Utjecaj minijaturizacije elektrode na karakteritike potenciometrijskog senzora

Franić, Ivana

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:182:608537

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

Ivana Franić

Utjecaj minijaturizacije elektrode na karakteristike potenciometrijskog senzora

Diplomski rad

Osijek, 2019.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija; istraživački smjer

Ivana Franić

Utjecaj minijaturizacije elektrode na karakteristike potenciometrijskog senzora

Diplomski rad

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

Neposredni voditelj: dr. sc. Mateja Budetić

Osijek, 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA **Diplomski rad**

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije; istraživački smjer

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

UTJECAJ MINIJATURIZACIJE ELEKTRODE NA KARAKTERISTIKE POTENCIOMETRIJSKOG SENZORA

Ivana Franić

Rad je izrađen na: Odjel za kemiju

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

Sažetak:

Provedena su potenciometrijska mjerenja korištenjem elektroda s različitim promjerom vodljive grafitne niti (6 mm, 500 μm i 30 μm) s dimetildioktadecilamonijevim tetrafenilboratom (DDA-TPB) kao senzorskim materijalom i *o*–nitrofeniloktileterom (*o*-NPOE) kao plastifikatorom. Istraživanje je provedeno kako bi se moglo utvrditi utječe li minijaturizacija elektrode na karakteristike potenciometrijskog senzora. Za uspostavljanje ravnoteže u membrani senzora korištena je potenciometrijska titracija, dok je za ispitivanje utjecaja minijaturizacije elektrode na odzivne karakteristike tenzidnog senzora korištena metoda direktne potenciometrije. Za potenciometrijske titracije kao analit je korišten natrijev dodecilsulfat (NaDDS, $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L), a kao titrant cetilpiridinijev klorid (CPC, $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L). Odziv senzora na NaDDS ispitan je u području od $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ mol/L do $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, a mjerenja su provedena u ultra-čistoj vodi. Rezultati odzivnih karakteristika pokazali su sub-Nernstovski odziv od -52,2 ± 0,8 mV/dekadi aktiviteta za elektrodu standardne veličine s promjerom grafitnog štapića 6 mm (DDA-TPB_A). Minijaturizirana elektroda s promjerom gafitnog vlakna od 500 μm (DDA-TPB_B) pokazala je Nernstovski nagib od -59,5 ± 2,3 mV/dekadi aktiviteta, dok je najmanja elektroda s promjerom grafitnog vlakna od 30 μm (DDA-TPB_C) pokazala nagib od -14,2 ± 1,4 mV/dekadi aktiviteta i time se pokazala kao neprimjerena za određivanje anionskih tenzida pri niskim koncentracijama. Najnižu granicu detekcije, $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ mol/L, pokazala je DDA-TPB_A elektroda. Istraživanjem je utvrđeno da su elektrode s promjerom grafitne niti od 6 mm i 500 μm primjenjive za određivanje niskih koncentracija NaDDS te da nema značajne razlike u odzivnim karakteristikama minijaturiziranog potencijometrijskog senzora u odnosu na senzor standardne veličine. Treba ipak uzeti u obzir da je minijaturizaciju elektrode moguće provoditi do određene granice, pri kojoj elektroda još uvijek kvalitetno odrađuje svoju namjenu što je vidljivo iz primjera DDA-TPB_C elektrode koja je zbog izrazito tankog grafitnog vlakna promjera 30 μm, davala znatno lošije rezultate mjerenja.

Diplomski rad obuhvaća: *41* stranica, *27* slika, *6* tablica, *29* literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: anionski tenzidi, potenciometrija, minijaturizacija elektroda, DDA-TPB

Rad prihvaćen: 31.10.2019.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD **Diploma Thesis**

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Department of Chemistry

Graduate Universitiy Study of Chemistry; Research Study

Scientific Area: Natural Sciences

Scientific Field: Chemistry

THE INFLUENCE OF THE ELECTRODE MINIATURIZATION ON THE CHARACTERISTICS OF POTENTIOMETRIC SENSOR

Ivana Franić

Thesis completed at: Department of Chemistry

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

Abstract:

Potentiometric measurements using electrodes with different diameters of conductive graphite fiber (6 mm, 500 μm and 30 μm) with dimethyldioctadecylammonium tetraphenylborate (DDA-TPB) as the sensing material and *o*-nitrophenyl octyl ether (*o*-NPOE) as a plasticizer were performed. A study was carried out in order to determine whether the miniaturization of the electrode affects the potentiometric sensor characteristics. Potentiometric titration was used to balance the sensor membrane, while direct potentiometry was used to test the effect of electrode miniaturization on the response characteristics of the surfactant sensor. For potentiometric titrations, sodium dodecyl sulfate (NaDDS, $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L was used as the analyte, and cetylpyridinium chloride (CPC, $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) as the titrant. Sensor response to NaDDS was tested in the range between $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ mol/L and $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, and measurements were performed in ultra-pure water. Results of the response characteristics showed a sub-Nernst response of -52,2 ± 0,8 mV/decade of activity for a standard-sized electrode with a 6 mm graphite fiber diameter (DDA-TPB_A). A miniature electrode with a 500 μm graphite fiber diameter (DDA-TPB_B) showed a Nernst slope of -59,5 ± 2,3 mV/decade of activity, while the smallest electrode with a 30 μm graphite fiber diameter (DDA-TPB_C) showed a slope of -14,2 ± 1,4 mV/decade of activity and thus proved unsuitable for the determination of anionic surfactants at low concentrations. The lowest detection limit, $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ mol/L, was obtained using DDA-TPB_A electrode. The study found that electrodes with graphite fibers of 6 mm and 500 μm are applicable for the determination of low concentrations of NaDDS and that there is no significant difference in the response characteristics of a miniaturized potentiometric sensor relative to standard size sensors. However, it should be considered that the miniaturization of the electrode can be carried out to a certain limit, at which the electrode still performs its purpose in a good quality as can be seen from the example of the DDA-TPB_C electrode, which, due to the extremely thin graphite fiber with a diameter of 30 μm, gave significantly worse measurement results.

Thesis includes: *41* pages, *27* figures, *6* tables, *28* references

Original in: Croatian

Keywords: anionic surfactants, potentiometry, electrode miniaturization, DDA-TPB

Thesis accepted: 31.10.2019.

Reviewers:

1. Olivera Galović, Ph.D., assistant prof.
2. Mirela Samardžić, Ph.D., associate prof.
3. Marija Jozanović, Ph.D., 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, 31000 Osijek

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 3
2.1. Tenzidi 3
2.1.1. Karakteristike tenzida 4
2.1.2. Podjela tenzida 6
2.1.3. Anionski tenzidi 8
2.1.4. Podjela anionskih tenzida 10
2.1.5. Utjecaj na okoliš 11
2.2. METODE ODREĐIVANJA ANIONSKIH TENZIDA 12
2.3. Potenciometrija 13
2.3.1. Potenciometrijska titracija 15
2.3.2. Direktna potenciometrija 16
2.3.3. ISE 17
3. EKSPERIMENTALNI DIO 21
3.1. Reagensi i materijali 21
3.2. Pribor i aparatura 22
3.3. Postupak i uvjeti mjerenja 25
4. REZULTATI I RASPRAVA 27
4.1. Potenciometrijska titracija 27
4.2. Direktna potenciometrija 30
4.2.1. Ispitivanje odziva DDA-TPB_A senzora na NaDDS u H_20 30
4.2.2. Ispitivanje odziva DDA-TPB_B senzora na NaDDS u H_20 31
4.2.3. Ispitivanje odziva DDA-TPB_C senzora na NaDDS u H_2O 32
4.2.4. Usporedba odzivnih karakteristika 33
4.3. Dinamički odziv 35
5. ZAKLJUČAK 37
6. LITERATURA 39

1. UVOD

Površinski aktivne tvari ili tenzidi su kemijske supstance široke primjene zahvaljujući sposobnosti da smanjuju površinsku napetost otopine u kojoj se nalaze. Najvažnija svojstva tenzida su adsorpcija i sposobnost micelizacije. Micelizacija je svojstvo molekulskog udruživanja tenzida u nakupine u kojima su hidrofobni repovi okrenuti prema unutrašnjosti, dok su hidrofilne glave okrenute prema vodenoj fazi. Za tenzide je karakteristična kritična micelarna koncentracija, CMC (eng. *Critical Micelle Concentration*) koja označava granično koncentracijsko područje do koje su tenzidi postojali u formi monomera. Nakon navedene koncentracije molekule tenzida počinju formirati micele, a daljnjim povećanjem koncentracije tenzida u otopini, površinska napetost otopine se sve više smanjuje.

Postoje brojne klasifikacije tenzida, no gledajući molekularnu strukturu najlakše ih je podijeliti na anionske, kationske, neionske i amfolitske tenzide. Od svih navedenih, anionski tenzidi imaju najveću primjernu. S porastom svjetske populacije, raste i potrošnja površinski aktivnih tvari kako u industriji, tako i u proizvodima za kućanstvo, sredstvima za osobnu higijenu itd. [1]. S porastom potrošnje anionskih tenzida, povećava se njihova koncentracija u okolišu, posebice u vodenim tokovima kao posljedica otpadnih voda iz industrije i kućanstava. MBAS (eng. *Methylen Blue Active Substance*) metoda i titracija u dvije faze, standardne su metode za određivanje anionskih tenzida koje se koriste dugi niz godina unatoč njihovim nedostatcima kao što su upotreba kancerogenih organskih otapala, nemogućnost automatizacije, minijaturizacije te dugotrajnost.

Kao uspješna zamjena za navedene metode koriste se ion–selektivne elektrode (ISE) kao potenciometrijski senzori s bržim odzivom, nižim granicama detekcije i općenito boljim odzivnim karakteristikama pri određivanju anionskih tenzida. Ovakve elektrode obično se sastoje od plastifikatora, polivinilklorida (PVC) i ionskog para kao senzorskog materijala. Osim što daju bolje rezultate mjerenja, ova vrsta elektroda je pogodna za minijaturizaciju i ekološki je prihvatljiva [1, 2]. S razvojem tehnologije teži se minijaturizaciji uređaja u cijelosti pa tako i minijaturizaciji elektroda. Minijaturizirane elektrode imaju niz prednosti, osim što omogućuju mjerenje s manjim volumenom uzorka, mogu se koristiti u prijenosnim uređajima za mjerenja *in situ* [3].

U ovome radu ispitati će se odzivne karakteristike triju elektroda s čvrstim kontaktom i tekućom membranom s dimetildioktadecilamonijevim tetrafenilboratom (DDA-TPB) kao senzorskim materijalom. Dvije od tri navedene elektrode su minijaturizirane sa znatno manjim promjerom vodljive grafitne tvari unutar elektrode. Iako ion–selektivne elektrode imaju niz prednosti kao potenciometrijski senzori za određivanje anionskih tenzida, pri njihovoj proizvodnji nailazi se na nekoliko poteškoća kao što je otežana proizvodnja elektrode u manjim veličinama i relativno kratak vijek trajanja zbog brze potrošnje elektroaktivnog materijala prilikom mjerenja.

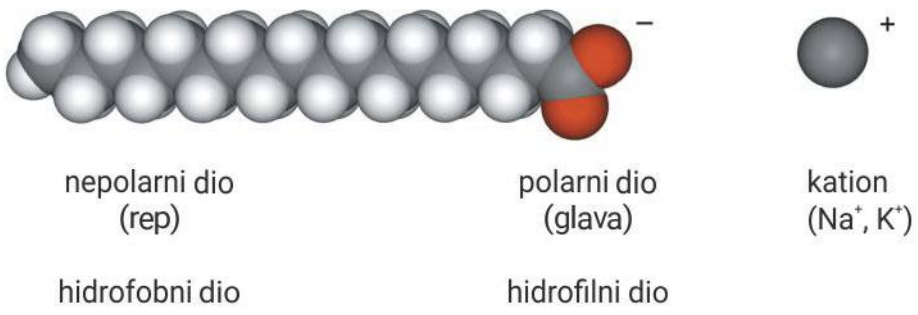
Cilj rada je ispitati utjecaj minijaturizacije elektrode na karakteristike potenciometrijskog senzora i utvrditi primjenjivost ove vrste elektroda za određivanje anionskih tenzida.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Tenzidi

Tenzidi se koriste u osobnoj higijeni već više od 2000 godina, s malim promjenama u osnovnoj kemiji njihove proizvodnje i upotrebe. Najstariji poznati tenzid je sapun [4]. U današnje vrijeme upotreba tenzida je široko rasprostranjena u gotovo sve grane industrije, od prehrambene industrije do industrije lakova i boja. Postoje prirodni tenzidi i sintetski tenzidi. Prirodni tenzidi su zapravo fosfolipidni dvosloji koji izgrađuju stanične membrane. Sintetski tenzidi su sastavni dio kozmetičkih proizvoda i proizvoda za osobnu njegu, boja, lakova i drugih proizvoda za oblaganje, prehrambenih proizvoda, kao i lijekova. Tenzidi su glavne komponente detergenata i sredstava za čišćenje kućanstava i kao takvi mogu se naći u tri oblika: praškasti detergenti, vodene otopine i emulzije [5]. S obzirom na njihovu široku upotrebu i rasprostranjenost, postavlja se pitanje što su to zapravo tenzidi?

Površinski aktivne tvari (eng. *surface active agents*), drugim imenom tenzidi su organski spojevi koji se sastoje od hidrofilnog (glava) i hidrofobnog (rep) dijela molekule što ih čini bifunkcionalnim spojevima (*Slika 1.*). Hidrofilni dio molekule, kao što sama riječ kaže, sklon je vodi i može biti negativno ili pozitivno nabijen ili polarna skupina bez naboja. Hidrofoban dio tenzida je sklon ulju i općenito to je dugački razgranati ili nerazgranati ugljikovodični lanac bez naboja koji može sadržavati od 8 do 22 ugljikova atoma [6, 7]. Surfaktanti smanjuju površinsku napetost vode, odnosno smanjuju sile koje djeluju na granici dviju faza, što utječe i na smanjenje tlaka para otopine, čime se omogućuje stvaranje vodenih suspenzija, emulzija i pjene [5].

