# Određivanje anionskih tenzida direktnom potenciometrijom u komunalnim vodama

**Mićak, Josipa**

**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:182:062738

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-19**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Department of Chemistry, Osijek

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**

**Odjel za kemiju**

**Diplomski sveučilišni studij kemija; istraživački smjer**

Josipa Mićak

# Određivanje anionskih tenzida direktnom potenciometrijom u komunalnim otpadnim vodama

Diplomski rad

Osijek, 2018.

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**

**Odjel za kemiju**

**Diplomski sveučilišni studij kemija; istraživački smjer**

Josipa Mićak

# Određivanje anionskih tenzida direktnom potenciometrijom u komunalnim otpadnim vodama

Diplomski rad

Mentor:

doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredni voditelj:

dr. sc. Mateja Hajduković

Osijek, 2018.

**TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA** **Diplomski rad**

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**
**Odjel za kemiju**
**Diplomski sveučilišni studij kemija; istraživački smjer**
**Znanstveno područje: Prirodne znanosti**
**Znanstveno polje: Kemija**

# Određivanje anionskih tenzida direktnom potenciometrijom u komunalnim otpadnim vodama

**Josipa Mićak**

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

**Mentor:** doc. dr. sc. Mirela Samardžić

## Sažetak:

Uspoređena su tri potenciometrijska senzora (bazirana na tetraoktadecilamonijevom tetrafenilboratu, višestjenčanim ugljikovim nanocjevčicama (MWCNT) funkcionaliziranim sulfatnom skupinom i cetilpiridinijevim ionom te dimetildioktadecilamonijevom tetrafenilboratu (DDA-TPB) s dodatkom ugljikovih nanočestica kao senzorskim materijalom) kako bi se odabrao najpogodniji za određivanje anionskih tenzida u komunalnim otpadnim vodama. Izabran je potenciometrijski senzor koji se bazira na ionskom paru DDA-TPB kao elektroaktivnoj komponenti i *o*-nitrofeniloktileteru (*o*-NPOE) kao plastifikatoru, uz dodatak ugljikovih nanočestica. Određivanje anionskih tenzida u komunalnim otpadnim vodama provedeno je koristeći tri različite metode: potenciometrijska titracija, direktna potenciometrija i standardna spektrofotometrijska metilensko plavo (MBAS) metoda.
Pri potenciometrijskim titracijama korištena je standardna otopina cetilpiridinijeva klorida (CPC), $c = 4\cdot10^{-3}$ mol/L kao titrans, te metoda standardnog dodatka koja je dala zadovoljavajuće rezultate u otopinama uzoraka komunalnih otpadnih voda. Natrijev dodecilsulfat (NaDS), $c = 4\cdot10^{-3}$ mol/L korišten je kao standardni dodatak. Tijekom određivanja odzivnih karakteristika senzor je pokazao sub-Nernstovski odziv (55,70 mV ± 0,10 po dekadi) u rasponu koncentracija od $2{,}0\cdot10^{-6}$ mol/L do $2{,}0\cdot10^{-3}$ mol/L za NaDS. Ciljana metoda korištenja DDA-TPB senzora za određivanje anionskih tenzida u uzorcima otpadnih voda bila je direktna potenciometrija, pri čemu su uzorci određivani u natrijevom sulfatu ($Na_2SO_4$), $c = 1\cdot10^{-2}$ mol/L. Uzorci su određeni i metodom direktne potenciometrije uz standardni dodatak, prilikom čega je kao standardni dodatak korišten NaDS na tri nivoa koncentracija. MBAS metoda je korištena za usporedbu rezultata s onima dobivenima potenciometrijskim titracijama i direktnom potenciometrijom sa i bez standardnog dodatka pri čemu je direktna potenciometija bez standardnog dodatka dala bolje rezultate.

**Diplomski rad obuhvaća:** *76* stranica, *33* slike, *14* tablica, 51 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** Hrvatski

**Ključne riječi:** anionski tenzidi, ionsko-selektivna elektroda, direktna potenciometrija, potenciometrijska titracija, MBAS metoda, otpadne vode

**Rad prihvaćen:** 23. siječnja 2018.

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**
**1.** doc. dr. sc. Mirela Samardžić
**2.** doc. dr. sc. Olivera Galović
**3.** doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović
**4.** doc. dr. sc. Martina Šrajer Gajdošik, zamjenski član povjerenstva

**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**

# Determination of anionic surfactants using direct potentiometry in municipal wastewater

**Josipa Mićak**

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

**Supervisor:** Mirela Samardžić, Ph.D., assistant prof.

**Abstract:**

Three potentiometric sensors (based on tetraoctadecylammonium-tetraphenylborate, multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) functionalized with sulfate group and cetylpyridinium ion and dimethyldioctadecylammonium-tetraphenylborate (DDA-TPB) with addition of carbon nanoparticles, as sensing material) were compared to select the most suitable one for the determination of anionic surfactants in municipal wastewater. Potentiometric sensor based on the DDA-TPB ion pair as an electroactive material and *o*-nitrophenyloctylether (*o*-NPOE) as the plasticizer with addition of carbon nanoparticles was selected. Determination of anionic surfactants in municipal wastewater was carried out using three different methods: potentiometric titration, direct potentiometry and standard spectrophotometric method Methylene Blue Active Substances (MBAS).

Standard solution of cetylpyridinium chloride (CPC) at concentration of $c = 4\cdot10^{-3}$ mol/L used as titrant and standard addition method, which obtained satisfying results in industrial wastewater samples, were used in potentiometric titrations. Sodium dodecylsulfate (NaDS) at concentration of $c = 4\cdot10^{-3}$ mol/L was used as standard addition. The sensor exhibited a sub-Nernstian response (55,70 ± 0,10 mV/decade of activity) over the range of $2{,}0\cdot10^{-6}$ mol/L do $2{,}0\cdot10^{-3}$ mol/L for NaDS. The targeted method of using DDA-TPB sensor for determination of anionic surfactants in municipal wastewater samples was direct potentiometry with samples being determined in sodium sulfate ($Na_2SO_4$), $c = 1\cdot10^{-2}$ mol/L. Samples were also determined using direct potentiometric method with a standard addition, where NaDS was used as added standard at three concentration levels. The MBAS method was used as control for comparison of the results with those obtained using potentiometric titrations and direct potentiometry with and without added standard where direct potentiometry without the standard addition yielded better results.

**Thesis includes:** *76* pages, *33* figures, *14* tables, 51 references

**Original in:** Croatian

**Keywords:** anionic surfactants, ion-selective electrode, direct potentiometry, potentiometric titration, MBAS method, wastewater

**Thesis accepted:** 23 January 2018

**Reviewers:**
**1.** Mirela Samardžić, Ph. D., assistant prof.
**2.** Olivera Galović, Ph. D., assistant prof.
**3.** Martina Medvidović-Kosanović, Ph. D., assistant prof.
**4.** Martina Šrajer Gajdošik, Ph. D., assistant prof., alternate member of the committee

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

# SADRŽAJ:

**1. UVOD** ..... 1
**2. TEORIJSKI DIO** ..... 2
**2.1. TENZIDI** ..... 2
2.1.1. PODJELA TENZIDA ..... 2
2.1.2. SVOJSTVA TENZIDA U VODENIM OTOPINAMA ..... 4
2.1.3. PRIMJENA TENZIDA ..... 6
2.1.4. TENZIDI U OKOLIŠU ..... 7
2.1.5. OTPADNE VODE ..... 8
**2.2. METODE ODREĐIVANJA ANIONSKIH TENZIDA** ..... 13
2.2.1. TITRACIJSKE METODE ..... 13
2.2.2. SPEKTROFOTOMETRIJSKE METODE ..... 16
2.2.3. KROMATOGRAFSKE METODE ..... 17
**2.3. POTENCIOMETRIJA** ..... 18
2.3.1. POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA ..... 19
2.3.2. DIREKTNA POTENCIOMETRIJA ..... 20
2.3.3. REFERENTNE ELEKTRODE ..... 20
2.3.4. INDIKATORSKE ELEKTRODE ..... 24
2.3.5. ION-SELEKTIVNE ELEKTRODE ..... 26
**3. EKSPERIMENTALNI DIO** ..... 40
**3.1. REAGENSI** ..... 40
**3.2. SASTAV MEMBRANE** ..... 41
**3.3. SASTAV ELEKTRODE** ..... 41
**3.4. APARATURA** ..... 42
**3.5. POSTUPAK MJERENJA** ..... 44
3.5.1. POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA ČISTOG SUSTAVA ..... 44
3.5.2. DIREKTNA POTENCIOMETRIJA ..... 45
3.5.3. POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA UZORAKA OTPADNIH VODA ..... 45
3.5.4. MBAS ..... 45
**4. REZULTATI I RASPRAVA** ..... 47
**4.1. ODABIR SENZORA** ..... 47
4.1.1. POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA ČISTOG SUSTAVA ..... 47
4.1.2. ODZIVNE KARAKTERISTIKE SENZORA ..... 49

**4.2. POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA UZORAKA OTPADNIH VODA** ..... 51
**4.3. DIREKTNA POTENCIOMETRIJSKA MJERENJA UZORAKA** ..... 55
**4.4. MBAS** ..... 59
**4.5. USPOREDBA REZULTATA** ..... 62
**5. ZAKLJUČAK** ..... 64
**6. LITERATURA** ..... 66
**7. ŽIVOTOPIS** ..... 69

# 1. UVOD

Tenzidi ili površinski aktivne tvari (eng. *surfactant*, potječe od naziva *surface active agent*) su važni jer smanjuju površinsku napetost vode na granici dviju tekućih faza, na granici tekuće i krute faze ili na granici tekuće i plinovite faze. Zbog toga se upotrebljavaju u industriji, poljoprivredi, znanstvenim istraživanjima i svakodnevnom životu (sredstvima za čišćenje, sredstvima za uklanjanje mrlja, sredstvima za zaštitu bilja, kozmetičkim i farmaceutskim proizvodima, itd.). Za prodaju su dostupni u različitim oblicima: u praškastom obliku (praškasti deterdženti), u obliku vodenih otopina (tekući deterdženti, šamponi, dezinficijensi) i u obliku emulzija (kozmetički preparati).

Unatoč nabrojanim korisnim primjenama, značajna količina tenzida, osobito anionskih, dospijeva u otpadne, ali i prirodne vode (jezera i rijeke), zbog nedovoljno usavršenih tehnoloških procesa. Zbog toga se njihova količina u okolišu mora strogo kontrolirati. Opasnost tenzida za vodene organizme dolazi od njihove adsorpcije na površinu stanica nižih mikroorganizama, što utječe na vodeni ekosustav. Stanice ljudskog organizma sastoje se od površinski aktivnih molekula. Vitalne funkcije, poput disanja, transporta krvi, ishrane i rada ljudskog imunološkog sustava uključuju površinsku aktivnost tih molekula i interakcije na površini.

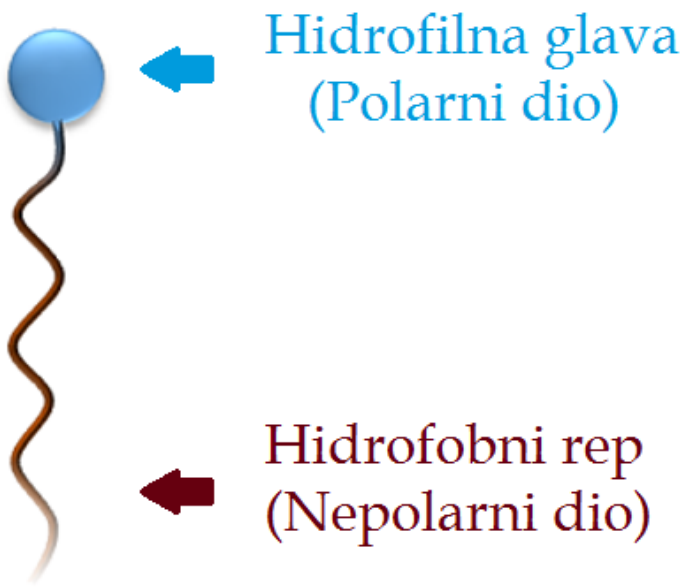
U suvremenoj proizvodnji sve je veća potreba za ekološki prihvatljivim i biorazgradivim tenzidima. Zato se radi na razvijanju metoda za određivanje što nižih koncentracija tenzida u okolišu.

Cilj ovoga rada bio je točno određivanje anionskih tenzida u uzorcima komunalnih otpadnih voda koristeći potenciometrijski senzor i metodu direktne potenciometrije. MBAS metoda (eng. *Methylene Blue Active Substances*) je korištena radi provjere točnosti, odnosno korištena je kao referentna metoda.

# 2. TEORIJSKI DIO

## 2.1. TENZIDI

Tenzidi ili površinski aktivne tvari je zajednički naziv za kemijske vrste koje imaju sklonost nakupljanja na granicama dvaju faza. To su bifunkcionalni amfifilni spojevi čija se molekulska struktura sastoji od hidrofilne glave (polarnog dijela) i hidrofobnog repa (nepolarnog dijela), kako je prikazano na **slici 1**. Hidrofilne glave su električki pozitivno ili negativno nabijene, ili neutralne polarne skupine. Hidrofobni repovi ne nose naboj, te se najčešće sastoje od ugljikovodičnog lanca s 8-20 ugljikovih atoma koji može biti linearan ili razgranat, ali hidrofobne skupine mogu biti i fluorirani ili oksigenirani ugljikovodici ili siloksani [1].

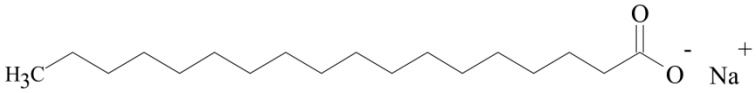
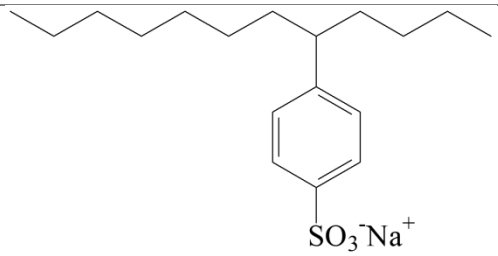
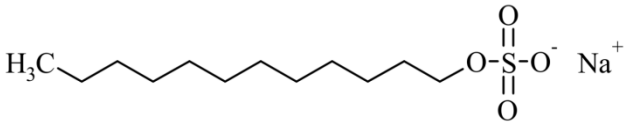
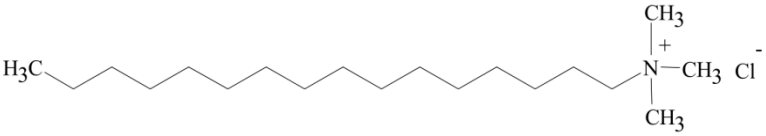
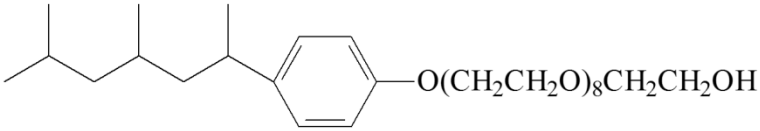
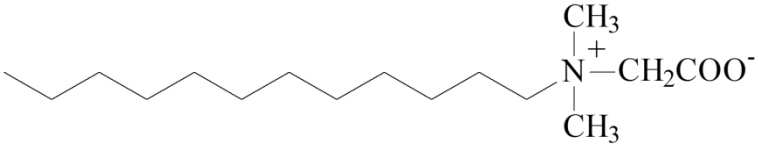



***Slika 1.*** Prikaz molekule tenzida [2].

### 2.1.1. PODJELA TENZIDA

Prema hidrofilnim skupinama u strukturi molekula i njihovom elektrokemijskom ponašanju tenzidi se svrstavaju u četiri glavne skupine: anionski, kationski, neionski i amfolitski tenzidi. Ta je podjela prikazana u **tablici 1**.

***Tablica 1.*** Najčešće hidrofilne skupine u komercijalno dostupnim tenzidima prema skupinama tenzida

| Skupina tenzida | Primjer | Hidrofilna skupina | Molekulska struktura |
|---|---|---|---|
| **Anionski tenzidi** | Sapuni | $–COO^–$ |  |
| | Alkilbenzensulfonati | $–SO_3^–$ |  |
| | Alkilsulfati | $–OSO_3^–$ |  |
| **Kationski tenzidi** | Kvaterni amonijevi halidi | $R_4N^+ X^–$ |  |
| **Neionski tenzidi** | Etoksilati masnih alkohola | $–OCH_2CH_2O–$ |  |
| **Amfoterni tenzidi** | Betaini | $– N^+ – (CH_2)_n –COO^–$ <br> $n$ = 2 ili 3 |  |

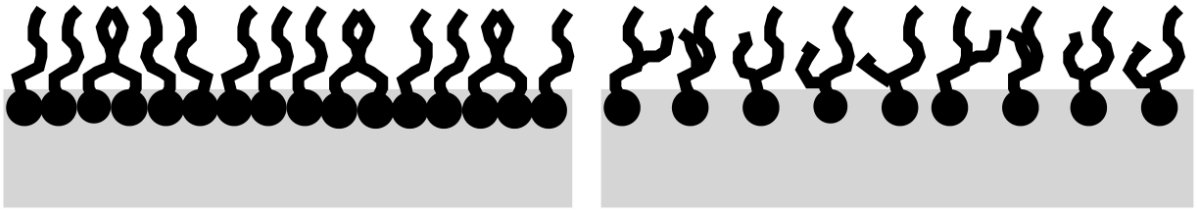
1) Anionski tenzidi su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih skupina koje u vodenim otopinama ioniziraju dajući negativno nabijene površinski aktivne ione. Anionski tenzidi se najviše koriste u sredstvima za pranje i čišćenje. Hidrofilne skupine anionskih tenzida s negativnim nabojem mogu biti karboksilne, sulfonatne ili sulfatne, dok je hidrofobni dio najčešće alkilni lanac različitih duljina, alkilfenileter ili alkilbenzen.
2) Kationski tenzidi su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih skupina koje u vodenim otopinama ioniziraju dajući pozitivno nabijene površinski aktivne ione. Hidrofilne skupine kationskih tenzida koje nose pozitivan naboj su najčešće kvarterni amonijevi halidi, a hidrofobni dio je ugljikovodični lanac vezan za pozitivno nabijeni dušikov atom, te druge alkilne skupine kao što su metilna i benzilna skupina.

3) Neionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje ne disociraju u vodenoj otopini. Hidrofilni dio ne nosi naboj, a topljivost ovih tenzida u vodi potječe od polarnih funkcionalnih skupina u njihovoj strukturi s jakim afinitetom prema vodi, kao što je polioksietilenska skupina. Hidrofobni dio je najčešće derivat masne kiseline, etoksiliranih masnih alkohola ili neki drugi linearni lanac alkohola.
4) Amfoterni tenzidi su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih skupina koje, u zavisnosti od uvjeta sredine u kojoj se nalaze (pH vrijednosti), mogu disocirati u vodenoj otopini tako da mogu imati karakteristike anionskih ili kationskih tenzida. Primjer amfoternih tenzida su sulfobetaini.

### 2.1.2. SVOJSTVA TENZIDA U VODENIM OTOPINAMA

S obzirom da tenzidi u vodenim otopinama ioniziraju dajući nabijene površinski aktivne ione, potrebno je razmotriti kako se molekule tenzida ponašaju u vodenim otopinama.

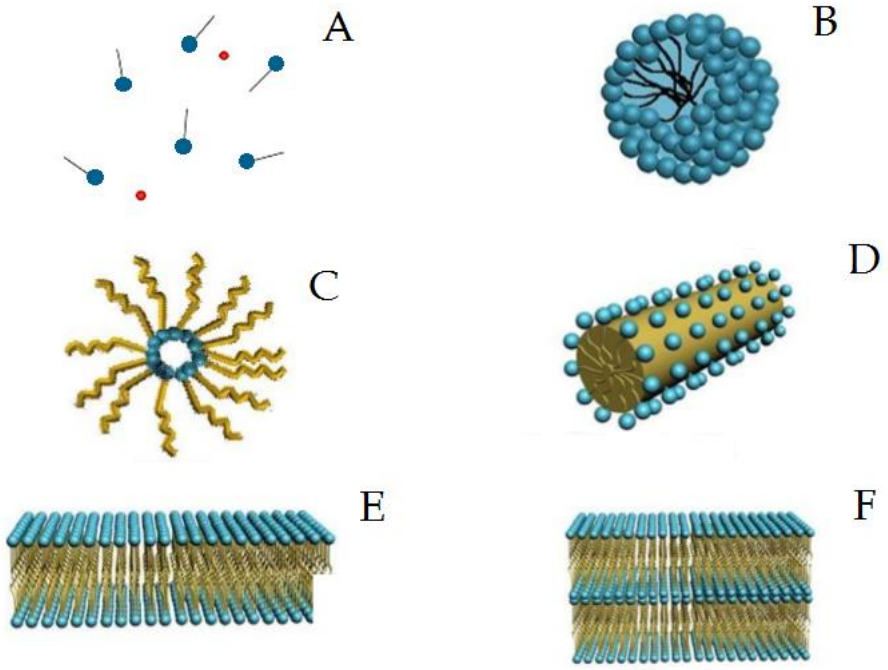
Glavno svojstvo tenzida je smanjivanje površinske napetosti vode, čime se omogućuje uklanjanje nečistoća. Za razumijevanje ovoga svojstva, najprije treba razumjeti slobodnu Gibbsovu energiju. Prisutnost otopljene tvari dovodi do promjene površinske napetosti otopine u odnosu na čisto otapalo. Pošto je površinska napetost tekućine određena viškom energije molekula na međupovršini, razmještanje molekula na površini tekućine direktno utječe na iznos sile površinske napetosti, uzimajući u obzir značajnu razliku između energija molekula adsorbirane otopljene tvari i molekula otapala. Veza između kemijske strukture adsorbensa (otopljene tvari) i brzine te opsega adsorpcije pri određenim uvjetima je ono što čini razliku između različitih vrsta tenzida i određuje njihovu učinkovitost i primjenu (**slika 2**).



***Slika 2.*** Učinkovitost slaganja molekula tenzida na površini tekućine [1].

Molekule tenzida s ravnim ugljikovodičnim hidrofobnim lancima i većim hidrofilnim skupinama organiziraju se gušće, tj. bliže jedna drugoj na međupovršini tekućina, pa je ukupna površina koju molekule zauzimaju veća. Nasuprot tome, molekule s razgranatim lancima su udaljenije jedna od drugih, pa je i ukupna površina koju molekule zauzimaju manja, a time je i njihova učinkovitost manja [1].

Za binarne smjese otopina, različita je površinska napetost kada je prisutna anorganska tvar i kada je prisutna organska tvar. Ako je prisutna anorganska tvar, dolazi do povećanja sile površinske napetosti vodene otopine, jer takva tvar zahtijeva značajniju solvataciju, koja utječe na prirodu interakcija i strukturu molekula vode na površini. Nasuprot tome, ako je u vodenoj otopini prisutna organska tvar, dolazi do smanjenja sile površinske napetosti, a uzrok tome je manja topljivost otopljene tvari i tendencija organske tvari da se adsorbira na međupovršini voda-zrak [1].




***Slika 3.*** Samoudruživanje tenzida: A. monomeri tenzida, B. sferna micela, C. Obrnuta sferna micela, D. cilindrična micela, E. Lamelarna micela, F. Dvoslojna lamelarna micela [3, 4].

U vodenim otopinama amfifilnost tenzidima omogućuje adsorpciju na površinama i međupovršinama, a te osobine daju tenzidima svojstva poput kvašenja, pjenjenja ili emulgiranja. Na taj se način smanjuje ukupna slobodna energija sustava. Ako molekule

tenzida, koje imaju manju specifičnu površinsku energiju, izbijaju na površinu i zamjenjuju molekule otapala, površinska napetost otopine se smanjuje u ovisnosti o strukturi i koncentraciji otopljene tvari na površini. Nakon popunjenja granice dviju faza, pojedinačne molekule tenzida se samoudružuju u organizirane strukture: micele, dvosloje i tekuće kristale, kao što je prikazano **slikom 3**, nakon čega će sila površinske napetosti postići svoju minimalnu vrijednost i više se neće mijenjati [1].

