

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Antonia Matić

**Sinteza novog senzorskog materijala za određivanje
anionskih tenzida**

(Synthesis of the new sensor material for determination of
anionic surfactants)

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredni voditelj: dr. sc. Olivera Galović

Osijek, 2015.

Sažetak

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. Anionski tenzidi se mogu odrediti titracijskim, spektrofotometrijskim, kromatografskim metodama i metodama injektiranja u protok. Titracijske metode se zasnivaju na stvaranju ionskih asocijata (ionskih parova) anionskih tenzida s kationskim titransima. Ionski parovi su čestice suprotno nabijenih iona povezanih Coulombovim privlačnim silama u koncentriranim otopinama elektrolita. Ionsko-selektivne elektrode su elektrokemijski senzori koji omogućuju potenciometrijsko određivanje analita.

Otapanjem i uparavanjem otopina dimetildioktadecilamonijeva klorida (DMDODAC) i natrijeva tetrafenilborata (NaTPB), dobiven je talog ionskog para dimetildioktadecilamonijeva tetrafenilborata (DMDODA-TPB). Nastali ionski par je zatim ekstrahiran, pročišćen i izoliran. Novo sintetizirani materijal DMDODA-TPB testiran je kao senzorski materijal pri potenciometrijskoj titraciji anionskog tenzida. Standardna otopina cetilpiridinijeva klorida (CPC) koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ korištena je kao titrans, a kao analit otopina natrijevog dodecilsulfata (NaDDS) koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Ključne riječi: DMDODA-TPB, anionski tenzidi, potenciometrijske titracije, ion-selektivne elektrode, ionski par

Abstract

Anionic surfactants are high-foaming active compounds. When dissociate in aqueous solutions, they form organic anions and reduce surface tension. They are well dispersed in water, and used in powder detergents and liquid detergents. Anionic surfactants can be analyzed by using titration methods, spectrophotometric methods, chromatographic methods and by flow injection analysis. Titration methods are based on the forming of ion associates (ion pairs) between anionic surfactants and cationic titrants. Ion-pairs are formed from oppositely charged ions associated by Coulomb interactions in concentrated electrolyte solutions. Ion-selective electrodes are electrochemical sensors that are designed for the potentiometric determination of analytes.

The precipitate of ion pair dimethyldioctadecylammonium tetraphenylborate (DMDODA-TPB) was formed by dissolving and evaporating of dimethyldioctadecylammonium chloride (DMDODAC) and sodium tetraphenylborate (NaTPB) solutions. The ion pair was then extracted, purified and isolated. The new synthesized material DMDODA-TPB has been tested as a sensor material in potentiometric titration of anionic surfactants. Standard solution of cetylpyridinium chloride (CPC) at concentration of $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ was used as a titrant and a solution of sodium dodecylsulfate (NaDDS) at concentration of $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ was used as the analyte.

Key words: DMDODA-TPB, anionic surfactants, potentiometric titration, ion-selective electrodes, ion- pair

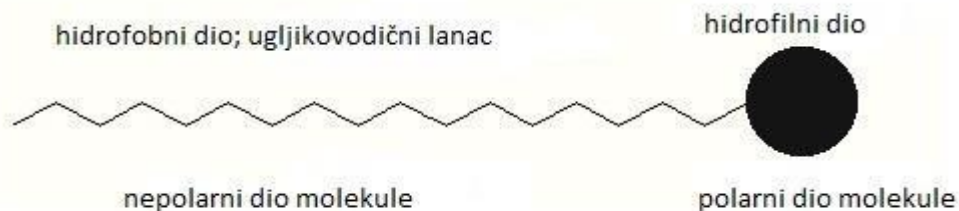
Sadržaj:

1. Uvod.....	2
1.1. Tenzidi	2
1.2. Anionski tenzidi.....	3
1.3. Metode za određivanje anionskih tenzida.....	4
1.3.1. Ionsko – selektivne elektrode.....	6
1.3.2. Ionski parovi.....	7
2. Eksperimentalni dio	8
2.1. Reagensi i materijali	8
2.2. Pribor i aparatura	9
2.3. Postupak.....	9
2.3.1. Sinteza ionskog para.....	9
2.3.2. Priprema membrane	10
2.3.3. Potencimetrijska titracija-testiranje novog senzorskog materijala.....	11
3. Rezultati	12
3.1. Testiranje membrane za određivanje anionskih tenzida.....	12
4. Zaključak	14
5. Popis literature	15

1. Uvod

1.1. Tenzidi

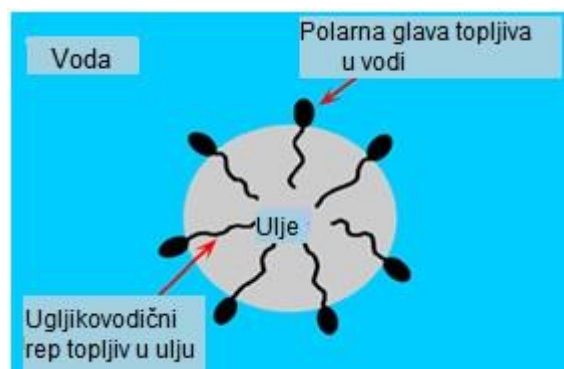
Tenzidi ili površinski aktivne tvari su bifunkcionalni organski spojevi koji sadrže hidrofobne i hidrofilne skupine (Slika 1). Hidrofobna skupina još se naziva rep (odbija vodu), nepolarni je dio molekule i čini dugački ugljikovodični lanac (8 – 20 ugljikovih atoma), a hidrofilan dio još se naziva glava (topljiva u vodi) i polarni je dio molekule [1].



Slika 1: Shematski prikaz molekule tenzida

Zbog svoje strukture tenzidi imaju široku upotrebu, te se odlikuju dvama važnim svojstvima: adsorpcija i molekulsko samozdruživanje.

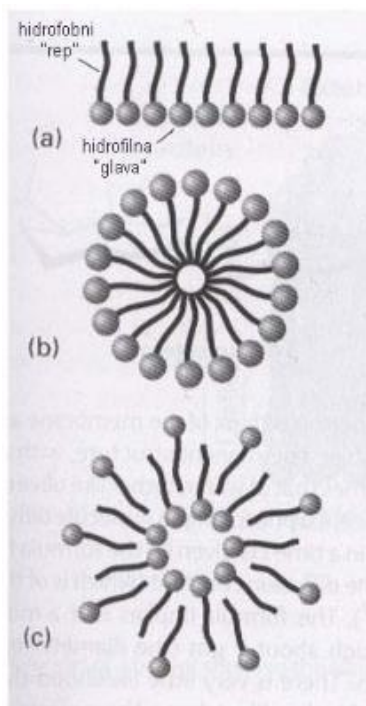
Adsorpcija je tendencija molekula tenzida da se skuplja na granici dviju faza (Slika 2). Obično se na granici uljne i vodene faze. Adsorbiraju se tako što je hidrofoni dio okrenut uljnoj, a hidrofilni dio vodenoj fazi.



Slika 2: Shematski prikaz adsorpcije tenzida

Molekulsko samozdruživanje je tendencija molekula tenzida da se organiziraju u organizirane strukture (Slika 3). To uključuje stvaranje micela, dvosloja i tekućih kristala. Formiranje micela omogućuje hidrofobnim dijelovima micela da ostanu izvan vode, a hidrofilnim da budu u vodi. Oblici micela u vodenim otopinama su: kuglaste, cilindrične, heksagonalno cilindrične i laminarne [1].

Tenzidi do određene koncentracije postoje kao monomeri, a iznad te koncentracije prisutne su i micelle u ravnoteži s monomerima. Ta granična koncentracija se naziva kritična koncentracija za stvaranje micela (CMC), te je to jedna od najvažnijih svojstava tenzida. Promatranjem elektrokemijskog ponašanja hidrofilnih skupina, tenzidi se dijele na četiri kategorije: anionske (alkilbenzensulfonati), kationske (kvarterne anionske soli), neionske (etoksilati masnih kiselina) i amfolitske tenzide (alkilbetaini) [1].