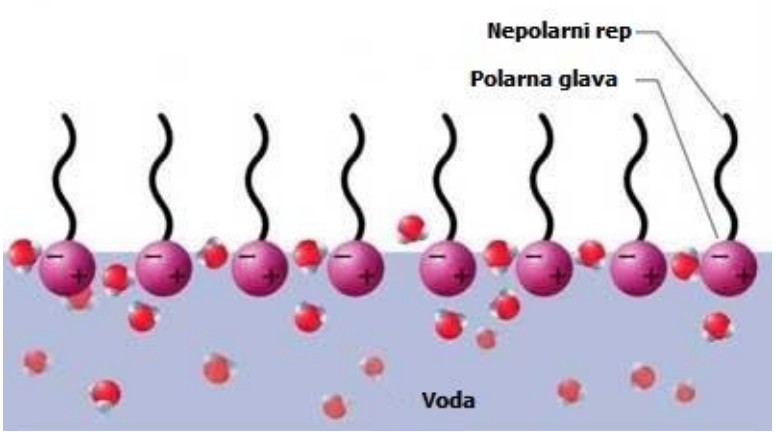


Slika 1. Shematski prikaz hidrofilnog i hidrofobnog dijela molekule tenzida [8].

2.1.1. Karakteristike tenzida

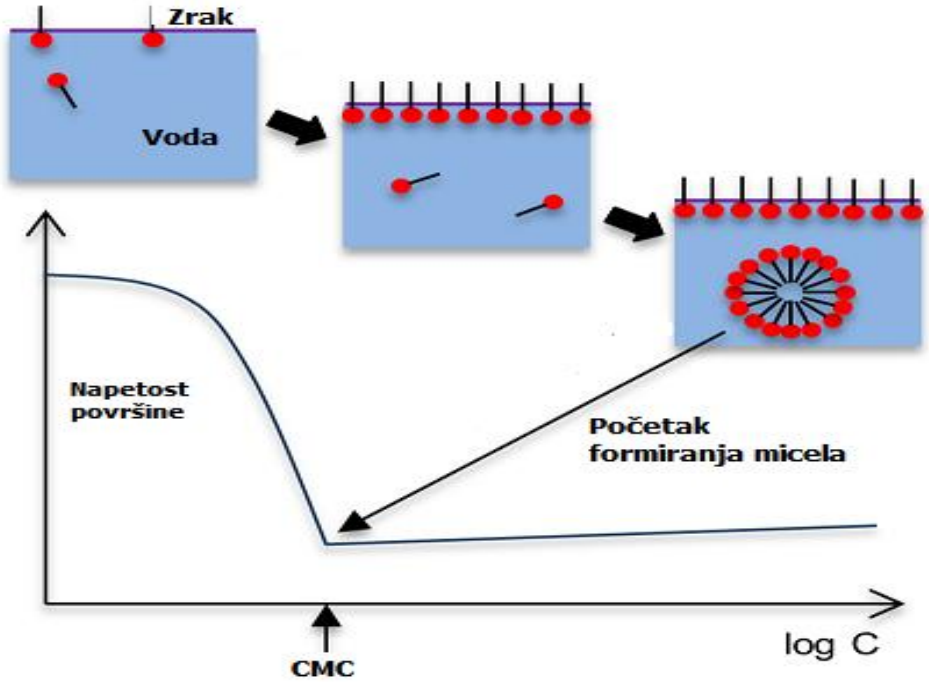
Ovisno o vrsti otapala u kojem se nalaze, dijelovi površinski aktivnih tvari mogu se ponašati drugačije. Ukoliko je otapalo voda, interakcija između hidrofobnog lanca tenzida koji može biti ugljikovodični ili fluorougljični, kratki polimerni lanac, i molekula vode koje ga okružuju u vodenim otopinama biti će vrlo slaba [4]. U jednu ruku, pod utjecajem vodikovih veza i disperzijskih sila dolazi do potiskivanja hidrofobnih lanaca iznad površine otopine u kojoj se nalaze. Međutim u drugu ruku, jaka ion-dipol i dipol-dipol međudjelovanja molekula vode i hidrofilne skupine tenzida rezultirati će solvatacijom. Solvatacija podrazumijeva povezivanje molekula otapala, u ovom slučaju vode, s molekulama ili ionima otopljenje tvari u tvorevine koje mogu biti manje ili više stabilne [7, 9]. U nepolarnom otapalu poput heksana iste će skupine u teoriji funkcionirati u suprotnom smjeru.

Ovakvo ponašanje tenzida može se pripisati temeljnim karakteristikama tenzida koje proizlaze iz njihove molekulske strukture, a to su molekulsko samoudruživanje i adsorpcija. Adsorpcija je sposobnost tenzida da se nakupljaju na granici između dviju faza, na način da se hidrofilni dio molekule okreće prema vodenoj fazi, dok se hidrofobni dio molekule tenzida okreće u smjeru medija koji nije voda (zraku, ulje ili nečistoće) i na taj način smanjuju dodirnu površinu između hidrofobnih skupina i vode (*Slika 2*). Ovo svojstvo omogućuje tenzidima da djeluju kao pjenila, kvasila i emulgatori. Površinski aktivne tvari mijenjaju energiju na granicama između vode, nečistoće i čvrste podloge, na način da odvajaju nečistoću od podloge i stabiliziraju njezinu suspenziju u vodi kako bi spriječili mogućnost ponovnog taloženja na podlogu [5, 7].



Slika 2. Orijentacija molekula tenzida na granici vodene faze i zraka [10].

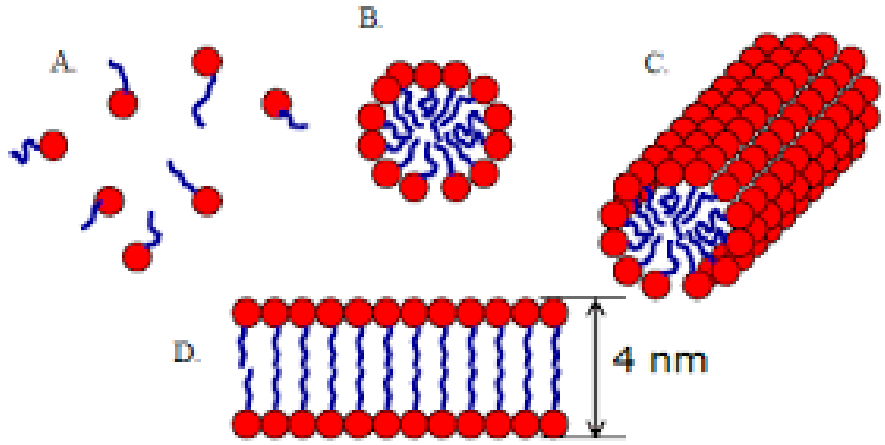
Površinski aktivne tvari u maloj koncentraciji u vodenoj otopini postoje kao monomeri. Ti se monomeri spajaju, tvore jednosloje i doprinose snižavanju površinske i međufazne napetosti. Kako koncentracija tenzida raste, raspoloživo područje na površini za adsorpciju tenzida smanjuje se i monomeri površinski aktivnih tvari počinju se akumulirati u otopini. S obzirom da hidrofobni rep molekula tenzida ima izuzetno malu topljivost u vodi, a hidrofilna glava ima izuzetno malu topljivost u nepolarnim otapalima, hidrofobni učinak će pokrenuti monomere tenzida da tvore organizirane strukture iznad određene koncentracije. Ta koncentracija se zove kritična koncentracija za stvaranje micela (eng. *Critical Micelle Concentration*, CMC) (*Slika 3.*). Pri ovoj koncentraciji su monomeri tenzida i micele u termodinamičkoj ravnoteži. S daljnjim povećanjem koncentracije tenzida ne dolazi do promjena broja monomera u otopini nego do promjene strukture micela [5, 7, 11].



Slika 3. Utjecaj porasta koncentracije tenzida na formiranje micela i napetost površine [12].

Energetska razlika između pojedinih agregata je toliko mala, da fizikalne sile interakcije postaju dominante, što omogućuje da male promjene temperature, pH ili

koncentracije uspješno transformiraju molekule površinski aktivnih tvari iz jedne u drugu vrstu micela [11]. Pri nešto nižim koncentracijama micele su uglavnom sfernog oblika. S porastom agregacijskog broja, odnosno s povećanjem koncentracije dolazi do udruživanja većeg broja agregata i formiranja kompleksnijih micelarnih struktura (*Slika 4*.) [5].



Slika 4. Različiti micelarni oblici molekula tenzida u vodenim otopinama. A – monomeri; B – micela sfernog oblika; C – cilindrična micela; D – lamelarna micela [2].

2.1.2. Podjela tenzida

S obzirom na elektrokemijsko ponašanje hidrofilne skupine, tenzidi se mogu klasificirati na ionske i neionske površinski aktivne tvari. Ionske površinski aktivne tvari dodatno se dijele na anionske, kationske i amfolitske površinski aktivne tvari (*Slika 5*.).

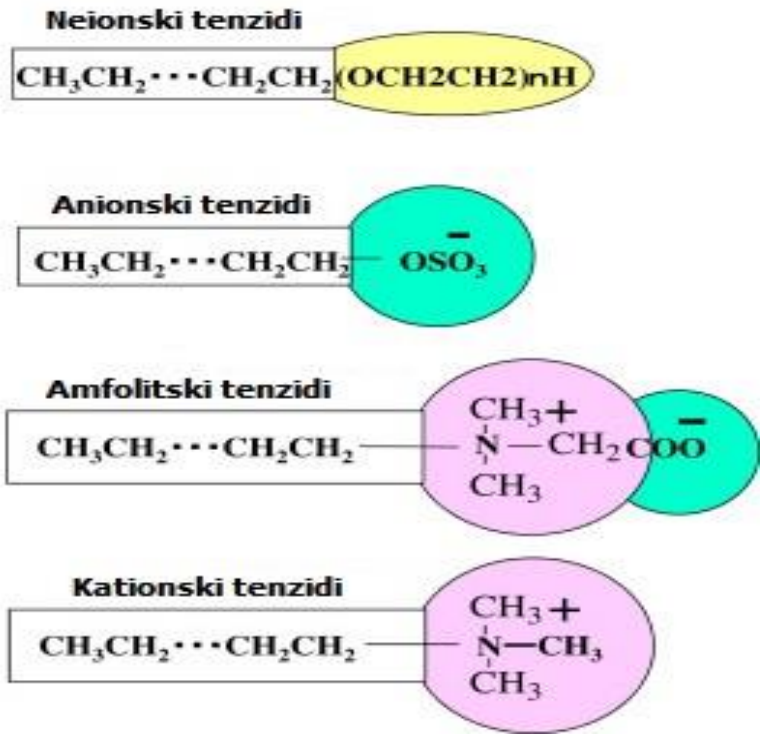
Anionski tenzidi sadrže jednu ili više funkcionalnih skupina koje u vodenim otopinama disociraju na negativno nabijene površinski aktivne ione. Uobičajene hidrofilne skupine anionskih površinski aktivnih tvari su karboksilatna (COO^-), sulfatna (OSO_3^-), sulfonatna (SO_3^-). Anionski tenzidi su najjeftiniji,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

Kationski tenzidi sadrže jednu ili više funkcionalnih skupina koje u vodenoj otopini disociraju na pozitivno nabijene površinski aktivne ione. S obzirom na pozitivan naboj, kationski tenzidi imaju veliku sklonost vezanja na negativno nabijene površine kao što su stanične membrane bakterija stoga se između ostalog koriste i kao baktericidi. Primjena ove vrste tenzida znatno je smanjena u odnosu na primjenu anionskih tenzida zbog velikih

troškova proizvodnje i zahtjevnih uvjeta sinteze. Uobičajena hidrofilna skupina kationskih tenzida je kvaterni amonijev kation ($–R_4N^+$).

Hidrofilna skupina amfolitskih tenzida, ovisno o pH, u vodenim otopinama može imati pozitivan ili negativan naboj ili jedno i drugo. U kiseloj sredini hidrofilna skupina poprima svojstva kationskih tenzida, dok se u alkalnoj sredini ponaša kao anionske površinski aktivne tvari. Uobičajene hidrofilne skupine amfolitskih površinski aktivnih tvari su karboksibetainska ($–NR_2CH_2COO^–$) i sulfobetainska ($–N(CH_3)_2C_3H_6SO_3^–$) skupina. Proizvodnja amfolitskih tenzida je izuzetno skupa, stoga imaju dosta ograničenu primjenu. Većinom se koriste u sredstvima posebno namijenjenim za osjetljivu kožu kao što su proizvodi za dječju njegu.

Neionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje ne disociraju na ione u vodenim otopinama, a podklasificiraju se ovisno o vrsti hidrofilne skupine. Hidrofilna skupina neionskih površinski aktivnih tvari obično je polioksietilenska skupina, no postoje i neionski tenzidi s glicerilnim ili sorbitolskim skupinama. Neionski tenzidi imaju jaki afinitet prema vodi zbog prirode njihovih funkcionalnih skupina, biorazgradivi su i zauzimaju drugo mjesto u ukupnoj svjetskoj proizvodnji tenzida [11, 13, 14].



Slika 5. Klasifikacija tenzida s obzirom na elektrokemijsko ponašanje hidrofilne skupine u vodenim otopinama [14].

