

Karakterizacija novog all-solid-state potenciometrijskog senzora za određivanje anionskih tenzida

Duković, Iva

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:182:402203>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-28**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju
Sveučilišni diplomski studij Kemija; istraživački smjer

Iva Duković

**KARAKTERIZACIJA NOVOG *ALL-SOLID-
STATE* POTENCIOMETRIJSKOG SENZORA
ZA ODREĐIVANJE ANIONSKIH TENZIDA**

Diplomski rad

Osijek, 2024.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju
Sveučilišni diplomski studij Kemija; istraživački smjer

Iva Duković

**KARAKTERIZACIJA NOVOG *ALL-SOLID-
STATE* POTENCIOMETRIJSKOG SENZORA
ZA ODREĐIVANJE ANIONSKIH TENZIDA**

Diplomski rad

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

Osijek, 2024.

Naziv sveučilišta: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju

Naziv studija: Sveučilišni diplomski studij Kemija; istraživački smjer

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Znanstvena grana: Analitička kemija

KARAKTERIZACIJA NOVOG *ALL-SOLID-STATE* POTENCIOMETRIJSKOG SENZORA ZA ODREĐIVANJE ANIONIJSKIH TENZIDA

IVA DUKOVIĆ

Rad je izrađen na: Sveučilištu u Osijeku – Odjel za kemiju

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

Sažetak: Tenzidi ili površinski aktivne tvari su vrsta molekula koje smanjuju površinsku napetost između dvije faze. Klasificiraju se na anionske, kationske, amfolitske i neionske tenzide. Anionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje imaju negativan naboj na svom hidrofilnom kraju. Neke od metoda određivanja anionskih tenzida su spektrofotometrijske, potenciometrijske, kromatografske, titrimetrijske metode i druge. Cilj ovog rada bila je karakterizacija novog *all-solid-state* potenciometrijskog senzora za određivanje anionskih tenzida. Metoda koja je korištena u radu je direktna potenciometrija. Selektivnost novog *all-solid-state* potenciometrijskog senzora ispitana je metodom stalne koncentracije interferenata. Od deset ispitanih otopina smetajućih tvari (interferenata) samo se natrijev dodecilbensulfonat (NaDBS) pokazao kao mogući interferent, čime je potvrđena dobra selektivnost novog senzora prema natrijevom dodecil sulfatu (NaDDS). Pri ispitivanju dinamičkog odziva dobiveno vrijeme odziva iznosilo je oko 9 sekundi čime se potvrđuje brz odziv senzora prema NaDDS-u. Nadalje je ispitan utjecaj pH vrijednosti na odziv senzora te je iz dobivenih rezultata vidljivo da je mjerno pH područje pri pH od 2 do 8. Zadnji ispitan parametar bio je tijekom signala koji je iznosio 2,7 mV/h.

Ključne riječi: *tenzidi, anionski tenzidi, ion-selektivna elektroda, potenciometrija, direktna potenciometrija.*

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad obuhvaća: 31 stranicu, 13 slika, 4 tablice i 30 literaturnih navoda

Rad prihvaćen: 24. 7. 2024.

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. doc. dr. sc. Mateja Budetić
2. izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić
3. doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji

Rad je pohranjen: Knjižnica Odjela za kemiju, Kuhačeva 20, 31000 Osijek

Repozitorij Odjela za kemiju, Osijek

FUNDAMENTAL DOCUMENTATION CARD

Graduation thesis

University name: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek – Department of Chemistry**
Name of study programme: **University Graduate study programme in Chemistry; research program**

Scientific area: Natural sciences

Scientific field: Chemistry

Scientific branch: Analytical chemistry

CHARACTERIZATION OF THE NEW ALL-SOLID-STATE POTENTIOMETRIC SENSOR FOR DETERMINATION OF ANIONIC SURFACTANTS

IVA DUKOVIĆ

The paper was created on: Department of Chemistry

Supervisor: Mirela Samardžić, PhD, associate prof.

Abstract: Surfactants or surface active agents are a type of molecules that reduce the surface tension between two phases. They are classified as anionic, cationic, ampholytic and nonionic surfactants. Anionic surfactants have a negative charge at their hydrophilic end. Some of the methods for determination of anionic surfactants are spectrophotometric, potentiometric, chromatographic, titrimetric methods and others. The aim of this paper was the characterization of a new all-solid-state potentiometric sensor for the determination of anionic surfactants. The method used in the paper is the direct potentiometry. The selectivity of the new all-solid-state potentiometric sensor was tested using the fixed interference method. Of the ten interferent solutions tested, only sodium dodecylbenzenesulfonate (NaDBS) proved to be a possible interferent, thereby confirming the good selectivity of the new sensor towards sodium dodecyl sulfate (NaDDS). When testing the dynamic response, the obtained response time was about 9 seconds, which confirms the fast response of the sensor toward NaDDS. Furthermore, the influence of the pH value on the response of the sensor was examined, and the obtained results show that the measuring pH range was between pH 2 and 8. The last parameter tested was the signal drift, which was 2.7 mV/h.

Keywords: *surfactants, anionic surfactants, ion-selective electrode, potentiometry, direct potentiometry.*

Original language: Croatian language

Thesis includes: 31 pages, 13 pictures, 4 tables and 30 references

Thesis accepted: 24. 7. 2024.

Reviewers:

1. Mateja Budetić, PhD, assistant prof.
2. Mirela Samardžić, PhD, associate prof.
3. Aleksandar Sečenji, PhD, assistant prof.

Thesis deposited in: Library of the Department of Chemistry, Ulica Franje Kuhača 20, Osijek
Repository of the Department of Chemistry, Osijek

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. LITERATURNI PREGLED.....	2
2.1. Tenzidi	2
2.1.1. Klasifikacija tenzida	2
2.1.2. Svojstva tenzida.....	4
2.1.2.1. Adsorpcija.....	4
2.1.2.2. Molekulsko samoudruživanje.....	5
2.1.2.3. Solubilizacija	7
2.2. Anionski tenzidi.....	7
2.2.1. Svojstva anionskih tenzida	7
2.2.2. Metode za kvantitativnu analizu anionskih tenzida	9
2.3. Potencimetrija.....	9
2.3.1. Referentna elektroda.....	11
2.3.1.1. Standardna vodikova elektroda.....	11
2.3.1.2. Srebro/srebrov klorid elektroda	12
2.3.1.3. Kalomelova elektroda	14
2.3.2. Indikatorske elektrode	16
2.3.2.1. Metalne indikatorske elektrode.....	16
2.3.2.2. Membranske elektrode.....	17
2.3.2.3. Ion-selektivne elektrode.....	17
2.3.3. Direktna potencimetrija.....	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO	21
3.1. Reagensi i materijali	21
3.2. Priprema otopina.....	21
3.3. Priprema i kondicioniranje senzora	22
3.4. Aparatura	22
3.5. Postupak mjerenja.....	23
4. REZULTATI I RASPRAVA	24
4.1. Selektivnost	24

4.2. Dinamički odziv	25
4.3. Utjecaj pH.....	27
4.4. Tijek signala	28
5. ZAKLJUČAK	29
6. POPIS LITERATURE	30

1. UVOD

Tenzidi su površinski aktivne tvari poput deterdženata koje smanjuju površinsku napetost tekućina. Imaju niz kemijskih i fizikalnih učinaka te odgovarajuće praktične primjene kao što su vlaženje, emulgiranje ili deemulgiranje, pjenjenje ili uklanjanje pjene, pranje, disperzija, antistatik, antikorozijska i mnoge druge. Koriste se za raspršivanje vodenih suspenzija netopljivih boja i mirisa [1, 2]. Imaju široku primjenu u različitim industrijama, medicinskim znanostima, prirodnim znanostima, inženjerstvu, kontroli onečišćenja i mnogim drugim [3].

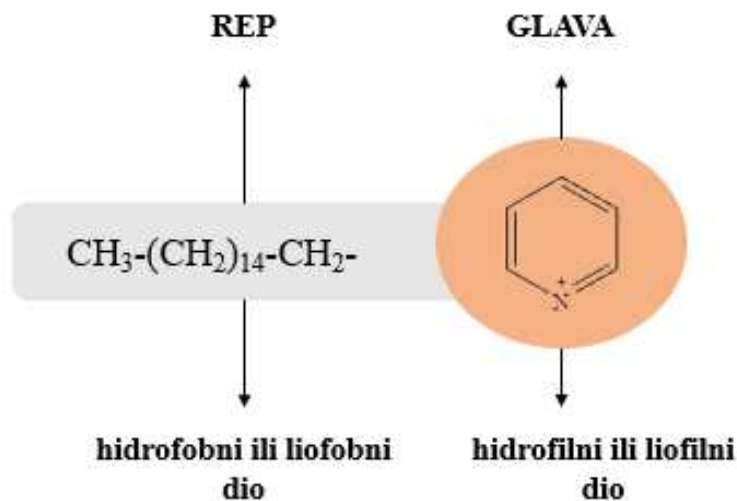
U ovom radu objašnjeno je što su tenzidi, kako se klasificiraju te koja su njihova svojstva. Kratko su opisani kationski, amfolitski i neionski tenzidi, dok su anionski tenzidi detaljnije opisani te su navedene metode za njihovu analizu. Također je opisana i objašnjena potenciometrija kao metoda za analizu ili određivanje anionskih tenzida.

Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati selektivnost, dinamički odziv, tijek signala i utjecaj pH na odziv novog potenciometrijskog *all-solid-state* senzora za određivanje anionskih tenzida.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Tenzidi

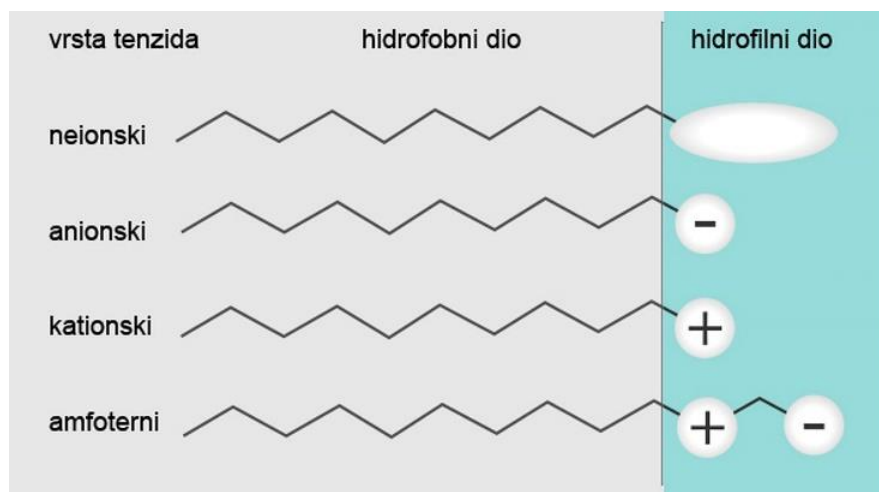
Tenzidi su površinski aktivne tvari koje smanjuju površinsku napetost tekućina. To su bifunkcionalni organski spojevi koji sadrže najmanje jednu polarnu, liofilnu ili hidrofilnu skupinu (glava) i jednu nepolarnu, hidrofobnu ili liofobnu skupinu (rep) u molekuli. Odgovarajući izrazi "hidrofilno" i "hidrofobno" koriste se kada je otapalo vodena otopina (Slika 1.) [4, 5]. Rep predstavlja dugi ugljikovodični lanac koji sadrži najčešće 8-20 ugljikovih atoma [5, 6].



Slika 1. Prikaz molekule tenzida.

2.1.1. Klasifikacija tenzida

Tenzidi se klasificiraju na ionske, amfolitske i neionske tenzide (Slika 2.). Ionski tenzidi se potklasificiraju na anionske i kationske tenzide [4, 6].



Slika 2. Klasifikacija tenzida [7].

Anionski tenzidi sadrže jednu ili više funkcionalnih skupina, koje u vodenim otopinama ioniziraju dajući negativno nabijene površinski aktivne organske ione [5]. S obzirom na negativno nabijenu hidrofilnu polarnu skupinu, odbijaju se od negativno nabijene površine što im daje mogućnost upotrebe u sredstvima za čišćenje. Također imaju svojstvo stvaranja velike količine pjene kada se miješaju. Zbog svojih svojstva koriste se kao glavne aktivne komponente kemijskih deterdženata [8, 9].

Kationski tenzidi sadrže jednu ili više funkcionalnih skupina, koje u vodenim otopinama ioniziraju dajući pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione [5]. Molekule kationskih tenzida imaju pozitivno nabijen hidrofilni kraj koji ih čini antistatičkim proizvodima poput omekšivača rublja. Također mogu poslužiti i kao antimikrobna sredstva, pa se često koriste u dezinfekcijskim sredstvima [10].

Amfolitski tenzidi sadrže jednu ili više funkcionalnih skupina, koje ovisno o uvjetima mogu disocirati u vodenoj otopini tako da dobiveni spoj ima karakteristike anionskih ili kationskih tenzida [5]. Kod amfolitskih tenzida naboj hidrofilnog dijela molekule je kontroliran pomoću pH vrijednosti pa u alkalnoj otopini djeluju kao anionski tenzidi, a u kiselj kao kationski. Vrlo su blagi te imaju izvrsna dermatološka svojstva [9]. Često se koriste u proizvodima za osobnu njegu kao što su šamponi i kozmetika [10].

Neionski tenzidi ne disociraju u vodenim otopinama te njihova topljivost u vodi potječe od funkcionalnih skupina s jakim afinitetom prema vodi [5]. To su neutralni tenzidi te nemaju nikakav naboj na svom hidrofilnom kraju. Vrlo su dobri u emulgiranju ulja te su bolji od anionskih tenzida

u uklanjanju organskih nečistoća. Imaju jedinstveno svojstvo koje se naziva točka zamućenja, a to je temperatura pri kojoj se neionski tenzidi počinju odvajati od otopine za čišćenje odnosno dolazi do odvajanja faza jer pri toj temperaturi neionski tenzidi nisu topljivi u vodi. Kada se to dogodi, otopina za čišćenje postaje mutna. Temperatura točke zamućenja ovisi o omjeru hidrofobnih i hidrofilnih dijelova neionskog tenzida pa se pomoću nje može odrediti hidrofilni karakter tenzida. Neki neionski tenzidi nemaju točku zamućenja zato što imaju vrlo visok omjer hidrofilnih dijelova prema hidrofobnim dijelovima [10].

2.1.2. Svojstva tenzida

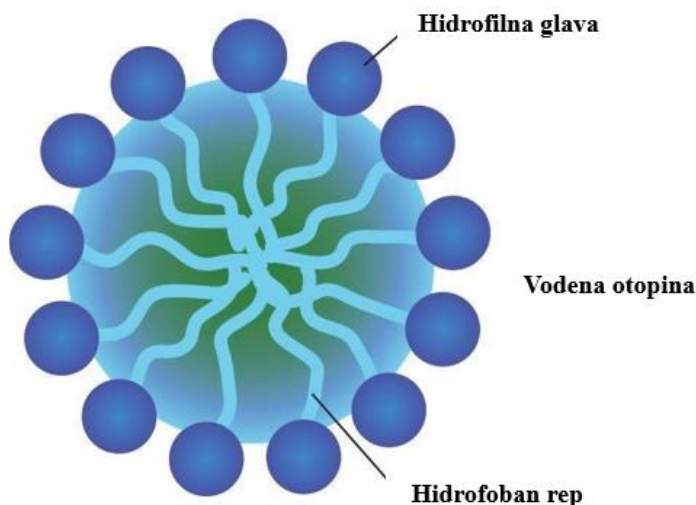
Površinski aktivna svojstva koja pokazuju površinski aktivne tvari su vlaženje, pjenjenje ili odstranjivanje pjene, emulgiranje ili deemulgiranje, disperzija ili agregacija krutih tvari, topljivost i solubilizacija, adsorpcija, micelizacija, sinergističke interakcije s drugim tenzidima i mnoga druga. Dva glavna svojstva koja proizlaze iz bifunkcionalne građe molekula tenzida i iz kojih proizlaze primjenska svojstva tenzida su adsorpcija i molekulsko samoudruživanje [4].

2.1.2.1. Adsorpcija

Adsorpcija je sposobnost molekula tenzida da se sakupljaju na granici dviju faza. Molekule tenzida obično se nalaze na granici vodene faze i zraka ili uljne i vodene faze [5]. Svojstvo adsorpcije rezultira promjenom svojstava na međupovršini i smanjenjem površinske napetosti [4]. Kada molekule vode na granici zraka i vodene faze dolaze u kontakt sa zrakom one sadrže manje susjednih molekula vode u usporedbi s onima u masi vode. Imaju višak energije i stalno su u višem energetske stanju u odnosu na molekule unutar vode. Zbog te energetske razlike, površina vode nastoji smanjiti svoju energiju smanjenjem površine, stvarajući površinsku napetost. Isto tako kada se tenzidi nalaze na granici ulja i vodene faze, lipofilne i hidrofilne skupine molekula tenzida se orijentiraju prema ulju, odnosno vodi. Obje skupine dobivaju preko kovalentnih veza kohezivnu energiju od molekula vode i ulja, a na međufaznom području počinju se izjednačavati, smanjujući energetske razliku i međufaznu napetost. Stoga se adsorpcija nastavlja sve dok se unutarnja i površinska energija ne izjednače [6].

2.1.2.2. Molekulsko samoudruživanje

Molekulsko samoudruživanje je tendencija molekula tenzida da formiraju organizirane strukture što uključuje stvaranje micela, tekućih kristala i dvosloja [5]. Ono predstavlja alternativni način ograničavanja kontakta između hidrofobnih skupina i vode jer se hidrofilne glave molekula tenzida usmjeravaju prema vodenoj fazi. Taj proces naziva se micelizacija, a nastale organizirane strukture su poznate kao micelle (Slika 3.). One se počinju stvarati pri jasnoj i često vrlo visokoj koncentraciji poznatoj kao kritična micelarna koncentracija (engl. *Critical Micelle Concentration*, CMC) [4]. Ključ razumijevanja ovog fenomena jest u hidrofobnoj interakciji uzrokovanoj povećanjem entropije u molekulama vode koje stupaju u interakciju s molekulama površinski aktivnih tvari [6].



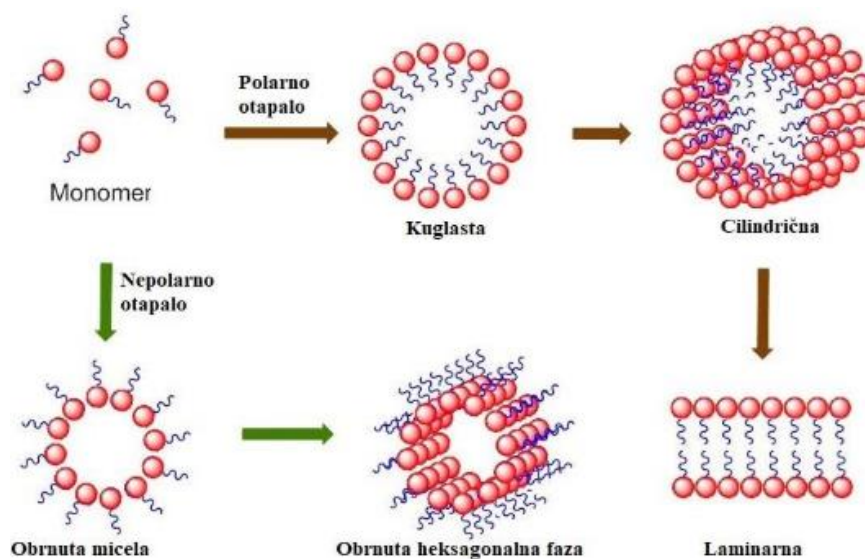
Slika 3. Shematski prikaz micelle [11].

