

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

Krklec, Leticija

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:182:709368>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-26**

Repository / Repozitorij:

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



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

Leticija Krklec

**RAZVOJ 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

Leticija Krklec

**RAZVOJ NOVOG *ALL-SOLID-STATE*
POTENCIOMETRIJSKOG SENZORA ZA
ODREĐIVANJE ANIJSKIH TENZIDA**

Diplomski rad

Mentor: 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

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

LETICIJA KRKLEC

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

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

Sažetak: Tenzidi su površinski aktivne tvari koje smanjuju površinsku napetost i u otopinama stvaraju micelle. Podskupina tenzida su anionski tenzidi, odnosno amfifilne tvari koje sadrže anionsku skupinu vezanu izravno ili preko intermedijera na dugi lanac ugljikovodika. Anionski tenzidi koriste se u deterdžentima za čišćenje i proizvodima za osobnu njegu te zbog toga nerijetko u prevelikim količinama završavaju u okolišu. Zbog štetnosti za vodeni sustav, vrlo je bitno pratiti njihovu koncentraciju u okolišu. Cilj ovog rada bio je razviti *all-solid-state* potencimetrijski senzor za određivanje anionskih tenzida koristeći ionski par dimetildioktadecilamonijev tetrafenilborat (DDA-TPB) kao senzorski materijal. Kao metoda koristila se direktna potencimetrija. Membrana *all-solid-state* senzora izrađena je od senzorskog materijala, plastifikatora i grafita. Pri optimizaciji membrane, ispitani su utjecaj udjela senzorskog materijala i plastifikatora na odziv senzora. Najbolje odzivne karakteristike pokazao je senzor s plastifikatorom *o*-nitrofenil oktil eterom (*o*-NPOE) i udjelom senzorskog materijala od 4 % koji je odabran za daljnja mjerenja.

Ključne riječi: anionski tenzidi, *all-solid-state* senzor, direktna potencimetrija.

Jezik izvornika: hrvatski jezik

Diplomski rad obuhvaća: 37 stranica, 18 slika, 4 tablice, 33 literaturnih pregleda

Rad prihvaćen: 24.7.2024.

Stručno povjerenstvo za ocjenu rada:

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

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

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

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

LETICIJA KRKLEC

The paper was created on: Department of Chemistry

Supervisor: Mirela Samardžić, PhD, associate prof.

Abstract: Surfactants are surface-active agents that reduce surface tension and create micelles in solutions. A subgroup of surfactants are anionic surfactants, which are amphiphilic substances that contain an anionic group attached directly or through an intermediate to a long hydrocarbon chain. Anionic surfactants are used in cleaning detergents and personal care products, and therefore often end up in excessive amounts in the environment. Because of their harmfulness to the water system, it is very important to monitor their concentration in the environment. The aim of this work was to develop an all-solid-state potentiometric sensor for the determination of anionic surfactants using the dimethyldioctadecylammonium tetraphenylborate (DDA-TPB) ion pair as sensing material. Direct potentiometry was used as the method. The membrane of the all-solid-state sensor was made of sensor material, plasticizer and graphite. When optimizing the membrane, the influence of the content of sensor material and plasticizer was examined. The best response characteristics were obtained using the sensor with *o*-nitrophenyl octyl ether (*o*-NPOE) as the plasticizer and a sensor material content of 4%, which was selected for further measurements.

Keywords: anionic surfactants, all-solid-state potentiometric sensor, direct potentiometry.

Original language: Croatian language

Thesis includes: 37 pages, 18 figures, 4 tables, 33 references

Thesis accepted: July 24, 2024.

Reviewers:

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

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

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Mireli Samardžić na strpljenju, stručnoj pomoći, savjetima i vodstvu pri izradi ovog diplomskog rada.

Hvala mojoj obitelji i dečku na strpljenju, razumijevanju i podršci u ovih pet godina.

Hvala svim kolegama i prijateljima koji su ovaj studij učinili zabavnim i malo lakšim. Hvala ti I., što si bila najbolja cimerica.

Ovaj diplomski rad posvećujem svojim roditeljima. Hvala vam na svakoj podršci, razumijevanju, ljubavi i svemu što ste mi pružili tijekom studija.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Tenzidi	3
2.1.1. Opća svojstva površinski aktivnih tvari	3
2.1.2. Klasifikacija tenzida	5
2.2. Anionski tenzidi	5
2.2.1. Klasifikacija anionskih tenzida	6
2.2.2. Metode određivanja koncentracije anionskih tenzida	6
2.2.2.1. Titracijske metode	7
2.2.2.2. Spektrofotometrijske metode	8
2.2.2.3. Analiza injektiranjem u protok	8
2.3. Potencimetrija	9
2.3.1. Direktna potencimetrija	10
2.3.2. Potencimetrijska titracija	11
2.3.3. Referentne elektrode	11
2.3.3.1. Standardna vodikova elektroda	11
2.3.3.2. Srebro/srebrov klorid elektroda	13
2.3.3.3. Standardna kalomelova elektroda	14
2.3.4. Indikatorske elektrode	15
2.3.4.1. Kovinske elektrode	16
2.3.4.2. Membranske elektrode	16
2.4. Ion-selektivne elektrode	18
2.4.1. Karakteristike ISE	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO	24
3.1. Reagensi i materijali	24
3.2. Priprema otopine natrijevog dodecil sulfata	24
3.3. Priprema senzora	25
3.4. Aparatura	25
3.5. Postupak mjerenja	26
4. REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1. Optimizacija senzorskog materijala	27
4.2. Odabir plastifikatora	32
5. ZAKLJUČAK	35
6. POPIS LITERATURE	36

1. UVOD

Tenzidi su površinski aktivne tvari koje se koriste u kućanstvu u proizvodima za čišćenje i osobnu njegu te u industrijske svrhe kao industrijska sredstva za čišćenje i pomoćna sredstva tijekom procesa u tekstilnoj industriji. Često se koriste u farmaceutskoj industriji i u sredstvima za zaštitu bilja. Dominantnu skupinu tenzida na tržištu predstavljaju anionski tenzidi s procijenjenom potrošnjom od 17,6 milijuna tona na globalnoj razini 2021. godine [1, 2].

Sve do kraja Drugog svjetskog rata, deterdženti su bili formulirani kao sapuni. Prvu generaciju sintetskih anionskih tenzida predstavljaju alkilbenzensulfonati s predstavnikom tetrapropilenbenzen sulfonatom (engl. *tetrapropylbenzene sulfonate*, TPS). Do šezdesetih godina prošlog stoljeća, TPS je bio najvažniji sintetski anionski tenzid zbog svojih odličnih svojstva te lake i jeftine proizvodnje. Međutim, njegov nedostatak uočen je tijekom sušnih ljeta u Njemačkoj i drugim europskim zemljama, kada je u rijekama i postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda uočeno mnogo pjene. Razlog ovom, tada neočekivanom problemu, bila je slaba biorazgradivost TPS-a. Iako je u prošlosti to bio samo estetski problem jer nije uzrokovao štetne učinke na vodeni svijet, vlade nekih europskih država donijele su propise i preporuke u vezi s upotrebom površinski aktivnih tvari u deterdžentima [1].

Kao i u prošlosti, tenzidi se primarno upotrebljavaju u kućanstvu i nakon upotrebe ispuštaju u otpadne vode koje se pročišćavaju u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda. Tijekom tretmana otpadnih voda, uklanjaju se biorazgradnjom što rezultira niskim razinama tenzida u sustavima odvodnje s postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda. Primarna razgradnja dovodi do gubitka površinske aktivnosti i mogućnosti stvaranja polarnijih spojeva, čime je toksičnost znatno smanjena. Upotreba anionskih tenzida varira tijekom vremena, a povećava se s povećanjem populacije, stoga postoji stalna potreba za procjenom izloženosti okoliša ovim spojevima. Ostaci tenzida u rijekama predstavljaju problem kod kućanstva koja koriste površinske vode kao izvor vode za piće, a također se mogu pronaći u zalihama podzemnih voda koje primaju efluente iz septičkih jama [3, 4].

Deterdženti se ne apsorbiraju lako putem kože ili iz gastrointestinalnog trakta te je u većini prijavljenih slučajeva trovanja do kontakta došlo putem oka. Zabilježena je relativno mala toksičnost u situacijama trovanja te se smatra da nadražujuća svojstva ovih kemikalija služe kao mehanizam upozorenja za izbjegavanje izloženosti organizma daljnjem kontaktu. Kod životinja, mogu uzrokovati gastrointestinalne smetnje i povraćanje. Oralne doze za smrtnost štakora su vrlo visoke i za neke spojeve iznose čak i do 2 g/kg. Toksičnost, međutim

jako varira kod vodenih organizama i vrlo su toksični za ribe, vodenbuhe, alge i neke bakterije [4, 5].

Potencimetrija je široko korištena elektroanalitička metoda koja se temelji na ovisnosti potencijala indikatorske elektrode o koncentraciji određene ionske vrste u otopini. Potencimetrijske metode temeljene na Nernstovoj jednadžbi otkrio je 1889. godine Walther Nernst u svojoj postdoktorskoj tezi „*Die elktromotorische Wirksamkeit der Ionen*“ („Elektromotorna djelotvornost iona“). Četiri godine kasnije Robert Behrend je u svojem radu Elektrokemijska analiza predstavio prvu potencimetrijsku detekciju završne točke. Daljnje rane primjene uključivale su određivanje topljivosti teško topljivih soli i određivanje vodikovih iona pomoću izravne potencimetrije. Od velike važnosti za daljnji razvoj potencimetrije bio je izum staklene elektrode [6, 7].

Dakle, potencimetrijske tehnike za određivanje završnih točaka u titracijama koriste se dulje od stoljeća. U novijim metodama, koncentracije iona mjere se izravno na temelju potencijala membrane ion-selektivne elektrode (engl. *Ion Selective Electrode*, ISE). Ovakve elektrode omogućuju brzu analizu i kvantitativno određivanje mnogih kationa i aniona, koristeći prikladne i nedestruktivne metode. Dnevno se provodi vrlo velik broj potencimetrijskih mjerenja jer analitičari provode ovu metodu možda više od bilo koje druge vrste kemijskih instrumentalnih mjerenja. Proizvođači potencimetrijom mjere pH te provjeravaju kvalitetu mnogih potrošačkih proizvoda, klinički laboratoriji određuju plinove u krvi, mnogi laboratoriji prate pH i koncentraciju zagađivala u industrijskim i otpadnim vodama, a oceanografi određuju ugljikov dioksid i druge povezane varijable u morskoj vodi. Potencimetrijska mjerenja također se koriste u temeljnim istraživanjima za određivanje konstanti termodinamičke ravnoteže. Oprema za potencimetrijska mjerenja je vrlo jednostavna i jeftina te uključuje referentnu elektrodu, indikatorsku elektrodu i uređaj za mjerenje potencijala [8].

Cilj ovog diplomskog rada je razviti novi *all-solid-state* potencimetrijski senzor za određivanje anionskih tenzida. Provedena je optimizacija membrane senzora s ispitivanjem utjecaja različitog udjela senzorskog materijala i različitih plastifikatora na odziv senzora.

2. LITERATURNI PREGLED

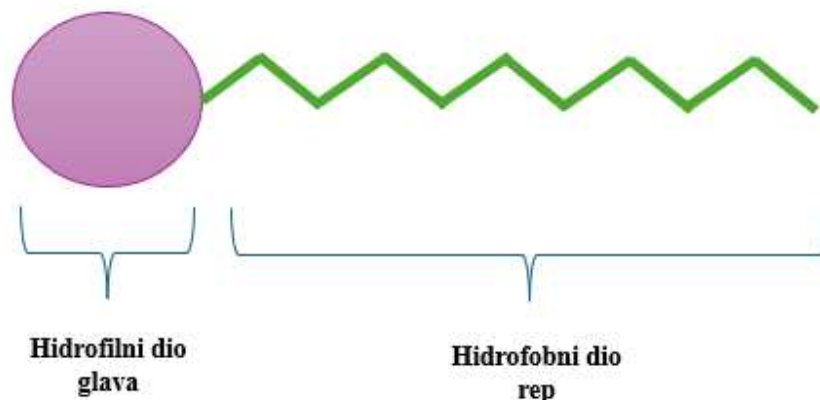
2.1. Tenzidi

Tenzidi se ubrajaju u veliku skupinu kemikalija koje se primjenjuju u mnogim područjima. Koriste se za čišćenje, u metalurgiji, farmaciji, medicini, industriji boja i lakova i rudarstvu. Sapun je bio prvo poznato površinski aktivno sredstvo koje je napravio čovjek. Proizvodio se od pepela drva ili biljaka koje se otopilo u vodi te se u otopinu dodala mast i zatim kuhala dodajući još pepela. U ovom procesu, mast je podvrgnuta kemijskoj reakciji s pepelom u procesu saponifikacije. Prvi sintetski deterdženti počeli su se razvijati u 19. stoljeću sulfoniranjem maslinovog i bademovog ulja. Razvoj kemijske industrije i sve veći značaj površinski aktivnih tvari u tehničkim i kućnim primjenama doveli su do komercijalnog uvođenja prvog sintetskog deterdženta proizvedenog u potpunosti na bazi petrokemije. Anionski alkilbenzensulfonati postali su glavni tenzidi u Sjedinjenim Američkim Državama, a kasnije i u drugim zemljama svijeta [4].