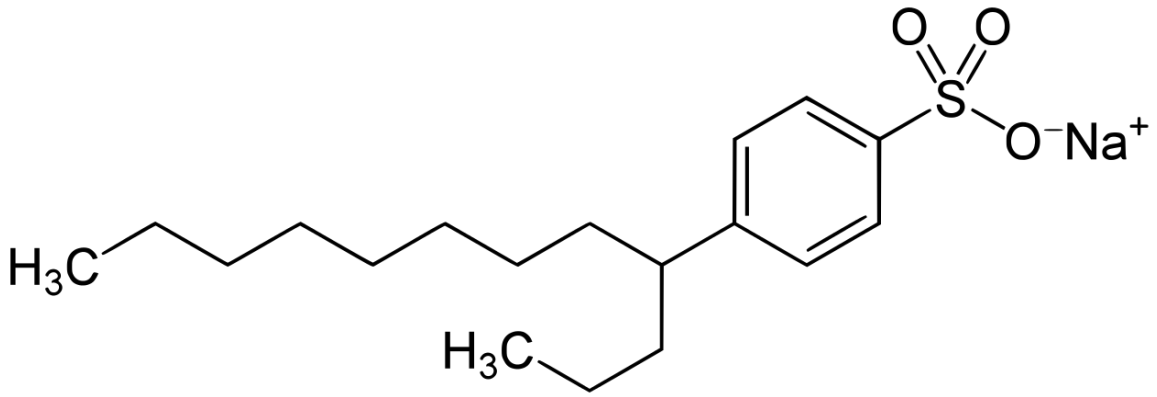
2.1.3. Anionski tenzidi

Najstariji anionski tenzidi su sapuni. Njihova primjena započinje još u doba Rimskog Carstva kada su prepoznati kao sredstva sa sposobnošću učinkovitog čišćenja. Prvotno su se proizvodili od pepela drva i masti životinjskog porijekla. Velika djelotvornost sapuna kao sredstva za čišćenje pripisuje se molekularnoj strukturi tenzida. Tenzidi su amfolitski spojevi koji sadrže skupine različitog naboja na suprotnima stranama molekule. Na primjer, sapuni na jednoj strani molekule sadržavaju dugački ugljikovodični lanac koji predstavlja hidrofobni dio molekule, dok se na drugoj strani nalazi hidrofilna, karboksilna skupina [15]. Osim karboksilne skupine, hidrofilni dio molekule čine i fosfatne, sulfatne, sulfonatne i druge skupine. Broj dostupnih hidrofilnih skupina za anionske tenzide je ograničen, no zato su dostupne brojne sirovine koje služe kao izvori hidrofobnih skupina. To su: životinjska i biljna ulja, viši i sintetizirani alkoholi, biljne i životinjske masti te produkti njihove hidrolize. Hidrofobni ugljikovodični lanci mogu biti linearni, razgranati ili aromatski.

Osim što učinkovito uklanjaju nečistoće s čvrste podloge, anionski tenzidi uspješno utječu na topljivost spojeva koji su manje topljivi u vodi. Inače su i tenzidi slabo topljivi pri niskim temperaturama, no povećanjem temperature iznad Kraftove točke u otopini su osim monomera tenzida prisutne i micele. Njihova topljivost je znatno veća, a samim time se povećava i topljivost tenzida. Jedan od mogućih nedostataka anionskih tenzida je njihova preosjetljivost na tvrdoću vode. Stoga se u vodu veće tvrdoće dodaju tvari koje stvaraju kompleksne spojeve s magnezijem i kalcijem [5, 16].

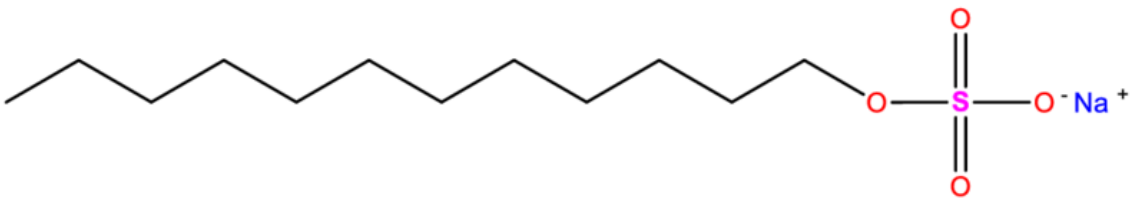
Anionski tenzidi s najpovoljnijim svojstvima i široke namjene su: sapuni, α-olefinosulfonati, alkilbenzensulfonati, sekundarni alkilsulfonati, alkilsulfati, alkiletersulfati i drugi. Sapunu se više ne pridaje tolika važnost kao sredstvu za čišćenje kao što je to bilo prije proizvodnje sintetskih tenzida, prvenstveno zbog stvaranja teških taloga u reakcijama s magnezijem i kalcijem. Početkom pedesetih godina prošlog stoljeća primjenu sapuna kao aktivne komponente sredstava za čišćenje i osobnu higijenu zamjenjuje primjena tetra propilenbenzen sulfonata (TPS). Međutim, u današnje vrijeme njihova upotreba je znatno ograničena zbog nemogućnosti dovoljne razgradnje u okolišu uzrokovane sadržajem razgranatog alkilnog lanca. Linearni alkilbenzensulfonati (10-13 C atoma) imaju najveću primjenu jer su biorazgradivi i relativno jeftini u odnosu na druge [17].

Natrijev dodecilbenzen sulfonat (NaDBS) najpoznatiji je predstavnik linearnih alkilbenzen sulfonata (*Slika 6*.).



Slika 6. Kemijska struktura NaDBS-a [18].

Među najjednostavnijim anionskim površinski aktivnim tvarima su linearni primarni alkil sulfati, sulfatne soli estera parafinskih alkohola. Matični alkoholi uglavnom sadrže 6-18 ugljikovih atoma, a natrijev dodecil sulfat (NaDDS) se najčešće koristi. NaDDS je primarni alkil sulfat koji se sastoji od dvanaest ugljikovih atoma (*Slika 7.).* Površinska aktivnost i micelarna svojstva ovoga tenzida detaljno su proučena, stoga ima široku primjenu u kućanstvu i industrijskoj proizvodnji. NaDDS se koristi u kozmetičkoj industriji kao sredstvo za pjenjenje, vlaženje i emulgiranje i najčešće je korištena površinski aktivna tvar u šamponima. Pri niskom pH, NaDDS hidrolizira u lauril alkohol i odgovarajuću kiselinu pa ga je najprikladnije koristiti u šamponima s uravnoteženim pH. Gledajući po zastupljenosti pojedinih sastojaka, kremasti šamponi sadrže čak 45% NaDDS-a od ukupne težine šampona, dok šamponi protiv peruti sadrže 27%. Zbog sposobnosti otapanja lipidnih membrana NaDDS se koristi u svrhu biomedicinskih i bioloških istraživanja i to najčešće za izradu substaničnih materijala pomoću kojih se kasnije vrši determinacija i identifikacija proteina upotrebom SDS-PAGE elektroforeze [19].

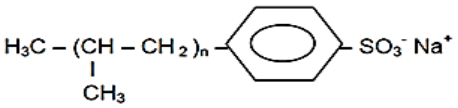
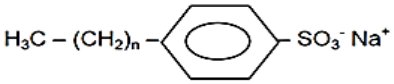
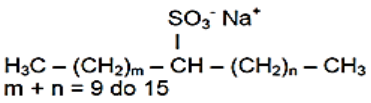
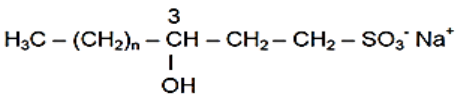
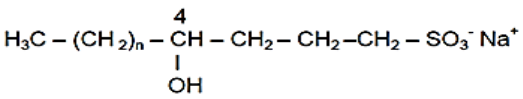
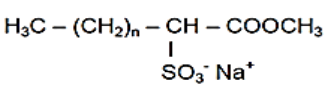


Slika 7. Kemijska struktura NaDDS-a [20].

2.1.4. Podjela anionskih tenzida

Brojne su podjele anionskih tenzida s obzirom na njihovu namjenu i polje u kojem se primjenjuju, međutim osnovna podjela se zasniva na različitim strukturalnim karakteristikama hidrofilnog dijela molekule anionskog tenzida kao što je prikazano u *Tablici 1*.

Tablica 1. Prikaz vrsta anionskih tenzida i njihovih kemijskih struktura [6].

Kemijska struktura	Vrsta anionskih tenzida
$H_3C-(CH_2)_n-COO^-Na^+$ n = 10 do 20	Sapuni
 	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
 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, …  n = 8 do 14  n = 7 do 13	Olefinsulfonati (smjesa od 60 do 70% alkensulfonata, 30% 3- ili 4-hidroksisulfonata i do 10% disulfonata)
 n = 7 do 13	Metilestersulfonat

2.1.5. Utjecaj na okoliš

Anionski tenzidi su visoko pjeneće površinski aktivne tvari, učinkovitije od ostalih vrsta tenzida stoga ne začuđuje činjenica kako čak 60% od ukupne proizvodnje tenzida otpada na anionske tenzide. Njihova je primjena najveća u obliku praškastih proizvoda s obzirom da se vrlo lako raspršuju. Osim toga veliku primjenu nalaze i kao emulgatori i vodene suspenzije u kemijskoj i farmaceutskoj industriji, industriji boja i lakova itd. Općenito, tenzidi pokazuju izrazitu biološku aktivnost i kao takvi mogu se vezati na ključne makromolekule kao što su enzimi, proteini ili DNA. Vezanjem na proteine uzrokuju promjenu izvorne konformacije polipeptidnog lanca te promjenu naboja molekule. Navedene promjene za posljedicu imaju smanjenju biološku aktivnost molekule. Upravo iz tog razloga u današnje vrijeme sve se veća važnost pridaje proizvodnji „zelenih" kemikalija koje imaju manje štetan utjecaj na okoliš i na zdravlje čovjeka. Ovaj se trend nameće i u proizvodnji anionskih tenzida. Kod proizvodnje novijih vrsta tenzida teži se što većoj biorazgradivosti. Biorazgradivost tenzida ovisi o fiziklano – kemijskim svojstvima medija kao što su temperatura ili salinitet te o njihovoj kemijskoj strukturi. Duži alkilni lanci ujedno znače i veću toksičnost tenzida [21].

Tenzidi u okoliš najviše dospijevaju putem otpadnih voda iz industrija ili kućanstava. Iako prije puštanja u vodene tokove prolaze kroz procese biološke obrade vode to ujedno ne znači da dolazi do njihova potpunog uklanjanja, nego samo da im je koncentracija smanjena. Na primjer, početak biorazgradnje LAS-a uključuje omega-oksidaciju terminalnog ugljika alkilnog lanca, nakon čega slijedi β-oksidacija. Novonastale mono- i dikarboksilne sulfofenilne kiseline dalje se razgrađuju desulfonacijom i kidanjem aromatskog prstena. Za provođenje navedenih reakcija zahtijeva se prisutnost molekularnog kisika i upravo u tome leži razlog vrlo male vjerojatnosti da će se potpuna razgradnja anionskog tenzida dogoditi u anaerobnim uvjetima.

Toksični učinak anionskih, ali i drugih tenzida najviše se odražava na niže bakterije, alge i neke ribe. Duži period izloženosti visokim koncentracijama tenzida može imati ozbiljne posljedice na više organizme, uključujući čovjeka. Stoga svaka zemlja ima propisane maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) tenzida u površinskim i otpadnim vodama koje se ne smiju prekoračiti. U Hrvatskoj, MDK za anionske tenzide iznosi 1,0 mg/L za površinske vode i 10 mg/L za otpadne vode. Učestaloj kontroli vodenih tokova doprinose brojne metode za praćenje koncentracije tenzida, kao i razvitak tehnologije u smislu osjetljivijih i preciznijih uređaja sa što nižim granicama detekcije [21].

2.2. METODE ODREĐIVANJA ANIONSKIH TENZIDA

Metode određivanja anionskih tenzida mogu se podijeliti na: titracijske metode (turbidimetrija, potenciometrija i vizualna titracija), spektofotometrijske metode, metoda injektiranja u protok te kromatografske metode. Spektrofotometrijska MBAS metoda i titracija u dvije faze primjenjuju se kao referentne metode.

MBAS (eng. *Methylene Blue Active Substance*) je standardna metoda za određivanje malih koncentracija anionskih tenzida u otpadnim vodama. Metoda se temelji na stvaranju ionskog asocijata između anionskog tenzida i kationske boje (u ovom slučaju metilensko plavilo, MB) prema navedenoj reakciji:

$$MB^+ + An^- \rightarrow MBAn \quad (1)$$

Dobiveni kompleks se ekstrahira pogodnim organskim otapalom, nakon čega slijedi detekcija na 652 nm [5, 7].

Titracija u dvije faze je druga standardna metoda, a služi za kvantitativno određivanje sadržaja anionskih tenzida u sirovinama koje ih sadrže. Kao standardni titrant koristi se Hyamine 1622 koji u kombinaciji sa indikatorom, koji se sastoji od kationske (dimidijev bromid) i anionske boje (disulfin plavo), omogućuje preciznu detekciju završne točke [6, 7]. Titracija u dvije faze se temelji na postupku ekstrakcije anionskog tenzida iz vodene otopine u kloroform dodatkom kationskog tenzida pri čemu se formira ionski asocijat koji prelazi u organski sloj. Postupak se odvija u nekoliko reakcija otapanja i kompleksiranja, u kiseloj sredini. Kao rezultat titracije, u suvišku anionskog tenzida sloj kloroforma će se obojati u ružičasto, dok će se u suvišku kationskog tenzida obojati u plavo prema navedenim reakcijama:

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

$$Cat^+ + DB^- \rightarrow CatDB \rightarrow kloroform \quad (3).$$

S obzirom da se uz navedene metode vežu brojni nedostaci kao što su primjena kancerogenih otapala, veliki troškovi zbrinjavanja otpada, vizualna detekcija završne točke i nemogućnost automatizacije, prednost se daje alternativnim metodama za određivanje anionskih tenzida kao što je potenciometrija [6, 7].