### 2.1.3. PRIMJENA TENZIDA

U današnje vrijeme, tenzidi imaju važnu ulogu kao emulgatori, pjeneće tvari, tvari za kvašenje, sredstva za raspršivanje itd., te je njihova primjena, ovisno o njihovim karakteristikama, raznovrsna – od primarnih procesa kao što je iscrpljivanje i pročišćavanje sirovih materijala u industriji nafte do poboljšanja kvalitete gotovih proizvoda. Najviše se upotrebljavaju kao sredstva za pranje i čišćenje, omekšivači, razni farmaceutski i kozmetički pripravci, lubrikanti, dezinficijensi, boje, lakovi, premazi, itd. Poznata je i njihova upotreba u tekućinama za ispiranje usta u svrhu smanjenja zubnoga plaka, gingivitisa, karijesa, stomatitisa, neugodnog zadaha, itd. Osim toga, koriste se u aerosolima, sredstvima za čišćenje leća, zatim kao tvari koje utječu na aktivnost lijekova.

Prema opisanoj podjeli s obzirom na hidrofilne skupine, anionski tenzidi se najviše upotrebljavaju u šamponima zbog svojih izvrsnih svojstava čišćenja i omekšavanja kose. Ipak, anionski tenzidi mogu reagirati s pozitivno nabijenim ionima u tvrdoj vodi (kalcij i magnezij), zbog čega se njihova učinkovitost može smanjiti – što je više kalcija i magnezija u vodi, to je slabiji učinak anionskih tenzida. Da bi se to spriječilo, u ovakve se proizvode dodaju tzv. sekvestranti, te je potrebna nešto veća količina deterdženta da bi on bio učinkovit. Kationski tenzidi se upotrebljavaju kao dezinficijensi i konzervansi jer imaju dobra baktericidna svojstva, te za čišćenje rana i opeklina. Neionski tenzidi su otporni na tvrdoću vode, odnosno tvrda voda ne utječe na njihov učinak jer nemaju slobodnih nabijenih skupina. Upotrebljavaju se za uklanjanje masnoća i kao emulgatori. Amfoterni tenzidi su puno blaži od ostalih te se upotrebljavaju u šamponima i proizvodima za njegu kože jer imaju odlična dermatološka svojstva, te deterdžentima za pranje posuđa jer imaju svojstva pjenjenja [5].

### 2.1.4. TENZIDI U OKOLIŠU

Unatoč velikoj važnosti i koristi proizvoda koji sadrže tenzide, njihova upotreba povlači sa sobom i negativne posljedice. Kako industrija tenzida raste, tako raste i problem s njihovim odlaganjem. Prvi sintetički deterdženti nisu bili biorazgradivi i bili su veliki onečišćivači okoliša, što je utjecalo na čitav živi svijet, pa tako i na čovjeka. Sve većim razvojem tehnologije, medicine, ali i svijesti čovjeka, počelo se raditi na istraživanjima i proizvodnji biorazgradivih deterdženata. Tijekom godina otkriveno je da se linearni alkilbenzensulfonatni lanci lakše razgrađuju i da stvaraju manje problema s taloženjem od razgranatih alkilnih lanaca, stoga su zamijenili mnoge analogne razgranate alkilne lance prisutne u komercijalnim deterdžentima [1].

Vrlo je važan čimbenik učinak tenzida na podzemne vode i procese obrade otpadnih voda. Iako je, u teoriji, moguće potpuno ukloniti sve pronađene tenzide iz odlaznih tokova voda, ekonomski troškovi za te postupke bili bi neprihvatljivi. Stoga je potrebno, gdje je to moguće, prepustiti rješavanje tih problema prirodi uz pomoć procesa biodegradacije. Tamo gdje to nije moguće, potrebno je vršiti monitoring i regulaciju tenzida u otpadnim vodama. Kao i u ostatku razvijenoga svijeta u kojemu je razvijena industrija tenzida, i u Republici Hrvatskoj se kontroliraju razine tenzida koje se mogu ispustiti u površinske i otpadne vode, a maksimalne dopuštene koncentracije tenzida u površinskim i otpadnim vodama u našoj zemlji prikazane su u **tablici 2.**

***Tablica 2.*** Maksimalne dopuštene koncentracije tenzida u površinskim i otpadnim vodama u Republici Hrvatskoj [6].

| **Vrsta tenzida** | **Maksimalna dopuštena koncentracija/mg $L^{-1}$** | |
|---|---|---|
| | **Površinske vode** | **Otpadne vode** |
| **Anionski tenzidi** | 1,0 | 10,0 |
| **Neionski tenzidi** | 1,0 | 10,0 |
| **Kationski tenzidi** | 0,2 | 2,0 |

U posljednjih 10 godina u zapadnoj Europi svake godine je upotrijebljeno više od 4,2 milijuna tona deterdženata i 1,2 milijuna tona omekšivača, dok je u tom istom razdoblju u svijetu proizvedeno 7,2 milijuna tona sintetičkih tenzida. 2006. godine svjetska proizvodnja tenzida porasla je na 12,5 milijuna tona, a 2007. godine u zapadnoj Europi je proizvedeno više od 3 milijuna tona tenzida [7]. 2015. godine ukupna vrijednost tržišta proizvoda za čišćenje kućanstva i profesionalno čišćenje u Europi bila je oko 35,2 milijarde eura, dok je 2016. godine procijenjena na oko 35,6 milijardi eura, kao što je vidljivo u **tablici 3** [8]. Do 2023. godine očekuje se da će vrijednost tržišta narasti na oko 40 milijardi eura [9].

***Tablica 3.*** Ukupna vrijednost tržišta proizvoda za čišćenje kućanstva i profesionalno čišćenje u Europi 2015. i 2016. godine [8].

| **Vrijednost tržišta (milijardi €)** | **2015.** | **2016.** |
|---|---|---|
| **Ukupna industrija** | 35,2 | 35,6 |
| **Kućanstva** | 28,3 | 28,5 |
| **Profesionalno čišćenje i higijena** | 6,9 | 7,1 |

Anionski tenzidi, kojih se najviše proizvede od svih vrsta tenzida, se vežu na bioaktivne makromolekule poput peptida, enzima i DNA. Vezanje za proteine može promijeniti naboj molekule i slaganje polipeptidnog lanca, što može modificirati biološku funkciju. Kationski tenzidi, koji su i najviše toksični, vežu se za unutarnju citoplazmatsku membranu bakterija. Amfoterni tenzidi se vežu za unutarnju membranu i reorganiziraju je pomoću svog dugačkog alkilnog lanca. Neionski tenzidi pokazuju antimikrobnu aktivnost vezujući se na razne proteine i fosfolipide membrana i vezikula, uzrokujući otpuštanje spojeva male molekulske mase [7].

### 2.1.5. OTPADNE VODE

Otpadne vode zagađuju podzemne i površinske vode (rijeke, jezera, mora), čime se ugrožava zdravlje života na Zemlji. Industrija stvara mnogo otpadnih voda tijekom proizvodnje i te se zagađene otpadne vode moraju pročišćavati prije ispuštanja u vodene tokove. U današnje

vrijeme puno se stavlja naglasak na zaštitu okoliša, a kako je industrija deterdženata jako velik proizvođač otpadnih voda, te se otpadne vode moraju strogo kontrolirati i pročišćavati prije nego što se ispuste u okoliš. Problem otpadnih voda u Republici Hrvatskoj je zakonski reguliran i propisan Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda od strane Ministarstva poljoprivrede [6].

U otpadne vode pripadaju industrijske, komunalne i oborinske otpadne vode.

a) Industrijske otpadne vode su, prema [10], one koje se ispuštaju iz prostora korištenih za obavljanje bilo kakve poslovne djelatnosti osim otpadnih voda iz kućanstava i oborinskih voda, tj. nastaju u industrijskim pogonima nakon upotrebe u procesima proizvodnje. Industrijske otpadne vode se općenito mogu podijeliti na biorazgradive i bionerazgradive i mogu sadržavati anorganske i organske tvari. Biorazgradive industrijske otpadne vode sadrže organske tvari koje se mogu razgraditi djelovanjem mikroorganizama [6], te se mogu miješati s gradskim otpadnim vodama, dok se bionerazgradive vode moraju pročistiti prije miješanja s gradskom otpadnom vodom [11].
b) Komunalne otpadne vode potječu iz kućanstava ili su pomiješane s industrijskim otpadnim vodama [10]. Komunalne otpadne vode su puno manji zagađivači od industrijskih otpadnih voda zbog jednostavnijeg kemijskog sastava. Komunalne otpadne vode sadrže mnogo organske tvari, te su biorazgradive.
c) Oborinske otpadne vode se uvjetno mogu smatrati čistim vodama, jer one na svome putu ispiru atmosferu i otapaju ili prema površini prenose sve sastojke koji se na određenom području ispuštaju u atmosferu (kisele kiše) ili pak pod utjecajem vjetrova dolaze iz drugih znatno udaljenijih krajeva [10].

Oko 17% svih industrijskih otpadnih voda u Hrvatskoj ispusti se direktno u kanalizacijski sustav, a kako se u Hrvatskoj komunalne otpadne vode miješaju s industrijskima, dobar dio industrijskih otpadnih voda ode i u gradsku kanalizaciju. Samo 4,4% od ukupne količine komunalnih otpadnih voda prolaze kroz potpuni mehanički i biološki tretman pročišćavanja, dok 88% ne prolazi niti jedan tretman pročišćavanja prije ispuštanja u okoliš [12].

**U tablici 4** prikazana je ukupna količina otpadnih voda u Republici Hrvatskoj 2015. i 2016. godine. U 2015. godini, ukupna količina otpadnih voda iznosila je 457 394 000 $m^3$. Od ukupne količine otpadnih voda 325 328 000 $m^3$ činile su vode iz kućanstava i gospodarskih djelatnosti (smanjenje za 2% u odnosu na prethodnu godinu), dok se 132 066 000 $m^3$

odnosilo na ostale vode (padaline i dr.). Ispuštanje otpadnih voda iz kućanstava bilo je smanjeno za 1%, a u gospodarskim djelatnostima bilo je zabilježeno smanjenje za 8% [13].

U 2016. godini bilo je 267 767 000 $m^3$ pročišćenih otpadnih voda, što je 4% više od ukupne količine pročišćenih otpadnih voda u odnosu na prethodnu godinu. U 2016. godini nastavio se pozitivan trend povećanja kvalitete pročišćavanja koji je bio izražen u povećanju udjela prvostupanjskog pročišćavanja (za 4%) i drugostupanjskog za 16%. Iz strukture ispuštanja otpadnih voda vidi se da ih se najviše ispuštalo u vodotoke (96% nepročišćenih i 78% pročišćenih otpadnih voda) i more (3% nepročišćenih i 21% pročišćenih otpadnih voda) [13].

***Tablica 4.*** Ukupna količina otpadnih voda (L) u Republici Hrvatskoj u 2015. i 2016. godini [13].

| | **2015.** | **2016.** |
|---|---|---|
| **Otpadne vode – ukupno** | 447 872 000 | 457 394 000 |
| **Iz kućanstava** | 247 271 000 | 246 108 000 |
| **Iz gospodarskih djelatnosti** | 85 843 000 | 79 220 000 |
| **Ostale vode** | 114 758 000 | 132 066 000 |

#### *2.1.5.1. Pročišćavanje otpadnih voda*

Pročišćavanjem se sprječava oštećenje sustava javne odvodnje, ne ometa se rad uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, osigurava se da ispuštanja iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda nemaju štetan utjecaj na okoliš, osigurava se uporaba ili zbrinjavanje mulja na ekološki prihvatljiv način, te se osigurava zaštita zdravlja radnika koji rade u tom sustavu [6].

Industrijski pogoni priključeni na sustave javne odvodnje većinom imaju uređaje za predobradu otpadnih voda kako bi se kvaliteta industrijskih otpadnih voda dovela na razinu kvalitete komunalnih otpadnih voda, nakon čega se prikupljene komunalne otpadne vode i dijelom pročišćene industrijske otpadne vode zajednički čiste na komunalnim uređajima [14].

Prije samog ispuštanja, industrijska i komunalna otpadna voda prolaze kroz sustav za pročišćavanje u nekoliko koraka:

1) Prethodno pročišćavanje (prethodna obrada) – predobrada otpadnih voda u skladu sa zahtjevima za ispuštanje otpadnih voda u sustav javne odvodnje [6]; podrazumijeva uklanjanje grubih nečistoća (dlake, koža, lišće itd. do 0,25 mm veličine) procesima filtracije vode pomoću rešetki i sita [15];
2) Prvi stupanj (I) pročišćavanja (primarna obrada) – obrada komunalnih otpadnih voda fizikalnim ili kemijskim postupcima koji obuhvaćaju taloženje suspendiranih tvari ili druge postupke u kojima se biokemijska potrošnja kisika ($BPK_5$) ulaznih otpadnih voda smanjuje za najmanje 20% prije ispuštanja, a ukupne suspendirane tvari ulaznih otpadnih voda za najmanje 50% [6]; suspendirane čestice, samotaložive čestice i koloidne suspenzije veličine od $10^{-7}$ cm do $10^{-9}$ cm se uklanjaju procesima taloženja, koagulacije, flokulacije i flotacije [15];
3) Drugi stupanj (II) pročišćavanja (sekundarna obrada) – obrada komunalnih otpadnih voda postupkom koji obuhvaća biološku obradu sa sekundarnim taloženjem ili druge postupke [6]; uključuje aerobne i anaerobne biološke postupke (biooksidaciju, metansku fermentaciju, nitrifikaciju, denitrifikaciju, biološko uklanjanje fosfora) u kojima se djelovanjem mikroorganizama razgrađuju otopljeni anorganski i organski sastojci, te zaostale suspendirane čestice iz prethodnih procesa veličina manjih od $10^{-9}$ cm [15];
4) Treći stupanj (III) pročišćavanja (tercijarna obrada) – stroža obrada komunalnih otpadnih voda postupkom kojim se uz sekundarnu obradu postižu zahtjevi za fosfor, dušik, mikrobiološke pokazatelje ili druge onečišćujuće tvari u cilju zaštite osjetljivih područja, odnosno postizanja ciljeva kakvoće voda prijemnika [6].

#### *2.1.5.2. Kvaliteta otpadnih voda*

Kvaliteta otpadnih voda se ispituje u analitičkim laboratorijima korištenjem standardnih analitičkih metoda koje se izvode na točno propisan način. Pokazatelji kvalitete otpadnih voda koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje ili u površinske vodotokove te njihove granične vrijednosti u Hrvatskoj su propisani Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, a prikazani su u **tablici 5.** Ukupno se kontrolira 54 pokazatelja kvalitete u otpadnim vodama, a neki od pokazatelja koji se ispituju su pH-vrijednost, temperatura, $BPK_5$, kemijska potrošnja kisika (KPK), nitriti, nitrati, amonijevi ioni, sulfati, ukupna suspendirana tvar, tenzidi, ukupni organski ugljik i drugi [6].

***Tablica 5***. Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama [6].

| | **Pokazatelji (mjerne jedinice)** | **Površinske vode** | **Sustav javne odvodnje** |
|---|---|---|---|
| **Fizikalno-kemijski pokazatelji** | **pH-vrijednost** | 6,5-9,0 | 6,5-9,5 |
| | **Temperatura (°C)** | 30 | 40 |
| | **Ukupna suspendirana tvar (mg/L)** | 35 | — |
| **Organski pokazatelji** | **$BPK_5$ (mg $O_2$/L)** | 25 | — |
| | **KPK (mg $O_2$/L)** | 125 | — |
| | **Ukupni organski ugljik (mg/L)** | 30 | — |
| | **Ukupna ulja i masnoće (mg/L)** | 20 | 100 |
| | **Anionski tenzidi (mg/L)** | 1 | 10 |
| | **Kationski tenzidi (mg/L)** | 1 | 10 |
| | **Neionski tenzidi (mg/L)** | 0,2 | 2,0 |
| **Anorganski pokazatelji** | **Ukupni fosfor (mg P/L)** | 2 (1 za jezera) | — |
| | **Ukupni dušik (mg N/L)** | 15 | — |
| | **Nitriti (mg/L)** | 1 | 10 |
| | **Nitrati (mg/L)** | 2 | — |
| | **Amonijevi ioni (mg/L)** | 10 | — |
| | **Sulfati (mg/L)** | 250 | — |

#### *2.1.5.3. Karakteristike komunalnih otpadnih voda industrije deterdženata*

Dugotrajnim unošenjem otpadnih voda industrije deterdženata u vodne sustave, unose se veće količine fosfora, što dovodi do eutrofikacije, odnosno bujanja biljnog svijeta u vodama. Eutrofikacija smanjuje prodiranje sunčevih zraka pa plankton počinje ugibati. Plankton razgrađuju aerobne bakterije koje za taj proces troše kisik. Time dolazi do smanjenja kisika u vodi, zbog čega se mijenja sastav životinjskih zajednica. Fosfor je glavni nutrijent koji utječe na primarnu produkciju u vodenim ekosustavima i potreban je u malim količinama, stoga prevelik unos fosfora bitno utječe na promjenu biološke ravnoteže [16].

## 2.2. METODE ODREĐIVANJA ANIONSKIH TENZIDA

Zbog velike upotrebe anionskih tenzida, važno je točno odrediti njihovu koncentraciju u komercijalnim proizvodima (kontrola kvalitete), industrijskim uzorcima (kontrola procesa) i uzorcima iz okoliša i prehrambenim proizvodima (kontrola kontaminacije) [17]. Općenito, metode kvantitativnog određivanja tenzida moraju biti brze, točne i jeftine da bi se upotrebljavale za rutinska mjerenja [18].

Anionski tenzidi mogu se određivati titracijskim, spektrofotometrijskim i kromatografskim metodama, te FIA metodom. Titracijske metode uključuju tehnike temeljene na određivanju završne točke titracije vizualno, tj. uz pomoć indikatora te instrumentalne tehnike, odnosno uz pomoć senzora.

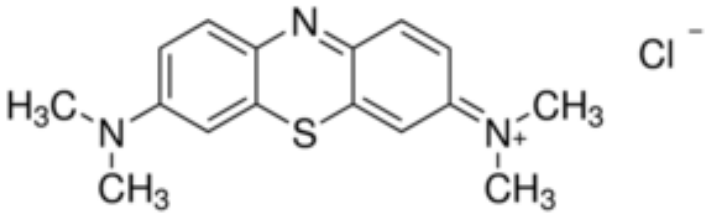
### 2.2.1. TITRACIJSKE METODE

Titracije se naveliko koriste u analitičkoj kemiji za određivanje kiselina, baza, oksidansa, reducensa, metalnih iona, proteina i drugih kemijskih vrsta. Baziraju se na kemijskoj ili elektrokemijskoj reakciji između analita i titransa, a iz volumena titransa poznate koncentracije može se kvantitativno odrediti količina analita potrebna za potpunu reakciju s titransom, te nepoznata koncentracija analita. U svakoj titraciji točka kemijske ekvivalencije (ili završna točka kada se određuje eksperimentalno) se određuje promjenom boje dodavanjem indikatora ili promjenom u odgovoru instrumenta. Tijek titracije, koji ovisi o volumenu dodanog titransa, prikazuje se grafički – titracijskim krivuljama.

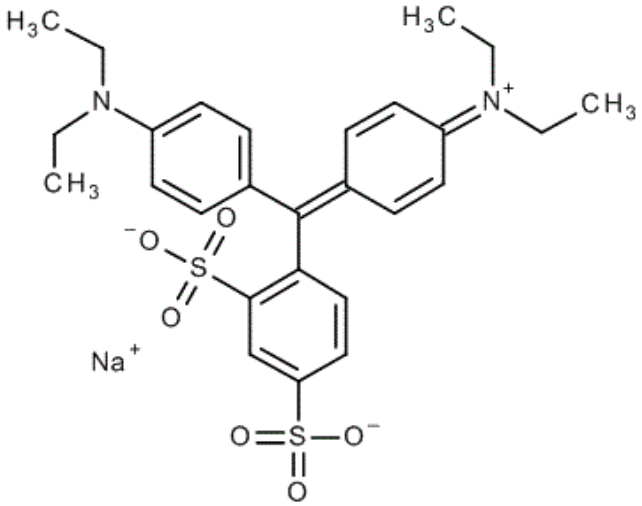
*Titracija u dvije faze*

Titracija u dvije faze je standardna ekstrakcijska metoda [19] za određivanje anionskih (ili kationskih) tenzida u sirovinama anionskih tenzida i proizvodima koji ih sadrže. Prvi ju je opisao Epton 1947. godine, a ubrzo nakon toga je postala naširoko priznata standardna metoda. Ovom metodom mogu se odrediti anionski (ili kationski) tenzidi (ali i sapuni) titracijom s tenzidima suprotnoga naboja u mediju koji se sastoji od dvije faze: vodene faze i kloroforma, uz indikator kao što je metilensko plavo (eng. *Methylene Blue, MB*$^+$) na **slici 4** ili miješani indikator disulfin plavo-diimdijev bromid ($Dm^+$–$DB^-$) na **slikama 5** i **6.** Anionski

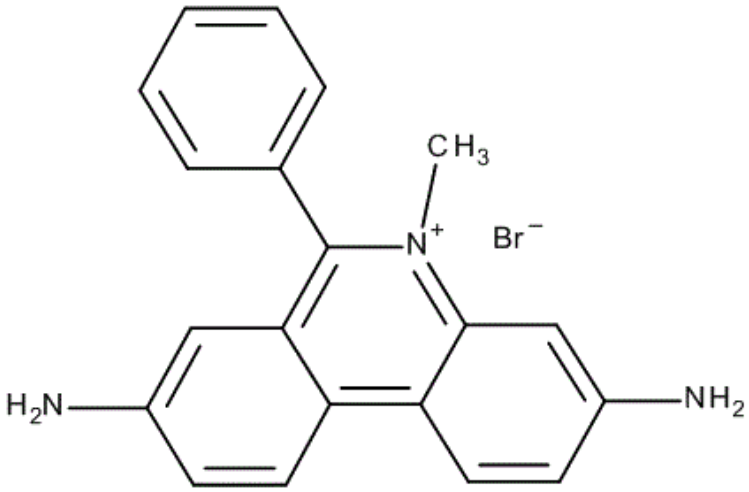
tenzidi, poput natrijeva dodecil sulfata (NaDS), mogu se titrirati kationskim tenzidima, kao što su benzetonijev klorid, poznatiji kao Hyamine 1622 (**slika 7**) ili 1,3-didecil-2-metil-imidazolijev klorid (DMIC) [20, 21].



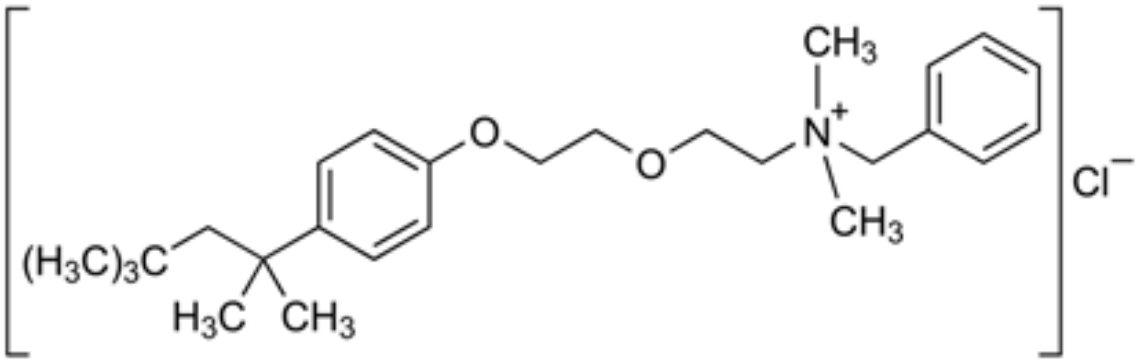

***Slika 4.*** Strukturna formula indikatora metilenskog plavila.




***Slika 5.*** Strukturna formula disulfin plavog.




***Slika 6.*** Strukturna formula dimdijevog bromida.




***Slika 7.*** Strukturna formula Hyamina 1622.

Nakon svakog dodatka kationskog tenzida, smjesa se snažno promućka i ostavi se da se slojevi odvoje. Stvara se anionsko-kationski, nepolarni kompleks, koji se ekstrahira u organsku fazu (kloroform). Kraj titracije se određuje promjenom boje obojenog kompleksa u organskoj fazi (iz ružičaste u plavu) u točki ekvivalencije [20, 21].

