Potenciometrijsko ispitivanje novih kvaternih amonijevih soli kao senzorskih materijala za određivanje anionskih tenzida

Bašić, Silvija

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:182:761670

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija; istraživački smjer

Silvija Bašić

Potenciometrijsko ispitivanje novih kvaternih amonijevih soli kao senzorskih materijala za određivanje anionskih tenzida

Diplomski rad

Osijek, 2019.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija; istraživački smjer

Silvija Bašić

Potenciometrijsko ispitivanje novih kvaternih amonijevih soli kao senzorskih materijala za određivanje anionskih tenzida

Diplomski rad

Mentorica: izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredni voditelj: dr. sc. Mateja Budetić

Osijek, 2019.

Zahvala

Veliku zahvalnost u prvom redu dugujem svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Mireli Samardžić koja je svojim strpljenjem i mnogobrojnim savjetima najviše doprinijela izradi ovog diplomskog rada. Također veliko hvala i asistentici dr. sc. Mateji Budetić koja je također bila uvijek spremna pomoći.

Zahvaljujem se svojim prijateljicama i obitelji za svaku riječ podrške, ohrabrenja i utjehe onda kada je bilo najpotrebnije i što su na svaki moj uspjeh gledale kao da je njihov.

Posebnu zahvalu upućujem i svome dečku, Benjaminu, koji je prolazio svaki trenutak studiranja zajedno sa mnom, u najgorim i najboljim trenucima. Hvala što si sve ove godine bio tu za mene, bezuvjetno.

I na kraju, najveću zaslugu pripisujem svojim roditeljima i bratu Alenu, koji su mi omogućili bezbrižno studiranje i koji su uvijek bili tu, bez obzira je li se radilo o sretnim ili pak onim manje sretnim trenucima. Bez vas ovo ništa ne bi bilo moguće. Mama, tata, brate, hvala!

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA **Diplomski rad**

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija; istraživački smjer

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Potenciometrijsko ispitivanje novih kvaternih amonijevih soli kao senzorskih materijala za određivanje anionskih tenzida

Silvija Bašić

Rad je izrađen na: Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

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

Sažetak:

Pet novosintetiziranih kvaternih amonijevih soli korišteno je za pripremu senzorskih materijala za potenciometrijsko određivanje anionskih tenzida. Svaka sol je otopljena uz dodatak natrijeva tetrafenilborata (NaTPB) pri čemu su dobiveni bijeli talozi ionskih parova kvaternih amonijevih soli i NaTPB. Svi talozi su dodatno pročišćeni i izolirani te potom testirani kao senzorski materijali pri potenciometrijskoj titraciji anionskog tenzida. Kao titrans je korištena standardna otopina cetilpiridinijeva klorida (CPC) koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3}, a kao analit otopina natrijeva dodecilsulfata (NaDDS) iste koncentracije. Nakon provedenih titracija i uspostavljanja ravnoteže u membrani, koristila se direktna potenciometrija za mjerenje odzivnih karakteristika senzora na anionske tenzide. Odziv senzora na NaDDS ispitan je u koncentracijskom području između $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ i $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3} u ultračistoj vodi. Na temelju rezultata mjerenja, određeni su nagib pravca (eng. *slope*) te granica detekcije i mjerno područje za svaki senzor. Prva elektroda, sa senzorskim materijalom 3-dioktadecil-1H-benzo[d]imidazol-3-ijev tetrafenilboratom (MJ1-TPB) je dala najbolje rezultate, nagib od -57,7 ± 0.8 mV/dekadi aktiviteta i granicu detekcije od $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ moldm^{-3}.

Diplomski rad obuhvaća: 44 stranice, 38 slika, 13 tablica, 25 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: anionski tenzidi, potenciometrija, kvaterne amonijeve soli, ion-selektivne elektrode, senzorski materijal

Rad prihvaćen:

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. doc. dr. sc. Olivera Galović
2. izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić
3. doc. dr. sc. Marija Jozanović
4. doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović, zamjenski član povjerenstva

Rad je pohranjen: u knjižnici Odjela za kemiju, Ulica Franje Kuhača 20, 31 000 Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD **Diploma Thesis**

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Department of Chemistry

Graduate Universitiy Study of Chemistry, Research study

Scientific Area: Natural Sciences

Scientific Field: Chemistry

Potentiometric investigation of new quaternary ammonium salts as sensor materials for anionic surfactants determination

Silvija Bašić

Thesis completed at: Department of Chemistry

Supervisor: Mirela Samardžić, Ph.D., associate prof.

Abstract:

Five new quaternary ammonium salts have been used to prepare sensor materials for potentiometric determination of anionic surfactants. Each salt was dissolved with sodium tetraphenylborate (NaTPB) addition and as a result, a white precipitates of ionic pairs of quaternary ammonium salts and NaTPB were formed. All the precipitates were then purified, isolated and tested as sensor materials for potentiometric titration of anionic surfactant. A standard solution of cetylpyridinium cloride (CPC, $c = 4 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3}) was used as the titrant and sodium dodecylsulfate (NaDDS) solution at a same concentration was used as the analyte. After titrations and restoring equilibrium in the membrane, direct potentiometry was used to measure the response characteristics of each sensor to anionic surfactant. Sensor response to NaDDS was tested in concentration range between $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ and $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3} in ultra-pure water. Based on the results, slope, detection limit and useful concentration range for each sensor were determined. The best results were obtained using the first electrode, with 3-dioctadecyl-1H-benzo[d]imidazole-3-tetraphenylborate (MJ1-TPB) as sensor material: a slope of -57.7 ± 0.8 mV/decade of activity and the limit of detection of $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ moldm^{-3}.

Thesis includes: 44 pages, 38 figures, 13 tables, 25 references

Original in: Croatian

Keywords: anionic surfactants, potentiometry, quaternery ammonium salts, ion-selective electrodes, sensor material

Thesis accepted:

Reviewers:

1. Olivera Galović, Ph.D., assistant prof.
2. Mirela Samardžić, Ph.D., associate prof.
3. Marija Jozanović, assistant prof.
4. Martina Medvidović-Kosanović, Ph.D., assistant prof., alternate member of the committee

Thesis deposited in: Department of Chemistry Library, Franje Kuhača 20, 31 000 Osijek

SADRŽAJ:

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 2
   2.1. Tenzidi 2
      2.1.1. Podjela tenzida 4
      2.1.2. Anionski tenzidi 5
   2.2. Utjecaj na okoliš 7
   2.3. Metode određivanja anionskih tenzida 8
   2.4. Potenciometrija 10
      2.4.1. Ion-selektivne elektrode 12
      2.4.2. Potenciometrijska titracija 16
      2.4.3. Direktna potenciometrija 18
   2.5. Kvaterne amonijeve soli 18
3. EKSPERIMENTALNI DIO 19
   3.1. Reagensi i materijali 19
   3.2. Novosintetizirane kvaterne amonijeve soli 20
   3.3. Pribor i aparatura 22
   3.4. Postupak 22
      3.4.1. Sinteza ionskog para 22
      3.4.2. Priprema membrane 24
      3.4.3. Postupak mjerenja 25
4. REZULTATI I RASPRAVA 26
   4.1. Testiranje MJ1-TPB senzora 27
      4.1.1. Titracija anionskog tenzida koristeći MJ1-TPB senzor 27
      4.1.2. Ispitivanje odzivnih karakteristika MJ1-TPB senzora na anionski tenzid 28
   4.2. Testiranje MJ8-TPB senzora 29
      4.2.1. Titracija anionskog tenzida koristeći MJ8-TPB senzor 29
      4.2.2. Ispitivanje odzivnih karakteristika MJ8-TPB senzora na anionski tenzid 30
   4.3. Testiranje MJ22-TPB senzora 31
      4.3.1. Titracija anionskog tenzida koristeći MJ22-TPB senzor 31
      4.3.2. Ispitivanje odzivnih karakteristika MJ22-TPB senzora na anionski tenzid 32
   4.4. Testiranje MJ28-TPB senzora 33

4.4.1. Titracija anionskog tenzida koristeći MJ28-TPB senzor 33
4.4.2. Ispitivanje odzivnih karakteristika MJ28-TPB senzora na anionski tenzid 34
4.5. Testiranje MJ29-TPB 35
4.5.1. Titracija anionskog tenzida koristeći MJ29-TPB senzor 35
4.5.2. Ispitivanje odzivnih karakteristika MJ29-TPB senzora na anionski tenzid 36
4.6. Usporedba potenciometrijskih titracija anionskog tenzida dobivenih koristeći svih 5 ispitanih senzora 37
4.7. Usporedba odzivnih karakteristika svih senzorskih materijala na anionski tenzid 39
5. ZAKLJUČAK 41
6. POPIS LITERATURE 43

1. UVOD

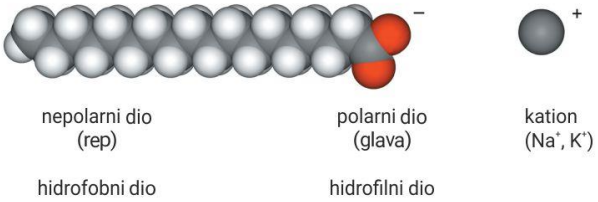
Površinski aktivne tvari ili tenzidi su kemijske supstance široke primjene zbog sposobnosti smanjivanja površinske napetosti otopine u kojoj se nalaze. Postoje brojne klasifikacije tenzida, no prema molekularnoj strukturi, dijele se na anionske, kationske, neionske te amfolitske tenzide. Najveću primjenu imaju anionski tenzidi.

Cilj ovog rada je ispitati mogućnost korištenja 5 novosintetiziranih kvaternih amonijevih soli kao senzorskih materijala za određivanje anionskih tenzida. U radu će se odrediti nagib, granice detekcije i mjerno područje za određivanje anionskih tenzida za svaki senzor koristeći metodu direktne potenciometrije kako bi se pronašli što bolji senzorski materijali i time poboljšala svojstva tenzidno - selektivnih elektroda.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Tenzidi

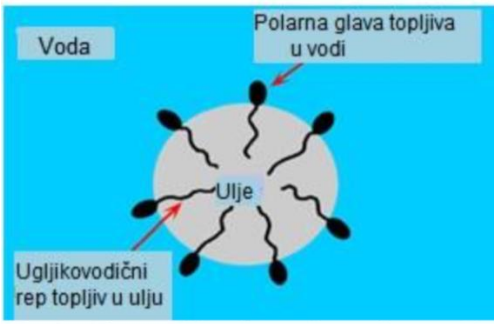
Tenzidi ili površinski aktivne tvari su bifunkcionalni organski spojevi koji imaju hidrofilne i hidrofobne skupine. Hidrofobna skupina, odnosno rep je nepolarni dio molekule (odbija vodu) i čini dugački ugljikovodični lanac koji može sadržavati od 8 do 20 ugljikovih atoma. Hidrofilan dio molekule, odnosno glava je polarna i upravo zbog toga je orijentirana prema vodi i topljiva u vodi [1]. Na slici 1. prikazan je shematski prikaz molekule tenzida.



Slika 1. Shematski prikaz molekule tenzida [2]

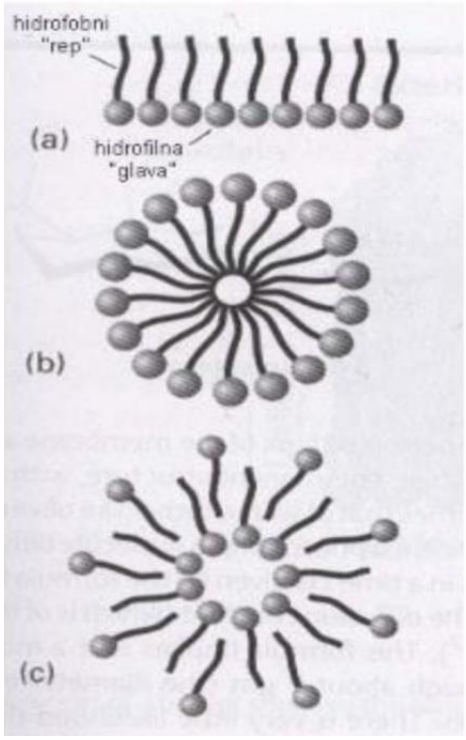
Tenzidi smanjuju površinsku napetost, odnosno smanjuju sile što djeluju na graničnim površinama između dviju faza i to omogućuje nastanak pjene, odnosno emulzije s kapljevinama s kojima se voda inače ne bi miješala (npr. ulje) i vodene suspenzije s tvarima koje voda inače ne kvasi (npr. masnoće). Tenzidi su glavni sastojak detergenata. Osim toga, koriste se i kao emulgatori, omekšivači, za dezinfekciju, u kozmetici, u sredstvima za gašenje požara itd. [1].

Tenzidi imaju dva vrlo bitna svojstva, a to su adsorpcija i molekulsko samoudruživanje. Adsorpcija je tendencija molekula tenzida da se skupljaju na granici između dviju faza, najčešće između vodene i uljne faze pri čemu je hidrofilna glava okrenuta prema vodi, a nepolarni hidrofobni rep prema uljnoj fazi [1] što je prikazano na slici 2.

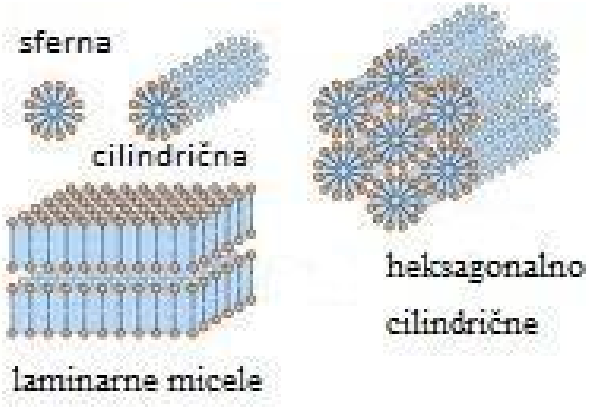


Slika 2. Orijentacija molekula tenzida između vodene i uljne faze [3]

Molekulsko samoudruživanje je tendencija molekula tenzida da se organiziraju u organizirane strukture te dolazi do stvaranja micela, tekućih kristala te dvosloja (slika 3). Oblici micela u vodenim otopinama su: kuglaste, cilindrične i laminarne [1]. Navedeni oblici micela su prikazani na slici 4.