2.1.1. Opća svojstva površinski aktivnih tvari

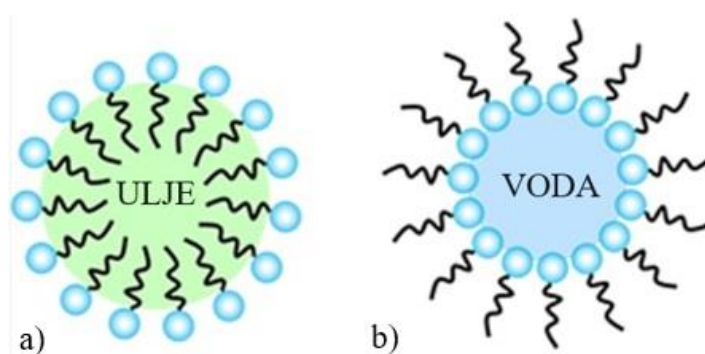
Tenzidi su površinski aktivne tvari (engl. *Surface active agents*) koje smanjuju površinsku napetost i koncentriraju se u područjima između čestica ili kapljica vode i ulja. Svi tenzidi su bifunkcionalne molekule koje imaju asimetričnu strukturu s polarnom ili liofilnom glavom i nepolarnim ili liofobnim repom. Ukoliko je otapalo voda, tada se polarna glava naziva hidofilnom glavom, a nepolarni rep hidrofobnim repom (Slika 1.) [4, 9].

Hidrofobni dio sastoji se od linearnog ili razgranatog alkilnog lanca koji je vezan na hidofilnu skupinu. Hidofilna skupina može biti sastavljena od iona, polarnih skupina ili nepolarnih skupina. U otopini je hidofilna skupina okružena molekulama vode što rezultira dobrom topljivosti. Hidrofobni dijelovi se okreću prema unutrašnjosti molekule. Hidrofobna skupina čini tenzid topljivim u nepolarnim otapalima poput ulja [4, 9].



Slika 1. Opći prikaz strukture tenzida.

Zbog svoje strukture, tenzidi imaju karakteristične osobine poput adsorpcije i molekuskog samoudruživanja. Adsorpcija predstavlja težnju molekula tenzida da se nakupljaju na granici dviju faza što uzrokuje pojave kvašenja, pjenjenja i emulgiranja. U otopinama male koncentracije, tenzidi se nalaze kao pojedinačne molekule ili monomeri, a povećanjem njihove koncentracije počinju se gomilati u otopini i stvarati micelle. Micelle nastaju u vodenoj otopini tenzida kada hidrofobni dijelovi koji su slabo topljivi u vodi imaju jaču međusobnu interakciju te tvore zasebnu fazu, dok se hidrofилni dijelovi orijentiraju prema vanjskoj vodenoj fazi (Slika 2.a)). U apolarnim otapalima tenzidi mogu tvoriti slične tvorevine sa obrnutom orijentacijom te nastaju inverzne micelle (Slika 2.b)) [9].



Slika 2. a) Prikaz micelle i b) inverzne micelle [10].

2.1.2. Klasifikacija tenzida

Prema naboju hidrofilnog dijela, površinski aktivne tvari klasificiraju se u četiri kategorije: anionski, neionski, amfoterni i kationski tenzidi. Anionski tenzidi su molekule s jednom ili više funkcionalnih skupina koje ioniziraju u vodi dajući negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Neionski tenzidi ne stvaraju ione u vodenoj otopini, već njihova topljivost ovisi o prisutnosti funkcionalnih skupina u molekuli koje imaju jak afinitet prema vodi. Predstavnicima neionskih tenzida su alkil etoksilati. Kationski tenzidi su površinski aktivne tvari koje imaju jednu ili više funkcionalnih skupina u molekuli koje ioniziraju u vodenoj otopini dajući pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione. Najreprezentativniji kationski tenzidi su kvarterni amonijevi derivati u kojima je dušikov atom vezan na četiri alkilne skupine. Amfoterni tenzidi imaju dvije ili više funkcionaliziranih skupina koje, ovisno o uvjetima medija, mogu ionizirati u vodenim otopinama kako bi spoj imao svojstva anionskog ili kationskog tenzida. Derivati betaina predstavnicima su amfoternih tenzida [4].

2.2. Anionski tenzidi

Anionski tenzidi su amfifilne¹ tvari koje sadrže anionsku skupinu vezanu izravno ili preko intermedijera na dugi lanac ugljikovodika. Često se nazivaju deterdžentima da bi se naglasila njihova upotreba u proizvodima za čišćenje, a najkomercijalniji anionski tenzidi su općenito nehomogene smjese s obzirom na sastav i duljinu lanca ugljikovodika jer čistoća nije presudna za njihovu učinkovitost. Najkarakterističnija svojstva anionskih tenzida uključuju sposobnost dispergiranja, visoko pjenjenje, osjetljivost na tvrdoću vode i denaturaciju proteina [11].

Disocijacijom u vodi daju površinski aktivne organske anione i hidratizirane katione. Ugljikovodični dio može biti ravnolančani alifatski radikal ili razgranati nezasićeni radikal te može uključivati benzenske ili fenolne ostatke i polarne skupine. Hidrofilni dio sastoji se od negativno nabijenih iona poput sulfonata, sulfata ili karbonata. Oko 75 % anionskih tenzida u svijetu dobiva se iz sintetskih sirovina. Najvažniji polazni materijali za njihovu proizvodnju uključuju alkil-benzen i druge alkilirane aromatske spojeve, linearne parafine, linearne i razgranate olefine, dugolančane alkohole te njihove etoksilate i masne kiseline i njihove

¹ Amfifilnost - sposobnost nekih spojeva da istovremeno djeluju i hidrofilno i hidrofobno jer se sastoje od molekula koje imaju polarne i nepolarne segmente. Najpoznatiji amfifili su površinski aktivne tvari ili tenzidi [12].

derivate. Ovi materijali čine hidrofobni dio anionskih tenzida te su uz njih potrebne i druge sirovine za modificiranje amifilne strukture [11].

2.2.1. Klasifikacija anionskih tenzida

Anionski tenzidi se prema polarnoj grupi mogu klasificirati na sulfonate, sulfate, fosfatne estere i karboksilate kako je prikazano u Tablici 1.

Tablica 1. Klasifikacija anionskih tenzida [13].

AROMATSKI SULFONATI	Alkilbenzen sulfonati
	Alkiltoluen sulfonati
	Alkilksilen sulfonati
	Alkilnaftalen sulfonati
ALIFATSKI SULFONATI	α -olefin sulfonati
	Alkan sulfonati
	Sulfo sukcinati
SULFATI	Alkil sulfati
	Alkil eter sulfati
FOSFATNI ESTERI	Monoesteri
	Diesteri
	Triesteri
KARBOKSILATI	Sapuni
	Acil isetionati
	Taurati

2.2.2. Metode određivanja koncentracije anionskih tenzida

Određivanje koncentracije sintetskih anionskih tenzida je složeno jer se koriste u obliku smjesa s više vrsta anionskih tenzida. Kvantitativno određivanje temelji se na određivanju distribucije njihove molekulske mase u obliku hidrofobnih radikala te na nekim fizikalnim svojstvima poput pjenjenja, kvašenja, emulgiranja i snižavanja površinske napetosti. Unatoč

tome što se razni anionski tenzidi pojavljuju u okolišu i u nekim prehrambenim proizvodima, najčešće se određuje njihova ukupna koncentracija koja se izražava kao udio natrijevog dodecilbenzen sulfonata (NaDBS) u uzorku. Za određivanje se najčešće koriste titracije, spektrofotometrijske metode, potenciometrijske metode uz korištenje ISE-a i analiza injektiranjem u protok. Kromatografija se najčešće koristi za separaciju, predkoncentriranje i određivanje anionskih tenzida u složenim smjesama, dok se spektrofluorometrija, voltometrija i imunotest koriste rijetko [14, 15].

2.2.2.1. Titracijske metode

Titracija je postupak određivanja količine analita dodavanjem poznatih inkremenata titranta s kojim analit reagira do postizanja kemijske ekvivalencije. Titrant koji se dodaje je standardizirana otopina. Određivanje točke ekvivalencije postiže se na dva načina. Prvi je vizualan i uključuje dodavanje indikatora koji mijenja boju u ili blizu točke ekvivalencije. Promjena označuje završnu točku titracije, a indikator treba odabrati tako da završna točka bude što bliže točki ekvivalencije. Drugi način je praćenje fizikalnih svojstva poput vodljivosti, pH ili apsorbancije otopine koja se titrira i određivanje točke ekvivalencije obradom dobivenih podataka [16].

Epton je prvi predložio metodu titracije u dvije faze za određivanje koncentracija anionskih tenzida. Kao indikator koristi se metilensko plavo (engl. *Methylene blue*, MB) u organskom otapalu kloroformu i vodi. Prije početka titracije anionski tenzid formira s kationskom bojom MB ionski asocijat topiv u organskom otapalu. Tijekom titracije, s kationskim tenzidom kao titrantom, nastaje ionski asocijat kationskog i anionskog tenzida, koji je topiv u organskom otapalu, a MB prelazi u vodenu fazu [17].

U određenim uvjetima, Eptonova završna točka nije stehiometrijska završna točka. Anorganski anioni mogu tvoriti ionske parove s indikatorom te postojanje takvih ionskih parova uzrokuje grešku pri određivanju anionskih tenzida titracijom po Eptonu. Značajna modifikacija titracije po Eptonu postignuta je uvođenjem miješanog indikatora disulfin plavo-diimidijev bromid. Tijekom titracije u dvije faze, završna točka se određuje vizualno pa je ova metoda subjektivna jer njezina točnost ovisi o iskustvu analitičara. Unatoč tome, ova se metoda još i danas koristi kao referentna metoda za određivanje anionskih tenzida u proizvodima na bazi anionskih tenzida [15, 17].

2.2.2.2. Spektrofotometrijske metode

Spektrofotometrija je metoda koja se koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzorka na temelju interakcija elektromagnetskog zračenja s materijom. Ova metoda je vrlo osjetljiva i precizna, a također je i široko dostupna te je instrumentacija jednostavna za rukovanje. U spektrofotometrijskoj analizi, intenzitet zračenja koje prenosi apsorbirajući medij smješten između izvora svjetlosti i detektora, mjeri se kao funkcija valne duljine. Graf intenziteta zračenja koje se apsorbira ili transmitira i valne dulje naziva se apsorpcijskim spektrom i karakterističan je za apsorbirajuću komponentu te daje osnovu za kvalitativnu analizu. Intenzitet apsorbiranog ili propuštenog zračenja također je mjera koncentracije i čini osnovu za kvantitativnu analizu [18].

MBAS metoda (engl. *Methylene Blue Active Substances*) je metoda određivanja anionskih tenzida koja se temelji na prijenosu kationske boje MB iz vodene otopine u organsko otapalo. To se događa formiranjem ionskog para anionskog tenzida i kationske boje MB. Sama boja nije topiva u organskom otapalu. Intenzitet nastale plave boje u organskoj fazi je proporcionalan koncentraciji anionskih tenzida. Metoda se sastoji od tri uzastopne ekstrakcije iz kiselog vodenog medija koji sadrži suvišak metilenskog plavog u kloroform, nakon čega slijedi ispiranje i mjerenje plave boje u kloroformu spektrofotometrijom na 652 nm. MBAS metoda se i danas koristi kao standardna metoda za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama [19].

