

# Ispitivanje utjecaja koncentracije senzorskog materijala na odzivne karakteristike tenzidnog senzora

---

Mićak, Ana-Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:182:868050>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**

Repository / Repozitorij:

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



*Diplomski rad-A.M.Mićak-Ispitivanje utjecaja koncentracije senzorskog materijala na odzivne karakteristike tenzidnog senzora, 2018.*

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Odjel za kemiju**

**Diplomski sveučilišni studij kemije; istraživački smjer**

Ana-Marija Mićak

**Ispitivanje utjecaja koncentracije senzorskog materijala na odzivne karakteristike tenzidnog senzora**

Diplomski rad

Osijek, 2018

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**

**Odjel za kemiju**

**Diplomski sveučilišni studij kemija; istraživački smjer**

Ana-Marija Mićak

**Ispitivanje utjecaja koncentracije senzorskog materijala na odzivne karakteristike tenzidnog senzora**

Diplomski rad

Mentor:

doc. dr. sc. Olivera Galović

Osijek, 2018.

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**

**Odjel za kemiju**

**Diplomski sveučilišni studij kemija; istraživački smjer**

**Znanstveno područje: Prirodne znanosti**

**Znanstveno polje: Kemija**

**Ispitivanje utjecaja koncentracije senzorskog materijala na odzivne karakteristike tenzidnog senzora**

**Ana-Marija Mićak**

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

**Mentor:** doc. dr. sc. Olivera Galović

**Sažetak:**

Provedena su potenciometrijska mjerenja korištenjem senzora s različitim udjelom senzorskog materijala (1 %, 3 % i 5 %) tetraoktadecilamonijeveg tetrafenilborata (TODA-TPB) i *o*-nitrofeniloktileterom (*o*-NPOE) kao plastifikatorom. Ispitivanje je provedeno kako bi se moglo odrediti utječe li koncentracija senzorskog materijala na odzivne karakteristike senzora. Ispitivanje utjecaja koncentracije senzorskog materijala na odzivne karakteristike tenzidnog senzora provedeno je metodom direktne potenciometrije, dok je za kondicioniranje senzora korištena potenciometrijska titracija. Za mjerenje odzivnih karakteristika senzora korišteni su natrijev dodecil sulfat (NaDDS,  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/L,  $c = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/L) i natrijev dodecilbenzen sulfonat (NaDBS,  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/L,  $c = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/L) a mjerenja su provedna u vodi i natrijevom sulfatu ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $c = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/L). Za potenciometrijske titracije korišten je NaDDS ( $c = 4 \cdot 10^{-3}$  mol/L) koji je titriran sa cetilpiridinijevim kloridom (CPC,  $c = 4 \cdot 10^{-3}$  mol/L). Rezultati odzivnih karakteristika senzora pokazali su sub-Nernstovski odziv u rasponu od -54,2 mV/ dekadi aktiviteta do -55,8 mV/ dekadi aktiviteta. Najnižu granicu detekcije,  $5 \cdot 10^{-8}$  mol/L, pokazao je senzor s 1 % senzorskog materijala. Istraživanjem se utvrdilo da su sva tri senzora pogodna za određivanje niskih koncentracija NaDDS i NaDBS te da nema značajnije razlike u karakteristikama senzora s različitim udjelom senzorskog materijala.

**Diplomski rad obuhvaća:** 76 stranice, 37 slike, 9 tablica, 32 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** Hrvatski

**Ključne riječi:** anionski tenzidi, potenciometrija, odzivne karakteristike, senzorski materijal, ion-selektivna elektroda

**Rad prihvaćen:** 26.06.2018.

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. doc. dr. sc. Mirela Samardžić, predsjednica
2. doc. dr. sc. Olivera Galović, mentorica i članica
3. doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović, članica
4. doc. dr. sc. Martina Šrajer Gajdošik, zamjena člana

**Rad je pohranjen:** Knjižnica Odjela za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, Osijek

**BASIC DOCUMENTATION CARD**

**Diploma Thesis**

---

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek**  
**Department of Chemistry**  
**Graduate Study of Chemistry; Research Study**  
**Scientific Area: Natural Sciences**  
**Scientific Field: Chemistry**

**Investigation of the influence of sensor material concentration at the surfactant sensor response characteristic**

**Ana-Marija Mićak**

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

**Supervisor:** Olivera Galović, Ph.D., assistant prof.

**Abstract:**

Potentiometric measurements using sensors with different content (1 %, 3 % and 5%) of ion pair tetraoctadecylammonium tetraphenylborate (TODA-TPB) as sensing material and *o*-nitrophenyl octyl ether (*o*-NPOE) as a plasticizer were performed. Investigation was carried out in order to determine whether the concentration of the sensing material has an effect on the response characteristics of sensor. The direct potentiometric method was used for investigation of response characteristics of the sensors, while the potentiometric titration was used for conditioning the sensors. Sodium dodecyl sulfate (NaDDS,  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/L,  $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/L) and sodium dodecylbenzene sulfonate (NaDBS,  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/L,  $c = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/L), were used to measure the response characteristics of the sensors in water and sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $c = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/L). Potentiometric titration were carried out using NaDDS ( $c = 4 \cdot 10^{-3}$  mol/L) as analyte and cetylpyridinium chloride (CPC,  $c = 4 \cdot 10^{-3}$  mol/L) as titrans. The results of investigation of response characteristics of the sensor showed sub-Nernstian response ranging from -54,2 mV/ decade of activity to -55,8 mV/decade of activity. The lowest detection limit of  $5 \cdot 10^{-8}$  mol / L exhibited sensor with 1 % sensor material. The study found that all three sensors are suitable for determining low concentrations of NaDDS and NaDBS and that there is no significant difference in sensor characteristics with a different concentration of sensing material.

**Thesis includes:** 76 pages, 37 figures, 9 tables, 32 references

**Original in:** Croatian

**Keywords:** anionic surfactants, potentiometry, response characteristics, sensing material, ion-selective electrode

**Thesis accepted:** 26.06.2018.

**Reviewers:**

1. Mirela Samardžić, Ph. D., assistant prof., president
2. Olivera Galović, Ph. D., assistant prof., mentor and member
3. Martina Medvidović-Kosanović, Ph. D., assistant prof., member
4. Martina Šrajer Gajdošik, Ph. D., assistant prof., alternate member

**Thesis deposited in** *Library Department of Chemistry, Cara Hadrijana 8/A, Osijek*

**SADRŽAJ:**

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TENZIDI .....</b>	<b>2</b>
2.1. KLASIFIKACIJA TENZIDA.....	6
2.2. PRIMJENA I PROIZVODNJA TENZIDA.....	8
2.2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU TENZIDA .....	9
2.3. ANIONIJSKI TENZIDI .....	10
2.3.1. SAPUNI .....	12
2.3.2. SULFONATI.....	13
2.4. EKOTOKSIČNOST TENZIDA .....	14
2.5. DETERDŽENTI .....	16
2.6. METODE ODREĐIVANJA ANIONIJSKIH TENZIDA .....	18
2.6.1. TITRACIJSKE METODE .....	19
2.6.2. SPEKTROFOTOMETRIJSKE METODE .....	22
2.6.3. KROMATOGRAFSKE METODE.....	23
<b>3. POTENCIOMETRIJA .....</b>	<b>24</b>
3.1. POTENCIOMETRIJSKI SENZORI – (BIO)KEMIJSKI SENZORI.....	25
3.2. REFERENTNE ELEKTRODE .....	26
3.3. INDIKATORSKE ELEKTRODE .....	28
3.3.1. ION-SELEKTIVNE ELEKTRODE (ISE).....	29
3.3.2. PODJELA ISE.....	33
3.3.3. PARAMETRI KOJIMA JE OPISAN SENZOR.....	34
3.3.4. ODZIV ISE .....	38
3.4. DIREKTNA POTENCIOMETRIJA .....	40
<b>4. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>41</b>
4.1. REAGENSI.....	41
4.2. INSTRUMENTACIJA .....	41
4.3. PRIPREMA MEMBRANE .....	43
4.4. PRIPREMA ELEKTRODE.....	44
4.4. POSTUPAK MJERENJA.....	45
4.4.1. POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA.....	45
4.4.2. DIREKTNA POTENCIOMETRIJA.....	45

4.4.3. DINAMIČKI ODZIV .....	46
<b>5. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>47</b>
5.1. POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA .....	47
5.2. ODZIVNE KARAKTERISTIKE SENZORA .....	49
5.3. DINAMIČKI ODZIV SENZORA .....	61
<b>6. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>66</b>
<b>LITERATURA: .....</b>	<b>66</b>
<b>ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>69</b>

## 1. UVOD

Tenzidi su površinski aktivne tvari čije je svojstvo smanjivanje površinske napetosti tekućine, a naziv potječe iz engleskog naziva *surface active agents*. Površinska napetost se opisuje kao sila koja djeluje na međusloj po jedinici duljine površine u ravnoteži  $\text{mNm}^{-1}$ . Najbitnije svojstvo tenzida je proces udruživanja koji se naziva micelizacija, a nakupine udruženih molekula micide. Micide mogu biti raznih oblika, a karakterizira ih kritična micelarna koncentracija (CMC). Poznate su brojne vrste tenzida, no najviše u uporabi su anionski tenzidi koji čine oko 50 % svjetske proizvodnje tenzida.

Najčešće se primjenjuju u raznim deterdžentima te proizvodima za čišćenje i osobnu njegu. Zbog velike uporabe tenzida, te zbog njihove kemijske strukture pokazalo se kako imaju biološku aktivnost, što može imati neželjene posljedice na stanice, poput vezanja anionskih tenzida na peptide, enzime i DNA, vezanja amfoternih tenzida na unutarnju membranu pri čemu je reorganiziraju i ostalog. Osim toga velike količine tenzida se odstranjuju u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda, no neke količine zaostaju čime dolazi do zagađenja cijelog ekosustava i biosfere. Tenzidi se mogu detektirati brojnim metodama, a najpoznatija je potenciometrijska titracija.

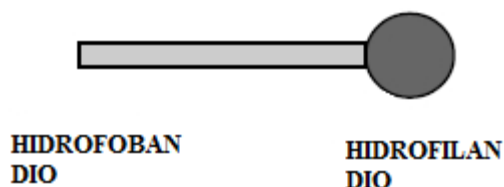
U ovome diplomskom radu kao potenciometrijski senzor korištena je tenzidna ionsko-selektivna elektroda, koja je selektivna na anionske tenzide. Senzor mora biti selektivan, osjetljiv, stabilan i imati određenu trajnost. U radu je ispitan utjecaj koncentracije senzorskog materijala na odzivne karakteristike tenzidnog senzora.

U prvom dijelu rada opisano je što su tenzidi i njihova podjela, te kako utječu na okoliš u kojemu živimo. Zatim su opisane metode određivanja tenzida, te anionski tenzid kao glavna tema ovog diplomskog rada. Nakon toga je opisana potenciometrija kao glavna metoda određivanja anionskih tenzida. U drugom dijelu rada su opisani reagensi i korištena instrumentacija za ispitivanje utjecaja koncentracije senzorskog materijala na odzivne karakteristike tenzidnog senzora. Opisani su i postupak pripreme membrane i senzora za provedena mjerenja i način provođenja mjerenja. Na kraju su prikazani rezultati i objašnjenja dobivenih rezultata te zaključak cijelog istraživanja.



## 2. TENZIDI

Tenzidi su površinski aktivne tvari čije je svojstvo smanjivanje površinske napetosti tekućine, a naziv potječe iz engleskog naziva *surface active agents*. Oni predstavljaju molekule koje se sastoje od hidrofobnog i hidrofilnog dijela (**slika 1**). Hidrofoban dio ili rep se sastoji od linearnog ugljikovodičnog lanca koji može imati od 8 do 20 ugljikovih atoma u lancu ili lanac može biti razgranat. Hidrofilan dio ili glava može biti pozitivno ili negativno nabijena ili sadrži neutralne polarne skupine koje se nalaze na jednom kraju ugljikovodičnog lanca. Hidrofilna grupa čini tenzid topljiv u polarnim otapalima kao što je voda, dok ga hidrofobna grupa čini topljivim u nepolarnim otapalima kao što je ulje. Općenito se može reći kako sadrže najmanje jednu nepolarnu grupu i jednu polarnu ili ionsku grupu [1].



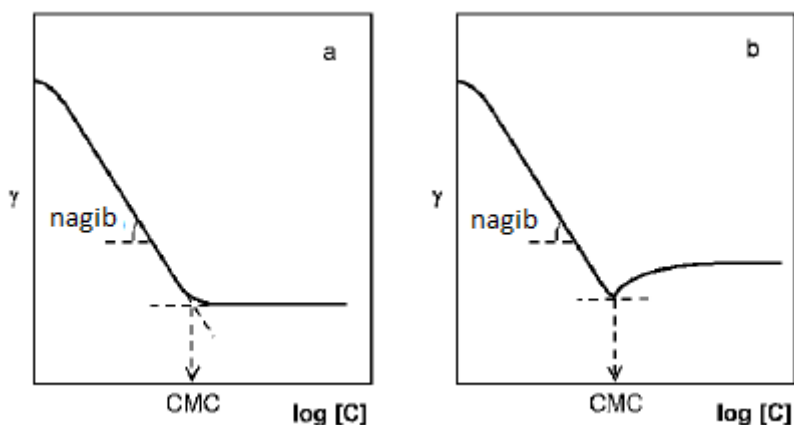
**Slika 1.** Hidrofoban i hidrofilan dio molekule tenzida [2]

Da bi se neki spoj okarakterizirao kao tenzid, mora pokazivati površinu aktivnost. To znači da kada bi se taj spoj dodao u tekućinu pri niskim koncentracijama, on bi trebao moći adsorbirati na površini ili međusloju i smanjiti površinu. Površina je zapravo granica između zraka i tekućine, a međusloj je granica između dvije faze koje se ne miješaju: tekuće-tekuće, čvrsto-tekuće i čvrsto-čvrsto. Površinska aktivnost se postiže kada je broj ugljikovih atoma u hidrofobnom repu iznad 8, a maksimalna aktivnost je kada je broj ugljikovih atoma između 10 i 18 gdje tenzid ima dobru, ali ograničenu topljivost u vodi. Ako je broj ugljikovih atoma ispod 8, tenzid je jako topljiv, dok je iznad 18 netopljiv. Stoga se može zaključiti kako su topljivost i svojstva tenzida povezani [1].

Površinska napetost se opisuje kao sila koja djeluje na međusloj po jedinici duljine površine u ravnoteži  $\text{mNm}^{-1}$ . Prema toj sili, površina tekućine ima sklonost da zauzme minimalnu površinu. Osim toga površinska napetost ovisi i o porastu i smanjenju temperature.

Povećanjem temperature se smanjuje kohezijska energija između molekula te na kritičnoj temperaturi površinska napetost je nula [1].

Tenzide karakteriziraju dva fenomena kojima se pripisuje površinska napetost tekućine, a to su adsorpcija i agregacija. U vodenom mediju molekule tenzida mogu migrirati na površinu zrak/voda ili čvrsto tijelo/voda te se orijentiraju tako da se smanji dodirna površina između hidrofobnih grupa i vode. Ovaj proces rezultira promjenom sastava na površini i naziva se adsorpcija. Agregacija ili udruživanje je proces kojim se na jednostavniji način smanjuje dodirna površina između hidrofobnih grupa i vode na način da se molekule tenzida orijentiraju tako da hidrofilne glave budu okrenute prema vodenoj fazi. Takve nakupine molekula tenzida mogu biti različitih veličina i oblika koji ovise o koncentraciji samih tenzida. Proces udruživanja se naziva micelizacija, dok se nakupine takvih udruženih molekula nazivaju micelle. Za micelle je karakteristična kritična micelarna koncentracija (eng. *critical micelle concentration*, CMC) koja označava početak formiranja micela pri vrlo niskim koncentracijama otopina tenzida. Ona označava graničnu koncentraciju do koje tenzidi egzistiraju kao pojedinačne molekule, a kod koje se naglo mijenjaju fizikalno-kemijska svojstva tenzida. Na **slici 2** se može vidjeti početak formiranja micela odnosno CMC za čiste tenzide i tenzide koji sadrže nečistoće [1].



**Slika 2.** Kritična micelarna točka za: a) čiste tenzide i b) tenzide koji sadrže nečistoće [1]

Ispod CMC molekule tenzida su u monomernoj formi i površinska napetost se smanjuje s povećanjem koncentracije tenzida. Nagib krivulje ispod CMC je konstantan i postiže svoj maksimum pošto je površina međusloja zasićena s monomerima tenzida [1].

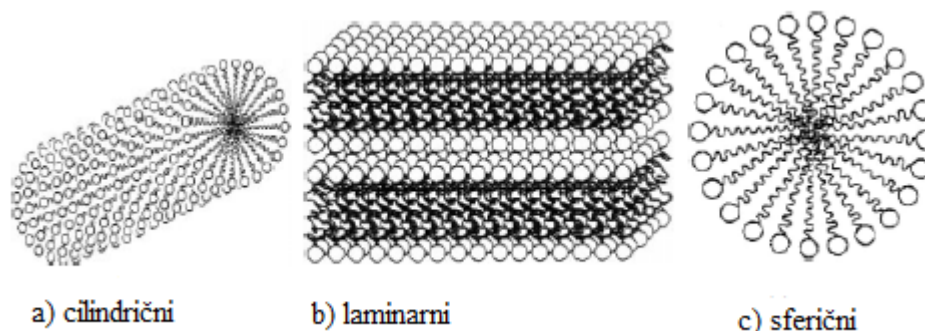
Specifične vrijednosti CMC na sobnoj temperaturi za anionske tenzide iznose  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  mol/L, za amfoterne i kationske  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  mol/L te neionske  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  mol/L. Na CMC mogu utjecati struktura tenzida, temperatura, prisutnost elektrolita i neke druge tekućine te postojanje organskih spojeva. Na smanjenje CMC mogu utjecati sljedeći faktori:

- povećanje broja ugljikovih atoma u hidrofobnom repu,
- postojanje polioksipropilenske grupe,
- struktura fluoro-ugljika,
- povećanje stupnja vezanja protuiona,
- dodavanje elektrolita na ionski tenzid,
- postojanje polarnih organskih spojeva kao što su alkoholi i amidi,
- dodavanje ksiloze i fruktoze [1].

Na povećanje CMC utječu sljedeći faktori:

- ogranak hidrofobne strukture,
- dvostruke veze između ugljikovih atoma,
- polarne grupe poput O ili OH u hidrofobnom repu,
- jake ionizirane polarne grupe kao što su sulfati ili kvaterni spojevi,
- hidrofilne grupe koje su smještene u centar strukture tenzida,
- povećanje broja hidrofilnih glava,
- trifluoro-metil grupe,
- povećanje efektivne veličine hidrofilnih glava,
- povećanje pH slabih kiselina, na primjer sa sapunima,
- smanjenje pH iz izoelektrične regije i povećanje pH iz izoelektrične regije za amfoterne tenzide,
- dodatak uree, formamida, dioksana, etilen glikola i estera topljivih u vodi [1].

Micele prema obliku možemo podijeliti na sferične, cilindrične i laminarne, što se može vidjeti na **slici 3** [1].



Slika 3. Tipični oblici micela [1]

- a) Cilindrične micelle – nastaju kada je parametar udruživanja tenzida između  $1/3$  i  $1/2$ . Kada je koncentracija tenzida dovoljno visoka, molekule tenzida se udružuju zbog interakcije između dvije suprotne sile molekula tenzida. Oblik i veličina micela opisuje parametar udruživanja tenzida koji se računa kao omjer površina hidrofobnih i hidrofilnih skupina. Promjena u svojstvima otopine koja uzrokuje redukciju u efektivnoj veličini hidrofilnih glava će promijeniti veličinu i oblik udruženih micela iz sferičnog u cilindrični. Kao primjer se može navesti dodavanje elektrolita kojim se smanjuje efektivno hidrofilno područje ionskih tenzida jer povećanje protuiona smanjuje odbijanje između ionskih polarnih glava. Dodavanje ko-tenzida s manjim glavama također pridonosi formiranju cilindričnog oblika miješanih micela. Povećanje temperature smanjuje etoksilirane nepolarne glave, a promjena pH uzrokuje promjenu stupnja protonacije amfoternog tenzida i utječe na veličinu glave tenzida.
- b) Laminarne micelle, vezikule i liposomi – nastaju kada je parametar udruživanja tenzida između  $1/2$  i  $1$ . Ovaj tip tenzida ne može se gusto nakupljati u micelle pa formiraju laminarne dvosloje. Kako se parametar udruživanja približava jedinici, laminarni presjek postaje ravan i planaran. Samo fleksibilni laminarni dvosloji se povezuju okolo i udružuju u sferičan oblik (vezikule). Ova struktura održava vodenu otopinu unutar i izvan sfere. Liposomi su koncentrični sferni oblici vezikula, veći od jednog mikrometra i formiraju se laganim protresanjem tenzida u vodi. Unutarnja struktura dvosloja liposoma je optički aktivna te se lako mogu identificirati

polariziranim svjetlosnim mikroskopom. Vezikule se formiraju iz liposoma ultrafiltracijom, ultrazvukom ili mikro protokom. Veličina im je u nanometrima i mogu se detektirati samo elektronskim mikroskopom. Koriste se kao tvari za dostavljanje lijekova, modelni sastojci za stanične membrane i kao kationski omekšivači u deterdžentima.

- c) Sferične micelle – nastaju kada je parametar udruživanja tenzida manji od  $1/3$ . Nakupine sferičnih micela su izrazito male i njihov radijus je podjednak maksimumu ispružene duljine molekule tenzida [1].

## **2.1. KLASIFIKACIJA TENZIDA**

Tenzidi se najčešće klasificiraju prema načinu disociranja u vodi, odnosno prema karakteru hidrofilnih skupina, stoga ih se može podijeliti na:

- Anionske – oni su u vodi disocirani na amfolitski anion i kation koji je najčešće alkalni metal ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) ili neki kvaterni amonijev spoj. Od svih tenzida oni su najviše u uporabi, oko 50 % svjetske proizvodnje tenzida, a uključuju alkilbenzen sulfonate, odnosno deterdžente, sapune, lauril sulfate, dialkil sulfosukcinate i druge.
- Kationske – oni su u vodi disocirani na amfolitski kation i anion te su najčešće halogenog tipa. Ovaj tip tenzida najviše čine dušikovi spojevi kao što su masne amino soli i kvaterni amonijevi spojevi koje sadržavaju jedan ili više alkilnih lanaca. Ovi tenzidi su skuplji od anionskih zbog primjene visokih tlakova u reakcijama hidrogenacije tijekom njihove sinteze. Zbog toga se koriste samo u dva slučaja kada nema jeftinijeg rješenja: 1) kao baktericid, 2) kao pozitivno nabijena supstanca koja može adsorbirati negativno nabijeni supstrat da proizvede antistatični i hidrofobni efekt koji može biti od velike važnosti (inhibicija korozije).
- Neionske – oni su drugi po redu u svjetskoj proizvodnji tenzida, oko 45 %. U vodenim otopinama oni ne ioniziraju, jer hidrofilna grupa sadrži tipove koji ne disociraju poput alkohola, fenola, etera, estera ili amida. Često se kao hidrofilna grupa nalazi polietilen glikol koji nastaje polikondenzacijom etilen oksida.
- Amfoterne – u vodenim otopinama disociraju na anionske i kationske spojeve, ovisno o pH vrijednosti otopine, a najčešće su sintetički produkti betaina i sulfobetaina i prirodnih tvari kao što su aminokiseline i fosfolipidi. Uglavnom su

dosta skupi i njihova uporaba je ograničena u samo određene svrhe kao što je proizvodnja kozmetike gdje se zahtjeva veoma mala toksičnost i velika biološka kompatibilnost [3].