Slika 3. Stvaranje: a) micela, b) tekućih kristala i c) dvosloja procesom molekulskog samoudruživanja [3]



Slika 4. Oblici micela [4]

2.1.1. Podjela tenzida

Tenzidi se s obzirom na elektrokemijsko ponašanje hidrofilne skupine dijele na ionske i neionske. Ionski tenzidi se potom dijele na anionske, kationske i amfolitske površinski aktivne tvari.

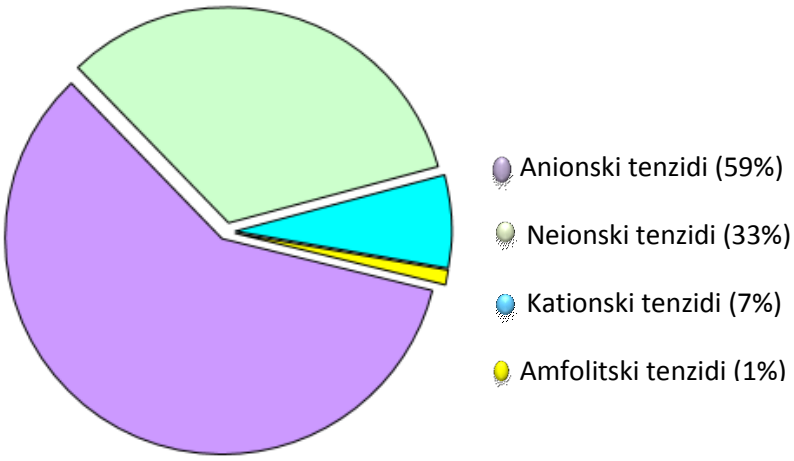
Anionski tenzidi sadrže jednu ili više funkcionalnih skupina. Te funkcionalne skupine u vodenim otopinama disociraju na negativno nabijene površinski aktivne ione. Uobičajene hidrofilne skupine anionskih tenzida su karboksilatna ($-COO^-$), sulfatna ($-OSO_3^-$) i sulfonatna (SO_3^-). Anionski tenzidi su najjeftiniji i najzastupljeniji tenzidi. Na tržištu se nalaze u obliku soli alkalnih metala.

Kationski tenzidi sadrže jednu ili više funkcionalnih skupina koje u vodenim otopinama disocijacijom daju pozitivno nabijene površinski aktivne ione. Koriste se kao baktericidi zbog toga što imaju tendenciju vezanja na negativno nabijene površine kao što su stanične membrane bakterija. Njihova primjena je nešto manja nego kod anionskih tenzida jer su troškovi proizvodnje vrlo skupi i uvjeti sinteze su zahtjevni. Uobičajena skupina kationskih tenzida je kvaterni amonijev kation ($-R_4N^+$).

Amfolitski tenzidi, ovisno o pH vrijednosti u vodenim otopinama mogu imati pozitivan ili negativan naboj ili jedno i drugo. U kiselim sredinama, hidrofilna skupina poprima svojstva kationskih tenzida. U alkalnoj vodenoj sredini se ponašaju kao anionski tenzidi. Uobičajene hidrofilne skupine amfolitskih tenzida su karboksibetainska ($-NR_2CH_2COO^-$) te sulfobetainska skupina ($-N(CH_3)_2C_3H_6SO_3^-$). Amfolitski tenzidi imaju dosta ograničenu primjenu zbog skupoće proizvodnje istih. Većinom se koriste u sredstvima posebno namijenjenim za osjetljivu kožu, kao što je dječja.

Neionski tenzidi u vodenim otopinama ne disociraju na ione. Podklasificiraju se ovisno o vrsti hidrofilne skupine. Hidrofilna skupina neionskih tenzida obično je polioksietilenska skupina ali postoje i neionski tenzidi s glicerilnim ili sorbitolskim skupinama. Neionski tenzidi su na drugom mjestu po proizvodnji sveukupnih tenzida. Prednosti neionskih tenzida su jak afinitet prema vodi zbog prirode njihovih funkcionalnih skupina, biorazgradivost te mogućnost kombiniranja s kationskim i anionskim tenzidima [5-7].

Proizvodnja pojedinih tenzida u svijetu je prikazana na slici 5.



Slika 5. Svjetska proizvodnja tenzida [8]

2.1.2. Anionski tenzidi

Najšire se primjenjuju i za pranje su najvažniji anionski tenzidi, ponajprije alkilbenzensulfonati ($R–C_6H_4–SO_3H$; R je ugljikovodična skupina), alkilsulfonati ($R–SO_3H$) i alkilsulfati ($RO–SO_3H$).

Anionski tenzidi su visoko pjeneće površinski aktivne tvari. Disocijacijom u vodenoj otopini daju organske anione i smanjuju napetost površine. Lako se raspršuju te se koriste u praškastim i tekućim detergentima. Osjetljivi su na tvrdoću vode pa se iz tog razloga tvrdoj vodi dodaju tvari koje kompleksiraju kalcij i magnezij [1].

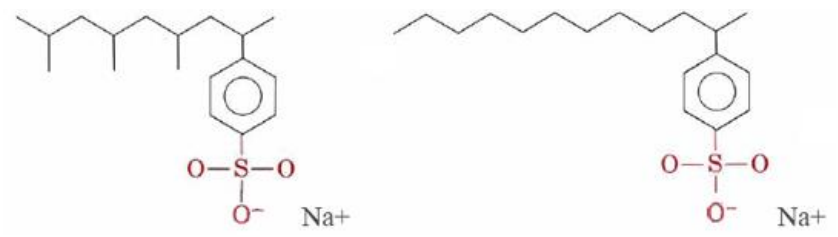
U anionske tenzide ubrajaju se alkilbenzensulfonati (ABS), linearni alkilbenzensulfonati (LAS), alkilsulfati, sulfati masnih alkohola, olefin sulfati i sulfonati, sulfatirani monogliceridi, sulfatirani eteri, sulfo (fosilne) smole, alkan sulfonati, fosfatni esteri, alkilizotionati, saharozni esteri, fluor tenzidi [1].

ABS su anionski tenzidi koji imaju razgranati alkilni lanac. S obzirom da se teško razgrađuju, upotrebljavaju se samo u slučajevima kod kojih neće doći do zagađenja prirodnih voda.

LAS su anionski tenzidi koji sadrže ravni alkilni lanac (10-13 ugljikovih atoma). Dobivaju se sulfoniranjem lineranih alkil-benzena. Za razliku od ABS, LAS se lako i brzo razgrađuju u

aerobnim uvjetima te imaju najpovoljniju cijenu na tržištu. Zajednička osobina im je da su osjetljivi na tvrdoću vode [1].

Strukture ABS i LAS su prikazane na slici 6.



Slika 6. Primjer ABS (lijevo) te LAS (desno) [9]

U novije vrijeme se pokušavaju razviti nove metode određivanja anionskih tenzida jer anionski tenzidi, zbog svoje vrlo široke upotrebe, imaju negativan utjecaj na okoliš. Također jedan od ciljeva je i detekcija što nižih koncentracija različitih tenzida u okolišu. U tablici 1. su prikazane vrste anionskih tenzida te kemijske strukture istih.

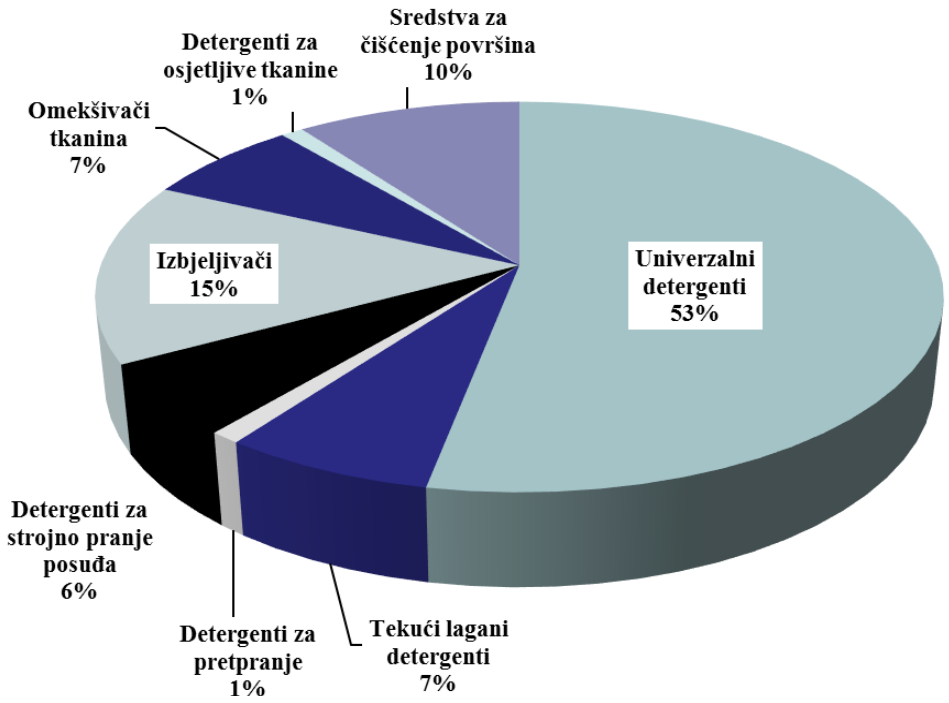
Tablica 1. Vrste anionskih tenzida i njihove kemijske strukture [1]

Kemijska struktura	Vrsta anionskih tenzida
$H_3C-(CH_2)_n-COO^-Na^+$ n = 10 do 20	Sapuni
$H_3C-(CH-CH_2)_n-C_6H_4-SO_3^-Na^+$ (CH₃ na CH) $H_3C-(CH_2)_n-C_6H_4-SO_3^-Na^+$	Alkilbenzensulfonati (ABS) Linearni alkilbenzensulfonati (LAS)
$H_3C-(CH_2)_n-O-SO_3^-Na^+$ n = 11 do 17	Alkilsulfati masnih alkohola
$H_3C-(CH_2)_m-O-(CH_2CH_2O)_n-SO_3^-Na^+$ m = 11 do 15 n = 2 do 3	Alkiletersulfati masnih alkohola
$H_3C-(CH_2)_m-CH(SO_3^-Na^+)-(CH_2)_n-CH_3$ m + n = 9 do 15	Sekundarni alkansulfonati
$H_3C-(CH_2)_m-CH=CH-(CH_2)_n-SO_3^-Na^+$ m + n = 9 do 15 n = 0, 1, 2, ... $H_3C-(CH_2)_n-CH(3)(OH)-CH_2-CH_2-SO_3^-Na^+$ n = 8 do 14 $H_3C-(CH_2)_n-CH(4)(OH)-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3^-Na^+$ n = 7 do 13	Olefinsulfonati (smjesa od 60 do 70% alkensulfonata, 30% 3- ili 4-hidroksisulfonata i do 10% disulfonata)
$H_3C-(CH_2)_n-CH(SO_3^-Na^+)-COOCH_3$ n = 7 do 13	Metilestersulfonat

2.2. Utjecaj na okoliš

Tenzidi u okoliš najviše dospijevaju putem otpadnih voda iz industrija ili kućanstava. Tenzidi prije puštanja u okoliš prolaze kroz procese biološke obrade, no to ne znači da dolazi do njihovog potpunog uklanjanja već da je njihova koncentracija smanjena. Kao primjer, početak biorazgradnje LAS-a uključuje omega oksidaciju terminalnog ugljika alkilnog lanca. Nakon toga dolazi do ß-oksidacije. Novonastale mono- i dikarboksilne sulfofenilne kiseline se dalje razgrađuju desulfonacijom te kidanjem aromatskog prstena [12].

Negativan učinak anionskih i drugih tenzida najviše se odražava na niže bakterije, alge i ribe. Duži period izloženosti velikim koncentracijama tenzida može imati ozbiljnije posljedice na više organizme, samim time i na čovjeka. Iz tog razloga, svaka zemlja ima propisane dozvoljene koncentracije tenzida u površinskim i otpadnim vodama. U Hrvatskoj dopuštene koncentracije za anionske tenzide iznose 1,0 mg/L u površinskim vodama i 10 mg/L u otpadnim vodama. Kontroli vodenih tokova doprinose i brojne metode za određivanje anionskih tenzida kao i razvitak tehnologija u smislu osjetljivijih i preciznijih uređaja sa što nižim granicama detekcije [12]. Na slici 7. su prikazani udjeli proizvodnje određenih proizvoda koji sadrže tenzide.



Slika 7. Potrošnja proizvoda za kućanstvo koji sadrže tenzide (podaci za 2000. godinu za SAD, ukupno 2.7 milijuna tona) [10]

2.3. Metode određivanja anionskih tenzida

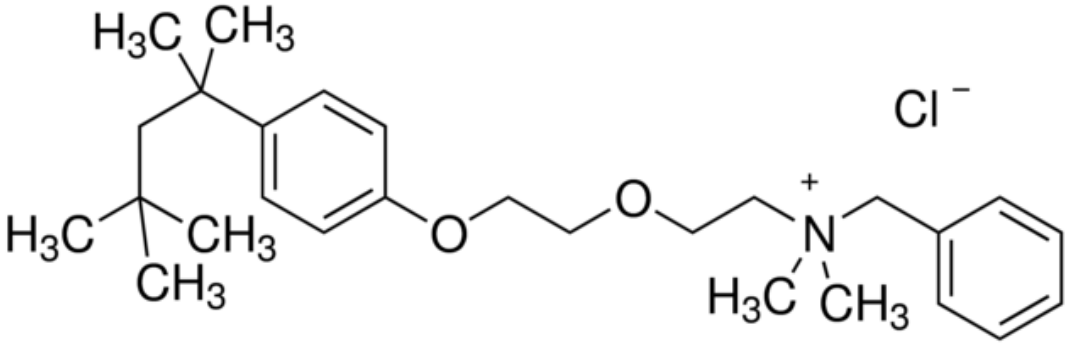
Anionski tenzidi se mogu odrediti sljedećim metodama: titracijskim metodama (turbidimetrijska, potenciometrijska i vizualna titracija), spektrofotometrijskim metodama, metodom injektiranja u protok te kromatografskim metodama. Kao referentne metode primijenjuju se MBAS (eng. *Methylene Blue Active Substances*) metoda (spektrofotometrija) i titracija u dvije faze.