Titracija u dvije faze uz $MB^+$ kao indikator teče tako da prije samog početka titracije anionski tenzid ($An^-$) s kationskom bojom $MB^+$ stvara ionski asocijat topljiv u kloroformu (**jednadžba 1**). Tijekom titracije kationski tenzid ($Cat^+$) stvara obojeni ionski asocijat s $An^-$ (CatAn) topljiv u kloroformu (**jednadžba 2**). Na kraju, u završnoj točki indikator prelazi iz organske u vodenu fazu u kojoj boja nestaje (**jednadžba 3**) [21].

U titraciji u dvije faze uz $Dm^+$–$DB^-$ kao indikator, koja se odvija u kiseloj sredini, najprije dolazi do reakcije $Cat^+$ s $An^-$, pri čemu nastaje bezbojna sol koja se ekstrahira kloroformom (**jednadžba 2**). Ružičasti kationski indikator diimidij-bromid ($Dm^+Br^-$) reagira s $An^-$, a produkt reakcije ekstrahira se kloroformom, bojeći ga u ružičasto (**jednadžba 4**). Kada se većina $An^-$ u vodenom sloju istitrira, daljnjim dodavanjem inkremenata $Cat^+$ dolazi do istiskivanja $Dm^+Br^-$ iz njegove soli s $An^-$ (DmAn) u kloroformu, nakon čega ružičasta boja polako prelazi nazad u vodeni sloj (**jednadžba 5**). U završnoj točki titracije, kada se sav $Dm^+$ istisne, kloroformni sloj je gotovo bezbojan, odnosno neutralno sive je boje, a vodeni sloj je narančast. Nakon toga, daljnjim dodavanjem malih inkremenata, $Cat^+$ reagira s anionskim indikatorom disulfin-plavo ($Na^+DB^-$) (**jednadžba 6**). Nastaje sol koja se ekstrahira u kloroformnom sloju bojeći ga plavo. To ukazuje da je završna točka premašena [21].

Tijek kemijskih reakcija koje se odvijaju u titraciji u dvije faze korištenjem $MB^+$ kao indikatora i $Dm^+$–$DB^-$ kao indikatora prikazani su **jednadžbama 1** do **3** i **4** do **6.**

$$\mathrm{MB^+ + An^- \rightleftharpoons MBAn} \quad (1)$$

$$\mathrm{Cat^+ + An^- \rightleftharpoons CatAn} \quad (2)$$

$$\mathrm{Cat^+ + MBAn \rightleftharpoons CatAn + MB^+} \quad (3)$$

$$\mathrm{Dm^+ + An^- \rightleftharpoons DmAn\ (kloroform)} \quad (4)$$

$$\mathrm{Cat^+(voda) + DmAn\ (kloroform) \rightleftharpoons CatAn\ (kloroform) + Dm^+\ (voda)} \quad (5)$$

$$\mathrm{Cat^+ + DB^- \rightleftharpoons CatDB\ (kloroform)} \quad (6)$$

Uz prednosti poput komercijalne dostupnosti, niske cijene, dobre topljivosti u vodi, te stabilnosti otopine bez efekta kristalizacije, ova metoda ima i mnoge nedostatke, a prvi od njih je upotreba velikih količina kloroforma, kancerogenog organskog otapala, uz koji se povlači i problem povećanih troškova zbrinjavanja otpada. Nadalje, metoda je vrlo subjektivna jer se završna točka detektira vizualno, što predstavlja dodatan problem kod mutnih i obojenih uzoraka, dakle točnost određivanja ovisi isključivo o iskustvu analitičara koji ju izvodi. Između ostaloga, metoda se teško može automatizirati.

### 2.2.2. SPEKTROFOTOMETRIJSKE METODE

Spektroskopija proučava interakcije elektromagnetskog zračenja i tvari. Spektroskopske analitičke metode temelje se na mjerenju količine zračenja uzrokovanog pobuđivanjem valentnih elektrona unutar molekule ili atoma.

Za kvantitativna određivanja anionskih tenzida koristi se spektrofotometrija u ultraljubičastom i vidljivom području (eng. *Ultraviolet-Visible spectroscopy*, UV-VIS), koja se temelji na Beer-Lambertovom zakonu pomoću kojega se može izračunati koncentracija apsorbirajuće tvari koja je proporcionalna apsorbanciji. Za takva mjerenja potrebno je da jedan ili više reaktanata ili produkata apsorbiraju zračenje ili da se apsorbirajući indikator doda u otopinu analita.

Spektrofotometrijske tehnike su pogodne za automatizaciju određivanja što je rezultiralo primjenom tehnike s injektiranjem u protok (eng. *Flow Injection Analysis*, FIA) za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama.

*MBAS metoda*

MBAS metoda je standardna metoda za određivanje niskih koncentracija anionskih tenzida u otpadnim vodama [22]. Ova metoda je slična titraciji u dvije faze, ali se njome ne mogu određivati sapuni, jer se određivanje izvodi u kiselom mediju, dok se sapuni određuju u alkalnom području. To je ekstrakcijsko-spektrofotometrijska metoda koja se koristi već više od pola stoljeća za kvantitativno određivanje niskih koncentracija anionskih tenzida. Temelji se na stvaranju ionskog asocijata između anionskog tenzida ($An^-$) i kationske boje – metilenskog plavila ($MB^+$), koji se zatim ekstrahira pogodnim organskim otapalom (kloroformom), a sama boja u njemu nije topljiva. Reakcija nastajanja ionskog asocijata (MBAn) prikazana je **jednadžbom 7.** Nakon ekstrakcije slijedi spektrofotometrijsko mjerenje pomoću spektrofotometra, pri valnoj duljini od 650 nm [23].

$$\mathrm{MB^+ + An^- \rightleftharpoons MBAn} \tag{7}$$

Ova metoda, kao i titracija u dvije faze, ima više nedostataka nego prednosti, i ti su nedostatci isti kao i kod titracije u dvije faze. Glavni nedostatak je primjena velikih količina kloroforma, a osim njega problem stvara i dugo vrijeme analize te nemogućnost detekcije obojenih uzoraka.

### 2.2.3. KROMATOGRAFSKE METODE

Kromatografske metode su grupa analitičkih separacijskih metoda. Od kromatografskih tehnika za određivanje anionskih tenzida u upotrebi su plinska kromatografija (eng. *Gas Chromatography*, GC), tekućinska kromatografija (eng. *Liquid Chromatography,* LC) i tekućinska kromatografija visoke učinkovitosti (eng. *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC). Ove metode su precizne i točne i zato su našle široku primjenu u određivanju ne samo anionskih, nego i ostalih vrsta tenzida. Odvajanje i identifikacija tenzida mogu biti zahtjevni zbog njihove raznovrsnosti te složenosti uzoraka. Pomoću ovih metoda moguće je istovremeno odrediti više različitih tenzida u smjesi u vrlo kratkom vremenu. U 1980-im godinama se najčešće upotrebljavala GC u kombinaciji s masenom spektrometrijom (eng. *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*, GC-MS) [24-26]. 1990-ih godina najviše se koristila HPLC metoda [27, 28]. Mnogi alkilbenzensulfonati, kao najčešće korišteni anionski

tenzidi, nemaju kromofore, stoga ih je nemoguće odrediti pomoću UV detektora. Zato se danas najčešće upotrebljava tekućinska kromatografija u kombinaciji s masenom spektrometrijom (eng. *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*, LC-MS) [29, 30]. Također, HPLC metoda u kombinaciji sa *evaporative light-scattering* detektorom (ELSD) je sve češća za analizu tenzida koji također nemaju kromofore [31-36].

## 2.3. POTENCIOMETRIJA

Elektroanalitičke metode pripadaju analitičkim postupcima kod kojih se podatci o određivanoj kemijskoj vrsti (npr. koncentraciji i aktivitetu) dobivaju na temelju međusobno razmjernih električnih veličina, tj. s pomoću električnog napona, električne struje, električnog otpora ili električnog naboja [22].

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Potenciometrijska mjerenja se provode korištenjem dviju elektroda: referentne i indikatorske. Ako se dvije elektrode povežu elektrolitski kako bi se mjerio učinak promjene koncentracije sudionika sustava na razliku potencijala kroz dvosloj, dobije se elektrokemijska ćelija. Mjerena razlika potencijala između tih dviju elektroda zove se elektrodni potencijal. Standardni elektrodni potencijal određen je mjerenjem relativnih elektrodnih potencijala uz standardne uvjete u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Potencijal standardne vodikove elektrode prema konvenciji iznosi 0 V pri svim temperaturama [37].

Mjerenje napona potenciometrijske ćelije odvija se tako da kroz ćeliju teče jako mala struja (gotovo jednaka nuli) koja ne utječe na mjerljivo stanje ravnoteže na elektrodama, zbog čega se može reći da kroz ćeliju zapravo ne teče struja. Mjereni potencijal je proporcionalan logaritmu aktiviteta analita. Ako su kemijske reakcije na elektrodama elektrokemijski reverzibilne, potenciometrijom se mogu odrediti parametri poput promjene slobodne entalpije, konstante ravnoteže, aktiviteta (koncentracija) i koeficijenata aktiviteta mnogih kemijskih vrsta u otopinama [37].

Za mjerenje razlike potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije koriste se potenciometri i voltmetri s velikom ulaznom impedancijom (pH-metri, tj. pIon-metri), koji omogućuju mjerenje razlike potencijala uz minimalan tok struje kroz elektrokemijsku ćeliju [37].

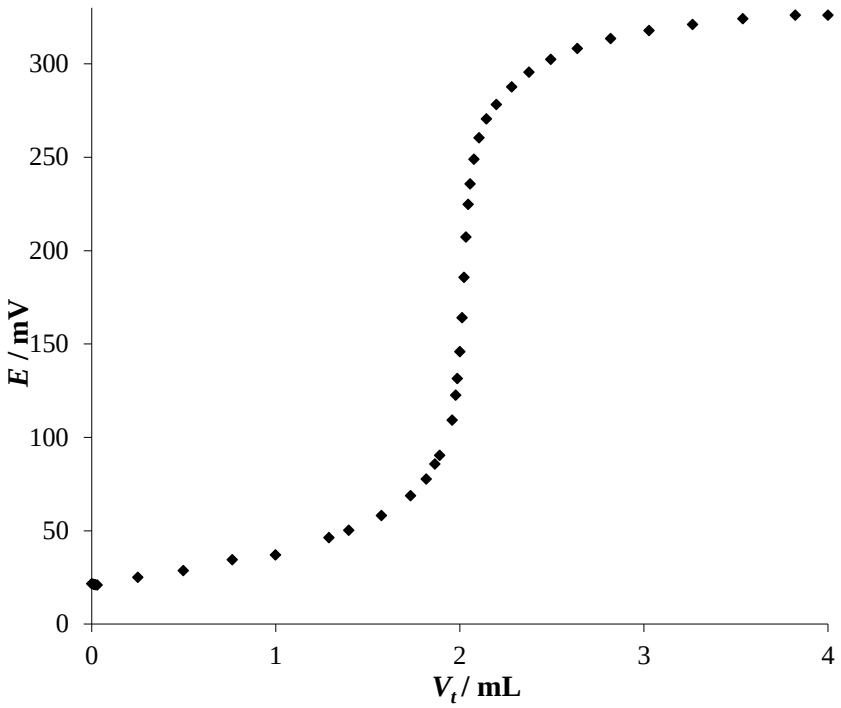
Potenciometrijska mjerenja mogu se izvoditi dvjema metodama: potenciometrijskom titracijom i direktnom potenciometrijom.

### 2.3.1. POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA

Potenciometrijska titracija je volumetrijska metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između referentne i indikatorske elektrode u funkciji dodanog volumena reagensa (titransa). Potenciometrijske titracije se mogu provoditi ručno ili pomoću automatskih titratora (završna točka se određuje automatski). Metoda se temelji na određivanju nepoznate koncentracije ispitivane otopine titracijom s nekom standardnom otopinom pri čemu dolazi do nagle promjene potencijala na indikatorskoj elektrodi iz koje se može odrediti volumen ekvivalencije reakcije u ćeliji, odnosno završnu točku titracije [38]. Promjena potencijala indikatorske elektrode u blizini točke ekvivalencije je nagla (skokovita), a slijedi iz Nernstove jednadžbe (objašnjeno u poglavlju 2.3.5.2.), logaritamska je funkcija relativne promjene koncentracije aktivnog iona, te je najveća u točki ekvivalencije. Relativna promjena koncentracije od deset puta uzrokuje promjenu potencijala od 59 mV kod jednovalentnog, te 29,5 mV kod dvovalentnog aktivnog iona [37].

Na **slici 8** prikazan je oblik promjene potencijala indikatorske elektrode (oblik titracijske krivulje) u ovisnosti o volumenu dodanog titransa iscrtan iz eksperimentalnih točaka dobivenih mjerenjem potencijala nakon pojedinačnih dodataka određenih volumena titransa. Oblik i visina skoka potencijala na potenciometrijskoj titracijskoj krivulji ovise o [37]:

- svojstvima kemijske reakcije na kojoj se temelji potenciometrijska titracija – u kompleksnim reakcijama skok potencijala je viši kada je stabilnost nastaloga kompleksa veća;
- koncentraciji aktivnih iona – što je manja koncentracija, to je manji skok potencijala.




***Slika 8.*** Oblik titracijske krivulje dobivene potenciometrijskom titracijom.

### 2.3.2. DIREKTNA POTENCIOMETRIJA

Direktna potenciometrijska mjerenja predstavljaju brzu, jednostavnu i pogodnu metodu određivanja aktiviteta mnogih kemijskih vrsta. Metoda se temelji na mjerenju razlike potencijala između indikatorske i referentne elektrode uronjene u ispitivanu otopinu, a napon ćelije ovisan je samo o aktivitetu ionske vrste na koju je indikatorska elektroda osjetljiva [38]. Metoda je nedestruktivna, dakle ispitivani uzorak se može dalje upotrijebiti. Kako su indikatorske elektrode selektivne, mjerenje se može izvoditi bez prethodnog odjeljivanja određivane ionske vrste iz otopine u kojoj se nalazi. Unatoč svojoj jednostavnosti i brzini, primjena ove metode nije široka jer je često teško odrediti aktivitet ispitivane kemijske vrste zbog utjecaja interferirajućih iona, koji utječu na potencijal elektrode [37].

### 2.3.3. REFERENTNE ELEKTRODE

Referentne elektrode služe kao standardi prema kojima se mjere potencijali indikatorskih elektroda ili prema kojima se regulira vanjski napon kojeg se dovodi na indikatorsku elektrodu. Referentne elektrode se izrađuju korištenjem prikladnih redoks-sustava kojima se

mogu prilično lako regulirati aktiviteti oksidirane i reducirane kemijske vrste. Time se postiže stalan potencijal referentne elektrode. Sustav mora biti elektrokemijski reverzibilan da bi se poremećena redoks-ravnoteža što prije ponovno uspostavila [37].

Najpoznatije referentne elektrode su standardna vodikova elektroda, srebro/srebrov klorid elektroda i kalomelova elektroda.

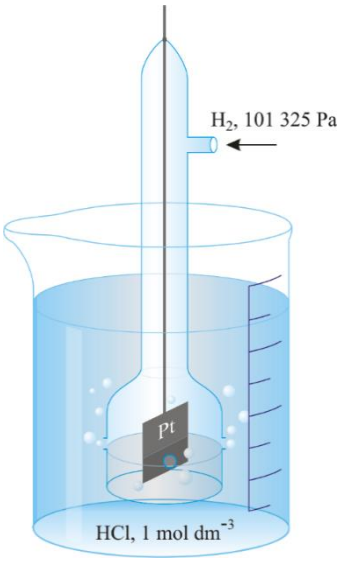
#### *2.3.3.1. Vodikova elektroda*

Standardna vodikova elektroda (**slika 9**) je univerzalna referentna elektroda koja je kao takva izabrana međunarodnom konvencijom. Standardna vodikova elektroda sastoji se od elektrode od spužvaste platine uronjene u otopinu vodikovih iona aktiviteta $a$=1, kroz koju se propušta plinoviti vodik pod tlakom od $10^5$ Pa (1 bar). Temelji se na redoks-sustavu prikazanom **jednadžbom 8** [37]:

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \tag{8}$$

Standardna vodikova elektroda u članku dogovorno se prikazuje uvijek lijevo, a shematski prikaz članka je prikazan **jednadžbom 9** [37]:

$$Pt|H_2(a = 1)|H^+(a = 1) \tag{9}$$




***Slika 9.*** Shematski prikaz standardne vodikove elektrode [39].

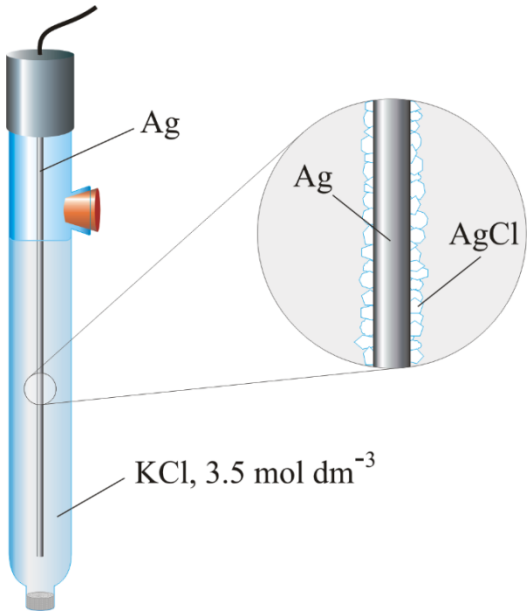
### *2.3.3.2. Srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) elektroda*

Standardna vodikova elektroda nije praktična za upotrebu i njeno održavanje je zahtjevno, pa se umjesto nje koriste druge (sekundarne) referentne elektrode, a najčešće se koristi upravo Ag/AgCl elektroda, i to zbog svoje jednostavnosti, neotrovnosti, niske cijene i stabilnosti. Potencijali sekundarnih referentnih elektroda određeni su u odnosu prema vodikovoj elektrodi. Ova elektroda (**slika 10**) se sastoji od srebrne žice, presvučene tankim slojem srebrova(I) klorida, uronjene u otopinu kalijevog klorida poznate koncentracije i zasićenog srebrovim kloridom. Aktivitet $Ag^+$ iona i potencijal elektrode regulirani su koncentracijom kloridnih iona u otopini. Shematski prikaz članka je prikazan **jednadžbom 10** [37].

$$\mathrm{Ag}|\mathrm{AgCl}_{(zas)}, \mathrm{KCl}_{(zas)} \tag{10}$$

Rad ove elektrode zasniva se na reakciji prikazanoj **jednadžbom 11** [37].

$$\mathrm{AgCl} + \mathrm{e}^- \rightleftharpoons \mathrm{Ag} + \mathrm{Cl}^- \ (E° = 0{,}222\ \mathrm{V\ pri\ 25\ °C}) \tag{11}$$




***Slika 10.*** Shematski prikaz srebro/srebrov klorid elektrode [40].

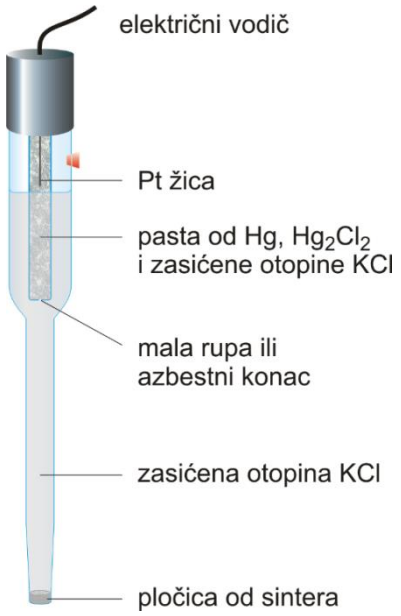
### *2.3.3.3. Kalomelova elektroda*

Kalomelova elektroda (**slika 11**) je druga najčešće korištena sekundarna referentna elektroda. Sastoji se od unutrašnje i vanjske cijevi. U unutrašnjoj cijevi nalazi se pasta od žive, kalomela (kalomel je trivijalno ime za živin(I) klorid, $Hg_2Cl_2$) i otopine kalijeva klorida u koju je uronjena platinska žica. Ta pasta sadrži mali otvor na dnu pomoću kojega je spojena s otopinom kalijeva klorida u vanjskoj cijevi. Veza s otopinom analita ostvaruje se preko sinterirane pločice, poroznog stakla ili porozne vlaknaste brtve. Shematski prikaz članka je prikazan **jednadžbom 12** [37].

$$\mathrm{Hg}|\mathrm{Hg_2Cl_{2(zas)}}, \mathrm{KCl}_{(c)} \tag{12}$$

Rad kalomelove elektrode se temelji na elektrodnoj redoks-reakciji prikazanoj **jednadžbom 13** [37].

$$\mathrm{Hg_2Cl_2} + 2\mathrm{e}^- \rightleftharpoons 2\mathrm{Hg} + 2\mathrm{Cl}^- \ (E° = 0{,}256\ \mathrm{V\ pri\ 25\ °C}) \tag{13}$$




***Slika 11.*** Shematski prikaz kalomelove elektrode. [41]

### 2.3.4. INDIKATORSKE ELEKTRODE

Indikatorske elektrode mogu se, prema načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda–otopina, podijeliti na:

1) kovinske elektrode;
2) selektivne (membranske) elektrode.

Razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina nastaje zbog elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Pritom dolazi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini, što uzrokuje razliku potencijala između elektrode i otopine koja je u dodiru s elektrodom. Na osnovi razlike u načinu nastajanja potencijala na indikatorskoj elektrodi, postoji redoks-potenciometrija (potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetima oksidiranog i reduciranog oblika redoks-sustava), te pH, pA ili pM potenciometrija, ovisno o tome da li se radi o selektivnoj elektrodi za mjerenje aktiviteta (koncentracije) vodikovih iona (pH), aktiviteta aniona (pA) ili aktiviteta metalnih iona (pM) [37].

#### *2.3.4.1. Kovinske eletrode*

Kod kovinskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda–otopina posljedica je redoks-reakcija na elektrodi. Kovinske elektrode dijele se na elektrode prvog reda, drugog reda, trećeg reda, te inertne redoks-elektrode [37].

Kod kovinskih elektroda 1. reda razlika potencijala nastaje kao posljedica redoks-reakcije na elektrodi. Na aktivnoj površini kovinske elektrode na kojoj je uspostavljena dinamička ravnoteža između metala i njegovih iona u otopini javlja se potencijal koji je za redoks-sustav prikazan **jednadžbom 14.** Povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini, potencijal elektrode postaje pozitivniji, a smanjenjem koncentracije negativniji [37].

$$\mathrm{M}^{z+} + ze^{-} \rightleftharpoons \mathrm{M} \tag{14}$$

Kovinske elektrode 2. reda daju odziv na koncentraciju aniona koji stvara slabo topljive taloge ili stabilne komplekse s kationima metala. Primjer takvih elektroda su već spomenute referentne elektrode kalomelova i Ag/AgCl elektroda [37].

