih proizvoda, kliničkih uzoraka te organski i biološki važnih spojeva (bjelančevina, enzima, koenzima, alkaloida, steroida, vitamina, hormona) [15] .

Fluorescencija je fenomen u kojem kromofora nakon apsorbirane svjetlosti emitira svjetlost veće valne duljine, tj. manje energije. Te kromofore imaju specifičnu valnu duljinu apsorpcije i drugačiju veću valnu duljinu emisije što može poslužiti za osjetljivo



Slika 10: UV-Vis spektrofluorimetar (preuzeto iz Sheehan, 2009)

mjerenje koncentracije takvih molekula. Mjerenja se provode na spektrofluorimetru. Ulazna zraka određene valne duljine prolazi kroz uzorak, a emitirano zračenje se detektira fotomultiplikatorskom cijevi. Glavna razlika fluorimetrije u odnosu na spektrofotometriju jest u prisutnosti drugog monokromatora koji odabire valnu duljinu emitiranog zračenja pod kutem od 90° u odnosu na ulazno zračenje. Pošto je fluorescencija emitirana u svim smjerovima, ovakav dizajn isključuje neželjenu detekciju ulaznog zračenja [16].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom diplomskom radu praćen je utjecaj iona željeza na fluorescentna svojstva stilbenskih i bifenilskog derivata.

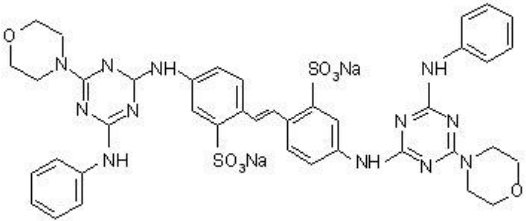
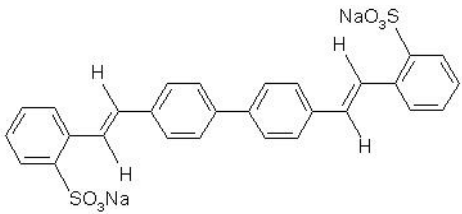
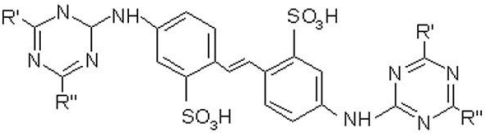
3.1. MATERIJALI

Primijenjeni su različiti tipovi fluorescentnih spojeva

- optička bjelila: stilbenko (S) i bifenilsko (B), te
- UV apsorber: stilbenski derivat (UV)

čije su strukture i osnovni podaci prikazani u tab. 1

Tablica 1: Upotrijebljeni fluorescentni spojevi

Oznaka	Opis	Naziv (Proizvođač)	Kemijska konstitucija
S	Stilbenski derivat	OPTIBLANC® 2M/G LT Extra (Sigma 3V)	 $C_{40}H_{38}N_{12}O_8S_2Na_2$ Molekulska masa: 924,93 g/mol
B	Bifenilski derivat	Tinopal CBS-X (Ciba)	 $C_{28}H_{22}O_6S_2$ Molekulska masa: 518,60 g/mol
UV	Stilbenski derivat	Tinosorb FD (Ciba)	 R', R'' različito supstituirani amini $C_{38}H_{38}N_{14}O_8S_2Na_2$ Molekulska masa: 928,92 g/mol

3.1.1. OPTIBLANC® 2M/G LT Extra

Kemijski naziv: Benzensulfonska kiselina, 2,2' - (1,2-etendiil) bis [5 - [[4- (4-morfolinil) -6- (fenilamino) -1,3,5-triazin-2-il] amino] - , dinatrijeva sol [5]

CAS broj: 16090-02-1

Izgled: blijedo žute kuglice

Gustoća: 0.35 - 0.45 g/cm³

Kompatibilnost s tenzidima: odlična s anionskim i neionskim tenzidima

Svojstva: Optiblanco 2M/G LT Extra je optičko bjelilo, derivat stilbena sljedećih svojstava:

- Formuliran za vrlo niske temperature pranja (iznad 5 ° C)
- Daje izvrstan stupanj bjeline materijala
- Daje neutralne do blago plave nijanse
- Vrlo dobra stabilnost na prskanje i vodikov peroksid
- Visoki afinitet prema celuloznim vlaknima

Primjena:

Optiblanco 2M/G LT Extra se preporučuje za deterdžente za kućanstvo te deterdžente za pranje pamuka ili mješavina s pamukom. Strukturno je napravljen kako bi bio brz u solubilizaciji u kupelji za pranje, što omogućuje visoku učinkovitost čak i na niskim temperaturama, iznad 5 °C. Optiblanco 2M /G LT Extra je otporan na lužine i vodikov peroksid u kupelji za pranje pod uvjetima pranja u kućanstvu i industriji. Optiblanco 2M/G LT Extra je otporan na hipokloritno Optiblanco 2M/G LT Extra se može dodati tijekom svih uobičajenih postupaka proizvodnje deterdženata kao što su miješanje u raspršenu masu, sušenje raspršivanjem i suho miješanje [17].

Podatci o toksičnosti:

- Akutna oralna toksičnost (štakor): > 8000 mg / kg.
- Akutna kožna toksičnost (kunić): Nema znakova.
- Nadraživanje kože (kunić s testom okluzivne putanje): Ne iritira.
- Nadraživanje očiju (*Draize test* na kuniću): Blago nadražujuće
- In vitro Mutagenost I (*Ames test*): Nema dokaza o mutagenosti.
- In vitro Mutagenost II (Dominantni smrtonosni test na mišu): Nema dokaza o mutagenosti.

Prijevoz, skladištenje i uporaba:

Označavanje: proizvod nije klasificiran kao opasan u skladu s propisima o transportu. Proizvod je potrebno zaštititi od vlage. Također je potrebno izbjegavati udisanje prašine i dodir s kožom, očima i sluznicama. U slučaju kontakta, odmah isprati s puno vode [17].

3.1.2. TINOPAL® CBS-X

Kemijski naziv: 4,4'-Distiril bifenil derivat (DSBP)

CAS broj: 27344-41-8

Izgled: Srednje fine granule

Boja: žućkasta

Aktivni sadržaj: 90% ± 3%

Svojstva: Fluorescentno sredstvo za optičke učinke prikladno za inkorporiranje u deterdžente, pri čemu daje briljantne učinke na celuloznim vlaknima u čitavom temperaturnom rasponu.

- **Poboljšan aspekt deterdženta:** značajno poboljšava postojanost boje i bijelinu deterdženata kao što su konvencionalni i kompaktni prašci, sapuni, tekući deterdženti i sredstva za čišćenje.
- **Visoki stupanj bjeline:** daje intenzivne bijele efekte na celuloznim vlaknima u cijelom temperaturnom rasponu
- **Izvrсна učinkovitost u hladnom pranju:** ugrađeno optičko bjelilo u deterdžentu je vrlo topljivo u vodi pri niskim temperaturama i stoga daje visoke efekte bjeline čak i pri niskim temperaturama pranja i kratkom vremenu pranja.
- **Poboljšava postojanost na svjetlo**
- **Jednostavan za doziranje** [18]

Primjena:

TINOPAL CBS-X je prikladan za inkorporaciju u konvencionalne ili kompaktne deterdžente, tekuće deterdžente, industrijske deterdžente, paste za pranje, sredstva za omekšavanje, sapune i pojačivače zbog vrlo dobre stabilnosti i topivosti [4].

Rukovanje i sigurnost:

Obzirom da je TINOPAL CBS-X visoko učinkovit, može se inkorporirati u deterdžente za pranje rublja pri nižim aktivnim koncentracijama od konvencionalnih optičkih bjelila. Dosadašnja opsežna ispitivanja su pokazala da se TINOPAL CBS-X može koristiti bez

opasnosti kod preporučenih primjena. Utvrđeno je da se TINOPAL CBS-X može razgraditi u vodenom okolišu. TINOPAL CBS-X podliježe brznoj fotodegradaciji i formira metabolite koji su lako biorazgradivi [18].

3.1.3. TINOSORB FD

Kemijski naziv: 2,2'-metilen-bis- (6- (2H-benzotriazol-2-il) -4- (1,1,3,3-tetrametilbutil) fenola)

CAS broj: 103597-45-1

Izgled: Žućkasti prah ili viskozna bijela disperzija

Svojstva:

- poboljšanje zaštitnih svojstava tkanina od UV zračenja
- visoka apsorpcija UV A i UV B zračenja bez narušavanja bjeline
- visok afinitet prema celuloznim vlaknima tijekom velikog temperaturnog raspona pranja
- pogodan za uporabu u konvencionalnim i kompaktnim deterdžentima u prahu ili tekućinama
- izvrstan sjaj na pamučnom materijalu

Prednosti:

- daje veliki doprinos zaštiti od UV zračenja
- učinkovit protiv najrazornijih vrsta UV zračenja
- učinak se poboljšava sa svakim ciklusom pranja
- nisu potrebne posebne formulacije
- jednostavno rukovanje

Inkorporacija u deterdžente:

TINOSORB FD se može ugraditi u različitim fazama proizvodnje deterdženata, ovisno o načinu obrade [19]:

- miješanje raspršivanjem
- sušenje raspršivanjem
- suho miješanje
- atomiziranje

Topljivost/otapanje: izrazito niska topivost u vodi (<5 mg / L pri 25 ° C)

Primjena: Tinosorb je fluorescentno sredstvo koje se koristi u svrhu apsorpcije svjetla, odnosno za povećanje UV zaštite. Koristi se i u kozmetici, kremama za sunčanje te drugim proizvodima za osobnu njegu. Sa svakim procesom pranja se akumulira na materijal, što za posljedicu ima povećanje UV zaštite [20].

3.1.4. Fe ion

Za praćenje utjecaja metalnog iona na fluorescentne spojeve, odabran je ion željeza. U svrhu usporedbe korištena su dva standarda, *standard 1* i *standard 2*.

Standard 1: otopina iona željeza pripremljena iz metalne žice.

Priprema *standarda 1*: izvaže se 0,1000 g čiste željezne žice, koja se usitni u čaši, doda se HCl u odnosu 1:1 uz miješanje, jednađžba 10. Po završetku reakcije otopina se kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 1000 ml i nadopuni do oznake destiliranom vodom.



Standard 2: standardna otopina sljediv prema SRM od NIST $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ u HNO_3 0,5 mol/l 1000 mg/l Fe Certipur® [21], proizvođača Merck, klasificiran kao preparat. Koristi se kao reagens za analizu.

Prema Pravilniku o razvrstavanju, označavanju, obilježavanju i pakiranju opasnih kemikalija (NN 64/11) a prema uzoru na Uredbu o razvrstavanju, označavanju i pakiranju tvari i smjesa 1272/2008/EC koja je stupila na snagu 20. siječnja 2009. i zamijenila Direktive 67/548/EEC i 1999/45/EC, uvedeni su piktogrami opasnosti. Prema piktogramu opasnosti, otopina standardnog željeza (standard 2) klasificirana je kao nagrizajuća:



3.2. POSTUPCI OBRADJE

Pripremljen je koncentracijski raspon fluorescentnih spojeva i njihovih kombinacija, prema podacima u tab. 2.

Tablica 2: Koncentracijski raspon fluorescentnih spojeva

Komponenta	Koncentracija (%)
Optička bjelila	0,08
	0,12
	0,25
UV apsorber	0,2
Optičko bjelilo + UV apsorber	0,1 + 0,1

U svrhu praćenja utjecaja metalnog iona na odabrane fluorescentne spojeve, pripremljen je koncentracijski raspon fluorescentnih spojeva u koje je dodavana otopina željeznog iona u koncentracijama 0,2; 0,5 i 1,0 mgdm⁻³ (tab. 3 i 4). U tablici 3 prikazane su kombinacije i uvjeti ispitivanja iona željeza standardnih otopina 1 i 2.