U zadnja tri desetljeća se razvila nova kategorija tenzida, polimerni tenzidi koji su rezultat asocijacije jedne ili više makromolekularnih struktura koje pokazuju hidrofilni i lipofilni karakter. Najčešće se koriste u proizvodnji kozmetike, boja, hrane i aditiva za gorivo [3].

Tipične hidrofilne grupe prema kojima se kategoriziraju tenzidi se mogu vidjeti u **tablici 1**, dok se tipične hidrofobne grupe mogu vidjeti u **tablici 2**.

**Tablica 1.** Tipične hidrofilne grupe [1]

IONSKI TIP	PRIMJER	STRUKTURA
<b>Anionski</b>	Sulfat	$-\text{OSO}_2\text{O}^-$
	Sulfonat	$-\text{SO}_2\text{O}^-$
	Eter sulfonat	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_2\text{O}^-$
	Eter fosfat	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{P}(\text{O})\text{O}^-$
	Eter karboksilat	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CO}_2^-$
	Karboksilat	$-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$
<b>Kationski</b>	Primarni amonij	$-\text{N}^+\text{H}_3$
	Sekundarni amonij	$-\text{N}^+(\text{R})\text{H}_2$
	Tercijarni amonij	$-\text{N}^+(\text{R})_2\text{H}$
	Kvatenarni amonij	$-\text{N}^+(\text{R})_3$
<b>Amfoterni</b>	Amino oksid	$-\text{N}^+(\text{R})_3\text{O}^-$
	Betain	$-\text{N}^+(\text{R})_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{O}^-$
	Aminokarboksilat	$-\text{N}^+\text{H}(\text{R})_2(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{O}^-$
<b>Neionski</b>	Polioksietilen	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$
	Acetilen	$-\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}(\text{OH})-$
	Monoetanol-amin	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
	Dietanol-amin	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$

**Tablica 2.** Tipične hidrofobne grupe [1]

GRUPA	PRIMJER	STRUKTURA
<b>Alkilbenzen</b>	Linearni dodecil-benzen	$-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
<b>Linearni alkil (zasićeni)</b>	<i>n</i> -dodecil	$-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2-$
<b>Linearni alkil (nezasićeni)</b>	oleil	$-(\text{cis-})\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2-$
<b>Polioksipropilen</b>		$-\text{[OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n-$
<b>Polisiloksan</b>		$-(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$

## 2.2. PRIMJENA I PROIZVODNJA TENZIDA

Najstariji tenzid je sapun koji je poznat od doba drevnih Egipćana. Sintetički tenzidi su se počeli proizvoditi u prvoj polovici 20-tog stoljeća, ali tek nakon drugog svjetskog rata je započela moderna proizvodnja tenzida i njihova uporaba [1]. U ranim 50-im godinama prošlog stoljeća propilen nije bio u uporabi, dok je etilen bio u upotrebi u proizvodnji stirena. Mala cijena propilena i mogućnost polimerizacije za stvaranje C9-C12-C15 hidrofobnih grupa dovela je do jeftinog stvaranja alkilnih grupa iz prirodnih ili sintetičkih masnih kiselina. Na taj način su nastali alkilbenzen sulfonati koji su zamijenili dotadašnje sapune za pranje. Procijenjeno je da je 2000. godine godišnja proizvodnja tenzida iznosila oko 40 milijuna tona, ako se ne broje polimerni tenzidi. Oko 25 % svih tenzida proizvodi se u Sjevernoj Americi i isto toliko, oko 25 %, u Europi [3]. Danas se oko 60 % svih tenzida koristi u deterdžentima i proizvodima za čišćenje, najčešće kao deterdženti i proizvodi za čišćenje u kućanstvu, za osobnu njegu i toaletni proizvodi te niz specijaliziranih higijenskih proizvoda koji se koriste u industrijskim primjenama. Ostalih 40 % se koristi u razne svrhe za primjenu u agrokemiji i industriji [1].

2003. godine tržište proizvoda za čišćenje kućanstava i industrije u Europi je vrijedilo oko 30 milijardi eura, a izraženo u postocima može se vidjeti u **tablici 3**.

**Tablica 3.** Postoci tržišta proizvoda za čišćenje kućanstava i industrije u Europi 2003. godine [1]

<b>Proizvodi za pranje rublja u kućanstvu</b>	41 %
<b>Industrijski i institucijski proizvodi za čišćenje</b>	18 %
<b>Proizvodi za tvrde površine u kućanstvu</b>	11 %
<b>Proizvodi za pranje suđa u kućanstvu</b>	11 %
<b>Proizvodi za kućno održavanje</b>	10 %
<b>Sapuni</b>	5 %
<b>Proizvodi za kućno izbjeljivanje</b>	4 %

U industrijskom i institucijskom sektoru vrijednost je bila oko 5,7 milijardi eura, a može se vidjeti u **tablici 4.**

**Tablica 4.** Postoci u industrijskom i institucijskom sektoru [1]

<b>Kuhinje i katering</b>	30 %
<b>Glavne površine</b>	24 %
<b>Industrijska higijena</b>	17 %
<b>Rublje</b>	15 %
<b>Drugi</b>	14 %

#### 2.2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU TENZIDA

Sirovine za proizvodnju tenzida se dijele prema njihovom podrijetlu na prirodne ili sintetske, odnosno postoji nekoliko grupa prema kojima se svrstavaju sirovine za proizvodnju tenzida:

- prirodne masti i ulja: trigliceridi,
- ostale prirodne supstance: drvena ulja, lignin i derivati,
- sirovine iz petroleja: alkilati za proizvodnju alkilbenzena, linearni parafini, olefini i alkilati, aromatični spojevi,
- intermedijer kemikalije: etilen oksid, etoksilirani alkoholi [3].



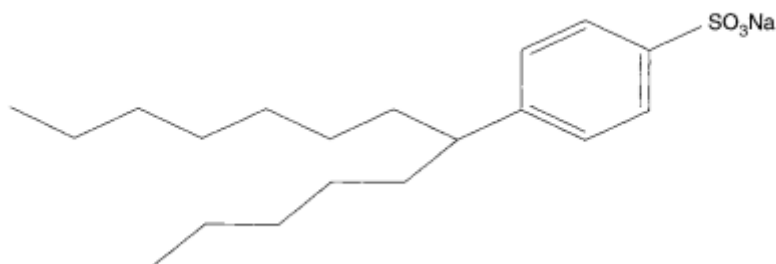
### **2.3. ANIONI SKI TENZIDI**

Anionski tenzid disocira u vodi tako što hidrofilni dio tenzida pokazuje anionske učinke, odnosno u vodenim otopinama daje negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Njegova moć ispiranja zaprljanja i uklanjanja čestica s površine se događa jer se negativno nabijene glave odbijaju od većine površina. Najbolje obilježje anionskih tenzida je stvaranje velike količine pjene u otopini iznad njihove kritične micelarne koncentracije, što dovodi do njihove primjene u čišćenju [1].

Najpoznatiji predstavnici anionskih tenzida su: sapuni, alkilbenzen sulfonati, alkil sulfonati, alkil sulfati, silikoni, masni alkoholi sulfata, soli ili fluorinirane masne kiseline, polioksietilenski masni alkoholi eter sulfata, alkil alkoholni amidi, alkil sulfonska kiselina acetamida, amino alkoholi alkilbenzen sulfonata, alkilfenol sulfonati, polioksietilen monolaurati i drugi. Ti spojevi su uglavnom netopljivi na niskim temperaturama, a povećanjem temperature vode na određenu temperaturu, dolazi do otapanja micela koje su nastale povećanjem koncentracije anionskih tenzida u vodi i njihovim nakupljanjem i udruživanjem. Postoji određeni broj hidrofilnih grupa u anionskom tenzidu, ali mnogo vrsta hidrofobnih grupa. Sirovi materijali veoma važnih hidrofilnih grupa uključuju: karboksilne kiseline, sulfonski kiseli ester, sulfonsku kiselinu, fosforni kiseli ester. Sirovi materijali hidrofobnih grupa uključuju: životinjske i biljne masti i njihove produkte hidrolize, masne kiseline, više alkohole i sintetizirane alkohole, alkan benzene, životinjska i biljna ulja kao što su kokosovo ulje, ulje pamuka, palmino ulje i drugo. Anionski tenzidi imaju jako dobro emulgiranje, disperziju, topljivost, vlaženje, prodiranje i drugo. Imaju najraznovrsniju primjenu od svih vrsta tenzida i kao takvi se koriste u industriji i kemijskoj industriji, u obliku deterdženata, emulgatora ili tvari za disperziju. Ne smiju se miješati s kationskim tenzidima jer dolazi do neutralizacije naboja te se time gubi sposobnost uklanjanja nečistoća, ali mogu s neionskim i amfoternim. Osim toga primjenu su pronašli u tekstilnoj industriji kao uljni agensi, izbjeljivači, omekšivači, u pesticidima, kao agensi za emulgiranje i disperziju. Mogu se upotrebljavati kao emulgatori asfalta u izradi urbanih cesta, kao tvari koje smanjuju vodu u cementu, lubrikanti, inhibitori korozije i drugo [4].

Najpoznatiji anionski tenzid je linearni alkilbenzen sulfonat (LAS) (**slika 4**) jer je relativno jeftin i ima široku primjenu te je biorazgradiv. On je više otporan na tvrdoću vode od sapuna, ali je i dalje dosta osjetljiv. Općenito, anionski tenzidi reagiraju s pozitivnim ionima u tvrdoj

vodi, poput kalcija i magnezija, što smanjuje njihovu učinkovitost uklanjanja nečistoća. Otpornost na tvrdoću se može poboljšati s raznim faktorima koji uključuju prisustvo brojnih izomera koji sprečavaju jednostavnu kristalizaciju. Netolerancija na tvrdoću je velik problem, pa se dodaju neionski tenzidi koji povećavaju topljivost LAS, na način da formiraju miješane micelle [5].



**Slika 4.** Linearni alkilbenzen sulfonat [5]

Osim LAS česti anionski tenzidi su alkil sulfati i alkil eter sulfati koji pokazuju veću toleranciju na tvrdoću i nekada se koriste u kombinaciji sa LAS-ima. Tradicionalni anionski tenzidi su masne kiseline odnosno sapuni koji pokazuju dobru tenzidnost (svojstvo deterdženta da smanjuje površinsku napetost) u mekanim vodama, ali i u tvrdim vodama kada su u velikom suvišku. Oni su osnovni sastojak u sapunima za osobnu njegu i sapunima za pranje odjeće. Njihov nedostatak je što stvaraju netopljive kalcij/magnezij soli koje nastaju veoma brzo i reakcija je ireverzibilna te se koriste kao tvari protiv pjenjenja [5].

U anionskim tenzidima najčešći protuion je natrij, dok se u nekim tekućim deterdžentima koristi monoetanolamin jer su njegove soli tenzida topljivije od natrijevih soli. Osim toga koriste se i kalijeve soli. Oni su najbolji za uklanjanje nečistoća i uljnih mrlja. Princip rada se temelji na ionizaciji, odnosno kada se anionski tenzidi dodaju u vodu, oni se ioniziraju i imaju negativan naboj. Takvi negativno nabijeni tenzidi se povezuju s pozitivno nabijenim česticama nečistoća ili uljnih mrlja. Ova grupa tenzida se pokazala najbolja za dobivanje većih količina pjene [5].

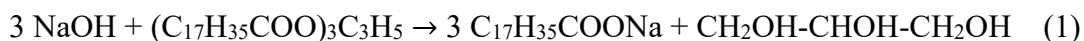
Anionske tenzide najbolje se može klasificirati prema njihovim polarnim grupama na sljedeći način:

- sulfonati,
  - aromatični – alkil benzen, alkil tolen, alkil ksilen, alkil naftalen,
  - alifatski –  $\alpha$ -olefin sulfonati, alkan sulfonati, sulfo-sukcinati,
- sulfati,
  - alkil sulfati poput natrijevog lauril sulfata,
  - alkil etoksi sulfati poput natrijevog lauret sulfata,
- fosfat – esteri,
- karboksilati,
- sapuni, izetionati, taurati.

### 2.3.1. SAPUNI

Kada se govori o sapunima, misli se na natrijevu ili kalijevu sol masnih kiselina. Za dobivanje sapuna se može upotrijebiti bilo koja karboksilna kiselina te alkalni metalni ion koji se zamjenjuje s bilo kojim metalnim ili organskim kationom [3].

Oni se dobivaju procesom koji se naziva saponifikacija, a odnosi se na saponifikaciju triglicerida iz biljnih ili životinjskih izvora. Kao primjer se može navesti triglicerid koji sadrži 3 stearinske kiseline i u reakciji sa natrijevim hidroksidom nastaju 3 mola natrijevog stearata i 1 mol glicerola. To se može vidjeti prikazano u jednadžbi (1).



Na ovaj način proizvodnja sapuna odvijala se stoljećima iz palminog ulja, maslinovog ulja i drugih. Proces se odvija u dva koraka:

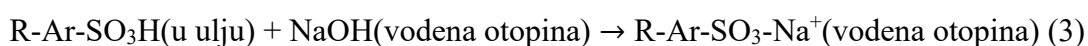
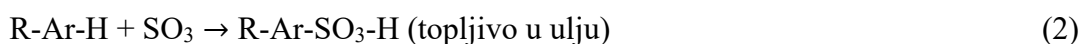
U prvom koraku se trigliceridi hidroliziraju pri visokom tlaku (240°C) sa ZnO kao katalizatorom koji je alkalni, ali nije topljiv u vodi te ne reagira s kiselinama. Na kraju hidrolize, kiseline (uljna faza) i glicerol (vodena faza) su razdvojeni.

Nakon toga se kiseline destiliraju pod vakuumom da se odvoje jako kratke i jako dugačke vrste i da se zadrže one koje imaju potrebnu dužinu od C10 do C20. Zatim se raspoređuju

prema sastavu, posebno C12-C14 kiseline koje su rjeđe i vrjednije od C16 do C18. Ovim procesom nastaju sapuni s pripadajućom mješavinom kiselina i odgovarajućim hidroksidom [3].

### 2.3.2. SULFONATI

Pojam sulfonacije se koristi jer dolazi do reakcije organske molekule sa  $\text{SO}_3$ . Ulja za podmazivanje se sastoje od 30-40 C atoma u redu i ona sadrže (n-, iso- i ciklo-) parafine i aromatične prstene koji su često poliaromatični. Prvi korak u proizvodnji takvih ulja je uklanjanje aromatičnosti koja nije prihvatljiva jer se pretpostavlja da će reagirati na visokim temperaturama i indeks viskoziteta nije prikladan. Danas se za odvajanje aromatičnih vrsta koristi ekstrakcija tekuće-tekuće s fenolom, ali tijekom 20. stoljeća ekstrakcija aromatičnih vrsta se temeljila na reakciji sulfonacije gdje sulfonska kiselina dolazi na aromatični prsten. Nakon toga te kiseline se uklanjaju s ulja pomoću ekstrakcije tekuće-tekuće u alkalnoj otopini. Aromatične vrste tada čine alkil-aril sulfonate koji se nazivaju mahagoni sulfonati jer su crvene boje. Cijeli proces ekstrakcije se može prikazati sljedećim reakcijama (2), (3):



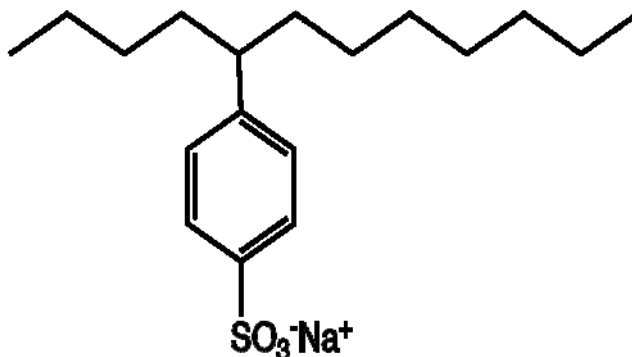
R-Ar-H je alkil-aromatični ugljikovodik koji sadrži najmanje jedan aromatični prsten i alkilni lanac [3].

Danas se reakcija sulfonacije provodi na odgovarajući način kako bi se dobili petrolej sulfonati. Priprema se provodi na način da se doda samo jedna sulfonatna grupa redukcijom koncentracije sulfonskih sredstava ispod zahtijevane stehiometrije. Posljedica ovog postupka je da konačni produkt često sadrži velik udio nesulfoniranih ulja. Ovakvi sulfati predstavljaju oko 10 % ukupne proizvodnje sulfoniranih produkata, a koriste se u mnogim industrijskim produktima kao emulgatori, dispergatori, tvari koje smanjuju površinsku napetost, deterdženti i drugo. Soli kalcija su topljive u ulju te se koriste u uljima za

podmazivanje i sredstvima za kemijsko čišćenje. Osim toga oni su najjeftiniji tenzidi na tržištu [3].

### Dodecil benzen sulfonati i sintetički deterdženti

Sintetički deterdženti početkom 50-ih godina su zamijenili sapune ponajprije u pranju rublja jer su pokazali bolju toleranciju na tvrdoću vode, bolju deterdžentnost (svojstvo deterdženta da okruži nečistoće i ukloni ih s površine) i manju cijenu. Nedugo nakon početka korištenja velikih količina sintetičkih deterdženata, pokazalo se kako su štetni za ekosustav, najvećim dijelom rijeke i jezera u koje dospijevaju putem otpadnih voda. Istraživanjem se došlo do zaključka kako pjenu na površini vode u rijekama i jezerima stvaraju razgranati alkilati te su zamijenjeni s LAS-ima. Oni su se pokazali kao mnogo bolji deterdženti, za razliku od drugih. LAS tenzidi su oni koji sadrže od C10 do C18 atoma te se koriste u raznim granama industrije i u kućanstvu kao sredstva za čišćenje. Najpoznatiji predstavnik anionskih (LAS) tenzida je natrijev dodecilbenzen sulfonat (NaDBS) koji se može vidjeti prikazan na **slici 5** [3].



*Slika 5.* Natrijev dodecilbenzen sulfonat [6]

### 2.4. EKOTOKSIČNOST TENZIDA

Tenzidi su tvari koje pokazuju biološku aktivnost. Anionski tenzidi se mogu povezati s bioaktivnim makromolekulama kao što su peptidi, DNA i enzimi. Povezivanjem s proteinima i peptidima može doći do promjena u sklapanju polipeptidnog lanca i na površini nabijene molekule, što može promijeniti biološku funkciju. Kationski tenzidi napadaju

citoplazmatsku membranu bakterije. Neionski tenzidi vrše antimikrobnu aktivnost tako što se povezuju s raznim membranama proteina i fosfolipida. Takvim povezivanjem dolazi do povećanja permeabilnosti membrane i povećanja mjehurića što uzrokuje propuštanje spojeva male molekularne mase. Sve to dovodi do propadanja stanica ili njezinih oštećenja jer se gube ioni i aminokiseline [7].

Velike količine tenzida se odstranjuju u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda, ali neke manje količine ipak zaostaju i odlaze u površinske vode, tlo i sediment. Prevelike količine tenzida, osobito u vodenim medijima mogu biti veoma štetne za čitav ekosustav. Zbog toga se velika pažnja posvećuje mjerenju anionskih, kationskih i neionskih tenzida koji se oslobađaju u vodeni medij. U **tablici 5** su prikazane maksimalne dopuštene koncentracije (MDK) tenzida u otpadnim vodama koje smiju biti otpuštene u prirodni vodeni medij u Hrvatskoj [7].

**Tablica 5.** Maksimalne koncentracije tenzida u otpadnim vodama u Hrvatskoj [7]

VRSTA TENZIDA	MDK/mg L <sup>-1</sup>	
	Površinske vode	Otpadni sustavi
Anionski tenzidi	1,0	10,0
Neionski tenzidi	1,0	10,0
Kationski tenzidi	0,2	2,0

Iz tablice je vidljivo kako su najniže dopuštene granice za kationske tenzide, kako u površinskim vodama, tako i u otpadnim sustavima u Hrvatskoj.

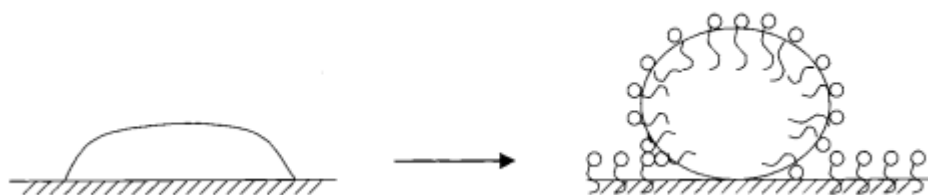
Toksičnost tenzida se pokazala najvećom za vodene organizme koje uključuju alge, ribe i niži stupanj bakterija. Toksičnost pojedinog tenzida može biti specifična za određeni organizam na kojem su se provodila istraživanja. Došlo se do zaključka kako se povećanjem dužine alkilnog lanca povećava toksičnost tenzida. Osim toga vidjelo se kako su hidrofobne interakcije također jedan od faktora toksičnosti tenzida [7].

Biorazgradnja je također veoma bitno svojstvo poželjno za tenzide. Primarno se tenzidi razgrađuju mikrobiološkom aktivnošću ili odlaze kanalizacijom do postrojenja za obradu otpadnih voda. Biorazgradnja prvenstveno ovisi o kemijskoj strukturi tenzida i fizikalno-

kemijskim uvjetima u okolini tenzida. Slanoća ne utječe na razgradnju natrijevog dodecilbensulfonata u morskoj vodi, ali povećanjem temperature se povećava razgradnja. Isto tako, prisustvo taloga može poboljšati biorazgradnju, jer talog sadržava i bakterije i tenzide. Anionski LAS se razgrađuje aerobnim organizmima. Postrojenja za obradu otpadnih voda ne uklanjaju u potpunosti LAS. Kationski tenzidi su biološki razgradivi pri aerobnim uvjetima. U nekim studijama u *in situ* mjerenjima kao kationski tenzidi su korišteni modificirani kationi iz tla, te se pokazalo kako su neki organizmi kvaterne amonijeve spojeve (eng. *quarternary ammonium compounds*, QAC) mogli iskoristiti kao izvor ugljika i energije. Neionski tenzidi su gotovo odmah biorazgradivi pri aerobnim uvjetima [7].