Kod kovinskih elektroda 3. reda uspostavljena je dinamička ravnoteža između metala i dvije teško topljive soli s njihovim zajedničkim ionom ili između metala i dva stabilna kompleksa s njihovim zajedničkim ligandom. Elektrodni potencijal je u funkciji koncentracije nekog iona, ali ne iona metala od kojeg je elektroda načinjena. Potencijal ovih elektroda ovisi o koncentraciji njihovog iona u otopini, ali njegova je koncentracija kontrolirana koncentracijom zajedničkog iona ili liganda. Koncentracija zajedničkog iona ili liganda opet je u ovisnosti o koncentraciji drugog iona [37].

Inertne redoks-elektrode su elektrode načinjene od ugljika ili plemenitih (inertnih) metala, kao što su platina, zlato ili paladij, koji ne sudjeluju u reakciji, već samo prenose elektrone drugog redoks-sustava [37].

#### *2.3.4.2. Selektivne (membranske) elektrode*

Kod membranskih elektroda potencijal elektrode posljedica je promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona (npr. ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom) kroz međusloj membrana-ispitivana otopina [37].

*Membrane*

Membrana je tanki film čvrstog, polutekućeg ili tekućeg materijala, kojom se razdvajaju dvije tekuće faze [37].

Prema prirodi veznih mjesta preko kojih se uspostavlja interakcija između ionske vrste iz otopine s površinom membrane, membrane se mogu podijeliti na one koje imaju usidrena (nepomična) vezna mjesta i one koje imaju pomična vezna mjesta [37].

Prema veličini pora i načinu njihova djelovanja tijekom prijelaza čestica iz jedne faze u drugu, membrane se dijele na:

1) Neselektivne membrane velikih pora – Takve membrane sprječavaju miješanje otopina dviju faza, ali ioni mogu nesmetano prolaziti. Zbog razlike u koncentraciji i pokretljivosti iona u različitim fazama, na membrani se uspostavlja razlika potencijala – difuzijski potencijal. Membrane mogu biti načinjene od poliakrilamidnog gela koji u porama može sadržavati i otopine soli koje čine elektrolitni most (kontakt) između dviju otopina [37].

2) Semipermeabilne membrane – Ove membrane, koje djeluju kao sita, omogućuju prolaz iz jedne u drugu fazu samo česticama određene veličine. Takve membrane su dobre za dijalizu jer propuštaju čestice manjih dimenzija, a većima ne dopuštaju prolazak. Uz difuzijski potencijal, na ovim se membranama stvara i Donnanov potencijal – razlika potencijala uvjetovana selektivnim propuštanjem iona [37].
3) Permselektivne membrane – Kod ovih membrana razlika potencijala se uspostavlja kroz međusloj na površini membrane koji nastaje kao posljedica kemijske interakcije određene kemijske vrste iz otopine s kemijskom vrstom unutar membrane ili reakcijom kemijske vrste iz otopine s kemijskom vrstom nanesenom na površinu inertne membrane ili otopljenom u otapalu. U ovu vrstu membrana pripadaju ion-selektivne membrane [37].
4) Membrane veće debljine – U ovih membrana razlika potencijala na obje granice se uspostavlja kao posljedica interakcije materijala membrane s određenom kemijskom vrstom u otopini. Kroz membranu se uspostavlja gradijent difuzijskog potencijala. U ovu vrstu membrana pripada staklena membrana unutar staklene elektrode [37].

### 2.3.5. ION-SELEKTIVNE ELEKTRODE

Ion-selektivne membranske elektrode imaju vrlo široku primjenu u izradi potenciometrijskih senzora. Općenito, senzor je uređaj kojim se detektira i kvantificira vrijednost mjerljivog svojstva tvari (masa, koncentracija, intenzitet svjetla itd.). Kod elektrokemijskih senzora ulazni signal je kemijska veličina, a izlazni električna veličina (jakost struje, napon, naboj ili frekvencija). Ako se elektrokemijska reakcija na dodirnoj granici analita i aktivne tvari senzora odvija spontano i uz ravnotežne uvjete, te ako se pritom uspostavlja razlika električnoga potencijala između oksidiranog i reduciranog oblika sustava, tada se govori o potenciometrijskim senzorima za mjerenje odziva (napona), odnosno razlike električnog potencijala na graničnoj površini elektrolitna otopina–krutina. Potenciometrijski senzori omogućuju određivanje željenog analita u prisutnosti interferirajućih sastojaka i mogu selektivno prepoznati analit, za čije je vezanje odgovoran element za prepoznavanje (eng. *recognition element*), odnosno receptor. Idealno, to su osjetne naprave potencijal kojih ovisi o aktivitetu samo jedne molekulske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji [37].

Ion-selektivne elektrode se, prema sastavu membrane, dijele na elektrode s kristalnom membranom, elektrode s nekristalnom membranom i specijalne ionsko-selektivne elektrode.

Elektrode s čvrstom kristalnom membranom sadrže membrane načinjene od teško topljivih soli metala, koje su selektivne na ione sadržane u kristalu membrane (npr. $Ag^+$, $Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$, $S^{2-}$, $F^-$, $Cl^-$, $I^-$, $SCN^-$ i $CN^-$). Potencijal kristalnih membranskih elektroda nastaje kao posljedica stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane, te ovisi o aktivitetu aktivnog iona. Električni kontakt s unutrašnjom stranom membrane ostvaruje se preko elektrolitne otopine u koju se uranja unutrašnja referentna elektroda [37].

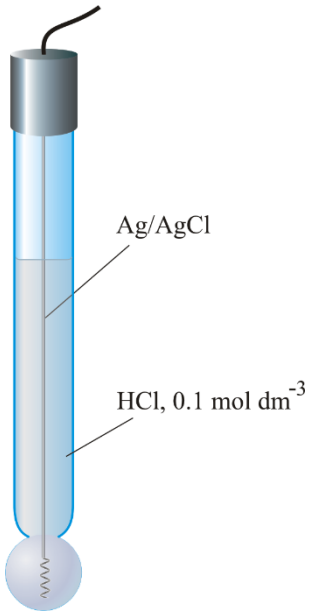
Kod elektroda s nekristalnom membranom aktivna tvar (ionske ili nenabijene specije) je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu (nosaču), koji može biti porozan (npr. mikroporozni filtar) ili neporozan (npr. staklo, PVC). Najčešći nosivi materijal je silikonska guma zbog čijih se svojstava dobiva čvrsta i elastična membrana. Osim silikonske gume, rabe se i polimeri na bazi polietilena i dimetilpolisiloksana. Selektivne elektrode s heterogenom membranom upotrebljavaju se za određivanje iona $Ag^+$, $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $CN^-$, $SCN^-$ i $S^{2-}$. Električni kontakt s unutrašnjom stranom membrane ostvaruje se preko elektrolitne otopine u koju se uranja unutrašnja referentna elektroda. U ove elektrode pripadaju staklena elektroda i elektrode s tekućom membranom [37].

Staklena elektroda je jedna od prvih membranskih elektroda i selektivna je na $H^+$ ione. Staklena elektroda se obično izrađuje kao kombinirana elektroda u kojoj se referentna i indikatorska elektroda nalaze u istom tijelu (**slika 12**). Kod staklene elektrode između dviju otopina odvojenih tankom staklenom membranom pojavljuje se razlika potencijala koja ovisi o razlici aktiviteta $H^+$ iona u otopinama koje su odvojene membranom. Unutar membrane nalazi se otopina elektrolita u koju je uronjena unutrašnja referentna elektroda (najčešće Ag/AgCl), koja se preko oklopljene žice spaja s voltmetrom (pH-metrom) koji mjeri potencijal elektrode koja ima Nernstovski odziv na $H^+$ ione. Membrana se aktivira vlaženjem vodom jer na suha stakla pH ne utječe, a elektroda se kondicionira u blago kiseloj otopini. Membrane se izrađuju od stakla specijalnog kemijskog sastava. Tipični sastav stakla „Corning 15“, izražen u molarnim udjelima, čini: 21,4 % $Na_2O$, 6,4 % CaO i 72 % $SiO_2$ [37].

U elektroda s tekućom membranom razlika potencijala uspostavlja se reakcijom ionske izmjene na dodirnoj površini između ispitivane otopine i membrane koja sadrži aktivnu tvar otopljenu u hidrofobnom otapalu. Pošto se mjerenja većinom izvode u vodenim otopinama, svi sastojci membrane su hidrofobni. Hidrofobno otapalo membrane je odvojeno od ispitivane otopine poroznom staklenom ili keramičkom pločicom, čime je spriječeno miješanje hidrofobnog otapala membrane s ispitivanom vodenom otopinom, ali je omogućen

prijelaz iona iz jedne faze u drugu. U tekućim membranama aktivne tvari (ioni ili neutralne makromolekule) selektivno stvaraju komplekse s određenim ionima. Zato kroz granicu membrane s otopinom prolaze samo ioni koji s aktivnom tvari membrane čine komplekse. U današnje vrijeme se izrađuju tekuće membrane od organskog polimernog gela u kojima je aktivna tvar otopljena u prikladnom otapalu. Te membrane imaju bolja svojstva od klasičnih tekućih membrana [37].

Elektrode s tekućom membranom mogu sadržavati pozitivno nabijeni mobilni prenosilac kao aktivnu tvar (osjetljive su na promjenu aktiviteta aniona), negativno nabijeni mobilni prenosilac kao aktivnu komponentu (pa su osjetljive na promjenu aktiviteta kationa), te mogu sadržavati nenabijeni mobilni prenosilac kao aktivnu komponentu (osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa) [37].




***Slika 12.*** Shema kombinirane staklene elektrode [42].

U specijalne ionsko-selektivne elektrode pripadaju:

1) Elektrode kod kojih se električni kontakt s unutrašnjom stranom membrane ostvaruje preko metalnog električnog vodiča koji je u izravnom kontaktu s membranom;
2) Ružičkina Selektroda – modifikacija rabljene grafitne elektrode na čiju se radnu površinu nanosi aktivna tvar membrane, a kao nosač aktivne tvari upotrebljava se hidrofobni grafitni prah smješten u teflonskoj cijevi;
3) Elektrode za plinove – upotrebljavaju se za mjerenje koncentracije ili parcijalnih tlakova plinova $NH_3$, $CO_2$, $SO_2$, $NO_2$, HF, $H_2S$ i HCN, a rad im se temelji na reakciji

plinova s vodom prilikom čega reakcijom ionizacije nastaju ioni, a mjerenjem aktiviteta jednog od stvorenih iona, određuje se koncentracija plina;

4) Enzimske potenciometrijske elektrode ili bio-senzori – temelje se na specifičnom katalitičkom djelovanju enzima za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste; prostor između površine elektrode i dijafragme ispunjen je materijalom koji sadrži imobilizirani enzim, a katalitičkim djelovanjem enzima na molekulsku vrstu nastaje produkt na koji je elektroda selektivno osjetljiva) [37].

#### *2.3.5.1. Sastav ion-selektivne membrane*

Ion-selektivne membrane su vrlo značajne za potenciometrijske senzore, one određuju karakteristike senzora i ponašanje prema određenim ionima prisutnima u ispitivanoj otopini [38]. Membrane se sastoje od ionofora, lipofilnog dodatka, polimernog matriksa i membranskog otapala ili plastifikatora. Tipična ionsko-selektivna membrana se sastoji od oko 33 % poli(vinil) klorida – PVC, oko 66 % plastifikatora, oko 1 % ionofora, a ostatak je lipofilni dodatak [43].

Kod ovih vrsta membrana postoje pomična vezna mjesta na molekulskim vrstama koje se nazivaju ionoforima. Ionofori mogu biti električki nabijene čestice (tekući ionski izmjenjivači) i električni nenabijeni stvaraoci kompleksa. Ionofori imaju najveći utjecaj na selektivnost ion-selektivnih membrana, stvaraju reverzibilne i prilično jake komplekse s ciljanim ionom, a pritom ne kompleksiraju s drugim ionima. Aktivne tvari ima u masenom udjelu oko 1 %, što odgovara koncentraciji veznih mjesta od $10^{-2}$ mol/L [37, 43].

Lipofilni dodatak je sol neizmjenjivog lipofilnog iona i izmjenjivog protuiona (ion suprotnog naboja od iona analita). Lipofilni dodatak poboljšava selektivnost membrane i održava ukupnu količinu određivanog iona unutar membrane konstantnom. Mijenjanjem količine lipofilnog dodatka u membrani bitno se utječe na selektivnost same membrane. Membrane selektivne na katione kao lipofilno mjesto najčešće sadrže derivate tetrafenilborata, dok membrane selektivne na anione sadrže tetraalkilamonijeve soli [43].

Polimerni matriks osigurava mehaničku stabilnost membrane, smanjuje viskoznost, osigurava dobru mobilnost prilikom izmjene iona i treba biti inertan. Najpopularnija organska matrica je gel poli(vinil) klorida [37].

Plastifikator smanjuje viskoznost i osigurava dobru mobilnost sastojaka membrane, mora biti lipofilan, ne smije otapati membranu, utječe na selektivnost, lipofilnost, topljivost, izlučivanje iz membrane, te na ionsko-izmjenjivačke karakteristike membrane (mora biti kompatibilan s polimerom, a ostali dijelovi membrane moraju biti topljivi u njemu) [43].

#### *2.3.5.2. Elektrodni potencijal ion-selektivne elektrode s tekućom membranom*

Ion-selektivne elektrode s tekućom membranom omogućuju potenciometrijsko određivanje aktiviteta ionskih vrsta u prisutnosti drugih vrsta iona, daju odziv na aktivitet iona analita, a logaritam aktiviteta analita je proporcionalan potencijalu izmjerenom na membrani u odnosu na referentnu elektrodu.

Kako je unutar membrane različit aktivitet ionske vrste od onoga u otopini, na dodirnoj granici nastaje razlika u elektrokemijskom potencijalu te ionske vrste. Ta razlika potencijala i na jednoj i na drugoj granici faza otopina–membrana nastaje spontano i to reakcijom ionske izmjene s obje strane membrane. Da bi membrana mogla služiti kao električno osjetilo, ona mora sadržavati pokretljive nosioce električnog naboja koji prenose električnu struju kroz membranu. Određena količina aktivnih iona prelazi iz jedne faze u drugu (kroz membranu), zbog čega granični slojevi više nisu električki neutralni – jedna strana graničnoga sloja postaje električki pozitivna, a druga negativna. Uspostavlja se termodinamička ravnoteža koja se održava stalnim prijelazom aktivnih iona kroz međusloj [37].

Elektrodni potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetu, odnosno djelatnoj koncentraciji, jedne ili više ionskih tvari s obje strane membrane u otopini elektrolita [37]. U idealnoj otopini na čestice otopljene tvari djeluju samo molekule otapala, ali kod realnih otopina između iona u otopini rastu privlačne sile kako se povećava naboj iona i njihova koncentracija, zbog čega se smanjuje efektivna koncentracija iona u otopini.

Pri standardnim uvjetima, aktivitet svih sudionika reakcije iznosi jedan, kao i čistih krutih tvari (metala), te čistih tekućina (aktivitet otapala u razrijeđenim otopinama nije puno različit od jedan). No, za ionske vrste u otopinama aktivitet nije jednak koncentraciji. Aktivitet je jednak umnošku koeficijenta aktiviteta ($f_i$) i koncentracije ($c_i$) (**jednadžba 15**). U vrlo razrijeđenim otopinama aktivitet je jednak koncentraciji jer je koeficijent aktiviteta jedan [37].

$$a_{\mathrm{i}} = f_{\mathrm{i}} \cdot c_{\mathrm{i}} \tag{15}$$

gdje je: $a_{\mathrm{i}}$ aktivitet iona (i), $f_{\mathrm{i}}$ koeficijent aktiviteta, $c_{\mathrm{i}}$ množinska koncentracija iona u otopini (mol/L).

Za otopine pravih elektrolita koje imaju koncentracije manje od $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L vrijedi Debye-Hückelova jednadžba (**jednadžba 16**) [37]:

$$-\log f_{\mathrm{i}} = \frac{0{,}5 z_{\mathrm{i}}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \tag{16}$$

gdje je: $z_{\mathrm{i}}$ nabojni broj pojedine vrste iona, $I$ ionska jakost otopine.

Ionska jakost otopine izražena je **jednadžbom 17** [37]:

$$I = 0{,}5 \sum_{i=1}^{n} c_i \cdot z_i^2 \tag{17}$$

U teoriji se koeficijent aktiviteta za otopine veće ionske jakosti izračunava iz proširene Debye-Hückelove jednadžbe (**18**):

$$-\log f_{\mathrm{i}} = -\frac{A \cdot z_{\mathrm{i}}^2 \sqrt{I}}{1 + B \cdot r_{\mathrm{i}} \sqrt{I}} \tag{18}$$

gdje su: $A$, $B$ konstante ovisne o temperaturi i prirodi otapala, $r_{\mathrm{i}}$ efektivni ionski radijus.

U praksi se, umjesto Debye-Hückelove jednadžbe, koeficijent aktiviteta za otopine manje ionske jakosti ($I < 0{,}5$) izračunava pomoću Daviesove jednadžbe (**19**):

$$-\log f_{\mathrm{i}} = \mathrm{A} \cdot \mathrm{z_i} \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0{,}2I \right] \tag{19}$$

gdje je: $A$ konstanta (za vodu kao otapalo iznosi 0,512).

Potencijal elektrokemijskog članka izražava se kao razlika između potencijala katode i anode. Dogovorno se pri potenciometrijskim mjerenjima referentna elektroda gleda kao anoda, a

indikatorska kao katoda. Referentna elektroda ima stalan potencijal bez obzira na promjenu aktiviteta iona u otopini, dok indikatorska elektroda na promjenu aktiviteta iona reagira promjenom potencijala. Potencijal elektrokemijskog članka pri potenciometrijskim mjerenjima izražen je **jednadžbom 20**.

$$E = E_{\mathrm{ind}} - E_{\mathrm{ref}} \tag{20}$$

Potencijal ion-selektivne elektrode ovisi o aktivitetima ionskih vrsta u membrani i u otopini analita, što je prikazano Nernstovom jednadžbom (**21**):

$$E = \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \ln \frac{a_{\mathrm{A,w}}}{a_{\mathrm{A,M}}} \tag{21}$$

gdje su: $E$ elektrodni potencijal, $E°$ standardni elektrodni potencijal, $R$ (univerzalna) plinska konstanta (8,3143 J/K·mol), $T$ termodinamička temperatura, $F$ Faradayeva konstanta (96 487 C/mol), $a_{\mathrm{A,w}}$ aktivitet aktivnog iona (A) vodenoj otopini analita (w), $a_{\mathrm{A,M}}$ aktivitet aktivnog iona (A) u membranskoj fazi (M).

Kod ion-selektivnih indikatorskih elektroda se u unutarnjoj otopini elektrode aktivitet aktivne ionske vrste drži konstantnim. Ako se aktivitet aktivne ionske vrste na unutarnjoj strani membrane, $a_{\mathrm{A,M}}$, održava konstantnim, onda je ukupna razlika potencijala kroz membranu ovisna samo o aktivitetu aktivne vrste u vanjskoj otopini, odnosno u otopini analita, $a_{\mathrm{A,w}}$. Ta je ovisnost iskazana **jednadžbom 22** [37].

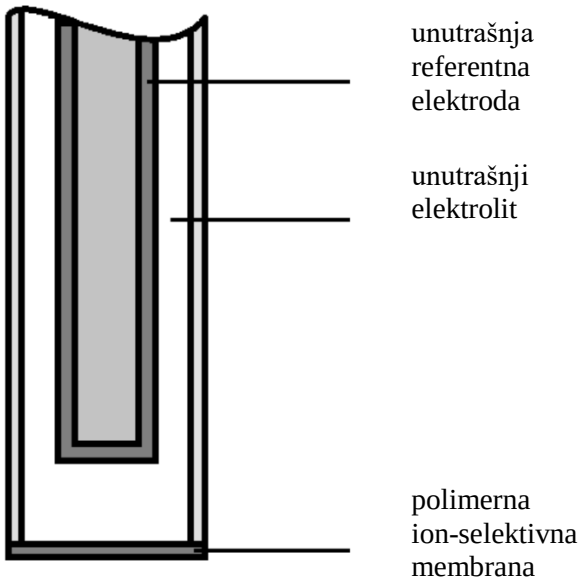
$$E = \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \ln a_{\mathrm{A,w}} \tag{22}$$

#### *2.3.5.3. Tenzidne ion-selektivne elektrode*

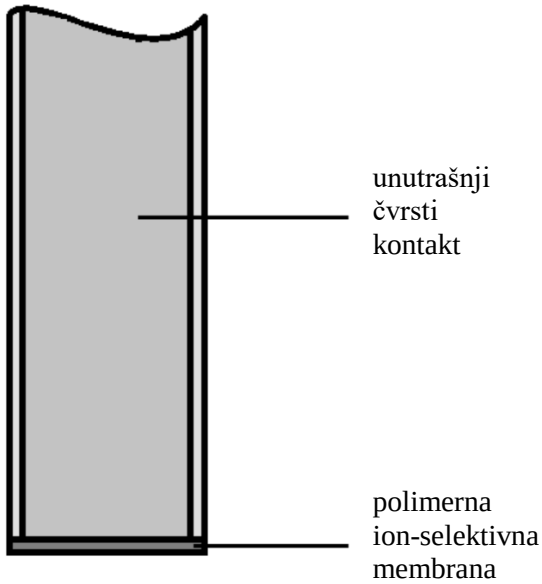
Tenzidne ion-selektivne elektrode se upotrebljavaju kao potenciometrijski senzori, najčešće za određivanje završne točke titracije, iako su istraživana i direktna potenciometrijska određivanja tenzida [44]. Direktna potenciometrijska određivanja ionskih vrsta u otopinama nisu prikladna za određivanje većih koncentracija iona u otopinama jer je potencijal indikatorske elektrode s Nernstovim odzivom logaritamska funkcija koncentracije iona u

otopini, zbog čega već jako male razlike u koncentraciji uzrokuju promjenu potencijala elektrode, te postoji prevelika razlika između aktiviteta i stvarne koncentracije iona u otopini. Zato se tenzidne ion-selektivne elektrode najčešće koriste za određivanje završne točke potenciometrijske titracije [37].

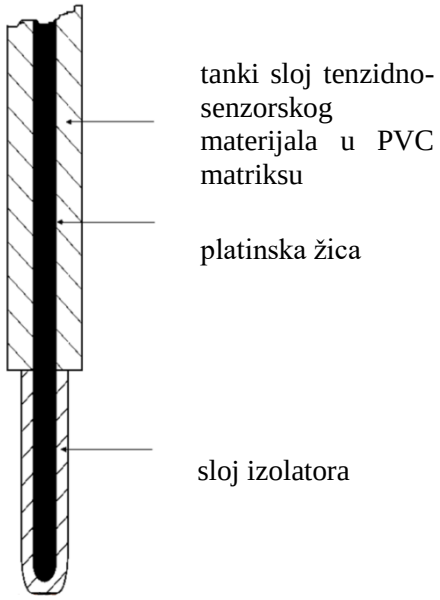
Najčešće korišteni potenciometrijski senzori za određivanje tenzida su elektrode s plastificiranom PVC membranom koja je s obje svoje strane u kontaktu s otopinama. S unutrašnje strane membrana je u kontaktu s referentnim elektrolitom, a s vanjske strane s otopinom analita. Shema takve elektrode prikazana je na **slici 13.** Postoje i elektrode s PVC membranom i unutrašnjim čvrstim kontaktom (najčešće je čvrsti kontakt grafit), kao što je prikazano na **slici 14**, te elektrode s presvučenom žicom bez unutarnje referentne otopine (engl. *coated-wire electrode*, CWE), koje sadrže PVC membranu i unutrašnji čvrsti kontakt, kod kojih je PVC membrana nanesena na štapić (najčešće grafitni), što je vidljivo iz **slike 15.** Zbog jednostavne pripreme i boljih i stabilnijih odzivnih svojstava, elektrode s PVC membranom i čvrstim kontaktom i presvučenom žicom su našle široku primjenu.