Tablica 3: Uvjeti ispitivanja utjecaja metalnog iona na odabrane fluorescentne spojeve, **standard 1**

γ (Fe) [mgdm ⁻³]			
0	0,2	0,5	1,0
S_0,08	S_0,08_0,2	S_0,08_0,5	S_0,08_1,0
S_0,12	S_0,12_0,2	S_0,12_0,5	S_0,12_1,0
S_0,25	S_0,25_0,2	S_0,25_0,5	S_0,25_1,0
B_0,08	B_0,08_0,2	B_0,08_0,5	B_0,08_1,0
B_0,12	B_0,12_0,2	B_0,12_0,5	B_0,12_1,0
B_0,25	B_0,25_0,2	B_0,25_0,5	B_0,25_1,0
UV_0,2	UV_0,2_0,2	UV_0,2_0,5	UV_0,2_1,0
UV_0,10+S_0,10	UV_0,10+S_0,10_0,2	UV_0,10+S_0,10_0,5	UV_0,10+S_0,10_1,0
UV_0,10+B_0,10	UV_0,10+B_0,10_0,2	UV_0,10+B_0,10_0,5	UV_0,10+B_0,10_1,0

Tablica 4 prikazuje uvjete ispitivanja sa standardnom otopinom iona željeza.

Tablica 4: Uvjeti ispitivanja utjecaja metalnog iona na odabrane fluorescentne spojeve, **standard 2 (s)**

γ (Fe) [mgdm ⁻³]			
0	0,2	0,5	1,0
S_0,08	s_S_0,08_0,2	s_S_0,08_0,5	s_S_0,08_1,0
S_0,12	s_S_0,12_0,2	s_S_0,12_0,5	s_S_0,12_1,0
S_0,25	s_S_0,25_0,2	s_S_0,25_0,5	s_S_0,25_1,0
B_0,08	s_B_0,08_0,2	s_B_0,08_0,5	s_B_0,08_1,0
B_0,12	s_B_0,12_0,2	s_B_0,12_0,5	s_B_0,12_1,0
B_0,25	s_B_0,25_0,2	s_B_0,25_0,5	s_B_0,25_1,0
UV-0,2	s_UV-0,2_0,2	s_UV-0,2_0,5	s_UV-0,2_1,0
UV-0,10_S-0,10	s_UV-0,10_S-0,10_0,2	s_UV-0,10_S-0,10_0,5	s_UV-0,10_S-0,10_1,0
UV-0,10_B-0,10	s_UV-0,10_B-0,10_0,2	s_UV-0,10_B-0,10_0,5	s_UV-0,10_B-0,10_1,0

Utjecaj standardnih otopina iona željeza na odabrane fluorescentne spojeve praćen je preko relativnog intenziteta fluorescencije.

3.3. METODE

Mjerenje fluorescencije je provedeno na fluorometru F-7000 FL, proizvođača HITACHI, slika 11. Fluorometrijska ispitivanja su moguća zbog velike osjetljivosti ove metode i moguće ih je provesti kod manjih radnih koncentracija



Slika 11: Aparat za mjerenje relativnog intenziteta fluorescencije

Kao izvor svjetla najčešće se koristi ksenon žarulja. Ksenon žarulja daje intenzivan kontinuirani spektar u području valnih duljina od 300 do 750 nm, a obzirom da je intenzitet fluorescencije proporcionalan intenzitetu ekscitirajućeg zračenja, važno je da se izvor svjetlosti odlikuje velikom stabilnošću, kao i intenzivnim zračenjem odgovarajuće spektralne raspodjele.

Specifikacije uređaja F-7000 FL, Hitachi, dane su u tab. 5.

Tablica 5: Tehničke karakteristike fluorometra F-7000, Hitachi

Značajke	Opis
Izvor zračenja	150 W ksenonska lampa;
Minimalni volumen uzorka	0,6 mL
Raspon mjernih valnih duljina (EX i EM)	200 do 750 nm, svjetlo nultog reda; proširiv do 900 nm (opcija);
Brzina skeniranja	30, 60, 240, 1,200, 2,400, 12,000, 30,000, 60,000 nm/min
Rezolucija	1,0 nm
Odziv	0 do 98 % 0.002, 0.004, 0.01, 0.05, 0.1, 2, 4 s
Podržani operacijski sustav	PC: Windows®
Dimenzije	620 mm (š) x 520 mm (d) x 300 mm (v)
Težina	41 kg
Radna temperatura/vlažnost	15 do 35°C / 45 do 80%
Potrošnja	AC100, 115, 220, 230, 240 V , 50/60 Hz, 380 VA
FL Solutions program	Standardni program

Uvjeti mjerenja na fluorometru:

- valna duljina ekscitacije: 250 nm
- brzina: 240 nm/min
- početna valna duljina: 300 nm
- konačna valna duljina: 600 nm
- PMT napon: 400 V
- odziv: 0,1 s

4. REZULTATI

U diplomskom radu je istražen utjecaj iona željeza na fluorescentna svojstva **stilbenskih** i **bifenilskog derivata**, pri čemu su upotrijebljena dva standarda, ***standard 1*** i ***standard 2***.

U radu su varirani sljedeći parametri:

- vrsta fluorescentnih spojeva
- tip fluorescentnog spoja
- koncentracija fluorescentnih spojeva
- vrsta standardne otopine iona željeza
- koncentracija iona željeza

Vrsta fluorescentnih spojeva:

- optičko bjelilo
- UV apsorber

Tip fluorescentnog spoja:

- optičko bjelilo stilbenskog tipa (S)
- optičko bjelilo bifenilskog tipa (B)
- UV apsorber stilbenskog tipa (UV)

Koncentracijski raspon optičkog bjelila:

- 0,08 %
- 0,12 %
- 0,25 %
- 0,10 % u kombinaciji s UV apsorberom

Koncentracija UV apsorbera:

- 0,20 %
- 0,10 % u kombinaciji s optičkim bjelilom

Vrsta iona željeza:

- standard 1
- standard 2 (s)

Koncentracija iona željeza:

- 0,2 mgdm⁻³
- 0,5 mgdm⁻³
- 1,0 mgdm⁻³

Istraživanje utjecaja iona željeza na fluorescentna svojstva stilbenskih i bifenilskog derivata praćeno je fluorimetrijskom metodom.

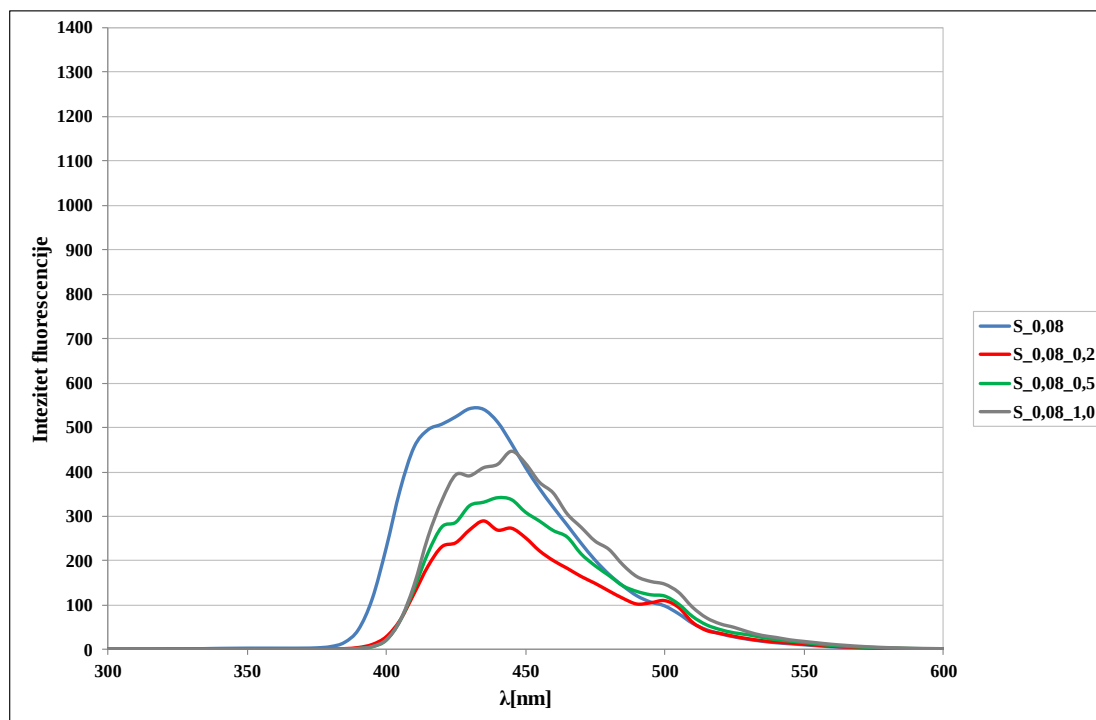
4.1. KRIVULJE INTENZITETA FLUORESCENCIJE OTOPINA

Na slikama 12-29 prikazane su vrijednosti intenziteta fluorescencije otopina stilbenskih i bifenilskog derivata, u ovisnosti o dodanoj koncentraciji standardnih otopina iona željeza.

4.1.1. Standard 1

Intenzitet fluorescencije fluorescentnih spojeva s ionima željeza u koncentracijskom rasponu 0,2; 0,5 i 1,0 mg/dm³ prikazani su na slikama 12-20.

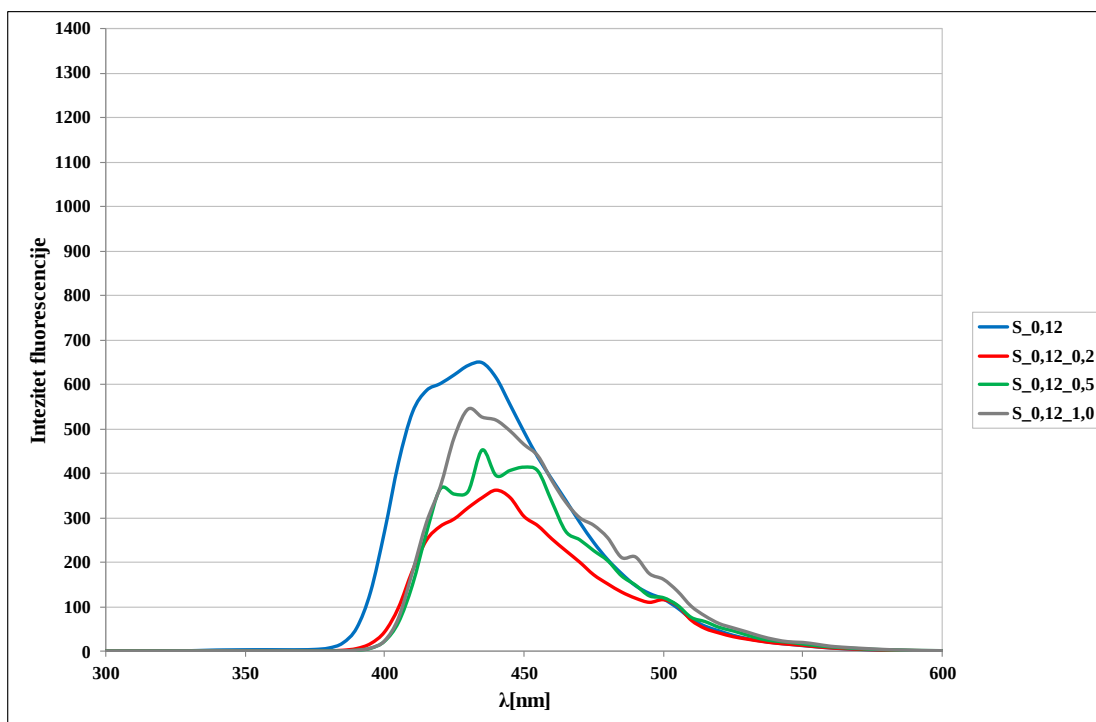
4.1.1.1. Stilbensko optičko bjelilo



Slika 12: Intenzitet fluorescencije **0,08 % stilbenskog optičkog bjelila (S)** u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, **standard 1**