MBAS je standardna metoda kojom se određuju vrlo male koncentracije anionskih tenzida u otpadnim vodama. Navedena metoda se zasniva na formiranju ionskog asocijata anionskog tenzida s kationskom bojom metilensko plavo prema sljedećoj reakciji:

$$Cat^+ + An^- \rightleftarrows CatAn \quad (1)$$

Dobiveni kompleks se potom ekstrahira s organskim otapalom i detektira pri valnoj duljini od 652 nm [13, 14].

Titracija u dvije faze je također standardna metoda te služi za kvantitativno određivanje sadržaja anionskih tenzida u sirovinama koje ih imaju u svom sastavu. Temelji se na formiranju ionskog asocijata između anionskog tenzida i kationskog titransa. Kationski titrans je benzetonijev klorid, poznat i pod komercijalnim nazivom Hyamine 1622, čija struktura je prikazana na slici 8. Hyamine 1622 koristi se uz miješani indikator (kisela otopina diimidijeva bromida i disulfin plavog) koji uzrokuje vrlo očit prijelaz u točki ekvivalencije [1].



Slika 8. Molekula diizobutil-fenoksietoksi-etil-dimetil-benzil-amonijeva klorida (Hyamine 1622) [15]

Titracija u dvije faze se bazira na reakciji anionskog tenzida s kationskim dijelom miješanog indikatora, diimidinijeva bromida (Dm^+Br^-) pri čemu se nastali ionski asocijat

ekstrahira u kloroformski sloj. Kloroform se boji u ružičasto, a vodeni sloj u žuto-zelenkasto (jednadžba 2). Nakon toga se dodaju mali obroci kationskog titransa koji potom reagira s ostacima anionskog tenzida i također se ekstrahira u kloroformski sloj.

$$Dm^+ + An^- \rightarrow DmAn \rightarrow kloroform \quad (2)$$

Daljnji dodaci kationskog titransa uzrokuju istiskivanje kationskog indikatora iz asocijata s anionskim tenzidom pri čemu ružičasta boja iz kloroformskog sloja migrira u vodeni. Taj proces je prikazan jednadžbom 3:

$$Cat^+ \text{ (voda)} + DmAn\ (CH_3Cl) \rightarrow CatAn\ (CHCl_3) + Dm^+ \text{ (voda)} \quad (3).$$

Kada se sav indikator istisne iz kloroformskog sloja, on postaje sive boje, što predstavlja završnu točku titracije. Daljnjim dodavanjem kationskog titransa, došlo bi do njegove reakcije s anionskim dijelom indikatora te bi se nastala sol ekstrahirala u kloroformski sloj i obojila ga u plavo što je znak da je završna točka premašena (jednadžba 4):

$$Cat^+ + DB^- \rightarrow CatDB \rightarrow kloroform \quad (4).$$

Kod vizualnih titracija, završna točka se određuje vizualno uz promjenu boje indikatora. Glavni nedostatak navedenih metoda je taj što je takav način određivanja završne točke prilično subjektivan. Potenciometrijske titracije i turbidimetrijske metode su preciznije jer se kod njih završna točka određuje instrumentalno. S obzirom na brojne nedostatke vizualnih titracija, kao što su primjena kancerogenih i otrovnih organskih otapala, veliki troškovi zbrinjavanja otpada i nemogućnost automatizacije, prednost se daje alternativnim metodama kao što je potenciometrija. Kromatografske metode se rjeđe koriste zbog svoje skupoće te dugotrajne pripreme uzoraka [1].

2.4. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala između dvije elektrode (referentne i indikatorske) kao funkcija dodanog volumena reagensa. Prilikom mjerenja kroz ćeliju teče jako mala električna struja koja ne utječe na stanje ravnoteže na elektrodama. Izmjereni potencijal elektrode proporcionalan je logaritmu aktiviteta iona u čiju je otopinu elektroda uronjena [13].

Referentna elektroda ima točno poznat elektrodni potencijal koji ne ovisi o koncentraciji analita. Idealna referentna elektroda mora biti jednostavne izvedbe sa stalnim elektrodnim potencijalom koji se ne mijenja pod utjecajem malih struja. Najpoznatija univerzalna referentna elektroda je standardna vodikova elektroda s potencijalom od 0,0 V. Zbog zahtjevnosti održavanja, standardna vodikova elektroda se zamjenjuje sekundarnim referentnim elektrodama čiji je potencijal određen u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. U sekundarne referentne elektrode se ubrajaju zasićena kalomelova elektroda ($Hg/HgCl_2$) i srebro/srebrov klorid elektroda (Ag/AgCl). Kao unutrašnji elektrolit u elektrodi Ag/AgCl se koristi otopina kalijeva klorida (KCl) koncentracije 3 $moldm^{-3}$.

Za razliku od referentne, potencijal indikatorske elektrode se mijenja ovisno o aktivitetu iona u elektrokemijskoj ćeliji. S obzirom na način nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini između elektrode i otopine, postoje metalne i membranske indikatorske elektrode. Kod metalnih, razlika potencijala nastaje na dodirnoj površini elektrode i otopine analita kao rezultat redoks reakcije na elektrodi. Kod membranskih elektroda razlika potencijala se uspostavlja prilikom prijenosa naboja pomoću iona, adsorpcijom, ekstrakcijom ili nekim drugim načinom između otopine analita i izmjenjivačke tvari u membrani [13].

Elektromotorna sila elektrokemijske ćelije određuje se mjerenjem razlike potencijala između referentne i indikatorske elektrode. Prema dogovoru, indikatorska elektroda je katoda, a referentna elektroda je anoda. Elektromotorna sila je jednaka vrijednosti potencijala katode (E_K) umanjenog za iznos potencijala anode (E_A) i uvećanog za iznos kontaktnog potencijala ($E_{kon.}$) prema sljedećoj jednadžbi:

$$E_{ćelije} = E_K - E_A + E_{kon.} \quad (5).$$

Kontaktni potencijal se uspostavlja kada ioni migriraju iz područja veće u područje manje koncentracije na granici dvaju elektrolita [13]. Promjena koncentracije otopine će dovesti do

promjene potencijala indikatorske elektrode. Potencijal indikatorske elektrode je određen Nernstovom jednadžbom koja vrijedi samo u idealnim uvjetima (jednadžba 6) [13]:

$E = E^0 + \frac{2{,}303 * RT}{nF} \log a$, pri čemu je: (6)

E = elektrodni potencijal

E^0 = standardni elektrodni potencijal

R = plinska konstanta, 8,314 $JK^{-1}mol^{-1}$

T = temperatura u kelvinima

n = naboj iona

F = Faradayeva konstanta, 96500 C

a = aktivitet analita

Aktivitet je mjerilo interakcije različitih molekula u sustavu koji nije idealan, a predstavlja djelotvornu koncentraciju iona, koja je najčešće manja od stvarne koncentracije iona u otopini. Aktivitet iona je jednak umnošku srednjeg koeficijenta aktiviteta (f) i molarne koncentracije iona (c) što se može vidjeti u prikazu jednadžbe 7 [13]:

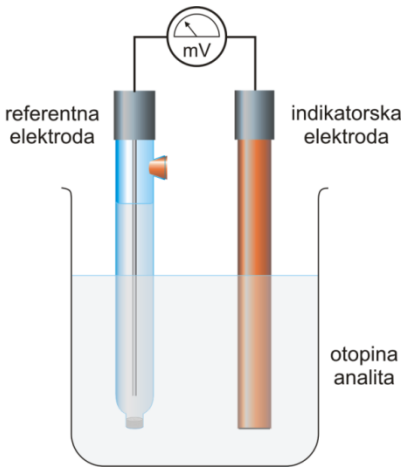
$$a = f \cdot c \quad (7).$$

Vrijednost koeficijenta aktiviteta u idealnim uvjetima iznosi 1, što bi značilo da je aktivitet iona jednak njegovoj koncentraciji [1].

2.4.1. Ion-selektivne elektrode

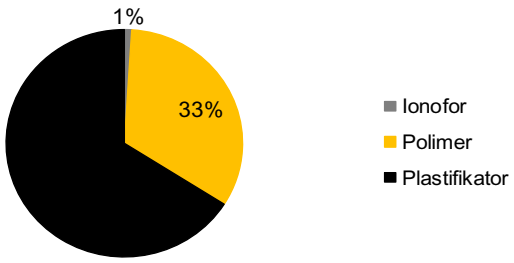
Ion-selektivne elektrode (ISE) su elektrokemijski senzori za potenciometrijsko određivanje analita. Potencijal ISE je ovisan o koncentraciji određene ionske vrste u otopini. Mogu se primjenjivati za mjerenja koncentracija tenzida direktnom potenciometrijom ili potenciometrijskom titracijom.

Mjerenje ISE se izvodi u elektrokemijskoj mjernoj ćeliji koja je sastavljena od galvanskih polučlanaka: ionsko-selektivne elektrode i referentne elektrode. Elektrode su povezane potenciometrom [1] (slika 9).



Slika 9. Ćelija s dva galvanska polučlanka: referentnom i indikatorskom elektrodom [14]

ISE prema sastavu membrana mogu biti s čvrstom membranom i s ion-izmjenjivačkom membranom kod kojih membrana sadrži tvar koja posjeduje sposobnost izmjene iona. Ovakve elektrode mogu biti izrađene od posebne vrste stakla kao što je slučaj sa staklenom pH elektrodom ili od neke organske ionsko-izmjenjivačke tvari koja je otopljena u određenom otapalu u plastičnom matriksu. Membrane današnjih ISE se obično sastoje od plastifikatora, PVC matrice i ionskog para, ionofora, koji je odgovoran za selektivan odziv na određeni ion. Sastav PVC membrane je prikazan na slici 10. ISE se primjenjuju u brojnim istraživačkim poljima, zavaljujući nizu prednosti koje posjeduju, a to su: brz odziv, jednostavnost mjerenja, ekološka prihvatljivost, vrlo mala potrošnja kemikalija, niska cijena, niska granica detekcije te visoka osjetljivost. Sintezom novih senzorskih materijala za određivanje anionskih tenzida može se postići veća selektivnost i osjetljivost, niže granice detekcije te šire radno područje [11].



Slika 10. Uobičajeni sastav tekuće PVC membrane [2]

2.4.1.1. Osobine ISE s polimernom membranom

Svi senzori imaju određena svojstva, stoga i ISE imaju karakteristične osobine, a to su: selektivnost i dinamičko područje, područje linearnosti, radno područje, granica kvantifikacije i granica detekcije, vrijeme odziva, točnost, preciznost i istinitost [18].

2.4.1.1.1. Selektivnost i dinamičko područje

Vrlo bitno obilježje potenciometrijskog senzora je selektivnost. Selektivnost je bitna zbog određivanja analita u prisutnosti drugih molekulskih vrsta koje utječu na odzivni signal. Specifičnost je definirana kada na membranski potencijal utječe samo jedan određeni ion u otopini, odnosno elektroda je specifična kada na njezin potencijal ne utječu druge specije u otopini uzorka.

U membrani, dolazi do difuzije ionskih vrsta. Difuzijski potencijal ovisi o materijalu membrane i o debljini difuzijskog sloja membrane. U elektrolitnoj otopini ioni su hidratizirani, a kad prelaze u fazu membrane oni se trebaju osloboditi hidratacijske sfere i za to je potrebna određena energija, odnosno energija hidratacije. Reakcija vezanja aktivne molekulske vrste iz otopine i membrane može se odvijati adsorpcijom ili apsorpcijom (kada se aktivna vezna mjesta membrane nalaze u debljem sloju membrane).

Reakcija ionske izmjene aktivne molekulske vrste (X) s membranom se može prikazati jednadžbom 8:

$$X_{\text{otopina}} \leftrightarrows X_{\text{membrana}} \qquad (8).$$

Kod tekućih membrana koncentracija veznih mjesta određena je koncentracijom ionofora. Tako se određenim izborom ionofora može utjecati na selektivnost za određenu ionsku vrstu. To se može postići međumolekulskim stvaranjem kompleksa (RX_m) molekule primatelja (R_m) i ionske vrste koju je potrebno odrediti [19].

U membrani se uspostavlja ravnoteža između veznog i neveznog mjesta analita, gdje je X količina analita koja prelazi iz otopine analita u membranu, prema jednadžbi 9:

$$R_m + X_m \leftrightarrows RX_m \quad (9).$$

Dinamičko područje potenciometrijskog senzora je jednako razlici maksimalnog i minimalnog aktiviteta zauzetih veznih mjesta (a_{RX_m}) u membrani. To je područje u kojem senzor daje odziv [19]. Dinamičko područje izračunava se prema izrazu:

$$\text{dinamičko područje} = (a_{RX_m})\text{maks.} - (a_{RX_m})\text{min.} \quad (10).$$

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

$$E = \text{konst.} \pm \frac{2.303\,RT}{z_A F} \log(a_A + \sum k_{A,B}\, a_B^{\frac{z_A}{z_B}}) \quad (11)$$

gdje je:

a_A - aktivitet iona za koji je elektroda selektivna

z_A - naboj iona A

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

a_B - aktivitet iona B

z_B - naboj iona B [19].

2.4.1.1.2. Područje linearnosti

Nagib linearnog dijela kalibracijske krivulje pri 298 K iznosi 59.16 mV za jednovalentne ione, a 29.58 mV za dvovalentne ione. Pri vrlo malim i velikim aktivitetima dolazi do odstupanja od linearnosti. To je područje u kojem elektroda počinje gubiti osjetljivost za primarni ion. Linearnost se može definirati kao mogućnost senzora da unutar određenog koncentracijskog područja daje odziv proporcionalan koncentraciji analita u uzorku [18]. Ispitivanje se provodi na pet koncentracija u željenom radnom području metode. Određuje se matematički i grafički prema jednadžbi:

$$y = a \cdot x + b \tag{12}$$

gdje je:

y = mjereni parametar

a = odsječak na ordinati

x = koncentracija

b = nagib pravca.

2.4.1.1.3. Radno područje

Radno područje je raspon između gornje i donje granice koncentracije analita unutar kojeg senzor ima prihvatljivu točnost, preciznost, linearnost i Nernstovski nagib [18].