***Slika 13.*** Shema tipične ion-selektivne elektrode s tekućom polimernom membranom i unutrašnjim elektrolitom.




***Slika 14.*** Shema ion-selektivne elektrode s tekućom polimernom membranom i unutrašnjim čvrstim kontaktom.




***Slika 15.*** Shema ion-selektivne *coated-wire* elektrode [45].

Ioni tenzida imaju svojstvo da stvaraju ionske asocijate s ionima suprotnog naboja (**jednadžba 2**) i to je svojstvo princip potenciometrijskih titracija. Kationi mogu biti kvaterni amonijevi ioni, arsonijev, piridinijev ili fosfonijev ion, zatim bazne boje, veliki kompleksni kationi nastali iz metalnih iona i neutralnih liganada, veliki organski kationi lipofilnog karaktera, dok anioni mogu potjecati od anionskih tenzida, te mogu biti veliki organski i anorganski anioni lipofilnog karaktera.

Budući da se ovaj rad temelji na određivanju anionskih tenzida, elektromotorna sila koja se uspostavlja na membrani senzora uronjenog u otopinu anionskog tenzida (analita) definirana je Nernstovim izrazom prikazanim **jednadžbom 23**. Nernstova jednadžba predstavlja jednadžbu pravca u kojoj je logaritam aktiviteta anionskog tenzida u linearnoj ovisnosti o potencijalu elektrode. Predznak ispred nagiba pravca je negativan jer se radi o anionskim tenzidima, dok bi u slučaju određivanja kationskih tenzida predznak bio pozitivan.

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln a(An^-) \qquad (23)$$

gdje je: $a(\mathrm{An}^-)$ aktivitet anionskog tenzida.

Preuređivanjem **jednadžbe 23**, odnosno uvrštavanjem konstantnih vrijednosti (*R*, *T*, *F*), te pretvaranjem prirodnog logaritma u dekadski, dobije se **jednadžba 24**.

$$E = E^0 - S \cdot \log a(An^-) \tag{24}$$

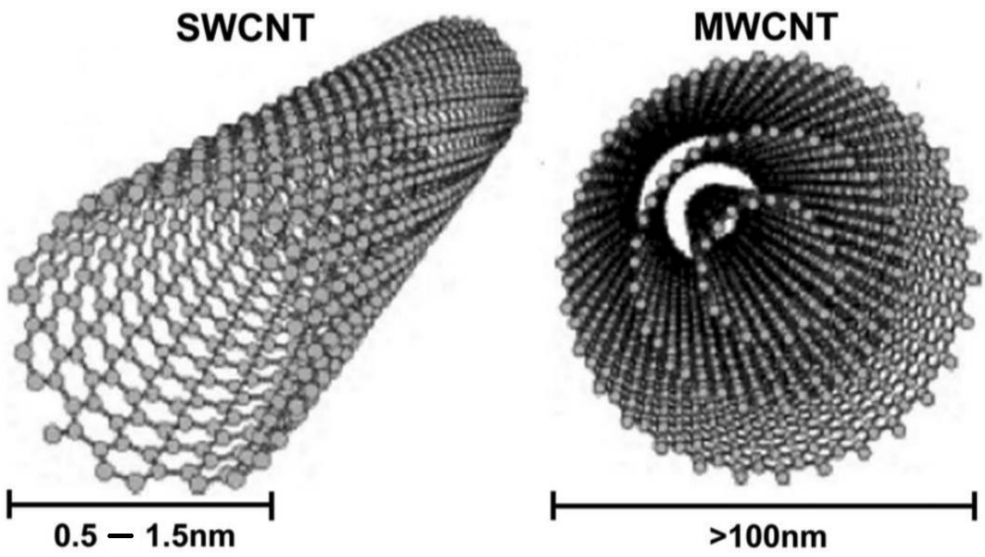
gdje je: S, predstavlja omjer $RT/z_iF$, Nernstov nagib elektrode, odnosno nagib pravca. Nernstov nagib iznosi 0,0590 V (59 mV) za jednovalentne katione i 0,0295 V (29,5 mV) za dvovalentne katione. Nernstov nagib elektrode vrijedi samo kada elektroda pokazuje odziv jedino na ione analita.

#### *2.3.5.4. Elektrode s višestjenčanim ugljikovim nanocjevčicama*

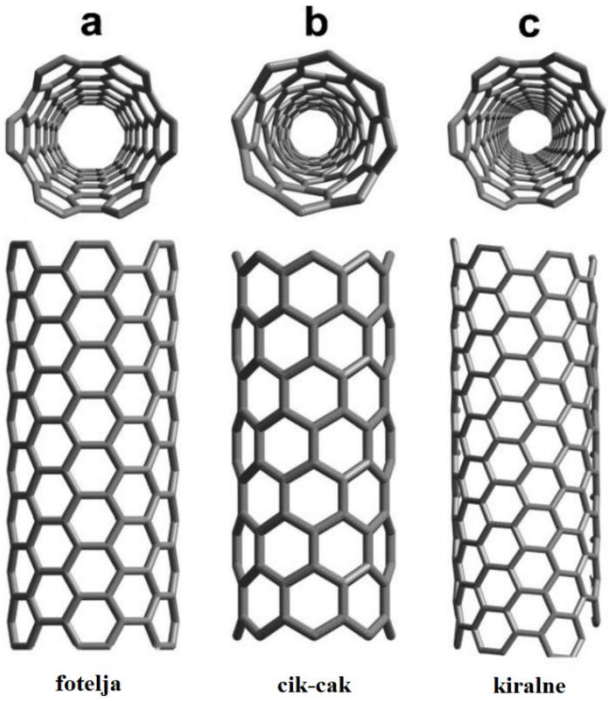
Ugljikove nanocjevčice (eng. *Carbon Nanotubes*, CNT) su u posljednje vrijeme na glasu kao „čudesni materijal“ koji je našao najraznovrsniju primjenu zbog odličnih električnih, magnetskih i mehaničkih svojstava. CNT su 100 puta jače od čelika, ali su puno lakše i fleksibilnije, zbog čega mogu ojačati gotovo svaki materijal. CNT provode toplinu i struju puno bolje od bakra. Zbog ovakvih svojstava primjenjuju se u nanotehnologiji, elektronici, znanosti o materijalima i biomedicini.

CNT su cjevastoga oblika, načinjene su od ugljika, točnije od slojeva grafena koji se oblikuju na način da tvore cijev, i nanometarskih su dimenzija. Karakteristike CNT ovise o načinu slaganja slojeva grafena, pa se CNT mogu ponašati kao vodiči ili poluvodiči. Najopćenitija podjela CNT je na jednostjenčane (eng. *single-walled carbon nanotubes*, SWCNT) i višestjenčane (eng. *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT). Njihova struktura prikazana je na **slici 16.** SWCNT imaju jedan sloj grafena omotan u oblik šuplje cijevi, dok MWCNT imaju više slojeva grafena omotanih jedan oko drugoga u obliku koncentrično poredanih šupljih cijevi kojima se promjer konstantno povećava. Slojevi grafena mogu biti zarolani na različite načine, pa tako postoji tri tipa nanocjevčica: fotelje, cik-cak i kiralne (**slika 17**). Tih slojeva grafena može biti minimalno dva, dok je maksimalan broj u teoriji neograničen. Cijevi na određenoj udaljenosti jednu od druge drže međumolekulske sile [46].

Svaki atom ugljika u sloju grafena je kovalentno vezan za tri susjedna ugljikova atoma preko tri $sp^2$ hibridizirane molekulske orbitale, čija tri hibridizirana elektrona sudjeluju u stvaranju tri σ veze. Četvrti, delokalizirani, valentni elektron, sudjeluje u stvaranju π veze. Takva struktura odgovorna je za svojstva vodljivosti CNT, odnosno o njoj ovisi hoće li CNT biti vodič ili poluvodič [47].




***Slika 16.*** Struktura SWCNT i MWCNT [48].




***Slika 17.*** Tipovi nanocjevčica [49].

Zbog iznimnih svojstava poput jedinstvene strukture, velike aktivne površine, velike provodljivosti, iznimnih mehaničkih svojstava i visoke stabilnosti, CNT se sve češće primjenjuju u izradi potenciometrijskih senzora. Upotreba CNT u sastavu membrane senzora poboljšava električnu provodljivost i mehanička svojstva polimernog matriksa. Takvi senzori su vrlo učinkoviti, daju brz odziv, niže granice detekcije i široko mjerno područje [50].

#### *2.3.5.5. Osobine potenciometrijskih tenzidnih senzora*

Potenciometrijski tenzidni senzori su vrlo osjetljivi uređaji, koji rade u širokom dinamičkom području, kompaktni su, mogu se minijaturizirati, ne troše puno električne energije (instrumenti se mogu napajati i s baterijom, što je važno za terenske analize), dobro se ponašaju u otopinama elektrolita u kojima se određuju aktiviteti, odnosno koncentracije. Uz više prednosti, nego nedostataka, ovi uređaji ipak imaju nekoliko mana. Neke od njih su skidanje (trošenje) senzorskog materijala u realnim uzorcima, osjetljivost na elektromagnetska polja, zagađivanje površine, ograničena selektivnost [37].

Najvažnije osobine senzora su selektivnost, osjetljivost, točnost, preciznost, mjerno područje, granica detekcije, vrijeme odziva i radni vijek.

Selektivnost je mogućnost određivanja analita u prisutnosti drugih interferirajućih kemijskih vrsta koje utječu na signal odziva. Kod elektroda s tekućim membranama koncentracija veznih mjesta je određena koncentracijom ionofora. Da bi elektroda, odnosno membrana, bila selektivna na određenu kemijsku vrstu, ona mora biti izrađena od prikladnog ionofora koji će se selektivno vezati za ione analita. Selektivnost je u praksi određena elementom za prepoznavanje (receptorom), koji je odgovoran za selektivno vezanje analita na senzor. Senzor je selektivan ako je signal samo u funkciji koncentracije analita. Zbog interakcije analita i receptora dolazi do promjene elektrodnog potencijala receptora u funkciji koncentracije analita, kojeg pretvornik pojačava (pri nultoj struji), obrađuje i prikazuje u pogodnom obliku [37].

Osjetljivost je svojstvo metode ili instrumenta da razlikuje uzorke analita različitih koncentracija i određena je receptorom i pretvornikom. Može se povećati uvođenjem dodatnih stupnjeva pojačavanja signala čime se može povećati preciznost senzora i sniziti granica detekcije.

Točnost je mjera odstupanja rezultata dobivenih eksperimentalnim mjerenjem od teorijske (očekivane) vrijednosti, odnosno slaganje između prihvaćene (referentne) vrijednosti i izmjerenih vrijednosti. Točnost se izražava kao pogreška, a odstupanje od točnosti smije biti unutar ±5 %. Pogreška se računa prema **jednadžbi 25**.

$$pogreška\ (\%) = \frac{dobivena\ vrijednost - očekivana\ vrijednost}{očekivana\ vrijednost} \cdot 100 \qquad (25)$$

Preciznost je mjera podudaranja više nezavisnih rezultata dobivenih iz istog uzorka i pod istim uvjetima na potpuno isti način. Preciznost se izražava kao:

– standardno odstupanje (eng. *standard deviation*, *SD*) – mjerilo preciznosti, tj. raspršivanja podataka, a računa se prema **jednadžbi 26**:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \tag{26}$$

gdje je: $x_i$ podatak mjerenja, $\bar{x}$ srednja vrijednost, $n$ broj podataka mjerenja.

Srednja vrijednost računa se prema **jednadžbi 27**.

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \tag{27}$$

– relativno standardno odstupanje (eng. *relative standard deviation*, *RSD*) – omjer standardnog odstupanja i srednje vrijednosti, a računa se prema **jednadžbi 28:**

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \tag{28}$$

– koeficijent varijacije (eng. *coefficient of variation*, *CV*) – relativno standardno odstupanje izraženo u postotku, a računa se prema **jednadžbi 29**:

$$CV(\%) = RSD \cdot 100 = \frac{SD}{\bar{x}} \cdot 100 \tag{29}$$

Mjerno (radno) područje (područje linearnosti) je područje unutar kojega je promjena signala senzora u linearnoj ovisnosti o promatranom svojstvu analita (koncentraciji). Mjerno područje je interval (raspon) između minimalne i maksimalne vrijednosti promatranog svojstva analita unutar kojeg bi analit bio određen s određenom točnosti i preciznosti [43].

Granica detekcije (eng. *Limit of Detection*, LOD) je najmanja vrijednost promatranog svojstva analita koja se može pouzdano mjeriti. Odziv ion-selektivnih elektroda većinom nije

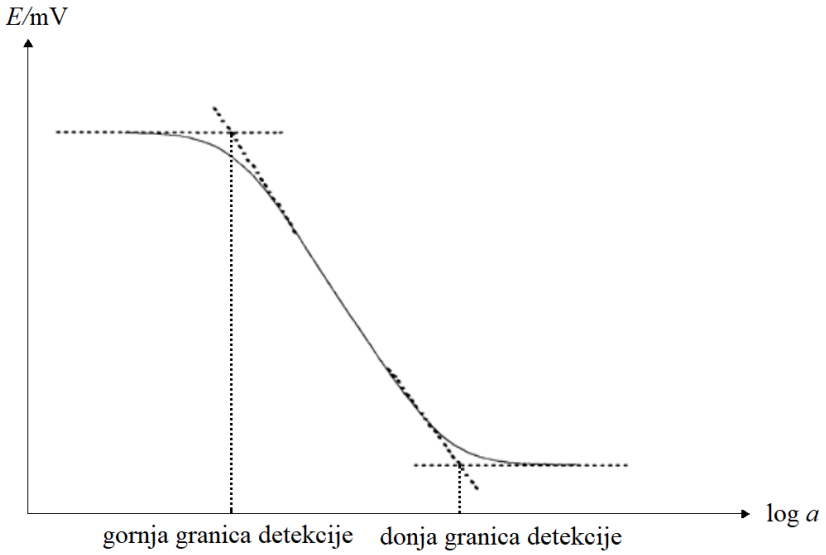
linearan pri jako visokim i jako niskim aktivitetima iona analita. Zato se određuje donja i gornja granica detekcije. Određivanje granica detekcije (zajedno s područjem linearnosti) prikazano je na **slici 18**, a ono se čini tako da se pronađe aktivitet u sjecištima dvaju produženih linearnih područja kalibracijske krivulje [43]. Matematički se LOD računa prema **jednadžbi 30**.

$$LOD = 3{,}3\frac{SD}{b} \tag{30}$$

gdje je: *b* nagib kalibracijskog pravca, a *SD* može biti vrijednost standardne devijacije slijepe probe ili standardna devijacija regresijske funkcije (kalibracijskog pravca).

Vrijeme odziva se definira kao vrijeme od kad je ionsko-selektivna elektroda uronjena u otopinu (ili trenutka u kojem je koncentracija primarnog iona promijenjena u otopini) do trenutka u kojem je potencijal jednak konačnom ili se mijenja u skladu s prethodno određenim uvjetima točnosti [43].

Radni vijek senzora ovisi o stabilnosti elementa za prepoznavanje, korištenim analitima, te o uvjetima mjerenja, a određuje se usporedbom signala pri mjerenju određenog analita na početku korištenja, te nakon definiranog vremenskog perioda, u istim uvjetima mjerenja.

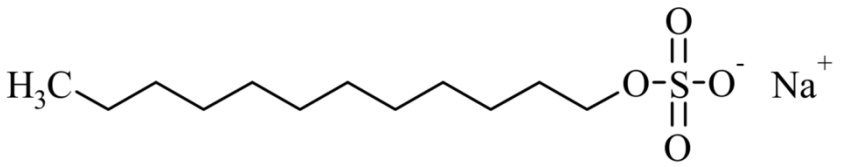



***Slika 18.*** Određivanje granice detekcije za ionsko-selektivne elektrode [43].

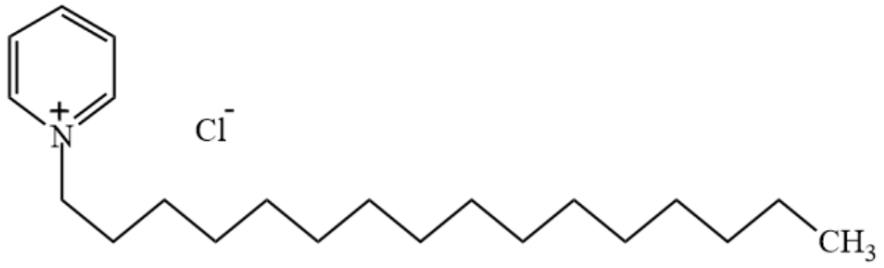
# 3. EKSPERIMENTALNI DIO

## 3.1. REAGENSI

Natrijev dodecilsulfat (NaDS, $c$ = 4·10$^{-3}$ mol/L), čija je struktura prikazana na **slici 19**, je korišten za ispitivanje odzivnih karakteristika senzora, u potenciometrijskim titracijama te kao standardni dodatak. Standardna otopina cetilpiridinijeva klorida (CPC, $c$ = 4·10$^{-3}$ mol/L), čija je struktura prikazana na **slici 20**, je korištena kao kationski titrans. Ispitivanje odzivnih karakteristika senzora (kalibracija) provođeno je u vodi i u natrijevom sulfatu ($Na_2SO_4$, $c$ = 1·10$^{-2}$ mol/L). Klorovodična kiselina (HCl, $c$ = 1 mol/L) je korištena za podešavanje pH tijekom potenciometrijskih titracija uzoraka. Primjenjivost senzora ispitivana je direktnom potenciometrijom u tri različita uzorka komunalnih otpadnih voda. Ispitivanja su provedena u otopinama uzoraka u $Na_2SO_4$ ($c$ = 1·10$^{-2}$ mol/L). Uzorci su prikupljeni na području grada Osijeka, a nakon sakupljanja su profiltrirani i između mjerenja čuvani u zamrzivaču. Za MBAS metodu korištene su neutralna i kisela otopina metilenskog plavila, otopina pufera (pH=10) i standardna otopina NaDS, $c$ = 6·10$^{-5}$ mol/L.




***Slika 19.*** Strukturna formula natrijeva dodecilsulfata.



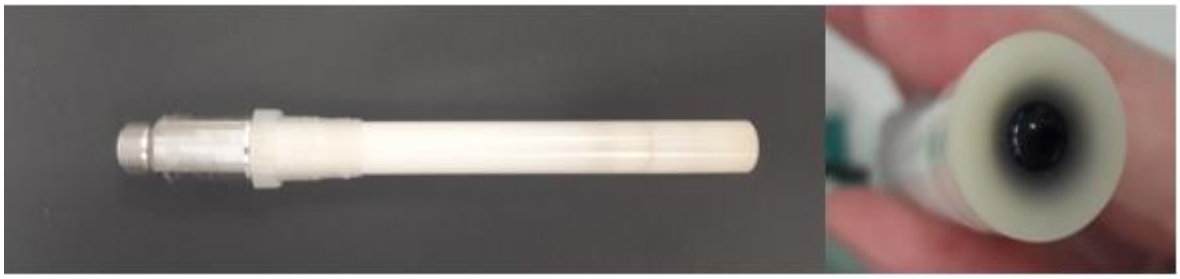

***Slika 20.*** Strukturna formula cetilpiridinijeva klorida.

## 3.2. SASTAV MEMBRANE

Za istraživanje su korištene tri različite tekuće membrane, od kojih je jedna sadržavala tetraoktadecilamonijev tetrafenilborat (TODA-TPB) kao aktivnu komponentu (ionofor), druga MWCNT funkcionalizirane sulfatnom skupinom i cetilpiridinijevim ionom (MWCNT-$OSO_3$-CP), dok je treća sadržavala dimetildioktadecilamonijev tetrafenilborat (DDA-TPB) s dodatkom ugljikovih nanočestica. Ostali sastojci membrane bili su *o*-nitrofenil oktil eter (*o*-NPOE) kao plastifikator, poli(vinil-klorid) (PVC) kao polimerni matriks, te tetrahidrofuran (THF) i dimetilformamid (DMF) kao otapala.

## 3.3. SASTAV ELEKTRODE

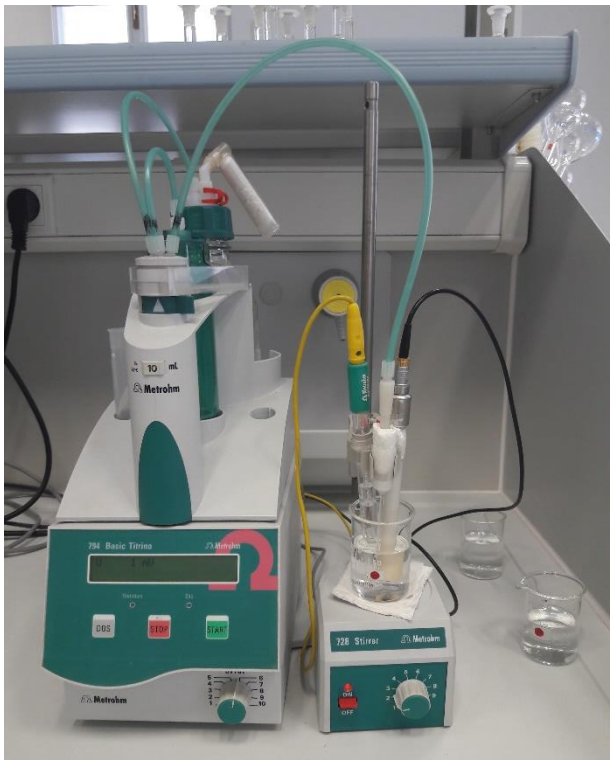
Tri membrane s različitim ionskim parovima su ugrađene u tijelo Philipsovih elektroda: TODA-TPB, MWCNT-$OSO_3$-CP i DDA-TPB (na **slici 21** je prikazana Philipsova elektroda s ugrađenom tekućom DDA-TPB membranom s dodatkom ugljikovih nanočestica). NaCl ($c$ = 3 mol/L) je bio unutrašnji elektrolit. Kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl elektroda s kalijevim kloridom (KCl, $c$ = 3 mol/L) kao referentnim elektrolitom. Između mjerenja elektrode su čuvane u destiliranoj vodi, osim elektrode s MWCNT-$OSO_3$-CP koja je čuvana u vlažnoj atmosferi.



***Slika 21.*** Izgled korištene Philipsove elektrode s ugrađenom tekućom DDA-TPB membranom s dodatkom ugljikovih nanočestica.

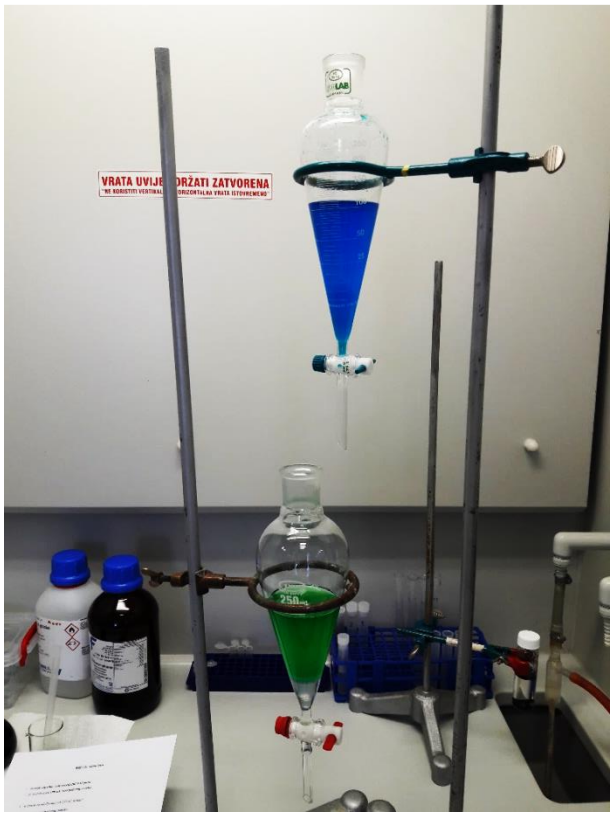
## 3.4. APARATURA

Za potenciometrijske titracije korišten je automatski univerzalni titrator, 794 Basic Titrino (Metrohm, Švicarska) s izmjenjivom jedinicom za doziranje 806 Exchange unit (Metrohm, Švicarska), upravljan komercijalnim programom Tiamo 1.1. (Metrohm, Švicarska). Za ispitivanje odzivnih karakteristika senzora korišten je isti uređaj, ali je kontroliran programom vlastite izrade. Tijekom mjerenja otopine su miješane magnetskom miješalicom 728 Stirer (Metrohm, Švicarska). Za obradu dobivenih podataka korišten je program Microsoft Office Excel 2013. Uređaj je prikazan na **slici 22.** Na **slici 23** prikazan je pH-metar 826 pH Mobile (Metrohm, Švicarska), koji je korišten tijekom podešavanja pH prije potenciometrijskih titracija uzoraka. Aparatura za MBAS metodu prikazana je na **slikama 24** i **25**, a sastoji se od lijevka za odjeljivanje i ostalog osnovnog laboratorijskog pribora, te UV-VIS spektrofotometra UV-1700 (Shimadzu, Japan).