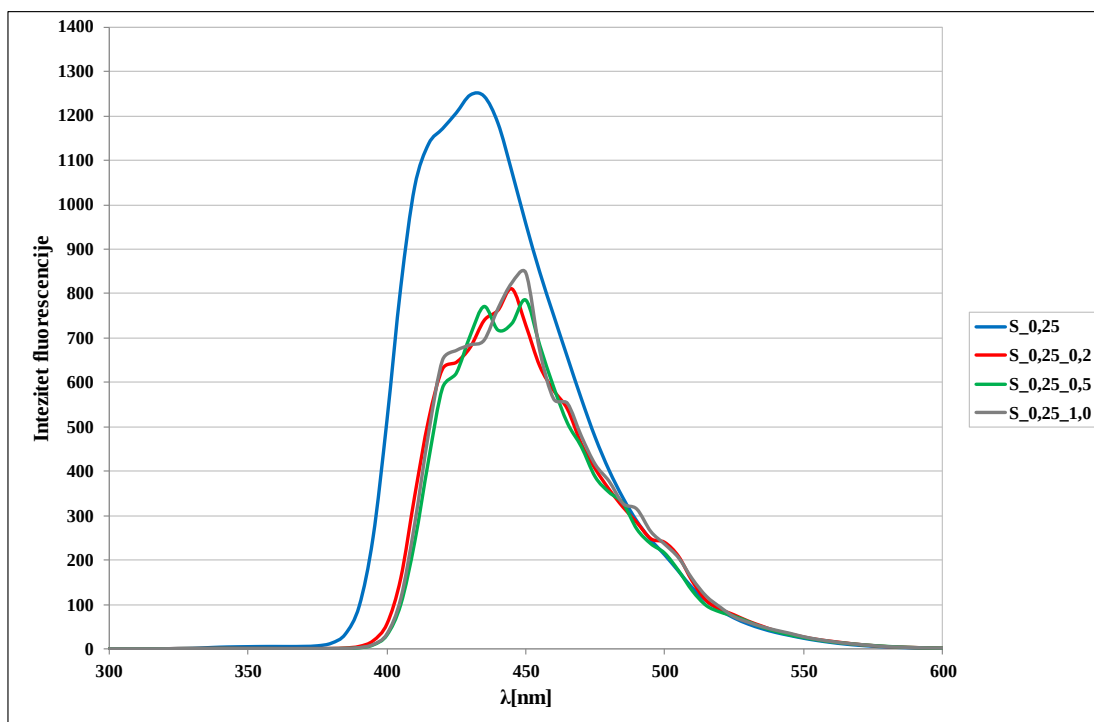
Intenzitet fluorescencije otopine stilbenskog optičkog bjelila u primijenjenoj koncentraciji od 0,08 % prikazan je na slici 12. Krivulja intenziteta fluorescencije otopine stilbenskog optičkog bjelila bez dodatka iona željeza (S_{0,08}) pokazuje maksimum na 430 nm (intenzitet fluorescencije 543,5), te daje najveći intenzitet fluorescencije. Dodatkom iona željeza dolazi do pomaka fluorescencije prema većim valnim duljinama, tzv. batokromnog pomaka. Uočava se da ioni željeza sa stilbentskim optičkim bjelilom daju i drugačiji oblik krivulje, te su vidljiva dva maksimuma, ovisno o primijenjenoj koncentraciji metalnog iona (npr. za S_{0,08_02} su maksimumi na 435 i 445 nm).

Vidljivo je da se dodatkom željeznog iona (*standard 1*) intenzitet fluorescencije smanjuje obrnuto proporcionalno njegovoj koncentraciji: najviše u slučaju primjene najniže koncentracije (0,2 ppm) iona željeza..



Slika 13: Intenzitet fluorescencije **0,12 % stilbenskog optičkog bjelila (S)** u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, **standard 1**

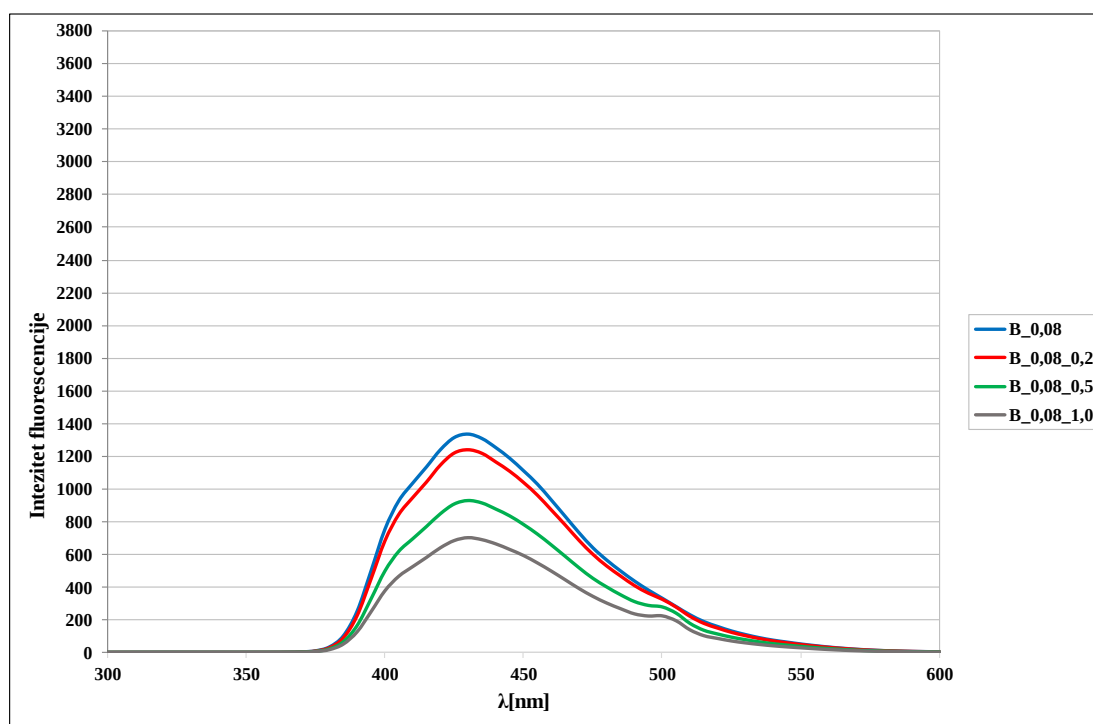
Veća koncentracija stilbenskog optičkog bjelila, 0,12 %, daje nešto veći intenzitet fluorescencije i prati isti model ponašanja. Primjenom najveće koncentracije iona željeza (1,0 mg/dm³) vidljivo je najmanje smanjenje intenziteta fluorescencije, koje slijede koncentracije 0,5 mg/dm³ i 0,2 mg/dm³. Vrijednosti intenziteta fluorescencije se razlikuju za približno 100 jedinica usporede li se 0,12 % i 0,08 % stilbenskog optičkog bjelila. Dodatak iona željeza izaziva batokromni pomak, odnosno pomaka intenziteta fluorescencije prema većim valnim duljinama. Kod dodatka 0,5 mg/dm³ iona željeza primjetna su tri maksimuma – na 420, 435 i 450 nm, pri čemu su vrijednosti intenziteta fluorescencije 365,6; 453,1 i 414,3.



Slika 14: Intenzitet fluorescencije **0,25 % stilbenskog optičkog bjelila (S)** u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, **standard 1**

Stilbenko optičko bjelilo u koncentraciji 0,25 % (S_0,25) ima najveći intenzitet fluorescencije. Dodatak iona željeza u koncentracijskom rasponu dovodi do značajnijeg grupiranja krivulja fluorescencije u odnosu na prethodno razmatrane koncentracije stilbenskog optičkog bjelila, 0,08 % i 0,12 %. Kao i u prethodnim slučajevima, najveća primijenjena koncentracija iona željeza najmanje je smanjila intenzitet fluorescencije i dovodi do batokromnog pomaka. I u ovom slučaju koncentracija iona željeza od 0,5 mg/dm³ ima više od jednog maksimuma (na 435 i 450 nm).

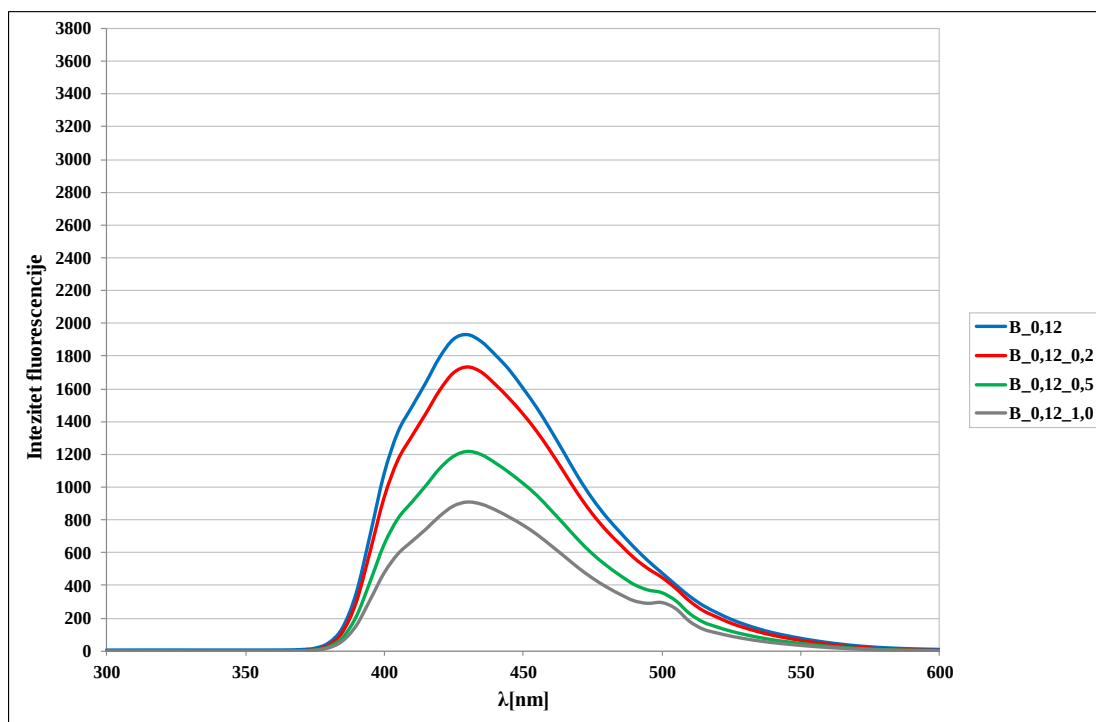
4.1.1.2. Bifenilsko optičko bjelilo



Slika 15: Intenzitet fluorescencije **0,08 % bifenilskog optičkog bjelila (B)** u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, **standard 1**