Kada se površinski aktivne tvari dodaju u vodu, molekule vode stvaraju oko hidrofobnih skupina strukturu nalik ledenjaku, uzrokujući time smanjenje entropije molekule vode. Porastom koncentracije povećava se broj molekula površinski aktivnih tvari, hidrofobne skupine se počinju udruživati uzrokujući urušavanje strukture ledenjaka i oslobađanje slobodne vode. Nakon oslobađanja slobodne vode dolazi do povećanja entropije molekula vode te ta energija pokreće micelizaciju. Površinski aktivne tvari u vodenim otopinama ponašaju se različito ovisno o tome jesu li prisutne kao pojedinačne molekule (monomeri) ili nakon što dosegnu CMC i formiraju

micele. CMC se može odrediti promatranjem površinske napetosti, vodljivosti i/ili osmotskog tlaka otopine [6].

Micele su labilne strukture koje nastaju nekovalentnim udruživanjem pojedinačnih monomera tenzida. Nisu statične te se njihove sastavne molekule kontinuirano izmjenjuju s okolnom otopinom [12]. Mogu biti kuglaste, cilindrične i planarne (diskovi ili dvoslojni). Oblik i veličina mogu im se kontrolirati kemijskom strukturom površinski aktivnih tvari i uvjetima otopine kao što su sastav, temperatura, pH, koncentracija i ionska jakost [12].

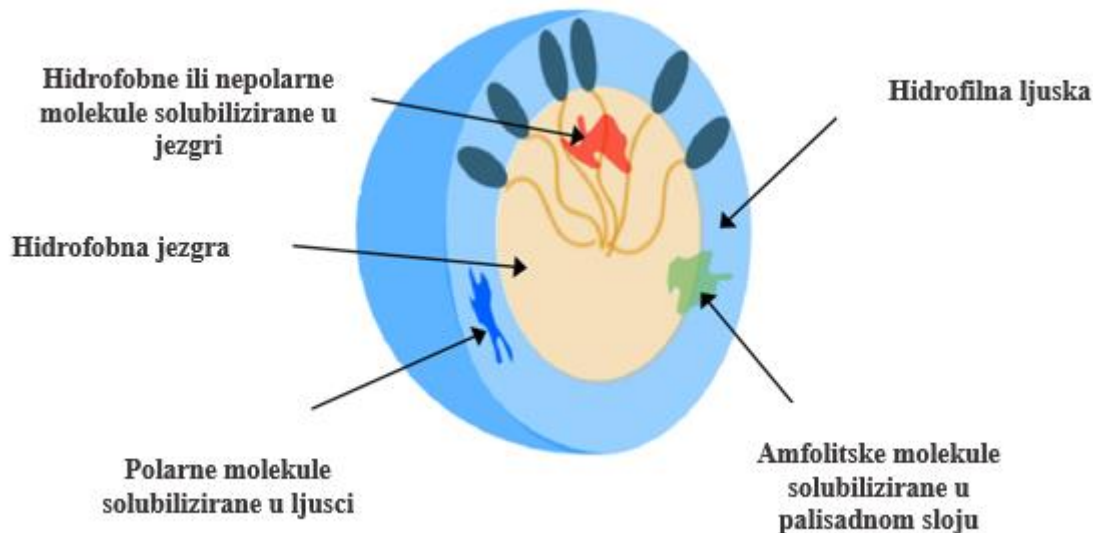
Kuglaste micele sastoje se od više molekula tenzida od kojih svaka sadrži polarnu glavu i ugljikovodični lanac, a jezgra kuglaste micelle ima polumjer sličan duljini alkilnog lanca molekula tenzida koje su formirale micelu. Cilindrične micele imaju isti presjek kao i kuglaste micele. Općenito je poznato da duljina micela varira što ukazuje na polidisperznost. Laminarne micele sastoje se od molekula tenzida koje su postavljene paralelno i tvore tekuće kristale, odnosno višeslojne agregate. Obrnuta micela sastoji se od jezgre koju čine voda i polarne glave molekula tenzida [12]. Ako se monomeri koji tvore micele nalaze u polarnoj sredini tada će formirati kuglaste, laminarne i cilindrične strukture (Slika 4.). Monomeri koji se nalaze u nepolarnoj sredini formirat će obrnute micele i obrnute heksagonalne micele (Slika 4.) [13]. Micele otapaju hidrofobne spojeve u svojoj hidrofobnoj jezgri, a to svojstvo je ključno za njihovu funkciju deterdženata [12].



Slika 4. Prikaz vrsta micela [13].

2.1.2.3. Solubilizacija

Kada se tenzidi dodaju u vodene otopine oni mogu lipide i slabo topive materijale učiniti topljivima, a taj fenomen naziva se solubilizacija. Do solubilizacije dolazi samo kada je koncentracija tenzida viša od CMC. Kod kuglastih micela, položaj solubilizacije mijenja se s obzirom na polaritet solubilizirane tvari. Na primjer, nepolarne tvari kao što su ugljikovodici otapaju se u jezgri micela. Nasuprot tome, tvari s jakom polarnošću, kao što su organski spojevi, otapaju se na površini hidrofilnih skupina micela, primjer takvih spojeva su viši alkoholi i više masne kiseline (Slika 5.). Potencijal solubilizacije je veći kod tenzida s duljim lipofilnim skupinama zato što one stvaraju micela čije su jezgre veće [4].



Slika 5. Shematski prikaz solubilizacije polarnih, nepolarnih i amfolitskih molekula u miceli [14].

2.2. Anionski tenzidi

2.2.1. Svojstva anionskih tenzida

Anionski tenzidi su visoko-pjeneće površinski aktivne tvari koje su u sredstvima za čišćenje djelotvornije od ostalih tenzida te su netopljivi na niskim temperaturama [15, 16]. To su površinski aktivne tvari s negativno nabijenim površinski aktivnim ionima [8]. Njihov hidrofoban dio čine

alkilni lanci različitih duljina, alkilbenzeni, alkilfenil eteri, itd., a hidrofilan dio čine karboksili, sulfati, sulfonati i fosfati. Mnogo puta je utvrđeno da hidrofilni i hidrofobni dijelovi anionskih tenzida lako stupaju u interakciju s polarnim ili nepolarnim substrukturama u makromolekulama kao što su proteini i celuloza ili s polarnim i nepolarnim molekulama. Upravo zbog takvih interakcija anionski tenzidi mogu smanjiti energiju solvatacije i energiju interakcije između velikog broja heterogenih faza u mnogim tehnološkim procesima i biološkim sustavima adsorpcijom na granici ulje-voda, poliestervoda i zrak-voda [16].

Površinski aktivne tvari kao što su anionski tenzidi ne samo da mijenjaju površinske karakteristike krutina adsorpcijom, već također mogu povećati topljivost teško topljivih spojeva u vodi te smanjiti otpor prijenosu mase. Pri niskim koncentracijama prisutni su u monomernom obliku u polarnim i nepolarnim otapalima, dok pri visokim koncentracijama (CMC) tvore pravilne agregate (micele) [16].

Hidrofoban dio anionskih tenzida okreće se prema masi otapala ako se radi o nepolarnom otapalu, odnosno ulju. Hidrofilne glave okreću se unutar micela tvoreći okruženje koje može lako prihvatiti polarne molekule kao što je voda. Što se tiče polarnih otapala, tada je situacija obrnuta, odnosno glave se okreću prema masi otapala, a nepolarne substrukture su usmjerene prema središtu micela u kojoj se nalaze hidrofobne molekule [16].

Anionski tenzidi dijele se na alkilbenzensulfonate, alkiltoluensulfonate, alkilsilensulfonate, alkilnaftalensulfonate, α -olefinsulfonate (smjesa od 60 % do 70 % alkensulfonata, 30 % 3- ili 4- hidroksisulfonata i 10 % disulfonata), alkansulfonate, sulfosukcinat, alkil sulfate, alkil eter sulfate, monoestere, diestere, triestere, sapune, acetilsetionate i taurate [5, 15]. Alkilbenzensulfonati (ABS) su anionski tenzidi koji imaju razgranat alkilni lanac te se teško razgrađuju. Za razliku od ABS-a, linearni alkilbenzensulfonati (LAS) se brzo i lako razgrađuju u aerobnim uvjetima [5]. Među anionskim površinski aktivnim tvarima najviše se koriste dodecilsulfat (DDS) i dodecilbenzensulfonat (DBS), koji su sastavni dijelovi većine dostupnih sredstava za čišćenje i drugih proizvoda [16].

Budući da se lako raspršuju, koriste se u praškastim deterdžentima [5]. Zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava intenzivno se koriste u mnogim područjima tehnologije i istraživanjima, u farmaceutskim i poljoprivrednim formulacijama i drugim industrijskim procesima [16].