## 2.5. DETERDŽENTI

Tenzidi u deterdžentima smanjuju površinsku napetost vode i pomažu u uklanjanju čestica prljavštine tako što formiraju micelle. Zbog različitih svojstava koje posjeduju tenzidi, oni su glavne tvari u uklanjanju masnih i uljnih nakupina. To se može postići raznim mehanizmima kao što je emulgiranje koje uključuje adsorpciju tenzida na uljnu otopinu i sučelje tkanina-otopina na način da se ukloni uljna kapljica sa tkanine što se može vidjeti na **slici 6** [5].



**Slika 6.** Uljna kapljica uklonjena tenzidima [5]

Tenzidi su glavni u doprinosu izbjeljivanja deterdženta jer imaju sposobnost adsorbiranja na specifične čestice i njihovog suspendiranja. Oni se adsorbiraju na površini voda-zrak ili tlo-voda i zato su odgovorni za pjenjenje. Pjena ne pridonosi procesu čišćenja, ali je to „signal“ koji pokazuje prisutnost ili aktivnost deterdženta u otopini za pranje. Idealni deterdžent bi

trebao biti vidljiv tijekom ciklusa pranja kako bi se potrošač uvjerio da je deterdžent prisutan, ali bi se tijekom ispiranja trebao veoma lako i učinkovito ukloniti [5].

U proizvodima za čišćenje i deterdžentima tenzidi se koriste da:

- poboljšaju vlaženje,
- osiguraju postojanost deterdženta,
- stvaraju, rade i kontroliraju pjenu,
- emulgiraju/raspršuju se,
- kontroliraju viskoznost [5].

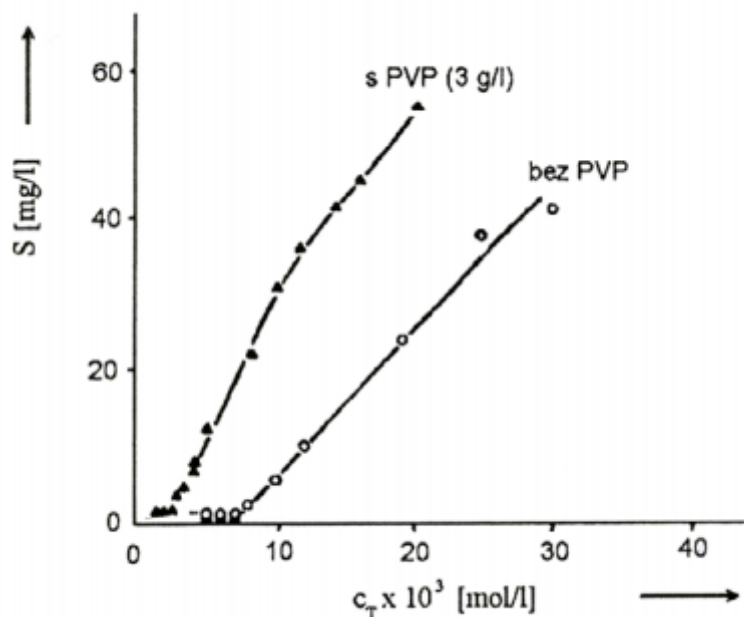
Tekući deterdženti za čišćenje često su kombinacija anionskih i amfoternih tenzida. Najčešći anionski tenzidi u tim sredstvima su sapuni i sintetički tenzidi kao što su: alkil eter sulfat, alkil acil izetionati, alkil fosfati, alkil sulfonati i drugi.

U deterdžentima koji su namijenjeni za kožu i kosu najčešće nalazimo lauril i lauril eter sulfate koji su anionski tenzidi. Oni su otkriveni i počeli se koristiti u Sjedinjenim Američkim Državama (SAD) prije otprilike 60 godina. Ovi tenzidi su više iritantni za kožu i oči od neionskih i amfoternih, te zbog prirode alkilnog lanca uvelike utječu na potencijal iritacije. Dodavanjem etoksilata na alkil sulfate smanjuje se reaktivnost kože i smanjuje se efekt stvaranja pjene, što je glavni razlog da se upotrebljavaju alkil eter sulfati [5].

U deterdžentima za kemijsko čišćenje najvažniji sastojak su tenzidi. Osim njih sadrže još i lubrikante ko-otapala, vodu i antistatičke tvari. Oni se upotrebljavaju da poboljšaju učinkovitost čišćenja, rukovanje tekstilima koji su kemijski čišćeni te za prevenciju elektrostatičkog naboja na tekstilu. Proizvode se kao tekućine koje se dodaju otapalu automatskim doziranjem opreme, a imaju istu ulogu kao i sapuni u deterdžentima za pranje rublja [5].

U nekim istraživanjima pokazano je kako se dodatkom nekih polimera, poput polivinilpirolidona (PVP) koji imaju međusobno djelovanje s bojilima (solubilizatima) i tenzidima, u vodenim otopinama anionskih tenzida povećava solubilizacija. Solubilizacija, odnosno ugradnja solubilizata u micelle, zbiva se u otopinama tenzida koje se nalaze iznad CMC. Povećanjem koncentracije tenzida iznad CMC, često dolazi do solubilizacije udruženog iona u miceli. Primjer solubilizacije teško topljivog bojila Orange OT u otopinama natrijevog dodecil sulfata se može vidjeti na **slici 7** [8].





**Slika 7.** Solubilizacija (S) bojila Orange OT u otopinama natrijevog dodecil sulfata s dodatkom i bez dodatka polivinilpirolidona (PVP) [8]

Iz slike se može primijetiti da se ne radi o uobičajenoj solubilizaciji u micelama tenzida jer dodatkom PVP solubilizacija počinje već kod malih koncentracija tenzida koje su daleko ispod CMC. Također se pokazalo kako neionski tenzidi nemaju međudjelovanje s polimerom, što govori o tome da su za solubilizaciju važni kemijska struktura i svojstva tenzida, odnosno tip tenzida. [8]

## 2.6. METODE ODREĐIVANJA ANIONIJSKIH TENZIDA

Zbog velike primjene tenzida u mnogim granama industrije javljaju se i veliki problemi s onečišćenjem koje nastaje od tenzida. Veliki problem predstavljaju u praonicama gdje se primjenjuju velike količine tenzida svaki dan. U zapadnoj Europi se godišnje upotrebljava oko 4 250 000 tona deterdženata i oko 1 190 000 tona omekšivača. Mnogi od njih sadrže tenzide koji su veoma toksični i opasni za okoliš i ljude. U Hrvatskoj je strogo regulirana granica za otpuštanje sintetičkih tenzida u otpadne vode i iznosi  $\gamma = 0,05-0,1 \text{ mg L}^{-1}$  [9].

Analiza anionskih tenzida se provodi titracijskim, spektrofotometrijskim i kromatografskim metodama te analitikom s injektiranjem u protok [10].

### 2.6.1. TITRACIJSKE METODE

U kvantitativnoj analizi ionskih tenzida titracijske metode su prve koje su našle široku primjenu, te se zasnivaju na stvaranju ionskih asocijata između anionskih tenzida i kationskih titransa. Najčešće su to velike molekule nekog kationskog tenzida. Završna točka se određuje vizualno u prisustvu indikatora ili instrumentalno uz prikladan senzor koji može biti potenciometrijski, optički, turbidimetrijski, tenzidimetrijski [11].

#### **Vizualne titracije**

Prvi puta opis vizualne titracije anionskog tenzida su napravili Hartley i Runnicles 1938. godine, gdje se titirao alkansulfonat s titransom cetilpiridinijevim kloridom uz bromfenol plavo koji se koristio kao indikator [12]. Deset godina kasnije, 1948. godine Epton [13] je postavio temelje titracije u dvije faze jer je uveo novu titrimetrijsku metodu koja se koristila za brzo određivanje natrijevih alkilsulfata. Iskoristio je različitu topljivost ionskog asocijata metilenskog plavila (indikator) i anionskog tenzida, i anionskog tenzida u organskom otapalu kloroformu i vodi. Hyamine 1622 je koristio kao titrans, a završna točka je vidljiva prema pojavi golublje plave boje u kloroformnom sloju. Upravo se Hyamine 1622 ili diizobutil-fenoksietoksietil-dimetil-benzilamonijev klorid pokazao kao najbolji titrans za određivanje anionskih tenzida jer je pokazao brojne prednosti za razliku od ostalih titransa: dobra topljivost u vodi, uočljiv prijelaz u završnoj točki u kombinaciji s miješanim indikatorom, komercijalna dostupnost u obliku čistog monohidrata, zbog čega se koristi kao standard u titraciji u dvije faze. Ova titracija se primjenjuje duži vremenski period kao standardna metoda u analitici ionskih tenzida. Točnost određivanja ovisi o iskustvu analitičara jer se završna točka određuje vizualno, a i metodu je teško automatizirati. Osim toga, metoda je veoma nepovoljna za okoliš jer koristi kloroform koji je kancerogeno organsko otapalo, a time se povećaju troškovi za zbrinjavanje otpada [11].

## **Potenciometrijske titracije**

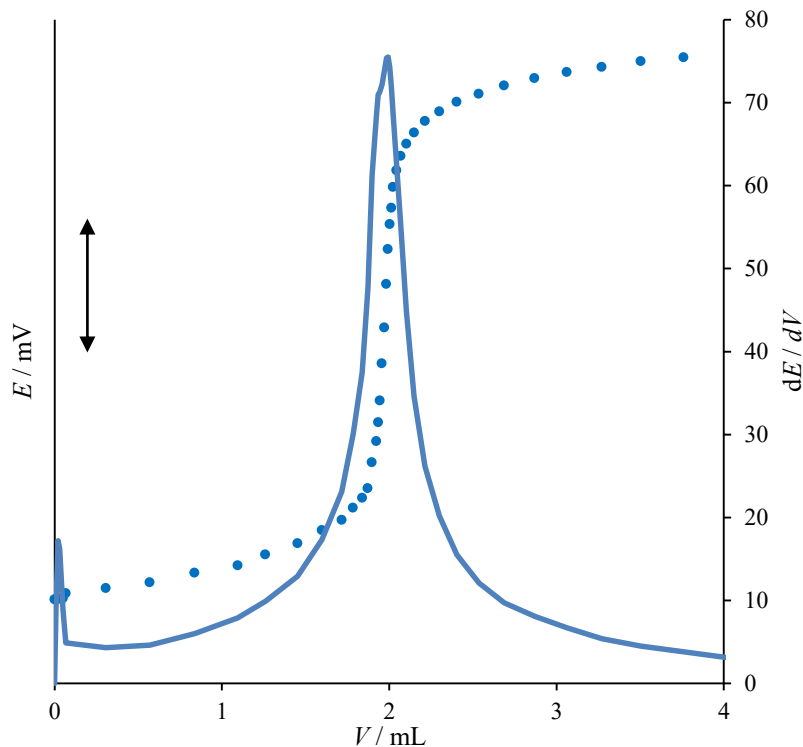
To su titracijske metode kod kojih se završna točka titracije određuje pomoću potenciometrijskih senzora. U titracijama u kojima se kao senzor upotrebljavala nitratna odnosno kalcijeva ionsko-selektivna elektroda opaženo je kako postoje interferencije anionskih tenzida. Nakon toga se one počinju intenzivno proučavati za primjenu u analitici tenzida. Dolazi do promjene potencijala u otopini analita koja je u funkciji koncentracije analita, a za praćenje tih promjena potrebna je kemijska reakcija. Kod anionskih tenzida na skok potencijala utječe koncentracija analita ali i produkt topljivosti soli koja je nastala reakcijom između anionskog tenzida (analita) i kationskog tenzida (titransa). Stabilne ionske asocijate daju soli niskog produkta topljivosti, pa iz toga razloga je u točki ekvivalencije promjena potencijala kod njih veća nego kod soli s višim produktom topljivosti [11].

U početku titracije tenzidna ionsko-selektivna elektroda odgovara na analit, odnosno anionski tenzid. Tijekom titracije on se taloži s titransom odnosno kationskim tenzidom, a nakon postizanja završne točke na potencijal elektrode utječe titrans [11].

Ove titracije su pogodne za čiste otopine tenzida, a manje su uspješne za deterdžente. Zbog interferenata u deterdžentima može doći do nepovoljnog utjecaja na odziv elektrode i time se narušiti preciznost određivanja. Kod potenciometrijskih senzora moguća je automatizacija prilikom određivanja završne točke titracije, u svrhu povećanja brzine određivanja i izbjegavanje subjektivnih pogrešaka analitičara. 1988. godine metoda određivanja komercijalnom nitratnom ionsko-selektivnom elektrodom prihvaćena je kao standardna metoda za određivanje anionskih tenzida u deterdžentima [11].

Princip rada se temelji na određivanju nepoznate koncentracije ispitivane otopine titriranjem s nekom standardnom otopinom, pri čemu dolazi do nagle promjene potencijala indikatorske elektrode koja ukazuje i njome se određuje završna točka titracije. U blizini točke ekvivalencije promjena potencijala indikatorske elektrode je nagla, odnosno dolazi do skoka potencijala. Ona slijedi iz Nernstove jednadžbe i prikazuje se kao logaritamska funkcija relativne promjene koncentracije aktivnog iona i najveća je u točki ekvivalencije. Kod jednovalentnog aktivnog iona relativna promjena koncentracije od deset puta uzrokuje skok potencijala od 59 mV, a kod dvovalentnog 29,5 mV (za jednovalentne anione iznosi -59 mV dok za dvovalentne anione iznosi -29,5 mV, za katione ove vrijednosti imaju pozitivan

predznak). Na kraju mjerenja, rezultati se obrađuju i dobiva se titracijska krivulja koja ima sigmoidalni oblik te se može vidjeti na **slici 8**.



**Slika 8.** Titracijska krivulja sigmoidalnog oblika (●) i prva derivacija titracijske krivulje (—)

Na **slici 8** je prikazan oblik promjene potencijala indikatorske elektrode u ovisnosti o volumenu dodanog titransa, a slika se sastoji od niza eksperimentalnih točaka koje su dobivene mjerenjem potencijala nakon pojedinačnih dodataka titransa. Oblik i visina skoka potencijala na ovakvoj krivulji ovisi o:

- Koncentraciji aktivnih iona – ako je manja koncentracija, tada će i skok potencijala biti manji,
- Svojstvima kemijske reakcije na kojoj se temelji potenciometrijska titracija – što je veća stabilnost kompleksa dobivenog u kompleksnim reakcijama, to je skok potencijala viši [16].

## 2.6.2. SPEKTROFOTOMETRIJSKE METODE

Kod ovih metoda se koriste različiti instrumenti koji se razlikuju prema područjima valnih duljina na kojima rade, načinu na koji nastaje spektar, tehnikama koje koriste za mjerenja i drugo. Vrlo visoke su osjetljivosti, a temelje se na stvaranju ionskog para između anionskog tenzida i kationske boje koji se nakon toga ekstrahira organskim otapalom u kojem sama boja nije topljiva. Stoga su u nastavku opisane neke spektrofotometrijske metode koje se koriste za kvantitativna određivanja anionskih tenzida [10].

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

U brojnim istraživanjima se pokušavalo pronaći odgovarajuću kationsku boju koja bi bila visoko specifična i osjetljiva za anionski tenzid. Znanstvenici Kubota i suradnici su ispitali homologe četiri sintetske azo boje, odredili njihove konstante distribucije u smjesi kloroform-voda te procijenili mogućnosti njihove upotrebe za spektrofotometrijsko određivanje anionskih tenzida [17]. Kamaya i suradnici su opisali metodu koja je služila za određivanje malih količina anionskih tenzida. U njoj su za stvaranje ionskog asocijata upotrijebili *Rhodamine 6G*, lasersku boju koja ima visoku fotostabilnost [18]. Za određivanje anionskih tenzida u vodama Chen i suradnici su opisali metodu gdje dolazi do prekoncentriranja uzorka propuštanjem uzorka preko nitroceluloznog filtera na koji se vežu asocijati anionskog tenzida i izabrane kationske boje. Nakon toga su asocijate otopili u maloj količini organskog otapala i odredili spektrofotometrijski [19].

### **MBAS metoda - metoda određivanja anionskih tenzida u otpadnim vodama**

MBAS metoda (eng. *Methylene Blue Active Substances*, MBAS) je standardna metoda za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama u kojoj se metilensko plavilo koristi kao kationska boja. Metoda se koristi za određivanje niskih koncentracija anionskih tenzida već više od pola stoljeća, a temelji se na stvaranju ionskog asocijata metilenskog plavila i anionskog tenzida. Nastali ionski asocijat se ekstrahira prikladnim organskim otapalom,

poput kloroforma, a boja nije u njemu topljiva. Ovom metodom se određuju samo anionski tenzidi, ali ne i sapuni, jer se određivanje provodi u kiselom mediju [11].

### 2.6.3. KROMATOGRFSKE METODE

Za određivanje ionskih tenzida koriste se plinska i tekućinska kromatografija te tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (eng. *high-performance liquid chromatography*, HPLC). Ove tehnike se koriste za kontrolu kvalitete i stupnja čistoće tenzida, stupnja oligomerizacije alkilpoliglukozida i drugo. Pomoću ovih tehnika moguće je istovremeno određivanje više tenzida u smjesi i nepoznatih tenzida. Uz pomoć tekućinske kromatografije moguće je određivanje u isto vrijeme više različitih anionskih i neionskih tenzida koji se razdvajaju na ovaj način, te se uz nju kombinira i „*light scattering*“ spektroskopija za njihovu detekciju. Ove tehnike su skupe, a imaju i neke nedostatke: kod plinske kromatografije glavni nedostatak je dugotrajnost i potrebna je priprema uzoraka, dok je kod tekućinske problem jaka sorpcija i nepotpuno razdvajanje [11].

### 3. POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete [14]. Mjerenja se provode u sustavu u kojem kroz ćeliju ne teče struja, odnosno ona je tako mala da ne utječe na mjerljivo stanje ravnoteže na elektrodama. Pod uvjetom da su reakcije na elektrodama reverzibilne, potenciometrijom se može mjeriti: promjena slobodne entalpije, konstanta ravnoteže kemijskih reakcija, aktivitet odnosno koncentracija i koeficijent aktiviteta [15].

Razlika potencijala između elektroda ćelije se mjeri pomoću potenciometra ili voltmetra s velikom ulaznom impedancijom (pH metar). Mjerenja se provode uz upotrebu dviju elektroda, od kojih je jedna referentna, a druga indikatorska ili radna elektroda. Potencijal referentne elektrode tijekom mjerenja se ne mijenja jer ne ovisi o aktivitetu molekularnih vrsta u potenciometrijskoj ćeliji, dok kod indikatorske elektrode potencijal ovisi o aktivitetu jedne ili više molekularnih vrsta u ćeliji, odnosno on se mijenja. Potencijal potenciometrijske ćelije je dan izrazom (4):

$$E_{\text{ćelije}} = E_k - E_a \quad (4)$$

gdje su  $E_k$  i  $E_a$  redukcijski potencijali za reakcije koje se odvijaju na katodi i anodi. Ovi potencijali su u funkciji koncentracije vrsta koje sudjeluju u reakcije i svaki od njih je definiran Nernstovim izrazom (5) [15]:

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a \quad (5)$$

gdje je:

$E$  = izmjereni potencijal,

$E^0$  = standardni elektrodni potencijal,

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

$T$  = temperatura u Kelvinima,

$n$  = broj elektrona,

$F$  = Faradayeva konstanta,  $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ ,

$a$  = aktivitet iona u otopini.

### **3.1. POTENCIOMETRIJSKI SENZORI – (BIO)KEMIJSKI SENZORI**

Kemijski senzori predstavljaju uređaje koji služe za pretvorbu kemijske ili biološke veličine u električni signal. Senzori su općenito male naprave koje pretvaraju informaciju o koncentraciji jednog ili više analita u signal koji je jednostavno elektronički obrađivati. Njihovo područje primjene je veliko, osobito kao senzori koji određuju neku biološku veličinu (enzimi, šećeri, proteini i drugi). Elektrokemijski senzori čine najbolje razvijenu grupu senzora, a s obzirom na elektrokemijsku veličinu koju mjere mogu se podijeliti na amperometrijske (struja), potenciometrijske (napon) i konduktometrijske senzore (otpor) [6].

Oni koriste elektrode na kojima se odvijaju kemijske reakcije ili dolazi do izmjene prijenosa naboja. Kemijski senzori omogućuju određivanje ciljanog analita u prisutnosti nekog interferirajućeg sastojka, a imaju sposobnost selektivnog prepoznavanja analita. Receptor ili element za prepoznavanje je odgovoran za selektivno vezanje analita na senzor. U interakciji analita i receptora mijenjaju se fizikalno-kemijski parametri, koje pretvornik prevodi u mjerljiv izlazni signal. Karakteristike senzora određuju njegova selektivnost, osjetljivost, stabilnost i trajnost [6].

- Selektivnost – označava sposobnost senzora da razlikuje analit od drugih interferenata, a određena je elementom za prepoznavanje, odnosno receptorom, koji je odgovoran za selektivno vezanje analita na senzor. Selektivnost senzoru omogućuje određivanje analita u prisutnosti drugih ionskih vrsta u otopini (interferirajućih iona).
- Osjetljivost – određena je receptorom i pretvornikom, a povećanje osjetljivosti senzora je moguće ako se uvedu dodatni stupnjevi pojačavanja signala pri čemu se povećava njegova preciznost i snižava se granica detekcije. Pomoću tog svojstva mogu se razlikovati uzorci analita različitih koncentracija.

Osim ovih karakteristika, bitne su i druge osobine poput točnosti, preciznosti, vrijeme odziva i radnog vijeka.

- Točnost predstavlja mjeru odstupanja rezultata koji su dobiveni eksperimentalnim mjerenjem od teorijske (očekivane) vrijednosti. Točnost se izražava kao pogreška,



najčešće kao relativna greška, izražena u postotcima (%), a odstupanje od točnosti smije biti unutar  $\pm 5\%$ .