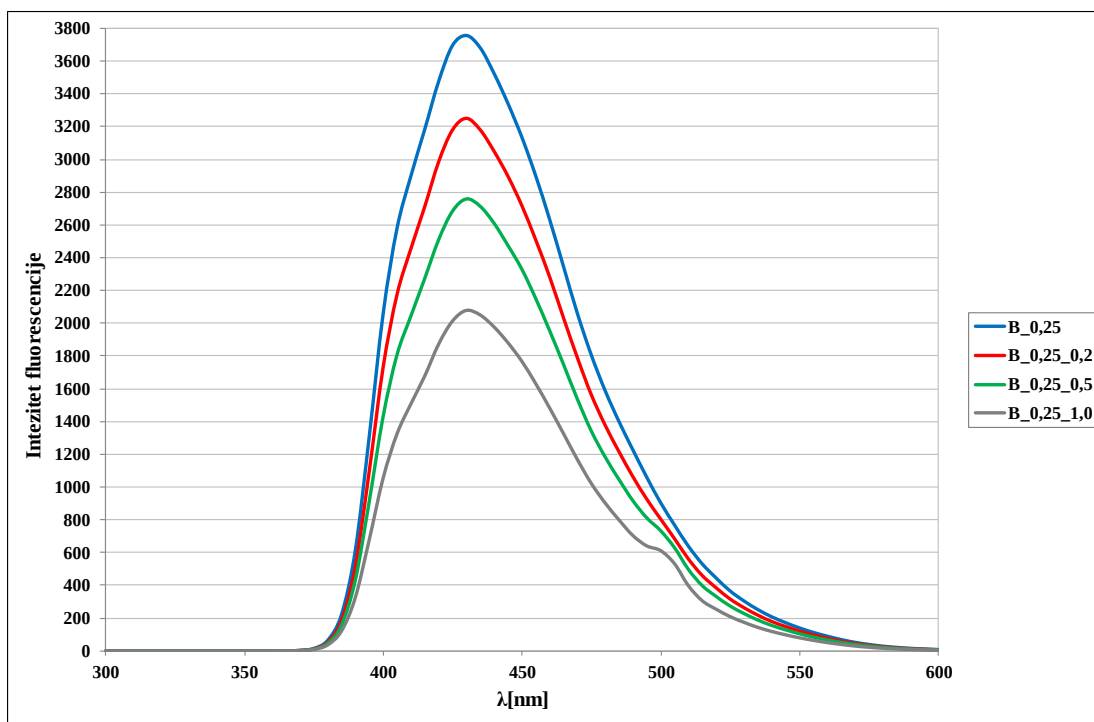
Intenzitet fluorescencije otopine bifenilskog optičkog bjelila u primijenjenoj koncentraciji od 0,08% prikazano je na slici 15. Krivulja intenziteta fluorescencije otopine bifenilskog optičkog bjelila bez dodatka iona željeza daje visok intenzitet fluorescencije (vrijednost 1339) u odnosu na stilbensko optičko bjelilo u istoj koncentraciji (550).

Vidljivo je da su dodatkom iona željeza krivulje sličnog i pravilnog izgleda, a intenzitet fluorescencije se proporcionalno smanjio porastom koncentracije željeza, najviše kod primjene najveće koncentracije iona željeza (s 1339 na 703,2) na 430 nm, pri čemu nije došlo do batokromnog pomaka.



Slika 16: Intenzitet fluorescencije **0,12 % bifenilskog optičkog bjelila (B)** u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, **standard 1**

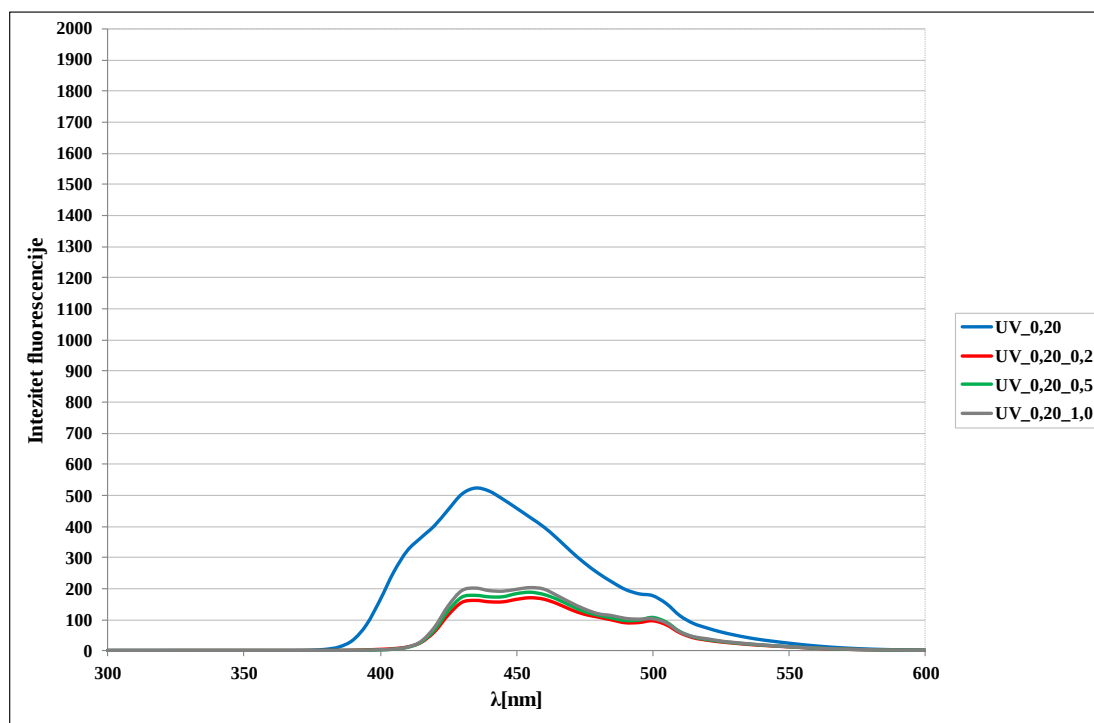
Na slici je prikazan intenzitet fluorescencije bifenilskog optičkog bjelila u koncentraciji od 0,12 %. Krivulje su gotovo identičnog oblika kao kod koncentracije 0,08 %. Razlika je u intenzitetu fluorescencije, a s povećanjem koncentracije optičkog bjelila veći je intenzitet fluorescencije odnosno maksimum. Dodatkom iona željeza u otopinu smanjuje se intenzitet fluorescencije i ne izaziva batokromni pomak.



Slika 17: Intenzitet fluorescencije **0,25 % bifenilskog optičkog bjelila (B)** u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, **standard 1**

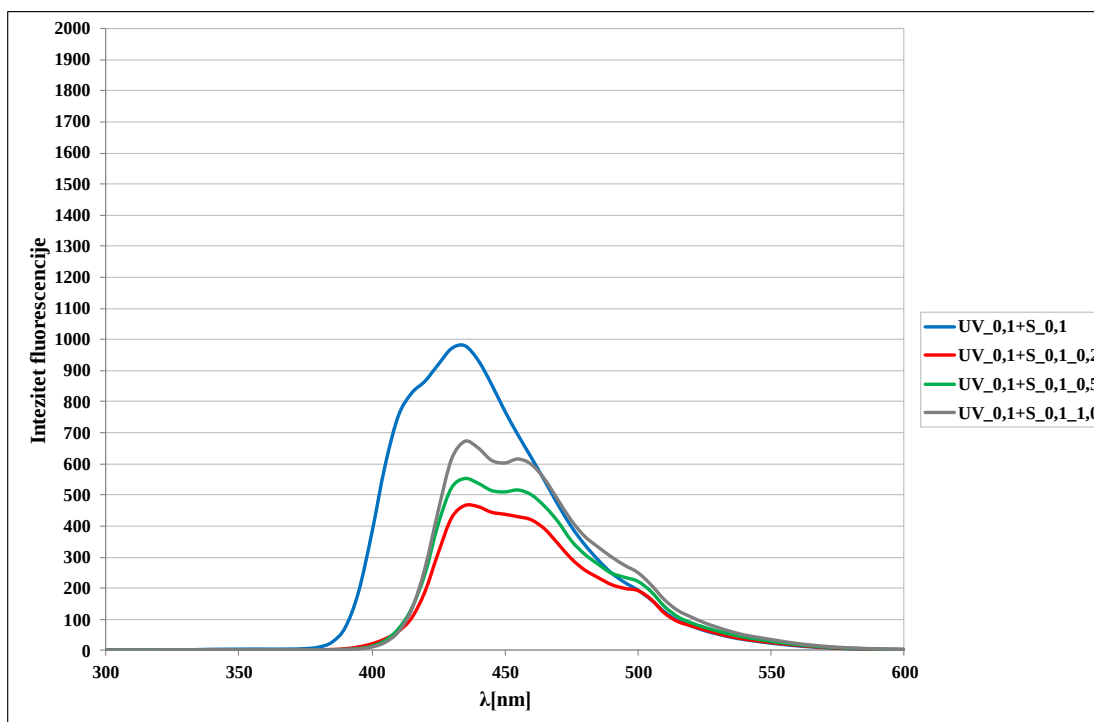
Slika 17. prikazuje intenzitet fluorescencije otopine bifenilskog optičkog bjelila u koncentraciji 0,25 %. Ova najviša koncentracija bifenilskog optičkog bjelila povećava se i intenzitet fluorescencije, koja je gotovo trostruko viša u odnosu na intenzitet fluorescencije stilbenskog optičkog bjelila u istoj koncentraciji. Isto kao i kod prethodne dvije koncentracije otopine bifenilskog optičkog bjelila kod 430 nm se vidi pravilno smanjenje intenziteta fluorescencije povećanjem koncentracije iona željeza (s 3754 za B_0,25 na 3248 za B_0,25_0,25 na 2761 za B_0,25_0,50 te 2075 za B_0,25_1,0). Nije došlo do pomaka u valnoj duljini.

4.1.1.3. UV apsorber



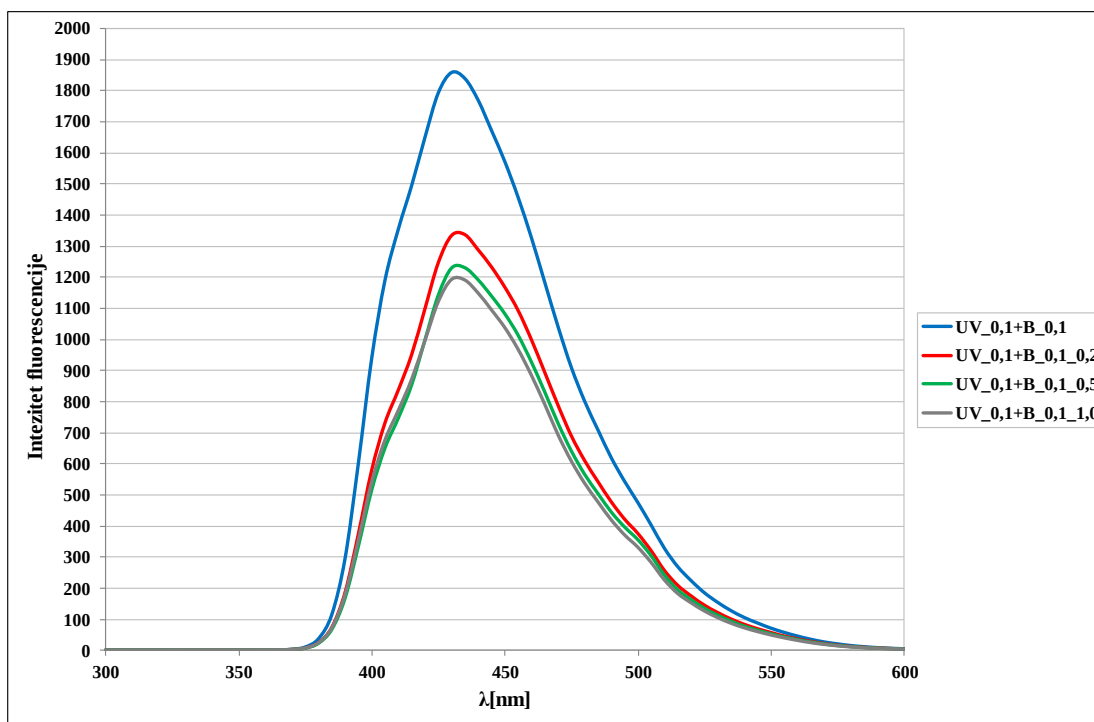
Slika 18: Intenzitet fluorescencije **0,20 % UV apsorbera (UV)** u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, **standard 1**

Slika 18. prikazuje intenzitet fluorescencije UV apsorbera u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine 1. Krivulja fluorescencije otopine čistog UV apsorbera, kada nije primijenjen ion željeza pokazuje jedan maksimum (vrijednost 525,6 na 435 nm). Razlika čiste otopine UV apsorbera i otopine UV apsorbera kada je u nju dodan metalni ion je značajna. Dodatkom iona željeza može se primijetiti novi pik, odnosno maksimum pri 455 nm. Iz dobivenih krivulja može se vidjeti kako se intenzitet fluorescencije smanjuje obrnuto proporcionalno dodatkom iona željeza. Sve tri krivulje (UV_0,20_0,2, UV_0,20_0,5 i UV_0,20_1,0) pokazuju isti model ponašanja, uz gotovo neznatne razlike u intenzitetu.