2.4.1.1.4. Granica kvantifikacije i granica detekcije

Granica detekcije je najmanje količina analita koja se može dokazati. Pri niskim koncentracijama ispitivanog iona dolazi do pojave donje granice detekcije i odstupanja od Nernstovog nagiba pravca. Do toga može doći zbog prisustva interferirajućih iona ili ako

tekuća membrana zahtjeva zamjenu, dok do povećanja nagiba pravca može doći zbog povećanja temperature [18].

Granica kvantifikacije je najmanja količina analita koja se može kvantitativno odrediti.

2.4.1.1.5. Vrijeme odziva

Vrijeme odziva se definira kao vrijeme koje protekne od trenutka prvog kontakta referentne i indikatorske elektrode s otopinom ili od promjene koncentracije primarnog iona do trenutka u kojem se potencijal ne mijenja više od 1 mV ili u kojem je dosegao više od 90% konačne vrijednosti. Vrijeme odgovora ovisi o tipu elektrode, smetnjama, veličini i smjeru promjena koncentracije i temperaturi [20].

2.4.1.1.6. Točnost, preciznost i istinitost

Točnost je stupanj podudarnosti između rezultata ispitivanja i prihvaćene referentne vrijednosti [14]. Kako bi mjerenje bilo točno mjereni podaci ne smiju odstupati više od ± 5%.

Preciznost senzora je slaganje između niza provedenih mjerenja iz istog uzorka prema propisanom analitičkom postupku [18]. Preciznost se iskazuje: standardnim odstupanjem, varijancom (srednje kvadratno odstupanje) i relativnim standardnim odstupanjem.

Istinitost je stupanj podudarnosti između srednje vrijednosti i prihvaćene referentne vrijednosti [18]. Istinitost se izračunava kao sustavna pogreška mjernog uređaja, a računa se kao razlika aritmetičke sredine i referentne vrijednosti.

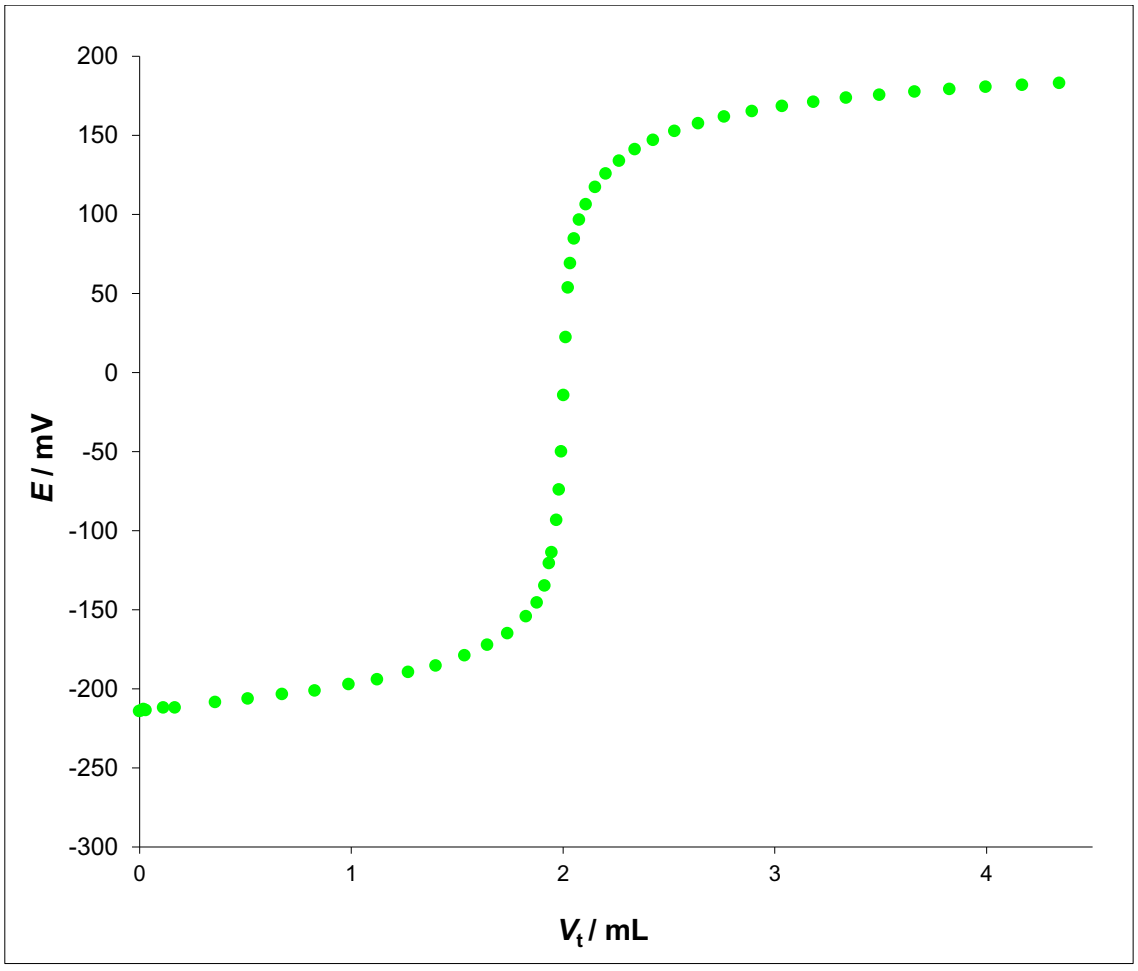
2.4.2. Potenciometrijska titracija

Potenciometrijska titracija je volumetrijska metoda pri kojoj se za određivanje završne točke titracije koristi ion-selektivna elektroda kao detektor. Razlika potencijala između indikatorske i referentne elektrode, kao funkcija volumena dodanog titransa čini osnovu svih

potenciometrijskih titracijskih krivulja. Titrans reagira s analitom te nastaju ionski asocijati prema jednadžbi 13:

$$Cat^+ + An^- \rightleftarrows CatAn \qquad (13).$$

Nastankom ionskog asocijata mijenja se aktivitet iona u otopini, a samim time i potencijal elektrode. Oblik titracijskih krivulja je sigmoidan što se vidi na slici 11. Dio krivulje na kojom se može vidjeti nagla promjena potencijala predstavlja točku ekvivalencije. Ona predstavlja trenutak kada je u otopinu koja se titrira dodana ekvivalentna množina tvari kojom se titrira [17].



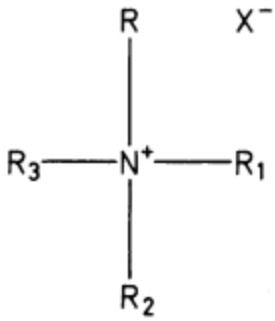
Slika 11. Prikaz sigmoidnog oblika titracijskih krivulja

2.4.3. Direktna potenciometrija

Direktna potenciometrija je brz i jednostavan način određivanja kationa i aniona. Metoda se zasniva na mjerenju elektrodnog potencijala indikatorske elektrode koja je uronjena u otopinu nepoznate koncentracije i u otopinu koja sadrži poznatu koncentraciju analita. Prvo se pripremi serija otopina različitih koncentracija. Tim otopinama se mjeri elektrodni potencijal nakon čega se konstruira baždarni dijagram ovisnosti elektrodnog potencijala (E/mV) o logaritmu aktiviteta (log a) iona u otopini. Za određivanje nepoznatog aktiviteta kao i za izračun drugih odzivnih karakteristika se koristio linearni dio dobivene krivulje [13, 17]

2.5. Kvaterne amonijeve soli

Kvaterne amonijeve soli su spojevi koji sadrže pozitivan dušikov atom na koji je vezan bar jedan hidrofobni ugljikovodični lanac. Ostale skupine vezane za dušik mogu sadržavati N-C ili O-C vezu. Struktura kvaterne amonijeve soli je prikazana na slici 12. Mogu biti razgranate ili linearne, zasićene ili nezasićene i aromatske ili alifatske. Obično se dobivaju reakcijom tercijarnih amina s alkil halidima. Industrijski se dobivaju kao otopine procesom pročišćavanja koji je težak i neisplativ. Mogu biti kationski tenzidi uz uvjet da je barem jedan supstituent na dušikovom atomu dugi ugljikovodični lanac (oko 10 ili više C atoma) koji djeluje kao hidrofobni rep tenzida, a pozitivno nabijen dušikov atom djeluje kao glava molekule tenzida [22].



Slika 12. Struktura kvaterne amonijeve soli

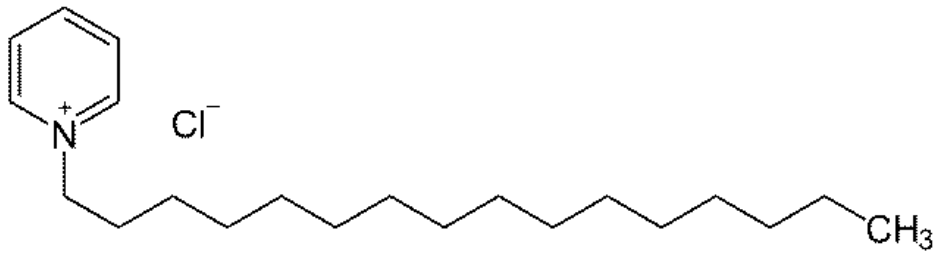
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Reagensi i materijali

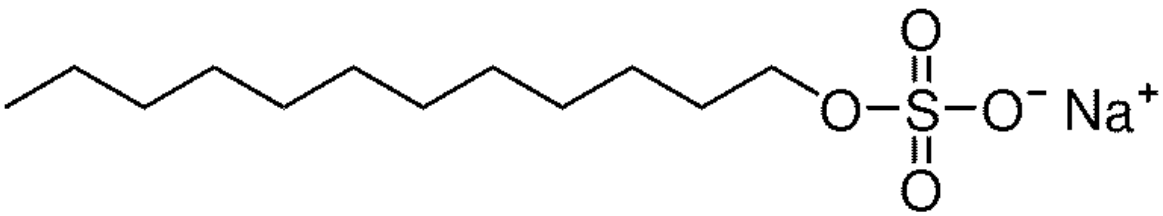
Za sintezu i pročišćavanje ionskog para korišteni su natrijev tetrafenilborat (NaTPB, Acros Organics, Belgija) koncentracije $2 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3}, novosintetizirane kvaterne amonijeve soli, etanol za otapanje soli (Gram-Mol, Hrvatska), diklor-metan (T.T.T., Hrvatska) za ekstrakciju ionskog para, bezvodni natrijev sulfat (Na_2SO_4, Kemika, Hrvatska) za sušenje organskog ekstrakta te dietil-eter (Carlo Erba Reagent, Italija) i metanol (Kemika, Hrvatska).

Za pripremu tekuće membrane koristili su se plastifikator 2-nitrofeniloktileter (*o*-NPOE Fluka, Švicarska), tetrahidrofuran kao otapalo (THF, Fisher Scientific, UK), polimerni matriks polivinil klorid (PVC, Fluka, Švicarska) i senzorski materijal.

Za tritraciju, kao titrans se koristila otopina cetilpiridinijeva klorida (CPC, slika 13, Merck, Njemačka) koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3} te kao analit otopina natrijevog dodecilsulfata (NaDDS, slika 14, Fluka, Švicarska) koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3}.



Slika 13. Prikaz molekule cetilpiridijeva klorida (CPC, $C_{21}H_{38}ClN$)

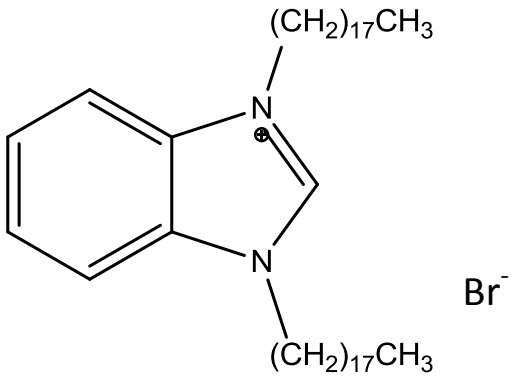


Slika 14. Prikaz molekule natrijeva dodecilsulfata (NaDDS, $C_{12}H_{25}NaO_4S$)

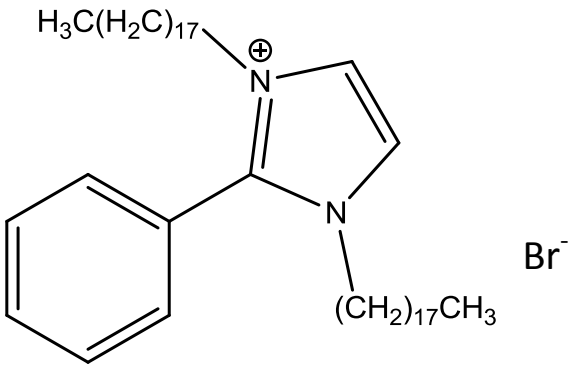
3.2. Novosintetizirane kvaterne amonijeve soli

Sintetizirane dugolančane kvaterne amonijeve soli imidazola, triazola i piperidina korištene su za pripremu novih senzorskih materijala pri konstrukciji tenzidnih elektroda. Niz dušikovih heterocikla koji sadrže velike alkilne i polialkilne lance je pripremljen u obliku kvaternih amonijevih soli. Sve dobivene kvaterne amonijeve soli djeluju kao kationski tenzidi, posjeduju dugi ugljikovodični lanac od osamnaest ugljikovih atoma i pozitivno nabijeni dušikov atom. Dobivanje se vršilo SN2 reakcijom alkiliranja različitih dušikovih heterocikla alkilhalogenidom 1-bromooktadekanom. Kemijske formule sintetiziranih spojeva potvrđene su elementarnom analizom, a struktura je objašnjena pomoću ^{1}H NMR spektra i spektrima masene spektrometrije. Na slikama 15. do 19. su prikazane strukture, kemijske formule te molarne mase korištenih novosintetiziranih kvaternih amonijevih soli.

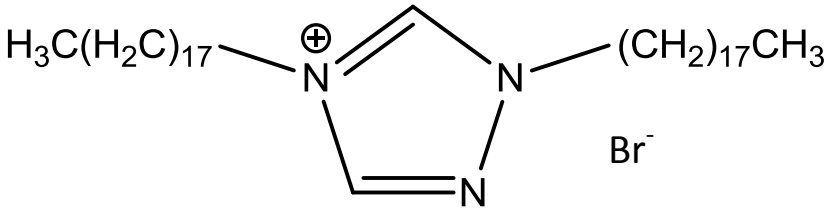
Sinteza novih kvaternih amonijevih soli nije bila dio ovog diplomskog rada.