***Slika 22.*** Korištena aparatura za titracije i ispitivanje odzivnih karakteristika senzora.

***Slika 23.*** Korišteni pH metar, 826 pH Mobile.




***Slika 24.*** Aparatura za MBAS metodu.

***Slika 25.*** UV-VIS spektrofotometar [51].

## 3.5. POSTUPAK MJERENJA

Ag/AgCl elektroda je korištena kao referentna elektroda tijekom svih mjerenja. Kao indikatorske elektrode korištene su tri Philips elektrode čije su membrane sadržavale različite ionske parove (TODA-TPB, MWCNT-$OSO_3$-CP i DDA-TPB). Sva mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi koristeći magnetsku miješalicu, bez podešavanja ionske jakosti i bez podešavanja pH, osim kod potenciometrijskih titracija uzoraka, gdje je pH bio podešen na 3 (radi izbjegavanja titracije sapuna) uz HCl ($c$ = 1 mol/L). Titrator je bio podešen za rad u DET modu (eng. *Dynamic Equivalence point Titration*) uz pomak naponskog signala (eng. *signal drift*) od 5 mV/min te vrijeme čekanja prije početka mjerenja 120 s. Ukupni volumen otopine za sve potenciometrijske titracije bio je 25 mL.

### 3.5.1. POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA ČISTOG SUSTAVA

Prije primjene direktne potenciometrije potrebno je napraviti nekoliko titracija u čistom sustavu kako bi se uspostavila ravnoteža u membrani i kako bi se provjerilo da li elektroda dobro radi. U tu svrhu korištene su titracije NaDS-a uz CPC kao titrans u seriji od 5 ponavljanja.

### 3.5.2. DIREKTNA POTENCIOMETRIJA

Određivanje odzivnih karakteristika senzora (kalibracija) na anionski tenzid NaDS ($c$ = 4·10$^{-3}$ mol/L) izvedeno je u vodi i natrijevom sulfatu ($Na_2SO_4$, $c$ = 1·10$^{-2}$ mol/L) (ukupni volumen otopine bio je 20 mL).

Nakon kalibracije, anionski tenzidi u uzorcima otpadnih voda određivani su direktnom potenciometrijom, prilikom čega je elektroda uronjena u otopinu uzorka otpadne vode u $Na_2SO_4$ ($c$ = 1·10$^{-2}$ mol/L) i očitan je potencijal. Ukupan volumen otopine uzorka bio je 15 mL. Na temelju jednadžbe pravca dobivene kalibracijom, izračunata je koncentracija anionskih tenzida u uzorku.

Nakon opisanog postupka, primijenjena je metoda standardnog dodatka za određivanje točnosti i preciznosti mjerenja, prilikom čega je opet korištena otopina uzoraka u $Na_2SO_4$ ($c$ = 1·10$^{-2}$ mol/L), a kao standardni dodatak korišteni su različiti volumeni NaDS ($c$ = 4·10$^{-3}$ mol/L). Na temelju izmjerenih potencijala načinjen je kalibracijski pravac, te je iz njega izračunata koncentracija anionskih tenzida u uzorku. Ukupan volumen otopine bio je 15 mL.

### 3.5.3. POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA UZORAKA OTPADNIH VODA

Nakon direktne potenciometrije, točnost i preciznost mjerenja provjerena je potenciometrijskom titracijom uzoraka, a i u tu svrhu korištena je metoda standardnog dodatka. Kao standardni dodatak korišten je NaDS ($c$ = 4·10$^{-3}$ mol/L). Izvedene su titracije 15 mL uzorka s dodatkom 2 mL NaDS-a uz CPC kao titrans u seriji od 5 ponavljanja. pH je bio podešen na 3. Ukupan volumen otopine bio je 25 mL.

### 3.5.4. MBAS

- Neutralno metilensko plavilo

  Za pripremu 1000 mL otopine odvagano je 0,35 g MB, otopljeno u deioniziranoj vodi, te je tikvica nadopunjena do oznake. Pripremljena otopina stajala je 24 h prije nego što je upotrijebljena, a stabilna je barem dva tjedna.
- Kiselo metilensko plavilo

Za pripremu 1000 mL otopine odvagano je 0,35 g MB i otopljeno u 500 mL deionizirane vode. Toj otopini dodano je 6,5 mL sulfatne kiseline ($c$ = 0,5 mol/L), te je odmjerna tikvica dopunjena deioniziranom vodom do oznake.

– Otopina pufera, pH=10

  Za pripremu ove otopine otopljeno je 24 g $NaHCO_3$ i 27 g bezvodnog $Na_2CO_3$ u 1000 mL deionizirane vode.

– Standardna otopina NaDS, $c = 6 \cdot 10^{-5}$ mol/L

  Za pripremu 100 mL ovog standarda odvagano je 0,00173 g NaDS-a, otopljeno u deioniziranoj vodi, te je odmjerna tikvica dopunjena do oznake.

  Za kalibraciju su pripremljene otopine ovog standarda različite koncentracije. U tu svrhu uzeti su različiti volumeni pripremljene otopine standarda (0, 1, 2, 4, 6 i 8 mL) i razrijeđeni u odmjernoj tikvici do 100 mL.

  Uzorci otpadne vode razrijeđeni su za analizu (1 mL uzorka 1, 0,5 mL uzorka 2 i 1 mL uzorka 3 razrijeđeni su sa 100 mL vode).

*Postupak:*

Uzeto je 100 mL razrijeđenog uzorka. U lijevak za odjeljivanje od 250 mL dodano je 100 mL razrijeđenog uzorka, 5 mL neutralne otopine MB, 10 mL pufera pH=10 i 15 mL kloroforma. Sadržaj je izmućkan, a nakon odjeljivanja slojeva donji sloj kloroforma ispušten je u drugi lijevak za odjeljivanje, u koji je dodano 110 mL vode i 5 mL kiselog MB. Nakon izmućkivanja i odjeljivanja slojeva, donji sloj je profiltriran preko vate namočene kloroformom u tikvicu od 50 mL.

Ekstrakcija je ponovljena još dva puta. Vodeni sloj iz drugog koraka je bačen, a u vodeni sloj koji je ostao u prvom koraku dodano je 5 mL neutralnog MB, 10 mL pufera i 10 mL kloroforma. Postupak je proveden do kraja, te je ekstrakt sakupljen u istu tikvicu od 50 mL preko iste vate namočene kloroformom iz prve ekstrakcije. Tikvica je nadopunjena do oznake kloroformom preko vate kako bi se prikupili ostaci ekstrakta sa vate.

Mjerenja su izvršena na UV-VIS spektrofotometru pri 650 nm, a kao referentna otopina korišten je kloroform. Za kalibraciju su korištene pripremljene standardne otopine NaDS.

# 4. REZULTATI I RASPRAVA

## 4.1. ODABIR SENZORA

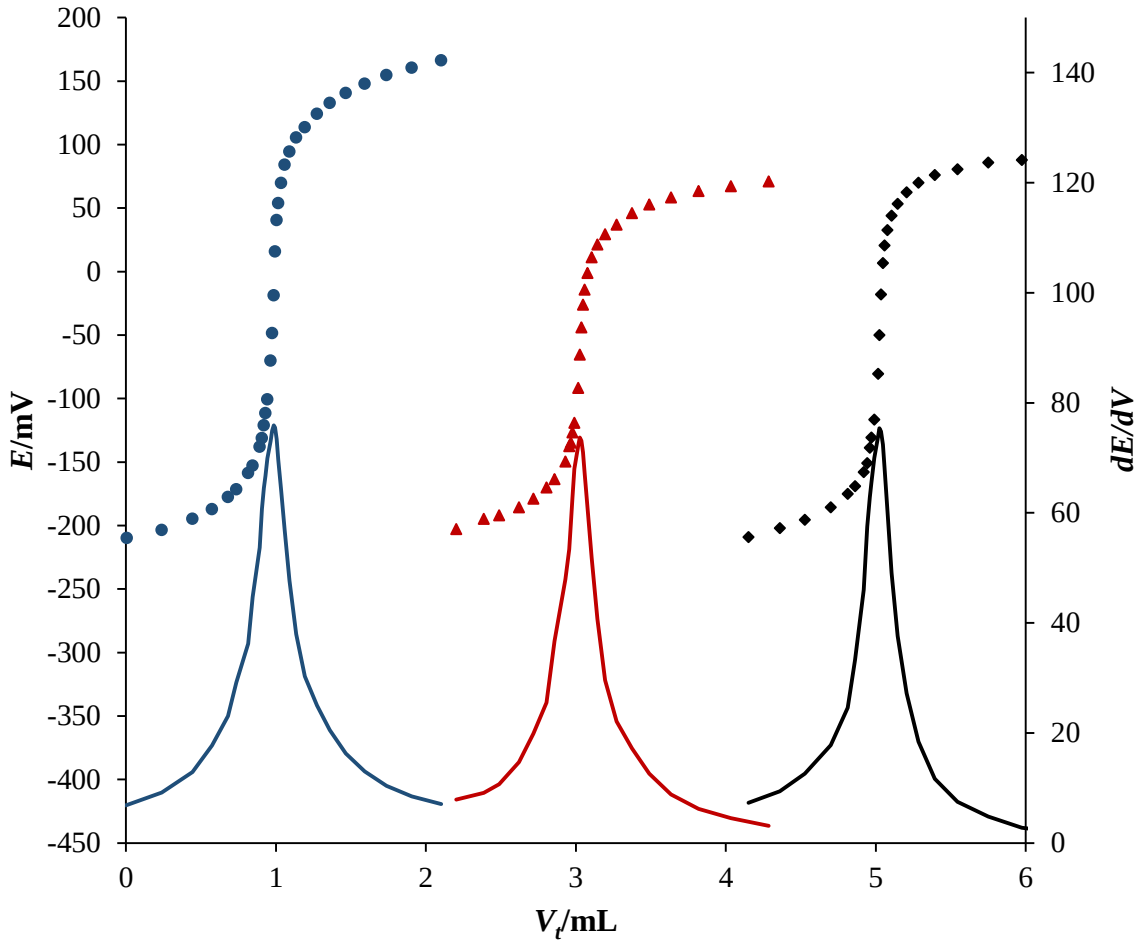
### 4.1.1. POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA ČISTOG SUSTAVA

Kao titrans korištena je otopina CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L, dok je analit bila otopina NaDS-a (2 mL NaDS + 23 mL $H_2O$). Ukupan volumen otopine analita bio je 25 mL. Titracijske krivulje dobivene potenciometrijskim titracijama za pojedinu elektrodu prikazane su na **slici 26** i pokazuju oštre točke infleksije.

Rezultati statističke obrade podataka dobiveni su u Microsoft Office Excelu 2013, te su prikazani u **tablici 6.** Iz tablice je vidljivo da su skokovi potencijala u rasponu od -392,1 mV (za TODA-TPB senzor) do -296,0 mV (za MWCNT-$OSO_3$-CP senzor). MWCNT-$OSO_3$-CP senzor je dao najlošije, dok je DDA-TPB senzor dao najbolje rezultate, što je vidljivo iz RSD, SD i CV vrijednosti.

***Tablica 6.*** Statistika vrijednosti dobivenih potenciometrijskim titracijama otopine NaDS-a (2 mL NaDS + 23 mL $H_2O$) koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L otopinom CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L za tri korištene elektrode

| **Parametri** | | **Senzor** | | |
|---|---|---|---|---|
| | | **TODA-TPB** | **MWCNT-$OSO_3$-CP** | **DDA-TPB** |
| **Skok potencijala u EP [mV]** | | -392,1 | -296,0 | -345,7 |
| **Točnost/%** | | 99,4 | 101,6 | 101,5 |
| **Preciznost** | **RSD** | 0,6418 | 0,7314 | 0,2323 |
| | **SD** | 0,0127 | 0,0147 | 0,0047 |
| | **CV/%** | 1,1274 | 1,4733 | 0,4708 |




***Slika 26.*** Titracijske krivulje ovisnosti elektrodnog potencijala ($E$/mV) o volumenu otopine utrošenog titransa ($V_t$/mL) dobivene titracijama otopine NaDS-a koncentracije $c$ = 4·10$^{-3}$ mol/L otopinom CPC-a koncentracije $c$ = 4·10$^{-3}$ mol/L za tri korištene elektrode (●TODA-TPB, ▲MWCNT-$OSO_3$-CP, ♦DDA-TPB) i pripadajuće derivacijske krivulje ($dE/dV$) (—TODA-TPB, —MWCNT-$OSO_3$-CP, —DDA-TPB). Na ovoj i na sljedećim slikama neke su krivulje horizontalno ili vertikalno pomaknute radi jasnijeg prikaza.

### 4.1.2. ODZIVNE KARAKTERISTIKE SENZORA

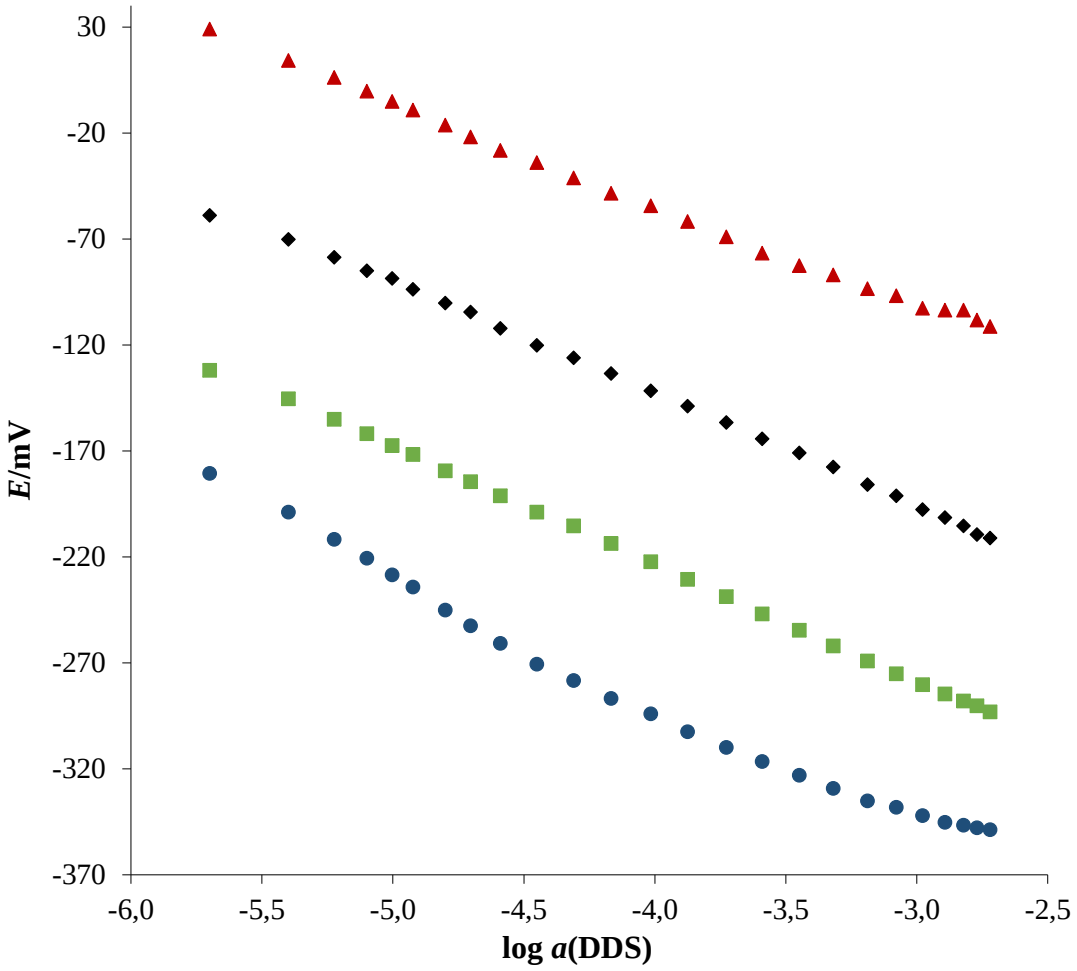
Odzivne karakteristike triju korištenih senzora prema otopini NaDS-a u rasponu koncentracija od $2{,}0\cdot10^{-6}$ do $2{,}0\cdot10^{-3}$ mol/L praćene su u vodi i otopini $Na_2SO_4$ koncentracije $c = 1\cdot10^{-2}$ mol/L. Ukupni volumen ispitivanih otopina bio je 20 mL. Dobiveni rezultati prikazani su na **slikama 27** i **28.** Iz **slike 27** je vidljivo da su senzori pokazali različite odzivne karakteristike u vodi. DDA-TPB senzor je dao najbolje rezultate, a osobito dobre odzivne karakteristike taj senzor je pokazao u $Na_2SO_4$, gdje je pokazao ponovljive rezultate mjerenja, te linearnost u cijelom mjernom području. **Slikom 28** prikazana je krivulja koja opisuje odzivne karakteristike DDA-TPB senzora u $Na_2SO_4$.

Za anionske tenzide Nernstov potencijal indikatorske elektrode dan je jednadžbom **24**. Koeficijenti aktiviteta su izračunati pomoću Daviesove jednadžbe (**19**).

Rezultati statističke obrade podataka dobiveni su regresijskom analizom u Microsoft Office Excelu 2013, te su prikazani u **tablici 7.** Iz tablice je vidljivo da su nagibi u rasponu od 55,70 ± 0,10 mV po dekadi (za DDA-TPB senzor) do 47,85 ± 1,00 mV po dekadi (za MWCNT-$OSO_3$-CP senzor). MWCNT-$OSO_3$-CP senzor je dao najlošije, dok je DDA-TPB senzor dao najbolje rezultate, što je vidljivo iz vrijednosti S i $R^2$.

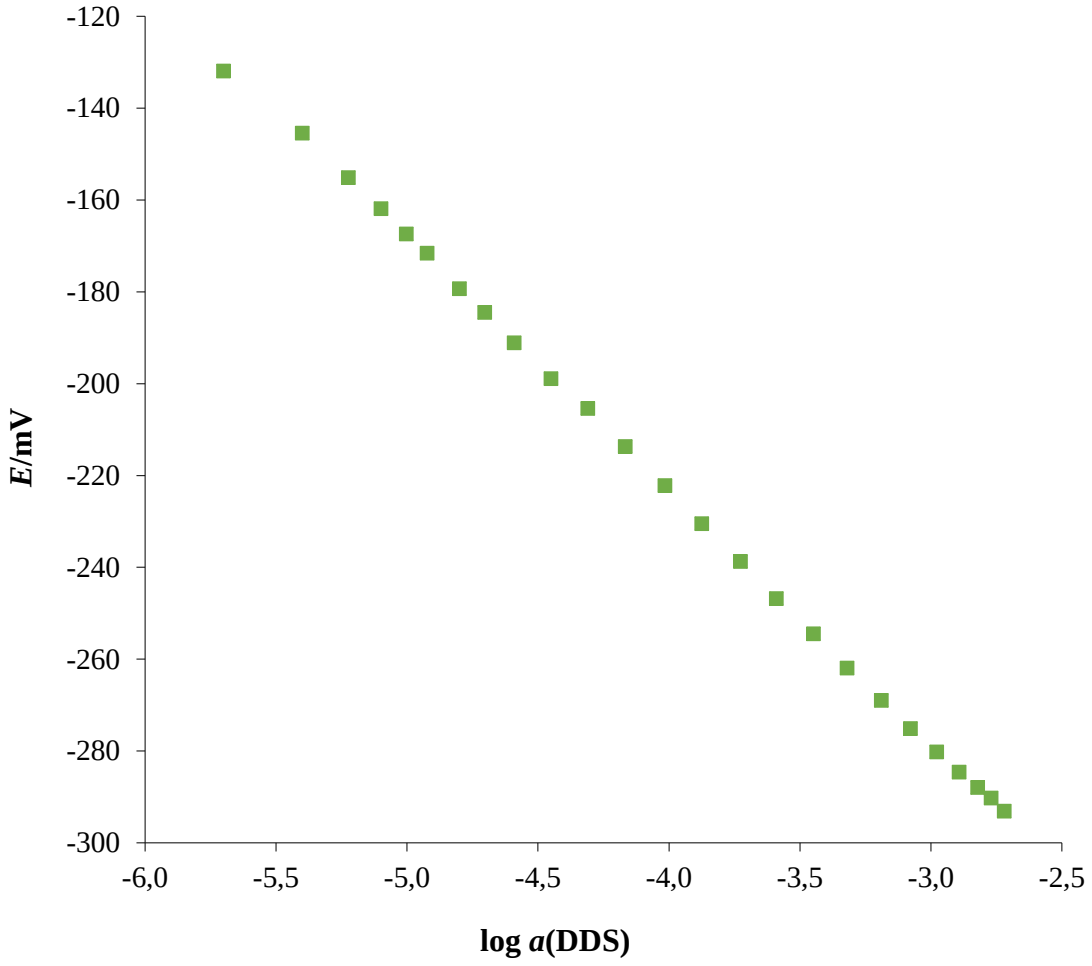
***Tablica 7.*** Statistika odzivnih karakteristika triju korištenih senzora za NaDS koncentracije od $2{,}0\cdot10^{-6}$ do $2{,}0\cdot10^{-3}$ mol/L u vodi i DDA-TPB senzora u $Na_2SO_4$ koncentracije $c = 1\cdot10^{-2}$ mol/L

| **Parametri** | **Senzor** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **TODA-TPB** | **MWCNT-$OSO_3$-CP** | **DDA-TPB ($H_2O$)** | **DDA-TPB ($Na_2SO_4$)** |
| ***S* [mV/dekada aktiviteta]** | 49,06 ± 6,97 | 47,85 ± 1,00 | 54,94 ± 0,57 | 55,70 ± 0,10 |
| **Standardna pogreška** | 1,3 | 1,2 | 0,8 | 0,6 |
| **Koeficijent determinacije [$R^2$]** | 0,9965 | 0,9990 | 0,9995 | 0,9998 |
| **Granica detekcije [mol/L]** | $2{,}0\cdot10^{-6}$ | $2{,}0\cdot10^{-6}$ | $2{,}0\cdot10^{-6}$ | $2{,}0\cdot10^{-6}$ |
| **Radno područje [mol/L]** | $2{,}0\cdot10^{-6}$ – $2{,}0\cdot10^{-3}$ | $2{,}0\cdot10^{-6}$ – $2{,}0\cdot10^{-3}$ | $2{,}0\cdot10^{-6}$ – $2{,}0\cdot10^{-3}$ | $2{,}0\cdot10^{-6}$ – $2{,}0\cdot10^{-3}$ |




***Slika 27.*** Odzivne karakteristike triju korištenih senzora (●TODA-TPB, ▲MWCNT-$OSO_3$-CP, ♦DDA-TPB u vodi, ■DDA-TPB u $Na_2SO_4$) na NaDS u vodi i $Na_2SO_4$ koncentracije $c$ = $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

DDA-TPB senzor je pokazao sub-Nernstovsko ponašanje (nagib manji od 59 mV), tj. nagib od 55,70 mV ± 0,10 mV po dekadi u širokom rasponu koncentracija (od $2{,}0 \cdot 10^{-6}$ do $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/L) i s granicom detekcije od $2{,}0 \cdot 10^{-6}$ mol/L te zadovoljavajućom vrijednosti $R^2$. Budući da je DDA-TPB dao najbolje rezultate u dosadašnjim ispitivanjima, odabran je za daljnja mjerenja.