Slika 19: Intenzitet fluorescencije **0,10 % UV apsorbera sa 0,10 % stilbenskog optičkog bjelila (S)** u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, **standard 1**

Na slici 19 je prikazan intenzitet fluorescencije kombinacije 0,10 % UV apsorbera i 0,10 % stilbenskog optičkog bjelila bez i uz dodatak iona željeza iz standardne otopine 1. Porast koncentracije željeza utječe na smanjenje intenziteta fluorescencije u odnosu na čisti sustav (UV_0,1+S_0,1). I u ovom slučaju su vidljiva dva maksimuma, ovisno o primijenjenoj koncentraciji metalnih iona. Najmanji pad intenziteta fluorescencije je kod primjene najveće koncentracije iona željeza, s 978,7 na 672,5 (UV_0,1+S_0,1_1,0). Isto kao kod stilbenskog UV apsorbera, pojavljuje se još jedan maksimum na 455 nm, u sve tri dodane koncentracije iona željeza. Dodatak iona željeza u sve tri koncentracije utjecao je na batokromni pomak u odnosu na početnu krivulju.



Slika 20: Intenzitet fluorescencije kombinacije **0,10 % UV apsorbera sa 0,10 % bifenilskog optičkog bjelila (B)** u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, **standard 1**

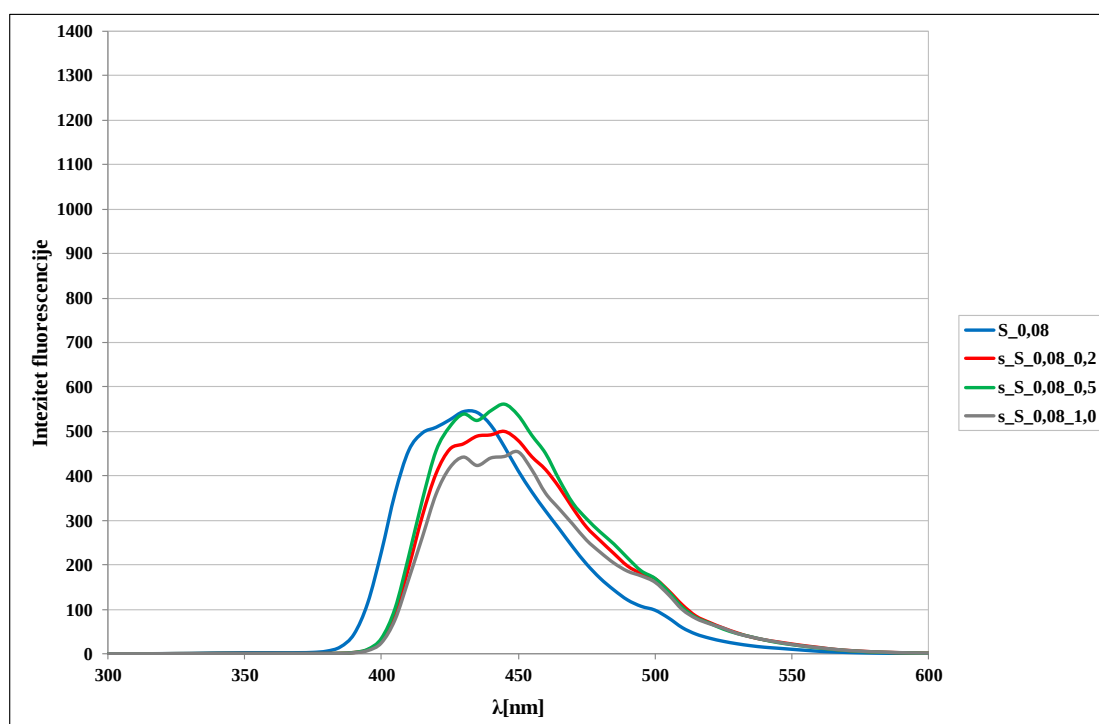
Najveći intenzitet fluorescencije također pokazuje krivulja bez dodatka iona željeza (UV_01_B+0,1). Pri mjerenju intenziteta fluorescencije kombinacije 0,10 % UV apsorbera i 0,10 % bifenilskog optičkog bjelila može se vidjeti proporcionalno smanjenje intenziteta fluorescencije povećanjem koncentracije iona željeza, pri čemu krivulja zadržava svoj oblik i pravilnost smanjenja intenziteta. Krivulje pokazuju samo jedan maksimum neovisno o primijenjenoj koncentraciji metalnog iona. Nije došlo do većeg pomaka, što nije bio slučaj kod stilbenskog optičkog bjelila. Može se reći da u kombinaciji stilbenskog UV apsorbera s bifenilskim optičkim bjelilom prevladavaju svojstva optičkog bjelila jer nije došlo do pojave novog maksimuma i pomaka u valnoj duljini.

4.1.2. Standard 2 (s)

Intenzitet fluorescencije fluorescentnih spojeva s ionima željeza u koncentracijskom rasponu 0,2; 0,5 i 1,0 mg/dm³ prikazani su na slikama 21-29.

4.1.2.1. Stilbensko optičko bjelilo

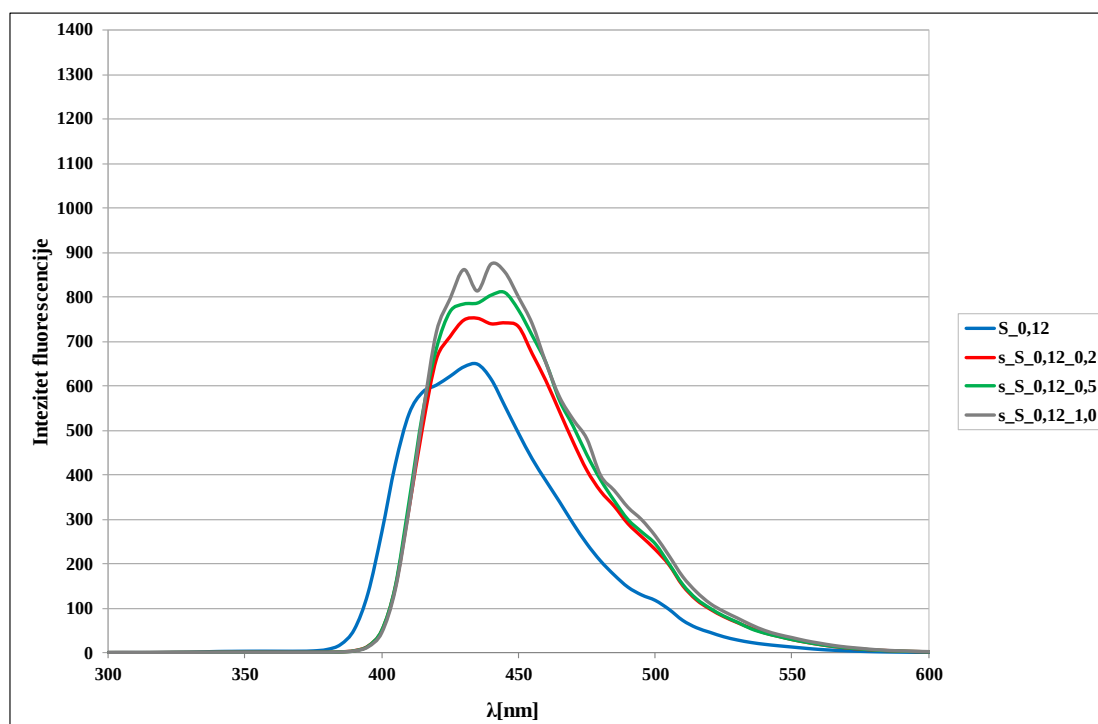
Sljedeća tri grafa prikazuju mjerenje intenziteta fluorescencije u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine 2.



Slika 21: Intenzitet fluorescencije **0,08 % stilbenskog optičkog bjelila (S)** u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, **standard 2 (s)**

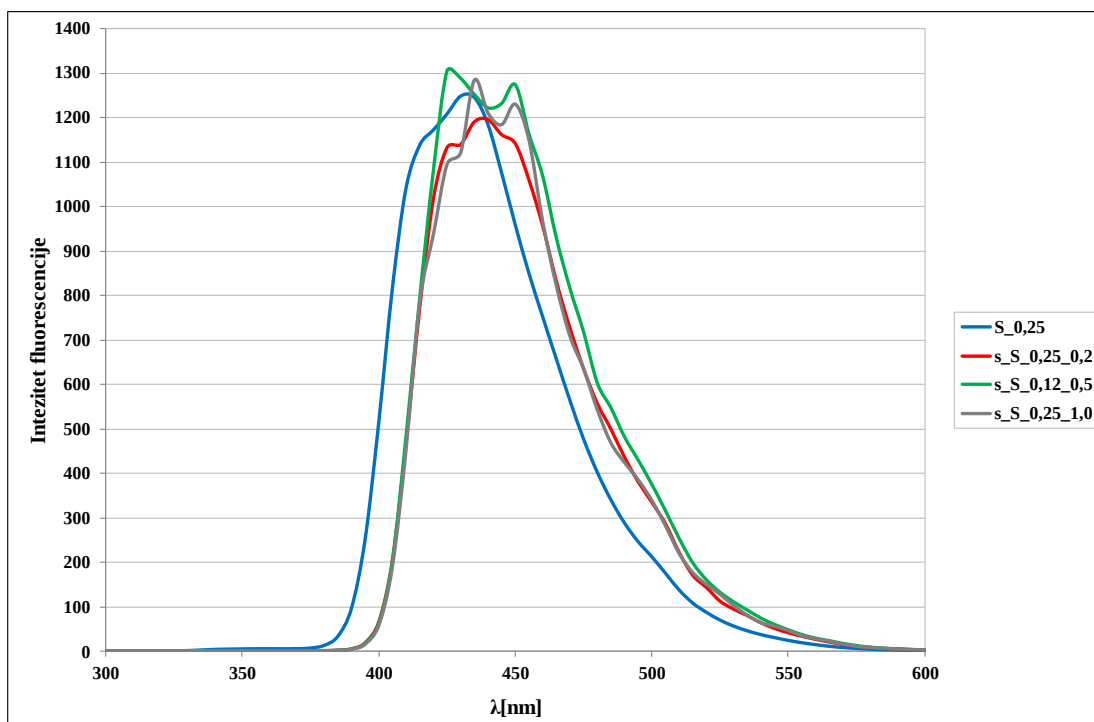
Slika 21. prikazuje intenzitet fluorescencije najniže koncentracije stilbenskog optičkog bjelila (0,08 %) u ovisnosti o koncentraciji iona željeza iz *standardne otopine 2*. Odmah se može uočiti neobična pojava, koja nije vidljiva niti na jednom dosadašnjem grafu. Maksimalni intenzitet fluorescencije optičkog bjelila bez dodatka iona željeza je 543,5 (kod 430 nm), dok najveći intenzitet fluorescencije ima krivulja koja prikazuje 0,08 % stilbensko optičko bjelilo uz dodatak 0,5 % iona željeza (s_S_0,08_0,5; vrijednost

intenziteta 560,4). Najmanji intenzitet fluorescencije vidljiv je kod krivulje s najvećom koncentracijom iona željeza ($s_S_0,08_1,0$).