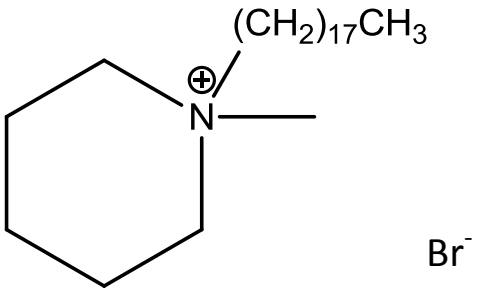
Slika 15. Prikaz strukture 1,3-dioktadecil-1*H*-benzo[*d*]imidazol-3-ijeva bromida (MJ1-TPB), Kemijska formula: $C_{43}H_{79}BrN_2$, M = 704,00 g/mol



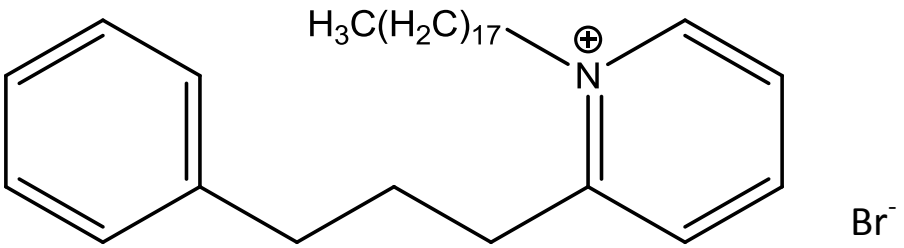
Slika 16. Prikaz strukture 1,3-dioktadecil-2-fenil-1*H*-imidazol-3-ijeva bromida (MJ8-TPB), Kemijska formula: $C_{45}H_{81}BrN_2$, M = 730,04 g/mol



Slika 17. Prikaz strukture 1,4-dioktadecil-1*H*-1,2,4-triazol-4-ijeva bromida (MJ22-TPB), Kemijska formula: $C_{38}H_{76}BrN_3$, M = 654,93 g/mol



Slika 18. Prikaz strukture 1-metil-1-oktadecilpiperidin-1-ijeva bromida (MJ28-TPB), Kemijska formula: $C_{24}H_{50}BrN$, M = 432,56 g/mol



Slika 19. Prikaz strukture 1-oktadecil-2-(3-fenilpropil)piridin-1-ijeva bromida (MJ29-TPB), Kemijska formula: $C_{32}H_{52}BrN$, M = 530,67 g/mol

3.3. Pribor i aparatura

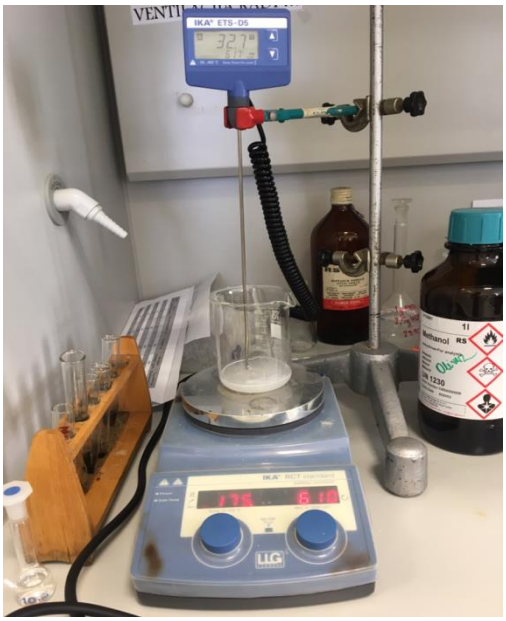
Za pripremu i izolaciju ionskog para korišten je klasični laboratorijski pribor koji podrazumijeva menzure raznih volumena (10 cm^3, 30 cm^3 i 50 cm^3), plastične lađice, tikvicu s okruglim dnom volumena 200 cm^3, Erlenmeyerovu tikvicu s brušenim grlom i čepom volumena 100 cm^3, staklenu čašu volumena 100 cm^3, lijevak za odjeljivanje volumena 250 cm^3, lijevak za filtraciju, magnetsku miješalicu, magnet, uparivač i ultrazvučnu kupelj.

Za potenciometrijsku titraciju i direktnu potenciometriju korišten je automatski univerzalni titrator 794 Basic Titrino i pripadajuća jedinica za doziranje 806 Exchange Unit te magnetska mješalica 728 Stirer. Sustavom je upravljano programom Tiamo 1.1. (za potenciometrijske titracije) te programom vlastite izrade (za direktnu potenciometriju), a cijeli sustav osim programa vlastite izrade je proizvod tvrtke Metrohm iz Švicarske. Elektrodni sustav sastojao se od indikatorske Philipsove elektrode s membranom koja je sadržavala novi senzorski materijal i otopinom natrijeva klorida koncentracije 3 $moldm^{-3}$ kao elektrolitom te referentne srebro/srebrov klorid elektrode koja je za unutrašnji elektrolit imala otopinu kalijeva klorida koncentracije 3 $moldm^{-3}$. Indikatorske elektrode su između mjerenja čuvane u destiliranoj vodi.

3.4. Postupak

3.4.1. Sinteza ionskog para

U čaši je u ultračistoj vodi uz miješanje na magnetskoj miješalici pri povišenoj temperaturi otapana kvaterna amonijeva sol. Temperatura je postupno povećavana te je dodavan etanol radi efikasnijeg otapanja soli (slika 20). Nakon što je sol otopljena, u čašu je dodan NaTPB pri čemu je nastao bijeli talog. Otapalo je upareno uz pomoć uparivača do zadnje kapi (slika 21).



Slika 20. Otapanje kvaterne amonijeve soli uz zagrijavanje i dodatak etanola



Slika 21. Uparavanje smjese nakon dodatka NaTPB

Nakon što se dobio gotovo suhi talog, u tikvicu je dodano 50 cm^3 ultračiste vode te 30 cm^3 diklor-metana. Smjesa je prelivena u lijevak za odjeljivanje i dobro izmućkana. Donji sloj (diklor-metan) je skupljen u staklenu čašu, a gornji vodeni sloj je još dva puta izmućkan s po 30 cm^3 diklor-metana (slika 22). Dobiveni sakupljeni ekstrakt je ispran 3 puta s po 50 cm^3 ultračiste vode postupkom ekstrakcije te osušen bezvodnim natrijevim sulfatom (Na_2SO_4). Smjesa je profiltrirana preko suhog naboranog filter papira i ostavljena na sobnoj temperaturi nekoliko sati da ispare otapala. Suhom talogu je dodana smjesa dietil-etera i metanola u omjeru 1:1 nakon čega je slijedilo miješanje u ultrazvučnoj kupelji, što je prikazano na slici 23. Otopina je ostavljena u zamrzivaču da smjesa otapala ispari.

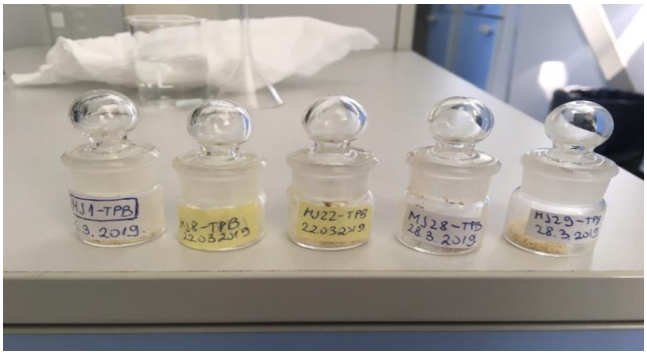


Slika 22. Postupak ekstrakcije



Slika 23. Otapanje smjese na ultrazvučnoj kupelji

Dobiven je izolirani i pročišćeni kompleks MJ1-TPB koji je korišten kao senzorski materijal za pripravu tekuće membrane tenzidno-selektivne elektrode. Postupak se ponavljao za svaku novosintetiziranu kvaternu amonijevu sol te je tako dobiveno 5 senzorskih materijala: MJ1-TPB, MJ8-TPB, MJ22-TPB, MJ28-TPB te MJ29-TPB. Svi dobiveni senzorski materijali su prikazani na slici 24.



Slika 24. Dobiveni senzorski materijali MJ1-TPB, MJ8-TPB, MJ22-TPB, MJ28-TPB te MJ29-TPB

3.4.2. Priprema membrane

Odvagano je 0,0018 g dobivenog ionskog para te otopljeno u $2 \cdot 10^{-3}$ dm^3 THF uz miješanje u ultrazvučnoj kupelji. Zatim je priređena otopina koja sadrži 0,06 g PVC i 115 µL *o*-NPOE. U tu novonastalu otopinu je dodana otopina dobivenog ionskog para i THF. Sve je pomiješano u ultrazvučnoj kupelji dok se svi sastojci nisu u potpunosti otopili. Dobivena otopina je izlivena u stakleni prsten promjera 24 mm pričvršćen na staklenu ploču, koji je potom prekriven filter papirom. To sve je ostavljeno stajati 24 sata kao bi isparilo otapalo nakon čega su izrezani diskovi promjera 7 mm uz pomoć rezača što je prikazano na slici 25. Izrezani disk, odnosno membrana je montiran u tijelo Philipsove elektrode.



Slika 25. Prikaz pripreme membrana

3.4.3. Postupak mjerenja

Pri potenciometrijskim titracijama otopina 2 cm^3 NaDDS koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$ i 23 cm^3 ultračiste vode je titrirana s CPC koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$. Sva mjerenja su ponovljena najmanje 5 puta. Iz titracijskih krivulja su očitane završne točke titracija. Titracijska krivulja prikazuje ovisnost elektrodnog potencijala o volumenu titransa, a dobivena je pomoću Microsoft Excel programa. Završna točka se određuje u području s najvećom promjenom potencijala koristeći metodu prve derivacije.

Za mjerenje odzivnih karakteristika senzora na anionski tenzid korištene su 2 koncentracije natrijeva dodecilsulfata: $1 \cdot 10^{-2}$ $moldm^{-3}$ i $5 \cdot 10^{-5}$ $moldm^{-3}$. Mjerenje se izvodilo u 20 cm^3 ultračiste vode u koju je u intervalima dodavan anionski tenzid. U programu Microsoft Excel su obrađeni podaci tako da su se računali nagib (eng. *slope*) dobivenog pravca za obje koncentracije te određeni parametri kao što su granica detekcije, radno područje i sl. Na slici 26. su prikazani potrebni uređaji i aparatura za postupak mjerenja.



Slika 26. Univerzalni titrator 794 Basic titrino korišten za potenciometrijske titracije

4. REZULTATI I RASPRAVA

Pet novosintetiziranih senzorskih materijala inkorporirano je u membrane tenzidno-selektivnih elektroda. Nakon sastavljanja, elektrode su prvo korištene za titraciju čistog anionskog tenzida radi uspostave ravnoteže u membrani. U tu svrhu, 2 cm^3 NaDDS koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$ i 23 cm^3 ultračiste vode titrirano je s CPC koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$. Utrošak titransa u završnoj točki (EP) izračunat je na temelju derivacijske krivulje. Sva mjerenje ponovljena su najmanje 5 puta.

Slijedila su ispitivanja odzivnih karakteristika senzora na NaDDS u koncentracijskom području između $2,5 \cdot 10^{-8}$ i $5,0 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$ u ultračistoj vodi. Sva mjerenja ponovljena su najmanje 5 puta.

Elektromotorna sila koja se uspostavlja na membrani senzora uronjenih u otopinu analita anionskog tenzida NaDDS, definirana je prema jednadžbi 14:

$$E = E^0 - \log a(An^-) \tag{14}$$

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

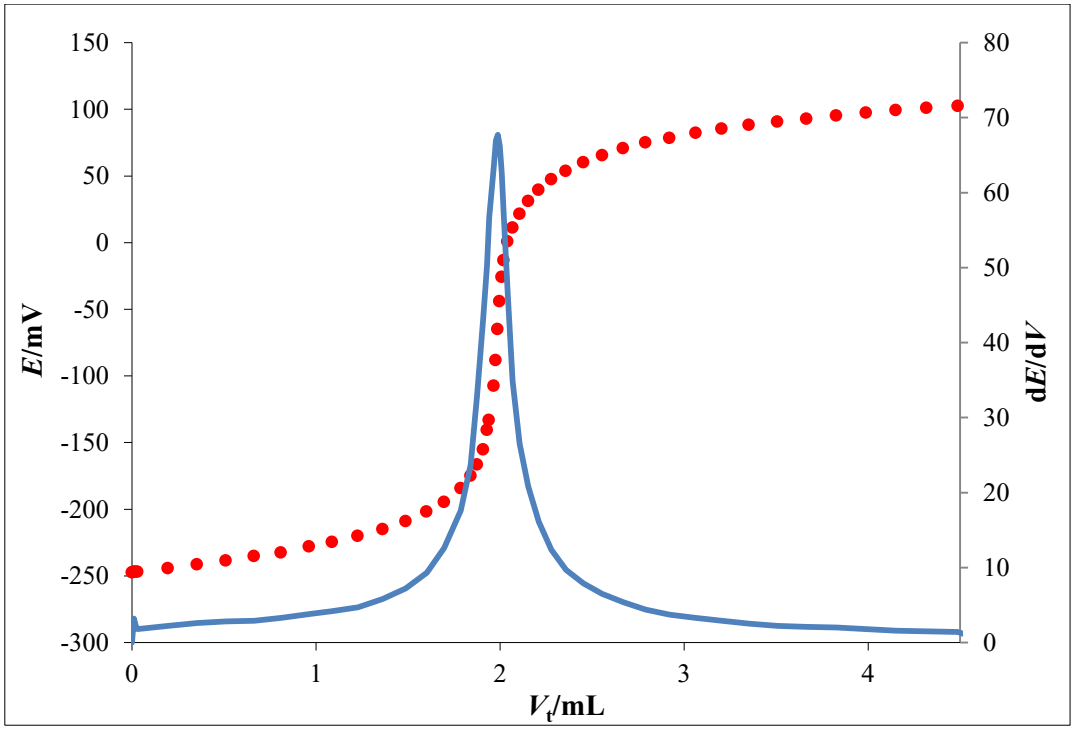
$$S = \frac{2,303RT}{zF} \tag{15}.$$

S prema teorijskoj vrijednosti iznosi -0,059 V pri temperaturi od 298 K za jednovalentne anione.