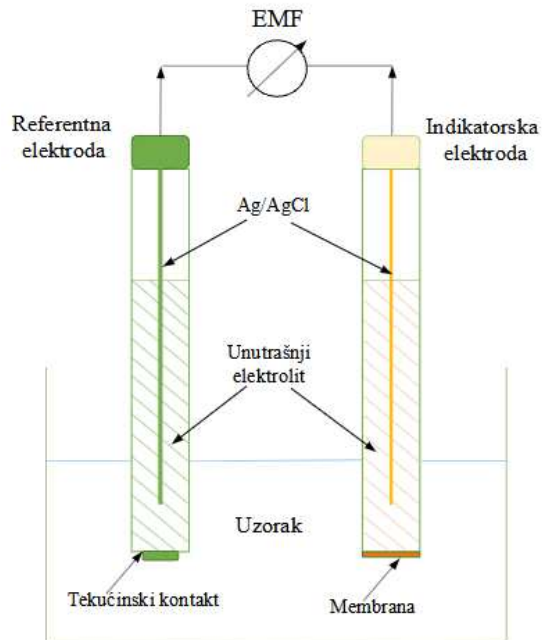
2.2.2. Metode za kvantitativnu analizu anionskih tenzida

Za određivanje anionskih tenzida koriste se spektrofotometrijske i potenciometrijske metode (s upotrebom ion-selektivnih elektroda (engl. *Ion-Selective electrode*, ISE)). Kromatografske metode koriste se najčešće za odvajanje, kondicioniranje i određivanje anionskih tenzida u složenim smjesama [17]. Anionski tenzidi analiziraju se također titrimetrijskim metodama (vizualne titracije, potenciometrijske titracije, turbidimetrijske titracije), analizom injektiranjem u protok (engl. *Flow injection analysis*, FIA) i MBAS metodom (engl. *Methylene Blue Active Substances*) koja je, uz titraciju u dvije faze, referentna metoda za određivanje anionskih tenzida [5].

2.3. Potenciometrija

Potenciometrija je elektrokemijska metoda koja se temelji na mjerenju potencijala elektrokemijske ćelije bez propuštanja značajnije struje. Senzori u potenciometriji su elektrode koje su relativno neosjetljive na smetnje, robusne i selektivne te pružaju prikladan, nedestruktivan i brz način za kvantitativno određivanje brojnih kationa i aniona. Potenciometrijske metode koriste se u kliničkim laboratorijima za određivanje plinova u krvi za dokazivanje određenih bolesti, određivanje ugljikova dioksida u morskoj vodi te za određivanje pH vrijednosti i koncentracije zagađivača u industrijskim i komunalnim otpadnim vodama. Također se koriste u temeljnim studijama za određivanje konstanti termodinamičke ravnoteže. Ovi primjeri su samo neki od mnoštva primjena potenciometrijskih mjerenja. Jedna od prednosti potenciometrijskih metoda jest jeftina i jednostavna oprema [18].

Pri potenciometriji se mjeri električni potencijal između dviju elektroda uronjenih u otopinu koja se analizira. Oprema koja je potrebna za potenciometriju sastoji se od instrumenta za mjerenje potencijala (potencijometar), referentne elektrode i indikatorske elektrode (Slika 6.). Izmjerena razlika električnog potencijala u elektrokemijskoj ćeliji je funkcija aktiviteta ionskih komponenti u otopini što čini temelj potenciometrijskog određivanja analita [19].



Slika 6. Prikaz elektrodnog sustava.

Potencijal indikatorske elektrode varira, ovisno o koncentraciji analita, dok je potencijal referentne elektrode konstantan. Materijali koji se najčešće koriste za elektrode u potenciometriji uključuju platinu, zlato, srebro, grafit i staklasti ugljik [20]. Treća komponenta potenciometrijske ćelije jest elektrolitni most koji sprječava miješanje komponenti otopine analita s komponentama referentne elektrode. Kontaktni potencijal se razvija na granici između dviju tekućina koje stvaraju elektrolitni most (na kontaktu referentne elektrode i otopine u ćeliji). Ako su pokretljivosti aniona i kationa u otopini približno iste tada se ova dva potencijala međusobno poništavaju [18].

Ukupni električni potencijal ili razlika potencijala može se izračunati na sljedeći način (1):

$$E_{cell} = E_{ind} - E_{ref} + E_j \quad (1)$$

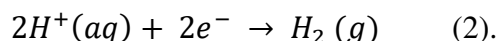
pri čemu E_{cell} predstavlja potencijal elektrokemijske ćelije, E_{ind} je potencijal indikatorske elektrode, E_{ref} predstavlja potencijal ili elektromotornu silu referentne elektrode, a E_j kontaktni potencijal [19].

2.3.1. Referentna elektroda

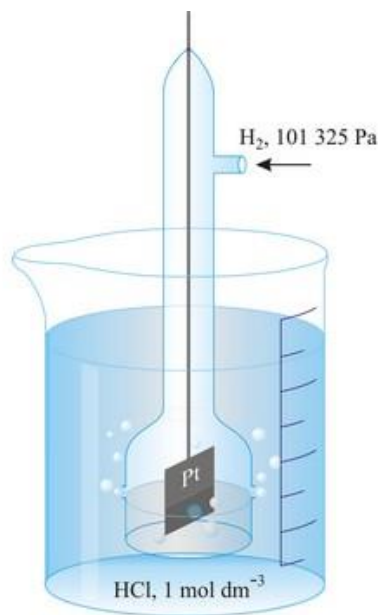
Idealna referentna elektroda ima poznat i konstantan potencijal potpuno neosjetljiv na sastav otopine analita. Također ova elektroda trebala bi biti robusna i laka za sastavljanje te bi trebala održavati konstantan potencijal tijekom propuštanja minimalne struje [18]. Izvanredna stabilnost referentne elektrode postiže se korištenjem redoks sustava koji zahtijeva zasićene koncentracije u svakoj od otopina koje sudjeluju u reakciji. Referentne elektrode moraju imati ponovljiv i stabilan napon. Poželjno je da se elektrode reverzibilnog tipa koriste kao referentne elektrode. Mala anodna struja u reverzibilnoj elektrodi uzrokuje reakciju oksidacije, dok mala katodna struja uzrokuje reakciju redukcije [19]. U mnogim potenciometrijskim elektrodama referentna polućelija nalazi se unutar tijela senzorske elektrode te se takav raspored naziva "kombinirana" elektroda [21].

2.3.1.1. Standardna vodikova elektroda

Standardna vodikova elektroda (engl. *Standard Hydrogen Electrode* (SHE)) služi kao referenca za mjerenje potencijala elektrode. U otopini vodikovih iona aktiviteta jedan, reverzibilna vodikova elektroda pokazuje potencijal za koji se smatra da na svim temperaturama iznosi 0 V [19]. Odnosno standardni potencijal elektrode iznosi 0 V pri temperaturi od 298 K. Reakcija polućelije SHE definirana je polureakcijom (2):



Reakcija se odvija na platinskoj elektrodi, a tlak plinovitog vodika iz gore navedene reakcije iznosi 1 bar. SHE se sastoji od platinske elektrode koja je presvučena poroznom platinom, struje plinovitog vodika, razrijeđene klorovodične kiseline s koncentracijom vodikovih iona $c(H^+) = 1,0 \text{ mol/dm}^3$, vodene brtve koja se koristi za sprječavanje utjecaja kisika i otopine metalne soli (Slika 7.) [22].

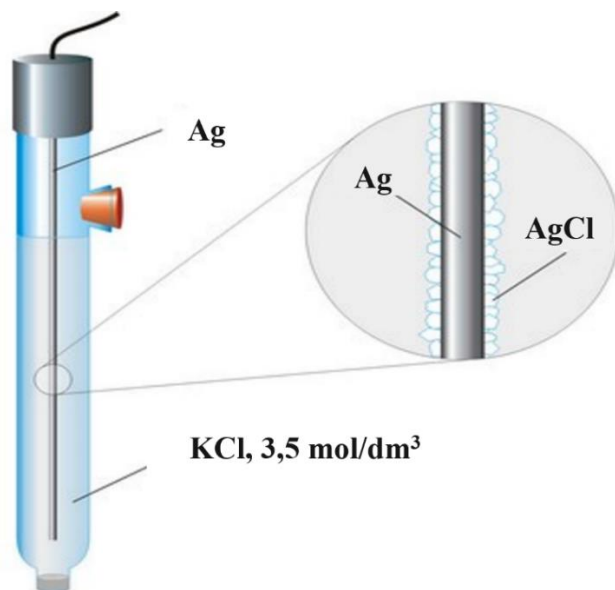


Slika 7. Prikaz standardne vodikove elektrode [23].

Platinizirana površina platine ima vrlo visoku adsorpcijsku aktivnost te je iz tog razloga treba zaštititi od atmosferskog kisika i organskih tvari. Platina se koristi u SHE zato što je inertan metal koji ne korodira lako te ima katalitička svojstva pomoću kojih potiče reakciju redukcije protona i poboljšava kinetiku reakcije adsorpcijom vodika [22].

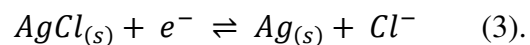
2.3.1.2. Srebro/srebrov klorid elektroda

Referentna elektroda srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl elektroda) sastoji se od srebrove žice (Ag) presvučene slojem krutog srebrovog klorida (AgCl), koji je uronjen u otopinu zasićenu s kalijevim kloridom (KCl) i srebrovim kloridom [19]. Prikaz Ag/AgCl referentne elektrode nalazi se na Slici 8.



Slika 8. Prikaz Ag/AgCl referentne elektrode [24].

Ag/AgCl referentne elektrode omogućuju stabilne potencijale polućelija koji se ne mijenjaju s vremenom ili s temperaturom [22]. Potencijal elektrode određen je polureakcijom (3):



Obično se ova elektroda priprema sa zasićenom otopinom ili 3,5 mol/dm³ otopinom kalijevog klorida [18]. U Tablici 1. prikazani su formalni potencijali elektroda za referentnu elektrodu Ag/AgCl kao funkcija sustava i temperature.