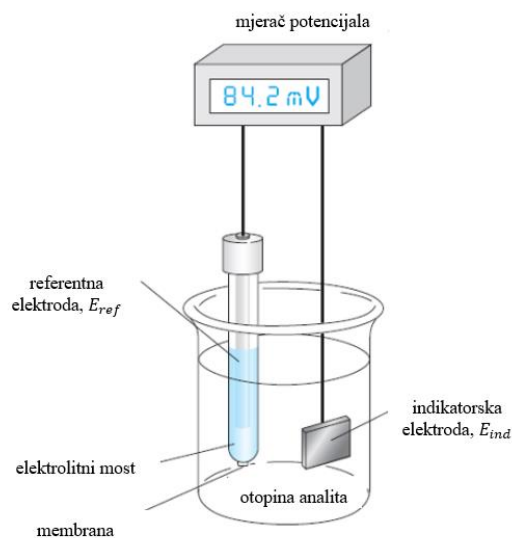
2.2.2.3. Analiza injektiranjem u protok

Analiza injektiranjem u protok (engl. *Flow Injection Analysis*, FIA) je automatizirana metoda u kojoj se analit ubrizgava u kontinuirani protok otopine nosača, koja se miješa s drugim reagensima prije nego što stigne do detektora. Metodu su razvili J. Ružička i E. H. Hansen 1975. godine, a oprema se sastoji od peristaltičke pumpe za pogon uzorka i reagensa te niza cijevi koje prenose tekućine do detektora [20, 21].

Pomoću FIA metode mogu se odrediti anionski tenzidi u riječnoj i otpadnoj vodi. Sustav za određivanje sastoji se od posebno konstruirane cjevaste protočne ISE kao potenciometrijskog senzora i tehnike predkoncentriranja. Upotrijebljene ISE imaju limit detekcije 10^{-5} mol/L, ali je njihova specifičnost ograničena pa se iz tog razloga uzorci pripremaju ekstrakcijom čvrstom fazom i predkoncentriranjem [22].

2.3. Potencijometrija

Potencijometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Mjerenje se provodi tako da kroz ćeliju teče tako malena struja da ne utječe na stanje ravnoteže na elektrodama. Ako su reakcije na elektrodama reverzibilne, potencijometrijom se mogu odrediti promjene slobodne entalpije, konstante ravnoteže i aktivitet analita. Određivanjem aktiviteta mogu se odrediti koncentracije i koeficijenti aktiviteta mnogih molekularnih vrsta u otopinama. Razlika potencijala između elektroda mjeri se pomoću potencijometra [23].



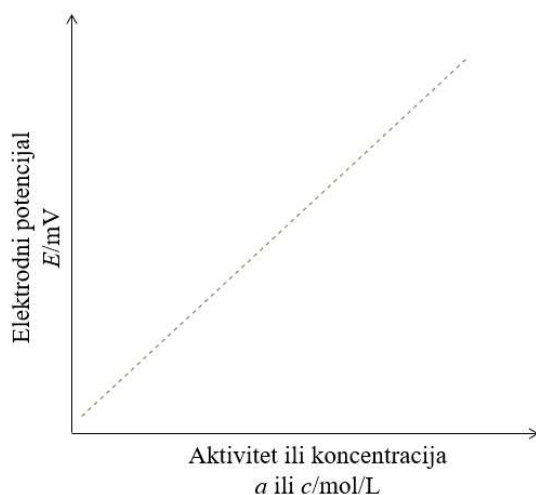
Slika 3. Potencijometrijski sustav [8].

Potencijometrijski sustav sastoji se od elektrolitnog mosta i dvije elektrode, a to su referentna i indikatorska (Slika 3.). Referentna elektroda ima točno poznati potencijal (E_{ref}) koji je neovisan o koncentraciji analita ili bilo kojeg drugog iona u otopini. Indikatorska elektroda koja je uronjena u otopinu analita, razvija potencijal (E_{ind}) koji ovisi o aktivitetu analita. Većina indikatorskih elektroda koje se koriste u potencijometriji su selektivne. Treća komponenta potencijometrijske ćelije je elektrolitni most koji sprječava miješanje komponenti otopine analita s onima referentne elektrode. Na granici između dviju tekućina koje stvaraju

elektrolitni most (na kontaktu referentne elektrode i otopine u ćeliji) razvija se kontaktni potencijal [8].

2.3.1. Direktna potenciometrija

Direktna potenciometrijska mjerenja predstavljaju brzu i praktičnu metodu za određivanje aktiviteta različitih kationa i aniona. Temelje se na mjerenju razlike potencijala između indikatorske i referentne elektrode uronjene u ispitivanu otopinu, pri čemu napon ćelije ovisi samo o aktivitetu ionske vrste na koju je indikatorska elektroda selektivna. Dakle, metoda zahtjeva usporedbu potencijala izmjenjenog u ćeliji koja sadrži indikatorsku elektrodu uronjenu u otopinu analita s potencijalima izmjenjenim u jednoj ili više standardnih otopina poznatih koncentracija [8].



Slika 4. Graf ovisnosti elektrodnog potencijala o aktivitetu.

Mjerenje se provodi na način da se izmjeri potencijal u nizu standardnih otopina poznatih koncentracija analita. Nakon mjerenja radi se graf ovisnosti potencijala o aktivitetu analita i konstruira kalibracijska krivulja (Slika 4.). U nepromijenjenim uvjetima izmjeri se potencijal u otopini analita nepoznate koncentracije te se pomoću jednadžbe pravca kalibracijske krivulje može odrediti nepoznata koncentracija ili aktivitet analita. Direktna potenciometrija je nedestruktivna metoda što znači da analit ostaje očuvan i može se koristiti za ponavljanje mjerenja [8].

2.3.2. Potenciometrijska titracija

Tijekom potenciometrijske titracije mjeri se potencijal odgovarajuće indikatorske elektrode kao funkcija volumena titranta. Mjerenje se temelji na volumenu titranta koji uzrokuje naglu promjenu potencijala blizu točke ekvivalencije. Potenciometrijske titracije daju rezultate koji su pouzdaniji od rezultata titracija koje koriste kemijske indikatore te su osobito korisne za određivanje analita u obojenim ili zamućenim otopinama. Ova metoda je automatizirana na različite načine te postoje mnogi komercijalni titratori. Može se izvoditi i ručna potenciometrijska titracija, ali nedostatak je dugotrajnost [8].

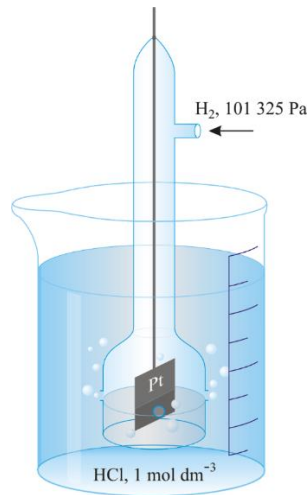
2.3.3. Referentne elektrode

Idealna referentna elektroda ima stalan i poznat potencijal te je potpuno neosjetljiva na sastav otopine analita. Ova elektroda bi također trebala biti čvrsta, laka za sastavljanje i trebala bi održavati konstantan potencijal dok propušta minimalne struje [8].

2.3.3.1. Standardna vodikova elektroda

Standardna vodikova elektroda (SVE) je redoks elektroda koja se sastoji od platinske elektrode platinirane crnom platinom, uronjene u 1 M otopinu HCl i okružene plinovitom atmosferom vodika pri tlaku od jednog bara (Slika 5.). Kao referentna elektroda izabrana je Međunarodnom konvencijom i temelji se na redoks sustavu prema jednadžbi (1) [23, 24].





Slika 5. Prikaz SVE-e [24].

Elektrodni potencijal sustava iskazuje se kao elektromotorna sila članka, koji se sastoji od dvije elektrode od kojih je jedna SVE, a druga je mjerna elektroda tog sustava. Potencijal SVE iznosi nula volti što znači da je elektromotorna sila redoks-sustava vodika pri svim temperaturama jednaka nuli. Potencijal SVE-e ovisan je o aktivitetu vodikovih iona u otopini i onom plinovitog vodika i prikazan je Nernstovom jednadžbom (2) [23].

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2}}{a_{H^+}^2} \quad (2)$$

gdje je: E – elektrodni potencijal [V], E^0 – standardni elektrodni potencijal [V], R – opća plinska konstanta, 8,314 [J/Kmol], T – termodinamička temperatura [K], F – Faradayeva konstanta, 96500 [C/mol], a_{H_2} – aktivitet plinovitog vodika [mol/L], a_{H^+} – aktivitet vodikovih iona u otopini [mol/L].

Prednosti ove elektrode očituju se u njezinom potencijalu koji je dogovorno nula pa se koristi kao referentna elektroda na temelju koje se iskazuju potencijali ostalih elektroda te se može koristiti za određivanje nepoznatog potencijala polućelija. Također ima dualnu funkciju jer može biti i katoda i anoda polućelije. Nedostaci su teško održavanje i održavanje tlaka plinovitog vodika te poteškoće u konstrukciji. Nečistoće smanjuju vijek trajanja platinske elektrode što dodatno povećava troškove jer je platina skupa [24].

2.3.3.2. Srebro/srebrov klorid elektroda

Ova elektroda sastoji se od srebrne žice obložene tankim slojem srebrovog klorida pomoću procesa galvanizacije ili umakanjem žice u rastaljeni srebrov klorid. Temelji se na redoks sustavu prema jednadžbi (3) [23, 26]:

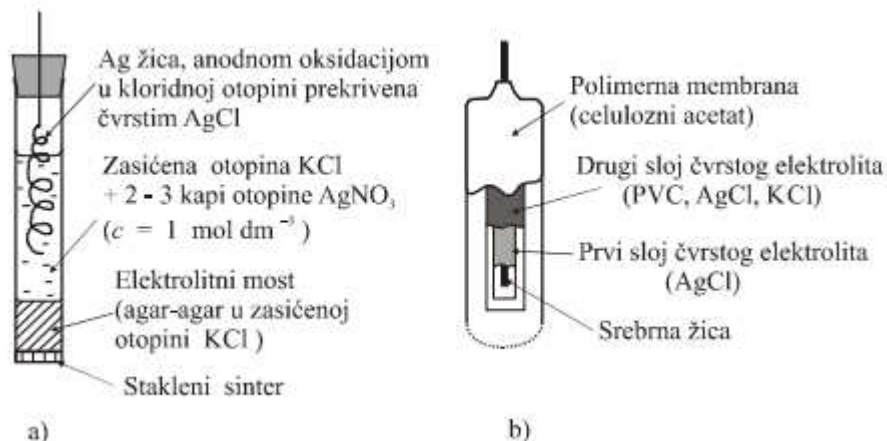


Kada se srebro/srebrov klorid elektroda stavi u zasićenu otopinu kalijevog klorida, razvija potencijal od 199 mV u odnosu na SVE. Potencijal reakcije polućelije određen je koncentracijom klorida u otopini i prikazan je Nernstovom jednadžbom (4) [26].

$$E_{Ag/AgCl} = E_{Ag/AgCl}^0 - 0,059 \log a_{Cl^-} \quad (4)$$

gdje je a_{Cl^-} - aktivitet kloridnih iona u otopini [mol/L].

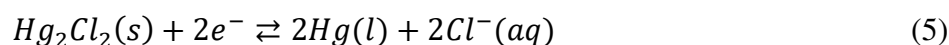
Jednostavna izvedba ove elektrode prikazana je na Slici 6. a). Druga izvedba koristi se kao dio kombiniranih mikroelektroda u biomedicini (Slika 6. b)). To su vrlo male elektrode s čvrstim elektrolitom. Izvedba je slična jednostavnoj, samo što se na srebrnu žicu sa slojem srebrovog klorida još nanosi sloj poli(vinil) klorida (PVC) s mješavinom krutog srebrovog klorida i kalijevog klorida. Sve je to zatim zajedno oklopljeno u polimernu membranu celuloznog acetata. S obzirom na svoju jednostavnost, neotrovnost, stabilnost i nisku cijenu, Ag/AgCl elektroda je danas najčešće korištena referentna elektroda [23].



Slika 6. a) jednostavna izvedba zasićene Ag/AgCl elektrode i b) Ag/AgCl elektroda s čvrstim elektrolitom [23].

2.3.3.3. Standardna kalomelova elektroda

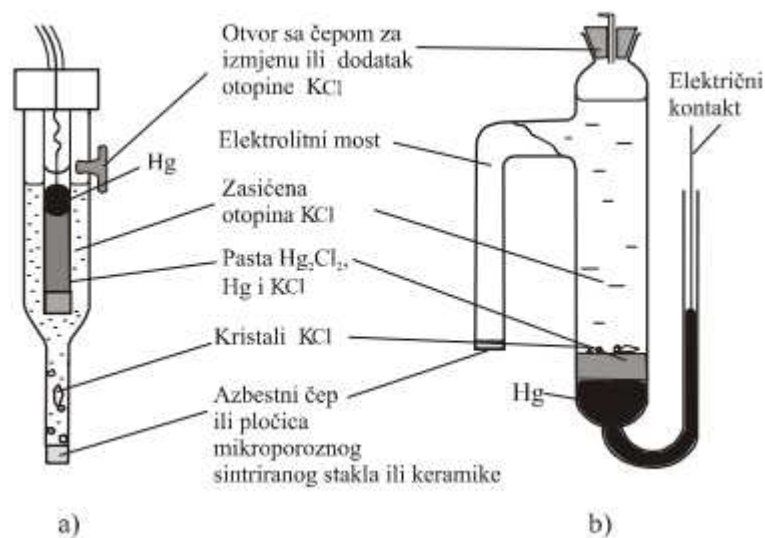
Kalomelove referentne elektrode sastoje se od staklene posude u kojoj se nalazi živa u dodiru s otopinom zasićenom živinim (I) kloridom te je sve to uronjeno u otopinu kalijeva klorida poznate koncentracije. Smjesa žive i živinog (I) klorida naziva se kalomelovom pastom, a služi kao elektrolitni most za izmjenu iona uz održavanje konstantne koncentracije kloridnih iona. Dakle, temelji se na redoks paru Hg_2Cl_2 i Hg prema jednadžbi (5) [8, 24, 27].