2.3. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala u otopini elektrolita između dviju elektroda u elektrokemijskoj ćeliji. Razlika potencijala mjeri se između referentne i indikatorske elektrode pri ravnotežnim uvjetima u sustavu u kojem je struja toliko mala da ne utječe na mjerljivo stanje ravnoteže na elektrodama. Izmjereni potencijal elektrode proporcionalan je logaritmu aktiviteta iona u čiju je otopinu elektroda uronjena. Referentna elektroda je elektroda stalnog i poznatog potencijala što znači da se vrijednost potencijala elektrode ne mijenja s promjenom koncentracije analita. Idealna referentna elektroda mora biti jednostavne izvedbe sa stalnim elektrodnim potencijalom koji se ne mijenja pod utjecajem malih struja. Postoje univerzalne i sekundarne referentne elektrode. Univerzalna referentna elektroda je standardna vodikova elektroda (SVE) s elektrodnim potencijalom od 0,0 V. Standardna vodikova elektroda se, kao što i sama riječ kaže, koristi kao standard prema kojem se određuju elektrodni potencijal drugih elektroda [7, 22].

Zbog zahtjevnosti održavanja, SVE se zamjenjuje sekundarnim referentnim elektrodama čiji je potencijal određen u odnosu na vodikovu elektrodu. U sekundarne referentne elektrode ubrajaju se zasićena kalomelova elektroda ($Hg/HgCl_2$) i srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) elektroda.

Za razliku od referentne elektrode, potencijal indikatorske elektrode se mijenja ovisno o aktivitetu iona u elektrokemijskoj ćeliji stoga bi odziv ovakve elektrode na ione analita trebao biti brz i selektivan. S obzirom na način nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini između elektrode i otopine, indikatorske elektrode se dijele na metalne i membranske. Kod metalnih elektroda 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 [7].

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

$$E_{ćelije} = E_K - E_A + E_{kon.} \quad (4)$$

Kontaktni potencijal uspostavlja se na granici dvaju elektrolita kada ioni migriraju iz područja veće u područje manje koncentracije [5, 7].

Promjena koncentracije otopine dovodi do promjene potencijala indikatorske elektrode, a potencijal indikatorske elektrode određuje se Nernstovim izrazom koji vrijedi samo u idealnim uvjetima, odnosno u uvjetima kada je elektroda selektivna samo na ione analita [23]:

$$E = E^0 + \frac{2{,}303 \cdot RT}{zF} \log a \quad (5)$$

gdje je:

E = potencijal

E^0 = standardni elektrodni potencijal

R = plinska konstanta, 8,314 J/K· mol

T = temperatura u K

z = naboj iona

F = Faradayeva konstanta, 96500 C

a = aktivitet iona.

Aktivitet je mjerilo interakcije između različitih molekula u sustavu koji nije idealan, a predstavlja djelotvornu koncentraciju iona, koja je u većini slučajeva manja od stvarne koncentracije iona u otopini. Aktivitet iona jednak je umnošku srednjeg koeficijenta aktiviteta i molarne koncentracije iona prema jednadžbi [7, 22]:

$$a = f \cdot c \quad (6)$$

gdje je:

a = aktivitet ionske vrste

f = koeficijent aktiviteta

c = molarna koncentracija ionske vrste.

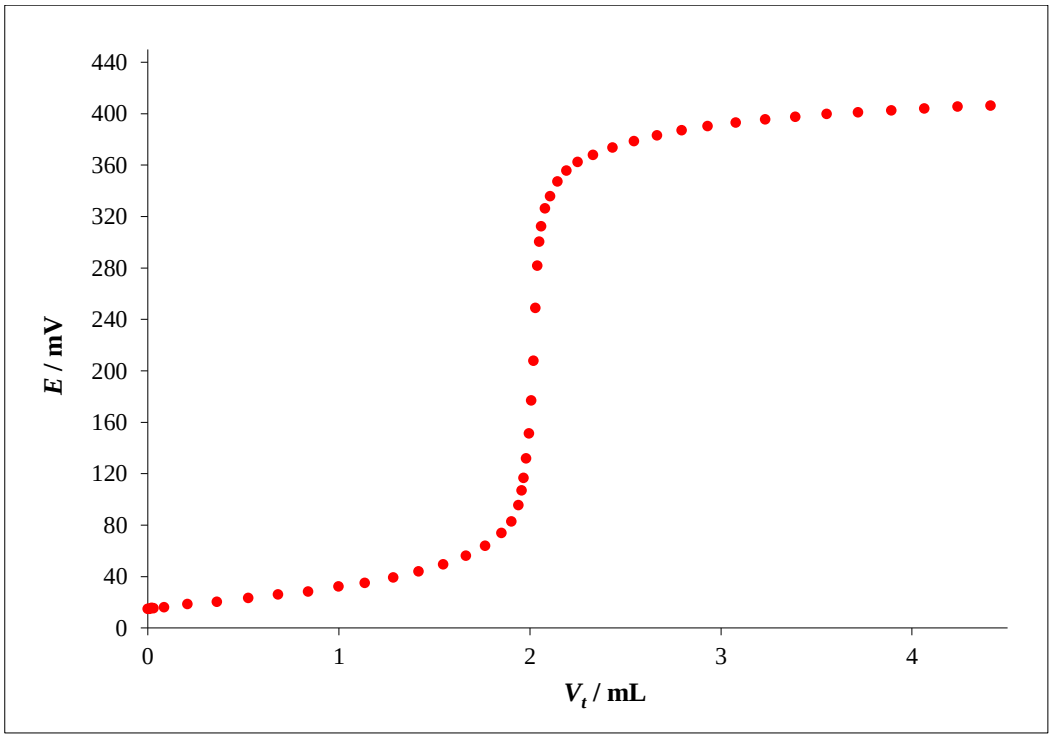
Vrijednost koeficijenta aktiviteta u idealnim uvjetima iznosi 1, što znači da je aktivitet iona zapravo jednak njegovoj koncentraciji [6].

2.3.1. Potenciometrijska titracija

Potenciometrijske titracije danas se rutinski koriste u gotovo svim laboratorijima za kontrolu sirovina i krajnjih proizvoda. U prošlosti je njihova primjena bila ograničena samo na redoks reakcije i reakcije taloženja. Uvođenjem novih ion–selektivnih elektroda, opseg primjene potenciometrijske titracije znatno se proširio. Potenciometrijska titracija koristi se za određivanje završne točke titracije primjenom ion–selektivne elektrode kao detektora. Razlika potencijala između indikatorske i referentne elektrode, kao funkcija volumena dodanog titranta, je izmjerena veličina koja čini osnovu svih potenciometrijskih titracijskih krivulja. Titrant kemijski reagira s analitom formirajući ionske asocijate prema navedenoj reakciji:

$$Cat^+ + An^- \rightleftarrows CatAn \qquad (7)$$

Formiranje ionskog asocijata mijenja aktivitet iona u otopini, a samim time i potencijal elektrode. Oblik titracijske krivulje je sigmoidan (*Slika 8.*). Dio krivulje s naglom promjenom potencijala indikatorske elektrode ukazuje na točku ekvivalencije. Točka ekvivalencije označava onaj trenutak kada je u otopinu koja se titrira dodana ekvivalentna množina titranta [23].



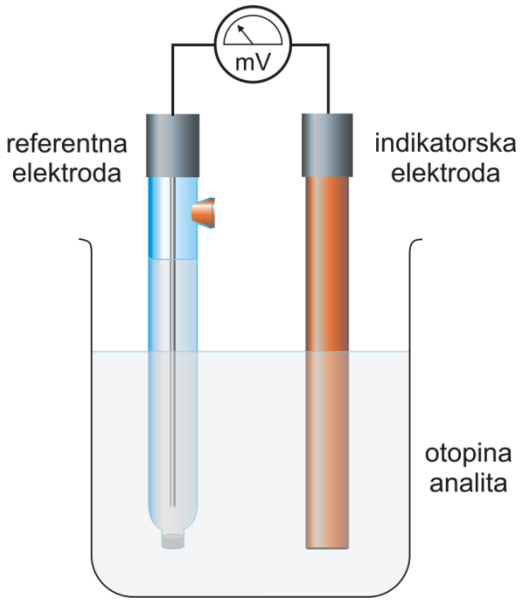
Slika 8. Prikaz sigmoidne titracijske krivulje.

2.3.2. Direktna potenciometrija

Direktna potenciometrija je brz način određivanja kationa i aniona. Mjeri se elektrodni potencijal indikatorske elektrode uronjene u otopinu nepoznate koncentracije i u otopinu koja sadrži poznatu koncentraciju analita. Postupak mjerenja je vrlo jednostavan. Prvo se pripremi serija otopina različitih koncentracija. Pripremljenim otopinama mjeri se elektrodni potencijal i nakon toga konstruira se 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 koristi se linearni dio krivulje [7, 23].

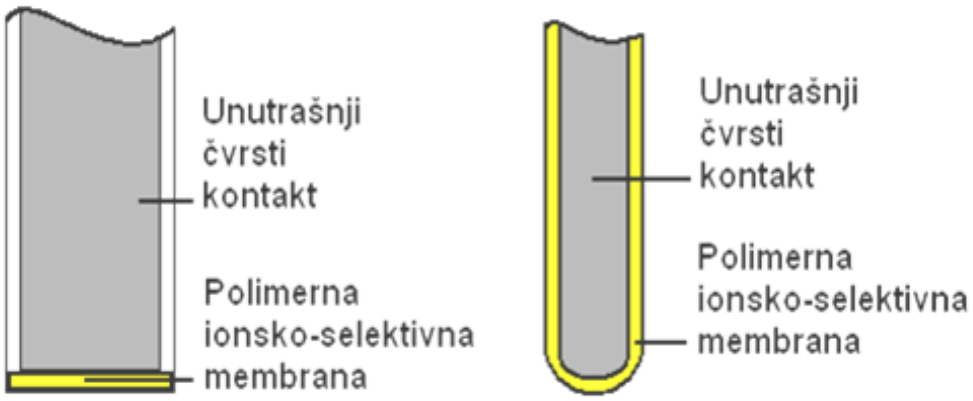
2.3.3. ISE

Razvijene su različite vrste membranskih elektroda kod kojih je membrana selektivna prema određenom ionu ili vrsti iona. Najbolji primjer je membrana staklene pH elektrode koja je selektivna prema ionima vodika. Ove vrste elektroda primjenjuju se za određivanje malih koncentracija iona. Također su prikladne i za mjerenja u biološkom mediju s obzirom da nisu ometane prisutnošću proteina kao što je to slučaj kod nekih drugih elektroda. Nijedna od ovih elektroda nije specifična za neki ion, ali svaka od njih može posjedovati selektivnost prema određenom ionu ili ionima. Upravo se iz tog razloga nazivaju ion-selektivnim elektrodama [24]. Ion-selektivne elektrode, skraćeno ISE su potenciometrijski senzori koji se koriste za selektivno određivanje aktiviteta iona prisutnih u otopini. Elektrodni potencijal ISE je logaritamski ovisan o aktivitetu iona u otopini na koje je elektroda selektivna. Mjerenje pomoću ISE izvodi se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od dva polučlanka: referentne i ion-selektivne elektrode (*Slika 9.)*. ISE se primjenjuju u brojnim istraživačkim poljima, zahvaljujući nizu povoljnih karakteristika koje posjeduju, a to su: brz odziv, jednostavna mjerenja, ekološka prihvatljivost, mala potrošnja kemikalija, niska cijena, visoka osjetljivost, niska granica detekcije i dr. [5-7].



Slika 9. Elektrokemijska ćelija koja se sastoji od referentne i indikatorske elektrode uronjene u otopinu analita [25].

Posebna skupina ISE su tenzidno-selektivne elektrode koje su razvijene kao alternativni način određivanja površinski aktivnih tvari u odnosu na standardne metode određivanja. Velika prednost ovakvih metoda za određivanje površinski aktivnih tvari je korištenje ekološki prihvatljivih otapala, za razliku od standardnih metoda koje koriste kancerogena otapala, poput kloroforma. Danas se najčešće koriste tenzidno-selektivne elektrode s tekućom membranom koja se sastoji od senzorskog materijala (obično ionskog para od dvije površinski aktivne tvari sa suprotnim nabojima), polivinilklorida (PVC), plastifikatora i otapala. Kod elektrode s tekućom membranom razlika elektrodnog potencijala uspostavlja se na granici između membrane koja sadrži aktivnu komponentu otopljenju u pogodnom otapalu i ispitivane otopine. Tenzidno-selektivne elektrode s unutrašnjim tekućim elektrolitom imaju širok spektar primjene, međutim nisu prikladne za minijaturizaciju i postoji problem ispiranja elektroaktivnog materijala što dovodi do promijenjenih svojstava i kraćeg životnog vijeka elektrode. Ispiranje senzorskog materijala može se smanjiti upotrebom elektroda s čvrstim kontaktom bez unutarnjeg elektrolita, koje su robusnije i jednostavnije se minijaturiziraju [26]. *Slika 10.* prikazuje različite vrste tenzidno-selektivnih elektroda.



Slika 10. Tenzidno-selektivna elektroda s čvrstim kontaktom i PVC membranom i elektroda s presvučenom žicom [6].

Kombinacijom različitog sastava membrane moguće je razviti ion-selektivne elektrode s boljim karakteristikama kao što su šire radno područje, niža granica detekcije, veća preciznost, bolja selektivnost te duži vijek trajanja [27].

Granica detekcije i područje linearnosti

Nagib (eng. *slope*) linearnog dijela kalibracijskog pravca opisan je Nernst-ovom jednadžbom i iznosi približno -59 mV. Pri malim i velikim koncentracijama analita dolazi do narušavanja, odnosno odstupanja od linearnosti. U tim područjima se smanjuje osjetljivost elektrode na ispitivani ion. Sukladno tome granica detekcije označava najmanju koncentraciju ispitivanog iona koju elektroda može uspješno detektirati, a računa se prema izrazu:

$$c_{LOD} = \frac{3{,}3 \cdot \sigma_{blank}}{S} \quad (8)$$

gdje je:

c_{LOD} = koncentracija ispitivanog iona pri donjoj granici detekcije

σ_{blank} = standardno odstupanje slijepe probe

S = nagib krivulje.