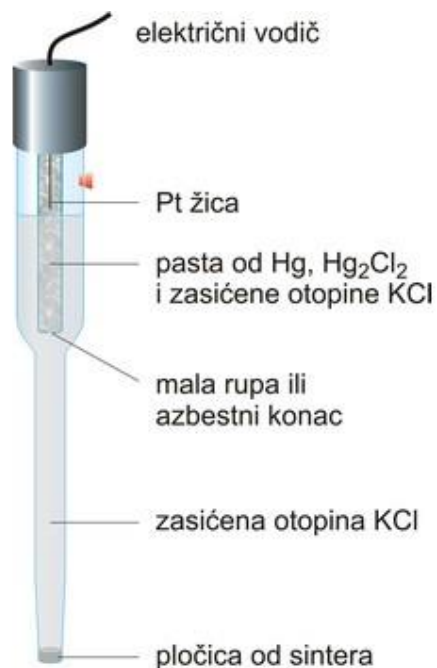
Tablica 1. Formalni potencijali elektroda za referentnu elektrodu Ag/AgCl kao funkcija sustava i temperature [18].

Temperatura	Potencijal prema SHE / V	
	3,5 mol/dm ³ Ag/AgCl	Zasićena otopina Ag/AgCl
<i>T</i> / °C		
15	0,212	0,209
20	0,208	0,204
25	0,205	0,199
30	0,201	0,194
35	0,197	0,189

Kontaktne spojeve polućelija ispuštaju polako otopinu za punjenje u vanjsku otopinu u kojoj se nalaze. Kao takvi, postoje slučajevi u kojima na mjerenja određenih iona (npr. kloridnih iona) mogu utjecati ioni ispušteni u otopinu za mjerenje. Ovaj problem sprječava se dizajnom dvostrukog spoja, odnosno postavljanjem druge otopine između referentne polućelije i mjerne otopine [20]. Prednosti ove elektrode su jednostavnost proizvodnje, postizanje ponovljive ravnoteže između -30 °C – 135 °C, brzo određivanje potencijala i stabilnost unatoč velikim temperaturnim varijacijama. Jedan od nedostataka je mogućnost reagiranja na uzorke [19].

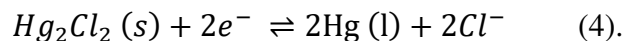
2.3.1.3. Kalomelova elektroda

Zasićena kalomelova elektroda (engl. *Saturated calomel electrode* (SCE)) temelji se na reakciji između žive i živinog (I) klorida (Slika 9.). Zasićena otopina kalijeveg klorida u vodi služi kao vodena faza koja je u kontaktu sa živom i živinim(I) kloridom. Elektroda sadrži platinsku žicu koja se koristi za vanjski kontakt [19, 21].



Slika 9. Prikaz kalomelove referentne elektrode [25].

Elektrode su međusobno povezane preko elektrolitnog mosta [19]. Otopina je preko paste zasićena kalijevim kloridom. Kontakt s ćelijom ostvaruje se preko poroznog frit stakla ili vlakna koji omogućuju kretanje iona, ali ne omogućuju i kretanje otopine [18]. SCE je temeljena na polureakciji (4):



U Tablici 2. nalaze se formalni potencijali elektroda za tri najčešće kalomelove elektrode. Svaka otopina je zasićena sa živinim(I) kloridom i ćelije se razlikuju samo s obzirom na koncentraciju kalijevog klorida [18].

Tablica 2. Formalni elektrodni potencijali za referentnu kalomelovu elektrodu kao funkcija sustava i temperature [18].

Temperatura	Potencijal prema SHE / V		
	$T / ^\circ\text{C}$	0,1 mol/dm ³ kalomel	3,5 mol/dm ³ kalomel
15	0,3362	0,254	0,2511
20	0,3359	0,252	0,2479
25	0,3356	0,250	0,2444
30	0,3351	0,248	0,2411
35	0,3344	0,246	0,2376

Neke od prednosti SCE su obuhvaćanje cijelog raspona pH vrijednosti, ioni žive reagiraju s manje uzorka te je vrlo pouzdana elektroda. Nedostatci su visoki temperaturni koeficijent te duža uspostava potencijala [19].

2.3.2. Indikatorske elektrode

Idealna indikatorska elektroda reagira brzo na promjene koncentracije iona analita, daje ponovljiv odziv, selektivna je i funkcionalna tijekom dugog razdoblja. Postoje dvije vrste indikatorskih elektroda, a to su metalne i membranske elektrode [18, 19].

2.3.2.1. Metalne indikatorske elektrode

Metalne indikatorske elektrode razvijaju električni potencijal kao odgovor na redoks reakcije na metalnoj površini te ne sudjeluju u mnogim kemijskim reakcijama. Najučinkovitije djelovanje imaju pri čistoj i velikoj površini. Kao indikatorske elektrode mogu se koristiti: zlato (Au), platina (Pt), srebro (Ag), bakar (Cu), kadmij (Cd) i živa (Hg). Uglavnom se klasificiraju u četiri vrste elektroda koje se koriste u potenciometriji, a to su: elektrode prve, druge i treće vrste te inertne redoks elektrode [18, 19].

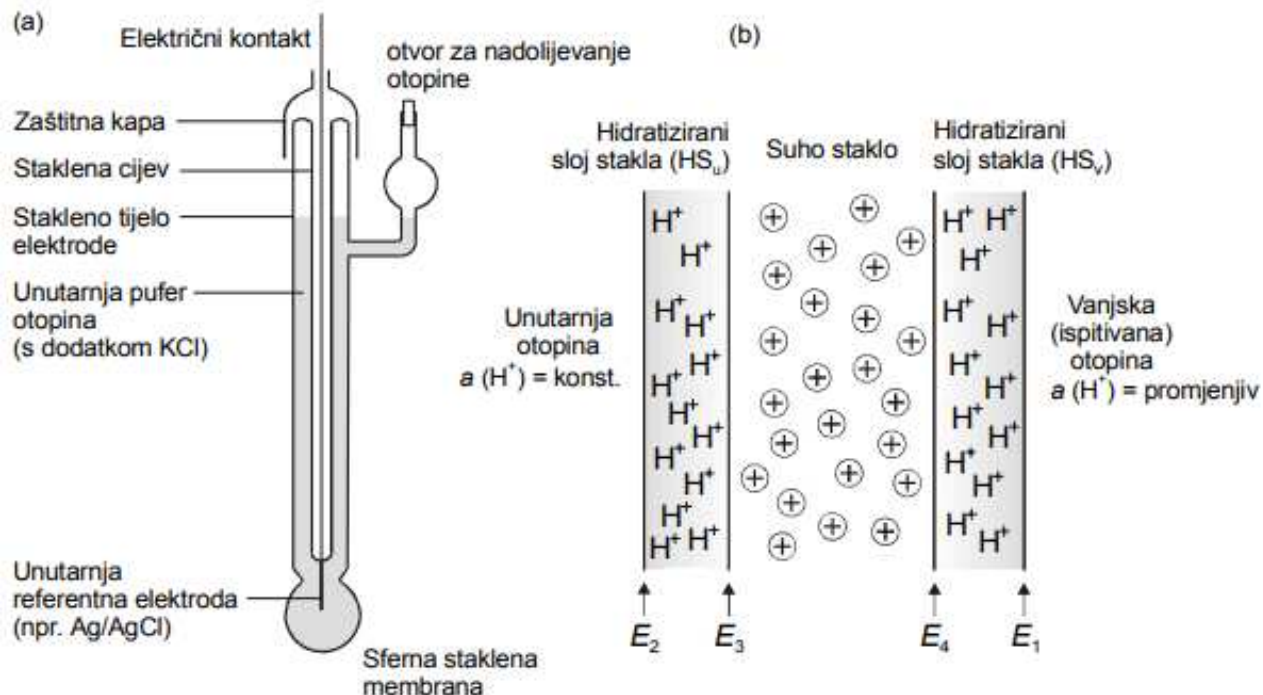
2.3.2.2. Membranske elektrode

Gotovo cijelo stoljeće je najprikladnija metoda određivanja pH vrijednosti uključivala mjerenje potencijala preko tanke staklene membrane koja razdvaja dvije otopine s različitim koncentracijama vodikovih iona. S obzirom da se dobiveni podaci prikazuju kao p-funkcije, membranske elektrode se još nazivaju i p-ionskim elektrodama. Uspoređujući membranske i metalne elektrode mogu se primijetiti bitne razlike u dizajnu i principu rada elektrode. Membranske elektrode djeluju prijelazom iona s jedne strane membrane na drugu, a dijele se na staklene elektrode za mjerenje pH, staklene elektrode za druge katione, elektrode s tekućom membranom, kristalne membranske elektrode, ion-selektivne tranzistore s efektom polja, elektrode za plinove i druge [18].

2.3.2.3. Ion-selektivne elektrode

ISE je elektrokemijski senzor koji sadrži membranu selektivnu na analit. Radi na principu mjerenja potencijala ćelije pri struji blizu nule. U takvim okolnostima granični potencijal na granici ISE-otopina kontroliran je elektrokemijskim termodinamičkim pravilima i opisan je Nernstovom jednadžbom. Odnos između izmjerenog potencijala ćelije i logaritma aktiviteta iona iz otopine koji se ispituje je linearan. Specifične komponente ćelije razlikuju se ovisno o tome koji ion se ispituje [26].