Slika 3: Shematski prikaz udruživanja molekula tenzida: a) jednosloj na granici medija, b) micela, c) dvosloj

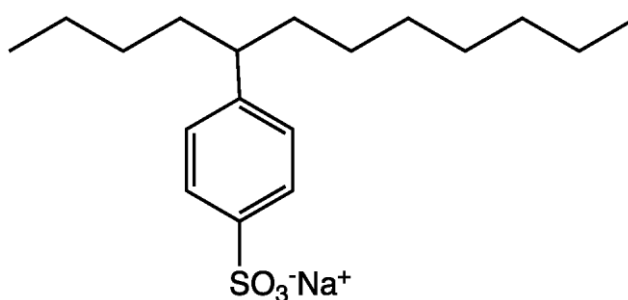
1.2. Anionski tenzidi

Anionski tenzidi su visoko pjeneće površinski aktivne tvari. Disocijacijom u vodenoj otopini daju organske anione i smanjuju napetost površine. Djelotvorniji su od ostalih tenzida, posebno kod uklanjanja mrlja s prirodnih tkanina. Lako se raspršuju te se koriste u praškastim i tekućim detergentima. Osjetljivi su na tvrdoću vode pa se zato tvrdoj vodi dodaju tvari koje kompleksiraju kalcij i magnezij [1].

U anionske tenzide ubrajamo alkilbenzensulfonate, linearne alkilbenzensulfonate, alkilsulfate, sulfate masnih alkohola, olefin sulfate i sulfonate, sulfatirane monogliceride, sulfatirane etere, sulfo (fosilne) smole, alkan sulfonate, fosfatne estere, alkilizotionate, saharozne estere, fluor tenzide [2].

Alkilbenzensulfonati (ABS) su anionski tenzidi s razgranatim alkalnim lancem. Teško se razgrađuju te se kao takvi upotrebljavaju samo u slučajevima gdje neće izazvati zagađenje prirodnih voda.

Za razliku od ABS, linearni alkilbenzensulfonati (LAS) su anionski tenzidi s ravnim alkalnim lancem (10–13 ugljikovih atoma), lako i brzo se razgrađuju u aerobnim uvjetima i imaju najpovoljniju cijenu na tržištu, ali su osjetljivi na tvrdoću vode kao i ABS (Slika 4). LAS se dobivaju sulfoniranjem linearnih alkil-benzena [1].



Slika 4: Natrijev dodecilbenzensulfonat (NaDBS)

Anionske tenzide nalazimo u sredstvima za pranje. Koriste se u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji i sl. Zbog svoje široke upotrebe uvelike djeluju na okoliš, najviše na vodotoke, te se upravo zbog toga stalno razvijaju nove metode i poboljšava sastav membrana tenzidno-selektivnih elektroda u svrhu detekcije što nižih koncentracija različitih tenzida u okolišu.

1.3. Metode za određivanje anionskih tenzida

Anionski tenzidi se mogu odrediti sljedećim metodama: titracijskim metodama (vizualne i potenciometrijske titracije, te turbidimetrijske metode), spektrofotometrijskim metodama, kromatografskim metodama i metodama injektiranja u protok.

Titracijske metode se zasnivaju na stvaranju ionskih asocijacija anionskih tenzida s kationskim titransima prema reakciji (jednadžba 1):



Završne točke kod vizualnih titracija određuju se vizualno uz promjenu boje indikatora. Nedostatak tih metoda je u načinu određivanja završne točke koji je subjektivan te je teško točno odrediti završnu točku. Preciznije su potenciometrijske titracije i turbidimetrijske kod kojih se završna točka određuje instrumentalno.

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između referentne i indikatorske elektrode. Prilikom mjerenja kroz ćeliju teče jako mala električna struja koja ne utječe na stanje ravnoteže na elektrodama.