4.1. Testiranje MJ1-TPB senzora

4.1.1. Titracija anionskog tenzida koristeći MJ1-TPB senzor

Titracijska i derivacijska krivulja dobivene pri titraciji anionskog tenzida NaDDS koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3} s titransom CPC iste koncentracije prikazane su na slici 27.



Slika 27. Potenciometrijska titracijska krivulja (●) i njena prva derivacija (—) za NaDDS (c = $4 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3}) uz CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3}) kao titrans i MJ1-TPB senzor kao detektor završne točke titracije

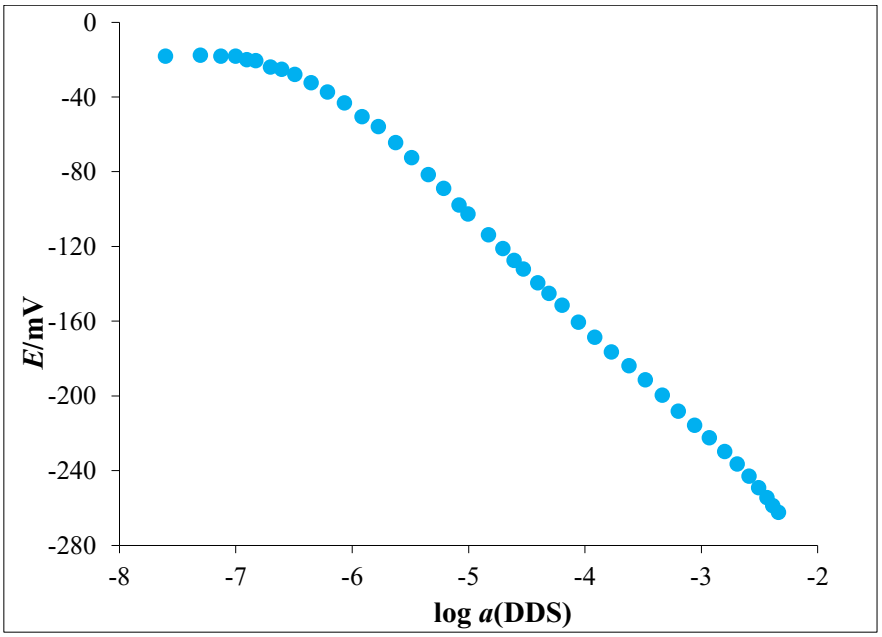
Podaci dobiveni potenciometrijskim titracijama koristeći CPC kao titrans prikazani su u tablici 2. Svi rezultati su dobiveni na temelju 5 ponavljanja potenciometrijskih titracija.

Tablica 2: Statistika određivanja NaDDS uz CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3}) kao titrans i MJ1-TPB senzor kao detektor završne točke titracije

Skok potencijala u EP/mV		298,6
Vrijednost potencijala u EP/mV		-59,5 ± 8,4
Vrijednost prve derivacije u EP/mVcm^{-3}		68,1 ± 0,4
Točnost/%		99,5
Preciznost	SD	0,2491
	RSD	0,0025
	CV	0,2504

4.1.2. Ispitivanje odzivnih karakteristika MJ1-TPB senzora na anionski tenzid

Na slici 28. se mogu vidjeti rezultati ispitivanja odziva MJ1-TPB elektrode na NaDDS. Na y-osi su prikazane vrijednosti potencijala izraženog u mV, dok su na x-osi nanesene vrijednosti logaritma aktiviteta.



Slika 28. Odzivne karakteristike MJ1-TPB senzora na NaDDS u vodi

Statistička obrada odzivnih karakteristika MJ1-TPB senzora na NaDDS temeljena na seriji od pet mjerenja uz uporabu regresijske analize, dana je u tablici 3.

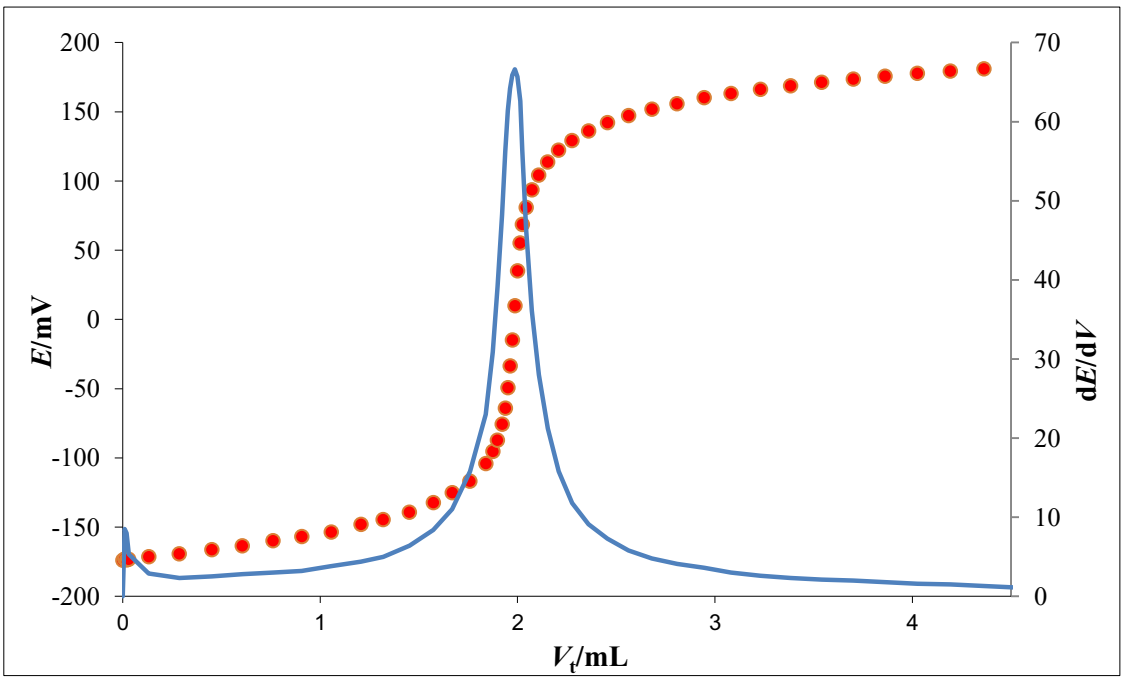
Tablica 3: Statistika odzivnih karakteristika MJ1-TPB senzora za NaDDS

Nagib/mV/dekada aktiviteta	Standardna pogreška	Koeficijent korelacije	Donja granica detekcije/ ($moldm^{-3}$)	Radno područje/ ($moldm^{-3}$)
-57,7 ± 0.8	2,8	0,9986	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7} – 5,0 \cdot 10^{-3}$

4.2. Testiranje MJ8-TPB senzora

4.2.1. Titracija anionskog tenzida koristeći MJ8-TPB senzor

Titracijska i derivacijska krivulja dobivene pri titraciji anionskog tenzida NaDDS koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$ s titransom CPC iste koncentracije prikazane su na slici 29.



Slika 29. Potenciometrijska titracijska krivulja (●) i njena prva derivacija (—) za NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$) uz CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$) kao titrans i MJ8-TPB senzor kao detektor završne točke titracije

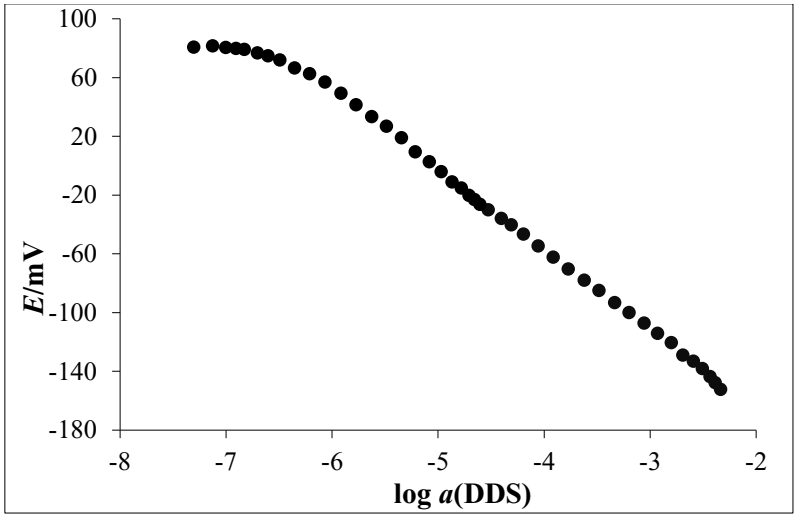
Podaci dobiveni potenciometrijskim titracijama koristeći CPC kao titrans prikazani su u tablici 4. Svi rezultati su dobiveni na temelju 5 ponavljanja potenciometrijskih titracija.

Tablica 4: Statistika određivanja NaDDS uz CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3}) kao titrans i MJ8-TPB senzor kao detektor završne točke titracije

Skok potencijala u EP/mV		291,9
Vrijednost potencijala u EP/mV		13,3 ± 2,3
Vrijednost prve derivacije u EP/mVcm^{-3}		66,2 ± 2,0
Točnost/%		99,6
Preciznost	SD	0,4089
	RSD	0,0041
	CV	0,4105

4.2.2. Ispitivanje odzivnih karakteristika MJ8-TPB senzora na anionski tenzid

Na slici 30. se mogu vidjeti rezultati ispitivanja odziva MJ8-TPB elektrode na NaDDS. Na y-osi su prikazane vrijednosti potencijala izraženog u mV, dok su na x-osi nanesene vrijednosti logaritma aktiviteta.



Slika 30. Odzivne karakteristike MJ8-TPB senzora na NaDDS u vodi

Statistička obrada odzivnih karakteristika MJ8-TPB senzora na NaDDS temeljena na seriji od pet mjerenja uz uporabu regresijske analize, dana je u tablici 5.

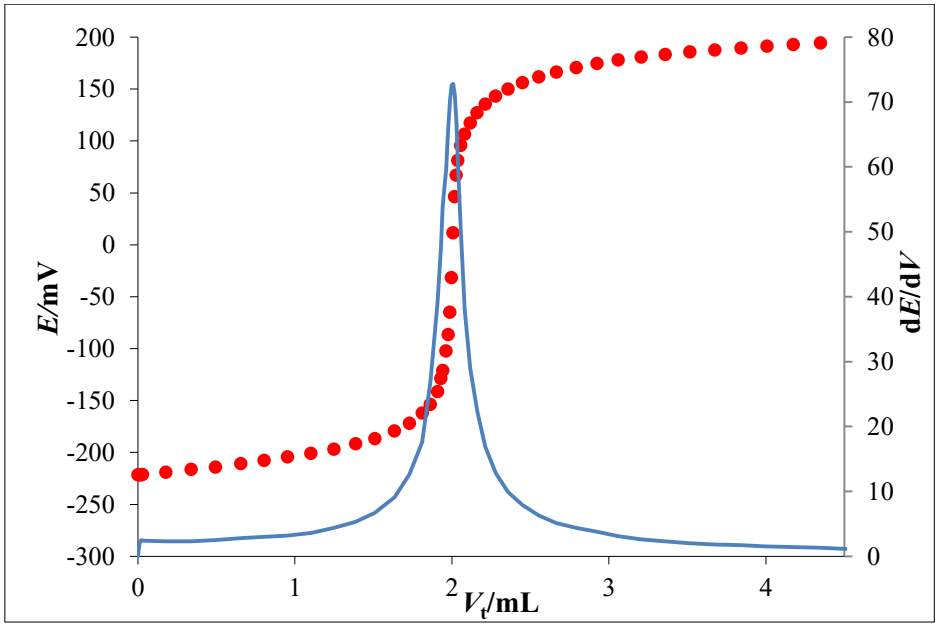
Tablica 5: Statistika odzivnih karakteristika MJ8-TPB senzora za NaDDS

Nagib/mV/dekada aktiviteta	Standardna pogreška	Koeficijent korelacije	Donja granica detekcije/ ($moldm^{-3}$)	Radno područje/ ($moldm^{-3}$)
-54,7 ± 0,6	1,4	0,9993	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7} – 5,0 \cdot 10^{-3}$

4.3. Testiranje MJ22-TPB senzora

4.3.1. Titracija anionskog tenzida koristeći MJ22-TPB senzor

Titracijska i derivacijska krivulja dobivene pri titraciji anionskog tenzida NaDDS koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$ s titransom CPC iste koncentracije prikazane su na slici 31.



Slika 31. Potenciometrijska titracijska krivulja (●) i njena prva derivacija (—) za NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$) uz CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$) kao titrans i MJ22-TPB senzor kao detektor završne točke titracije

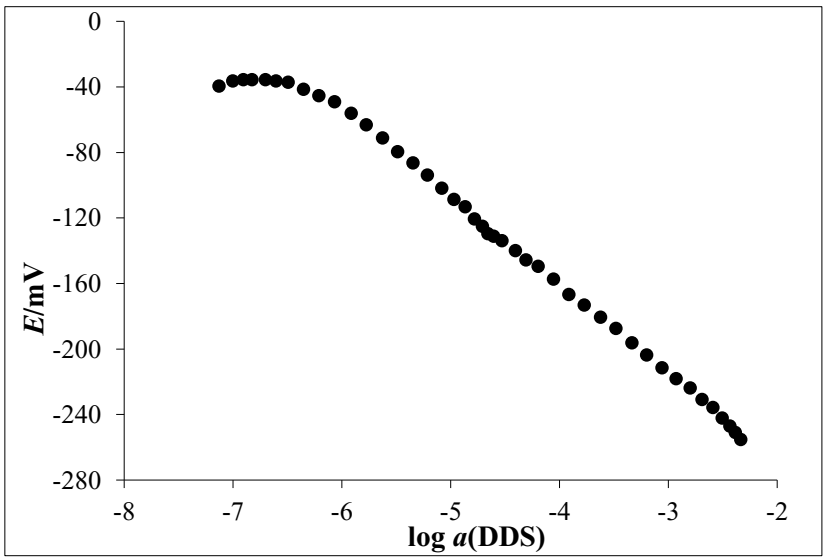
Podaci dobiveni potenciometrijskim titracijama koristeći CPC kao titrans prikazani su u tablici 6. Svi rezultati su dobiveni na temelju 5 ponavljanja potenciometrijskih titracija.