Potencijal kalomelove referentne elektrode prikazan je jednadžbom (6).

$$E = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^0 - \frac{0,05916}{2} \log (a_{Cl^-})^2 = +0.2682V - \frac{0,05916}{2} \log (a_{Cl^-})^2 \quad (6)$$

Najčešće se upotrebljava zasićena kalomelova elektroda (Slika 7. a)), gdje „zasićena“ označuje korištenje zasićene otopine elektrolita kalijevog klorida. Potencijal zasićene kalomelove elektrode pri 25 °C iznosi 0,242 V u odnosu na SVE. Postoje izvedbe kalomelove elektrode s manjim ili većim dodirnim površinama (Slika 7. b)) između žive, kalomela i otopine. Ukoliko kroz elektrodu teče struja velike jakosti, primjenom veće površine, smanjit će se gustoća struje na dodirnoj površini što će rezultirati stabilnijim potencijalom referentne elektrode [23].



Slika 7. a) Klasična izvedba kalomelove elektrode, b) Kalomelova elektroda veće površine [23].

Nekoliko prednosti korištenja standardne kalomelove elektrode uključuju jednostavno postavljanje i korištenje, stabilan potencijal koji se ne mijenja tijekom vremena ili kod malih temperaturnih promjena i korištenje manje pomoćnih sredstva. Nema potrebe za zasebnim elektrolitnim mostom jer dolazi s bočnom cijevi koja sadrži otopinu kalijevog klorida, a također se ta otopina može ponovo puniti [27].

2.3.4. Indikatorske elektrode

Idealne indikatorske elektrode reagiraju brzo i reproducibilno na promjenu koncentracije iona analita ili skupine iona analita. Dije se prema načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektrode i otopine, što je rezultat elektrokemijske reakcije. Indikatorske elektrode dijele se na kovinske i membranske (selektivne) elektrode. Kod kovinskih elektroda redoks-reakcija na elektrodi uzrokuje razliku potencijala, dok se kod membranskih potencijal dobiva promjenom slobodne entalpije prijelaza iona, ionskom izmjenom ili nekom drugom reakcijom u međusloju između membrane i otopine [8, 24].

2.3.4.1. Kovinske elektrode

Kovinske elektrode su metalne indikatorske elektrode koje se mogu klasificirati kao elektrode prve vrste, elektrode druge vrste i inertne redoks elektrode. Elektroda prve vrste je elektroda od čistog metala koja je u izravnoj ravnoteži sa svojim kationom u otopini.

Elektrode prve vrste više se ne upotrebljavaju za potenciometriju jer nisu selektivne i reagiraju na vlastite katione te druge lako reducirane katione. Tako se na primjer bakrena elektroda ne može koristiti za određivanje iona Cu (II) u prisutnosti iona srebra jer je potencijal elektrode također funkcija koncentracije iona srebra. Neke elektrode poput cinkove ili kadmijeve, mogu se koristiti samo u neutralnom ili bazičnom mediju jer se otapaju u prisutnosti kiselina. Mnogi metali oksidiraju, a neki poput željeza i nikla uopće ne daju reproducibilne potencijale. Sve ovo može biti uzrok da većina metala ne pokazuje Nernstov odziv i većina kovinskih elektroda ne slijedi Nernstovu jednadžbu [8, 23].

Kod kovinskih elektroda druge vrste metali ne služe samo kao indikatorske elektrode za vlastite katione, već reagiraju na aktivitet aniona koji stvaraju teško topljive taloge ili stabilne komplekse s takvim kationima. Tako na primjer potencijal srebrne elektrode koja je uronjena u zasićenu otopinu srebrovog klorida ovisi samo o aktivitetu kloridnih iona u otopini. Modificirane srebrne elektrode koriste se kod mjerenja aktiviteta bromida, jodida i sulfida koji sa srebrovim ionom tvore teško topljive taloge. Općenito se kovinske elektrode druge vrste koriste u taložnoj potenciometriji i kao potenciometrijski senzori [8, 23].

Kod kovinskih elektroda prve i druge vrste metal elektrode sudjeluje u redoks reakciji, a kod redoks inertnih elektroda on služi kao nosač elektrona drugog redoks-sustava. Redoks inertne elektrode izrađuju se od plemenitih metala poput zlata i platine te im je standardni elektrodni potencijal pozitivan. Takve elektrode imaju potencijal koji ovisi samo o svojstvima redoks-sustava u otopini. Najčešće se koriste kod redoks-potenciometrijske titracije, a u ovu skupinu elektroda ubrajaju se i vodikova te kinhidronska elektroda [23].

2.3.4.2. Membranske elektrode

Najprikladnija metoda za određivanje pH vrijednosti temeljila se na mjerenju potencijala koji se pojavljuje na tankoj staklenoj membrani koja razdvaja dvije otopine s različitim koncentracijama vodikovih iona. Osjetljivost i selektivnost staklenih membrana potaknuli su razvoj drugih vrsta membrana koje selektivno reagiraju na mnoge druge ione. Općenito se membranom smatra tanki sloj od nekog materijala koji može biti čvrst, polutekući ili tekući.

Membranom su razdvojene dvije tekuće faze, a prema veličini pora i sudjelovanju na prijelazu iona iz jedne faze u drugu, dijele se na:

- A. Neselektivne membrane velikih pora. Takve membrane onemogućuju miješanje otopina dviju faza, ali ioni mogu nesmetano prolaziti. Razlika potencijala, odnosno difuzijski potencijal, uspostavlja se zbog razlika u pokretljivosti iona i koncentraciji na membrani. Najčešće se izrađuju od poliakrilamidnog gela u čijim se porama mogu nalaziti otopine soli od kojih se čini elektrolitni most.
- B. Semipermeabilne membrane. Ove membrane su polupropusne, što znači da prelazak između dviju faza omogućuju samo manjim ionima ili molekulama. Upotrebljavaju se kod dijalize jer služe kao molekularna sita. Na membranama se razvijaju difuzijski i Donnanov potencijal koji nastaje zbog selektivnog propuštanja iona.
- C. Perm-selektivne membrane. Nazivaju se još i ion-selektivnim membranama. Razliku potencijala uzrokuje kemijska interakcija neke molekulske vrste u otopini s identičnom molekulskom vrstom u materijalu membrane. Razliku potencijala također može uzrokovati reakcija molekulske vrste iz otopine s istom molekulskom vrstom na površini inertne membrane ili otopljenom u nekom otapalu.
- D. Membrane veće debljine. Razlika potencijala se stvara na granicama zbog interakcije materijala membrane s molekulskom vrstom u otopini. Tada se kroz membranu stvara gradijent difuzijskog potencijala. Najpoznatija ovakva membrana je već spomenuta staklena membrana koja se koristi u izradi staklenih elektroda [8, 23].

Jedna od membranskih elektroda je i spomenuta staklena elektroda za mjerenje pH. Potenciometrijski sustav za mjerenje pH sastoji se od staklene indikatorske elektrode i referentne elektrode uronjene u otopinu nepoznate pH vrijednosti. Indikatorska elektroda sastoji se od staklene membrane koja na jednom kraju ima stakleno ili plastično zadebljanje. U cijevi elektrode nalazi se mali volumen razrijeđene klorovodične kiseline pomiješane sa srebrovim kloridom, a kod nekih elektroda to može biti i pufer koji sadrži kloridni ion. Unutar otopine uronjena je srebrna žica. Kod staklene elektrode koncentracija protona unutar membrane je konstantna, a izvan membrane određena je aktivitetom vodikovih iona u otopini analita. Ova razlika koncentracija proizvodi razliku potencijala koja se mjeri pH-metrom [8].

Postoje i elektrode s tekućom membranom čiji se potencijal razvija na granici između otopine analita i tekućeg ionskog izmjenjivača koji selektivno veže ione analita. Ove elektrode

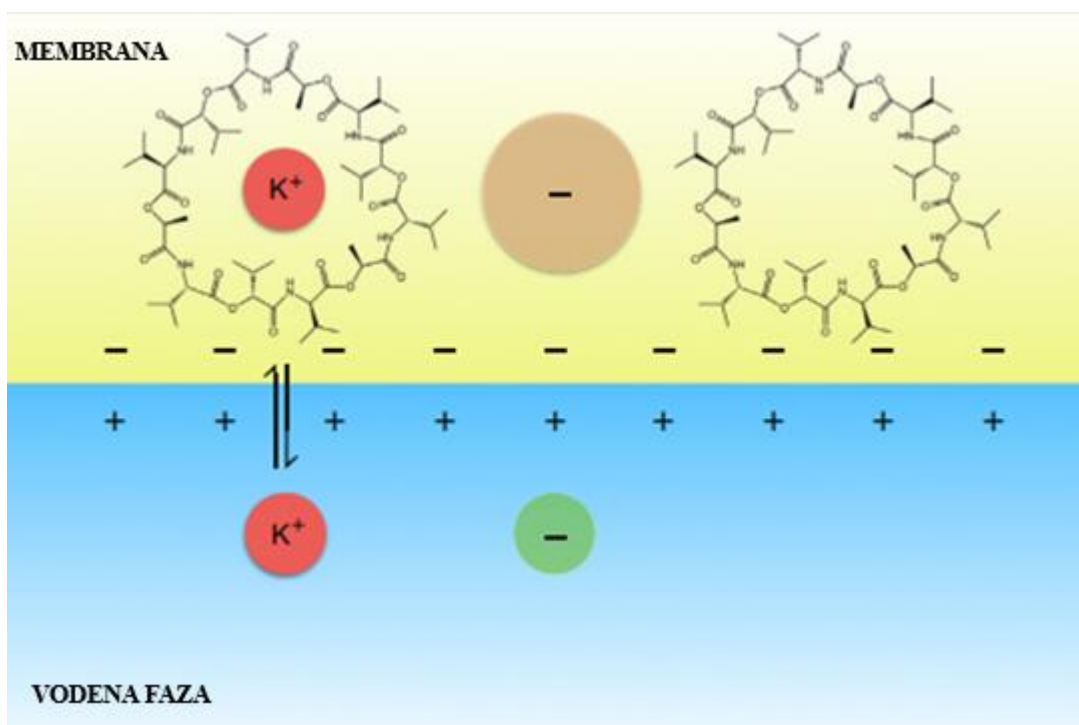
koriste se za izravno potenciometrijsko mjerenje polivalentnih kationa i aniona. Također se razvijaju čvrste membrane selektivne za anione jer je primijećeno da anionska mjesta na staklenoj površini objašnjavaju selektivnost membrane prema određenim kationima. Sukladno tome smatra se da bi membrana s kationskim mjestima mogla biti selektivna za anione. Membrane pripremljene od lijevanih kuglica srebrnih halogenida u elektrodama koriste se za selektivno određivanje kloridnih, bromidnih i jodidnih iona [8].

2.4. Ion-selektivne elektrode

Kod ISE-a promjena potencijala pri nultoj struji nastaje kao posljedica promjene koncentracije odabrane ionske vrste u otopini. U direktnoj potenciometriji ion-selektivna membrana je osjetljiva na aktivitet iona, a ne na njihovu koncentraciju. Aktivitet iona mjeri se prema kemijskoj reaktivnosti i bioraspoloživosti te je usko povezana s koncentracijom slobodnih iona u otopini. ISE vrlo su korisne u procjeni afiniteta vezanja i kinetike složenih uzoraka, a jednako tako koriste se i kao indikatori završne točke u titracijama [28].

Ion-selektivne membrane su permselektivne što znači da se ponašaju kao ionski izmjenjivači u blizini određenog iona (analita) koji može slobodno ulaziti i izlaziti iz membrane. Protuion analita ne izdvaja se u membransku fazu dok je svako mjesto ionskog izmjenjivača u membrani ograničeno na svoju fazu i također ne prelazi u uzorak. Takve membranske elektrode slijede Donnanovu ravnotežu. Razlika potencijala preko fazne granice između uzorka i membrane može se smatrati lokalnim uspostavljanjem ravnoteže. Granični potencijal razvija se zato što je vrsta koja može prelaziti iz faze u fazu električki nabijena [28].