Radno područje

Radno ili mjerno područje je područje (*Slika 11.)* između donje i gornje granice kvantifikacije unutar kojeg je ovisnost mjernog signala o aktivitetu analita linearna. Unutar ovog područja moguće je kvantitativno odrediti koncentraciju anionskog tenzida u otopini uzorka. Linearno područje određuje se grafički i matematički uz pomoć jednadžbe:

$$y = a \cdot x + b \quad (9)$$

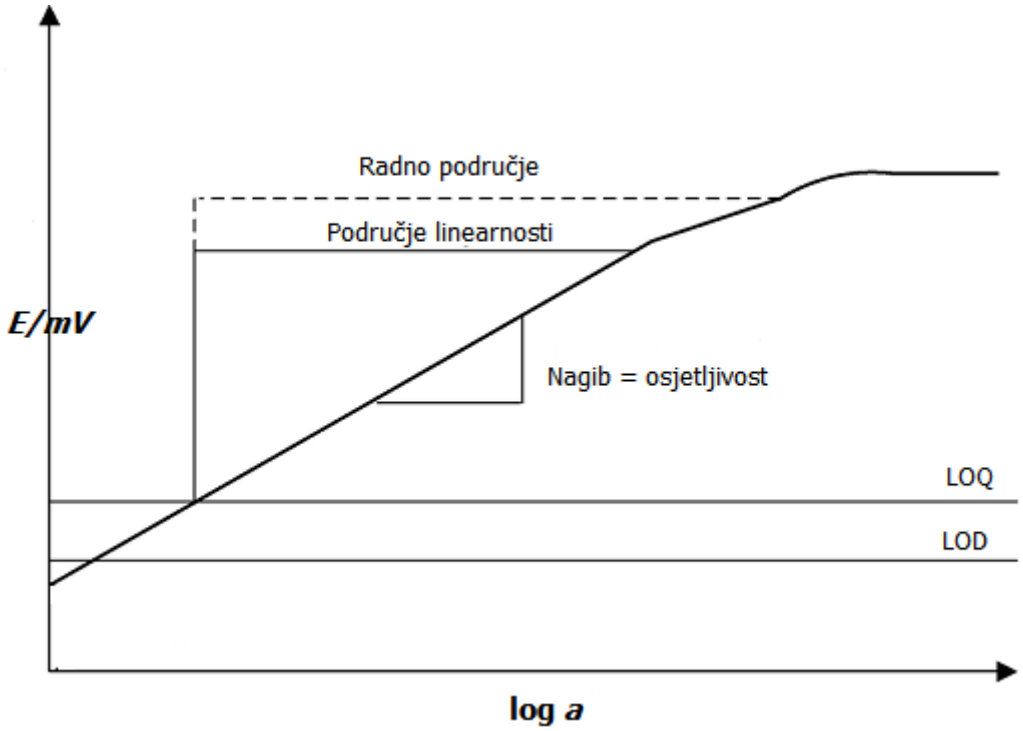
gdje je:

y = mjerljivi parametar

a = odsječak na osi y

x = koncentracija

b = nagib pravca [27, 28].



Slika 11. Kalibracijski pravac [28].

Donja granica kvantifikacije, najniža koncentracija ili količina nekog analita u uzorku koja se može odrediti s prihvatljivom razinom preciznosti i točnosti, računa se prema izrazu:

$$c_{LOQ} = \frac{10 \cdot \sigma_{blank}}{S} \tag{10}$$

gdje je:

c_{LOQ} = koncentracija ispitivanog iona pri donjoj granici detekcije.

Vrijeme odziva

Vrijeme odziva podrazumijeva vrijeme od trenutka uranjanja ion-selektivne elektrode u ispitivanu otopinu do trenutka uspostavljanja potencijala jednakog konačnom potencijalu. Vrijeme odziva prikazuje se i kao t_{90}, odnosno vrijeme u kojem je razlika potencijala dosegla 90% od konačne vrijednosti potencijala elektrode [28].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Reagensi i materijali

Priprema membrane

- Senzorski materijal – dimetildioktadecilamonijev tetrafenilborat (DDA-TPB)
- Plastifikator – 2–nitrofeniloktileter (*o*-NPOE, Fluka, Švicarska)
- Polimerni matriks – polivinil klorid (PVC, Fluka, Švicarska)
- Otapalo – tetrahidrofuran (THF, Fisher Scientific, UK).

Potenciometrijska titracija

- Analit – NaDDS (Fluka, Švicarska) koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L
- Titrant – cetilpiridinijev klorid (CPC, Merck, Njemačka) koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Direktna potenciometrija

- NaDDS koncentracije $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L i $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L.
- Odziv je praćen u ultra čistoj vodi.

Dinamički odziv

- NaDDS koncentracije $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L i $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L
- Ultra čista voda.

3.2. Pribor i aparatura

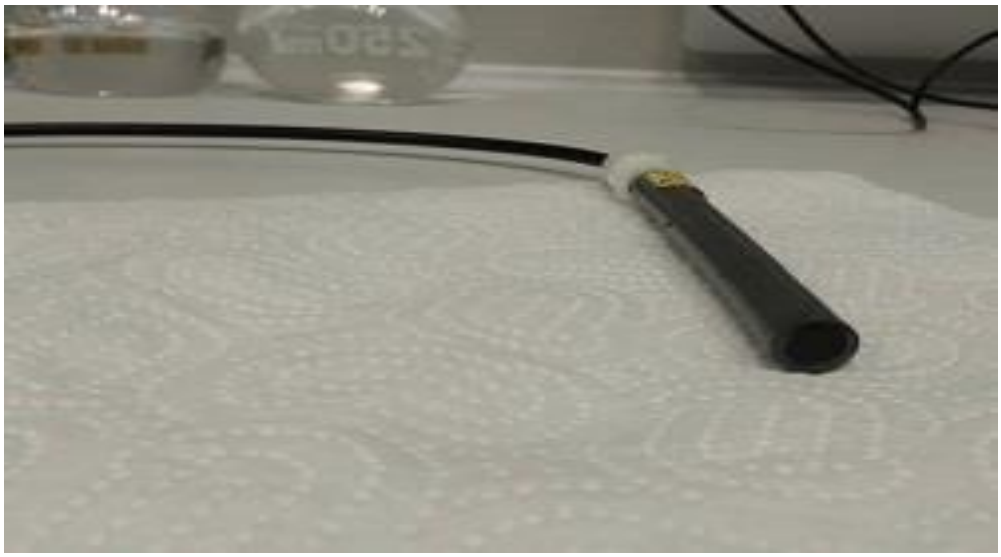
Za provođenje potenciometrijske titracije i direktne potenciometrije korišten je automatski univerzalni sustav za doziranje, 794 Basic Titrino. Sustav sadrži pripadajuću izmjenjivu jedinicu za doziranje (806 Exchange unit) i magnetsku miješalicu (728 Stirer) (*Slika 12*.). Sva aparatura je proizvod tvrtke Metrhom, Švicarska. Za potrebe izvođenja potenciometrijske titracije koristio se program Tiamo 1.1., a za mjerenje odziva potenciometrijskog senzora i dinamičkog odziva koristio se program vlastite izrade. Svi rezultati mjerenja su obrađeni u Microsoft Office Excel programu.



Slika 12. Automatski sustav za doziranje (794 Basic Titrino) [29].

Sustav sadrži dvije elektrode: indikatorsku i referentu. Kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl (srebro/srebro (I) klorid) elektroda čiji je unutarnji elektrolit otopina kalijeva klorida (KCl) koncentracije 3 mol/L. Kao indikatorske elektrode koristile su se elektrode vlastite izrade s čvrstim kontaktom i tekućom membranom s ugrađenim DDA-TPB senzorskim materijalom. Mjerenja su provedena trima indikatorskim elektrodama koje se međusobno razlikuju po veličini elektrode, točnije razlikuju su se po promjeru grafitnog vlakna unutar elektrode:

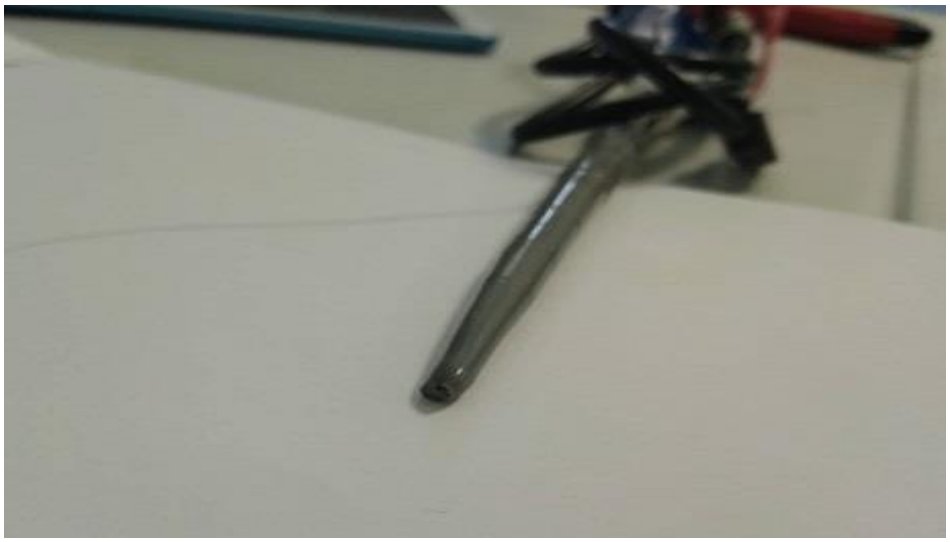
- Elektroda DDA-TPB_A – grafitni štapić – promjer 6 mm (*Slika 13*.)
- Elektroda DDA-TPB_B –grafitno vlakno – promjer 500 μm (*Slika 14*.)
- Elektroda DDA-TPB_C –grafitno vlakno – promjer 30 μm (*Slika 15*.).



Slika 13. Tijelo DDA-TPB_A elektrode.

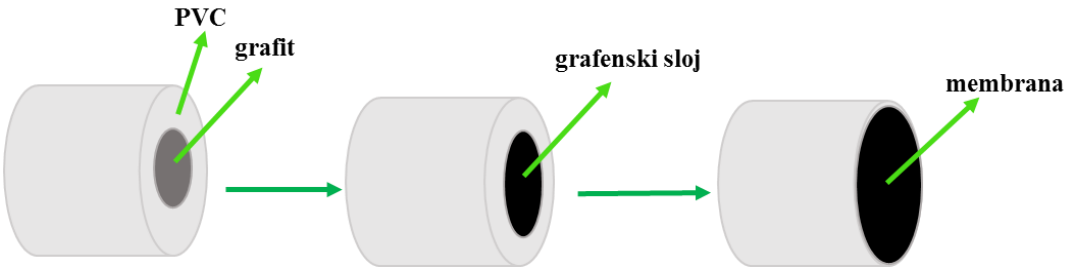


Slika 14. Tijelo DDA-TPB_B elektrode.



Slika 15. Tijelo DDA-TPB_C elektrode.

Tijelo prve, ujedno i najveće elektrode, izrađeno je od plastificiranog dijela SIMONA® PVC-C CORZAN dugog 12 mm unutar kojeg se nalazi grafitni štapić promjera 6 mm (*Slika 16.*). Površina grafitne elektrode je ispolirana brusnim papirom do metalnog sjaja, a na dio grafita naneseno je 20 µL grafenske paste koja se sušila na zraku četiri sata. Nakon sušenja na grafenski sloj je naneseno 70 µL pripremljene membrane uz pomoć mikropipete. Nakon nanošenja membrane, elektroda je ostavljena na sušenju 24 sata kako bi otapalo (THF) isparilo.



Slika 16. Shema indikatorske elektrode.

Druge dvije, minijaturizirane (DDA-TPB_B i DDA-TPB_C), elektrode sadrže grafitne niti promjera 500 µm i 30 µm. Postupak nanošenja grafenske paste jednak je onome opisanom kod najveće elektrode. Nakon sušenja, na grafenski sloj nanosi se

membrana na način da se elektroda samo uroni u pripremljenu membranu i ostavi stajati na stalku u okomitom položaju 24 sata pri sobnoj temperaturi kako bi otapalo isparilo. Između mjerenja potenciometrijski senzori su čuvani u vlažnoj atmosferi deionizirane vode. Vijek trajanja minijaturiziranih elektroda je znatno manji od očekivanog. Nakon 30-tak provedenih mjerenja dolazi do nižeg skoka potencijala tijekom titracije u odnosu na prvotna mjerenja.

3.3. Postupak i uvjeti mjerenja

Postupak pripreme membrane

Odvagano je 0,0018 g senzorskog materijala (DDA-TPB) te otopljeno u 2 mL THF i promiješano na UZV kupelji (*Slika 17*.). Nakon toga, odvaže se 0,0600g PVC-a i na to se doda 115 µL plastifikatora *o*–NPOE. Dobivene otopine se pomiješaju i novonastala smjesa se dodatno promiješa na UZV kupelji kako bi se postigla što veća homogenizacija membrane. 70 µL novo pripremljene membrane (*Slika 18*.) nanosi se uz pomoć mikropipete na grafenski sloj senzora, nakon čega se ostavi stajati 24 sata na zraku kako bi THF ispario.



Slika 17. UZV kupelj



Slika 18. Pripravljena tekuća membrana.

Potenciometrijska titracija

Kako bi se uspostavila ravnoteža u membrani potenciometrijskog senzora provodi se potenciometrijska titracija. 2 mL anionskog tenzida NaDDS (c = $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) razrijedi se s 23 mL ultra čiste vode te se titrira s CPC-om (c = $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) prema unaprijed utvrđenom programu. Titracija se ponavlja sve dok se ne dobije pet uzastopnih mjerenja približno jednakih rezultata. Titrator je programiran za izvođenje dinamičke titracije (eng. *Dynamic Equivalence point titration*, DET), s posmakom naponskog signala od 5 mV/min i ravnotežnim vremenom od 30 s. Vrijeme čekanja prije početka titracije bilo je 120 s. Rezultati titracije prikazuju se titracijskom i derivacijskom krivuljom.