Slika 22: Intenzitet fluorescencije **0,12 % stilbenskog optičkog bjelila (S)** u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, **standard 2 (s)**

Otopina čistog stilbenskog optičkog bjelila (0,12 %) pokazuje najmanji intenzitet fluorescencije, što nije bio slučaj kod *standarda 1* (647,9). Značajno je što dodatkom iona željeza proporcionalno raste intenzitet fluorescencije, tj. najveći intenzitet je postignut uz $1,0 \text{ mg/dm}^3$. Potvrđuje se isti mehanizam ponašanja prilikom dodatka iona željeza kao u slučaju S_0,12 (*standard 1*, sl. 13), uz iznimku što su u ovom slučaju intenziteti veći od optičkog bjelila bez dodatka iona željeza. Dodatak željeza nije utjecao na gašenje fluorescencije, što je moguće obrazložiti aktivatorskim djelovanjem metalnog iona citat. [4].

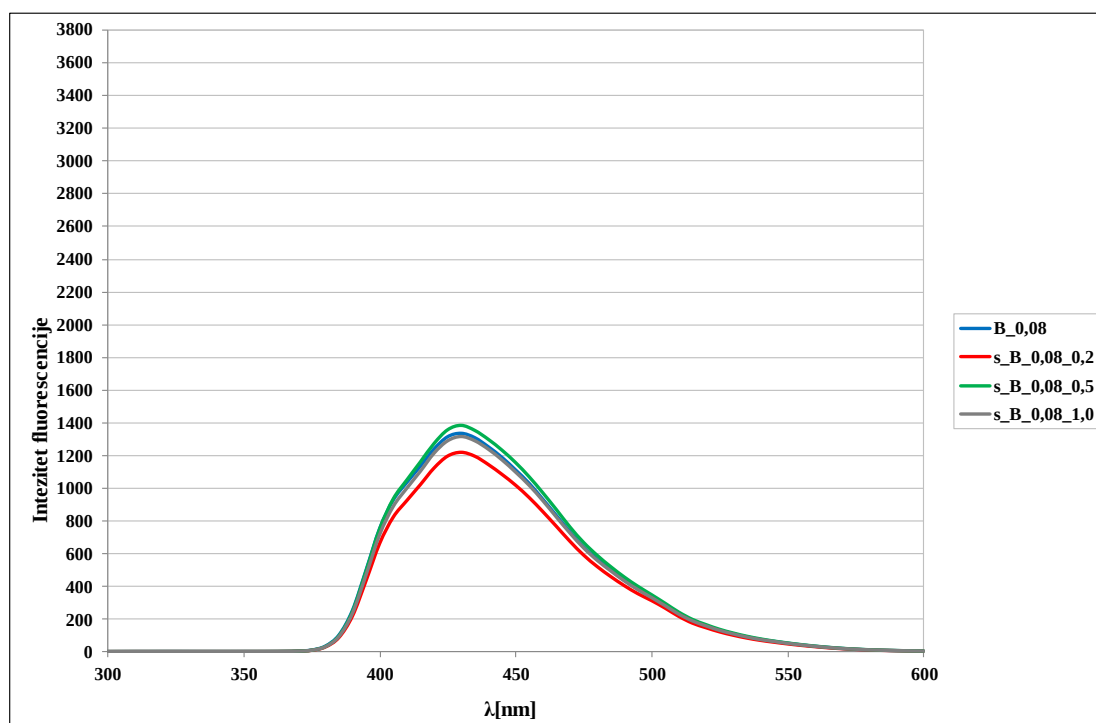


Slika 23: Intenzitet fluorescencije **0,25 % stilbenskog optičkog bjelila (S)** u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, **standard 2 (s)**

Slika 23. prikazuje intenzitet fluorescencije stilbenskog optičkog bjelila koncentracije 0,25 % u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine željeza, *standard 2*. Gotovo da i nema razlike u visini pika. Najveći intenzitet fluorescencije daje krivulja s koncentracijom metalnog iona željeza od 0,5 % (što je bio i slučaj i kod stilbenskog optičkog bjelila koncentracije 0,08 %; vrijednost 1273). Najmanji intenzitet fluorescencije ima krivulja s primijenjenom koncentracijom iona željeza 0,2 %, 1196.

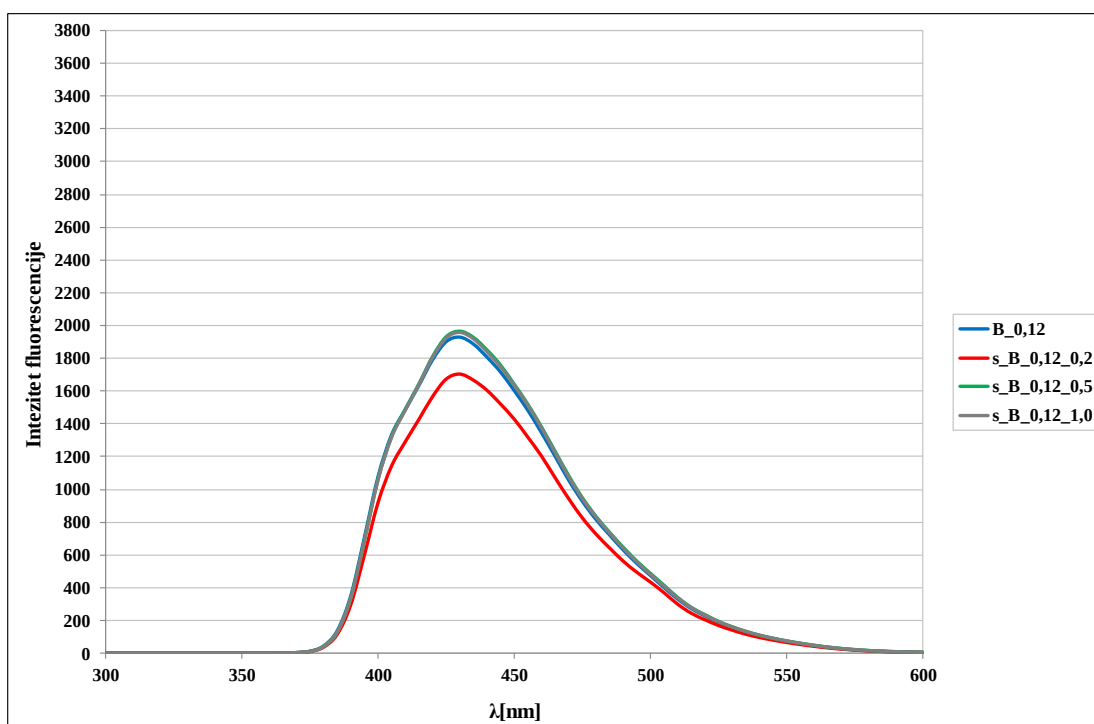
Kod mjerenja intenziteta fluorescencije stilbenskog optičkog bjelila vidi se specifično ponašanje u oba slučaja, neovisno radi li se o standardu 1 ili standardu 2.

4.1.2.2. Bifenilsko optičko bjelilo



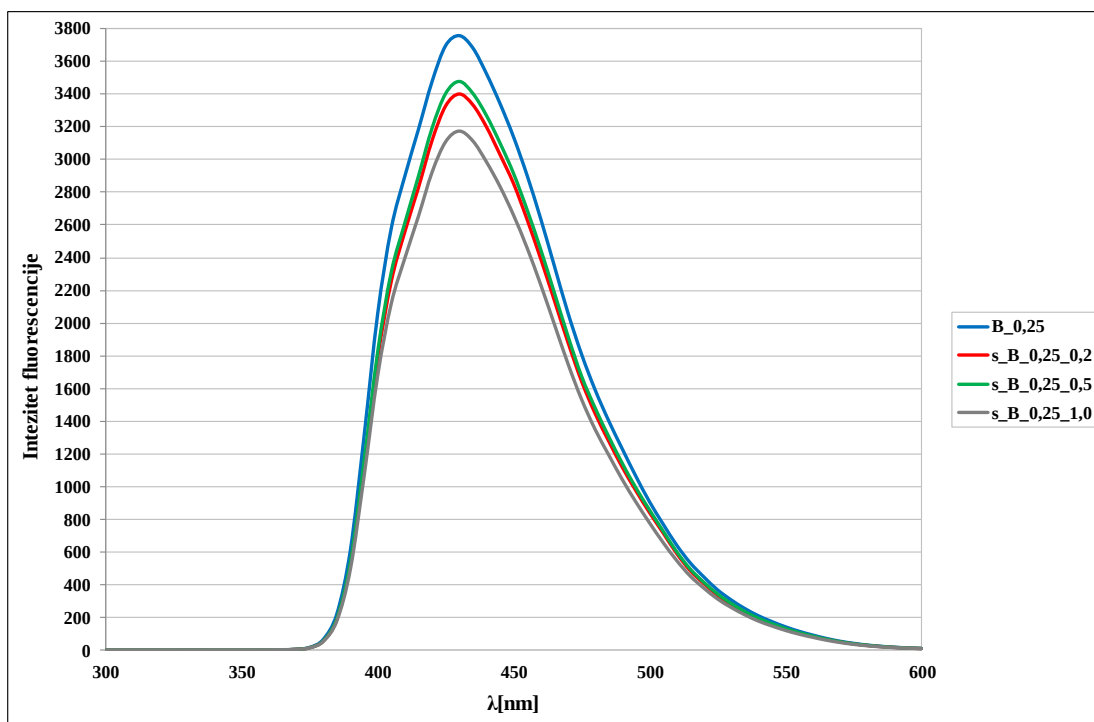
Slika 24: Intenzitet fluorescencije **0,08 % bifenilskog optičkog bjelila (B)** u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, **standard 2 (s)**

Slika prikazuje intenzitet fluorescencije bifenilskog optičkog bjelila u ovisnosti o dodanoj količini standardne otopine željeza, *standard 2*. Kao što je to bio slučaj kod stilbenskog optičkog bjelila također se primjećuje da najveću fluorescenciju daje krivulja s dodatkom metalnog iona koncentracije 0,5 % (*s_B_0,08_0,5*). Iako je sličan slučaj kao kod stilbenskog optičkog bjelila, krivulje imaju pravilniji oblik te ne dolazi do pomaka prema većim valnim duljinama, što potvrđuje stabilnost bifenila u primijenjenoj koncentraciji. Najmanji intenzitet fluorescencije ima krivulja s dodatkom željeza najmanje koncentracije odnosno 0,2 % (vrijednost intenzitet 1218).