Ako je ion raspoređen između dvije faze hidrofilan (Slika 8.), ima prirodnu tendenciju odvajanja od membrane i prelaska u vodenu fazu. Tako ostavlja dio, u prikazanom slučaju, kationskog izmjenjivača bez protuiona što rezultira viškom pozitivnog naboja u vodenoj fazi. Zbog toga će se brzo razviti razlika električnog potencijala da se suprotstavi tendenciji iona da prelazi u vodenu fazu i proces će se zaustaviti nakon raspodjele vrlo male količine iona iz jedne u drugu fazu, dovoljne da se formira električni dvosloj. U takvoj situaciji, kada električne sile uravnotežuju kemijske sile, uspostavlja se elektrokemijska ravnoteža. Promjenom koncentracije otopine mijenja se i međufazna razlika potencijala jer je tendencija raspodjele iona tada drugačija. Ta promjena razlike električnog potencijala kao funkcija koncentracije otopine (aktiviteta iona) je temelj Nernstove jednadžbe [28].



Slika 8. Raspodjela iona na granici između dviju faza (membranske i vodene) [28].

Podjela ISE temelji se na membrani, ovisno je li ona u čvrstom ili tekućem stanju. Takva podjela nije praktična jer ne pokazuje sastav membrane, prirodu unutarnjeg kontakta i način prepoznavanja analita. Iz tog razloga je Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*) proširila klasifikaciju ion-selektivnih membrana prema tipu, sastavu i elektroaktivnom materijalu selektivne membrane te prema načinu izvedbe unutarnjeg kontakta. Međutim najvažnija podjela je na staklene elektrode, ISE s tekućom membranom i ISE s čvrstom membranom (engl. *All-solid-state*). Izvedbe ISE s tekućom membranom mogu biti klasične s tekućim elektrolitom ili s čvrstim kontaktom i tekućom polimernom membranom (engl. *Solid-state*) [29].

Kod ISE-a s tekućom membranom (Slika 9.a) aktivna komponenta otopljena je u hidrofobnom otapalu koje je od ispitivane otopine odvojeno poroznom staklenom ili keramičkom pločicom. Tako se sprječava miješanje tekuće membrane i otopine analita, ali omogućuje prolazak iona između faza. Tekuća membrana može biti i u obliku filma koji nastane nakon isparavanja organskog otapala te se zatim nanosi na elektrodu. Aktivni sastojci (ionofor) membrana uključuju ionske spojeve ili neutralne molekule koje selektivno stvaraju komplekse s ionima i na taj način prolaze između faza. Aktivni sastojak membrane je najčešće otopljen u

prikladnom otapalu ili uklopljen u pore polimernog gela poput PVC-a s masenim udjelom oko 30 %. Još jedan važni sastojak čini plastifikator koji ima ulogu povećanja pokretljivosti slobodnih i veznih ionofora kroz gel i povećanja elastičnosti gela [23].

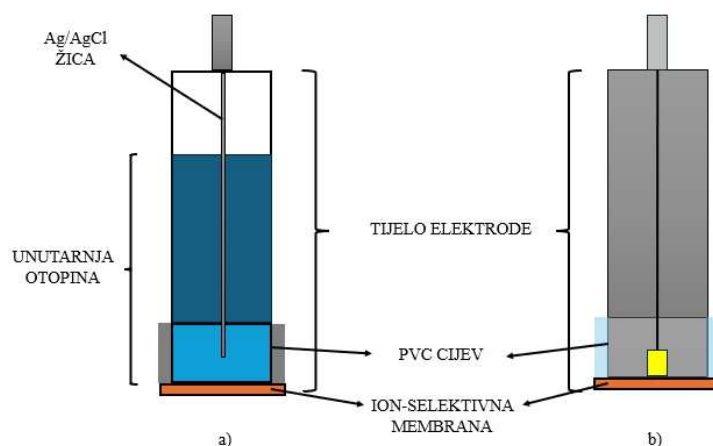
Tradicionalna izvedba unutarnjeg punjenja ISE s tekućom membranom pokazala se izvrsnom pri razvoju ionskih senzora. Međutim, nedostatak je nemogućnost detekcije kod malih volumena uzorka i nemogućnost minijaturizacije. Nedostaci su posebno vidljivi pri *in situ* analizi voda gdje dolazi do osjetljivosti unutarnje otopine na isparavanje i promjene u temperaturi i tlaku uzorka te razlike u ionskoj jakosti uzorka i unutarnje otopine što uzrokuje osmotski tlak koji rezultira promjenama volumena i raslojavanjem. Kako bi se izbjegli spomenuti nedostaci, počele su se razvijati *solid-state* konfiguracije ISE jednostavnom zamjenom unutarnjeg tekućeg elektrolita sa čvrstim kontaktnim pretvornikom (Slika 9.b)) [30].

Prvi pokušaji pripreme *solid-state* potenciometrijskih elektroda bile su elektrode od žice obložene membranom (engl. *Coated-wire electrodes*) 1970-ih. Tek dvadeset godina kasnije koncept je postao analitički izvediv zbog korištenja vodljivih polimera kao elektroaktivnih materijala. Ovi elektroaktivni materijali s mješovitom ionskom i elektronskom vodljivošću osiguravaju učinkovitu transdukciju iz ionskog u elektronički signal. Postoje dva mehanizma odziva od kojih prvi uključuje visok redoks kapacitet i elektronsku vodljivost, a drugi formiranje električnog dvosloja na granici između čvrstog kontakta i membrane [30].

Elektrode na bazi vodljivih polimera lako se pripremaju taloženjem organske otopine polimera na površini električnih supstrata ili elektropolimerizacijom dotičnog monomera. Zatim se ion-selektivna membrana izlije na vrh filma vodljivog polimera s kojim se oblaže metal. Najčešće se koriste platina, srebro, bakar ili grafitni štapići. Debljine slojeva ion-selektivne membrane i vodljivog polimera presudne su za potenciometrijski odziv elektrode.

All solid-state elektrode razvijene su s ciljem dodatnog pojednostavljenja te su njihove glavne prednosti jednostavnost izvedbe, niska cijena i mogućnost minijaturizacije [29, 30].

ISE s čvrstim kontaktom i čvrstom membranom kao aktivni sastojak koriste staklo i druge materijale koji stvaraju u vodi teško topljive soli. Čvrsta membrana napravljena je u obliku pločice monokristala ili polikristalne prešane pločice i kao takva se nanosi u stakleni ili plastični nosač elektrode. Potencijal se razvija zbog ravnotežne reakcije izmjene iona između otopine i čvrste faze membrane. ISE s čvrstom membranom koriste se za selektivno određivanje mnogih kationa i aniona [18].



Slika 9. a) Prikaz elektrode s tekućom membranom i tekućim elektrolitom i b) elektrode s tekućom membranom i čvrstim kontaktom.

Kod izrade ISE važan je izbor plastifikatora koji predstavlja aditiv niske molarne mase. Osim što povećava elastičnost gela, on je otapalo za ionofor unutar membrane. Plastifikator mora imati važna svojstva koja uključuju netopljivost u vodi, sprječavanje curenja ionofora u analit, inertnost prema ionskoj izmjeni, ne smije oksidirati ili kristalizirati u membrani i mora osigurati jednostavnu izradu s mehaničkom otpornošću. Spojevi koji se koriste kao plastifikatori najčešće su aromatski esteri poput ftalata. Plastifikator najčešće nije potpuno inertan, ali kada se uspoređuju ionske izmjene plastifikatora i ionofora, plastifikator ima značajno nižu stopu ionske izmjene nego ionofor [31].

Prednosti ISE-a su brz odziv, dugotrajnost, mala veličina, niska cijena i niska granica detekcije. Kao najbitniji nedostatak navodi se selektivnost jer neke druge kemijske vrste mogu biti smetajuće tvari (interferenti) pri određivanju željenog analita. ISE ne mjere ukupnu koncentraciju analita odnosno iona u svim oblicima u kojima se nalazi u otopini, što se od njih često zahtjeva [29].

2.4.1. Karakteristike ISE

Selektivnost je najvažnije svojstvo ISE jer određuje njihovu specifičnost za ion analita u prisutnosti interferirajućih tvari. Kod ISE element koji određuje selektivnost je ionofor u

membrani. Nisu sve membrane selektivne samo za željeni analit, pa je kod odabira ISE nužno predvidjeti moguće smetnje te ih ukloniti ili maskirati [29, 32].

Linearnost je definirana kao sposobnost ISE da unutar određenog raspona koncentracije daju odziv proporcionalan koncentraciji analita u uzroku. Test linearnosti provodi se najčešće na pet koncentracija u radnom području, a predstavlja potvrdu da su otopine uzorka u koncentracijskom području gdje je odziv detektora linearan. Linearnost se izražava u matematičkom i grafičkom obliku prema jednadžbi (7) [32]:

$$y = ax + b \quad (7)$$

gdje je: y = mjereni parametar, a = odsječak na osi x , x = koncentracija, b = nagib pravca.

Granica detekcije (engl. *Limit of Detection*, LOD) je najmanja koncentracija analita koja se može kvalitativno dokazati, a granica kvantifikacije (engl. *Limit of Quantification*, LOQ) predstavlja najmanju koncentraciju analita koja se može kvantitativno odrediti s odgovarajućom točnošću i preciznošću. LOD i LOQ mogu se odrediti vizualno i pomoću omjera signala i šuma. Vizualne procjene najčešće se koriste kod neinstrumentalnih metoda. Određivanje omjera signala i šuma provodi se usporedbom izmjerenih signala iz uzorka s poznatim koncentracijama analita s onima iz slijepih uzoraka i utvrđivanjem minimalne koncentracije pri kojoj se analit može pouzdano otkriti. Omjer signala i šuma između 3 ili 2:1 smatra se prihvatljivim za procjenu granice detekcije, a omjer 10:1 za određivanje granice kvantifikacije [32, 33].

Točnost predstavlja stupanj podudaranja rezultata ispitivanja i referentnih vrijednosti, odnosno odstupanje rezultata mjerenja od prave vrijednosti. Izražava se pomoću istinitosti i preciznosti. Istinitost je podudarnost između srednje vrijednosti dobivene iz velikog broja rezultata ispitivanja i prihvaćene referentne vrijednosti. Istinitost se izražava kao mjerno odstupanje. Da bi se mjerenje smatralo pouzdanim, eksperimentalni podaci ne smiju imati odstupanje veće od $\pm 5\%$. Odstupanje se računa prema jednadžbi (8) [32, 33]:

$$\text{pogreška (\%)} = \frac{x_i - x_t}{x_t} \cdot 100\% \quad (8)$$

gdje je: x_i = dobiveni rezultat, x_t = očekivani rezultat.

Preciznost se definira kao stupanj slaganja između pojedinačnih rezultata ispitivanja kada se mjerenje ponavlja na poduzorcima dobivenim iz istog homogenog uzorka. Ovisno o uvjetima određivanja razlikuju se ponovljivost, međupreciznost i reproducibilnost. Ponovljivost se određuje uzastopnom analizom uzoraka uzetih iz istog uzorka slijedeći metodu točno kako je definirano. Međupreciznost je mogućnost metode da postigne točne i pouzdane rezultate tijekom vremena i uz različite uvjete testiranja, ali slijedeći metodu kako je definirano. Reproducibilnost je parametar koji pokazuje sposobnost metode za dobivanjem istih rezultata nakon dužeg vremena u različitim laboratorijima [30, 31]. Preciznost se izražava preko standardnog odstupanja (jednadžba (9)), varijance (jednadžba (10)) i relativnog standardnog odstupanja (jednadžba (11)) [32, 33]:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (9)$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (10)$$

$$RSO = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \% \quad (11)$$

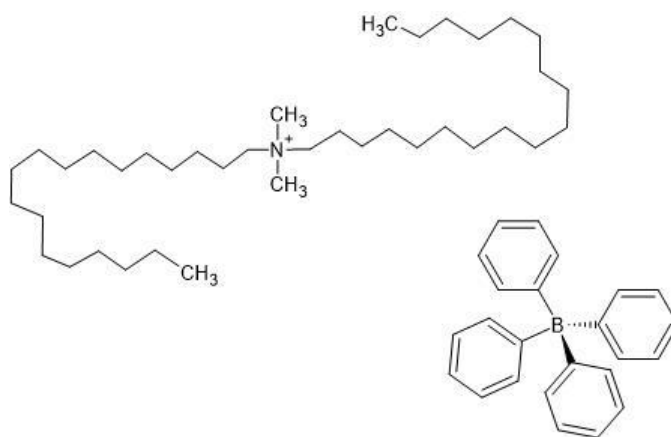
gdje je: s = standardno odstupanje, s^2 = varijanca, n = ograničeni broj mjerenja, \bar{x} = srednja vrijednost, x_i = izmjerena vrijednost, $n-1$ = stupanj slobode.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Reagensi i materijali

Za pripremu analita korišteni su natrijev dodecil sulfat (NaDDS, Fluka, Švicarska) i ultračista voda vodljivosti 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Za pripravu čvrste membrane senzora korišten je ionski par dimetildioktadecilamonijev tetrafenilborat (DDA-TPB), priređen koristeći dimetildioktadecilamonijev klorid (Fluka, Švicarska) i natrijev tetrafenilborat (Fluka, Švicarska), grafit (SkySpring Nanomaterials, Inc., Teksas), *o*-nitrofenil oktil eter (*o*-NPOE, Fluka, Švicarska), bis(2-etil-heksil) sebakat (BEHS, Fluka, Švicarska) i dibutil sebakat (DS, Fluka, Švicarska). Sinteza ionskog para DDA-TPB nije bila predmet ovog diplomskog rada, a njegova struktura prikazana je na Slici 10.