Direktna potenciometrija

Ispitane su odzivne karakteristike triju potenciometrijskih senzora različite veličine na anionski tenzid NaDDS u koncentracijskom području između $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ i $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/L koristeći dvije koncentracije NaDDS: $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L i $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L. U 20 mL ultra-čiste vode dodavani su inkrementi natrijeva dodecilsulfata pomoću automatske dozirne jedinice prema unaprijed osmišljenom programu. Rezultati mjerenja prikazani su u obliku baždarnog dijagrama kao ovisnost elektrodnog potencijala (E/mV) o logaritmu aktiviteta tenzida (log a). Sva mjerenja provedena su bez podešavanja pH i ionske jakosti, pri sobnoj temperaturi i uz konstantno miješanje magnetskom miješalicom.

Dinamički odziv

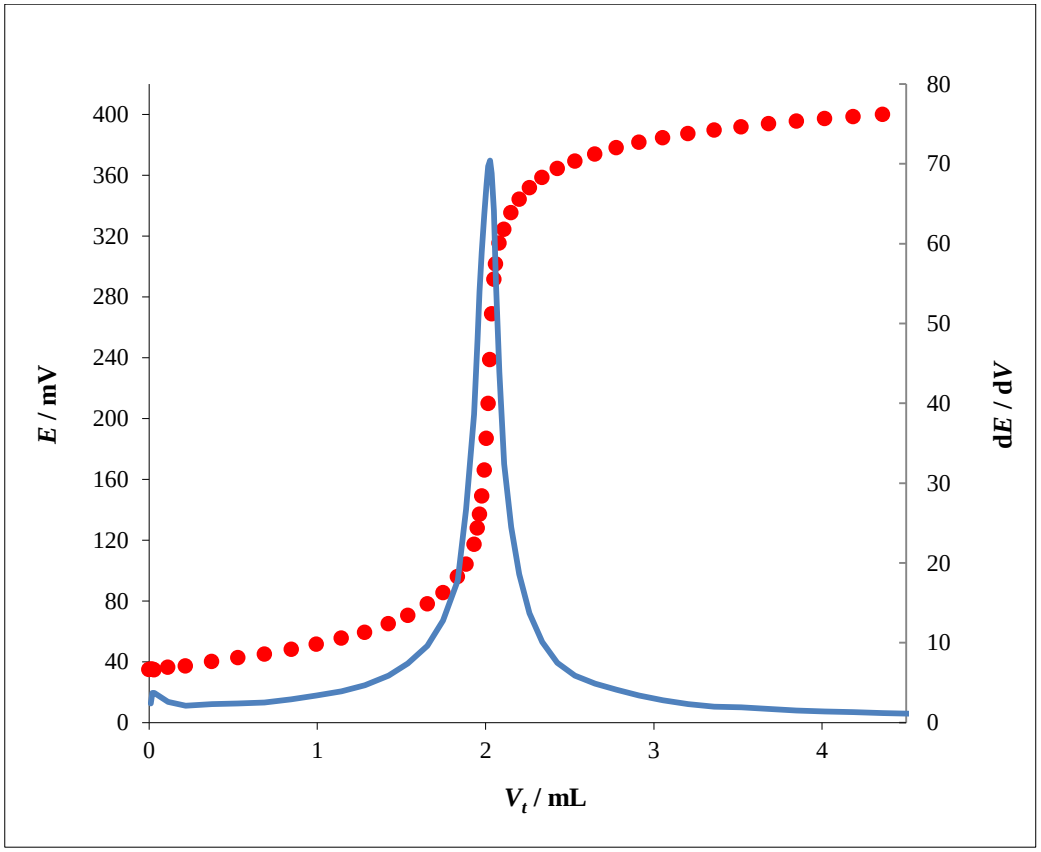
Za utvrđivanje brzine odziva potenciometrijskog senzora korišten je postupak u kojem je točno određeni volumen NaDDS poznate koncentracije dodavan u 50 mL ultra – čiste vode prema definiranom rasporedu u vremenskom razmaku od 30 s, kako bi se postigle željene koncentracije NaDDS u otopini. Za postizanje željenih koncentracija korištene su otopine NaDDS koncentracija $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L i $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

4. REZULTATI I RASPRAVA

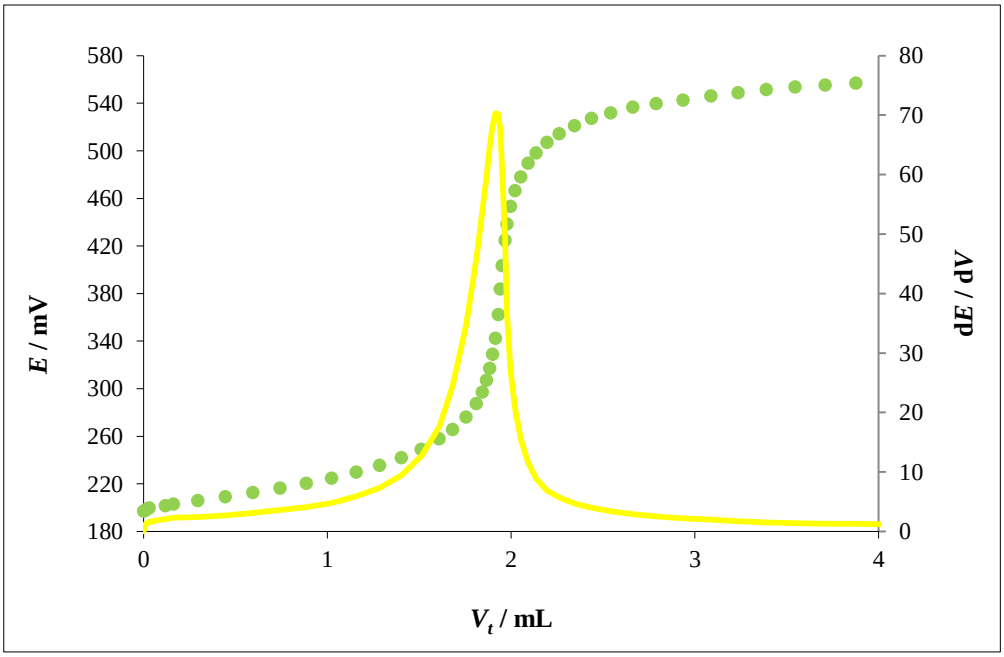
4.1. Potenciometrijska titracija

U ovom radu potenciometrijska titracija se koristi za uspostavljanje ravnoteže u membrani elektrode te provjeru njezine ispravnosti i točnosti određivanja koncentracije anionskog tenzida.

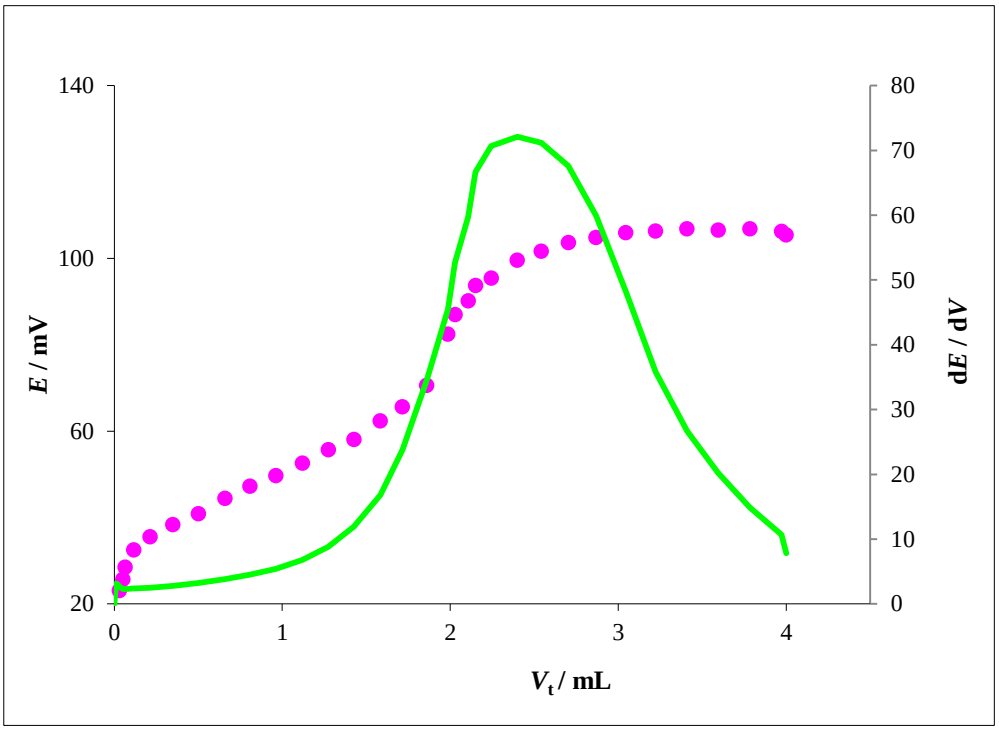
Titracije su provedene koristeći tri elektrode (A, B i C) s ugrađenim DDA-TPB senzorskim materijalom. Za titraciju korištena je otopina NaDDS kao analit (2 mL NaDDS, $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L + 23 mL H_2O), a kao titrant koristio se CPC koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Ukupan volumen analita iznosi 25 mL. Rezultati potenciometrijske titracije prikazani su titracijskom i derivacijskom krivuljom (*Slike 19., 20., 21.*).



Slika 19. Potenciometrijska titracijska krivulja (●) i njena prva derivacija (—) za NaDDS ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) uz CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) kao titrant i DDA-TPB_A senzor kao detektor završne točke titracije.

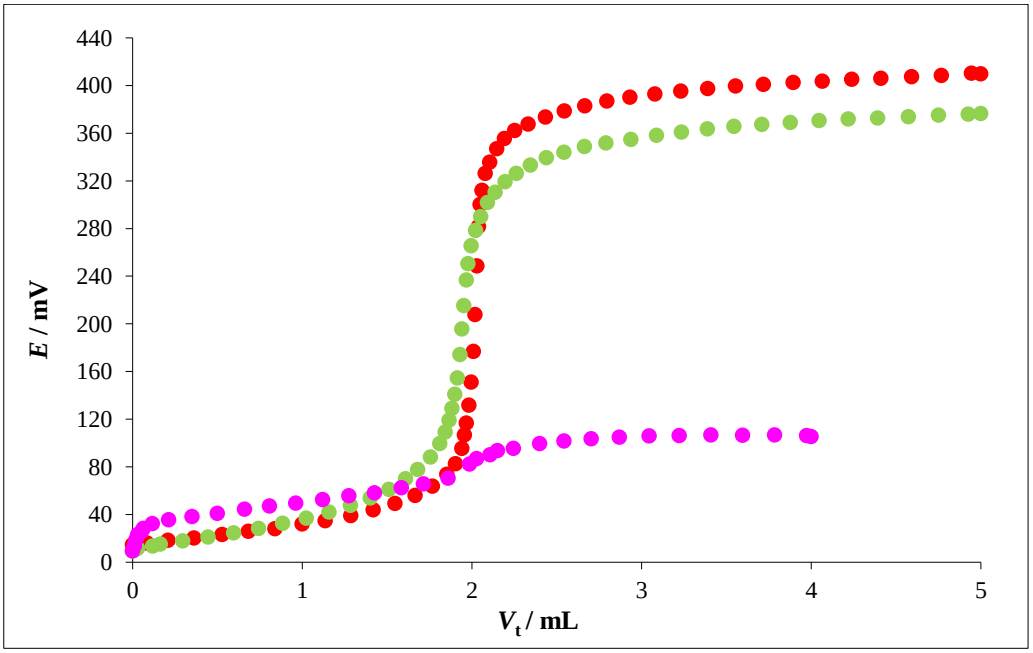


Slika 20. Potenciometrijska titracijska krivulja (●) i njena prva derivacija (—) za NaDDS (c = 4·10^{-3} mol/L) uz CPC (c = 4·10^{-3} mol/L) kao titrant i DDA-TPB_B senzor kao detektor završne točke titracije.



Slika 21. Potenciometrijska titracijska krivulja (●) i njena prva derivacija (—) za NaDDS (c = 4·10^{-3} mol/L) uz CPC (c = 4·10^{-3} mol/L) kao titrant i DDA-TPB_C senzor kao detektor završne točke titracije.

Na *slici 22.* prikazana je usporedba titracijskih krivulja NaDDS-a ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) s CPC-om ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) kao titrantom dobivenih koristeći sva tri ispitana senzora. Na ovoj slici neke krivulje su vertikalno pomaknute radi jasnijeg prikaza.



Slika 22. Usporedba titracijskih krivulja NaDDS-a ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) s CPC-om ($c = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/L) za DDA-TPB_A (●), DDA-TPB_B (●) i DDA-TPB_C (●) senzore.

Tablica 2. Usporedba statističkih podataka dobivenih obradom potenciometrijskih titracija NaDDS-a ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) s CPC-om ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) kao titrantom izvedenih s trima potenciometrijskim senzorima različite veličine: DDA-TPB_A (grafitni štapić - 6 mm), DDA-TPB_B (grafitno vlakno - 500µm) i DDA-TPB_C (grafitno vlakno - 30 µm).