Slika 25: Intenzitet fluorescencije **0,12 % bifenilskog optičkog bjelila (B)** u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, **standard 2 (s)**

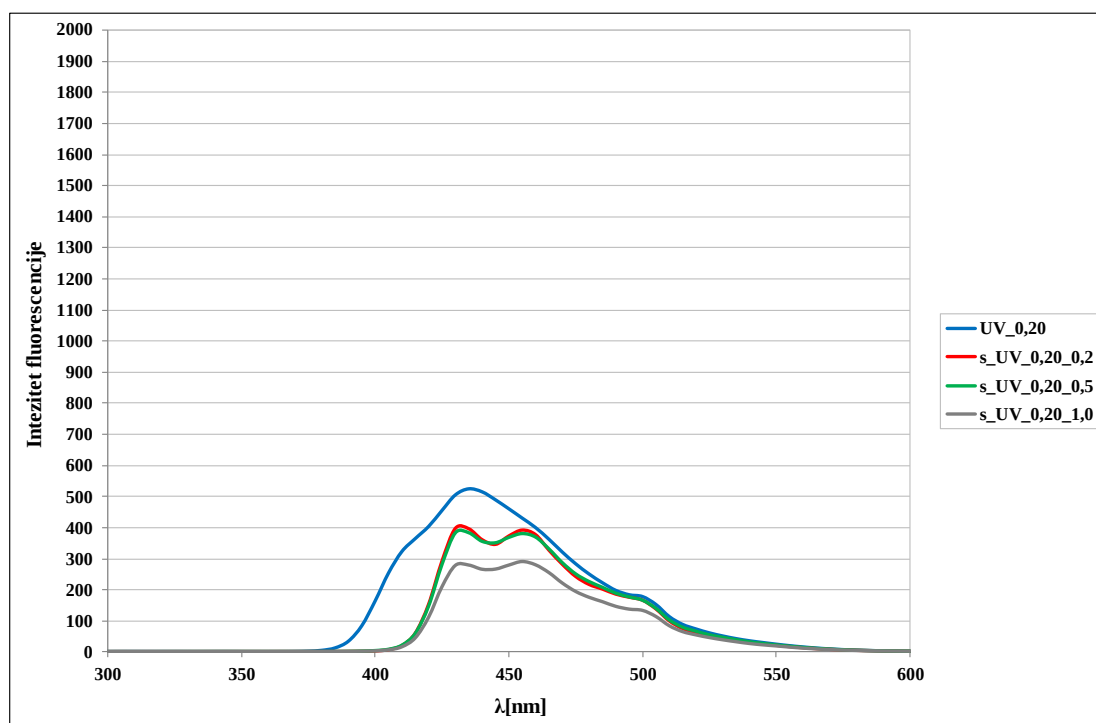
Povećanjem koncentracije bifenilskog optičkog bjelila krivulje su gotovo identičnog oblika. Metalni ion primijenjen u koncentraciji 0,2 % je najviše snizio fluorescenciju (hipokromni efekt). Veće koncentracije iona željeza gotovo da i nisu utjecale na intenzitet. Najveći intenzitet fluorescencije ima krivulja s primijenjenom koncentracijom iona željeza 0,5 % (s_B_0,12_0,5). Nakon nje najveći intenzitet fluorescencije ima krivulja s_B_0,12_1,0 (vrijednost 1962). Sve krivulje postižu svoj maksimum na 430 nm i nije došlo do pomaka u valnoj duljini.



Slika 26: Intenzitet fluorescencije **0,25 % bifenilskog optičkog bjelila (B)** u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, **standard 2 (s)**

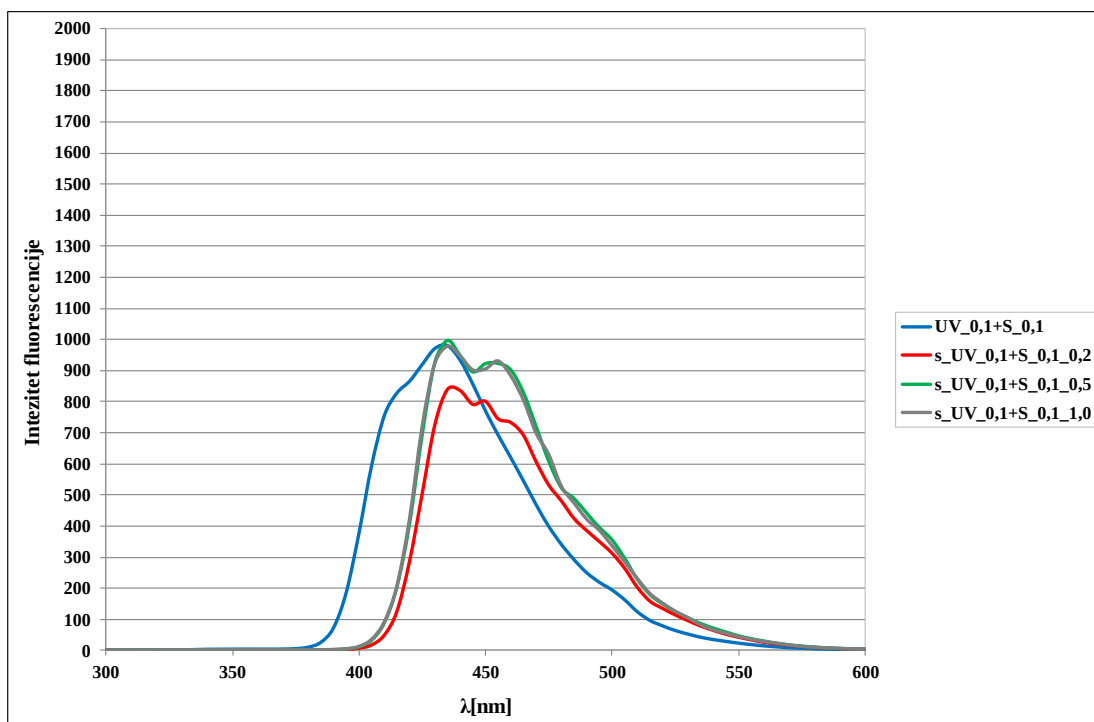
Slika 26. prikazuje intenzitet fluorescencije najveće primijenjene koncentracije bifenilskog optičkog bjelila, 0,25 %. Najveći intenzitet fluorescencije ima krivulja čistog bifenilskog optičkog bjelila (bez dodatka iona željeza). Nakon nje intenzitet fluorescencije se ponaša kako slijedi: $s_B_0,25_0,5 > s_B_0,25_0,2 > s_B_0,25_1,0$ (vrijednosti $3480 > 3403 > 3174$). Krivulje su pravilnog oblika s jednim maksimumom ovisno o primijenjenoj koncentraciji iona željeza.

4.1.2.3. UV apsorber



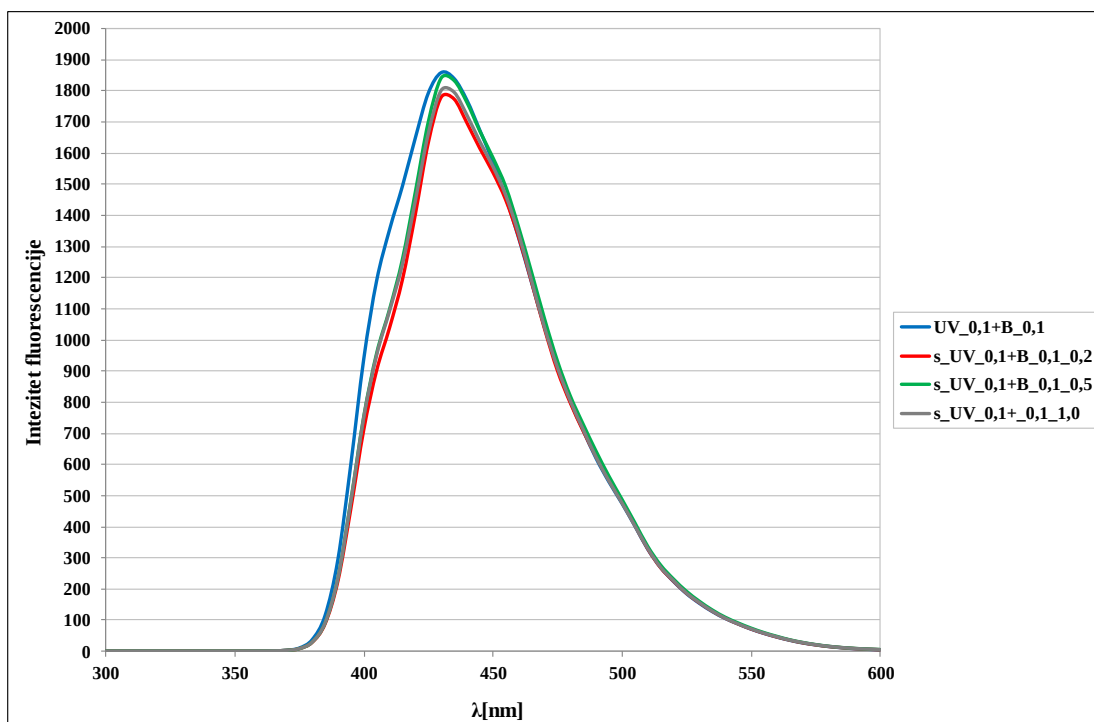
Slika 27: Intenzitet fluorescencije **0,20 % UV apsorbera (UV)** u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, **standard 2 (s)**

Slika 27 prikazuje sustav UV apsorber-otopina iona željeza *standarda 2*. Najveći intenzitet pokazuje krivulja čiste otopine UV apsorbera (UV_0,20, vrijednost 525,6). Dodatkom otopine *standarda 2* smanjuje se fluorescencija uz izvjesnu promjenu oblika krivulje – pojavljuju se još jedan maksimum na 455 nm, ovisno o primijenjenoj koncentraciji iona željeza. Usporedbom s podacima i krivuljama dobivenim sa standardnom otopinom 1, može se vidjeti sličan način ponašanja, s time da su vrijednosti intenziteta brojčano nešto više kod *standarda 2*.



Slika 28: Intenzitet fluorescencije kombinacije **0,10 % UV apsorbera sa 0,10 % stilbenskog optičkog bjelila (S)** u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, **standard 2 (s)**

Slika 28. Prikazuje intenzitet fluorescencije kombinacije UV apsorbera sa stilbenkim optičkim bjelilom u ovisnosti o koncentracijama standardne otopine željeza. Najveći intenzitet ima krivulja s koncentracijom iona željeza 0,5 % (s_UV_0,1+S_0,1_0,5, vrijednost 995,7), kao što je bio i slučaj kod bifenilskog optičkog bjelila. Najmanji intenzitet ima krivulja s primijenjenom najmanjom koncentracijom iona željeza.



Slika 29: Intenzitet fluorescencije kombinacije 0,10 % UV apsorbera sa 0,10 % bifenilskog optičkog bjelila (B) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, standard 2 (s)

Najveći intenzitet fluorescencije pokazuje krivulja bez dodatka iona željeza, intenzitet fluorescencije 1859. Nakon nje slijedi redom kako je navedeno: s_UV_0,1+S_0,1_0,5, s_UV_0,1+S_0,1_1,0 i s_UV_0,1+S_0,1_0,2, odnosno (1840>1801>1779). Može se primijetiti kako ion željeza ne utječe značajno na vrijednosti maksimuma. U kombinaciji UV apsorbera s bifenilskim optičkim bjelilom prevladavaju pozitivne značajke bifenilskog karaktera u odnosu spram stilbenskog.

Iz svega razvidnog, evidentno je kako ion željeza utječe na fluorescenciju optičkih bjelila i UV apsorbera. Relativni intenzitet fluorescencije se povećava s povećanjem koncentracije fluorescentnih sredstava bez prisutnosti iona željeza. Dodatkom metalnog iona, kao i vrsti primijenjene standardne otopine mijenjaju se svojstva fluorescentnih otopina. Jači učinak na fluorescenciju ima standard 1 jer su promjene u intenzitetu izraženije. Ioni željeza nisu utjecali na pomak fluorescencije bifenilskog optičkog bjelila jer se on nalazi na istoj valnoj duljini. Fluorimetrijska analiza otopina bifenilskog optičkog bjelila s ionima željeza pokazuje hipokromni pomak uz primjenu standardne

otopine 1. Niže koncentracije bifenila sa standardnom otopinom 2 pokazuju hiperkromni pomak pri koncentraciji 0,5 mg/dm³ iona željeza.