Referentna elektroda ima točno poznat elektrodni potencijal koji ne ovisi o koncentraciji analita. Univerzalna referentna elektroda je standardna vodikova elektroda. Prema vodikovoj elektrodi određuju se potencijali ostalih referentnih elektroda. U praksi se radi jednostavnosti koriste sekundarne elektrode (srebro/srebrov (I) klorid i kamelova elektroda).

Indikatorska elektroda razvija potencijal koji ovisi o aktivitetu analita. Većina indikatorskih elektroda koje se koriste u potenciometriji daje visoko selektivan odziv na ispitivane ione. Nagla promjena potencijala indikatorske elektrode određuje završnu točnu titracije [3]. Indikatorske elektrode dijele se na metalne i membranske.

Potencijal indikatorske elektrode određen je Nernstovom jednačbom (jednačba 2), koja vrijedi samo za idealne uvjete kada elektroda ima odziv samo na ione analita:

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

E = izmjereni potencijal

E^0 = standardni elektrodni potencijal

R = plinska konstanta, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = elektrode u kelvinima

n = naboj iona

F = Faradayeva konstanta, 96500 C

a = aktivitet analita.

Kromatografske metode se rijetko koriste zbog visoke cijene, te dugotrajne pripreme uzorka.

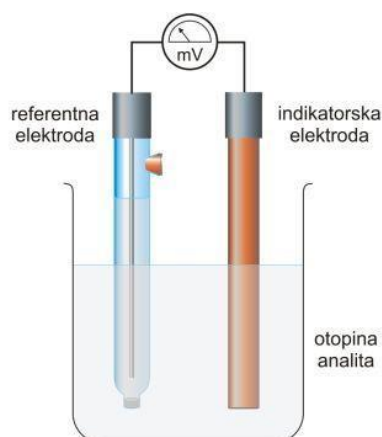
Spektrofotometrijske metode su vrlo osjetljive, najčešće se koriste za UV/VIS područja elektromagnetskog zračenja. Standardna spektrofotometrijska metoda je MBAS metoda (*engl. MBAS – methylene blue active substances*) [4]. MBAS metodom se određuju niske koncentracije anionskih tenzida u otpadnim vodama s kationskom bojom metilensko plavilo (MB).

MBAS metoda se može i automatizirati u metodu s injektiranjem u protok (FIA – Flow Injection Analysis) koja se također koristi za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama [5].

1.3.1. Ionsko – selektivne elektrode

Ionsko – selektivne elektrode (ISE) su elektrokemijski senzori koji omogućuju potenciometrijsko određivanje analita. ISE se mogu primjenjivati za mjerenja koncentracija tenzida direktnom potenciometrijom ili potenciometrijskom titracijom. Direktna potenciometrija može se koristiti samo u uvjetima kada je vrijeme reakcije prilično kratko. Nedostatak takvih mjerenja je da obično nisu reproducibilna s obzirom na kompleksnost pojava na granici membrana-otopina.

Mjerenje ionsko – selektivnom elektrodom se izvodi u elektrokemijskoj mjernoj ćeliji sastavljenoj od glavanskih polučlanaka: ionsko – selektivne elektrode i referentne elektrode (Slika 5).



Slika 5: Prikaz ćelije s dva glavanska polučlanaka: referentnom i indikatorskom elektrodom

Osjetljivost i selektivnost elektrode za određenu ionsku vrstu određena je membranom.

Ionsko – selektivne elektrode, prema sastavu membrana, mogu se podijeliti na elektrode s čvrstom membranom (membrana sastavljena od jedne ili više kristaličnih tvari) i elektrode s ionsko – izmjenjivačkom membranom (membrana sadrži tvar koja posjeduje sposobnost izmjene iona) [1]. Ove elektrode mogu biti izrađene od posebne

vrste stakla kao što je staklena pH-elektroda ili od neke organske ionsko-izmjenjivačke tvari otopljene u pogodnom otapalu u plastičnom (najčešće PVC) matriksu. Membrane današnjih ISE se sastoje od plastifikatora, PVC matrice i ionskog para ionofora koji osigurava selektivan odziv na ciljani ion. Sintezom novog senzorskog materijala za određivanje tenzida može se postići veća selektivnost i osjetljivost elektrode.