Slika 10. Struktura ionskog para DDA-TPB.

3.2. Priprema otopine natrijevog dodecil sulfata

Odvagano je 1.4419 g NaDDS-a ($M_r = 288.38$) i kvantitativno preneseno uz odmjernu tikvicu volumena 500 mL. U tikvicu se postupno i polako dodavala voda u svrhu sprječavanja pjenjenja i nastajanja mjehurića u otopini. Prije nadopunjavanja do oznake, tikvica je stavljena u ultrazvučnu kupelj da iz otopine izađe zrak odnosno mjehurići. Zatim je tikvica nadopunjena ultračistom vodom do oznake. Tako pripremljena otopina NaDDS-a koncentracije $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/L$ korištena je kao osnovna otopina i kasnije je razrjeđivana po potrebi.

3.3. Priprema senzora

Za pripremu čvrste membrane senzora korišteni su reagensi: DDA-TPB (0,00177 g, 2 %; 0,00361 g, 4 % ili 0,00552 g, 6 %), grafit (0,04500 g) i plastifikator (*o*-NPOE, BEHS ili DS, 40 µL). DDA-TPB izvagan je na lađici za vaganje, a grafit u posudici za vaganje. DDA-TPB je zatim kvantitativno prenesen u posudicu za vaganje s grafitom i krutine su dobro pomiješane. Nakon toga je u posudicu za vaganje s krutinama dodano 40 µL plastifikatora pomoću automatske pipete. Sadržaj se u posudici za vaganje dobro promiješa do dobivanja paste. PVC elektroda (SIMONA AG, Njemačka) promjera 12 mm, s grafitnim štapićem promjera 6 mm, okrenuta je i pričvršćena na stalak. Na vrh elektrode nanescna je pasta i izravnata pomoću špatule. Elektroda se lagano ispolira papirom. Svaki dan prije mjerenja, provedeno je kondicioniranje senzora u otopini NaDDS-a ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) pola sata.

3.4. Aparatura

Za pripremu čvrste membrane senzora korištena je analitička vaga. Kod izvođenja potenciometrijskih mjerenja korišten je automatski univerzalni titrator (794 Basic Titrino, Metrohm, Švicarska) s izmjenjivom jedinicom za doziranje (806 Exchange unit, Metrohm, Švicarska) i magnetskom mješalicom (728 Titration Stirrer, Metrohm, Švicarska) (Slika 11). Uređajem je upravljano programom vlastite izrade.



Slika 11. Sustav za potenciometrijska mjerenja.

3.5. Postupak mjerenja

Kao indikatorska elektroda korišten je DDA-TPB senzor, a referentna elektroda je Ag/AgCl elektroda (Metrohm, Švicarska) s otopinom kalijevog klorida ($c = 3 \text{ mol/L}$) kao unutrašnjim elektrolitom. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi i uz miješanje magnetskom miješalicom. Odzivne karakteristike senzora ispitane su dodavanjem dvije koncentracije ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ i $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) otopine NaDDS-a u čašu s 20 mL vode pomoću programa vlastite izrade. Između mjerenja elektroda je čuvana u vlažnoj atmosferi te je svaki dan prije početka mjerenja kondicionirana u otopini NaDDS-a ($c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) nakon čega je provedena kratka kalibracija kako bi se provjerilo njezino stanje.

4. REZULTATI I RASPRAVA

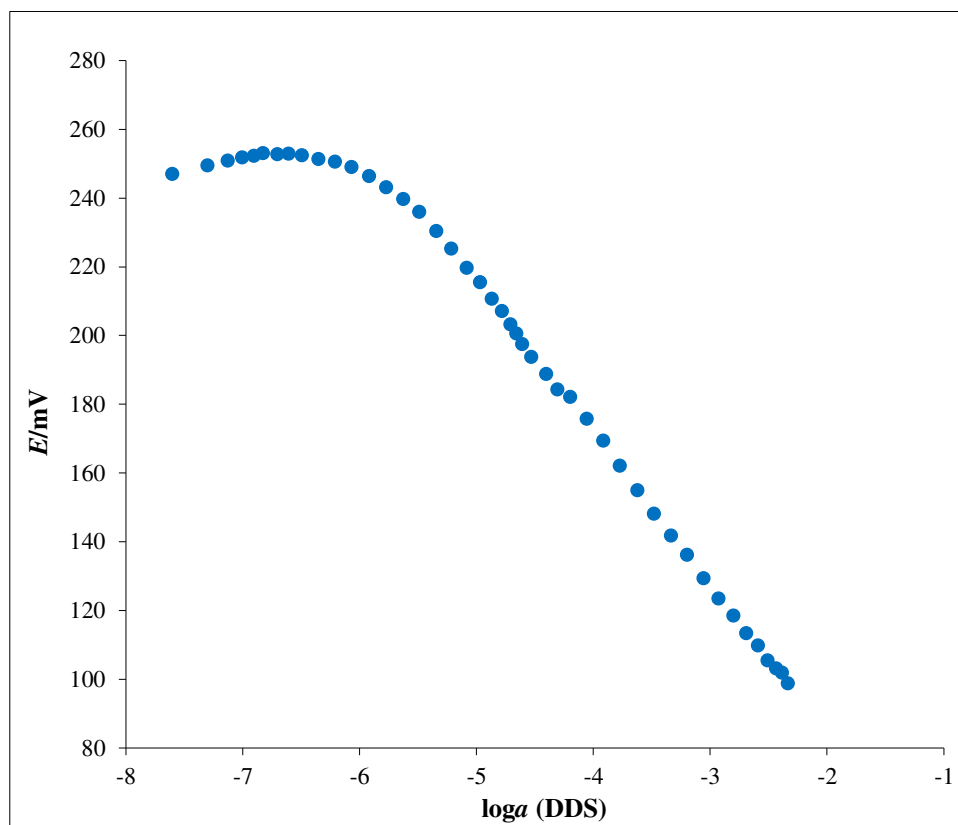
4.1. Optimizacija senzorskog materijala

Uspoređene su odzivne karakteristike tri senzora s različitim postotkom senzorskog materijala (2 %, 4 % i 6 %) kako bi se ispitaio utjecaj udjela senzorskog materijala u membrani na odziv senzora na NaDDS u koncentracijskom rasponu $2,50 \cdot 10^{-8} - 5,00 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Kao plastifikator u sva tri ispitana senzora korišten je *o*-NPOE. Sastav membrana prikazan je u Tablici 2.

Tablica 2. Sastav tri membrane DDA-TPB senzora.

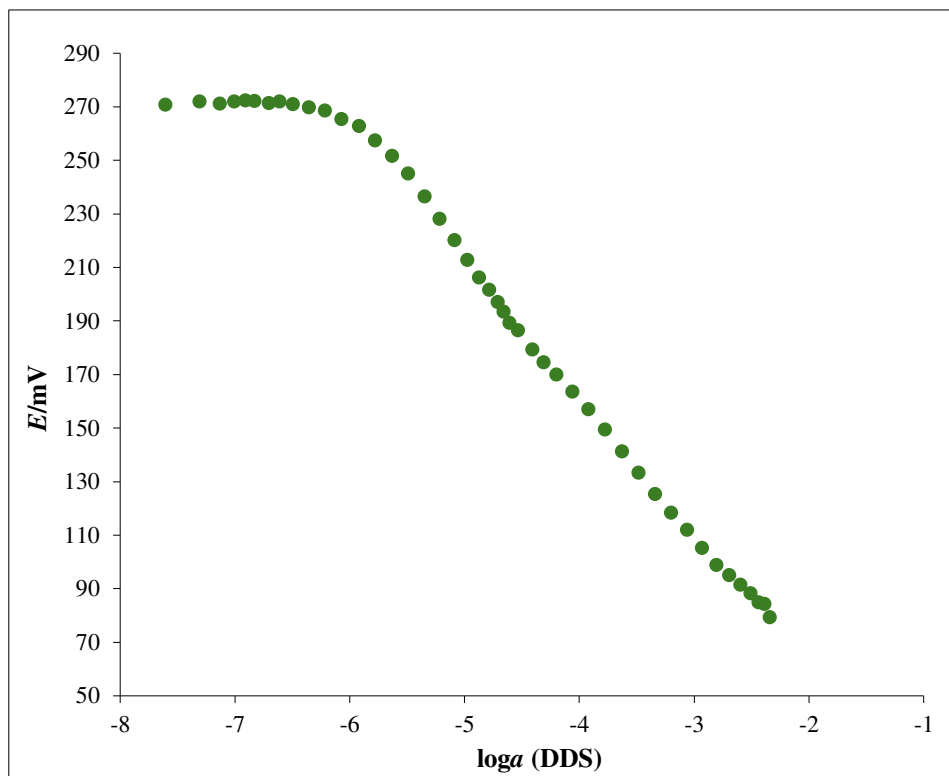
Membrana	Udio senzorskog materijala DDA-TPB-a [%]	Udio plastifikatora <i>o</i> -NPOE-a [%]
1	2	47,08
2	4	46,12
3	6	45,15

Na Slici 12. prikazan je odziv DDA-TPB senzora s 2 % senzorskog materijala na NaDDS u vodi. Prema rezultatima vidljivo je da krivulja DDA-TPB senzora s 2 % senzorskog materijala pokazuje sub-Nernstovski odziv (43,5 mV/dekada aktiviteta) i granicu detekcije $4,46 \cdot 10^{-7}$ mol/L. Radno područje ovog senzora je $8,60 \cdot 10^{-7} - 5,00 \cdot 10^{-3}$ mol/L (Tablica 3).



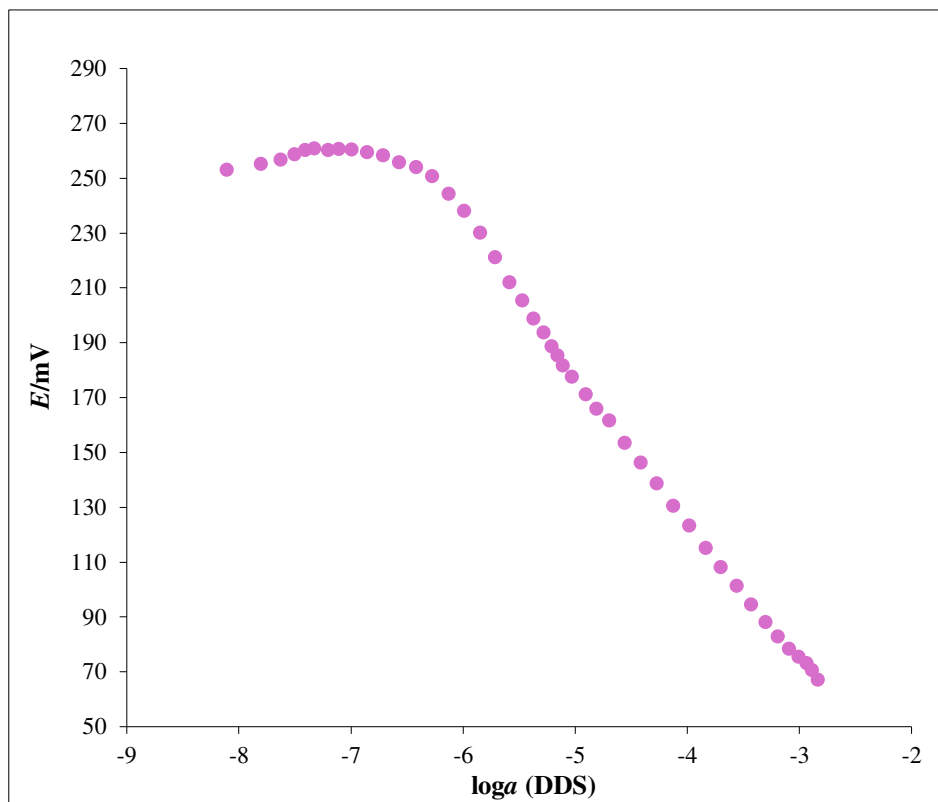
Slika 12. Odziv DDA-TPB senzora s 2 % senzorskog materijala na NaDDS.