- Relativna greška je odnos apsolutne pogreške ( $O-\mu$ ) i prave vrijednosti ( $\mu$ ), a može se prikazati jednadžbom (6)

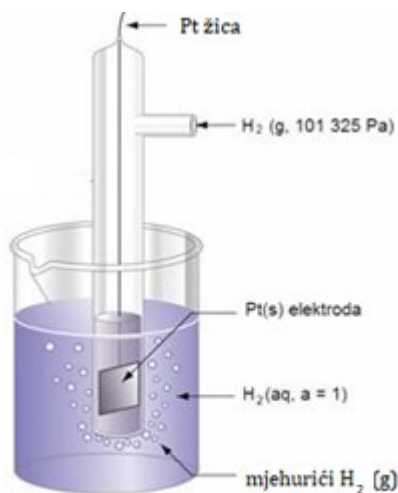
$$E = \frac{(O-\mu)}{\mu} \cdot 100 \quad (6)$$

- Preciznost predstavlja mjeru podudaranja više nezavisnih rezultata koji su dobiveni iz istog uzorka i pod istim uvjetima na potpuni isti način.
- Vrijeme odziva se može definirati kao vrijeme koje je proteklo između trenutka kada je senzor doveden u doticaj s otopinom analita i trenutka u kojem je postignuto  $\frac{\sqrt{2}}{2}$  maksimalne vrijednosti koju senzor pokazuje u otopini određene koncentracije analita.
- Radni vijek nekog senzora ovisi o elementu za prepoznavanje, o uvjetima u kojima se mjerenje provodi te o prirodi analita. On se može odrediti usporedbom signala koji se dobije mjerenjem analita, pri istim uvjetima na početku i nakon određenog vremena [16].

### **3.2. REFERENTNE ELEKTRODE**

Njihov potencijal je stalan tijekom elektroanalitičkog postupka, odnosno ne ovisi o koncentraciji analita ni o koncentraciji drugih iona u otopini. Nazivaju se još i standardne elektrode jer služe kao standard prema kojem se mjeri potencijal druge elektrode (indikatorske) [20].

Kao univerzalna referentna elektroda koristi se standardna vodikova elektroda (SVE) prikazana na **slici 9**.

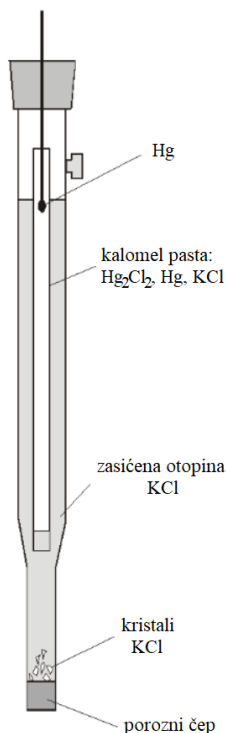


**Slika 9.** Standardna vodikova elektroda [21]

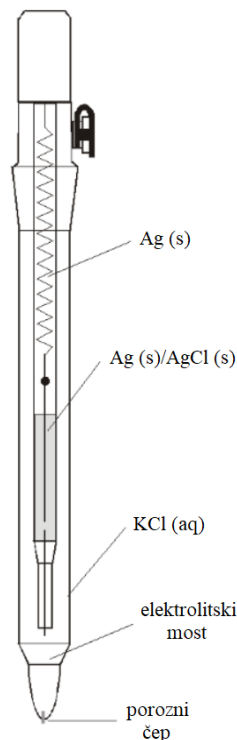
Redoks potencijal standardne vodikove elektrode pri svim temperaturama je dogovorno 0. Standardni elektrodni potencijal neke elektrode se može definirati kao standardna sila članka. Potencijal SVE se može prikazati sljedećom jednačbom (7):

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{H_2(g)}}{a_{H^+}^2} \quad (7)$$

Njezino održavanje je prilično zahtjevno, pa se ona zamjenjuje sekundarnim referentnim elektrodama čiji su potencijali određeni prema potencijalu SVE. Najčešće su to kalomelova i srebro/srebrov klorid elektroda. Kalomelova elektroda ili zasićena kalomelova elektroda (ZKE) (**slika 10**) se temelji na stvaranju redoks para između  $HgCl_2$  i  $Hg$  pri čemu nastaje kalomel odnosno  $Hg_2Cl_2$ . Najčešće upotrebljavana referentna elektroda je srebro/srebrov klorid ( $Ag/AgCl$ ) koja se temelji na stvaranju redoks para između  $AgCl$  i  $Ag$ . Njena prednost u odnosu na kalomelovu elektrodu je mogućnost uporabe pri višim temperaturama, ali je nedostatak što ima veću vjerojatnost reagiranja s ionima iz otopine pri čemu se stvara netopljiv srebrov kompleks koji može razoriti elektrolitski most između elektrode i otopine. Srebro/srebrov klorid elektroda prikazana je na **slici 11** [22].



**Slika 10.** Kalomelova elektroda [23]



**Slika 11.** Ag/AgCl elektroda [23]

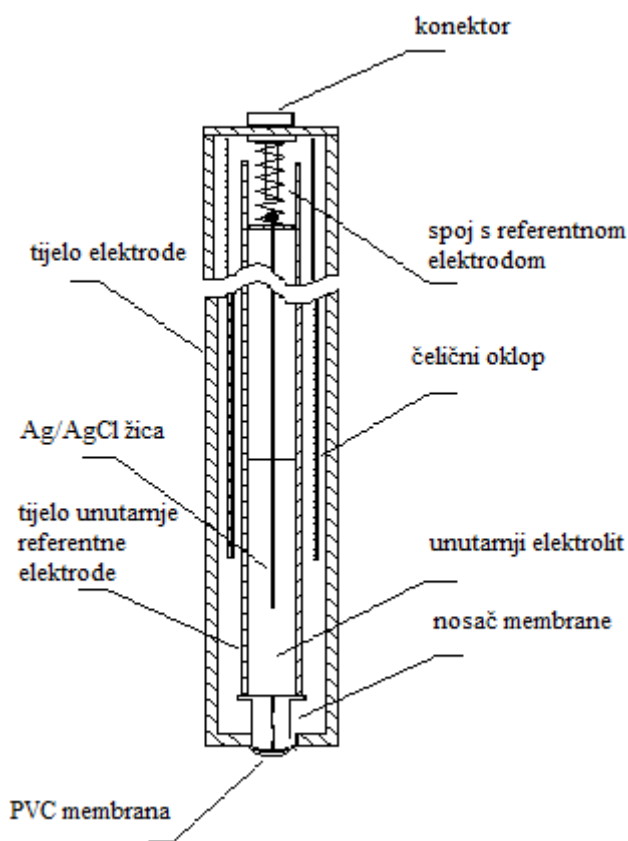
### 3.3. INDIKATORSKE ELEKTRODE

Potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetu jedne ili više molekulskih vrsta u otopini. Indikatorske se elektrode mogu razvrstati prema načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektrode na metalne i membranske elektrode. Razlika potencijala posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode pri čemu nastaje razdvajanje naboja na dodirnoj površini, a time i razlika potencijala između elektrode i otopine koja je s njom u kontaktu [20].

- Metalne ili kovinske elektrode – kod njih je razlika potencijala na dodirnoj površini između elektrode i otopine posljedica redoks reakcije na elektrodi.
- Membranske ili selektivne elektrode – kod njih potencijal elektrode kroz međusloj membrana-ispitivana otopina nastaje zbog promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, ekstrakcijom, adsorpcijom ili nekim drugim načinom [20].

### 3.3.1. ION-SELEKTIVNE ELEKTRODE (ISE)

Njihova primjena je prilično široka u izradi potenciometrijskih senzora, odnosno u potenciometriji. One pokazuju selektivan odziv na neki od iona prisutnih u otopini. Potencijal takve elektrode logaritamski ovisi o aktivitetu iona na kojeg je elektroda selektivna, a mjerenja se provode u potenciometrijskoj ćeliji koja se sastoji od dva galvanska polučlanka: ionsko-selektivne elektrode i referentne elektrode (**slika 12**).



**Slika 12.** Ionsko-selektivna elektroda s ionsko izmjenjivačkom membranom [24]

Kod većine membranskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina posljedica je izmjene iona iz otopine i iona u površinskom dijelu materijala

membrane. Mjerljiva razlika potencijala na membrani može se prikazati Nernstovim izrazom (8) [20]:

$$E = konst. + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \log a \quad (8)$$

gdje je:

$E$  = izmjereni potencijal,

$E^{\circ}$  = standardni elektrodni potencijal,

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

$T$  = temperatura (K),

$n$  = broj elektrona,

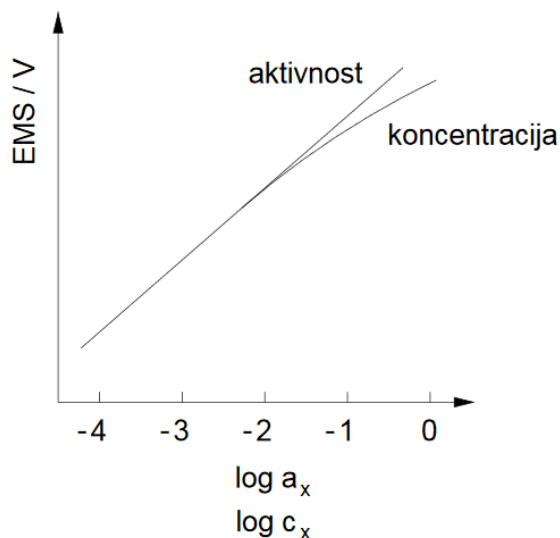
$F$  = Faradayeva konstanta,  $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ ,

$a$  = aktivitet analita.

Nernstov izraz vrijedi samo pri idealnim uvjetima, u slučaju kada elektroda ima odziv samo na ione analita.

U ranije napisanoj Nernstovoj jednadžbi možemo vidjeti kako potencijal ISE ovisi o aktivitetu iona analita. No, kako Nernstov izraz vrijedi samo pri idealnim uvjetima, odnosno kada elektroda ima odziv samo na ione analita, u realnim uvjetima dolazi do odstupanja od Nernstove jednadžbe.

Na **slici 13** može se uočiti razlika između baždarnih krivulja koje prikazuju promjenu potencijala u odnosu na koncentraciju ( $c_x$ ) i aktivitet ( $a_x$ ) analita. Uvrštavanjem logaritma koncentracije ( $\log c_x$ ) dobiva se baždarni pravac koji je linearan samo pri nižim koncentracijama analita. Uvrštavanjem logaritma aktiviteta ( $\log a_x$ ) dobiva se baždarni pravac koji je linearan u cijelom području koncentracija.



**Slika 13:** Potencijal ISE kao funkcija aktiviteta analita/koncentracije analita [21]

Aktivitet govori o međusobnoj interakciji različitih molekula u sustavu koji nije idealan i predstavlja efektivnu koncentraciju iona koja se smanjuje povećanjem naboja iona i povećanjem koncentracije čestica. U jednadžbi (9) se vidi veza između aktiviteta i koncentracije koju povezuje koeficijent aktiviteta [20]:

$$a = c \cdot f \quad (9)$$

gdje je:

$a$  = aktivitet jedinke,

$c$  = molarna koncentracija jedinke,

$f$  = koeficijent aktiviteta.

### **Povezanost koncentracije i aktiviteta**

U kemiji se pod pojmom koncentracija podrazumijeva količina tvari po definiranom prostoru. Koncentracija se točnije može definirati kao omjer otopljene tvari u otopini koji se može izraziti kao masa po volumenu pa se u tom slučaju govori o masenoj koncentraciji, ili ako se koncentracija iskaže kao mol po volumenu govori se o množinskoj koncentraciji [25].

Otopina nastaje otapanjem neke tvari (npr. soli) u otapalu (npr. vodi). Otapanjem soli, u vodi nastaju ioni koji su, ukoliko je koncentracija soli dovoljno mala, potpuno okruženi molekulama vode zbog čega su međusobno dovoljno udaljeni pa nemaju utjecaj jedni na druge. Takve otopine nazivaju se idealnim otopinama. Otopine u kojima se nalazi više iona u odnosu na molekule vode, na ione djeluju Coulombove privlačne sile pa se ioni ne mogu gibati slobodno kako je to slučaj kod idealnih otopina. Takve otopine nazivaju se neidealne otopine [14].

Kemijska mjera neidealnosti otopina je aktivitet ( $a$ ). Aktivitet je djelotvorna koncentracija otopljenе tvari u otopini. Kao što je ranije napisano, povećanjem koncentracije iona otopina gubi svojstva idealne otopine što za posljedicu ima smanjenje koncentracije za bezdimenzijski faktor koji se zove koeficijent aktiviteta ( $f$ ).

Debye i Hückel uvidjeli su da na koeficijent aktiviteta utjecaj ima molarna koncentracija otopine ( $c$ ) i naboj iona ( $z$ ) što je prikazano jednadžbom (10) koja predstavlja jednadžbu za ionsku jakost otopine:

$$I = 0,5 \sum_i c_i z_i^2 \quad (10)$$

gdje je:

$I$  – ionska jakost otopine,

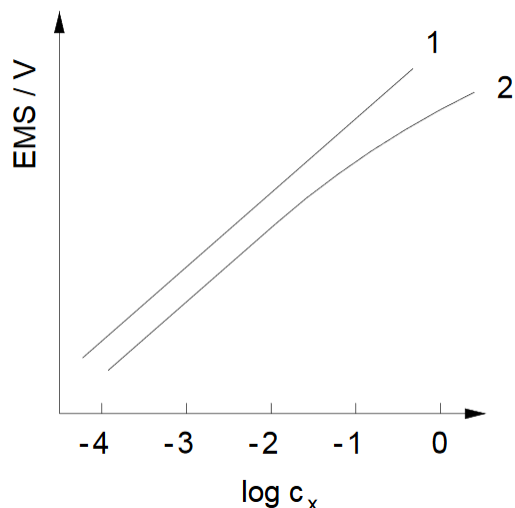
$c_i$  – koncentracija otopine,

$z_i$  - nabojni broj pojedinog iona ili ionske vrste.

Ova dvojica znanstvenika izveli su jednadžbu (11) kojom su pokazali kako je ionska jakost mjera za aktivitet iz koje se može izračunati koeficijent aktiviteta:

$$\log f_i = -0,5091 \cdot z_i^2 \cdot I^{0,5} \quad (11)$$

Ionska jakost ( $I$ ) jedan je od pojmova koji u Debye-Hückel-ovoj teoriji pokazuju njen utjecaj na veličinu koeficijenta aktiviteta (jednadžba 11). Kako bi veličina koeficijenta aktiviteta bila konstantna potrebno je održavati ionsku jakost konstantnom, a to se postiže dodatkom inertnog elektrolita (npr.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) otopini u kojoj se nalazi analit. Usporedba odziva ISE sa i bez podešavanja ionske jakosti prikazana je na **slici 14**.



**Slika 14:** Usporedba odziva ISE s podešavanjem ionske jakosti (1) i bez podešavanja ionske jakosti (2) [24]

### 3.3.2. PODJELA ISE

Prema sastavu membrane selektivne elektrode mogu se podijeliti na:

- a) Elektrode s kristalnom membranom
- b) Elektrode s nekristalnom membranom
- c) Specijalne ionsko-selektivne elektrode.

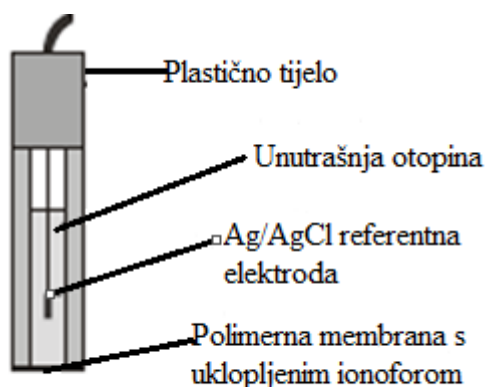
Kod selektivnih elektroda s tekućom membranom razlika potencijala se uspostavlja na dodirnoj površini između ispitivane otopine i membrane koja sadrži aktivnu komponentu koja je otopljena u hidrofobnom otapalu. Ispitivana otopina i membrana su odijeljene poroznom staklenom ili keramičkom pločicom. Na taj se način sprječava mehaničko miješanje otopine tekuće membrane s ispitivanom vodenom otopinom, ali ioni mogu prelaziti iz jedne faze u drugu.

U tekućim membranama kao aktivne tvari koriste se one koje mogu stvarati komplekse, a najčešće su to ionski spojevi ili neutralne makromolekule. Te tvari selektivno tvore komplekse samo s određenim ionima, tako da kroz granicu faza-membrana prolaze samo oni ioni koji s aktivnom tvari membrane tvore kompleks. Današnje čvrste (tekuće) membrane



su robusnije i imaju bolja svojstva jer je kod njih aktivna tvar otopljena u prikladnom otapalu i uklopljena u pore matrice organskog polimernoga gela [15].

Kao gel organska matrica najviše se koristi polivinil klorid odnosno PVC kojeg ima oko 30 % u membrani. Osim matrice važan je i plastifikator ili omekšivač koji povećava pokretljivost slobodnih i vezanih ionofora gelom, čime se uspostavljaju određena mehanička svojstva gela membrane. Ionofora u gelu ima oko 1 % što ukazuje na veoma male količine vezanih mjesta. Ostali sastojci membrane su: veliki hidrofobni anioni poput tetrafluoroborata ili polisiloksana. Shema elektrode s tekućom polimernom membranom može se vidjeti na slici 15 [15].



Slika 15. ISE s polimernom membranom [15]

### 3.3.3. PARAMETRI KOJIMA JE OPISAN SENZOR

Sva tri senzora su opisana pomoću pet parametara: nagib pravca, koeficijent determinacije, standardna pogreška, mjereno područje i granice detekcije.

#### 1. Nagib pravca, $S$ (eng. *Slope*)

Nernstov nagib opisuje se kao promjena potencijala koja je posljedica promjene aktiviteta analizirane ionske vrste za faktor 10. Vrijednost Nernstovog nagiba za jednovalentne anione iznosi  $-59,0$  mV dok za dvovalentne anione iznosi  $-29,5$  mV. Navedene vrijednosti Nernstovog nagiba vrijede samo u slučaju kada elektroda pokazuje odziv na ione analita.

Ukoliko je vrijednost nagiba pravca za jednovalentne anione manja od -59,0 mV, a za dvovalentne anione manja od -29,5 mV kažemo da je odziv elektrode sub-Nernstovski.

Nernstova jednadžba za anione prikazana je jednadžbom (12):

$$E = E^0 - S \cdot \log a_{An} \quad (12)$$

## 2. Koeficijent determinacije ( $R^2$ )

Koeficijent determinacije utvrđuje koliko je promjene zavisne varijable objašnjeno promjenom nezavisne varijable. Kriterij  $R^2 \geq 0,98$  smatra se prihvatljivim za vrlo niske koncentracije dok se vrijednost  $R^2 \geq 0,99$  prihvaća kao dokaz slaganja podataka s regresijskim pravcem [26].

**Tablica 6** prikazuje Chadockovu ljestvicu koja tumači vrijednosti koeficijenta determinacije.

**Tablica 6:** Chadockova ljestvica

$R^2$	tumačenje
0	odsutnost veze
0,00 - 0,25	slaba veza
0,25 - 0,64	veza srednje jakosti
0,64 - 1	čvrsta veza
1	potpuna veza

## 3. Standardna pogreška (standardna devijacija, $SD$ )

Daje podatak o preciznosti provedenog mjerenja. Preciznost mjerenja je to veća što je vrijednost standardne pogreške manja. Standardna pogreška računa se prema jednadžbi (13):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (13)$$

gdje je:

$\sigma$  – standardna pogreška,

$x_i$  – vrijednost pojedinog mjerenja,

$\bar{x}$  – aritmetička sredina svih mjerenja,

$n$  – ukupan broj mjerenja.

#### 4. Mjerno područje

Mjerno područje naziva se još i radno područje. Može se opisati kao područje koje se nalazi između najviše i najniže vrijednosti neke mjerne veličine unutar kojeg se s dobrom preciznošću i točnošću može odrediti analit.

Mjerno područje može se povezati s područjem linearnosti koje se može opisati kao dio mjernog područja koje daje signal proporcionalan mjerenoj veličini (koncentraciji analita u uzorku). Područje linearnosti se procjenjuje grafički i matematički koristeći jednadžbu (14)

$$y = a \cdot x + m \quad (14)$$

gdje je:

$y$  – parametar koji se mjeri,

$a$  – odsječak na ordinati (ili slijepa vrijednost),

$x$  – koncentracija,

$m$  – nagib pravca.

#### 5. Granica detekcije (eng. *limit of detection*, LOD)

Mjerno područje ograničeno je granicama detekcije: donjom i gornjom granicom detekcije. Donja ili gornja granica detekcije opisuje se kao najmanja odnosno najveća koncentracija koju detektor može prepoznati (izmjeriti). Prema definiciji IUPAC-a granica detekcije je najmanja koncentracija analita čiji je signal značajno veći od signala slijepe probe (eng. *blank*). Računa se prema jednadžbi (15):

$$C_{LOD} = \frac{3 \cdot \sigma_{blank}}{m} \quad (15)$$

gdje je:

$c_{LOD}$  – koncentracija analita pri donjoj granici detekcije,

$\sigma_{blank}$  – standardno odstupanje slijepe probe,

3 – faktor koji podrazumjeva željeni interval pouzdanosti,

$m$  – nagib pravca (iz jednadžbe  $y = m \cdot x + b$ ).

Granica kvantifikacije (eng. *limit of quantification*, LOQ) je koncentracija koju detektor može prepoznati (izmjeriti) s velikom preciznošću i točnošću. Računa se prema jednadžbi (16):

$$c_{LOQ} = \frac{10 \cdot \sigma_{blank}}{m} \quad (16)$$

gdje je:

$c_{LOD}$  – koncentracija analita pri donjoj granici detekcije,

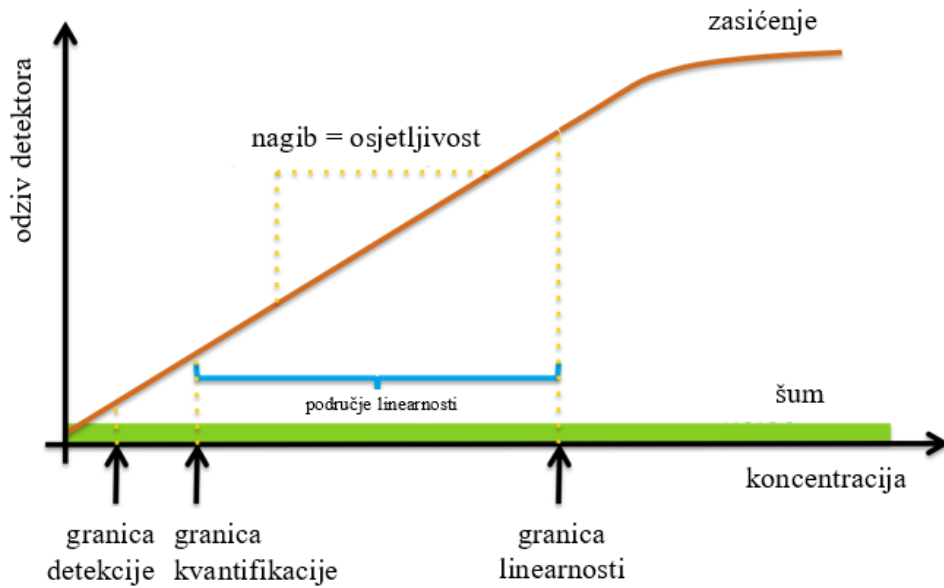
$\sigma_{blank}$  – standardno odstupanje slijepe probe,

10 – faktor koji podrazumjeva željeni interval pouzdanosti,

$m$  – nagib pravca (iz jednadžbe  $y = m \cdot x + b$ ).