Tri tipa ISE-a su staklena elektroda, ISE s čvrstom membranom i ISE s tekućom membranom. Staklena elektroda općenito je najčešće upotrebljavana membranska elektroda. Između dviju otopina koje su odvojene tankom staklenom membranom dolazi do razlike potencijala, koja ovisi o razlici vodikovih iona (H^+) u otopinama međusobno razdvojenim membranom. Staklena elektroda (Slika 10.) sastoji se od ion-selektivne staklene membrane čija je unutrašnjost ispunjena pufer otopinom elektrolita (s dodatkom kalijevog klorida (KCl)) u koju je uronjena unutarnja referentna elektroda. Elektroda se spaja na pH-metar preko unutarnje referentne elektrode pomoću oklopljene žice. Najčešće korištena unutarnja referentna elektroda je Ag/AgCl elektroda čiji je potencijal u unutarnjoj otopini određen koncentracijom kloridnih iona. pH vrijednost neke otopine određuje se mjerenjem razlike potencijala između staklene i vanjske referentne elektrode uronjenih u otopinu nepoznatog pH [27].



Slika 10. (a) Prikaz staklene elektrode i (b) prikaz presjeka staklene membrane [27].

ISE s čvrstom membranom sastoji se od membrane teško topivih soli u vodi. Uglavnom se membrane sastoji od smjese dviju kristalnih tvari od kojih je često samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Ovako pripremljene ISE selektivne su za ione: Cd^{2+} , S^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cl^- , F^- , I^- , CN^- , SCN^- itd. Čvrste homogene membrane mogu se izrađivati kao monokristalne pločice ili polikristalne prešane pločice, koje su debljine približno 3 mm. Polikristalne prešane pločice izrađuju se od taloga polikristalnog praha te se obično koriste AgCl , AgI , Ag_2S , AgBr , AgSCN , CdS , CuS i PbS . Ovakve elektrode izrađuju se nanošenjem membrane u stakleni ili plastični nosač elektrode. Kako bi se dobio brz odziv, površina membrane mora biti fino polirana, a to se postiže brušenjem finim brusnim papirom i poliranjem finim dijamaninim prahom ili prahom aluminijevog oksida (Al_2O_3) na mekim vlaknastim podlogama [27].

ISE s tekućom membranom uspostavljaju razliku potencijala na dodirnoj površini između membrane i ispitivane otopine. U hidrofobnom otapalu, otopljena je aktivna komponenta koju sadrži membrana. Hidrofobna tekućina membrane od ispitivane otopine odvojena je keramičkom ili poroznom staklenom pločicom, odnosno dijafragmom. Na taj način se sprječava mehaničko miješanje ispitivane vodene otopine i otopine tekuće membrane, ali je istovremeno omogućen prijelaz iona iz jedne u drugu fazu. Tekuće membrane sastoji se od aktivnih tvari koje selektivno

tvore komplekse s pojedinim ionima i posljedično tomu kroz granicu faza membrana-otopina prolaze samo ti pojedini ioni [27]. ISE s tekućom membranom osjetljive su na isparavanje unutarnjih otopina kojima se pune te na promjene temperature i tlaka uzorka. Štoviše, osmotski tlak koji proizlazi iz razlika u ionskoj jakosti uzorka i unutarnje otopine za punjenje dovodi do propuštanja vode u ili iz unutarnje otopine za punjenje što može dovesti do promjena volumena i raslojavanja senzorske membrane [28].

Neke od vrsta ISE-a koje se koriste za određivanje anionskih tenzida su elektrode od žice obložene tekućom membranom (engl. *Coated-wire electrode*) na bazi polivinil klorida (engl. *Polyvinyl Chloride (PVC)*), elektrokemijski modificirane elektrode od ugljične paste (engl. *Carbon paste electrodes*) te konvencionalne elektrode s tekućim elektrolitom i polimernom tekućom membranom. Tekuća membrana sastoji se od senzorskog materijala, PVC-a i plastifikatora koji su otopljeni u organskom otapalu. Kada otapalo ispari dobiva se film koji predstavlja membranu elektrode. Tako dobiveni film može biti montiran na tijelo elektrode te se dobiva konvencionalna elektroda s tekućom membranom i tekućim elektrolitom. Elektroda od žice obložene tekućom membranom ima čvrsti kontakt (nema tekući elektrolit), a dobiva se na način da se u tekuću membranu uranja žica, zatim se sustav suši nakon čega se mogu nanijeti dodatni slojevi membrane. Ovako pripremljena elektroda naziva se *solid-state* elektroda. Elektroda koja ima čvrstu membranu i čvrsti kontakt naziva se *all-solid-state* elektroda. Najčešće se koriste elektrode s tekućom membranom. One najčešće sadrže senzorski materijal koji se temelji na ionskom paru velikog organskog ili anorganskog aniona i velikog organskog ili anorganskog kationa. Kako bi se konstruirala ISE s boljim analitičkim svojstvima, kao što su bolja ponovljivost i selektivnost, duži vijek trajanja te veće mjerno područje, sastav elektrode može se mijenjati [29].

Među različitim vrstama senzora koji se mogu koristiti u potenciometrijskim mjerenjima, ISE imaju određene prednosti poput ponovljivosti, brzog odziva i jednostavnosti mjerenja. Mogu se koristiti za analizu složenih uzoraka (npr. klinički uzorci i uzorci hrane) [30].

2.3.3. Direktna potenciometrija

Direktna potenciometrija predstavlja izravno mjerenje potencijala elektrode iz kojeg se može odrediti koncentracija iona analita. To je brza i prikladna metoda za određivanje aktiviteta raznih aniona i kationa. Temelji se na usporedbi između potencijala koji indikatorska elektroda razvije u

ćeliji kada je uronjena u otopinu analita i potencijala te elektrode kada je uronjena u jednu ili više standardnih otopina poznate koncentracije analita [19]. Ako je odziv elektrode specifičan za analit, tada nisu potrebni preliminarni koraci odvajanja analita od smetajućih tvari (interferenata). Izravna potenciometrija lako se prilagođava programima koji zahtijevaju automatsko i kontinuirano bilježenje analitičkih podataka [18].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Reagensi i materijali

Za pripremu otopine analita korišteni su natrijev dodecil sulfat (NaDDS, Fluka, Švicarska) koncentracije $4,0 \times 10^{-3}$ mol/dm³ i ultračista voda vodljivosti 0,055 μS/cm.

Za ispitivanje selektivnosti elektrode metodom stalne koncentracije interferenata korištene su otopine NaDDS-a $4,0 \times 10^{-3}$ mol/dm³ i 10 otopina interferenata koncentracije 0,01 mol/dm³: natrijev klorid (NaCl, Kemika, Hrvatska), natrijev jodid (NaI, Kemika, Hrvatska), natrijev fluorid (NaF, Acros Organic, Belgija), natrijev karbonat (Na₂CO₃, GRAM-MOL, Hrvatska), natrijev sulfat (Na₂SO₄, Kemika, Hrvatska), natrijev nitrit (NaNO₂, Kemika, Hrvatska), natrijev nitrat (NaNO₃, Kemika, Hrvatska), natrijev hidrogen fosfat (Na₂HPO₄, Kemika, Hrvatska), natrijev benzoat (C₇H₅NaO₂, Fisher Scientific, Velika Britanija), natrijev dodecilbenzensulfonat (NaDBS, Fluka, Švicarska).

Pri ispitivanju dinamičkog odziva korištene su otopine natrijevog dodecil sulfata različitih koncentracija.

Utjecaj pH na odziv elektrode na NaDDS koncentracije $4,0 \times 10^{-3}$ mol/dm³ ispitan je u rasponu od 2 do 12. Za regulaciju pH vrijednosti korištene su otopine klorovodične kiseline (HCl, Carlo Erba Reagent, Italija) i natrijevog hidroksida (NaOH, T.T.T., Hrvatska) koncentracija 1 mol/dm³, 0,1 mol/dm³ i 0,01 mol/dm³.

Za ispitivanje tijeka signala korištena je otopina natrijevog dodecil sulfata koncentracije $4,0 \times 10^{-3}$ mol/dm³.

3.2. Priprema otopina

Za pripremu otopine analita odvagano je 0,57676 g NaDDS-a ($M_r = 288,38$ g/mol) i kvantitativno preneseno u odmjernu tikvicu od 500 mL. Zatim je odmjerna tikvica nadopunjena s ultračistom vodom do oznake. Koncentracija pripremljene otopine NaDDS-a iznosila je $4,0 \times 10^{-3}$ mol/dm³.

3.3. Priprema i kondicioniranje senzora

Korišteni senzor je *all-solid-state* elektroda s dimetildioktadecilamonijevim tetrafenilboratom (DDA-TPB) kao senzorskim materijalom, *o*-nitrofenil oktil eterom (*o*-NPOE, Fluka, Švicarska) kao plastifikatorom i grafitom (SkySpring Nanomaterials, Inc., Teksas). Ionski par DDA-TPB nije priređen tijekom izrade ovog diplomskog rada. Udio senzorskog materijala u membrani senzora bio je 4 %, udio plastifikatora 46,12 %, a ostatak je bio grafit. Pripremljena pasta nanosena je na vrh PVC elektrode (SIMONA AG, Njemačka) promjera 12 mm čija je jezgra grafitni štapić promjera 6 mm. Pripremljena elektroda pažljivo je ispolirana papirom. Prije svakog mjerenja provedeno je kondicioniranje senzora u otopini NaDDS ($c = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) 30 minuta.

3.4. Aparatura

Za izvođenje potenciometrijskih mjerenja korišten je automatski univerzalni titrator (794 Basic Titrino) uz pripadajuću izmjenjivu jedinicu za doziranje (806 Exchange unit), magnetsku mješalicu (728 Titration Stirrer) i pH elektrodu (Metrohm, Švicarska) s LiCl u etanolu kao unutarnjim elektrolitom. Uređaj je kontroliran programom vlastite izrade. Sva aparatura koja je korištena za potenciometrijska mjerenja je proizvodnje Metrohm, Švicarska (Slika 11.).