Tablica 6: Statistika određivanja NaDDS uz CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3}) kao titrans i MJ22-TPB senzor kao detektor završne točke titracije

Skok potencijala u EP/mV		362,0
Vrijednost potencijala u EP/mV		5,0 ± 1,3
Vrijednost prve derivacije u EP/mVcm^{-3}		72,3 ± 0,5
Točnost/%		100,4
Preciznost	SD	0,2747
	RSD	0,0027
	CV	0,2737

4.3.2. Ispitivanje odzivnih karakteristika MJ22-TPB senzora na anionski tenzid

Na slici 32. se mogu vidjeti rezultati ispitivanja odziva MJ22-TPB elektrode na NaDDS. Na y-osi su prikazane vrijednosti potencijala izraženog u mV, dok su na x-osi nanesene vrijednosti logaritma aktiviteta.



Slika 32. Odzivne karakteristike MJ22-TPB senzora na NaDDS u vodi

Statistička obrada odzivnih karakteristika MJ22-TPB senzora na NaDDS temeljena na seriji od pet mjerenja uz uporabu regresijske analize, dana je u tablici 7.

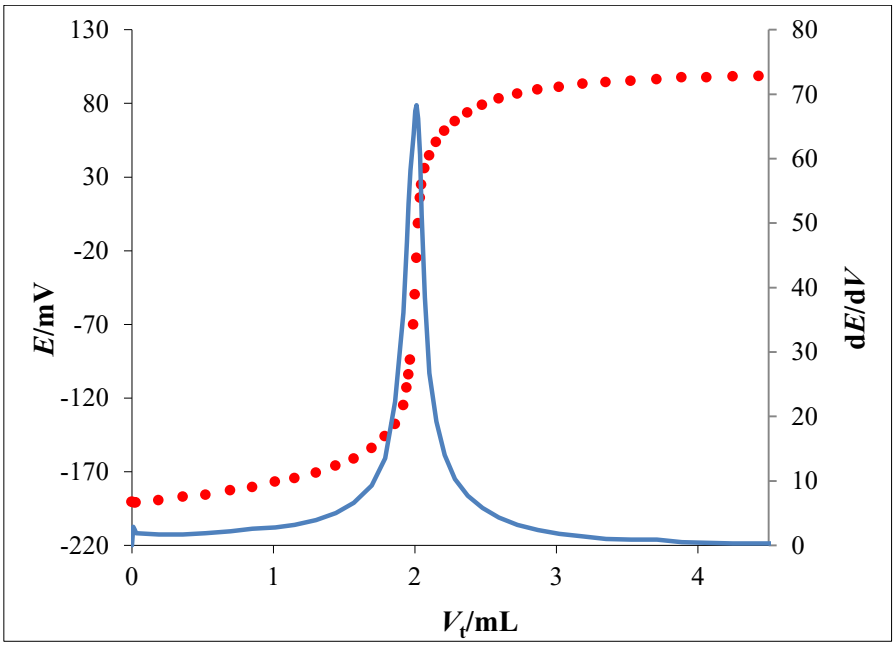
Tablica 7: Statistika odzivnih karakteristika MJ22-TPB senzora za NaDDS

Nagib/mV/dekada aktiviteta	Standardna pogreška	Koeficijent korelacije	Donja granica detekcije/ ($moldm^{-3}$)	Radno područje/ ($moldm^{-3}$)
-54,7 ± 0,4	1,4	0,9996	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7} – 5,0 \cdot 10^{-3}$

4.4. Testiranje MJ28-TPB senzora

4.4.1. Titracija anionskog tenzida koristeći MJ28-TPB senzor

Titracijska i derivacijska krivulja dobivene pri titraciji anionskog tenzida NaDDS koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$ s titransom CPC iste koncentracije prikazane su na slici 33.



Slika 33. Potenciometrijska titracijska krivulja (●) i njena prva derivacija (—) za NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$) uz CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$) kao titrans i MJ28-TPB senzor kao detektor završne točke titracije

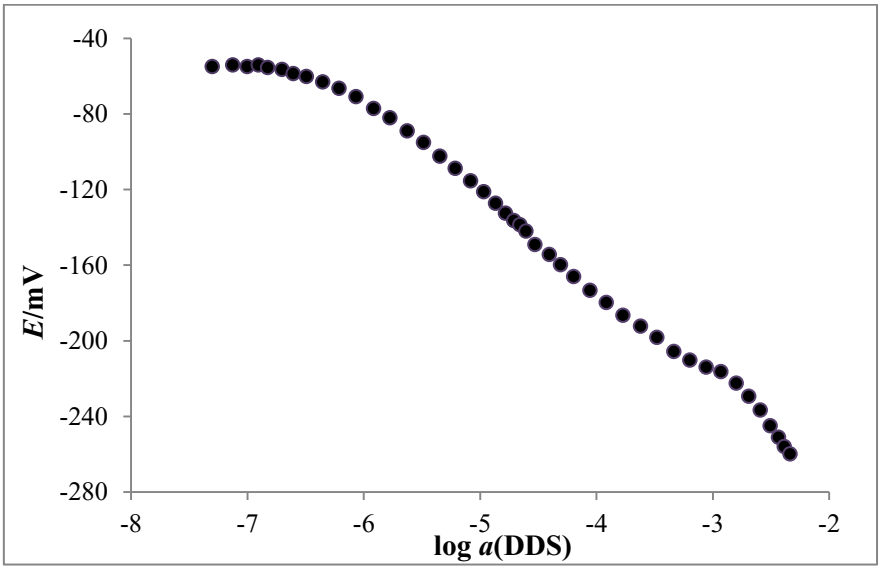
Podaci dobiveni potenciometrijskim titracijama koristeći CPC kao titrans prikazani su u tablici 8. Svi rezultati su dobiveni na temelju 5 ponavljanja potenciometrijskih titracija.

Tablica 8: Statistika određivanja NaDDS uz CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3}) kao titrans i MJ28-TPB senzor kao detektor završne točke titracije

Skok potencijala u EP/mV		270,1
Vrijednost potencijala u EP/mV		-34,9 ± 2,3
Vrijednost prve derivacije u EP/mVcm^{-3}		66,8 ± 1,1
Točnost/%		99,9
Preciznost	SD	0,5861
	RSD	0,0059
	CV	0,5868

4.4.2. Ispitivanje odzivnih karakteristika MJ28-TPB senzora na anionski tenzid

Na slici 34. se mogu vidjeti rezultati ispitivanja odziva MJ28-TPB elektrode na NaDDS. Na y-osi su prikazane vrijednosti potencijala izraženog u mV, dok su na x-osi nanesene vrijednosti logaritma aktiviteta.



Slika 34. Odzivne karakteristike MJ28-TPB senzora na NaDDS u vodi

Statistička obrada odzivnih karakteristika MJ28-TPB senzora na NaDDS temeljena na seriji od pet mjerenja uz uporabu regresijske analize, dana je u tablici 9.

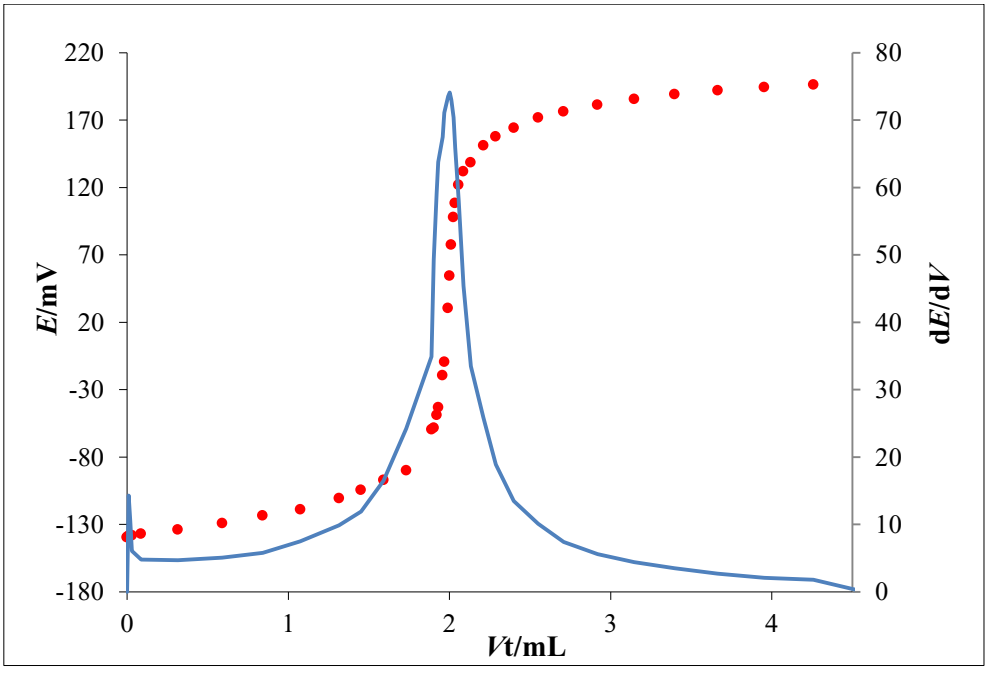
Tablica 9: Statistika odzivnih karakteristika MJ28-TPB senzora za NaDDS

Nagib/mV/dekada aktiviteta	Standardna pogreška	Koeficijent korelacije	Donja granica detekcije/ ($moldm^{-3}$)	Radno područje/ ($moldm^{-3}$)
-54,2 ± 1,2	1,4	0,9974	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7} – 9,1 \cdot 10^{-4}$

4.5. Testiranje MJ29-TPB

4.5.1. Titracija anionskog tenzida koristeći MJ29-TPB senzor

Titracijska i derivacijska krivulja dobivene pri titraciji anionskog tenzida NaDDS koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$ s titransom CPC iste koncentracije prikazane su na slici 35.



Slika 35. Potenciometrijska titracijska krivulja (●) i njena prva derivacija (—) za NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$) uz CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$) kao titrans i MJ29-TPB senzor kao detektor završne točke titracije

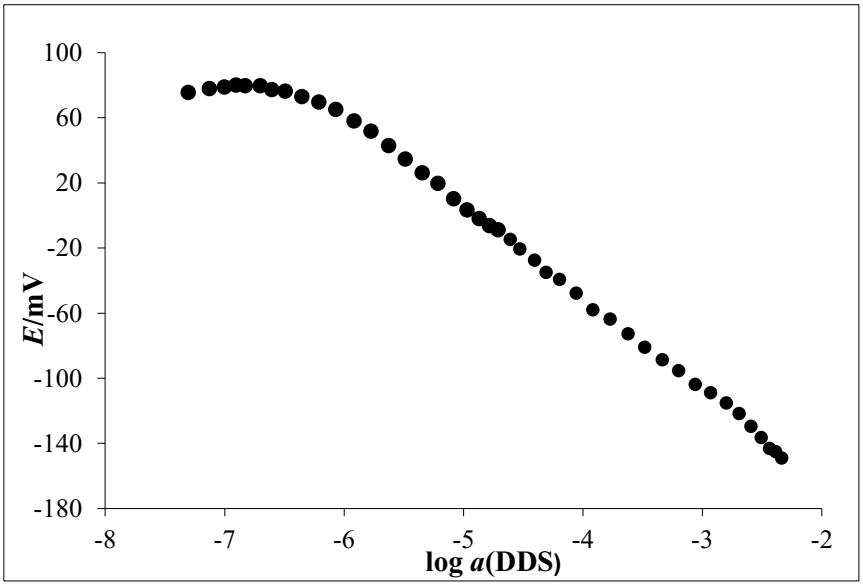
Podaci dobiveni potenciometrijskim titracijama koristeći CPC kao titrans prikazani su u tablici 10. Svi rezultati su dobiveni na temelju 5 ponavljanja potenciometrijskih titracija.

Tablica 10: Statistika određivanja NaDDS uz CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3}) kao titrans i MJ29-TPB senzor kao detektor završne točke titracije

Skok potencijala u EP/mV		300,3
Vrijednost potencijala u EP/mV		54,2 ± 6,9
Vrijednost prve derivacije u EP/mVcm^{-3}		73,6 ± 0,4
Točnost/%		101,0
Preciznost	SD	0,6104
	RSD	0,0060
	CV	0,6046

4.5.2. Ispitivanje odzivnih karakteristika MJ29-TPB senzora na anionski tenzid

Na slici 36. se mogu vidjeti rezultati ispitivanja odziva MJ29-TPB elektrode na NaDDS. Na y-osi su prikazane vrijednosti potencijala izraženog u mV, dok su na x-osi nanesene vrijednosti logaritma aktiviteta.



Slika 36. Odzivne karakteristike MJ29-TPB senzora na NaDDS u vodi

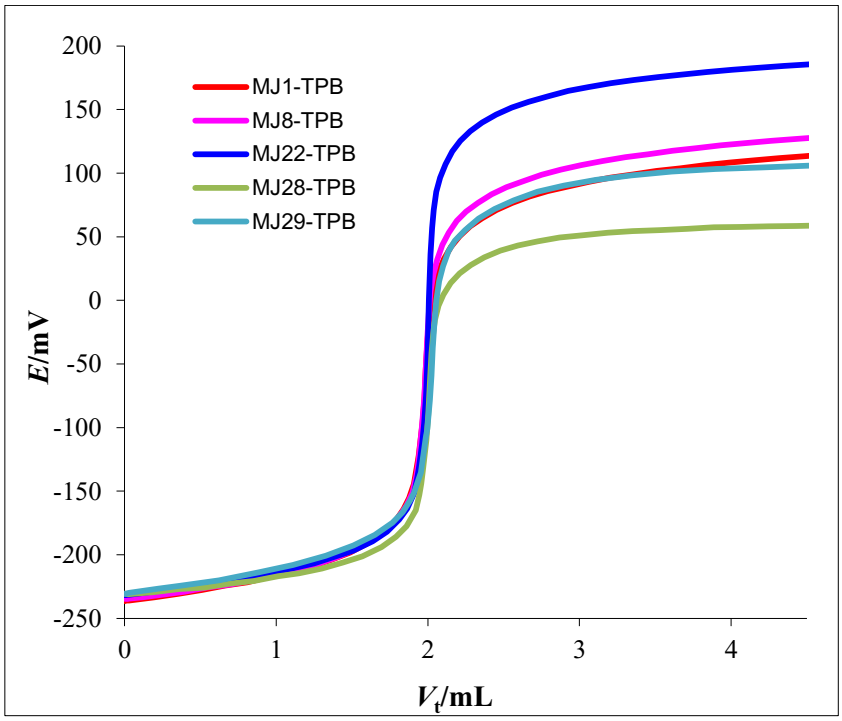
Statistička obrada odzivnih karakteristika MJ29-TPB senzora na NaDDS temeljena na seriji od pet mjerenja uz uporabu regresijske analize, dana je u tablici 11.