Na Slici 13. prikazan je odziv DDA-TPB senzora s 4 % senzorskog materijala na NaDDS u vodi. Sensor s 4 % senzorskog materijala pokazuje sub-Nernstovski odziv (51,9 mV/dekada aktiviteta) i granicu detekcije od $4,46 \cdot 10^{-7}$ mol/L. Radno područje senzora je $6,17 \cdot 10^{-7} - 5,00 \cdot 10^{-3}$ mol/L (Tablica 3).



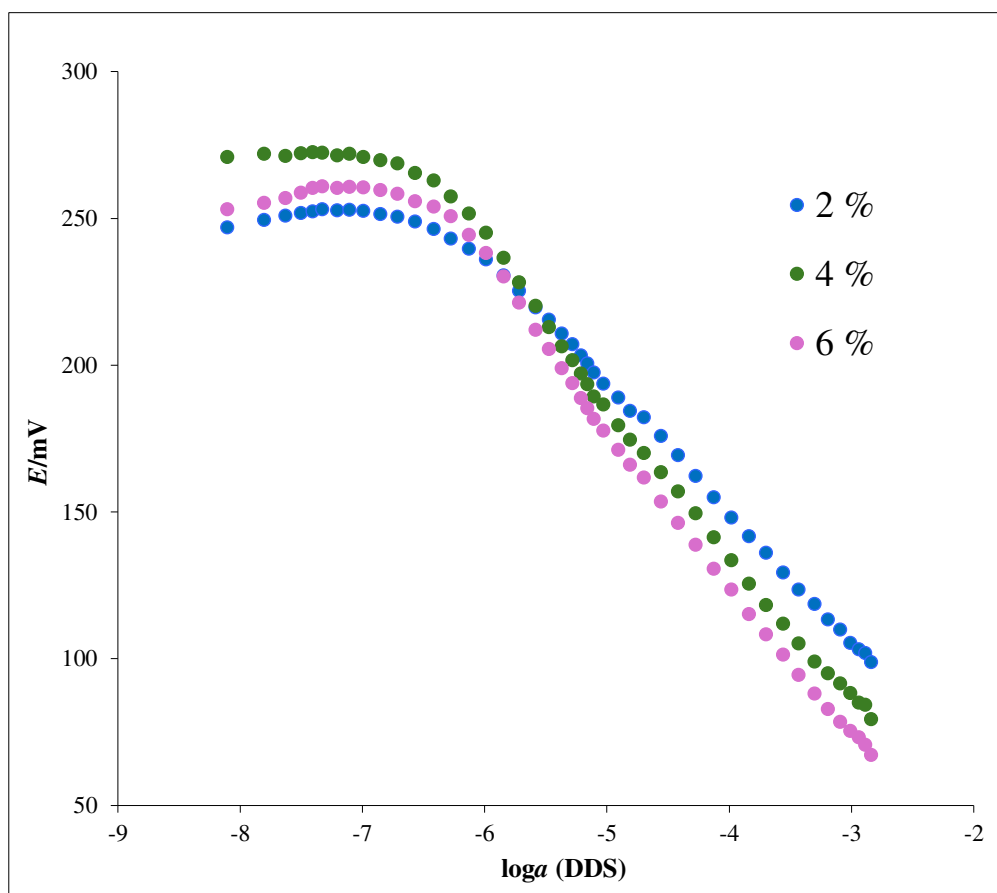
Slika 13. Odziv DDA-TPB senzora s 4 % senzorskog materijala na NaDDS.

Na Slici 14. prikazan je odziv DDA-TPB senzora sa 6 % senzorskog materijala na NaDDS u vodi. Senzor s udjelom senzorskog materijala od 6 % također pokazuje sub-Nernstovski odziv (53,7 mV/dekada aktiviteta). Granica detekcije iznosi $6,17 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$, a radno područje senzora je $1,22 \cdot 10^{-6} - 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ (Tablica 3).



Slika 14. Odziv DDA-TPB senzora sa 6 % senzorskog materijala na NaDDS.

Na Slici 15. uspoređene su odzivne karakteristike DDA-TPB senzora s različitim postotkom senzorskog materijala na NaDDS u vodi. Rezultati statističke obrade nalaze se u Tablici 3. Na temelju rezultata sa Slike 15. i podataka iz Tablice 3., vidljivo je da svi senzori imaju sub-Nernstovski odziv te slične granice detekcije i mjerna područja. Nagib najbliži Nernstovskom (53,7 mV/dekada aktiviteta) ima membrana s udjelom senzorskog materijala 6 %, dok najmanji odziv (43,5 mV/dekada aktiviteta) ima senzor s 2 % senzorskog materijala. Senzori s 2 % i 4 % senzorskog materijala imaju istu granicu detekcije dok senzor sa 6 % senzorskog materijala ima nešto veću ($6,17 \cdot 10^{-7}$ mol/L). Najšire radno područje ($6,17 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L) ima senzor s 4 % senzorskog materijala. S obzirom da je membrana s 4 % senzorskog materijala pokazala sličan sub-Nernstovski odziv onoj sa 6 %, ali s nižom granicom detekcije i većim radnim područjem, izabrana je za daljnja mjerenja.



Slika 15. Usporedba odzivnih karakteristika DDA-TPB senzora s različitim udjelom senzorskog materijala na NaDDS.

Tablica 3. Statistika odzivnih karakteristika DDA-TPB senzora s različitim postotkom senzorskog materijala prema NaDDS^{a)}.

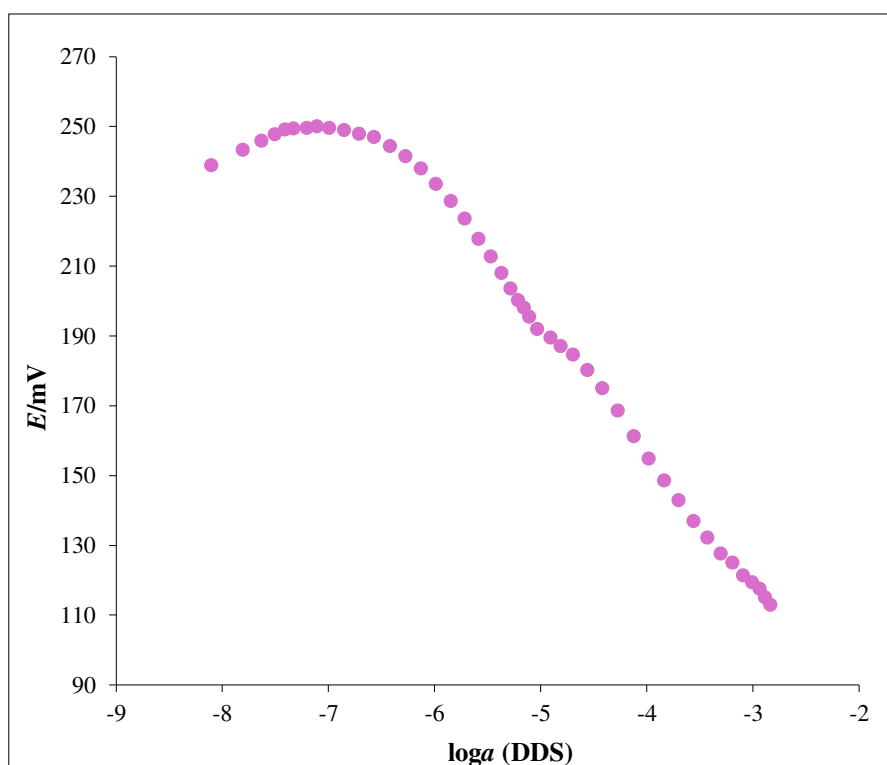
Postotak senzorskog materijala [%]	Nagib [mV/dekada aktiviteta]	Standardna pogreška	Korelacijski koeficijent [R^2]	Granica detekcije [mol/L]	Radno područje [mol/L]
2	$-43,5 \pm 0,5$	1,5	0,9989	$4,46 \cdot 10^{-7}$	$8,60 \cdot 10^{-7} - 5,00 \cdot 10^{-3}$
4	$-51,9 \pm 1$	3,0	0,9973	$4,46 \cdot 10^{-7}$	$6,17 \cdot 10^{-7} - 5,00 \cdot 10^{-3}$
6	$-53,7 \pm 1$	2,9	0,9976	$6,17 \cdot 10^{-7}$	$1,22 \cdot 10^{-6} - 5,00 \cdot 10^{-3}$

a) Prosjek 3 mjerenja \pm interval pouzdanosti ($p=0,95$)

4.2. Odabir plastifikatora

Ispitan je utjecaj tri plastifikatora (*o*-NPOE, BEHS i DS) na odzivne karakteristike DDA-TPB senzora s udjelom senzorskog materijala 4 % na NaDDS u vodi. Odzivne karakteristike senzora DDA-TPB u vodi ispitane su u rasponu koncentracija $2,50 \cdot 10^{-8}$ – $5,00 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Na Slici 13. prikazane su odzivne karakteristike DDA-TPB senzora s udjelom senzorskog materijala 4 % i plastifikatorom *o*-NPOE.

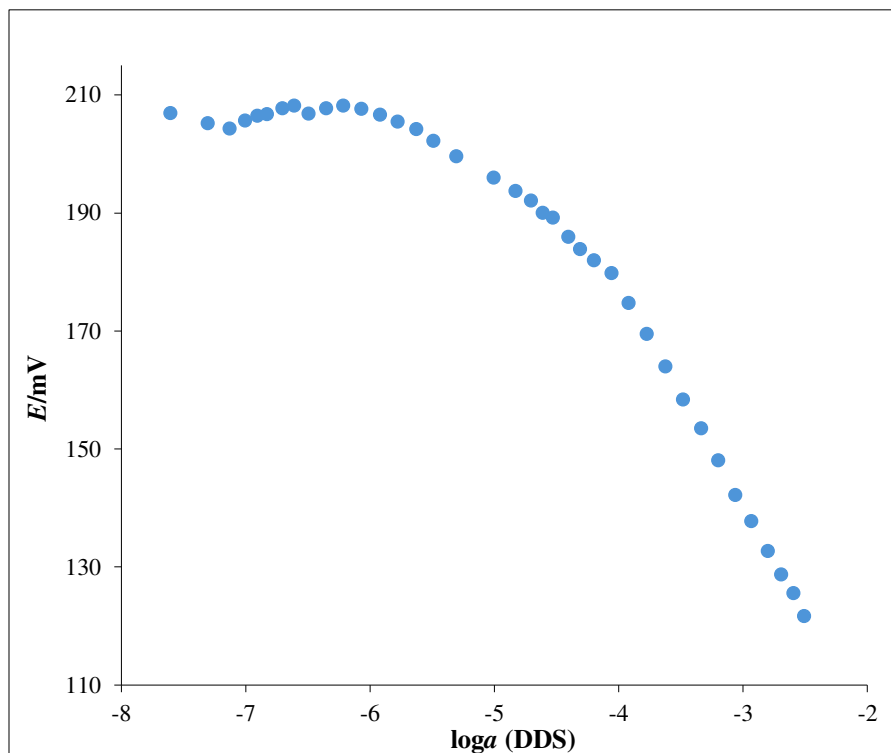
Na Slici 16. prikazane su odzivne karakteristike DDA-TPB senzora s udjelom senzorskog materijala 4 % i plastifikatorom DS. Ovaj senzor pokazuje sub-Nernstovski odziv (38,2 mV/dekada aktiviteta) s granicom detekcije $6,17 \cdot 10^{-7}$ mol/L. Radno područje senzora je $8,60 \cdot 10^{-7}$ – $5,00 \cdot 10^{-3}$ mol/L.



Slika 16. Odzivne karakteristike DDA-TPB senzora s 4 % senzorskog materijala i plastifikatorom DS na NaDDS.