Ionsko – selektivne elektrode su jednostavni, brzi, izdržljivi i jeftini uređaji. Lako se automatiziraju, te mogu određivati zamućene i obojene uzorke, koji se ne moraju posebno pripremati [6].

1.3.2. Ionski parovi

Ionski parovi su čestice suprotno nabijenih iona povezanih Columbovim elektrostatskim privlačnim silama u koncentriranim otopinama elektrolita. Prosječni broj u otopinama im je stalan, jer je njihovo nastajanje i raspadanje kontinuirano. Ionski parovi su neutralni i kao takvi ne utječu na električnu provodnost [6].

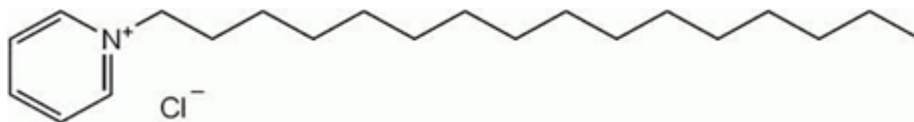
2. Eksperimentalni dio

2.1. Reagensi i materijali

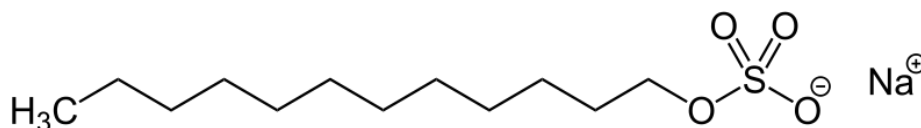
Za sintezu ionskog para korišteni su natrijev tetrafenilborat (NaTPB) koncentracije $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, dimetildioktadecilamonijev klorid (DMDODAC) koncentracije $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, diklor-metan za ekstrakciju ionskog para, bezvodni Na_2SO_4 za sušenje organskog ekstrakta, dietil-eter i metanol.

Za pripremu membrane korišteni je plastifikator 2 – nitrofeniloktyleter (*o*- NPOE), polimerni matriks polivinil klorid (PVC), senzorski materijal dimetildioktadecilamonijev tetrafenilborat (DMDODA –TPB). Kao referentni elektrolit ISE korišten je natrijev klorid koncentracije 3 mol dm^{-3} .

Za titraciju, kao titrans korištena je standardna otopila cetilpiridinijeva klorida (CPC, Slika 6) koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, te kao analit otopina natrijevog dodecilsulfata (NaDDS, Slika 7) koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Referentna elektroda bila je srebro/srebrov (I) klorid čiji je unutrašnji elektrolit otopina kalijeva klorida koncentracije 3 mol dm^{-3} .



Slika 6: Prikaz molekule cetilpiridinijeva klorida (CPC, $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}$)



Slika 7: Prikaz molekule natrijeva dodecilsulfata (NaDDS, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$)

2.2. Pribor i aparatura

Za pripremu ionskog asocijata ili ionskog para korištena su menzure volumena 10 cm³, 30 cm³ i 50 cm³, plastična ladica, tikvica s okruglim dnom volumena 200 cm³, Erlenmeyerova tikvica s brušenim grlom i čepom volumena 100 cm³, staklena čaša volumena 100 cm³, lijevak za odjeljivanje volumena 250 cm³, lijevak za filtraciju, magnet za miješanje, magnetna miješalica, uparivač, ultrazvučna kupelj.

Za potenciometrijsku titraciju korišten je automatski univerzalni titrator 794 Basic Titrino uz pripadajuću izmjenjivu jedinicu za doziranje (806 Exchange unit) i magnetsku miješalicu (728 Stirer). Sustavom je upravljano programom Tiamo 1.1., a cijeli sustav je proizvod Metrohma, Švicarska. Također je korišteno računalo s Microsoft Office Excel programom za očitavanje podataka, indikatorska elektroda Philips s ugrađenom membranom s DMDODA-TPB senzorskim materijalom i otopinom natrijeva klorida koncentracije 3 moldm⁻³ kao elektrolitom, te referentna elektroda srebro/srebrov (I) klorid čiji je unutrašnji elektrolit otopina kalijeva klorida koncentracije 3 moldm⁻³.