Tablica 11: Statistika odzivnih karakteristika MJ29-TPB senzora za NaDDS

Nagib/mV/dekada aktiviteta	Standardna pogreška	Koeficijent korelacije	Donja granica detekcije/ ($moldm^{-3}$)	Radno područje/ ($moldm^{-3}$)
-57,0 ± 0,5	1,7	0,9993	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7} – 5,0 \cdot 10^{-3}$

4.6. Usporedba potenciometrijskih titracija anionskog tenzida dobivenih koristeći svih 5 ispitanih senzora

Na slici 37. su prikazane titracijske krivulje NaDDS-a ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$) s CPC-om ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$) kao titransom dobivene koristeći senzore s različitim senzorskim materijalima: MJ1-TPB, MJ8-TPB, MJ22-TPB, MJ28-TPB te MJ29-TPB. Na ovoj i na sljedećoj slici neke krivulje su vertikalno pomaknute radi jasnijeg prikaza.



Slika 37. Prikaz titracijskih krivulja za NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$) uz CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$) kao titrans i različite senzore kao detektore završne točke

U tablici 12. je prikazana usporedba rezultata potenciometrijskih titracija NaDDS (c = $4 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3} uz CPC (c = $4 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3}) kao titrans i različite senzore kao detektore završne točke.

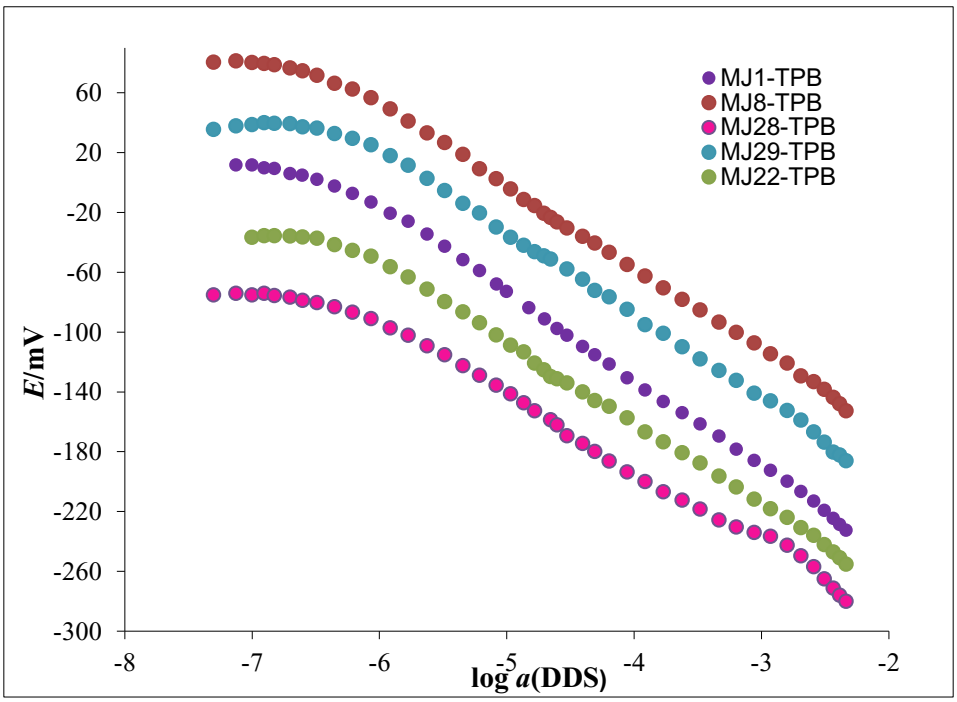
Tablica 12: Usporedba podataka dobivenih potenciometrijskim titracijama NaDDS (c = $4 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3}) s CPC (c = $4 \cdot 10^{-3}$ moldm^{-3}) koristeći senzore a različitim senzorskim materijalima

		SENZORI				
PARAMETRI		MJ1-TPB	MJ8-TPB	MJ22-TPB	MJ28-TPB	MJ29-TPB
Skok potencijala u EP/mV		298,6	291,9	362,0	270,1	300,3
Vrijednost potencijala u EP/mV		-59,5± 8,4	13,3 ± 2,3	5,0 ± 1,3	-34,9 ± 2,3	54,2 ± 6,9
Prva derivacija u EP/mVcm^{-3}		68,1 ± 0,4	66,2 ± 2,0	72,3 ± 0,5	66,8 ± 1,1	73,6 ± 0,4
Točnost/%		99,5	99,6	100,4	99,9	101,0
Preciznost	SD	0,2491	0,4089	0,2747	0,5861	0,6104
	RSD	0,0025	0,0041	0,0027	0,0059	0,0060
	CV	0,2504	0,4105	0,2737	0,5868	0,6046

Na temelju rezultata potenciometrijskih titracija, MJ22-TPB senzor se pokazao kao najbolji dajući najveći skok potencijala u završnoj točki titracije anionskog tenzida NaDDS. Svi ispitani senzori dali su jasno izraženu završnu točku koju karakterizira velik skok potencijala te izvrsnu točnost u rasponu 100,1 ± 0,5%.

4.7. Usporedba odzivnih karakteristika svih senzorskih materijala na anionski tenzid

Na slici 38. i u tablici 13. su prikazani rezultati mjerenja odziva na anionski tenzid NaDDS dobiveni direktnom potenciometrijom za 5 novosintetiziranih senzora.



Slika 38. Usporedba odzivnih karakteristika na NaDDS za 5 ispitanih senzora

Tablica 13: Usporedba statistike odzivnih karakteristika ispitanih senzora na NaDDS

	MJ1-TPB	MJ8-TPB	MJ22-TPB	MJ28-TPB	MJ29-TPB
Nagib [mV/dekada aktiviteta]	-57,7 ± 0.8	-54,7 ± 0,6	-54,7 ± 0,4	-54,2 ± 1,2	-57,0 ± 0,5
Standardna pogreška	2,8	1,4	1,4	1,4	1,7
Koef. korelacije [R^2]	0,9986	0,9993	0,9996	0,9974	0,9993
Granica detekcije/moldm^{-3}	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
Radno područje/moldm^{-3}	$2,5 \cdot 10^{-7}$ - $5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$ - $5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$ - $5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$ - $9,1 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$ - $5,0 \cdot 10^{-3}$

Na temelju rezultata vidljivo je da senzori MJ1-TPB i MJ29-TPB pokazuju Nernstovski odziv dok ostala tri ispitana senzora pokazuju sub-Nernstovski odziv na anionski tenzid NaDDS. Senzori MJ1-TPB i MJ8-TPB imaju najnižu granicu detekcije te najšire mjerno područje. Svih pet ispitanih senzora mogu se koristiti kao senzorski materijali pri određivanju anionskih tenzida.

5. ZAKLJUČAK

Sintetizirano je, pročišćeno i izolirano 5 novih senzorskih materijala koji su korišteni za razvoj 5 tenzidno-selektivnih elektroda. Senzorski materijali sadržavali su različite kvaterne amonijeve soli i tetrafenilborat. Elektrode su testirane za određivanje anionskih tenzida te su im određene odzivne karakteristike na anionski tenzid NaDDS. Odzivi svih 5 senzora na NaDDS ispitani su u koncentracijskom području između $2,5 \cdot 10^{-8}$ i $5,0 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$ u ultračistoj vodi.

Prva elektroda koja je sadržavala senzorski materijal MJ1-TPB pokazuje Nernstovski nagib od -57,7 ± 0.8 mV/dekadi aktiviteta. Donja granica detekcije iznosi $1,5 \cdot 10^{-7}$ $moldm^{-3}$, a radno područje $2,5 \cdot 10^{-7} – 5,0 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$.

Druga elektroda, MJ8-TPB ima nagib pravca od -54,7 ± 0,6 mV/dekadi aktiviteta. Donja granica detekcije iznosi $1,3 \cdot 10^{-7}$ $moldm^{-3}$, a radno područje $2,0 \cdot 10^{-7} – 5,0 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$.

Elektroda MJ22-TPB ima nagib pravca od -54,7 ± 0,4/dekadi aktiviteta. Donja granica detekcije iznosi $2,5 \cdot 10^{-7}$ $moldm^{-3}$, a radno područje je od $3,2 \cdot 10^{-7}$ do $5,0 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$. Ova elektroda je dala najveći skok potencijala u završnoj točki titracije anionskog tenzida NaDDS.

Elektroda sa senzorskim materijalom MJ28-TPB ima nagib pravca -54,2 ± 1,2 mV/dekadi aktiviteta u istom koncentracijskom području. Donja granica detekcije je $2,5 \cdot 10^{-7}$, dok radno područje iznosi $3,2 \cdot 10^{-7} – 9,1 \cdot 10^{-4}$ $moldm^{-3}$.

Posljednja elektroda, MJ29-TPB ima nagib pravca -57,0 ± 0,5mV/dekadi aktiviteta u istom koncentracijskom području. Donja granica detekcije iznosi $2,5 \cdot 10^{-7}$ $moldm^{-3}$. Radno područje je od $3,2 \cdot 10^{-7}$ do $5,0 \cdot 10^{-3}$ $moldm^{-3}$.

Iz gore priloženih rezultata može se zaključiti da elektrode sa senzorskim materijalima MJ1-TPB i MJ29-TPB daju najbolje nagibe koji su najbliži Nernstovskom nagibu pravca koji iznosi -59 mV. Preostale tri elektrode pokazuju zadovoljavajuće rezultate sa sub-Nernstovskim nagibom pravca. Najšire mjerno područje i najniža granica detekcije dobiveni su korištenjem MJ1-TPB i MJ8-TPB senzora. Pri potenciometrijskim titracijama, svih pet senzora su se pokazali kao izvrsni potencijalni senzori za određivanje anionskih tenzida dajući jasno izražene skokove potencijala u završnoj točki.

Iako bi se senzor MJ1-TPB mogao smatrati najboljim, svih pet ispitivanih senzora mogu se koristiti kao senzorski materijali pri određivanju anionskih tenzida.

6. POPIS LITERATURE

[1] M. Sak-Bosnar, *Odabrana poglavlja analitičke kemije*

http://kemija.unios.hr/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/ODABRANA_POGLAVLJA_ANALITICKE_KEMIJE.ppt (11.09.2019.)

[2]https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/ceb5d918-7309-4a30-8981-924ff978c0c0/kemija-8/m04/j05/index.html (05.10.2019.)

[3] http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=60824 (05.10.2019.)

[4]https://docplayer.com.br/53435535-Fakultet-kemijskog-inzenjerstva-i-tehnologije-sveucilista-u-zagrebu-deterdzenti-sanja-papic-zagreb-interna-skripta.html (05.10.2019.

[5] R. J. Fran, Chemistry and technology of surfactants, John Wiley & Sons, 2008.

[6] J. L. Salager, Surfactants, types and uses, Laboratory of Formulation, Interfaces Rheology and Processes, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela, 2002.

[7] Y. Nakama, Surfactants, Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications, 1st Edition ed. Elsevier, 2017.

[8] D. Madunić-Čačić, *Razvoj i konstrukcija novih potenciometrijskih senzora za anionske i neionske tenzide*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inžinjerstva i tehnoologije, Zagreb, 2008, disertacija.

[9] https://www.chegg.com/homework-help/detergents-structures-propertieswhat-structural-difference-a-chapter-21-problem-30p-solution-9780321972026-exc (11.09.2019.)

[10] Papić S., *Tenzidi*, http://www.slideserve.com/kristy/fakultet-kemijskog-in-enjerstva-itehnologije-sveu-ili-te-u-zagrebu.ppt (05.10.2019.)

[11] S. M. Khopkar, Basic concepts of analytical chemistry, New age international, Bombay, 1998.

[12] T. Ivanković, J. Hrenović, *Surfactants in the environment*, Archives of Industrial Hygiene and Toxicology 61 (2010) 95-110.

[13] D. A. Skoog, F. J. Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga , Zagreb, 1999.

[14] https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (05.10.2019.)

[15] M. Hajduković, *Određivanje anionskih tenzida u realnim sustavima metodom injektiranja u protok*, Specijalistički rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Institut Ruđer Bošković Zagreb, Poslijediplomski specijalistički interdisciplinarni studij Zaštita prirode i okoliša, Osijek, 2016.

[16]https://www.medicinescomplete.com/mc/clarke/current/images/Clkbenzethonium_chlorideC001_default.png (11.09.2019.)

[17] S. Ebel, A. Seuring, *Fully Automatic Potenciometric Titrations,* Angewandte Chemie International Edition in English 16 (1997) 157-169.

[18] Hajduković, Fizikalno-kemijska i analitička karakterizacija funkcionaliziranih nanomaterijala kao potencijalnih tenzidnih senzora, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.

[19] I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media Print, Zagreb, 2010.

[20] S. Luterotti, D. Bicanic, Odabrane teme iz bioanalitike, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2013.

[21] M. S. Frant, *History of the early Commercialization of ion-selective electrodes*, Analyst 199 (1994) 2293-2301.

[22] J. Gorzynski Smith, Organic Chemistry, 3rd ed., McGraw Hill, New York, 2011.

[23] O. Galović, M. Samardžić, M. Petrušić, M. Sak–Bosnar, *A new sensing material for the potentiometric determination of anionic surfactants in commercial products*, Int. J. Electrochem. Sci 9 (2014) 3802-3818.

[24] M. Samardžić, O. Galović, M. Hajduković, M. Sak–Bosnar, *A novel, fast responding, low noise potentiometric sensor containing a carbon-based polymeric membrane for measuring surfactants in industrial and environmental applications*, Talanta 162 (2017) 316-323.

[25] O. Galović, M. Samardžić, M. Sak-Bosnar, *A new microsensor for the determination of anionic surfactants in commercial productst*, Int. J. Electrochem. Sci 10 (2015) 5176-5193.