Granica kvantifikacije ovisi i o odnosu signal/šum (eng. *signal to noise ratio*, S/N). Odnos signal/šum 10:1 vrijedi za LOQ, dok odnos 2:1 ili 3:1 vrijedi za LOD [27].

Sve veličine kojima su opisane elektrode prikazane su na **slici 16**.



Slika 16: Kalibracijski pravac [28]

### 3.3.4. ODZIV ISE

Tenzidni ioni stvaraju ionske asocijate, odnosno ionske parove s ionima suprotnog naboja prema jednadžbi (17):



gdje je:

$Kat^+$  = veliki kationi poput kvaternih amonijevih soli, veliki organski kationi, veliki kompleksni kationi koji su nastali iz metalnih iona i neutralnih liganada i drugi.

$A^-$  = anioni anionskih tenzida, veliki organski i anorganski anioni i drugi [6].

Odziv na ion-selektivnoj elektrodi nastaje kao posljedica promjene koncentracije analita koja uzrokuje promjenu potencijala membrane, a u idealnom slučaju potencijal koji nastaje na membrani ISE odgovara Nernstovoj jednadžbi (18):

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_W}{a_M} \quad (18)$$

odnosno:

$$E = E^0 + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \frac{a_W}{a_M} \quad (19)$$

gdje je:

$a_W$  = aktivitet iona analita (A) u vodenoj otopini uzorka

$a_M$  = aktivitet iona analita (A) u membranskoj fazi.

Uvrštavanjem izraza  $\frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} = S$  u izraz (18) dobije se jednadžba (20):

$$E = E^0 + S \cdot \log \frac{a_W}{a_M} \quad (20)$$

Kada se promatra idealan slučaj, tada je aktivitet iona analita u membranskoj fazi konstantan, pa vrijedi jednadžba (21):

$$E = E^0 + S \cdot \log a_W \quad (21)$$

gdje je:

$E^0$  = konstanta,

$S$  = nagib senzora (elektrode) odnosno izraz  $RT/nF$ ,

$a_W$  = aktivitet tenzidnog aniona [6].

Mehanizmi interakcije analita i membrane koja sadrži senzorski materijal mogu se prikazati na sljedeći način:

- a) Ion analita:  $AT^-$  – potječe od potpuno disociranog anionskog tenzida  $MAT$  što se može vidjeti u jednadžbi (22):



gdje je:

$M$  = jednovalentni kation (obično  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ),

$AT^-$  = anion anionskog tenzida (jako lipofilan).

b) Senzorski materijal – električki nabijen nosač  $KatA$  gdje postoje dvije reakcije:

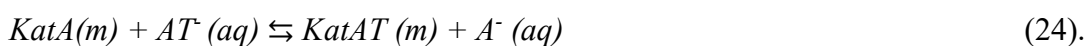
Disocijacija  $KatA$  koja je prikazana jednadžbom (23):



gdje je:

$m$  = membrana [11].

Reakcija izmjene iona u membrani prikazana jednadžbom (24):



U vodenim otopinama tekuća membrana s ionsko-izmjenjivačkim parom je u kontaktu s anionima analita i interferirajućim anionom. Vrste koje prevladavaju i postoje unutar takve membrane su slobodna mjesta  $Kat^+$  i slobodni interferirajući ioni anionskih tenzida [11].

### 3.4. DIREKTNA POTENCIOMETRIJA

Direktna potenciometrija je metoda kod koje se koriste ionsko selektivne elektrode. Mjerenja su brza i veoma pogodna za određivanje aktiviteta kationa i aniona u otopini. Postupak je jednostavan, a izvodi se tako da se prvo priredi serija otopina koje sadrže različite koncentracije ispitivanog iona:  $a_1, a_2, a_3, \dots a_n$  te im se izmjere vrijednosti za potencijal  $E$ :  $E_1, E_2, E_3, \dots E_n$ . Zatim se konstruira baždarni dijagram  $E = f(\log a)$  te se za određivanje aktiviteta koristi linearni dio dijagrama [29].

## 4. EKSPERIMENTALNI DIO

### 4.1. REAGENSI

Tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela diplomskog rada korišteni su sljedeći reagensi:

- Kationski tenzidi
  - cetilpiridinijev klorid (CPC)
- Anionski tenzidi
  - natrijev dodecil sulfat (NaDDS)
  - natrijev dodecilbenzen sulfonat (NaDBS)
- Natrijev sulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
- Deionizirana voda
- Priprema membrane
  - tetraoktadecilamonijev-tetrafenilborat (TODA-TPB)
  - tetrahidrofuran (THF)
  - *o*-nitrofeniloktiletar (*o*-NPOE)
  - polivinil klorid (PVC)
  - natrijev klorid (NaCl)

### 4.2. INSTRUMENTACIJA

Za potenciometrijske titracije korišten je automatski univerzalni titrator, 794 Basic Titrino (Metrohm, Švicarska) s izmjenjivom jedinicom za doziranje 806 Exchange unit (Metrohm, Švicarska) i magnetskom miješalicom 728 Stirer (Metrohm, Švicarska) te je upravljan komercijalnim programom Tiamo 1.1. (Metrohm, Švicarska). Uređaj je prikazan na **slici 17**. Za obradu dobivenih podataka korišten je program Microsoft Office Excel.





**Slika 17.** 794 Basic Titrino [30]

Za ispitivanje odzivnih karakteristika senzora korišten je automatski sustav za doziranje otopina Metrohm 765 Dosimat (Metrohm, Švicarska) s izmjenjivom jedinicom za doziranje 806 Exchange unit (Metrohm, Švicarska) i magnetskom miješalicom 728 Stirer (Metrohm, Švicarska) te je upravljan programom vlastite izrade Metrohm 1\_2. Uređaj je prikazan na **slici 18**. Za obradu dobivenih podataka korišten je program Microsoft Office Excel.

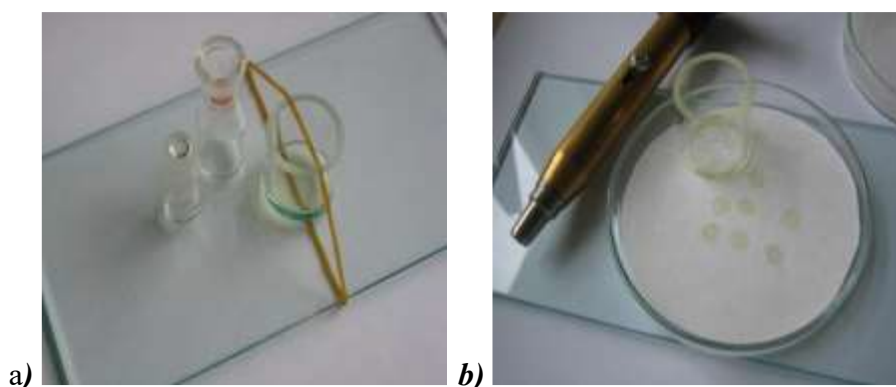


**Slika 18.** 765 Dosimat [31]

### 4.3. PRIPREMA MEMBRANE

Odvagano je 0,00181 g senzorskog materijala TODA-TPB i otopljeno u 2 mL THF-a. Nakon toga se odvaže 0,0600 g PVC-a i pomiješa sa 115  $\mu$ L *o*-NPOE. Obje otopine se pomiješaju i zatim izmiješaju na ultrazvučnoj kupelji kako bi se smjesa homgenizirala.

Da bi se dobila polimerna tekuća membrana, pripremljena otopina se izlije u stakleni prsten (promjera 24 mm) koji je pričvršćen na ravnu staklenu površinu i tako se ostavi da otapalo polako isparava tijekom 24 sata. Nakon toga izrezuju se diskovi promjera 7 mm koji služe za izradu elektrode s tekućom membranom. Priprema membrane koja obuhvaća: a) sušenje u staklenom prstenu i b) rezanje diskova prikazana je na **slici 19**.

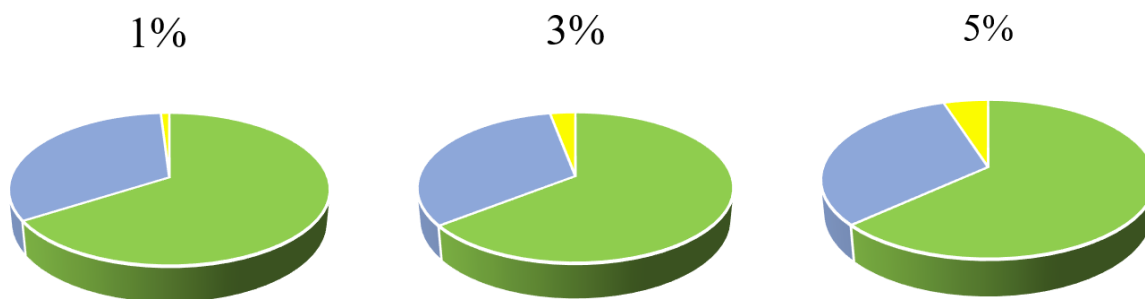


**Slika 19.** Priprema membrane: a) sušenje u staklenom prstenu, b) rezanje diskova [11]

Na prethodno opisan način je pripremljena membrana s 1 % senzorskog materijala, a na isti način se pripremaju membrane s 3 % i 5 % senzorskog materijala, samo s drugim omjerima reagenasa. U **tablici 7** se može vidjeti točno određeni sastav membrane koji je potreban da bi se dobila membrana određenog udjela senzorskog materijala, a na **slici 20** se može vidjeti slikovit prikaz sastava membrane određenog udjela senzorskog materijala.

**Tablica 7.** Sastav membrane prema udjelu senzorskog materijala u membrani

SASTAV MEMBRANE						
tetraoktadecilamonijev-tetrafenilborat (TODA-TPB)		tetrahidrofuran (THF)	polivinil klorid (PVC)		<i>o</i> -nitrofenilokteter (o-NPOE)	
%	masa (gram) m (g)	volumen (mililitar) V (mL)	masa (gram) m (g)	%	volumen (mililitar) V (mL)	%
1	0,00181	2	0,06000	33,0	0,115	66,0
3	0,00543	2	0,05852	32,5	0,112	64,5
5	0,00905	2	0,05737	31,7	0,110	63,3



**Slika 20.** Sastav membrane s 1 %, 3 % i 5 % senzorskog materijala (■ polimer (PVC), ■ senzorski materijal (ionofor), ■ plastifikator (*o*-NPOE))

#### 4.4. PRIPREMA ELEKTRODE

Izrezani disk membrane se ugrađuje u tijelo Philipsove elektrode IS-561 (Glasblaeserei Moeller, Zürich, Švicarska). Kao unutarnji elektrolit koristi se otopina NaCl ( $c = 3 \text{ mol/L}$ ). Između mjerenja elektroda se drži u destiliranoj vodi, a prikazana je na **slici 21**.



**Slika 21.** Tijelo Phillips-ove elektrode [30]

Elektroda Ag/AgCl je korištena kao vanjska referentna elektroda koja kao referentni elektrolit sadrži KCl ( $c = 3 \text{ mol/L}$ ).

#### **4.4. POSTUPAK MJERENJA**

##### **4.4.1. POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA**

U potenciometrijskim titracijama korišten je anionski tenzid natrijev dodecil sulfat (NaDDS,  $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ) koji je titriran sa standardnom otopinom kationskog tenzida cetilpiridinijeva klorida (CPC,  $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ). 2 mL NaDDS razrijede se s 23 mL H<sub>2</sub>O te se tako priređena otopina titrira s otopinom CPC-a koji se dodaje u inkrementima uz pomoć Metrohm dozirajuće klipne birete.

U ovom radu potenciometrijska titracija služi za kondicioniranje indikatorske elektrode, odnosno titracije se provode dok se ne dobije 5 uzastopnih dobrih titracija kako bi se uspostavila ravnoteža u membrani. Sva mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi, bez podešavanja pH, uz miješanje.

##### **4.4.2. DIREKTNA POTENCIOMETRIJA**

Koristi se za ispitivanje odzivnih karakteristika senzora u H<sub>2</sub>O i otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  koja služi za podešavanje ionske jakosti.<sup>1</sup> Nakon toga se provode mjerenja u vodi (20 mL) i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 mL) dodavanjem otopina NaDDS i NaDBS ( $c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ). Ukupan raspon koncentracija se kretao od  $7,5 \cdot 10^{-8}$  do  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ . Ista mjerenja se provode s membranama koje sadrže 1 %, 3 % i 5 % senzorskog materijala. Mjerenja se izvode dok se ne dobije pet dobrih uzastopnih rezultata.<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> Ionska jakost – predstavlja zbroj umnožaka kvadrata naboja svih kationa i aniona u otopini pomnoženih sa njihovom koncentracijom te podijeljenih sa dva, a izvodi se da se dobije stabilniji signal, veća linearnost i dobra ponovljivost rezultata.

<sup>2</sup> Podrazumijeva se da se dobije dobar nagib, oko 59 mV/dekadi, odnosno 5 vrijednosti sličnih nagibu koji su blizu Nernstovog nagiba.

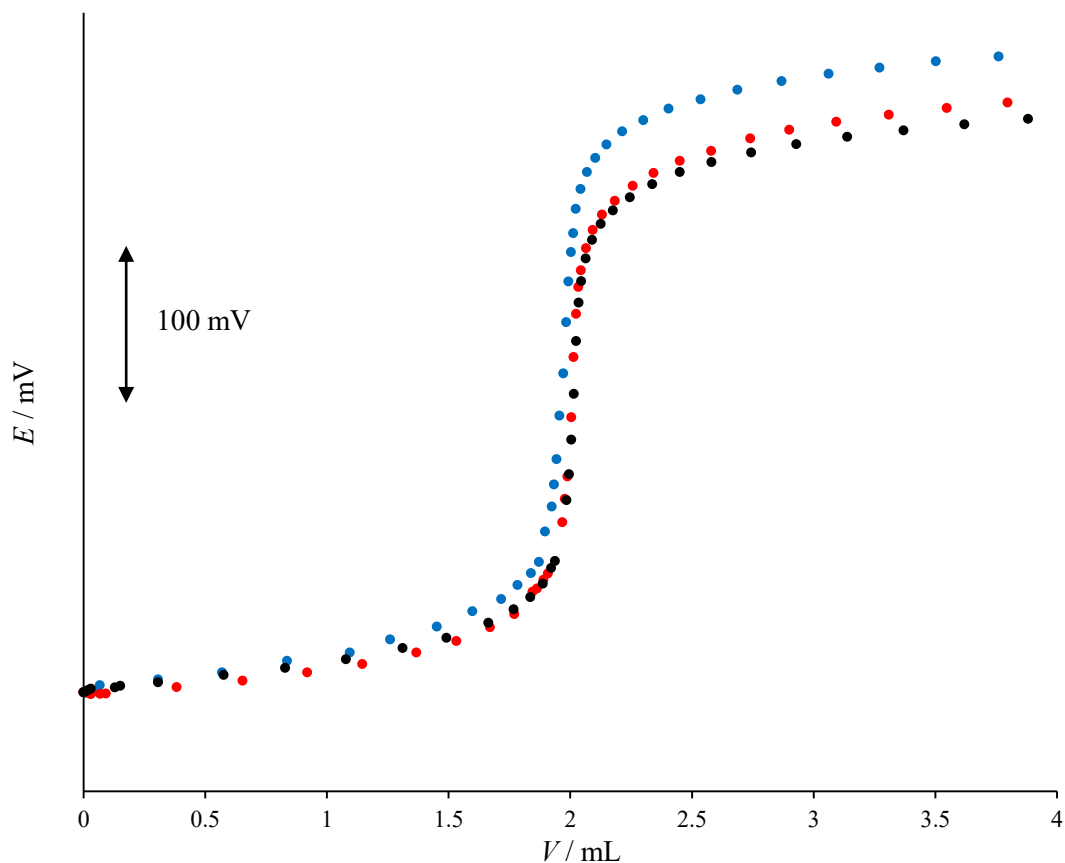
#### 4.4.3. DINAMIČKI ODZIV

Dinamički odziv senzora predstavlja vrijeme koje je potrebno da se dostigne 90 % vrijednosti ukupne promjene potencijala pri danoj promjeni aktiviteta uzorka. Veoma je značajno ako služi kao detektor završne točke kod potenciometrijskih titracija. Mjerenje se provodilo na način da se svakih 120 sekundi, u 50 mL H<sub>2</sub>O i 50 mL Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $c = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/L) automatskom pipetom dodaje unaprijed određeni volumen anionskih tenzida (NaDDS i NaDBS) kako bi dobili željenu koncentraciju anionskih tenzida u otopini. Mjerenja su provedena na istom uređaju na kojem su se provodile i potenciometrijske titracije uz korištenje odgovarajućeg programa.

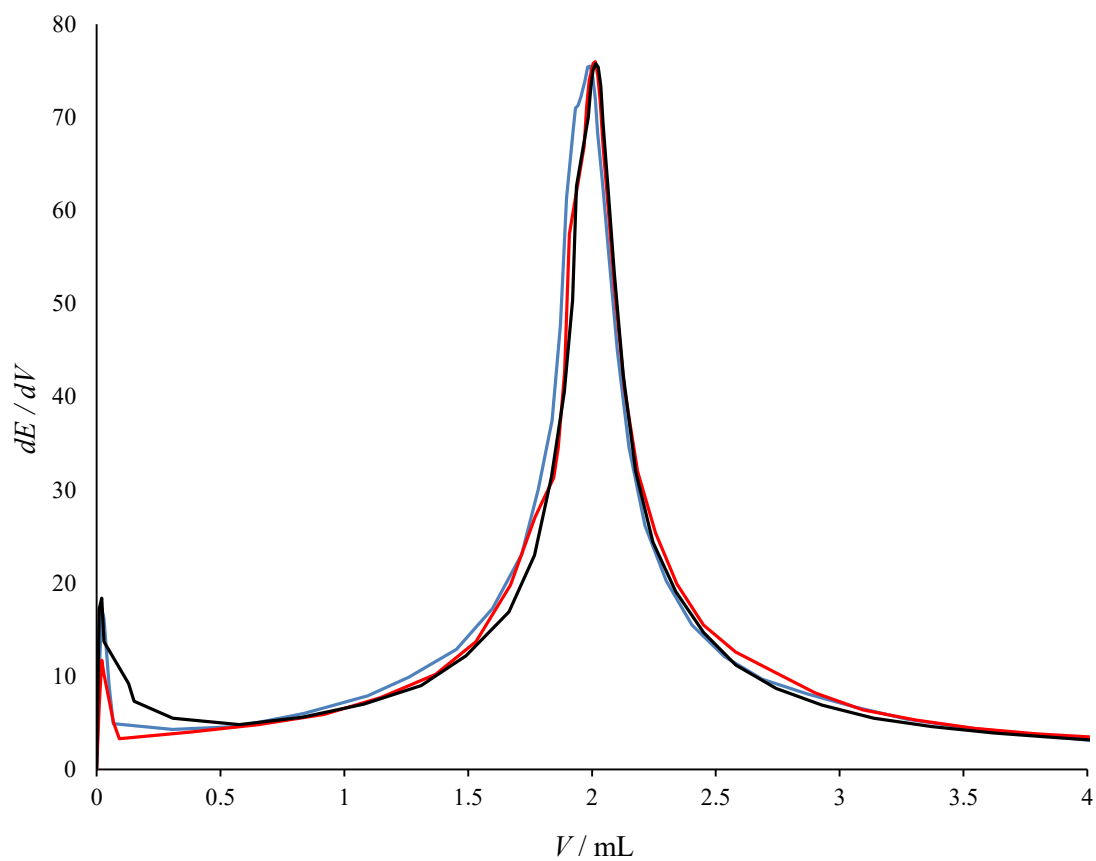
## 5. REZULTATI I RASPRAVA

### 5.1. POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA

Kao titrans korištena je otopina CPC koncentracije  $c = 4 \cdot 10^{-3}$  mol/L, dok je kao analit korištena vodena otopina NaDDS (2 mL NaDDS,  $c = 4 \cdot 10^{-3}$  mol/L + 23 mL H<sub>2</sub>O). Ukupan volumen otopine analita bio je 25 mL. Titracijske krivulje dobivene potenciometrijskim titracijama senzora s 1 %, 3 % i 5 % udjela senzorskog materijala u membrani, pokazuju oštre točke infleksije i mogu se vidjeti na **slici 22**, a pripadajuće derivacijske krivulje su prikazane na **slici 23**.



**Slika 22.** Titracijske krivulje ovisnosti elektrodnog potencijala ( $E/mV$ ) o volumenu otopine utrošenog titransa ( $V_t/mL$ ) dobivene titracijama otopine NaDDS-a koncentracije  $c = 4 \cdot 10^{-3}$  mol/L otopinom CPC koncentracije  $c = 4 \cdot 10^{-3}$  mol/L za membrane s 1 %, 3 % i 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB (● 1 %, ● 3 %, ● 5 %).



**Slika 23.** Prve derivacijske titracijske krivulje ovisnosti ( $dE/dV$ ) o volumenu otopine utrošenog titransa ( $V_t/\text{mL}$ ) dobivene titracijama otopine NaDDS-a koncentracije  $c = 4 \cdot 10^{-3}$  mol/L otopinom CPC-a koncentracije  $c = 4 \cdot 10^{-3}$  mol/L za membrane s 1 %, 3 % i 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB (—1 %, — 3 %, —5 %).

Rezultati statističke obrade podataka dobiveni su u Microsoft Office Excelu 2013. Dobiveni skokovi potencijala i pripadajući rezultati točnosti za membrane s 1 %, 3 % i 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB prikazani su u **tablici 8**.

**Tablica 8.** Statistika vrijednosti dobivenih potenciometrijskim titracijama otopine NaDDS-a koncentracije  $c = 4 \cdot 10^{-3}$  mol/L otopinom CPC koncentracije  $c = 4 \cdot 10^{-3}$  mol/L za membrane s 1 %, 3 % i 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB

Parametri	TODA-TPB		
	1 %	3 %	5 %
Skok potencijala u EP/mV	416,3	391,7	378,8
Točnost/%	99,5	100,5	101,5

Može se zaključiti kako je senzor s 1 % senzorskog materijala dao najveći skok potencijala, a time je osiguran stabilniji elektrodni potencijal pri direktnoj potenciometriji i bolji rezultati odzivnih karakteristika senzora.

## 5.2. ODZIVNE KARAKTERISTIKE SENZORA

Odzivne karakteristike senzora s 1 %, 3 % i 5% udjela senzorskog materijala TODA-TPB su se provodile dodatkom otopina NaDDS-a i NaDBS- a ( $c = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/L,  $c = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/L) u H<sub>2</sub>O i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 mL). Dobiveni rezultati se prikazuju slikovito i putem tablice.