Slika 11. Automatski sustav za doziranje (Metrohm, Švicarska).

3.5. Postupak mjerenja

All-solid-state senzor s 4 % senzorskog materijala (DDA-TPB) i *o*-NPOE-om kao plastifikatorom korišten je kao indikatorska elektroda. Ag/AgCl elektroda (Metrohm, Švicarska), s otopinom kalijevog klorida (KCl, $c = 3,0 \text{ mol/dm}^3$) kao unutrašnjim elektrolitom, je korištena kao referentna elektroda. Elektroda je između mjerenja čuvana u vlažnoj atmosferi. Mjerenja su provedena na sobnoj temperaturi uz konstantno miješanje magnetskom miješalicom. Kako bi se provjerila ispravnost senzora, svaki dan prije mjerenja provedena je kratka kalibracija pri čemu je otopina NaDDS ($c = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) dodavana u inkrementima u čašu s 20 mL ultračiste vode pomoću programa vlastite izrade.

Za ispitivanje utjecaja interferenata na odzivne karakteristike, pripremljeno je deset interferenata ($c = 0,01 \text{ mol/dm}^3$). Kao metoda, korištena je metoda stalne koncentracije interferenata. Odziv senzora na NaDDS je ispitan u 20 mL svakog interferenta koristeći program vlastite izrade za doziranje otopine NaDDS-a ($c = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$).

Pri ispitivanju dinamičkog odziva senzora korištena je otopina NaDDS-a različitih koncentracija. Određeni volumeni NaDDS-a poznate koncentracije dodavani su u vremenskim intervalima od 30 s u čašu s ultračistom vodom, kako bi se postigla željena koncentracija NaDDS-a u otopini. Volumen ultračiste vode iznosio je 50 mL, dok su koncentracije NaDDS-a iznosile $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ i $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$.

Za određivanje utjecaja pH vrijednosti na odziv novog senzora, pH otopine NaDDS-a ($c = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) podešen je pomoću NaOH i HCl-a koncentracija 1 mol/dm^3 , $0,1 \text{ mol/dm}^3$ i $0,01 \text{ mol/dm}^3$ u rasponu pH od 2 do 12.

Za ispitivanje tijeka signala korištena je otopina NaDDS-a koncentracije $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Selektivnost

Selektivnost je svojstvo metode ili mjernog uređaja da u ispitnom uzorku ili smjesi razlikuje analit od ostalih prisutnih tvari. Određuje točnost metode pri određivanju željenog analita uz interferenciju drugih tvari koje imaju slične karakteristike. Koeficijent selektivnosti izražava koliko puta aktivitet interferenta može biti veći od aktiviteta analita, bez utjecaja na potencijal senzora. Potenciometrijski koeficijenti selektivnosti određeni su metodom stalne koncentracije interferenata. Potencijal je mjeren u otopini sa stalnim aktivitetom interferenta i promjenjivim aktivitetima NaDDS-a, odnosno u koncentracijskom rasponu NaDDS-a od $2,0 \times 10^{-6}$ mol/dm³ do $2,0 \times 10^{-3}$ mol/dm³. Prilagođavanjem Nikolskii-Eisenmanove jednadžbe (5), iz eksperimentalnih podataka, korištenjem programa *Solver* u Microsoft Excelu metodom najmanjih kvadrata određeni su koeficijenti potenciometrijske selektivnosti.

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{z_A F} \log \left[a_A + \sum_{B=1}^{N-1} K_{A,B}^{pot} a_B^{\frac{z_A}{z_B}} \right] \quad (5)$$

a_A i a_B su aktiviteti analita A i interferenta B, z_A i z_B su naboji analita A i interferenta B, a $K_{A,B}^{pot}$ je koeficijent potenciometrijske selektivnosti.

U Tablici 3. prikazani su dobiveni rezultati koji pokazuju dobru selektivnost prema NaDDS-u. Kao mogući interferent pokazao se NaDBS što je bilo i očekivano budući da je anionski tenzid.

Tablica 3. Koeficijenti potenciometrijske selektivnosti *all-solid-state* DDA-TPB senzora.

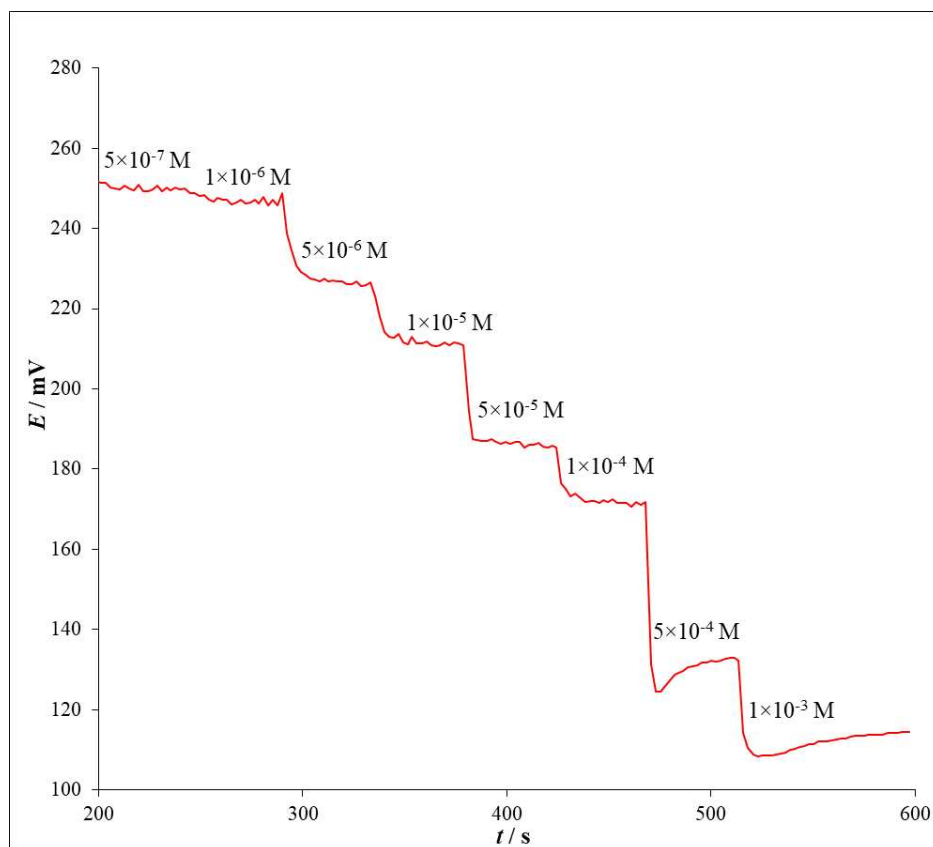
INTERFERENT	K_{ij}^{pot}
Klorid	$2,77 \times 10^{-4}$
Jodid	$6,97 \times 10^{-4}$
Fluorid	$1,10 \times 10^{-3}$
Karbonat	$8,09 \times 10^{-4}$
Sulfat	$1,42 \times 10^{-4}$
Nitrat	$7,53 \times 10^{-4}$
Nitrit	$4,66 \times 10^{-4}$
Hidrogenfosfat	$6,13 \times 10^{-4}$
Benzoat	$1,33 \times 10^{-3}$
Dodecilbensulfonat	$3,07 \times 10^{-1}$

4.2. Dinamički odziv

Dinamičkim odzivom ispituje se sposobnost senzora da prati promjene koncentracija analita. Brzina odziva senzora procjenjuje se mjerenjem vremena koje je potrebno da senzor postigne stabilnu vrijednost potencijala nakon nagle promjene koncentracije analita. Ispitivanje dinamičkog odziva *all-solid-state* DDA-TPB senzora prema NaDDS-u provedeno je u otopini NaDDS-a koncentracije $c = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Vrijeme odziva senzora procijenjeno je na temelju mjerenja vremena koje je potrebno za stabilizaciju potencijala nakon promjene koncentracije ispitivane otopine. Potencijal se mjerio u 50 mL ultračiste vode te se svakih 30 sekundi dodavao određeni volumen otopine NaDDS-a za postizanje željene koncentracije. U Tablici 4. prikazani su volumeni i koncentracije početnog i dodavanog NaDDS-a te koncentracije i volumeni otopine NaDDS-a nakon dodatka NaDDS-a. Na Slici 12. prikazani su rezultati mjerenja. Prosječno vrijeme odziva *all-solid-state* DDA-TPB senzora iznosilo je oko 9 sekundi što ukazuje na brz odziv ovog senzora prema NaDDS-u.

Tablica 4. Prikaz koncentracija ($c_{početni}$) i volumena ($V_{početni}$) početnog analita (NaDDS), koncentracija (c_{dodani}) i volumena (V_{dodani}) dodanog analita te koncentracija (c_{kraj}) i volumena (V_{kraj}) analita nakon dodatka NaDDS-a pri određivanju dinamičkog odziva senzora.