2.3. Postupak

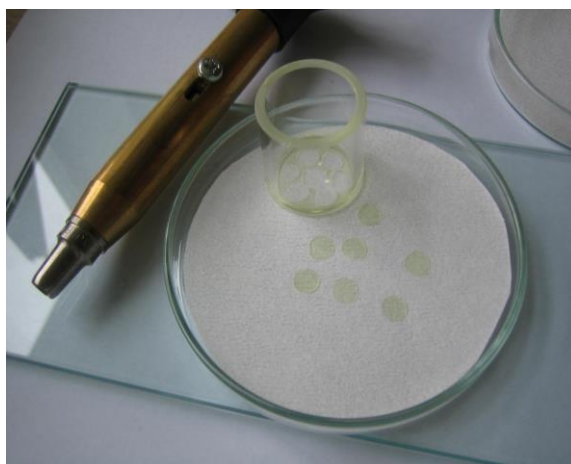
2.3.1. Sinteza ionskog para

U tikvici se izmiješaju otopine NaTPB koncentracije 2×10^{-3} moldm⁻³ i DMDODAC koncentracije 2×10^{-3} moldm⁻³, te nastaje u vodi netopivi ionski par DMDODA-TPB, koji se tada upari pomoću uparivača i nastalom talogu doda se 50 cm³ ultračiste vode i 30 cm³ diklor-metana. Smjesa se prelije u lijevak za odjeljivanje, izmućka, te se donji sloj (diklor – metan) skuplja u staklenu čašu, a gornji vodeni sloj izmućka još 2 puta s po 30 cm³ diklor-metana. Dobiveni ekstrakt se ispiri 3 puta s po 50 cm³ ultračiste vode, postupkom ekstrakcije i tako pročišćeni ekstrakt prelije se u tikvicu s brušenim grlom, te doda bezvodni Na₂SO₄. Smjesa se profiltrira preko suhog naboranog filter papira i ostaviti na sobnoj temperaturi da ispari. Suhom talogu se doda smjesa dieti-etera i metanola (1:1) i promiješa u ultrazvučnoj kupelji. Otopina se ostavi

preko noći u zamrzivaču da smjesa otapala ispari. Dobiven je izolirani i pročišćeni ionsko izmjenjivački kompleks DMDODA-TPB koji je korišten kao senzorski materijal za pripravu tekuće membrane tenzidno-selektivne elektrode.

2.3.2. Priprema membrane

Odvagano je 0,0018 g dobivenoga ionskoga para, te otopljeno u $2 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ tetrahidrofurana (THF), uz miješanje u ultrazvučnoj kupelji. Zatim je odvagano 0,06 g PVC i 115 μL *o*-NPOE, te je u nastalu otopinu dodana otopina ionskog para i THF. Sve je promiješano na ultrazvučnoj kupelji, nakon čega je izlivena membrana. Izlivena membrana prekrivena je filter papirom i ostavljena 24 sata kako bi isparilo otapalo, te se zatim izrezuju diskovi promjera 7 mm (Slika 8). Izrezani disk (membrana) montiran je u tijelo Philips elektrode.