Na **slici 24** prikazan je odziv senzora selektivnog na anionske tenzide s 1 % udjela senzorskog materijala, ionskog para TODA-TPB na NaDDS i NaDBS u H<sub>2</sub>O, dok je na **slici 25** prikazan odziv senzora selektivnog na anionske tenzide također s 1 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB na NaDDS i NaDBS u otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $c = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/L).

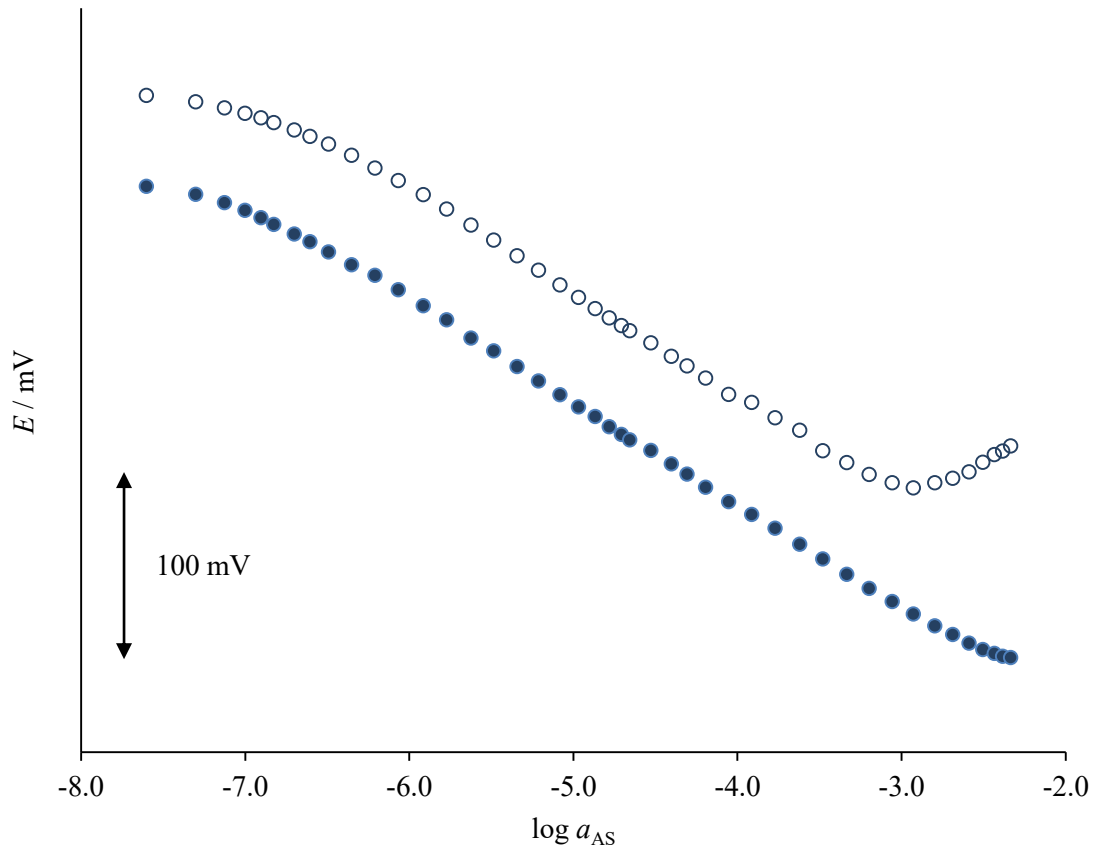
Korištenjem Daviesove jednadžbe izračunati su koeficijenti aktiviteta.

Iz linearnog dijela kalibracijskog grafa, pomoću regresijske analize, izračunate su vrijednosti nagiba pravca i koeficijenta korelacije za navedene anionske tenzide (AT).

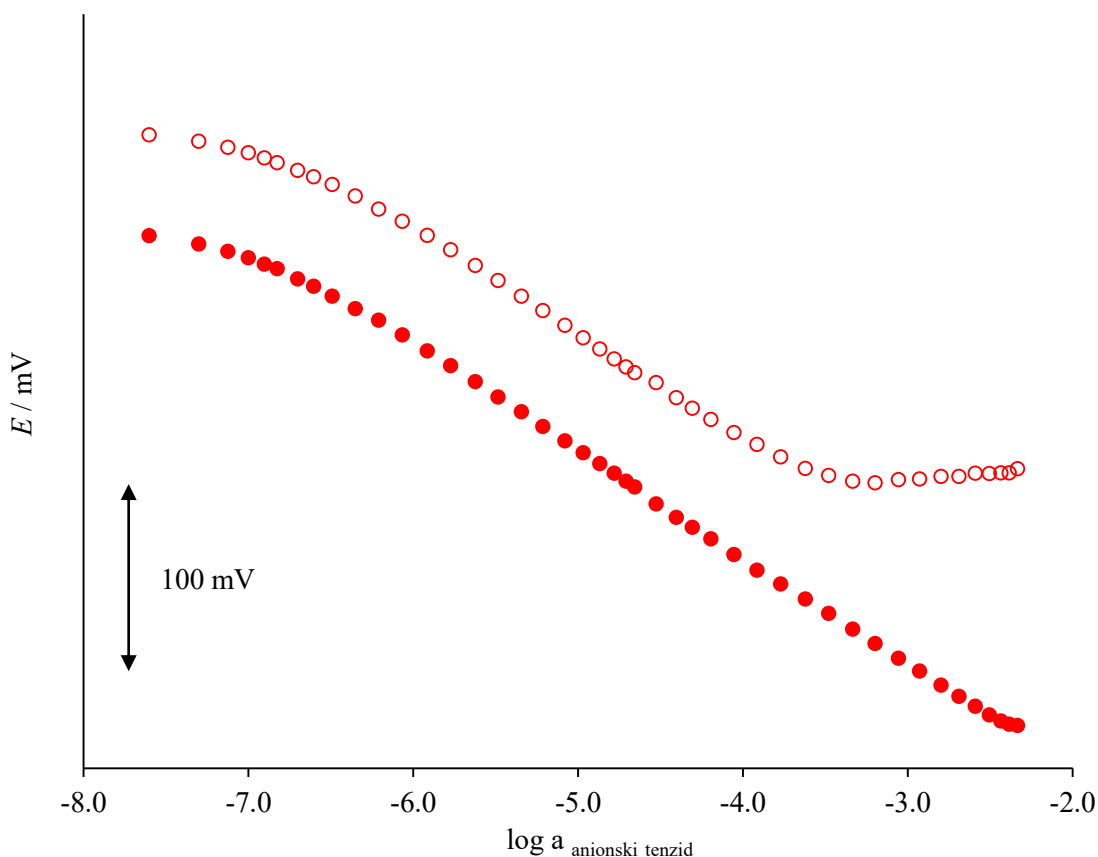
Tenzidni senzor s 1 % senzorskog materijala TODA-TPB u H<sub>2</sub>O je pokazao sub-Nernstovski nagib  $-54,2 \pm 0,6$  mV/dekadi aktiviteta u linearnom području između  $7,5 \cdot 10^{-8}$ - $1,7 \cdot 10^{-3}$  mol/L za NaDDS i  $-55,9 \pm 0,7$  mV/dekadi aktiviteta u linearnom području između  $4,5 \cdot 10^{-7}$ - $1,7 \cdot 10^{-4}$  mol/L za NaDBS. I u otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $c = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/L) senzor je pokazao sub-Nernstovski



nagib za NaDDS  $-55,9 \pm 0,6$  mV/dekadi aktiviteta u lineranom području između  $1,3 \cdot 10^{-7}$ - $2,7 \cdot 10^{-3}$  mol/L i  $-55,4 \pm 0,8$  mV/dekadi aktiviteta u području  $4,5 \cdot 10^{-7}$ - $1,7 \cdot 10^{-4}$  mol/L.



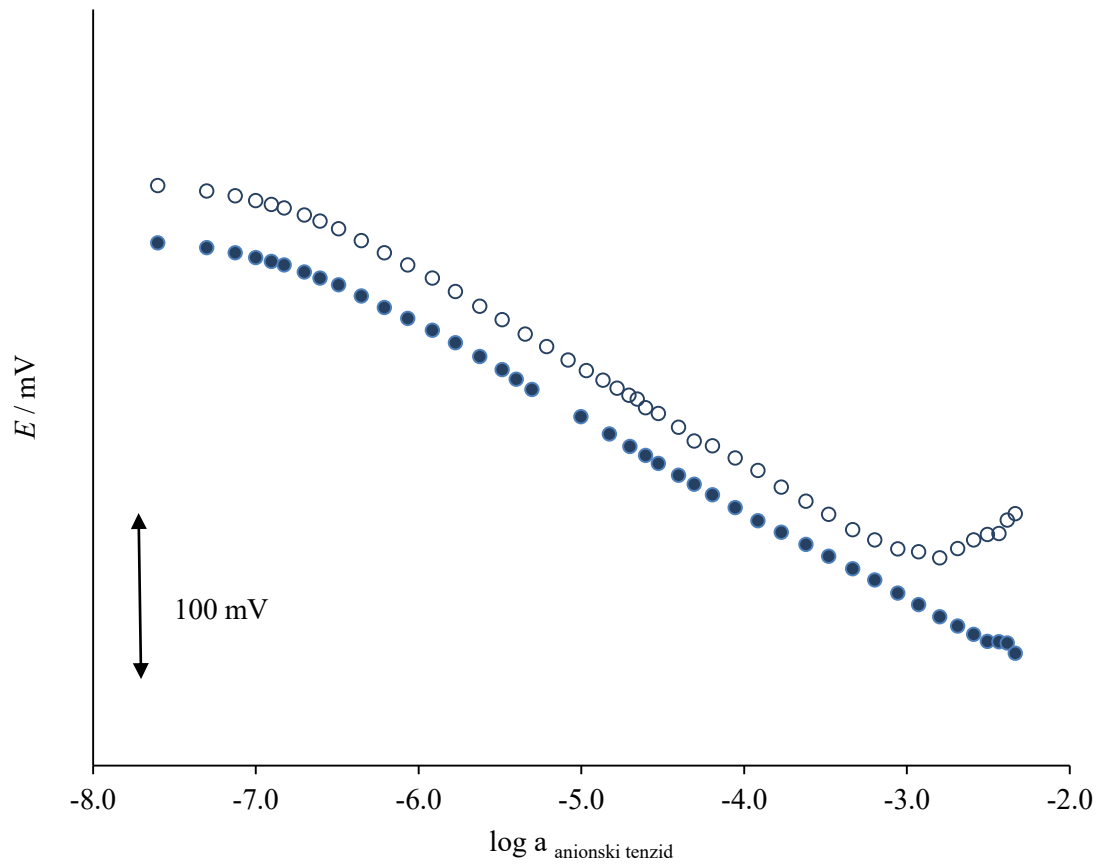
**Slika 24.** Odzivne karakteristike senzora s 1% udjela senzorskog materijala TODA-TPB na NaDDS i NaDBS u H<sub>2</sub>O (●NaDDS, ○ NaDBS)



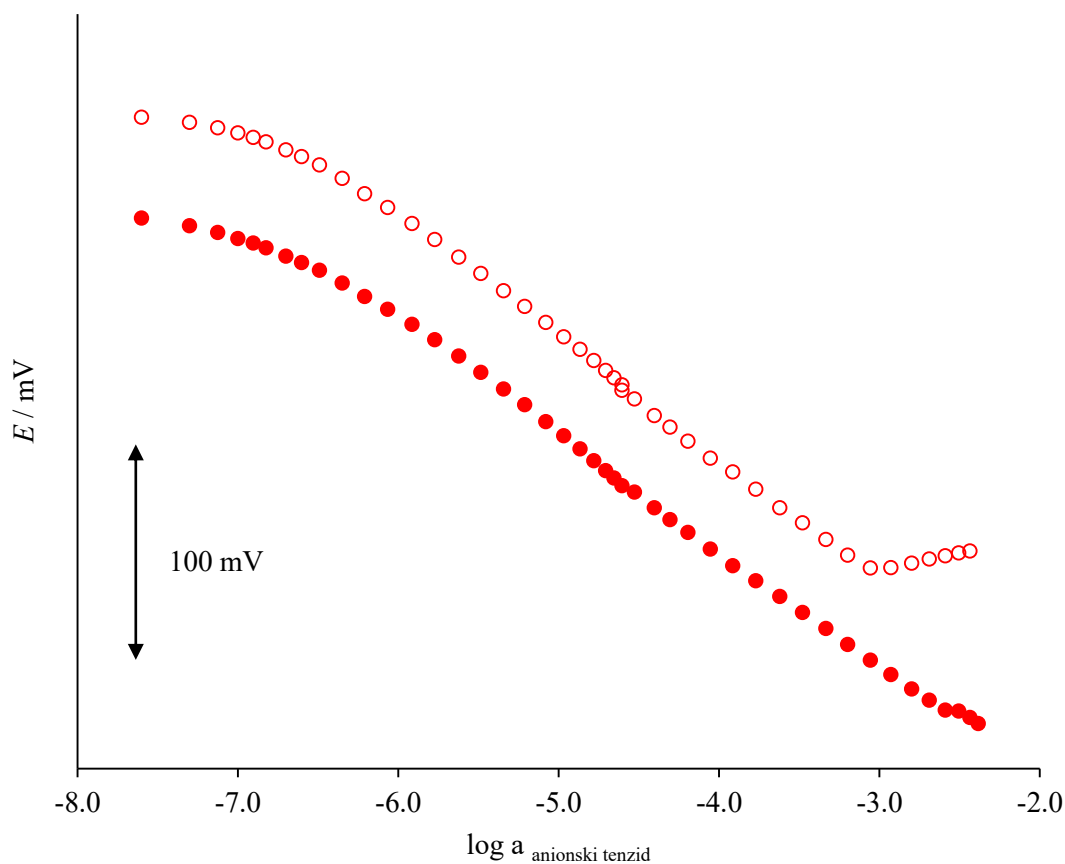
**Slika 25.** Odzivne karakteristike senzora s 1 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB na NaDDS i NaDBS u  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (● NaDDS, ○ NaDBS)

Na **slici 26** prikazan je odziv senzora selektivnog na anionske tenzide s 3 % udjela senzorskog materijala, ionskog para TODA-TPB na NaDDS i NaDBS u  $\text{H}_2\text{O}$ , dok je na **slici 27** prikazan odziv senzora selektivnog na anionske tenzide također s 3 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB na NaDDS i NaDBS u otopini  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $c = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/L).

Tenzidni senzor s 3 % senzorskog materijala TODA-TPB u  $\text{H}_2\text{O}$  je pokazao sub-Nernstovski nagib  $-54,4 \pm 0,6$  mV/dekadi aktiviteta u lineranom području između  $1,5 \cdot 10^{-7}$ - $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L za NaDDS i  $-56,8 \pm 0,6$  mV/dekadi aktiviteta u linearnom području između  $2,5 \cdot 10^{-7}$ - $9,1 \cdot 10^{-4}$  mol/L za NaDBS. I u otopini  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $c = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/L) senzor je pokazao sub-Nernstovski nagib za NaDDS  $-54,6 \pm 0,6$  mV/dekadi aktiviteta u lineranom području između  $1,5 \cdot 10^{-7}$ - $1,7 \cdot 10^{-3}$  mol/L i  $-56,6 \pm 0,8$  mV/dekadi aktiviteta u području  $3,2 \cdot 10^{-7}$ - $6,5 \cdot 10^{-4}$  mol/L.



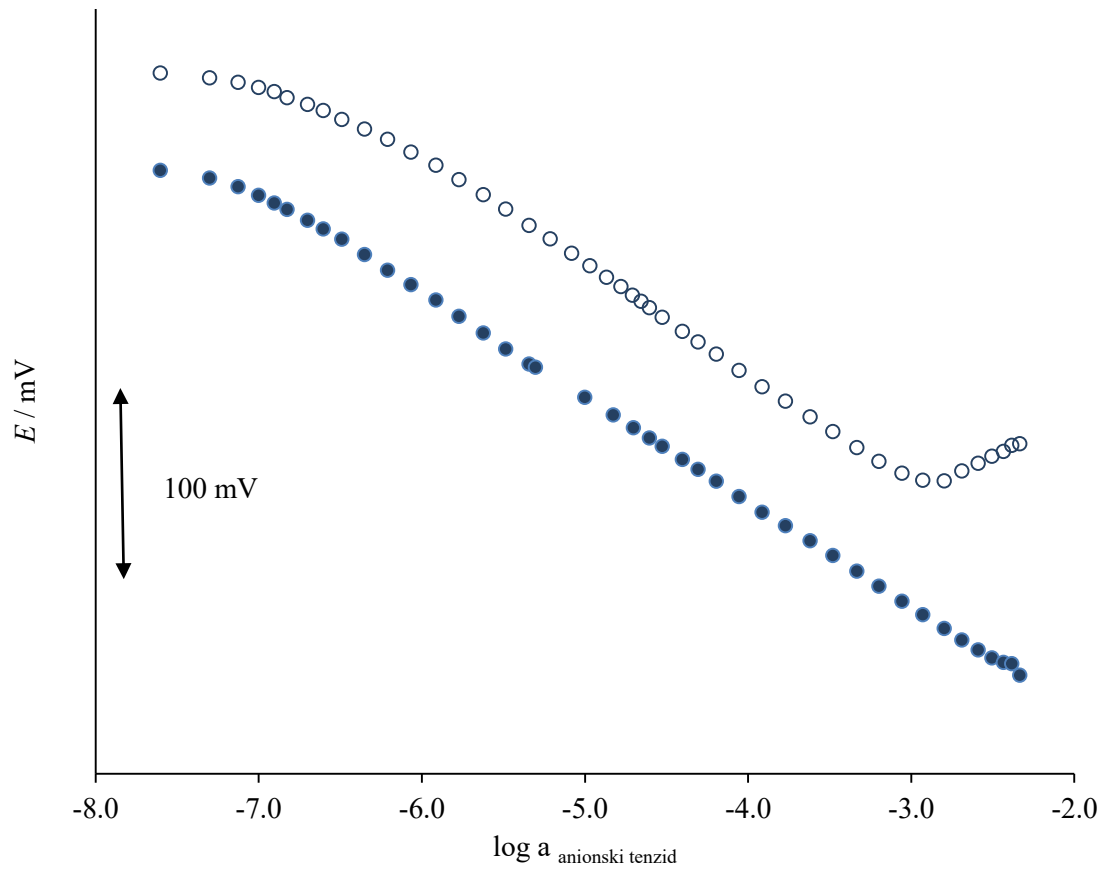
**Slika 26.** Odzivne karakteristike senzora s 3 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB na NaDDS i NaDBS u H<sub>2</sub>O (●NaDDS, ○ NaDBS)



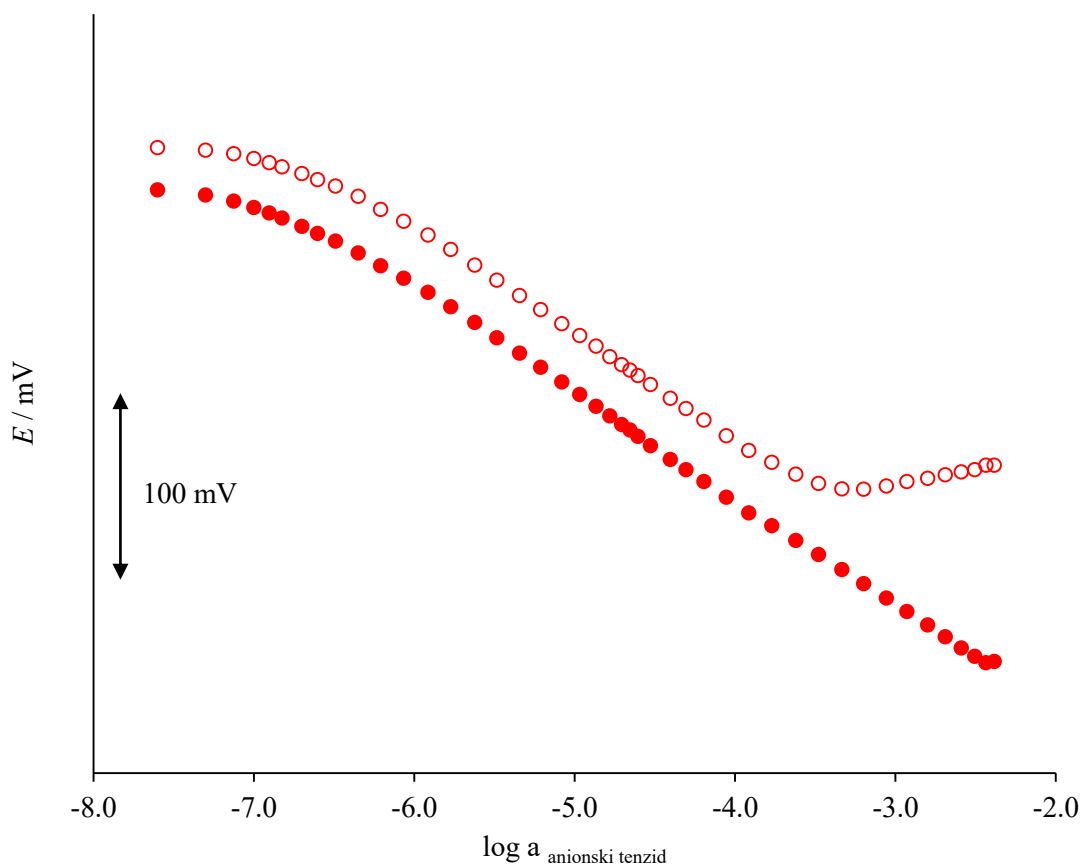
**Slika 27.** Odzivne karakteristike senzora s 3 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB na NaDDS i NaDBS u Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (● NaDDS, ○ NaDBS)

Na **slici 28** prikazan je odziv senzora selektivnog na anionske tenzide s 5 % udjela senzorskog materijala, ionskog para TODA-TPB na NaDDS i NaDBS u H<sub>2</sub>O, dok je na **slici 29** prikazan odziv senzora selektivnog na anionske tenzide također s 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB na NaDDS i NaDBS u otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $c = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/L).

Tenzidni senzor s 5 % senzorskog materijala TODA-TPB u H<sub>2</sub>O je pokazao sub-Nernstovski nagib  $-54,7 \pm 0,2$  mV/dekadi aktiviteta u linearnom području između  $2 \cdot 10^{-7}$ - $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L za NaDDS i  $-55,6 \pm 0,9$  mV/dekadi aktiviteta u linearnom području između  $2,5 \cdot 10^{-7}$ - $9,1 \cdot 10^{-4}$  mol/L za NaDBS. I u otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $c = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/L) senzor je pokazao sub-Nernstovski nagib za NaDDS  $-56,3 \pm 0,4$  mV/dekadi aktiviteta u linearnom području između  $8,6 \cdot 10^{-7}$ - $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L i  $-55,8 \pm 0,7$  mV/dekadi aktiviteta u području  $4,5 \cdot 10^{-7}$ - $1,7 \cdot 10^{-4}$  mol/L.