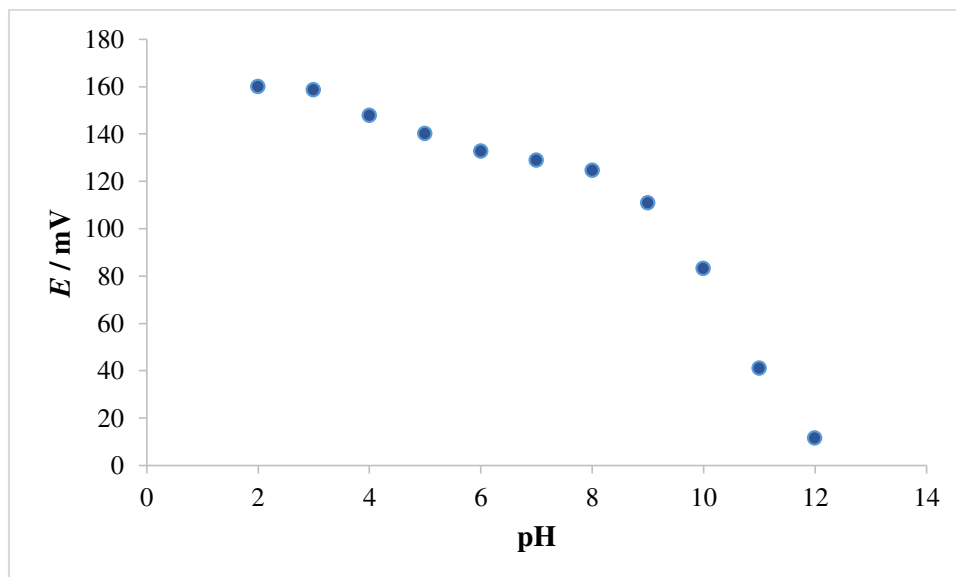
	Početni analit		Dodani analit		Analit nakon dodatka	
	$c_{početni}$ (mol/dm ³)	$V_{početni}$ (mL)	c_{dodani} (mol/dm ³)	V_{dodani} (mL)	c_{kraj} (mol/dm ³)	V_{kraj} (mL)
1.	0,000	50,000	5×10^{-4}	0,010	1×10^{-7}	50,010
2.	1×10^{-7}	50,010	5×10^{-4}	0,040	5×10^{-7}	50,050
3.	5×10^{-7}	50,050	5×10^{-4}	0,050	1×10^{-6}	50,100
4.	1×10^{-6}	50,100	5×10^{-3}	0,040	5×10^{-6}	50,140
5.	5×10^{-6}	50,140	5×10^{-3}	0,050	1×10^{-5}	50,191
6.	1×10^{-5}	50,191	5×10^{-2}	0,040	5×10^{-5}	50,231
7.	5×10^{-5}	50,231	5×10^{-2}	0,050	1×10^{-4}	50,281
8.	1×10^{-4}	50,281	5×10^{-2}	0,406	5×10^{-4}	50,687
9.	5×10^{-4}	50,687	5×10^{-2}	0,517	1×10^{-3}	51,205



Slika 12. Dinamički odziv *all-solid-state* DDA-TPB senzora prema NaDDS-u.

4.3. Utjecaj pH

Ispitivanje utjecaja pH vrijednosti istraženo je u otopini NaDDS-a ($c = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) u rasponu pH vrijednosti od 2 do 12. Pomoću otopina HCl-a i NaOH koncentracija 1 mol/dm^3 , $0,1 \text{ mol/dm}^3$ i $0,01 \text{ mol/dm}^3$ podešena je pH vrijednost otopine NaDDS-a. Na Slici 13. prikazani su rezultati mjerenja te se može primijetiti stabilnost potencijala pri pH od 2 do 3, a zatim dolazi do blagog pada potencijala. Pri pH vrijednostima od 9 do 12 zapažen je drastičan pad potencijala.



Slika 13. Utjecaj pH vrijednosti na odziv *all-solid-state* DDA-TPB senzora u otopini NaDDS ($c = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$).

4.4. Tijek signala

Za ispitivanje tijeka signala korištena je otopina natrijevog dodecil sulfata koncentracije $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Tijek signala općenito predstavlja promjenu potencijala elektrode u vremenu koja ovisi o stabilnosti uređaja, temperaturi i mnogim drugim faktorima. Metodom linearne regresije izračunat je nagib pravca koji ukazuje na iznos tijeka signala. Tijek signala *all-solid-state* DDA-TPB senzora iznosio je $2,7 \text{ mV/h}$ te je definiran jednadžbom (6).

$$E = 0,00019 \cdot t(s) + 144,4811 \quad (6)$$

5. ZAKLJUČAK

Provedena je karakterizacija novog potenciometrijskog *all-solid-state* senzora za određivanje anionskih tenzida. Senzor je sadržavao DDA-TPB (4 %) kao senzorski materijal te *o*-NPOE kao plastifikator. Pri ispitivanju selektivnosti *all-solid-state* DDA-TPB senzora, potenciometrijski koeficijenti selektivnosti određeni su metodom stalne koncentracije interferenata. Ispitano je deset otopina interferenata te se kao mogući interferent pokazao samo NaDBS. Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da *all-solid-state* DDA-TPB senzor pokazuje dobru selektivnost prema NaDDS-u. Nadalje je ispitivan dinamički odziv *all-solid-state* DDA-TPB senzora prema NaDDS-u ($c = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), pri čemu je dobiveno vrijeme odziva senzora iznosilo oko 9 sekundi što ukazuje na zadovoljavajuće brz odziv senzora prema NaDDS-u. Utjecaj pH vrijednosti ispitan je u otopini NaDDS-a ($c = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) u rasponu pH od 2 do 12 te se iz dobivenih rezultata može zaključiti da je mjerno pH područje pri pH od 2 do 8. Za ispitivanje tijeka signala korištena je otopina NaDDS-a koncentracije $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ te je tijekom signala iznosio 2,7 mV/h. Na temelju dobivenih rezultata, može se zaključiti da *all-solid-state* DDA-TPB senzor ima potencijal za određivanje anionskih tenzida u realnim sustavima poput komercijalnih proizvoda i otpadnih voda.

6. POPIS LITERATURE

- [1] <https://www.britannica.com/science/surfactant> (23. 06. 2024.)
- [2] <https://www.njchm.com/solution/application-of-surfactants.html> (23. 06. 2024.)
- [3] T. P. Joshi, A Short History and Preamble of Surfactants. *Int. J. Appl. Chem.* **2017**, *13*, 283-292.
- [4] R. J. Farm, Chemistry and Technology of Surfactants, Blachwell Publishing Ltd, Oxford, **2006**.
- [5] M. Sak-Bosnar, ODABRANA POGLAVLJA ANALITIČKE KEMIJE, URL: <https://www.slideserve.com/jafari/odabrana-poglavlja-analiti-ke-kemije> (06. 06. 2024.)
- [6] Y. Nakama, *Chapter- 15 Surfactants. // Cosmetic Science and Technology / K. Sakamoto, R. Y. Lochhead, H. I. Maibach, Y. Yamashita*, Amsterdam: Elsevier B.V., **2017**. Str. 231-244.
- [7] http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/u111/KEMIJA_3_files/image061.jpg (06. 06. 2024.)
- [8] <https://www.conro.com/what-are-anionic-surfactants/> (06. 06. 2024.)
- [9] G. Martins, *Chapter 27 - Hair Cosmeceuticals. // Alopecia / M. Miteva*, Amsterdam: Elsevier B.V., **2019**. Str. 285-293.
- [10] <https://www.ipcol.com/blog/an-easy-guide-to-understanding-surfactants/> (07. 06. 2024.)
- [11] https://d12oja0ew7x0i8.cloudfront.net/image-handler/ts/20210331060252/ri/586/src/images/Article_Images/ImageForArticle_20206_4428625198986112441.jpg (08. 06. 2024.)
- [12] <https://scienceinfo.com/micelle-formation-properties-shape-applications/> (08. 06. 2024.)
- [13] M. Pajačić, Ispitivanje odziva tenzidno-selektivne elektrode na pseudokationske komplekse barijevog iona i etoksiliranih neionskih tenzida, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Osijek, 2018.
- [14] <https://d3i71xaburhd42.cloudfront.net/f1bc7177aa183fefb9b236de44dcaceceace2ec1/19-Figure1.1-1.png> (02. 07. 2024.)
- [15] https://www.chemicalbook.com/ProductCatalog_EN/1815.htm (09. 06. 2024.)
- [16] T. Cserhádi, E. Forgács, G. Oros, Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. *Environ. Int.* **2002**, *28*, 337–348.
- [17] Y. R. Bazel, I. P. Antal, V. M. Lavra, Z. A. Kormosh, 2014, Methods for the Determination of Anionic Surfactants. *J. Environ. Chem.* **2014**, *69*, 228-253.

- [18] D. A. Skoog, F. J. Holler, Fundamentals of analytical chemistry, 9th Edition, Brooks/Cole, Belmont, **2014**.
- [19] <https://scienceinfo.com/potentiometry-types-electrodes-advantages/> (18. 06. 2024.)
- [20] <https://www.britannica.com/science/chemical-analysis/Electrogravimetry#ref621237> (19. 06. 2024.)
- [21] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/04_Reference_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/04_Reference_Electrodes) (19. 06. 2024.)
- [22] <https://byjus.com/chemistry/standard-hydrogen-electrode/> (19. 06. 2024.)
- [23] https://glossary.periodni.com/images/standard_hydrogen_electrode.jpg (19. 06. 2024.)
- [24] https://glossary.periodni.com/images/ag-agcl_electrode.jpg (19. 06. 2024.)
- [25] https://glossary.periodni.com/images/zasicena_kalomel_elektroda.jpg (19. 06. 2024.)
- [26] G. R. Ahmad, D. R. Ahmad, *ELECTROLYTES / Analysis. // Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition 2. izd. / B. Cabalero, Amsterdam: Elsevier B.V., 2003. 2036-2038*
- [27] M. Metikoš-Huković, ELEKTROKEMIJA, Zagreb, **2000**.
- [28] H. Jinbo, A. Stein, P. Buhlmann, Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes. *Trends Anal. Chem.* **2016**, 76, 102–114.
- [29] O. Galović, M. Samardžić, S. Petrušić, M. Sak-Bosnar, The analysis of anionic surfactants in effluents using a DDA-TPB potentiometric sensor. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2014**, 9, 3802- 3818.
- [30] A. Bratov, N. Abramova, A. Ipatov, Recent trends in potentiometric sensor arrays. *Anal. Chim. Acta* **2010**, 678, 149–159.