Slika 8: Prikaz pripreme membrane

2.3.3. Potenciometrijska titracija-testiranje novog senzorskog materijala

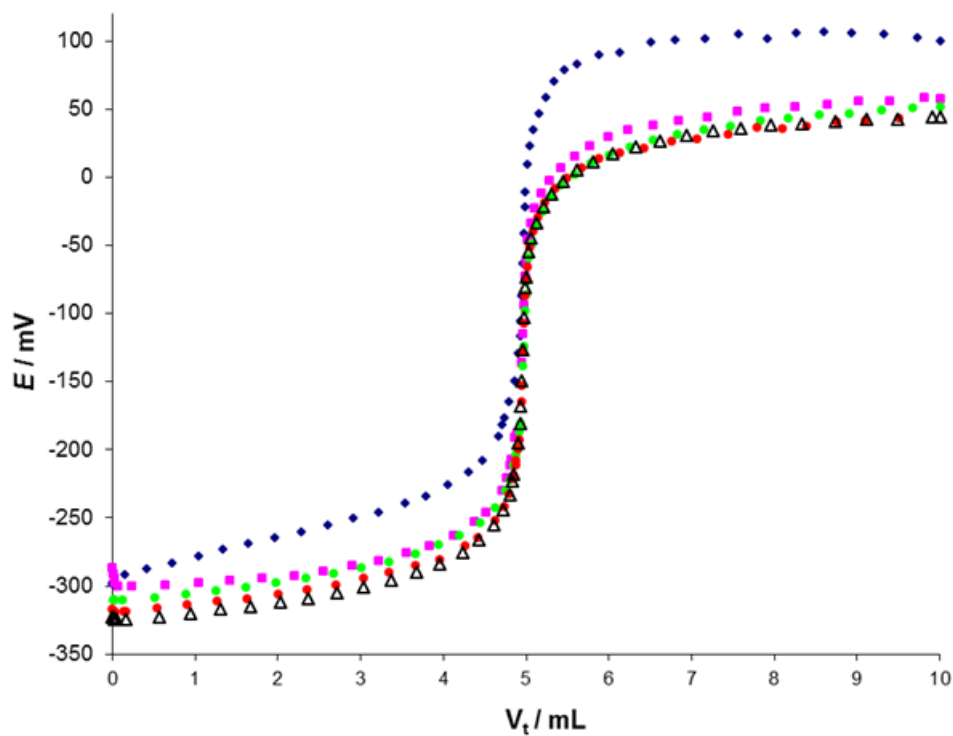
Mjerenje se vrši potenciometrijskom titracijom otopine analita titransom, $5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ cetilpiridinijeva klorida (CPC) koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i $5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ analita natrijevog dodecilsulfata (NaDDS) koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ kojem se dodaje po $20 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ destilirane vode za svako od 5 ponavljanja mjerenja.

Iz titracijske krivulje očitava se završna točka titracije. Titracijska krivulja prikazuje ovisnost elektrodnog potencijala o volumenu titransa, a dobije se pomoću programa Microsoft Office Excel. Završna točka se određuje u području s najvećom promjenom potencijala koristeći metodu prve derivacije.

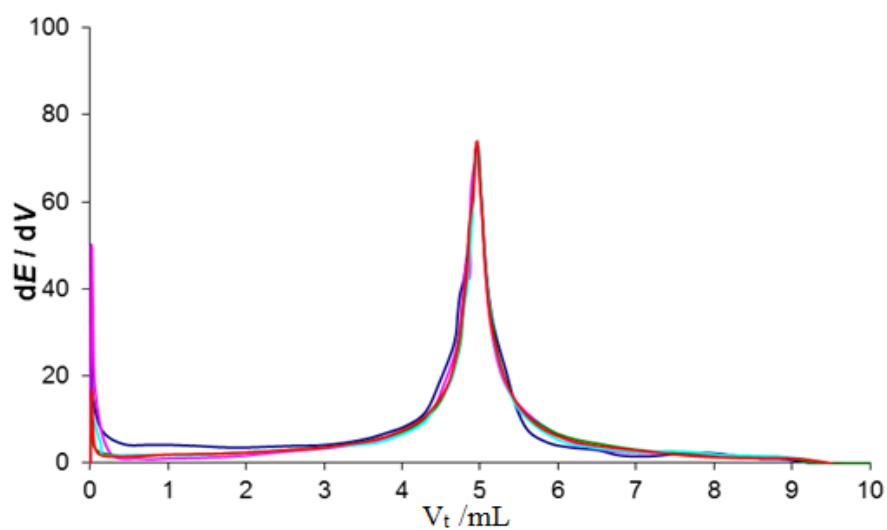
3. Rezultati

3.1. Testiranje membrane za određivanje anionskih tenzida

Kako bi testirali novo sintetizirani senzorski materijal DMDODA-TPB, inkorporirali smo ga u membranu koju smo onda ugradili u ISE te napravili nekoliko titracija. Kao analit je korištena otopina NaDDS koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ koja je titrirana s otopinom titransa CPC koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Rezultati testiranja novog senzorskog materijala prikazani su na titracijskoj i derivacijskoj krivulji (Slike 9 i 10).