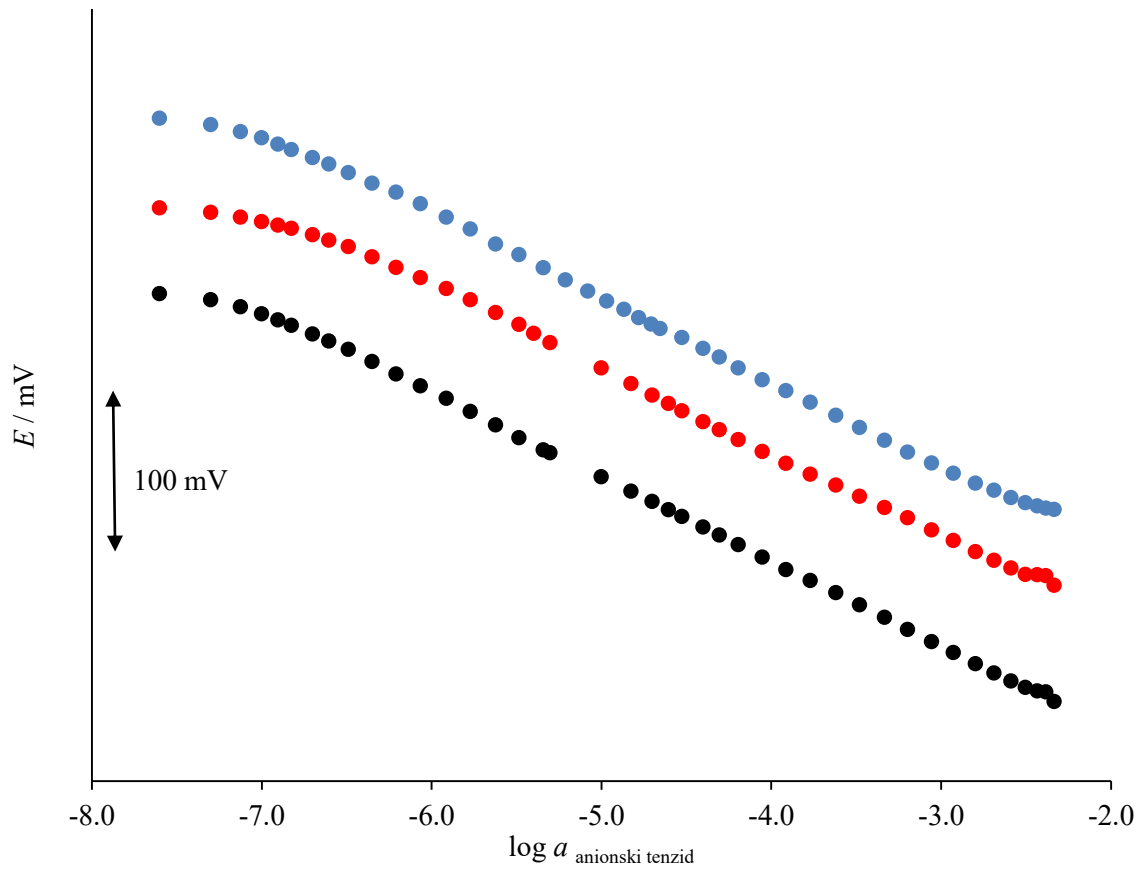
**Slika 28.** Odzivne karakteristike senzora s 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB na NaDDS i NaDBS u H<sub>2</sub>O (●NaDDS, ○ NaDBS)



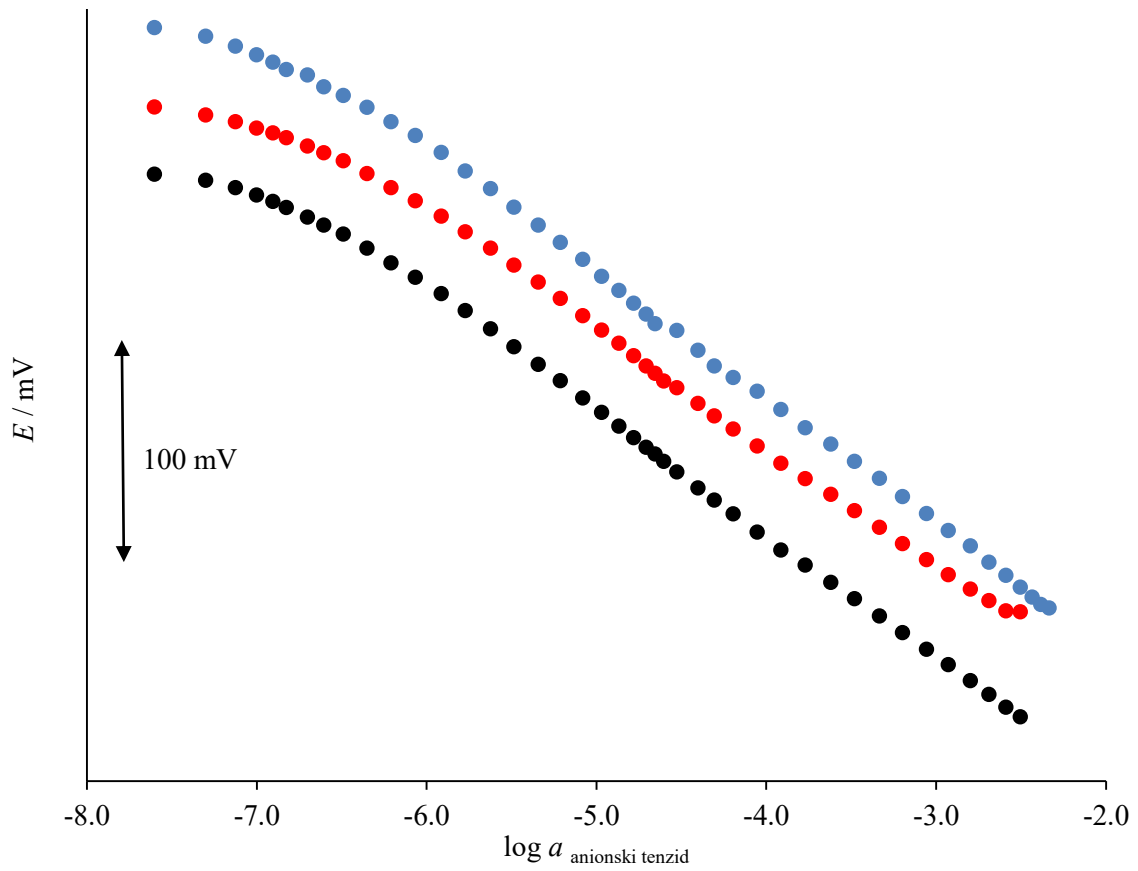
**Slika 29.** Odzivne karakteristike senzora s 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB na NaDDS i NaDBS u Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (●NaDDS, ○ NaDBS)

Rezultati odziva također su prikazani na način da su uspoređene sve tri krivulje odziva senzora s 1 %, 3 % i 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB, zasebno u H<sub>2</sub>O i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na NaDDS i NaDBS, što se može vidjeti na **slikama 30, 31, 32 i 33**.

Na **slici 30** prikazana je usporedba odzivnih karakteristika senzora s 1 %, 3 % i 5 % senzorskog materijala na NaDDS u H<sub>2</sub>O, odnosno na **slici 31** u Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gdje utjecaj ionske jakosti na odzivne karakteristike senzora nije značajan. Na **slikama 32 i 33** prikazane su odzivne karakteristika senzora s 1 %, 3 % i 5 % senzorskog materijala na NaDBS u H<sub>2</sub>O odnosno otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Na **slici 33** mogu se uočiti niže vrijednosti koncentracije za stvaranje micela.

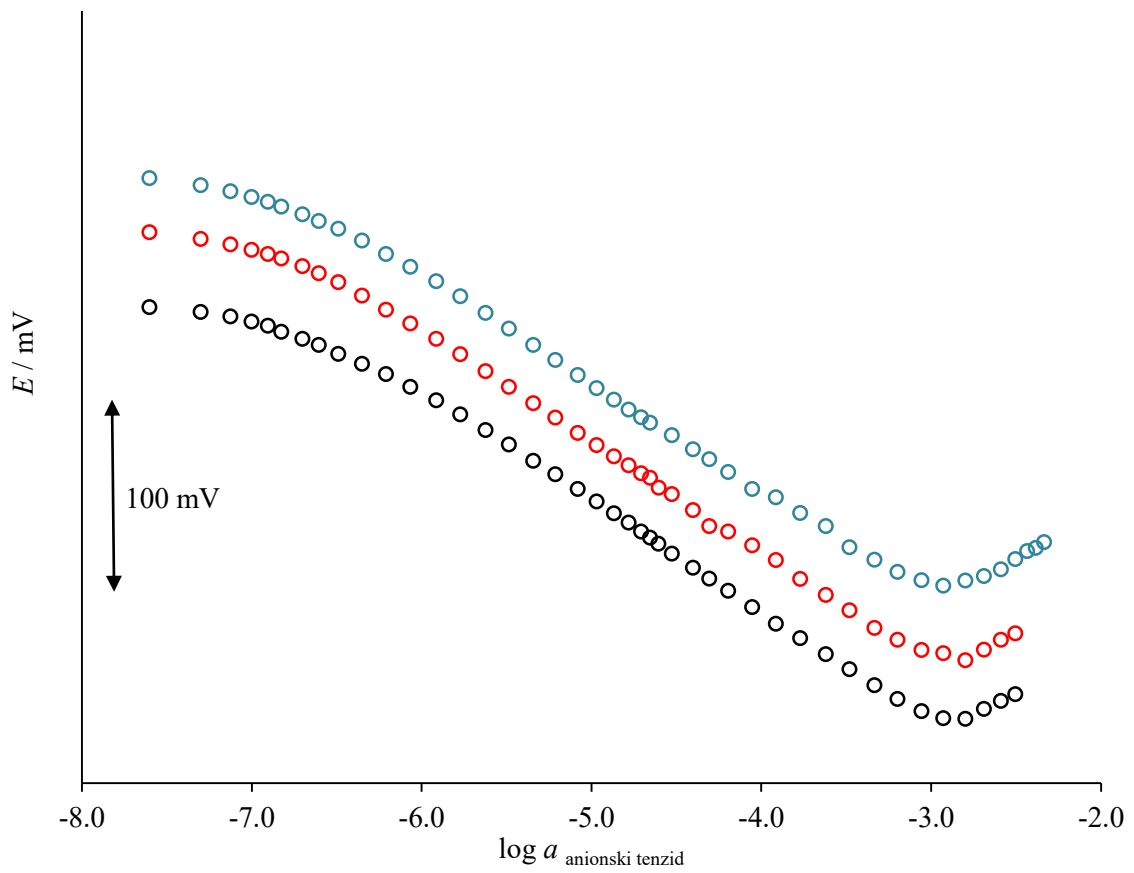


**Slika 30.** Odzivne karakteristike senzora s 1 %, 3 % i 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB na NaDDS u H<sub>2</sub>O (● 1 %, ● 3 %, ● 5 %)

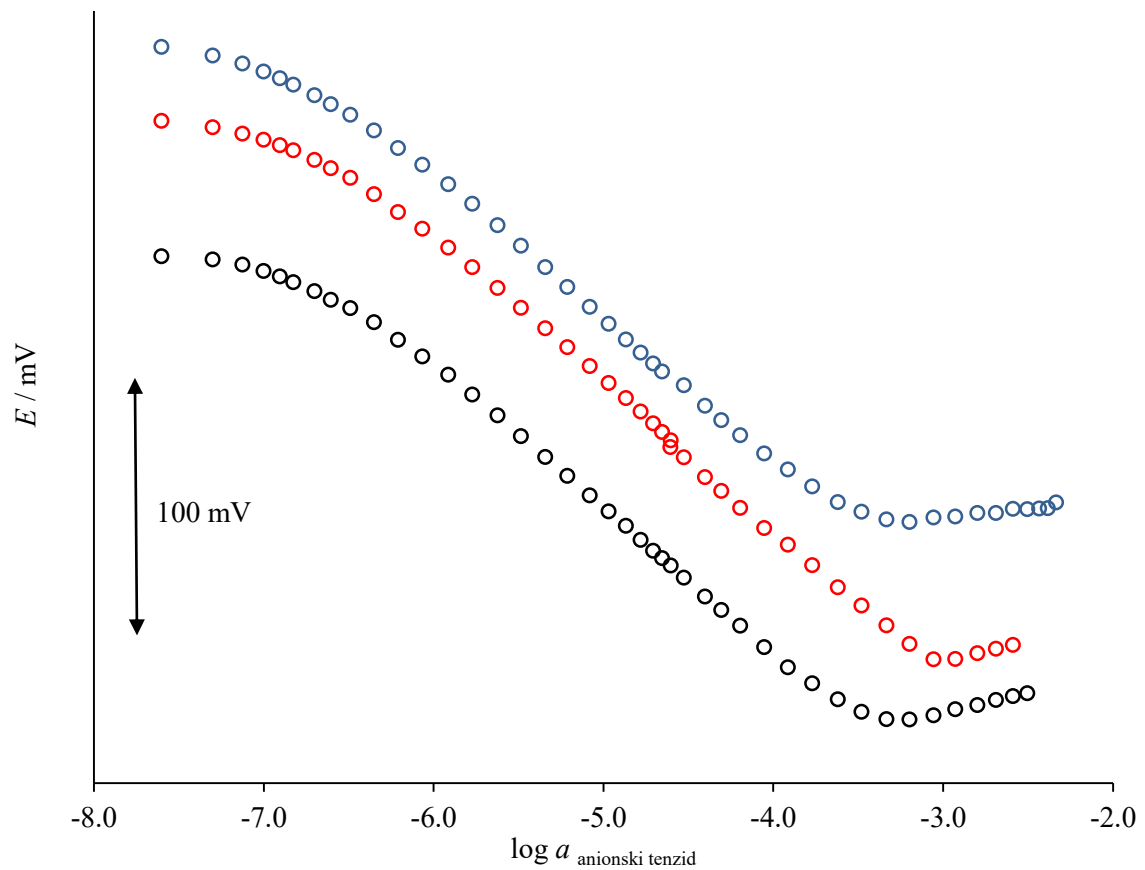


**Slika 31.** Odzivne karakteristike senzora s 1 %, 3 % i 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB na NaDDS u Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (● 1 %, ● 3 %, ● 5 %)





**Slika 32.** Odzivne karakteristike senzora s 1 %, 3 % i 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB na NaDBS u H<sub>2</sub>O (○1 %, ○3 %, ○5 %)



**Slika 33.** Odzivne karakteristike senzora s 1 %, 3 % i 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB na NaDBS u Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (○1 %, ○3 %, ○5 %)

Statističkom obradom podataka rezultati su dobiveni regresijskom analizom u Microsoft Office Excelu 2013, te su prikazani u **tablici 9**.

**Tablica 9.** Statistika odzivnih karakteristika senzora s 1 %, 3 % i 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB na NaDDS i NaDBS u H<sub>2</sub>O i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $c = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/L)

TODA-TPB (%)	PARAMETRI	NaDDS in H <sub>2</sub> O	NaDDS in Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaDBS in H <sub>2</sub> O	NaDBS in Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	nagib pravca (mV/dekadi aktiviteta)	-54,2 ± 0,6	-55,9 ± 0,6	-55,9 ± 0,7	-55,4 ± 0,8
	koeficijent determinacije (R <sup>2</sup> )	0,9991	0,9992	0,9992	0,9991
	standardna pogreška (mV/dekadi aktiviteta)	2,2	2,1	1,4	1,3
	mjerno područje (mol/L)	7,5 10 <sup>-8</sup> - 1,7 10 <sup>-3</sup>	1,3 10 <sup>-7</sup> - 2,7 10 <sup>-3</sup>	4,5 10 <sup>-7</sup> - 3,4 10 <sup>-4</sup>	4,5 10 <sup>-7</sup> - 1,7 10 <sup>-4</sup>
	granica detekcije (mol/L)	5,0 10 <sup>-8</sup>	1,0 10 <sup>-7</sup>	7,5 10 <sup>-8</sup>	1,25 10 <sup>-7</sup>
3	nagib pravca (mV/dekadi aktiviteta)	-54,4 ± 0,6	-54,6 ± 0,6	-56,8 ± 0,6	-56,6 ± 0,8
	koeficijent determinacije (R <sup>2</sup> )	0,9993	0,9992	0,9994	0,9986
	standardna pogreška (mV/dekadi aktiviteta)	1,6	1,5	1,5	1,9
	mjerno područje (mol/L)	1,5 10 <sup>-7</sup> - 3,9 · 10 <sup>-3</sup>	1,5 10 <sup>-7</sup> - 1,7 10 <sup>-3</sup>	2,5 10 <sup>-7</sup> - 9,1 10 <sup>-4</sup>	3,2 10 <sup>-7</sup> - 6,5 10 <sup>-4</sup>
	granica detekcije (mol/L)	7,5 10 <sup>-8</sup>	1,25 10 <sup>-7</sup>	9,9 10 <sup>-8</sup>	1,5 10 <sup>-7</sup>
5	nagib pravca (mV/dekadi aktiviteta)	-54,7 ± 0,2	-56,3 ± 0,4	-55,6 ± 0,9	-55,8 ± 0,7
	koeficijent determinacije (R <sup>2</sup> )	0,9999	0,9996	0,9979	0,9993
	standardna pogreška (mV/dekadi aktiviteta)	0,6	1,3	2,6	1,1
	mjerno područje (mol/L)	2 10 <sup>-7</sup> - 3,9 · 10 <sup>-3</sup>	8,6 10 <sup>-7</sup> - 3,9 10 <sup>-3</sup>	2,5 10 <sup>-7</sup> - 9,1 10 <sup>-4</sup>	4,5 10 <sup>-7</sup> - 1,7 10 <sup>-4</sup>
	granica detekcije (mol/L)	7,5 10 <sup>-8</sup>	1,25 10 <sup>-7</sup>	1,25 10 <sup>-7</sup>	1,25 10 <sup>-7</sup>

\*prosjek 5 mjerenja ± interval pouzdanosti 95 %

Iz tablice se može vidjeti da se nagibi pravca kreću uglavnom oko  $-55,0$  mV, što je blizu Nernstovog nagiba od  $-59,0$  mV, odnosno sub-Nernstovski nagib.

Senzor s 1 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB najbolje rezultate odziva je pokazao na NaDBS u  $H_2O$  pri čemu je nagib pravca iznosio  $-55,9 \pm 0,7$  mV po dekadi aktiviteta, što se može vidjeti i iz vrijednosti koeficijenta determinacije i standardne pogreške. Granica detekcije najboljom se pokazala pri mjerenju odziva na NaDDS u  $H_2O$ , a iznosila je  $7,5 \cdot 10^{-8}$  mol/L.

Senzor s 3 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB najbolje rezultate odziva je pokazao na NaDBS u  $H_2O$  pri čemu je nagib pravca iznosio  $-56,8 \pm 0,6$  mV po dekadi aktiviteta, što se može vidjeti i iz vrijednosti koeficijenta determinacije i standardne pogreške. Granica detekcije najboljom se pokazala pri mjerenju odziva na NaDBS u  $H_2O$ , a iznosila je  $9,9 \cdot 10^{-8}$  mol/L.

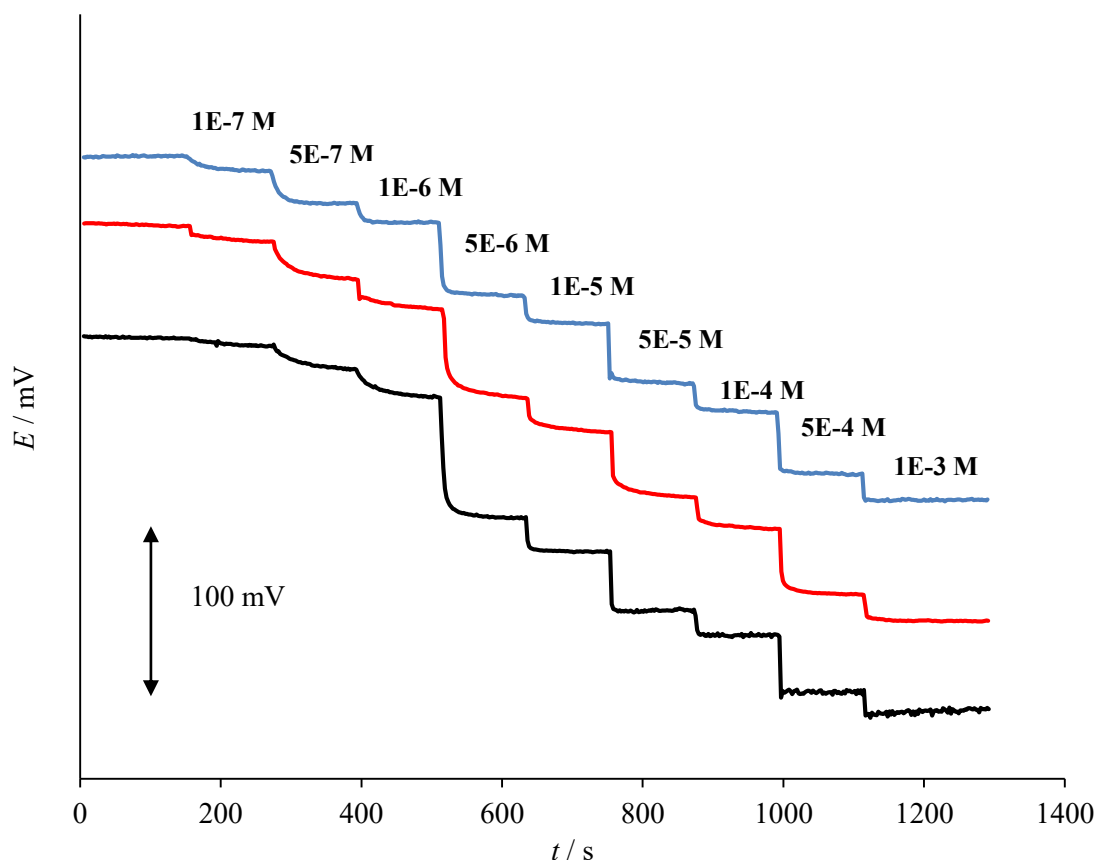
Senzor s 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB najbolje rezultate odziva je pokazao na NaDDS u  $Na_2SO_4$  pri čemu je nagib pravca iznosio  $-56,3 \pm 0,4$  mV po dekadi aktiviteta, što se može vidjeti i iz vrijednosti koeficijenta determinacije i standardne pogreške. Granica detekcije najboljom se pokazala pri mjerenju odziva na NaDDS u  $H_2O$ , a iznosila je  $7,5 \cdot 10^{-8}$  mol/L.