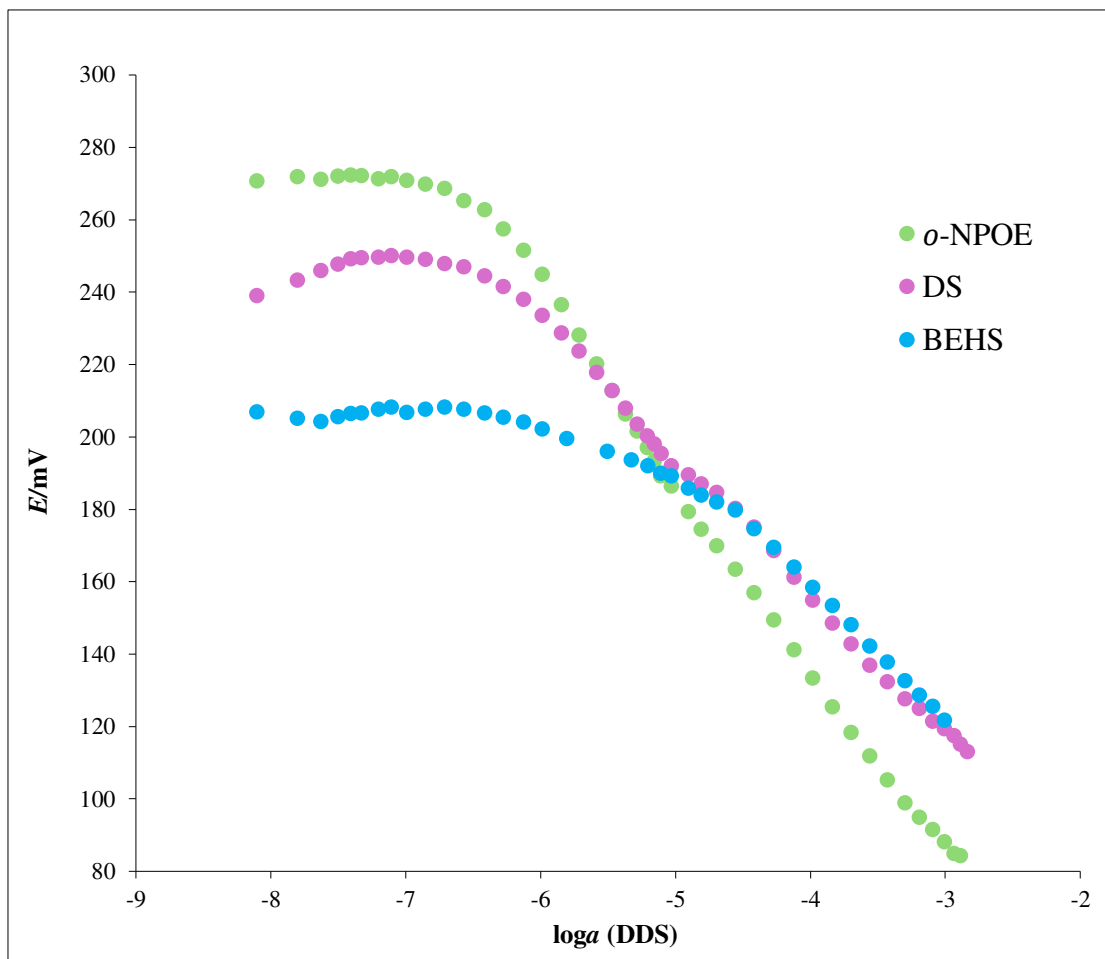
Na Slici 17. prikazane su odzivne karakteristike DDA-TPB senzora s udjelom senzorskog materijala 4 % i plastifikatorom BEHS. Radno područje ovog senzora kreće se od $2,38 \cdot 10^{-6}$ mol/L do $5,00 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Nagib kalibracijska krivulje ovog senzora može se podijeliti na dva dijela s obzirom na koncentracijsko područje. Niže koncentracijsko područje

($2,38 \cdot 10^{-6} - 8,29 \cdot 10^{-5}$ mol/L) pokazuje odziv od 15,4 mV/dekada aktiviteta, dok više koncentracijsko područje ($8,29 \cdot 10^{-5} - 5,00 \cdot 10^{-3}$ mol/L) pokazuje odziv od 37,5 mV/dekada aktiviteta. Granica detekcije je $6,17 \cdot 10^{-7}$ mol/L.



Slika 17. Odzivne karakteristike DDA-TPB senzora s udjelom senzorskog materijala 4 % i plastifikatorom BEHS na NaDDS.

Na Slici 18. prikazana je usporedba odziva DDA-TPB senzora s udjelom senzorskog materijala 4 % i različitim plastifikatorima na NaDDS u vodi. Rezultati statističke obrade nalaze se u Tablici 4. Prema podacima sa Slike 18. i Tablice 4., vidljivo je da najbolji odziv daje senzor s *o*-NPOE plastifikatorom (51,9 mV/dekada aktiviteta), a najlošiji onaj s BEHS plastifikatorom (15,4 mV/dekada aktiviteta i 37,5 mV/dekada aktiviteta). Najnižu granicu detekcije ($4,46 \cdot 10^{-7}$ mol/L) i najveće radno područje ($6,17 \cdot 10^{-7} - 5,00 \cdot 10^{-3}$ mol/L) ima senzor s plastifikatorom *o*-NPOE. Najmanje radno područje ima senzor s BEHS plastifikatorom ($2,38 \cdot 10^{-6} - 5,00 \cdot 10^{-3}$ mol/L). S obzirom da senzor s plastifikatorom *o*-NPOE pokazuje najbolji odziv, ima najveće radno područje i najnižu granicu detekcije, odabran je za daljnja mjerenja.



Slika 18. Usporedba odziva DDA-TPB senzora s udjelom senzorskog materijala 4 % i različitim plastifikatorima na NaDDS.

Tablica 4. Statistika odzivnih karakteristika DDA-TPB senzora s 4 % senzorskog materijala i različitim plastifikatorima prema NaDDS-u^{a)}.

Plastifikator	Nagib [mV/dekada aktiviteta]	Standardna pogreška	Korelacijski koeficijent [R ²]	Granica detekcije [mol/L]	Radno područje [mol/L]
BEHS	-15,4 ± 1,2 -37,5 ± 0,4	0,9 0,3	0,9874 0,9998	6,17 · 10 ⁻⁷	2,38 · 10 ⁻⁶ – 5,00 · 10 ⁻³
DS	-38,2 ± 0,6	1,8	0,9980	6,17 · 10 ⁻⁷	8,60 · 10 ⁻⁷ – 5,00 · 10 ⁻³
<i>o</i> -NPOE	-51,9 ± 1	3,0	0,9973	4,46 · 10 ⁻⁷	6,17 · 10 ⁻⁷ – 5,00 · 10 ⁻³

a) prosjek 3 mjerenja ± interval pouzdanosti ($p = 0,95$)

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu razvijen je novi *all-solid-state* senzor, s ionskim parom DDA-TPB kao senzorskim materijalom, za određivanje anionskih tenzida. Pri optimizaciji membrane senzora ispitani su utjecaj tri različita udjela senzorskog materijala (2 %, 4 % i 6 %) i utjecaj tri različita plastifikatora (*o*-NPOE, DS i BEHS) na odziv senzora na anionski tenzid NaDDS u vodi. Iako je senzor sa 6 % senzorskog materijala i plastifikatorom *o*-NOPE pokazao najbolji odziv (53,7 mV), kao najbolji senzor izabran je onaj s udjelom senzorskog materijala 4 % i plastifikatorom *o*-NPOE jer ima vrlo sličan odziv, ali nižu granicu detekcije ($4,46 \cdot 10^{-7}$ mol/L) i veće radno područje ($6,17 \cdot 10^{-7} - 5,00 \cdot 10^{-3}$ mol/L). Najlošije karakteristike je pokazao senzor s udjelom senzorskog materijala 4 % i plastifikatorom BEHS. Na temelju provedenih ispitivanja, novorazvijeni *all-solid-state* DDA-TPB potenciometrijski senzor može se koristiti za određivanje anionskih tenzida u čistim sustavima. Prije korištenja za određivanje anionskih tenzida u realnim sustavima, potrebno je provesti dodatnu karakterizaciju senzora.

6. POPIS LITERATURE

- [1] J. Steber, H. Berger, *Biodegradability of anionic surfactants*, Dordrecht, Springer, **1995**, 134-182.
- [2] <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/chemical-surfactants-scup.html> (7.7.2024.)
- [3] K. McDonough, K. Casteel, N. Itrich, J. Menzies, S. Belanger, K. Wehmeyer, T. Federle, Evaluation of anionic surfactant concentrations in US effluents and probabilistic determination of their combined ecological risk in mixing zones. *Sci. Total Environ.* **2016**, 572, 434-44.
- [4] T. P. Knepper, J. L. Berna, Surfactants: properties, production, and environmental aspects. *Compr. Anal. Chem.* **2003**, 40, 1-49.
- [5] G. L. Kennedy, Surfactants, Anionic and Nonionic. *EOT* **2014**, 4, 436-438.
- [6] K. Geber, Potenciometrija, Završni rad, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, **2020**.
- [7] K. H. Lubert, K. Kalcher, History of Electroanalytical Methods. *Electroanalysis* **2010**, 22, 1937-1946.
- [8] D. A. Skoog, F. J. Holler, *Fundamentals of analytical chemistry*, Vol. 9, Belmont, Brooks/Cole, **2014**, 441-535.
- [9] M. Hajduković, Određivanje anionskih tenzida u realnim sustavima metodom injektiranja u protok, Specijalistički rad, Osijek **2016**.
- [10] L. Gong, G. LIAO, Q. Chen, H. Luan, Y. Feng, Swollen Surfactant Micelles: Properties and Applications. *Acta. Phys. Sin.* **2019**, 35, 816-828.
- [11] M. Y. Pletnev, Chemistry of Surfactants. *Interface Sci.* **2001**, 13, 1-97.
- [12] <https://www.enciklopedija.hr/clanak/amfifilnost> (3.6.2024)
- [13] https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Tenzidi_05_06_grupe.pdf (3.6.2024)
- [14] Y. R. Bazela, I. P. Antala, V. M. Lavra, Z. A. Kormosh, Methods for the Determination of Anionic Surfactants. *J. Anal. Chem.* **2014**, 69, 211–236.
- [15] N. Glumac, N. Sakač, M. Jozanović, N. Novotni-Horčička, Tenzidi: Metode određivanja i uklanjanja tenzida iz okoliša, *Zbornik Međimurskog veleučilišta u Čakovcu* **2022**, 2, 14-21.
- [16] A. Townshend, Titrimery Overview. // *Encyclopedia of Analytical Science*. 3.izd. Amsterdam: Elsevier, 2005-2019. 2019. str. 105-113.
- [17] L. Cui, M. Puerto, J. L. Lopez-Salinas, S. L. Biswal, G. J. Hirasaki, Improved Methylene Blue Two-Phase Titration Method for Determining Cationic Surfactant Concentration in High-Salinity Brine. *Anal. Chem.* **2014**, 86, 11055–11061.

- [18] B. P. Kaflé, *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, Amsterdam, Elsevier, **2020**, 1-16.
- [19] https://www.nemi.gov/methods/method_summary/7612/ (15.6.2024.)
- [20] M. Peris, *Sucrose: Properties and Determination // Encyclopedia of Food and Health*. Amsterdam: Elsevier. 2016. str 205-210.
- [21] V. Cerdà, L. Ferrer, J. Avivar, A. Cerdà,, *Flow Analysis*. Amsterdam, Elsevier, **2014**, 1-42.
- [22] S Martínez-Barrachina, J. Alonso, L. Matia, R. Prats, M. Del Valle, Determination of trace levels of anionic surfactants in river water and wastewater by a flow injection analysis system with on-line preconcentration and potentiometric detection. *Anal. Chem.* **1999**, *17*, 3684-91.
- [23] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Zagreb, **2010**, 80-335.
- [24] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis_\(LibreTexts\)/23%3A_Potentiometry/23.01%3A_Reference_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis_(LibreTexts)/23%3A_Potentiometry/23.01%3A_Reference_Electrodes) (17.6.2024)
- [25] <https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=standard+hydrogen+electrode> (17.6.2024)
- [26] <https://corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Reference-Half-Cells-Silver.htm> (17.6.2024)
- [27] <https://alpha-measure.com/saturated-calomel-electrode-2/> (17.6.2024)
- [28] E. Bakker, *Ion-Selective Electrodes // Encyclopedia of analytical Science*. Amsterdam: Elsevier. 2019. str. 231-251.
- [29] M. Buzuk: *Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju*, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, Zagreb, **2010**.
- [30] M. Cuartero, G. A. Crespo, All-solid-state potentiometric sensors: A new wave for in situ aquatic research. *Curr. Opin. Electrochem.* **2018**, *10*, 98-106.
- [31] M. Karnaš, N. Sakač, M. Jozanović, M. Tsakiri, M. Kopriva, E. Kovač-Andrić, M. Sak-Bosnar, The Influence of Plasticisers on Response Characteristics of Anionic Surfactant Potentiometric Sensor. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2017**, *12*, 5921 – 5933.
- [32] M. Hajduković, *Fizikalno-kemijska i analitička karakterizacija funkcionaliziranih nanomaterijala kao potencijalnih tenzidnih senzora*, doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, Zagreb, **2017**.
- [33] O. Galović, *Osiguranje kvalitete u analitičkom laboratoriju*, Predavanja, Odjel za kemiju, Osijek, **2024**.