***Slika 28.*** Odzivne karakteristike DDA-TPB senzora u otopini $Na_2SO_4$ koncentracije $c$ = $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L prema otopini NaDS-a.

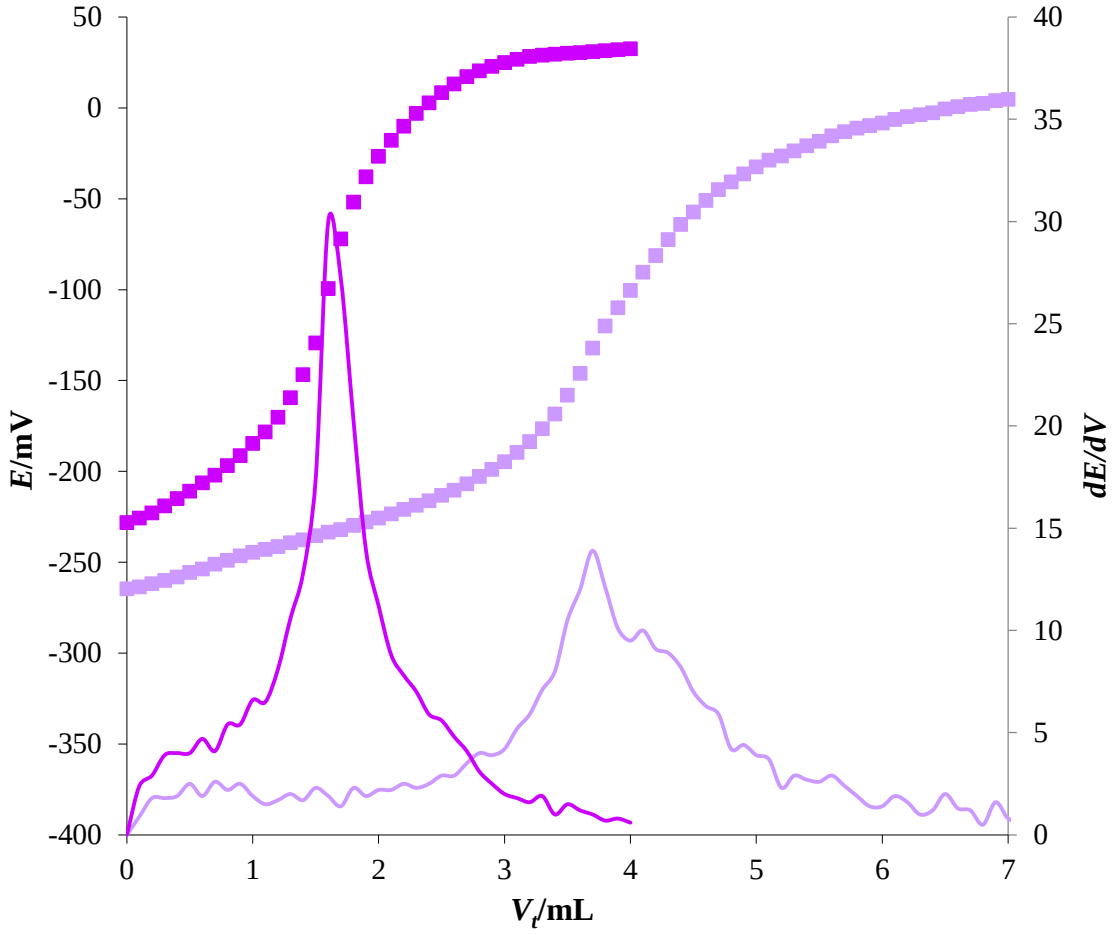
## 4.2. POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA UZORAKA OTPADNIH VODA

Kao titrans korištena je otopina CPC-a koncentracije $c$ = $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L, dok su analiti bile otopine uzoraka otpadnih voda (15 mL uzorka + 10 mL $H_2O$). Ukupan volumen otopine analita bio je 25 mL. Za određivanje točnosti i preciznosti potenciometrijskih mjerenja korištena je metoda standardnog dodatka, pri čemu su otopinama uzoraka dodavane poznate koncentracije NaDS-a ($c$ = $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $V$ = 2 mL). Titracijske krivulje dobivene potenciometrijskim titracijama za tri korištena uzorka prikazane su na **slikama 29-31** i pokazuju oštre točke infleksije. Utrošak titransa u završnoj točki računat je iz derivacijske krivulje.

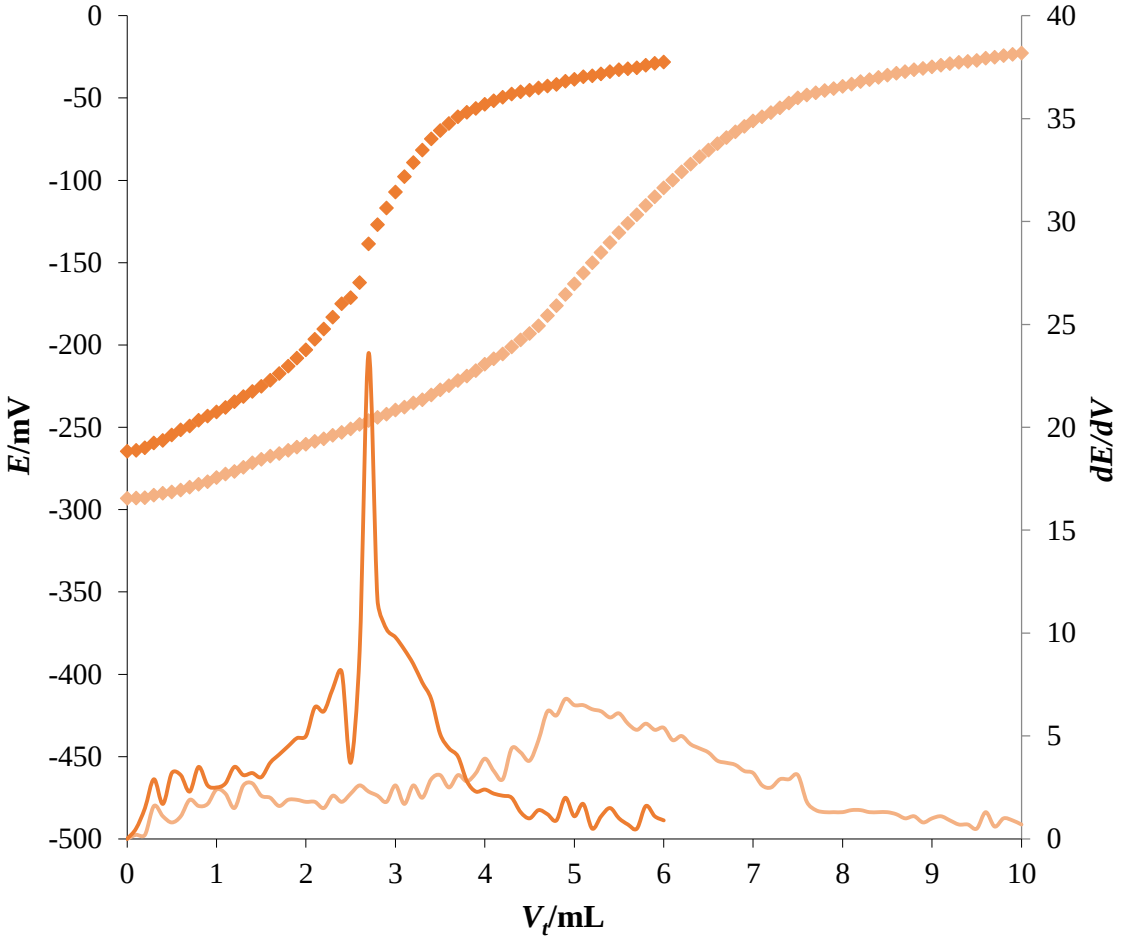
Rezultati statističke obrade podataka dobiveni su u Microsoft Office Excelu 2013, te su prikazani u **tablici 8.** Iz tablice je vidljivo da su određene vrijednosti dodanih anionskih tenzida u uzorcima blizu stvarnih vrijednosti. Na temelju dobivenih vrijednosti može se zaključiti da je korišteni DDA-TPB senzor vrlo točan i precizan.

***Tablica 8.*** Rezultati potenciometrijskih titracija otopina uzoraka s poznatim dodatkom NaDS-a koncentracije $c$ = $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L ($V$ = 2 mL) korištenjem DDA-TPB senzora i CPC-a koncentracije $c$ = $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L kao titransa

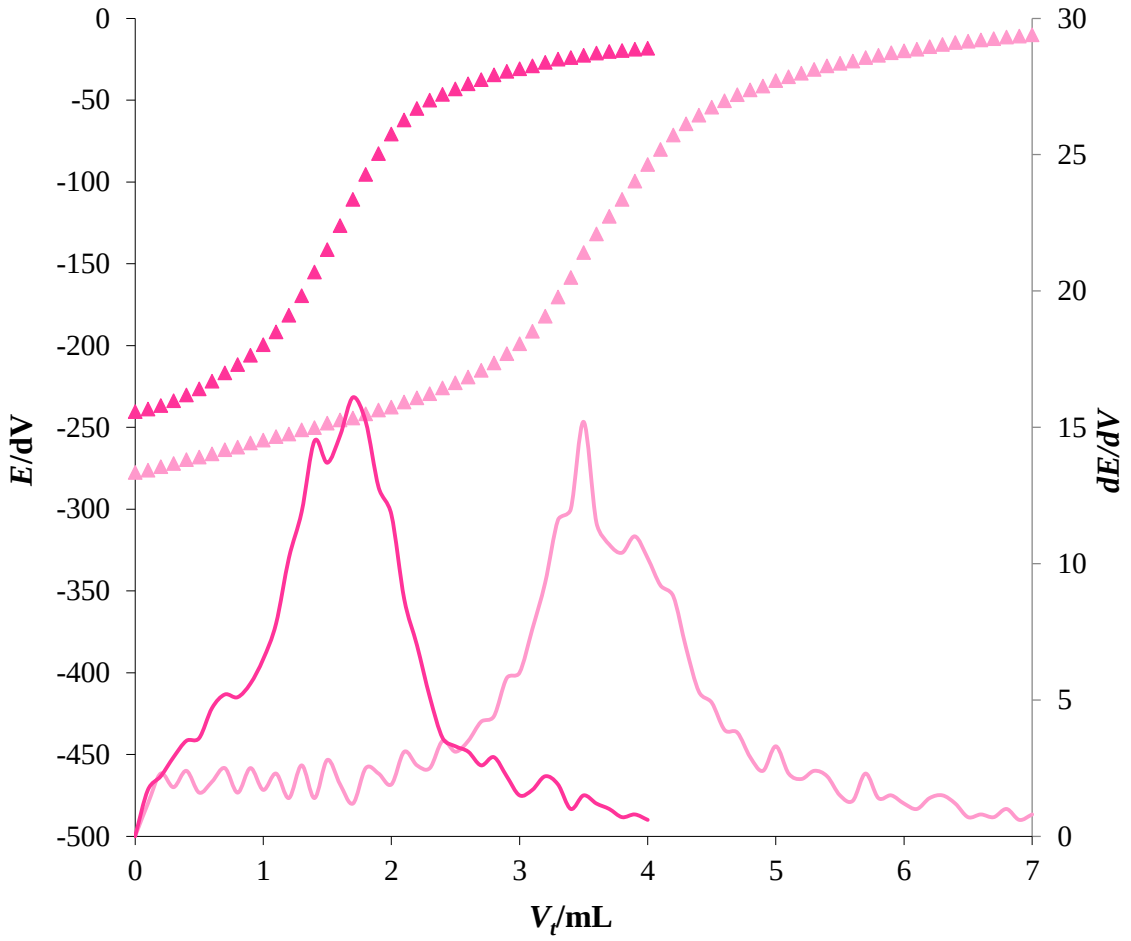
| **Uzorak** | **NaDS** | | $c_{AS}$**(mol/L)** | **Iskorištenje (%)** |
|---|---|---|---|---|
| | $n_{dod}$**(mol)** | $n_{nađ}$**(mol)** | | |
| **1** | $8 \cdot 10^{-6}$ | $8{,}32 \cdot 10^{-6}$ | $4{,}24 \cdot 10^{-4}$ | 104,0 |
| **2** | $8 \cdot 10^{-6}$ | $8{,}57 \cdot 10^{-6}$ | $7{,}09 \cdot 10^{-4}$ | 107,1 |
| **3** | $8 \cdot 10^{-6}$ | $7{,}28 \cdot 10^{-6}$ | $4{,}36 \cdot 10^{-4}$ | 91,0 |




***Slika 29.*** Titracijske krivulje dobivene titracijama otopine uzorka 1 i otopine uzorka 1 s poznatim dodatkom NaDS-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L otopinom CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L za DDA-TPB elektrodu (■uzorak 1, ■uzorak 1 + 2 mL NaDS) i derivacijske krivulje (*dE/dV*) dobivene istim titracijama (—uzorak 1, —uzorak 1 + 2 mL NaDS).




***Slika 30.*** Titracijske krivulje dobivene titracijama otopine uzorka 2 i otopine uzorka 2 s poznatim dodatkom NaDS-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L otopinom CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L za DDA-TPB elektrodu (■uzorak 2, ■uzorak 2 + 2 mL NaDS) i derivacijske krivulje (*dE/dV*) dobivene istim titracijama (—uzorak 2, —uzorak 2 + 2 mL NaDS).




***Slika 31.*** Titracijske krivulje dobivene titracijama otopine uzorka 3 i otopine uzorka 3 s poznatim dodatkom NaDS-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L otopinom CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L za DDA-TPB elektrodu (■uzorak 3, ■uzorak 3 + 2 mL NaDS) i derivacijske krivulje (*dE/dV*) dobivene istim titracijama (—uzorak 3, —uzorak 3 + 2 mL NaDS).

## 4.3. DIREKTNA POTENCIOMETRIJSKA MJERENJA UZORAKA

Direktna potenciometrijska mjerenja uzoraka otpadnih voda izvedena su na način da je, nakon kalibracije s NaDS, u otopinu s uzorkom uronjena elektroda i očitan je potencijal. Ispitivana otopina sadržavala je uzorak i $Na_2SO_4$ ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L). Ukupan volumen otopine bio je 15 mL. Na temelju jednadžbe kalibracijskog pravca (**jednadžba 31**), izračunata je nepoznata koncentracija anionskih tenzida u uzorku.

Rezultati statističke obrade podataka dobiveni su korištenjem Microsoft Office Excela 2013, te su prikazani u **tablici 9.**

$$E_{\mathrm{E}} = -54{,}64 \cdot \log a - 443{,}38 \tag{31}$$

gdje je: $E_{\mathrm{E}}$ izmjereni potencijal te $a$ aktivitet NaDS-a.

***Tablica 9.*** Rezultati direktnih potenciometrijskih mjerenja otopina uzoraka korištenjem DDA-TPB senzora

| **Uzorak** | $E_{\mathrm{E}}$**(mV)** | $c_{\mathrm{AS}}$**(mol/L)** |
|---|---|---|
| **1** | -246,5 | $4{,}99 \cdot 10^{-4}$ |
| **2** | -258,3 | $8{,}20 \cdot 10^{-4}$ |
| **3** | -247,0 | $5{,}09 \cdot 10^{-4}$ |

Nakon toga je primijenjena metoda standardnog dodatka za određivanje točnosti i preciznosti mjerenja, za što je korištena otopina uzoraka u $Na_2SO_4$ ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L), a kao standardni dodatak korišten je NaDS na tri nivoa koncentracija. Volumen nepoznatih uzoraka otpadnih voda bio je uvijek 7,5 mL. Ukupan volumen svake otopine bio je 15 mL. U otopinama s uzorkom bez standardnog dodatka i sa standardnim dodatkom (75 µL, 200 µL i 500 µL NaDS, $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) izmjeren je potencijal. Nakon toga je izrađen kalibracijski graf (**slika 32**), iz kojega je, pomoću jednadžbe pravca, izračunata nepoznata koncentracija anionskih tenzida u uzorku.

Izmjereni potencijal opisan je **jednadžbom 32**:

$$E = k + S \cdot logC \tag{32}$$

gdje je: $k$ konstanta, $C$ koncentracija analita.

Preuređenjem **jednadžbe 32** dobije se **jednadžba 33**:

$$C = 10^{\frac{E-k}{S}} = \frac{10^{\frac{E}{S}}}{10^{\frac{k}{S}}} \tag{33}$$

Koncentracija analita nakon svakog dodatka standarda je prikazana **jednadžbom 34**:

$$C = \frac{c_x V_0 + c_s V_s}{V_0 + V_s} \tag{34}$$

gdje je: $c_x$ koncentracija analita prije dodatka standarda, $V_0$ volumen otopine prije dodatka standarda, $c_s$ koncentracija standardne otopine, $V_s$ volumen dodanog standarda.

Izjednačavanjem **jednadžbi 33** i **34** dobije se **jednadžba 35**:

$$\frac{c_x V_0 + c_s V_s}{V_0 + V_s} = 10^{\frac{E-k}{S}} \tag{35}$$

Preuređivanjem **jednadžbe 35** dobije se **jednadžba 36**:

$$10^{\frac{E}{S}}(V_0 + V_s) = 10^{\frac{k}{S}} c_x V_0 + 10^{\frac{k}{S}} c_s V_s \tag{36}$$

Zatim se dijeli odziv sa standardnim dodatkom s odzivom bez standardnog dodatka, prema **jednadžbi 37**, nakon čega se dobije **jednadžba 38**, a preuređivanjem te jednadžbe konačno se dobije **jednadžba 39**:

$$\frac{10^{\frac{E_1-k}{S}}(V_0 + V_s)}{10^{\frac{E_0-k}{S}} \cdot V_0} = \frac{c_x V_0 + c_s V_s}{c_x V_0} \tag{37}$$

$$10^{\frac{E_1-E_0}{S}} \frac{V_0 + V_s}{V_0} = 1 + \frac{c_s V_s}{c_x V_0} \tag{38}$$

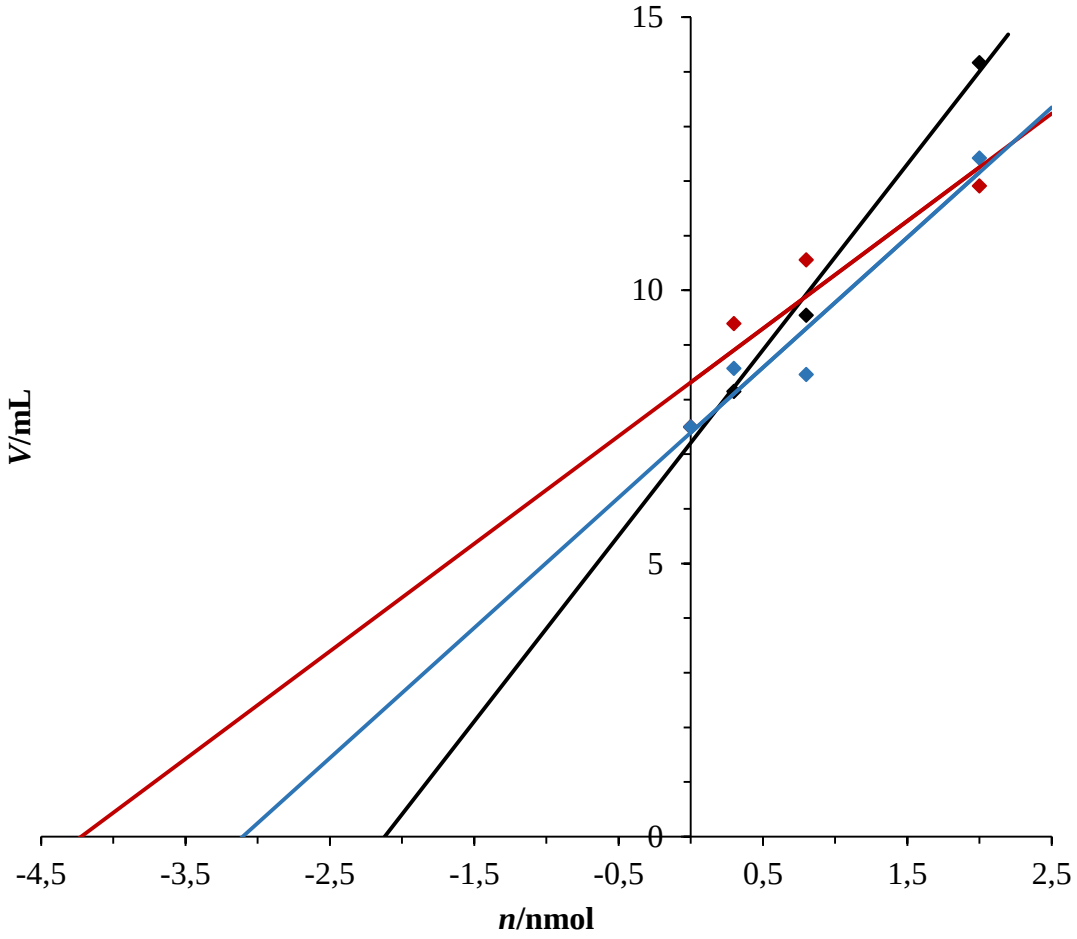
$$10^{\frac{E_1-E_0}{S}}(V_0 + V_s) = V_0 + \frac{1}{c_x} c_s V_s \tag{39}$$

Kada se ovisnost $10^{\frac{E}{S}}(V_0 + V_s)$ prema $c_s V_s$ prikaže grafički, u točki $y = 0$ se dobije linearni graf na kojemu je odsječak na *x*-osi jednak negativnoj vrijednosti količine analita u otopini prije dodatka standarda. Odsječak na *x*-osi računa se prema **jednadžbi 40**:

$$x - odsječak = -\frac{b}{m} = -\frac{10^{\frac{k}{S}} c_x V_0}{10^{\frac{k}{S}}} = -c_x V_0 \tag{40}$$

Koncentracija analita u originalnoj nepoznatoj otopini ($C$) može se odrediti dijeljenjem sa nepoznatom otopinom uzorka ($V$), što je prikazano **jednadžbom 41**:

$$C = \frac{c_x V_0}{V} \qquad (41).$$




**Slika 32.** Kalibracijski pravac dobiven direktnim potenciometrijskim mjerenjima otopina uzoraka u $Na_2SO_4$ koncentracije $c$ = $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L s poznatim dodatkom NaDS-a koncentracije $c$ = $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L korištenjem DDA-TPB senzora (♦uzorak 1, ♦uzorak 2, ♦uzorak 3).

U **tablici 10** prikazani su rezultati statističke obrade dobiveni direktnim potenciometrijskim mjerenjima otopina uzoraka u $Na_2SO_4$ s poznatim dodatkom NaDS-a korištenjem DDA-TPB senzora.