Općenito se može zaključiti da svi senzori daju nižu granicu detekcije u  $H_2O$  nego u  $Na_2SO_4$ . Usporedbom NaDDS i NaDBS u  $H_2O$  i u  $Na_2SO_4$  može se primijetiti da je nagib za NaDDS bio bolji u  $Na_2SO_4$ , a za NaDBS je bio podjednak u  $H_2O$  i u  $Na_2SO_4$ .

### 5.3. DINAMIČKI ODZIV SENZORA

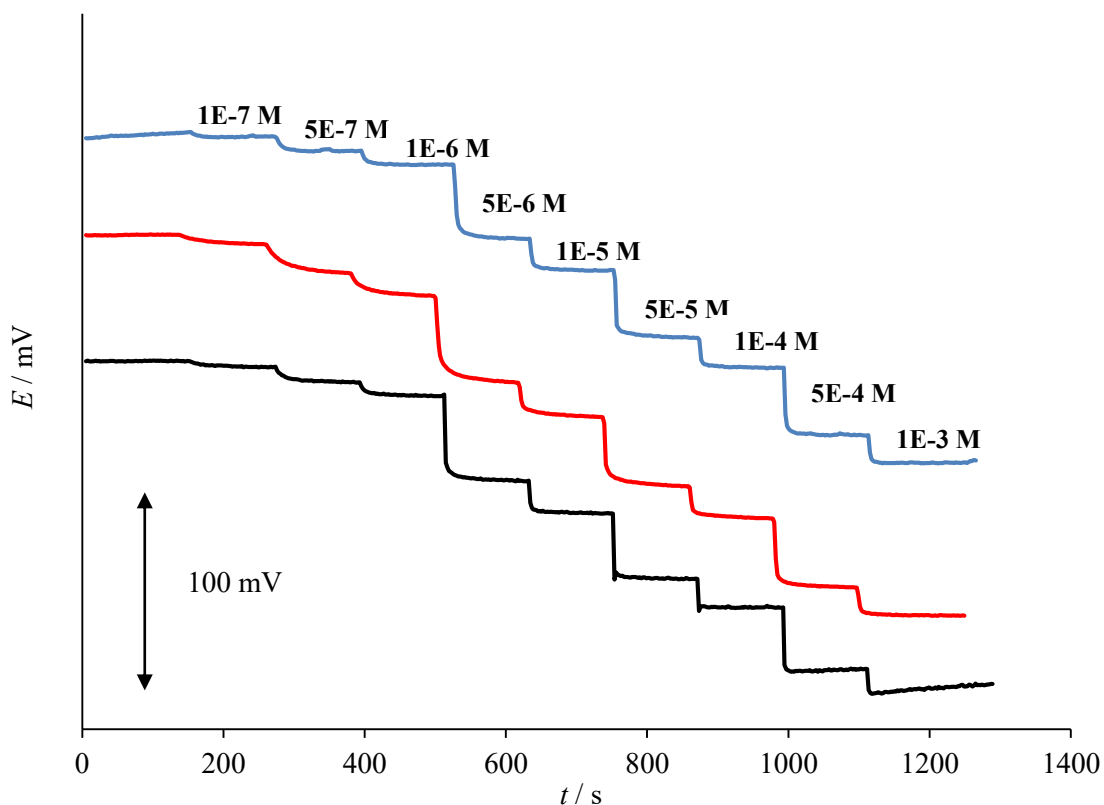
Dinamički odziv senzora s 1 %, 3 % i 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB se provodio u 50 mL H<sub>2</sub>O i 50 mL Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $c = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/L). Mjerenje se provodilo na način da su se u H<sub>2</sub>O i otopinu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dodavali različiti volumeni NaDDS-a i NaDBS-a svakih 120 sekundi kako bi se dobila željena koncentracija analita u mjerenoj otopini. Dinamički odziv je za sva tri senzora (1 %, 3 % i 5 % senzorskog materijala) mjereno u rasponu koncentracija od  $1 \cdot 10^{-7}$  mol/L do  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/L u odnosu na NaDDS i NaDBS.

Dobiveni rezultati se mogu vidjeti prikazani na slikama 34, 35, 36, i 37.



**Slika 34.** Dinamički odziv senzora s 1 %, 3 % i 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB na NaDDS u H<sub>2</sub>O (–1 %, –3 %, –5 %)

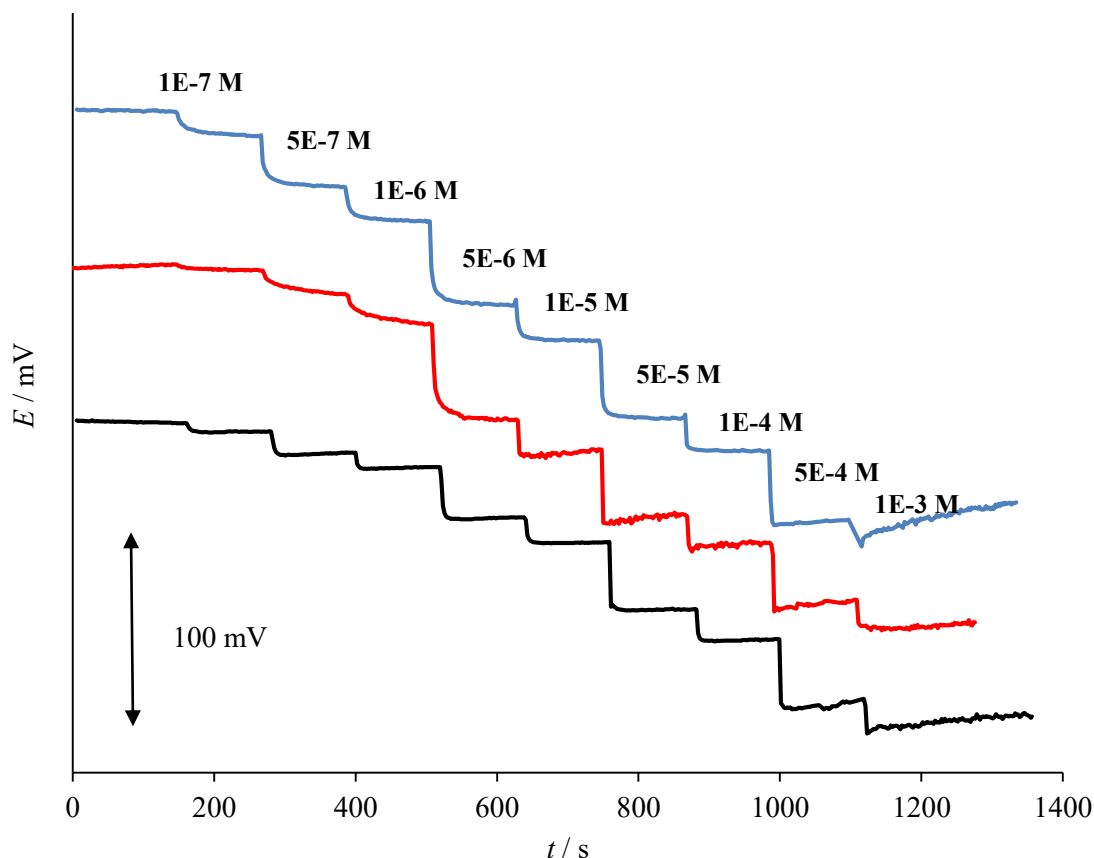
Iz **slike 34** vidljivo je da je dinamički odziv za senzor s 1 % senzorskog materijala u području ispod  $5 \cdot 10^{-7}$  mol/L oko 40 sekundi, u području od  $5 \cdot 10^{-7}$  mol/L do  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L oko 30 sekundi, dok je pri koncentracijama višima od  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L ispod 20 sekundi. Dinamički odziv senzora s 3 % senzorskog materijala je u području ispod  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L oko 60 sekundi, u području  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L do  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L oko 40 sekundi, a kod koncentracija viših od  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L ispod 40 sekundi. Dinamički odziv senzora s 5 % senzorskog materijala u području nižem od  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L je ispod 60 sekundi, u području  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L do  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L oko 30 sekundi, a kod koncentracija viših od  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L je ispod 20 sekundi.



**Slika 35.** Dinamički odziv senzora s 1 %, 3 % i 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB na NaDDS u  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (—1 %, — 3 %, —5 %)

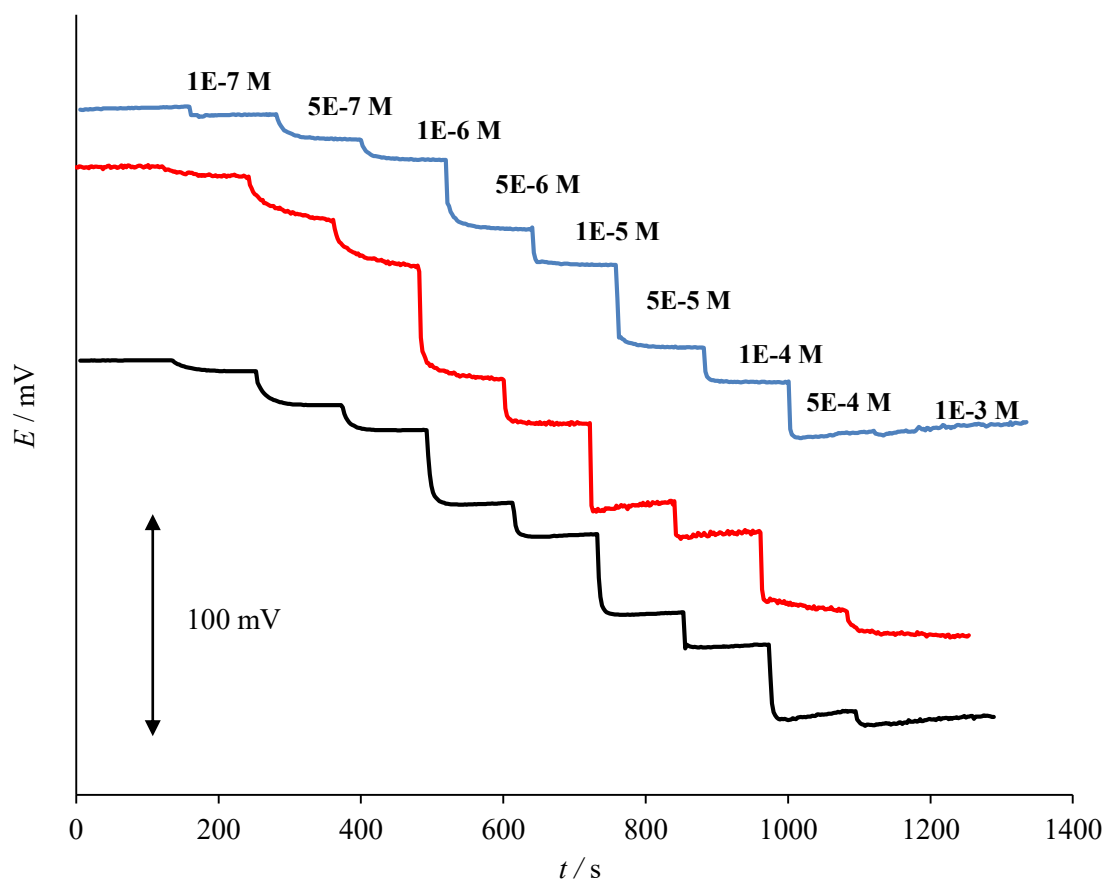
Iz **slike 35** vidljivo je da je dinamički odziv za senzor s 1 % senzorskog materijala u području ispod  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L oko 30 sekundi, dok je u području višem od  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L oko 20 sekundi. Dinamički odziv senzora s 3 % senzorskog materijala je u području ispod  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L oko

45 sekundi, u području višem od  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L oko 25 sekundi. Dinamički odziv senzora s 5 % senzorskog materijala u području nižem od  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L je ispod 30 sekundi, a kod koncentracija viših od  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L ispod 20 sekundi.



**Slika 36.** Dinamički odziv senzora s 1 %, 3 % i 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB na NaDBS u  $H_2O$  (–1 %, –3 %, –5 %)

Iz **slike 36** vidljivo je da je dinamički odziv za senzor s 1 % senzorskog materijala u području ispod  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L oko 25 sekundi, dok je u području višem od  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L oko 20 sekundi. Dinamički odziv senzora s 3 % senzorskog materijala je u području ispod  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L oko 55 sekundi, u području od  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L i više oko 25 sekundi. Dinamički odziv senzora s 5 % senzorskog materijala u području nižem od  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L je oko 25 sekundi, a kod koncentracija viših od  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L ispod 20 sekundi.



**Slika 37.** Dinamički odziv senzora s 1 %, 3 % i 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB na NaDBS u Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (—1 %, — 3 %, —5 %)

Iz **slike 37** vidljivo je da je dinamički odziv za senzor s 1 % senzorskog materijala u području ispod  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L oko 30 sekundi, dok je u području višem od  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L ispod 25 sekundi. Dinamički odziv senzora s 3 % senzorskog materijala je u području ispod  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L oko 60 sekundi, u području  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L i više oko 20 sekundi. Dinamički odziv senzora s 5 % senzorskog materijala u području nižem od  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/L je oko 35 sekundi, a kod koncentracija viših od  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/L oko 30 sekundi.

Na svim slikama se može primijetiti kako na niže koncentracije senzor reagira unutar 30-60 sekundi, a na više koncentracije unutar 20-30 sekundi. Ako se gledaju dinamički odzivi NaDDS-a u odnosu na NaDBS, vidi se da na NaDBS senzori reagiraju bolje, odnosno dobiveni su bolji odzivi. NaDDS u H<sub>2</sub>O je pokazao bolje odzive nego u Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a isto tako i NaDBS je dao bolje rezultate odziva u H<sub>2</sub>O.



## **6. ZAKLJUČAK**

U radu su opisane odzivne karakteristike senzora s 1 %, 3 % i 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB u sastavu membrana senzora. Senzori su namijenjeni za određivanje anionskih tenzida. Odzivi sva tri senzora ispitani su prema NaDDS i NaDBS. Prije samih mjerenja, provedene su potenciometrijske titracije NaDDS ( $c = 4 \cdot 10^{-3}$  mol/L) s CPC ( $c = 4 \cdot 10^{-3}$  mol/L) kao titransom, koje služe za kondicioniranje senzora. Nakon toga provedena su mjerenja da bi se dobile odzivne karakteristike senzora.

Senzor s 1 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB nagib pravca najbliži Nernstovskom pokazao je za NaDBS u vodi ( $-55,9 \pm 0,7$  mV po dekadi aktiviteta) najnižu granicu detekcije pokazalo je za NaDDS u vodi ( $5,0 \cdot 10^{-8}$  mol/L) dok je najšire mjerno područje pokazao za NaDDS u vodi ( $7,5 \cdot 10^{-8}$  -  $1,7 \cdot 10^{-3}$  mol/L).

Senzor s 3 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB najšire mjerno područje ( $1,5 \cdot 10^{-7}$  -  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L) i najnižu granicu detekcije ( $7,5 \cdot 10^{-8}$  mol/L) pokazao je pri mjerenju odziva na NaDDS u vodi. Pri svim mjerenjima pokazao je sub-Nernstovski nagib pravca, no nešto bliži Nernstovskom, nagib pravca bio je pri mjerenju NaDBS u vodi ( $-56,8 \pm 0,6$  mV po dekadi aktiviteta) i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $-56,6 \pm 0,8$  mV po dekadi aktiviteta).

Senzor s 5 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB najnižu granicu detekciju ( $7,5 \cdot 10^{-8}$  mol/L) pokazao je za NaDDS u vodi dok je najšire mjerno područje ( $2 \cdot 10^{-7}$  -  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L) pokazao pri mjerenju odziva NaDDS u vodi. Ovaj senzor je nagib pravca najbliži Nernstovskom ( $-55,8 \pm 0,7$  mV/dekadi aktiviteta) pokazao za NaDBS u otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Senzori s 1 % i 5 % senzorskog materijala pokazali su brzi odziv na NaDBS u vodi dok je u otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> brzi odziv na NaDDS pokazao senzor s 1 % udjela senzorskog materijala.

Istraživanjem se utvrdilo da su sva tri senzora pogodna za određivanje niskih koncentracija NaDDS i NaDBS, na odzivne karakteristike senzora u odnosu na NaDBS podešavanje ionske jakosti ima utjecaj što se vidi u smanjenju vrijednosti koncentracije za stvaranje micela i iako senzor s 1 % udjela senzorskog materijala TODA-TPB pokazuje nešto niže granice detekcije, nema značajnije razlike u karakteristikama senzora s različitim udjelom senzorskog materijala.

## **LITERATURA:**

- [1] Farn J. R., Chemistry and Technology of Surfactants, Blackwell Publishing, 2006, Oxford, UK
- [2] <http://biotechnologia.pl/kosmetologia/surfaktanty-kontra-biosurfaktanty,14731>, 20.8.2017.
- [3] Salager J. L., Surfactants Types and Uses, Laboratory of formulation, interfaces, rheology and processes, Universidad de Los Andes, 2002, Merida, Venezuela
- [4] [https://www.chemicalbook.com/ProductCatalog\\_EN/1815.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductCatalog_EN/1815.htm), 7.9.2017.
- [5] Johansson I., Somasundarau P., Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces, Elsevier B.V., 2007
- [6] M. Sak-Bosnar, Odabrana poglavlja analitičke kemije, dostupno na: [http://www.kemija.unios.hr/old\\_web/nastava/nastavni\\_materijali/odabrana\\_poglavlja\\_analiticke%20kemije/index.htm](http://www.kemija.unios.hr/old_web/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/index.htm), 3.10.2017.
- [7] Hrenović J., Ivanković T., Surfaktanti u okolišu, Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, Vol. 61, No. 1, 2010, Zagreb
- [8] Papić S., Deterdženti, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2015, Zagreb
- [9] Bokić Lj., Pušić T., Rezić I., Preliminary Testing for Surfactants Determination, Kem. Ind. Vol. 56, No. 11, str. 557–560, 2007, Zagreb
- [10] Gudlin K., Površinski aktivne tvari, Završni rad, Međimursko Veleučilište u Čakovcu, 2016, Čakovec
- [11] Horvat M., Monitoring anionskih tenzida u otpadnim vodama industrije detergenata ua veljaču 2014, Diplomski rad, Odjel za kemiju, 2014, Osijek
- [12] Hartley G.S., Runnicles D.F., Prot. Roy. Soc. A 168, str. 420-440, 1938.
- [13] Epton S.R., Trans. Faraday Soc. 44, str. 226–230, 1948.
- [14] <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=potencijometrijska+titracija>, 28.10.2017.
- [15] Piljac I., Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media Print, 2010, Zagreb
- [16] Buzuk M., Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, Zagreb, 2010.
- [17] Katsuki M., Kubota H., Motomizu S., Anal. Sci. 6, str. 705-709, 1990.

- [18] Kamaya M., Nagashima K., Tomizawa Y., Anal. Chim. Acta 362, str. 157-161, 1998.
- [19] Chen Y., Wang S., Wu R., Qi D., Zhou T., Anal. Lett. 31, str. 691-701, 1998.
- [20] Holler F. J., Skoog, D. A., Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [21] <http://www.fpv.umb.sk/elektrochemia/Teoria/5.2.html>, 26.4.2018.
- [22] Harvey D., Modern Analytical Chemistry, 1 st edition, The McGraw-Hill Companies, 2000, US
- [23] <https://www.slideserve.com/olivia-rivera/molarna-provodnost-jakih-elektrolita-kohlrauschov-zakon>, 4.5.2018.
- [24] [http://zoak.fkit.hr/nastava/kem\\_okolisa/skripta\\_ko.pdf](http://zoak.fkit.hr/nastava/kem_okolisa/skripta_ko.pdf), 16.5.2018.
- [25] <https://www.thoughtco.com/definition-of-concentration-605844>, 16.5.2018.
- [26] Lazaravić, K., Validacija analitičkim metoda, Laboratorij, 61-64
- [27] [http://zoak.fkit.hr/nastava/pred\\_biosen/dokstudbio1.pdf](http://zoak.fkit.hr/nastava/pred_biosen/dokstudbio1.pdf), 16.5.2018.
- [28] <http://www.inf.fuberlin.de/lehre/WS14/ProteomicsWS14/LUS/lu4a/276/index.html>, 16.5.2018.
- [29] Karnaš M., Razvoj metode za određivanje amilaza u sladu direktnom potenciometrijom, Diplomski rad, Odjel za kemiju, 2014, Osijek
- [30] <http://www.arhimed45.ru/catalogue/device/titrator/titrino794/>, 8.11.2017.
- [31] <https://www.metrohm.com/de-de/produkte/%7B9CB7AE62-A196-4FD4-AB26-4A038EA83D6A%7D>, 8.11.2017.
- [32] <https://www.sigmaaldrich.com/china-mainland/zh/analytical-chromatography/titration/ise-equipment.html>, 5.6.2018.

## ŽIVOTOPIS

<b>Osobni podatci</b>	
Ime i prezime	Ana-Marija Mićak
Adresa	Pavlovac, Kolodvorska 59, 43270 Veliki Grdevac
Datum i mjesto rođenja	02. listopada 1991., Zagreb
e-adresa	anamarija.micak@gmail.com
Telefon	+385977986182
<b>Školovanje</b>	
Vrijeme (od – do):	2006. – 2010.
Naziv institucije:	Zdravstveno učilište Zagreb, smjer farmaceutski tehničar
Vrijeme (od – do):	2010. – 2015.
Naziv institucije:	Odjel za kemiju , Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Preddiplomski studij kemije Završni rad: Toksičnost srebrnih nanočestica Mentor: doc. dr. sc. Mirela Samardžić
Vrijeme (od – do):	2015. – 2018.
Naziv institucije:	Odjel za kemiju , Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Diplomski studij kemije, istraživački smjer Diplomski rad: Ispitivanje utjecaja koncentracije senzorskog materijala na odzivne karakteristike tenzidnog senzora Mentor: doc. dr. sc. Olivera Galović
<b>Praksa</b>	
Vrijeme	2009
Naziv institucije:	Ljekarne „Coner“ Bjelovar
<b>Volontiranje</b>	
Vrijeme (od– do):	2015. – 2017.
Naziv institucije:	Udruga „Dokkica“ Osijek Držanje instrukcija iz kemije
<b>Jezici</b>	
Materinski jezik	Hrvatski
Ostali jezici	Engleski
<b>Vještine i kompetencije</b>	
Poznavanje rada na računalu	Windows operativni sustavi

	Microsoft Office (Word, Excel, Power Point)
	Chems sketch
	Internet
Poslovne vještine	rad na uređajima za elektrokemijska mjerenja (794 Basic Titrimo)
Vozačka dozvola	B kategorija
Ostalo	dobre komunikacijske vještine, otvorena za suradnju, odgovorna, uporna, spremna na učenje, orijentirana ka timskom radu