U tablici 6 prikazani su sumarni rezultati dobiveni na osnovu istraživanja utjecaja iona željeza na fluorescentna svojstva stilbenskih i bifenilskog derivata korištenjem fluorimetrijske spektroskopije.

Tablica 6: Sumirani rezultati fluorimetrijske analize na fluorometru F-7000, Hitachi

Spoj	γ (Fe) [mgdm ⁻³]	Pomak	
		Standard 1	Standard 2
S_0,08	0,20	hipokromno-batokromni	hipokromno-batokromni
	0,50	hipokromno-batokromni	hiperkromno-batokromni
	1,00	hipokromno-batokromni	hipokromno-batokromni
S_0,12	0,20	hipokromno-batokromni	hiperkromni
	0,50	hipokromno-batokromni	hiperkromno-batokromni
	1,00	hipokromno-batokromni	hiperkromno-batokromni
S_0,25	0,20	hipokromno-batokromni	hipokromni
	0,50	hipokromno-batokromni	hiperkromno-batokromni
	1,00	hipokromno-batokromni	hiperkromno-batokromni
B_0,08	0,20	blagi hipokromni	hipokromni
	0,50	hipokromni	hiperkromni
	1,00	hipokromni	hipokromni
B_0,12	0,20	hipokromni	hipokromni
	0,50	hipokromni	hiperkromni
	1,00	hipokromni	hiperkromni
B_0,25	0,20	hipokromni	hipokromni
	0,50	hipokromni	hipokromni
	1,00	hipokromni	hipokromni
UV_0,20	0,20	jaki hipokromno-batokromni	hipokromno-batokromni
	0,50	jaki hipokromno-batokromni	hipokromno-batokromni
	1,00	jaki hipokromno-batokromni	hipokromno-batokromni
UV_0,10+S_0,10	0,20	hipokromno-batokromni	hipokromno-batokromni
	0,50	hipokromno-batokromni	slabi hiperkromno-batokromni
	1,00	hipokromno-batokromni	slabi hipokromno-batokromni
UV_0,10+B_0,10	0,20	hipokromni	hipokromni
	0,50	hipokromni	hipokromni
	1,00	hipokromni	hipokromni

5. ZAKLJUČAK

Fluorimetrijska mjerenja otopina različitih koncentracija optičkih bjelila stilbenskog i bifenilskog tipa, te stilbenskog UV apsorbera (0,08; 0,12 i 0,25 %), kao i kombinacije optičkog bjelila oba tipa zasebno s UV apsorberom prije i nakon dodatka različitih koncentracija iona željeza (0,2; 0,5 i 1 ppm) iz dvije standardne otopine (*standard 1* i *standard 2*) su ukazala na slijedeće fenomene:

- stilbenški derivati primijenjeni u istoj koncentraciji kao bifenilski imaju gotovo trostruko manji maksimum intenziteta fluorescencije pri određenoj valnoj duljini,
- UV apsorber u kombinaciji sa stilbenškim i bifenilskim optičkim bjelilom se ponaša različito, pri čemu bifenilsko optičko bjelilo ima dominantan efekt fluorescencije,
- dodatak iona željeza u različitim koncentracijama je utjecao na gašenje fluorescencije optičkih bjelila i UV apsorbera,
- povećanjem koncentracije iona željeza nije se proporcionalno smanjivao intenzitet fluorescencije otopina optičkog bjelila i UV apsorbera,
- iona željeza, neovisno o izvoru, izazivaju manji stupanj gašenja fluorescencije bifenilskog optičkog bjelila u odnosu na stilbenško optičko bjelilo i stilbenški UV apsorber,
- dodatak iona željeza u otopinu stilbenskog optičkog bjelila u svim koncentracijama je izazvao batokromni pomak,
- utjecaj iona željeza na intenzitet fluorescencije fluorescentnih spojeva ovisi o izvoru, *standard 1* ili *standard 2*.

U radu su primijenjene koncentracije stilbenških i bifenilskih derivata prema preporuci proizvođača. Rezultati ove fluorimetrijske analize su ukazali da preporučene koncentracije nisu kompatibilne, te kao iste nisu primjenjive za optičke efekte u pranju. Na temelju ove sustavne fluorimetrijske analize bifenilski derivat se može primijeniti u značajno nižoj koncentraciji nego stilbenški. U tom slučaju bi se mogao predvidjeti sličniji utjecaj iona željeza na stupanj gašenja fluorescencije sva tri produkta.

6. LITERATURA

- [1] Soljačić, I.: O optičkim bjelilima, Tekstil 21 (1972) 5, 377-398
- [2] Soljačić, I., Pušić, T.: *Njega tekstila – I dio, Čišćenje u vodenim medijima*, Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb 2005.
- [3] Skoog, D., Holler, F. J., Crouch, S. R.: Principles of Instrumental Analysis, 6th Edition, Thomson Brooks/Cole Pub Co, 2006., ISBN: 0-495-01201-7
- [4] Luterotti, S.: Uvod u kemijsku analizu, 5. izdanje, Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb, 2012. ISBN: 978-953-6256-14-3
- [5] Miller, W. A.:). Elements of Chemistry: Theoretical and Practical, volume 3, 5th Edition, Longmans, Green and Co, 1880, London, England, p. 366
- [6] https://en.wikipedia.org/wiki/Biphenyl#cite_note-4, pristupljeno 09.06.2019.
- [7] Wong-Wah-Chung, P., Gilles, M., Jean-Pierre, A., Miche`le Bolte: Fate of a stilbene-type fluorescent whitening agent (DSBP) in the presence of Fe(III) aquacomplexes: From the redox process to the photodegradation, Chemosphere 65 (2006), 2185-2192
- [8] Hilfiker, R. et al.: Improving sun protection factors of fabrics by applying UV-absorbers, Textiles Research Journal 66 (1996), 61-70
- [9] Holme, I.: UV absorbers for protection and performance, International Dyer 13 (2003) 4, 9-10
- [10] Mudrovčić, S.: Toksičnost metalnih iona prisutnih na tekstilu, TEDI, International Interdisciplinary Journal of Young Scientists from the Faculty of Textile Technology 4, 2014, 54-65
- [12] Soljačić, I., Weber, K.: Die Wirkung von Fremdstoffen auf die Fluoreszenz optischer Aufheller, Textilveredlung 9 (1974) 5, 220-226
- [13] <http://www.rudarska.hr/wp-content/uploads/2018/02/Vjezba-4.-UV-spektrofotometrija.pdf>, pristupljeno 27.06.2019.
- [14] Owen, T.: Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy, Copyright Agilent Technologies 2000, German, Publication number 5980-1397E, 2-3
- [15] Skoog, D., Holler, F. J., Crouch, S. R.: Principles of Instrumental Analysis, 6th Edition, Thomson Brooks/Cole Pub Co, 2006., ISBN: 0-495-01201-7
- [16] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=19971>, pristupljeno 10.07.2019.
- [17] Crnković, T.: Interakcija albumina s nanočesticama srebra različite površinske funkcionalizacije, Sveučilište u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijski fakultet,

- Diplomski rad, Zagreb, 2016.
- (<https://repozitorij.pharma.unizg.hr/islandora/object/pharma:408/preview>),
pristupljeno 21.07.2019.
- [18] Optiblanc 2MG LT Extra TDS13-06-2011, tehnička lista proizvođača
- [19] TINOPAL ® CBS-X Fluorescent Whitening Agent for Laundry Products,
pristupljeno 02.08.2019.
- [20] https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_129.pdf pristupljeno 23.08.2019
- [21] <https://www.chemicalonline.com/doc/ciba-introduces-uv-absorber-for-fabric-soften-0001>, pristupljeno 25.08.2019.
- [22] Sigurnosno-tehnički list, STL, 1000 mg/l Fe Certipur®, Merck

POPIS SLIKA

Slika 1: Valne duljine boja	3
Slika 2: Krivulja spektralne refleksije svjetla prema Lanteru	4
Slika 3: – Stokesov pomak	6
Slika 4: Izomerizacija stilbena pod utjecajem svjetla	7
Slika 5: Struktura bifenila	8
Slika 6: DSBP-derivat distirilbifenila	8
Slika 7: Osnovna struktura organskih UV apsorbera	10
Slika 8: Elektromagnetski spektar	17
Slika 9: Smanjenje intenziteta zračenja pri prolasku kroz otopinu koja apsorbira	19
Slika 10: UV-Vis spektrofluorimetar (preuzeto iz Sheehan, 2009)	21
Slika 11: Aparat za mjerenje relativnog intenziteta fluorescencije	28
Slika 12: Intenzitet fluorescencije 0,08 % stilbenskog optičkog bjelila (S) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, standard 1	32
Slika 13: Intenzitet fluorescencije 0,12 % stilbenskog optičkog bjelila (S) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, standard 1	33
Slika 14: Intenzitet fluorescencije 0,25 % stilbenskog optičkog bjelila (S) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, standard	34
Slika 15: Intenzitet fluorescencije 0,08 % bifenilskog optičkog bjelila (B) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, standard 1	35
Slika 16: Intenzitet fluorescencije 0,12 % bifenilskog optičkog bjelila (B) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, standard 1	36
Slika 17: Intenzitet fluorescencije 0,25 % bifenilskog optičkog bjelila (B) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, standard 1	37
Slika 18: Intenzitet fluorescencije 0,20 % UV apsorbera (UV) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, standard 1	38
Slika 19: Intenzitet fluorescencije 0,10 % UV apsorbera sa 0,10 % stilbenskog optičkog bjelila (S) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza,.....	39
standard 1	39
Slika 20: Intenzitet fluorescencije kombinacije 0,10 % UV apsorbera sa 0,10 % bifenilskog optičkog bjelila (B) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, standard 1	40

Slika 21: Intenzitet fluorescencije 0,08 % stilbenskog optičkog bjelila (S) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza,	41
standard 2 (s)	41
Slika 22: Intenzitet fluorescencije 0,12 % stilbenskog optičkog bjelila (S) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, standard 2 (s)	42
Slika 23: Intenzitet fluorescencije 0,25 % stilbenskog optičkog bjelila (S) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, standard 2 (s)	43
Slika 24: Intenzitet fluorescencije 0,08 % bifenilskog optičkog bjelila (B) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, standard 2 (s)	44
Slika 25: Intenzitet fluorescencije 0,12 % bifenilskog optičkog bjelila (B) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, standard 2 (s)	45
Slika 26: Intenzitet fluorescencije 0,25 % bifenilskog optičkog bjelila (B) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, standard 2 (s)	46
Slika 27: Intenzitet fluorescencije 0,20 % UV apsorbera (UV) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, standard 2 (s)	47
Slika 28: Intenzitet fluorescencije kombinacije 0,10 % UV apsorbera sa 0,10 % stilbenskog optičkog bjelila (S) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, standard 2 (s)	48
Slika 29: Intenzitet fluorescencije kombinacije 0,10 % UV apsorbera sa 0,10 % bifenilskog optičkog bjelila (B) u ovisnosti o koncentraciji standardne otopine iona željeza, standard 2 (s)	49

POPIS TABLICA

Tablica 1: Upotrijebljeni fluorescentni spojevi.....	22
Tablica 2: Primijenjen koncentracijski raspon fluorescentnih spojeva	27
Tablica 3: Uvjeti ispitivanja utjecaja metalnog iona na odabrane fluorescentne spojeve, standard 1	27
Tablica 4: Uvjeti ispitivanja utjecaja metalnog iona na odabrane fluorescentne spojeve, standard 2 (s)	28
Tablica 5: Tehničke karakteristike fluorometra F-7000, Hitachi	29
Tablica 6: Sumirani rezultati fluorimetrijske analize na fluorometru F-7000, Hitachi .	50