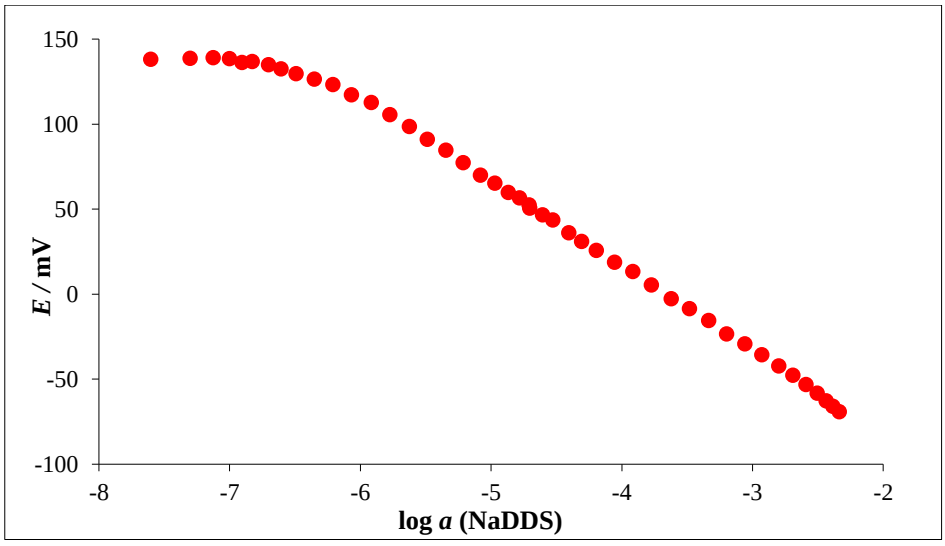
		SENZORI		
Parametri		**DDA-TPB_A**	**DDA-TPB_B**	**DDA-TPB_C**
Skok potencijala u EP/mV		318,4	317,8	51,1
Vrijednost potencijala u EP/mV		235,0 ± 1,7	402,4 ± 8,7	75,3 ± 9,1
Prva derivacija u EP/mV/mL		71,2 ± 1,1	71,2 ± 1,1	71,2 ± 1,1
Točnost/%		101,1	98,9	100,6
Preciznost	**SD**	0,2068	0,0950	0,8300
	RSD	0,0020	0,0010	0,0083
	CV	0,2045	0,0956	0,8300

Rezultati statističke obrade podataka dobivenih potenciometrijskom titracijom prikazani su u *tablici 2*. Svi rezultati dobiveni su na temelju pet ponovljenih mjerenja. Iz tablice se može vidjeti kako su DDA-TPB_A i DDA-TPB_B senzori zabilježili približno jednak skok potencijala. Potrebno je napomenuti da je DDA-TPB_B minijaturizirani potenciometrijski senzor s grafitnim vlakom znatno manjeg promjera u odnosu na senzor A. Gledajući druge statističke parametre, posebice parametre koje se odnose na preciznost mjerenja može se zaključiti kako minijaturizirani DDA-TPB_B senzor ide uz korak sa standardnim potenciometrijskim senzorima. DDA-TPB_C minijaturizirani senzor pokazao je znatno manji skok potencijala u odnosu na druge elektrode iako je točno i analitički uporabljivo odredio koncentraciju anionskog tenzida u otopini.

4.2. Direktna potenciometrija

Ispitane su odzivne karakteristike triju elektroda na NaDDS u koncentracijskom području između $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ i $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/L u ultra–čistoj vodi. Rezultati mjerenja prikazani su grafički i tablično. Karakteristike odziva senzora, na temelju niza od pet mjerenja, određene su korištenjem linearne regresijske analize u programu Microsoft Excel Office. Davies-ova jednadžba korištena je za proračun koeficijenata aktivnosti. Granice detekcije procijenjene su prema preporukama IUPAC-a.

4.2.1. Ispitivanje odziva DDA-TPB_A senzora na NaDDS u H_20



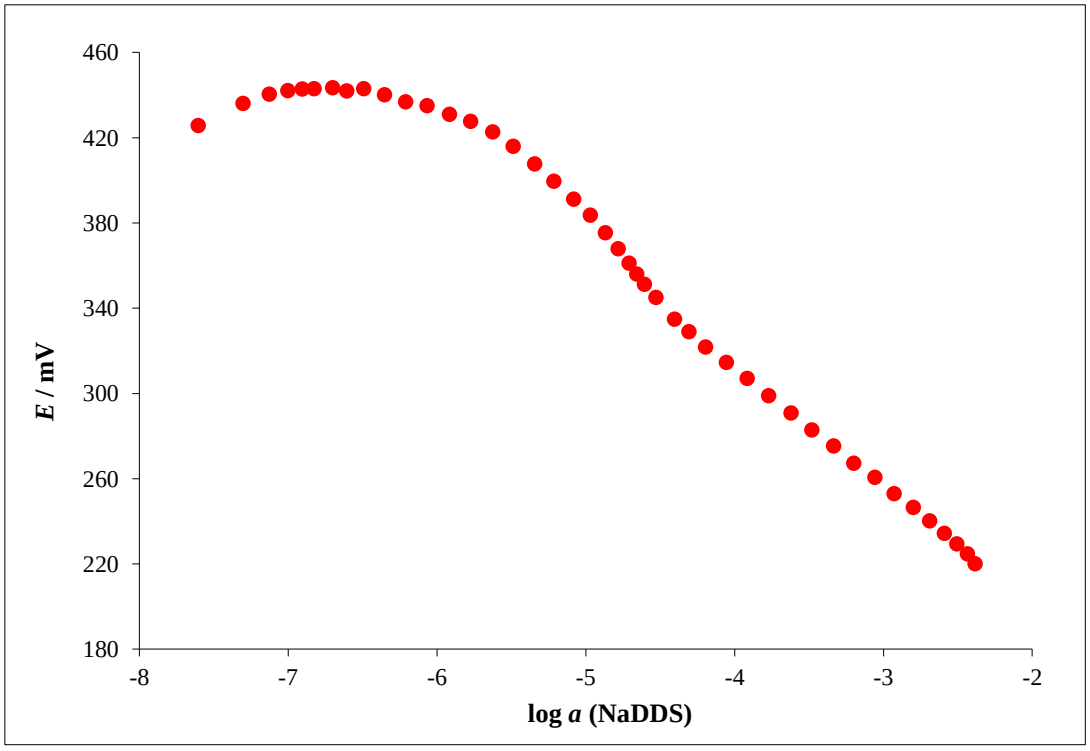
Slika 23. Odzivne karakteristike DDA-TPB_A senzora na NaDDS u H_2O.

Tablica 3. Statistički podaci odzivnih karakteristika DDA-TPB_A senzora na NaDDS u H_2O.

Parametri DDA-TPB_A				
Nagib [mV/dekada aktiviteta]	**Standardna pogreška**	**Koeficijent korelacije [R^2]**	**Granica detekcije [M]**	**Radno područje [M]**
-52,2 ± 0,8	1,4	0,9989	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$	$4{,}5 \cdot 10^{-7} – 5{,}0 \cdot 10^{-3}$

Iz grafičkog prikaza (*Slika 23.)* i *Tablice 3* vidi se da DDA-TPB_A elektroda pokazuje sub-Nernstovski nagib od -52,2 ± 0,8 mV/dekadi aktiviteta u linearnom dijelu kalibracijskog pravca u rasponu od $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ mol/L do $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

4.2.2. Ispitivanje odziva DDA-TPB_B senzora na NaDDS u H_20



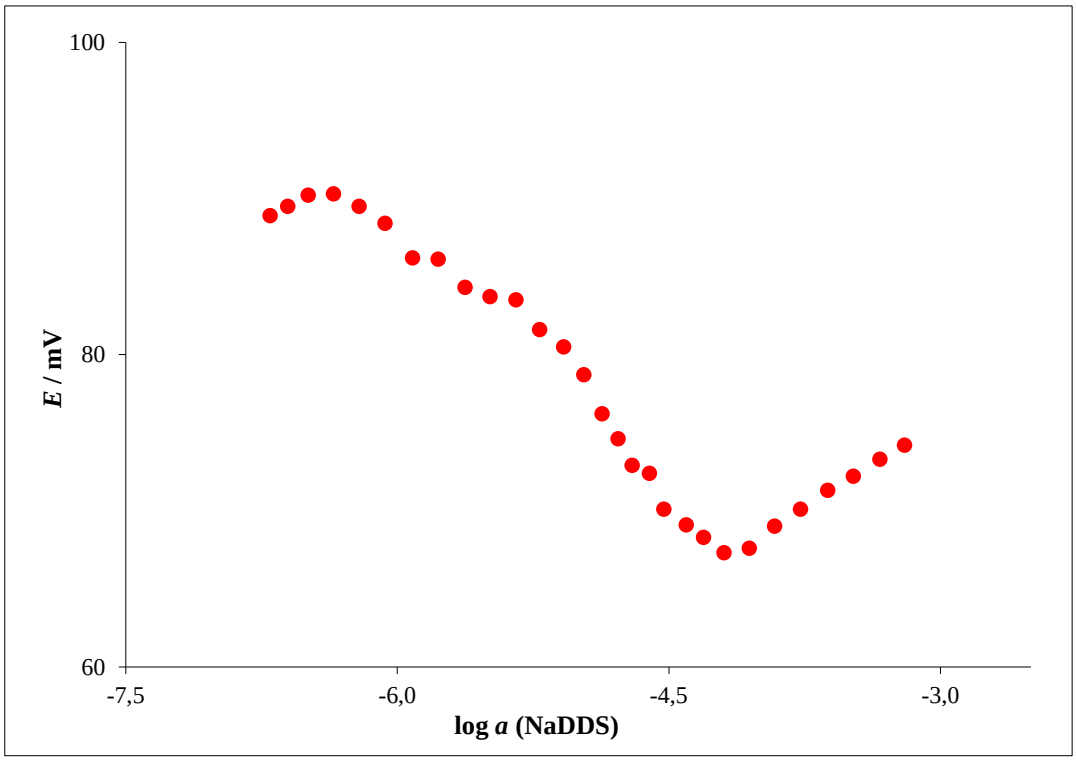
Slika 24. Odzivne karakteristike DDA-TPB_B senzora na NaDDS u H_2O.

Tablica 4. Statistički podaci odzivnih karakteristika DDA-TPB_B senzora na NaDDS u H_2O.

Parametri DDA-TPB_B				
Nagib [mV/dekada aktiviteta]	**Standardna pogreška**	**Koeficijent korelacije [R^2]**	**Granica detekcije [M]**	**Radno područje [M]**
-59,5 ± 2,3	3,7	0,9935	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6} – 5,0 \cdot 10^{-3}$

Iz grafičkog prikaza (*Slika 24.*) i *Tablice 4* vidi se da DDA-TPB_B elektroda pokazuje Nernstovski nagib od -59,5 ± 2,3 mV/dekadi aktiviteta u linearnom dijelu kalibracijskog pravca u rasponu od $1,7 \cdot 10^{-6}$ mol/L do $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

4.2.3. Ispitivanje odziva DDA-TPB_C senzora na NaDDS u H_2O



Slika 25. Odzivne karakteristike DDA-TPB_C elektrode na NaDDS u H_2O.

Tablica 5. Statistički podaci odzivnih karakteristika DDA-TPB_C elektrode na NaDDS u H_2O.

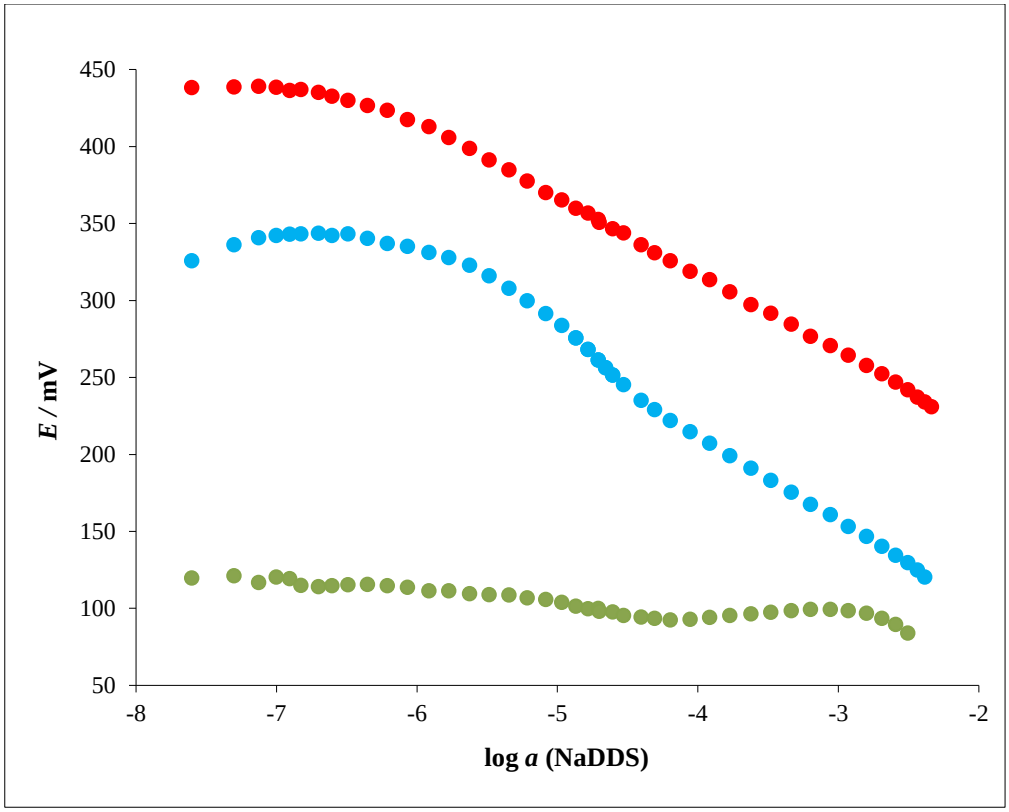
Parametri DDA-TPB_C				
Nagib [mV/dekada aktiviteta]	**Standardna pogreška**	**Koeficijent korelacije [R^2]**	**Granica detekcije [M]**	**Radno područje [M]**
-14,2 ± 1,4	0,5	0,9851	$6{,}2 \cdot 10^{-7}$	$4{,}5 \cdot 10^{-6} – 6{,}5 \cdot 10^{-5}$

DDA-TPB_C elektroda pokazuje nagib od -14,2 ± 1,4 mV/dekadi aktiviteta u linearnom dijelu kalibracijskog pravca u rasponu od $4{,}5 \cdot 10^{-6}$ mol/L do $6{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/L što je vidljivo iz grafičkog prikaza (*Slika 25.*) i *Tablice 5*. Prema statističkim parametrima, navedena elektroda nije primjenjiva za mjerenje odziva anionskog tenzida. Mogući razlog tome leži u brzoj potrošnji membrane s obzirom na vrlo mali promjer grafitnog vlakna. Već nakon nekoliko provedenih mjerenja dolazi do smanjenja nagiba kalibracijske krivulje. Osim toga, i rezultati mjerenja dobiveni potenciometrijskom titracijom pokazuju manji skok elektrodnog potencijala što ukazuje na mogući poremećaj ravnoteže u membrani.