***Tablica 10.*** Rezultati direktnih potenciometrijskih mjerenja otopina uzoraka u $Na_2SO_4$ koncentracije $c = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L s poznatim dodatkom NaDS-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L korištenjem DDA-TPB senzora

| **Uzorak** | $n_{NaDS}$**(mol)** | $E_E$**(mV)** | $c_{AS}$**(mol/L)** |
|---|---|---|---|
| **1** | 0,00 | -242,0 | $2{,}83 \cdot 10^{-4}$ |
| | $3{,}00 \cdot 10^{-7}$ | -244,0 | |
| | $8{,}00 \cdot 10^{-7}$ | -247,8 | |
| | $2{,}00 \cdot 10^{-6}$ | -257,3 | |
| **2** | 0,00 | -258,6 | $5{,}63 \cdot 10^{-4}$ |
| | $3{,}00 \cdot 10^{-7}$ | -264,0 | |
| | $8{,}00 \cdot 10^{-7}$ | -266,8 | |
| | $2{,}00 \cdot 10^{-6}$ | -269,7 | |
| **3** | 0,00 | -243,4 | $4{,}14 \cdot 10^{-4}$ |
| | $3{,}00 \cdot 10^{-7}$ | -246,6 | |
| | $8{,}00 \cdot 10^{-7}$ | -246,3 | |
| | $2{,}00 \cdot 10^{-6}$ | -255,5 | |

## 4.4. MBAS

Prije samog određivanja anionskih tenzida u uzorcima otpadnih voda MBAS metodom, potrebno je napraviti kalibraciju koristeći otopine NaDS-a. Na temelju određivanja apsorbancija NaDS-a u šest standardnih otopina izrađen je kalibracijski pravac, nakon čega su izmjerene apsorbancije triju uzoraka otpadnih voda. Postupak pripreme uzoraka otpadnih voda isti je kao i za standardne otopine. Na temelju jednadžbe kalibracijskog pravca izračunata je koncentracija anionskih tenzida u uzorcima otpadnih voda. Kalibracijski pravac, jednadžba pravca i korelacijski koeficijent dobiveni su koristeći program Microsoft Office Excel 2013.

Absorbancija je izmjerena pomoću UV-VIS spektrofotometra na valnoj duljini od 650 nm, a rezultati su prikazani grafički na **slici 33** kao linearna ovisnost izmjerene apsorbancije ($A_{650}$) o koncentraciji anionskih tenzida ($c_{AS}$). Pomoću jednadžbe pravca (**jednadžba 41**), uvrštavanjem izmjerene absorbancije (vrijednosti *y*), izračunate su koncentracije anionskih tenzida (vrijednosti *x*).

$$A_{650} = a \cdot c_{\mathrm{AS}} - b \tag{41}$$

gdje je: *A* apsorbancija, *a* nagib pravca, $c_{AS}$ množinska koncentracija u mol/L, *b* odsječak na *y* osi.

U **tablici 11** su prikazani rezultati spektrofotometrijskog određivanja anionskih tenzida u standardnim otopinama NaDS-a.

***Tablica 11.*** Vrijednosti apsorbancija standardnih otopina NaDS-a

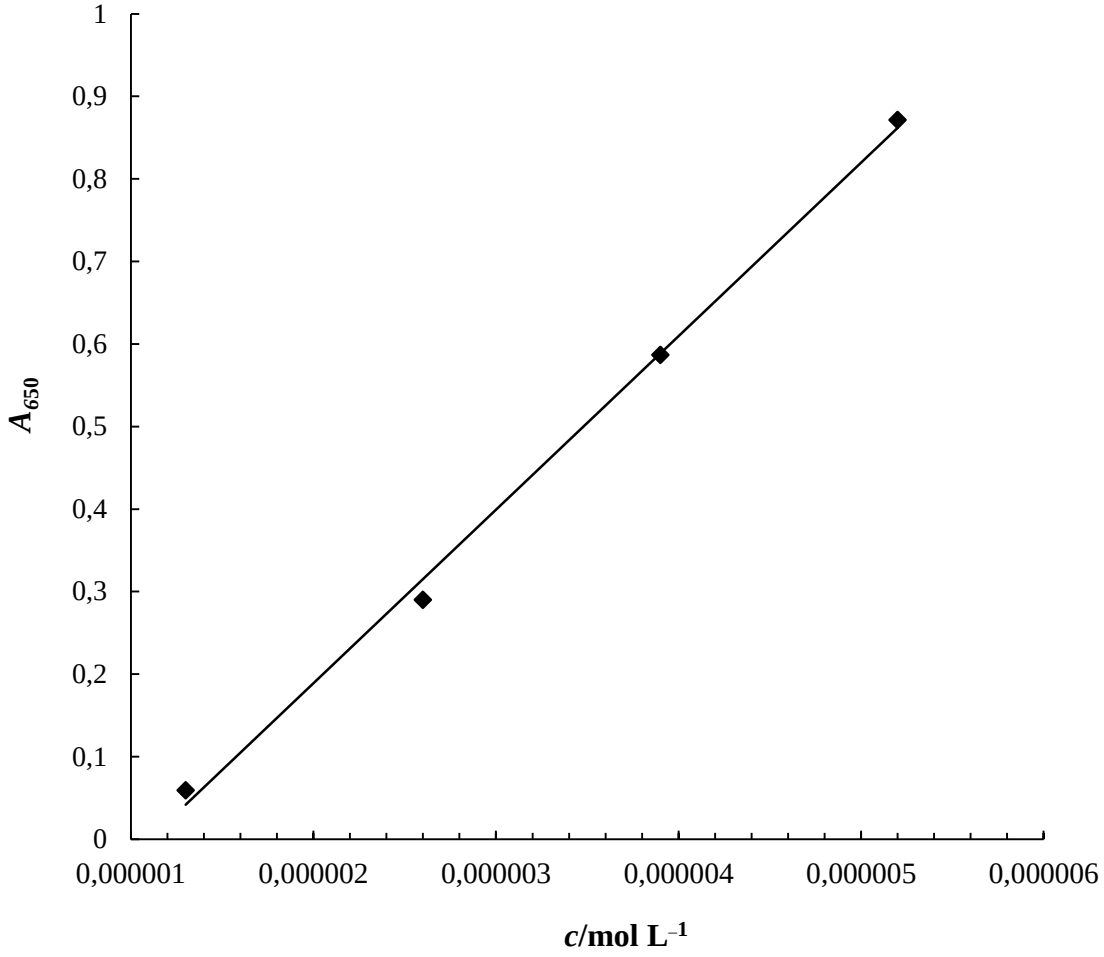
| **Uzorak** | $c_{AS}$/mol$L^{-1}$ | $A_{650}$ |
|---|---|---|
| **0** | 0 | – |
| **1** | $6{,}5 \cdot 10^{-7}$ | – |
| **2** | $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ | 0,0592 |
| **4** | $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ | 0,2901 |
| **6** | $3{,}9 \cdot 10^{-6}$ | 0,5867 |
| **8** | $5{,}2 \cdot 10^{-6}$ | 0,8713 |

Pomoću dobivenih vrijednosti iz **tablice 11** načinjen je kalibracijski pravac (**slika 33**) na temelju kojeg je dobivena jednadžba **(42)**:

$$A_{650} = 210223 \cdot c_{\mathrm{AS}} - 0{,}2314 \tag{42}$$

Mjerenjem apsorbancije uzoraka otpadnih voda i uvrštavanjem dobivenih vrijednosti $A_{650}$ u jednadžbu pravca (**42**), dobiveni su rezultati koji su prikazani u **tablici 12**. Dobivene

vrijednosti pomnožene su s faktorom razrjeđenja kako bi se dobile prave vrijednosti koncentracija anionskih tenzida u ispitivanim uzorcima.




**Slika 33.** Kalibracijski pravac izrađen na temelju određivanja apsorbancija standardnih otopina NaDS-a koristeći MBAS metodu.

Množinske koncentracije su preračunate u masene koncentracije ($\gamma_{AS}$/mg L$^{-1}$) koristeći **jednadžbu 43**:

$$\gamma_{AS} = c_{AS} \cdot M \tag{43}$$

gdje je: $M$ molarna masa natrijeva dodecilbenzensulfonata (NaDBS), koja iznosi 348,48 g/mol.

***Tablica 12.*** Vrijednosti apsorbancija te izračunatih množinskih koncentracija uzoraka otpadnih voda

| Uzorak | $A_{650}$ | $c_{AS}$/mol L$^{-1}$ | $\gamma_{AS}$/mg L$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| **1** | 0,6961 | $4{,}41\cdot10^{-4}$ | 153,7 |
| **2** | 0,5372 | $7{,}31\cdot10^{-4}$ | 254,8 |
| **3** | 0,7025 | $4{,}44\cdot10^{-4}$ | 154,8 |

## 4.5. USPOREDBA REZULTATA

U **tablici 13** prikazana je usporedba rezultata dobivenih potenciometrijskim titracijama, direktnom potenciometrijom, direktnom potenciometrijom uz standardni dodatak te standardnom metodom za određivanje anionskih tenzida (MBAS metodom).

***Tablica 13.*** Usporedba rezultata određivanja anionskih tenzida u uzorcima otpadnih voda dobivenih potenciometrijskim titracijama i direktnim potenciometrijskim mjerenjima otopina uzoraka bez i sa poznatim dodatkom NaDS-a koncentracije $c = 4\cdot10^{-3}$ mol/L koristeći DDA-TPB senzor s rezultatima dobivenima standardnom MBAS metodom

| | $c_{AS}$/mol L$^{-1}$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Uzorak** | **Potenciometrijska titracija** | **Direktna potenciometrija** | **Direktna potenciometrija + standardni dodatak** | **MBAS** |
| **1** | $4{,}24\cdot10^{-4}$ | $4{,}99\cdot10^{-4}$ | $2{,}83\cdot10^{-4}$ | $4{,}41\cdot10^{-4}$ |
| **2** | $7{,}09\cdot10^{-4}$ | $8{,}20\cdot10^{-4}$ | $5{,}63\cdot10^{-4}$ | $7{,}31\cdot10^{-4}$ |
| **3** | $4{,}36\cdot10^{-4}$ | $5{,}09\cdot10^{-4}$ | $4{,}14\cdot10^{-4}$ | $4{,}44\cdot10^{-4}$ |

U **tablici 14** prikazana je točnost rezultata dobivenih korištenim metodama u odnosu na rezultate dobivene standardnom MBAS metodom.

***Tablica 14.*** Prikaz točnosti rezultata dobivenih korištenim metodama u odnosu na rezultate dobivene standardnom MBAS metodom

| **Točnost (%)** | | | |
|---|---|---|---|
| **Uzorak** | **Potenciometrijska titracija** | **Direktna potenciometrija** | **Direktna potenciometrija + standardni dodatak** |
| **1** | 96,0 | 113,2 | 64,1 |
| **2** | 96,9 | 112,2 | 77,0 |
| **3** | 98,1 | 114,7 | 93,2 |

Iz podataka u tablicama 13 i 14 može se zaključiti da postoji slaganje između rezultata dobivenih potenciometrijskim titracijama i direktnom potenciometrijom s rezultatima dobivenim standardnom MBAS metodom za određivanje anionskih tenzida. Također je vidljivo da je najveća točnost dobivena metodom potenciometrijske titracije, što je bilo i očekivano, budući da je to metoda koja se najčešće i koristi za određivanje anionskih tenzida. Metoda standardnog dodatka dala je nešto veće odstupanje od rezultata MBAS metode s obzirom da je to metoda koja je vrlo osjetljiva na utjecaj interferenata, te pri kojoj se za svaku promjenu potencijala od 1 mV greška povećava za oko 4,5 %. Iako se metoda standardnog dodatka inače koristi za provjeru točnosti, u slučaju mjerenja direktnom potenciometrijom, dobiveni su najlošiji rezultati. To se također može objasniti vrlo velikom osjetljivošću ove metode s obzirom na činjenicu da su se rezultati pri mjerenjima bez standardnog dodatka izračunavali samo na temelju jedne vrijednosti očitanog potencijala, a u slučaju dodatka potencijal je očitan u otopini uzorka, te u još tri otopine uzorka s različitim koncentracijama standardnog dodatka, te se na taj način greška uvećala.

Na temelju svih rezultata može se zaključiti da se DDA-TPB senzor može uspješno koristiti i za određivanje anionskih tenzida direktnom potenciometrijom, iako su, zbog kompleksnosti uzoraka komunalnih otpadnih voda i osjetljivosti same metode, rezultati ipak nešto lošiji od rezultata dobivenih potenciometrijskom titracijom.

# 5. ZAKLJUČAK

U radu su uspoređena tri elektrokemijska senzora bazirana na različitim senzorskim materijalima ugrađenim u PVC membranu. Između triju senzorskih materijala (TODA-TPB, MWCNT-$OSO_3$-CP i DDA-TPB), posljednji je odabran za potrebe ovoga rada jer je tijekom potenciometrijskih titracija čistog sustava i ispitivanja odzivnih karakteristika senzora u odnosu na NaDS dao najbolje rezultate. Potenciometrijske titracije u čistom sustavu uz DDA-TPB senzor dale su skok potencijala od -345,7 mV. Senzori su pokazali različite odzivne karakteristike u vodi, dok je najbolje rezultate senzor dao u $Na_2SO_4$, gdje je pokazao ponovljive rezultate mjerenja, te linearnost u cijelom mjernom području (sub-Nernstovski nagib od 55,70 mV ± 0,10 po dekadi, granicu detekcije od $2{,}0\cdot10^{-6}$ mol/L, zadovoljavajuću vrijednost $R^2$). Odabrani senzor korišten je za određivanje anionskih tenzida direktnom potenciometrijom u tri različita uzorka komunalnih otpadnih voda.

Za uspostavljanje ravnoteže u membrani i provjere da li elektroda dobro radi korištene su potenciometrijske titracije NaDS-a ($c$ = $4\cdot10^{-3}$ mol/L) s CPC-om ($c$ = $4\cdot10^{-3}$ mol/L) kao titransom. Zatim su određivane odzivne karakteristike senzora na anionski tenzid NaDS u vodi i $Na_2SO_4$ ($c$ = $1\cdot10^{-2}$ mol/L), u rasponu koncentracija od $2{,}0\cdot10^{-6}$ do $2{,}0\cdot10^{-3}$ mol/L.

Uzorci otpadnih voda su određivani potenciometrijskim titracijama metodom standardnog dodatka uz NaDS kao standard i CPC kao titrans pri čemu su dobivena iskorištenja od 91,0 % do 107,1%. Dobivene titracijske krivulje pokazale su oštre točke infleksije.

Glavni cilj bio je ispitivanje mogućnosti korištenja DDA-TPB senzora za određivanje anionskih tenzida u uzorcima otpadnih voda direktnom potenciometrijom. Uzorci su određivani u $Na_2SO_4$, $c$ = $1\cdot10^{-2}$ mol/L sa i bez standardnog dodatka. Kao standardni dodatak korišten je NaDS na tri nivoa koncentracija ($2{,}00\cdot10^{-5}$ mol/L, $5{,}33\cdot10^{-5}$ mol/L i $1{,}33\cdot10^{-4}$ mol/L).

Na kraju su anionski tenzidi u uzorcima otpadnih voda određeni MBAS metodom kao standardnom metodom za određivanje anionskih tenzida, pri čemu je kao standard korištena otopina NaDS-a.

U odnosu na rezultate dobivene MBAS metodom, direktna potenciometrija uzoraka otpadnih voda dala je nešto lošije rezultate od potenciometrijskih titracija, dok je direktna potenciometrija uz metodu standardnog dodatka dala najlošije rezultate, s obzirom da je sama metoda veoma osjetljiva na utjecaj interferenata. Kako su se rezultati prilikom mjerenja bez

standardnog dodatka izračunavali samo na temelju jedne vrijednosti očitanog potencijala, a prilikom mjerenja sa standardnim dodatkom na temelju četiri, greška se na taj način uvećala, a to uvećanje iznosi oko 4,5 % za svaku promjenu potencijala od 1 mV.

Unatoč tome što su zbog kompleksnosti uzoraka komunalnih otpadnih voda i osjetljivosti metode dobiveni rezultati nešto lošiji od onih dobivenih potenciometrijskim titracijama, može se zaključiti da se DDA-TPB senzor može uspješno koristiti za određivanje anionskih tenzida pomoću direktne potenciometrije.

# 6. LITERATURA


1. D. Myers, Surfaces, Interfaces and Colloids, Principles and Applications, 2nd Edition, Wiley-VCH, New York, 1999.
2. http://www.bristol.ac.uk/chemistry/research/eastoe/what-are-surfactants/, 12.8.2017.
3. https://www.pcimag.com/articles/96937-new-reactive-surfactants-for-emulsion-polymerization-part-1, 12.8.2017.
4. https://www.slideshare.net/VijayMarakatti/mesoporous-materials, 12.8.2017.
5. M. Mishra, P. Muthuprasanna, K. Surya Prabha, P. Sobhita Rani, I. A. Satish Babu, et al., International Journal of PharmTech Research, 1 (2009), 1354-1365.
6. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, NN 80/2013
7. T. Ivanković, J. Hrenović, Arh Hig Rada Toksikol. 61 (2010), 95-110.
8. https://www.aise.eu/our-industry/market-and-economic-data.aspx, 12.8.2017.
9. http://technorati.com/surfactants-market-global-industry-size-share-growth-opportunities-outlook-analysis-and-forecast-2016-to-2023/, 12.8.2017.
10. Direktiva Vijeća od 21. svibnja 1991. o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda (91/271/EEZ)
11. H. Shi, Point sources of pollution: Local effects and control, 1 (2009)
12. S. Terzić, M. Ahel, Arh Hig Rada Toksikol. 57 (2006), 297-306.
13. https://www.dzs.hr/Hrv_Eng/publication/2017/06-01-03_01_2017.htm, 11.8.2017.
14. K. Višić, B. Vojnović, T. Pušić, Tekstil, 64 (2015), 109-121.
15. Otpadne vode prehrambene industrije, Meso: prvi hrvatski časopis o mesu, 10 (2008), 22-24.
16. O. Galović, M. Samardžić, S. Petrušić, M. Sak-Bosnar, Int. J. Electrochem. Sci., 9 (2014), 3802-3818.
17. D. Madunić-Čačić, M. Sak-Bosnar, R. Matešić-Puač, Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) 240-253.
18. Ya. R. Bazel, I. P. Antal, V. M. Lavra, Zh. A. Kormosh, Journal of Analytical Chemistry, 69 (2014), 211-236.
19. International Standardization Organization, Surface active agents, Detergents, Determination of anionic-active matter by manual or mechanical direct two-phase titration procedure, ISO 2271, Geneva, Switzerland, 1989.
20. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, Fundamentals of Analytical Chemistry, Ninth Edition, Brooks/Cole, Belmont (California), 2014.

21. Mettler Toledo, Good Titration Practice™ in Surfactant Titration, 2010.
22. International Standardization Organization, Water quality – Determination of surfactants, Part 1: Determination of anionic surfactants by the methylene blue spectrometric method, ISO 7875/1, Geneva, Switzerland, 1984.
23. T. M. Schmitt, Analysis of Surfactants, Second Edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 2001.
24. T. A. Neubecker, Environ. Sci. Technol. 19 (1985), 1232-1236.
25. J. McEvoy, W. Giger, Environ. Sci. Technol. 20 (1986), 376-383.
26. M. L. Trehy, W. E. Gledhill, R. G. Orth, Anal. Chem. 62 (1990), 2581-2586.
27. L. Sarrazin, A. Arnoux, P. Rebouillon, J. Chromatogr. A 760 (1997), 285-291.
28. Ch. Meissner, H. Engelhardt, Chromatographia 49 (1999), 12-16.
29. E. González Mazo, M. Honing, D. Barceló, A. Gómez-Parra, Environ. Sci. Technol. 31 (1997), 504-510.
30. B. N. Jewett, L. Ramaley, J. C. T. Kwak, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 10 (1999), 529-536.
31. G. R. Bear, J. Chromatogr. 459 (1988), 91-107.
32. Y. Mengerink, H. C. J. De Man, Sj. Van Der Wal, J. Chromatogr. 552 (1991), 593-604.
33. H. Bunger, L. Kaufner, U. Pison, J. Chromatogr. A 870 (2000), 363-369
34. H. S. Park, C. K. Rhee, Journal of Chromatography A, 1046 (2004), 289-291.
35. P. A. Lara-Martin, A. Gómez-Parra, E. González-Mazo, Journal of Chromatography A, 1114 (2006), 205–210.
36. H. S. Park, H. R. Ryu, C. K. Rhee, Talanta 70 (2006), 481–484.
37. I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media Print – Tiskara Hrastić, Zagreb, 2010.
38. M. Hajduković, Određivanje anionskih tenzida u realnim sustavima metodom injektiranja u protok, Specijalistički rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Institut Ruđer Bošković Zagreb, Osijek, 2016.
39. E. Generalic, https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=standardna+vodikova+elektroda, 12.8.2017.
40. E. Generalic, https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=srebro%2Fsrebrov+klorid+elektroda, 12.8.2017.

41. E. Generalic, https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=kalomel+elektroda, 12.8.2017.
42. E. Generalic, https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=staklena+elektroda, 12.8.2017.
43. M. Buzuk: Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, Zagreb, 2010.
44. E. Khaled, H. Y. Aboul-Enein, Surfactants, Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors, Volume 2: Applications (L. M. Moretto, K. Kalcher), Springer, New York, 2015, 905-930.
45. M. Sak-Bosnar, Odabrana poglavlja analitičke kemije, https://www.slideserve.com/jafari/odabrana-poglavlja-analiti-ke-kemije, 12.8.2017.
46. http://www.nanoscience.com/applications/education/overview/cnt-technology-overview/, 25.10.2017.
47. P. R. Bandaru, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 7 (2007), 1–29.
48. http://www.nanoscience.com/applications/education/overview/cnt-technology-overview/, 25.10.2017.
49. https://www.researchgate.net/figure/Figure-2--9-Types-of-carbon-nanotubes-a-armchair-b-zigzag-c-chiral-Reproduced-from_305766738_fig9, 25.10.2017.
50. S. I. M. Zayed, Y. M. Issa, J. Braz. Chem. Soc., 24 (2013), 585-594.
51. http://www.sci-support.com/items/Shimadzu-Biospec-1601-UV-Vis-Spectrophotometer-1709.htm, 25.10.2017.

# 7. ŽIVOTOPIS

| **Osobni podatci** | |
|---|---|
| Ime i prezime | Josipa Mićak |
| Adresa | Pavlovac, Kolodvorska 59, 43270 Veliki Grđevac |
| Datum i mjesto rođenja | 19. ožujka 1993., Zagreb |
| e-adresa | jmicak193@gmail.com |
| Telefon | +385992503293 |

| **Školovanje** | |
|---|---|
| Vrijeme (od – do): | 2007. – 2011. |
| Naziv institucije: | Srednja škola Bartola Kašića Grubišno Polje, Opća gimnazija |
| Vrijeme (od – do): | 2011. – 2015. |
| Naziv institucije: | Odjel za kemiju , Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Preddiplomski studij kemije<br>Završni rad: Određivanje anionskih tenzida u komercijalnim sustavima novim potenciometrijskim senzorom<br>Mentor: doc. dr. sc. Mirela Samardžić<br>Neposredni voditelj: dr. sc. Olivera Galović |
| Vrijeme (od – do): | 2015. – 2017. |
| Naziv institucije: | Odjel za kemiju , Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Diplomski studij kemije, istraživački smjer<br>Diplomski rad: Određivanje anionskih tenzida direktnom potenciometrijom u komunalnim otpadnim vodama<br>Mentor: doc. dr. sc. Mirela Samardžić<br>Neposredni voditelj: dr. sc. Mateja Hajduković |

| **Jezici** | |
|---|---|
| Materinski jezik | Hrvatski |
| Ostali jezici | Engleski |

| **Vještine i kompetencije** | |
|---|---|
| Poznavanje rada na računalu | Windows operativni sustavi<br>Microsoft Office (Word, Excel, Power Point)<br>ChemDraw, Chemsketch<br>Internet |
| Poslovne vještine | rad na uređajima za elektrokemijska mjerenja (794 Basic Titrino)<br>volontiranje u Udruzi Dokkica u Osijeku, 2017. |

| | |
|---|---|
| Vozačka dozvola | B kategorija |
| Ostalo | dobre komunikacijske vještine stečene tijekom izlaganja seminarskih radova, otvorena za suradnju, odgovorna, uporna, spremna na učenje, orijentirana ka timskom radu |