Slika 9: Titracijske krivulje ovisnosti elektrodnog potencijala (E / mV) o volumenu (V_t / mL) otopine utrošeno titransa CPC koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ za titraciju otopine analita NaDDS koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$



Slika 10: Derivacijska krivulja ($\Delta E / \Delta V$) za određivanje točke ekvivalencije pri potenciometrijskoj titraciji otopine analita NaDDS koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ otopinom titransa CPC koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 1.

Tablica 1: Statistika vrijednosti točaka ekvivalencije i potencijala u točkama ekvivalencije dobivenih potenciometrijskim titracijama otopine NaDDS koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ otopinom CPC koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

	EP/ mL	E (EP) / mV
1	4,9551	-64,2
2	4,9630	-104,1
3	4,9728	-114,4
4	4,9707	-116,1
5	4,9542	-133,0
Srednja vrijednost	4,9632	-106,3600
SD	0,0085	25,7476
RSD	0,1730	-24,2080
Pouzdanost	0,0068	20,20

4. Zaključak

Anionski tenzidi imaju široku upotrebu u svakodnevnom životu. Koriste se u kozmetičkoj, farmaceutskoj i sličnim industrijama, te u kućanstvu ponajviše u sredstvima za pranje (praškastim i tekućim detergentima).

Uparavanjem smjese NaTPB koncentracije $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i DMDODAC koncentracije $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ dobiven je talog koji je ekstrakcijom s dikolor-metanom pročišćen. Nastalom ekstraktu dodana je smjesa dietil-etera i metanola (1:1) kako bi se izolirao pročišćeni DMDODA-TPB ionsko izmjenjivački kompleks.

Novi, jeftini, osjetljiv, točan i jednostavan senzor je pripremljen inkorporiranjem novosintetiziranog DMDODA-TPB ionsko-izmjenjivačkog kompleksa u PVC membranu. Takav tenzidno-selektivni materijal korišten je za određivanje završne točke pri potenciometrijskoj titraciji anionskog tenzida.

Na temelju ovih rezultata vidljivo je da je novi ionsko-izmjenjivački kompleks DMDODA-TPB uspješno sintetiziran i pročišćen, te da ima velik potencijal za korištenje kao senzorski materijal pri izradi tenzidno-selektivnih elektroda. Testirani senzor pokazao se kao vrlo točan i precizan pri određivanju anionskih tenzida.

5. 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 (30.3.2015.)
- [2] D. A. Skoog, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [3] M. Samardžić, O. Galović, S. Petrušić, M. Sak-Bosnar, *The Analysis of Anionic Surfactants in Effluents Using a DDA-TPB Potentiometric Sensor*, Int. J. Electrochem. Sci., 9 (2014) 6166 – 6181
- [4] Water quality, Determination of surfactants, Part 1: Determination of anionic surfactants by the methylene blue spectrometric method, ISO 7875/1, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland 1984
- [5] Water quality - Determination of methylene blue active substances (MBAS) index by flow analysis (CFA and FIA) – Estimation of the content of anionic surfactants – Part 1: Method by flow injection analysis /FIA), ISO/DIS 16265-1, International Standardization Organization, Geneva, Switzerland 2006
- [6] M. Bralić, E. Generalić, *Potencijometrijski senzori*
http://www.periodni.com/enig/potencijometrijski_senzori.html (22.7.2015.)
- [7] URL: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=27761> (20.7.2015.)