4.2.4. Usporedba odzivnih karakteristika

Rezultati odziva potenciometrijskih senzora prikazani su usporedno trima krivuljama na jednom grafičkom prikazu. Na *slici 26.* se može uočiti kako samo dvije (A i B) od tri elektrode s kojima je provedeno istraživanje pokazuju zadovoljavajući nagib krivulje. Najmanja DDA-TPB_C elektroda pokazuje nizak nagib krivulje od -14,2 ± 1,4 mV/dekadi aktiviteta te dosta usko radno područje u odnosu na ostale elektrode, stoga u ovom slučaju nije primjenjiva za određivanje anionskih tenzida. Velika DDA-TPB_A elektroda pokazuje sub–Nernstovski nagib krivulje od -52,2 ± 0,8 mV/dekadi aktiviteta, s granicom detekcije $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ mol/L. U odnosu na druge dvije elektrode, DDA-TPB_B minijaturizirana elektroda je pokazala Nernstovski nagib krivulje od -59,5 ± 2,3 mV/dekadi aktiviteta i granicu detekcije koja iznosi $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ mol/L. Uspoređujući i ostale statističke parametre A i B elektrode, može se zaključiti da je minijaturizacija imala pozitivan utjecaj na nagib

kalibracijskog pravca te da je ovakva vrsta senzora primjenjiva za određivanje anionskih tenzida (*Tablica 6*).



Slika 26. Usporedba odzivnih karakteristika DDA-TPB_A (●), DDA-TPB_B (●) i DDA-TPB_C (●) potenciometrijskih senzora na NaDDS u H_2O.

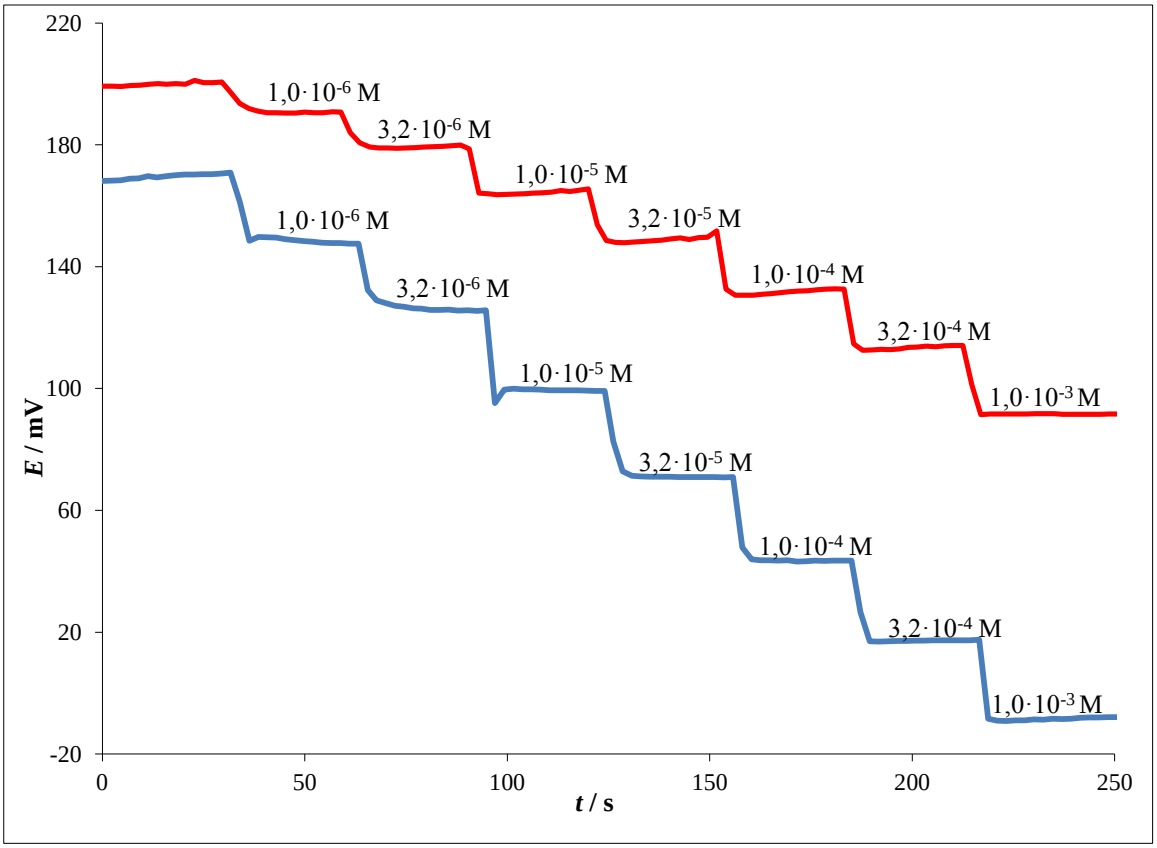
Tablica 6. Usporedba statističkih podataka odzivnih karakteristika DDA-TPB_A, DDA-TPB_B i DDA-TPB_C elektroda na NaDDS u H_2O.

	SENZORI		
Parametri	**DDA-TPB_A**	**DDA-TPB_B**	**DDA-TPB_C**
Nagib [mV/dekada aktiviteta]	-52,2 ± 0,8	-59,5 ± 2,3	-14,2 ± 1,4
Standardna pogreška	1,4	3,7	0,5
Koef. korelacije [R^2]	0,9989	0,9935	0,9851
Granica detekcije [M]	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	$6{,}2 \cdot 10^{-7}$
Radno područje [M]	$4{,}5 \cdot 10^{-7} – 5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7 \cdot 10^{-6} – 5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$4{,}5 \cdot 10^{-6} – 6{,}5 \cdot 10^{-5}$

4.3. Dinamički odziv

Jedna od najvažnijih značajki potenciometrijskog senzora je njegova sposobnost da prati promjene koncentracije analita što je brže moguće, posebno pomoću pokazatelja završne točke u potenciometrijskim titracijama. Senzor bi trebao brzo reagirati na promjene koncentracije analita, posebno blizu završne točke. Brzina odziva senzora procijenjena je mjerenjem vremena koje je senzoru potrebno da postigne stabilnu vrijednost potencijala nakon promjene koncentracije surfaktanta.

Ispitivanje dinamičkog odziva elektroda A, B i C s DDA-TPB senzorskim materijalom provodilo se u 50 mL ultra–čiste vode u području od $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ mol/L do $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Ispitivanje je provedeno na način da su u vodu dozirani određeni volumeni NaDDS-s svakih 30 s kako bi se postigla željena koncentracija analita u otopini. Dobiveni rezultati prikazani su na *Slici 27.*



Slika 27. Dinamički odziv DDA-TPB_A (—) i DDA-TPB_B (—) senzora na NaDDS u H_2O.

Iz *Slike 27.* može se vidjeti da je vrijeme odziva DDA-TPB_A senzora za cijelo ispitivano područje približno 7 sekundi. Vrijeme dinamičkog odziva DDA-TPB_B senzora za područje koncentracije veće od $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L iznosi oko 5 s, dok pri koncentracijama nižim od $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L vrijeme odziva iznosi približno 7 s. Oba senzora pokazala su zadovoljavajuću brzinu odziva na NaDDS u vodi.

Mjerenje dinamičkog odziva nije bilo moguće provesti s DDA-TPB_C elektrodom s obzirom da su nastale određene poteškoće u radu elektrode.

5. ZAKLJUČAK

U radu su opisane odzivne karakteristike triju senzora različite veličine s DDA-TPB senzorskim materijalom. Tijelo najveće, DDA-TPB_A elektrode sadrži vodljivi grafitni štapić promjera 6 mm. Druge dvije elektrode su minijaturizirane sa znatno manjim promjernom vodljive grafitne niti. DDA-TPB_B elektroda sadrži grafitno vlakno promjera 500 μm, dok najmanja DDA-TPB_C elektroda sadrži grafitno vlakno promjera 30 μm. Sva tri senzora namijenjena su za određivanje anionskih površinski aktivnih tvari. Odzivi navedenih senzora ispitani su prema natrijevom dodecilsulfatu, NaDDS.

Na početku ispitivanja, provedene su potenciometrijske titracije analita NaDDS (c = $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) s CPC (c = $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) kao titrantom radi uspostavljanja ravnoteže u membrani elektrode. Sve tri ispitane elektrode pokazale su zadovoljavajuću točnost pri određivanju NaDDS iako je korištenje DDA-TPB_C elektrode rezultiralo znatno manjim skokom potencijala u završnoj točki titracije u odnosu na druge dvije elektrode.

Nakon toga primjenom direktne potenciometrije provedena su mjerenja kako bi se dobile odzivne karakteristike novih senzora. DDA-TPB_A senzor pokazao je sub-Nernstovski nagib za NaDDS u vodi od -52,2 ± 0,8 mV/dekadi aktiviteta u linearnom dijelu kalibracijskog pravca u rasponu od $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ mol/L do $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/L s granicom detekcije od $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ mol/L. DDA-TPB_B senzor pokazao je Nernstovski nagib za NaDDS u vodi od -59,5 ± 2,3 mV/dekadi aktiviteta u linearnom dijelu kalibracijskog pravca u rasponu od $1{,}7 \cdot 10^{-6}$ mol/L do $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/L s granicom detekcije od $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ mol/L. DDA-TPB_C senzor pokazao je nagib od -14,2 ± 1,4 mV/dekadi aktiviteta u linearnom dijelu kalibracijskog pravca u rasponu od $4{,}5 \cdot 10^{-6}$ mol/L do $6{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/L s granicom detekcije $6{,}2 \cdot 10^{-7}$ mol/L.

Iz prikazanih rezultata vidi se da minijaturizirana elektroda s grafitnim vlaknom promjera 500 μm i DDA-TPB senzorskim materijalom ne zaostaje za elektrodom standardne veličine (DDA-TPB_A) u vidu odzivnih karakteristika. Štoviše, DDA-TPB_B senzor pokazuje najbolju vrijednost nagiba kalibracijskog pravca u odnosu na druga dva senzora. DDA-TPB_C senzor pokazao je dosta mali linearni dio kalibracijske krivulje, stoga se za izračunavanje odzivnih karakteristika koristio dosta uzak skup podataka. S obzirom da nagib krivulje nije zadovoljavajući, može se zaključiti da minijaturizirana

elektroda s grafitnim vlaknom promjera 30 μm i s DDA-TPB senzornim materijalom nije primjenjiva za određivanje anionskih tenzida.

Na temelju provedenih istraživanja može se zaključiti da je minijaturizaciju elektrode moguće provoditi do određene granice, pri kojoj elektroda još uvijek kvalitetno odrađuje svoju namjenu. Ukoliko je minijaturizacija preopsežna, površina membrane, a time i količina senzorskog materijala, su premale te elektroda ne pokazuje prihvatljive odzivne karakteristike.

6. LITERATURA

[1] 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.

[2] 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.

[3] 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.

[4] D. Myers, *Surfactant science and technology*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.

[5] 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.

[6] M. Sak–Bosnar, Odabrana poglavlja analitičke kemije, web izvor: http://www.kemija.unios.hr/old_web/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/index.htm (05.07.2019.)

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

[8] https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/ceb5d918-7309-4a30-8981-924ff978c0c0/kemija-8/m04/j05/index.html (05.07.2019.)

[9] D. Jurašin, M. D. Sikirić, *Primjena površinski aktivnih tvari u terapijskim sustavima*, Medicinski vjesnik 42 (2010) 3-4.

[10] https://www.indiamart.com/proddetail/surfactant-5743087688.html (05.07.2019.)

[11] R. J. Fran, *Chemistry and technology of surfactants*, John Wiley & Sons, New Yersey, 2008.

[12] http://pubs.sciepub.com/wjce/4/2/2/figure/3 (05.07.2019.)

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

[14] Y. Nakama, *Surfactants, Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2017.

[15] H. W. Stache, *Anionic surfactants: organic chemistry*, Taylor & Francis Group, New York, 1995.

[16] https://www.chemicalbook.com/ProductCatalog_EN/1815.htm ˙(12. 07. 2019.)

[17] S. Papić, *Deterdženti*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.

Web izvor: https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/DETERDZENTI.pdf (12.07.2019.)

[18] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sodium_dodecylbenzenesulfonate.svg (12.07.2019.)

[19] M. M. Singer, R. S. Tjeerdema, *Fate and effects of the surfactant sodium dodecyl sulfate*, Reviews of environmental contamination and toxicology 133 (1993) 95-149.

[20] D. H. Al-Karawi, *The Investigation of The Electrical Control of Hemimicelles and Admicelles on Gold for Analyte Preconcentration*, Western Kentucky Universitiy, Kentucky, 2016.

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

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

[23] S. Ebel, A. Seuring, *Fully Automatic Potentiometric Titrations*, Angewandte Chemie International Edition in English 16 (1977) 157-169.

[24] G. D. Christian, J. E. O'Reilly, *Instrumental analysis*, Allyn and Bacon, Boston, 1986.

[25] https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?page=2&hr=ion+selektivne+elektrode (05.08.2019.)

[26] O. Galović, M. Samardžić, M. Hajduković, M. Sak-Bosnar, *A new graphene-based surfactant sensor for the determination of anionic surfactants in real samples*, Sensors and Actuators B: Chemical 236 (2016) 257-267.

[27] M. Buzuk, *Development of sensors for determination ionic species in water*. Diss., Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2010.

[28] https://www.researchgate.net/figure/Graphic-representation-of-the-definitions-of-linearity-measuring-range-LOD-and-LOQ-64_fig7_244588222 (14.10.2019.)

[29] https://all-pribors.ru/opisanie/25075-08-titrino-mod-794-798-799-titrando-mod-808-809-857-888-890-titrino-plus-mod-848-877-22818 (16.08.2019)