

Određivanje anionskih tenzida u komercijalnim sustavima novim all-solid-state potenciometrijskim senzorom

Prišanac, Ivan

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:182:280977>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-31**

Repository / Repozitorij:

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



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

Ivan Pritišanac

**ODREĐIVANJE ANIONSKIH TENZIDA U
KOMERCIJALNIM SUSTAVIMA NOVIM
ALL-SOLID-STATE POTENCIOMETRIJSKIM
SENZOROM**

Diplomski rad

Osijek, 2024.

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

Ivan Pritišanac

**ODREĐIVANJE ANIONSKIH TENZIDA U
KOMERCIJALNIM SUSTAVIMA NOVIM
ALL-SOLID-STATE POTENCIOMETRIJSKIM
SENZOROM**

Diplomski rad

Mentorica: doc. dr. sc. Mateja Budetić

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

ODREĐIVANJE ANIONSKIH TENZIDA U KOMERCIJALNIM SUSTAVIMA NOVIM *ALL-SOLID-STATE* POTENCIOMETRIJSKIM SENZOROM

Ivan Pritišanac

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

Mentor: doc. dr. sc. Mateja Budetić

Sažetak: U ovom radu korišten je novorazvijeni *all-solid-state* senzor sa čvrstom membranom za određivanje anionskih tenzida u komercijalnim sustavima. Membrana norazvijenog senzora se sastoji od ionskog para DDA-TPB (dimetildioktadecilamonijev tetrafenil borat) koji je korišten kao senzorski materijal, te grafita i *o*-NPOE-a (2-nitrofenil oktil eter) kao plastifikatora. Metoda korištena u istraživanju je potenciometrijska titracija. Ispitana su četiri različita titranta (cetipiridinijev klorid, heksadeciltrimetilamonijev bromid, diizobutil-fenoksietoksi etil-dimetil benzil amonijev klorid i 1,3-didecil-2-metilimidazolijev klorid) koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pri čemu je kao analit korištena otopina natrijeva dodecil sulfata. Kao najpogodniji titrant izabran je cetipiridinijev klorid zbog najveće točnosti i najvećeg skoka potencijala u ekvivalentnoj točki. Primjena novog *all-solid-state* potenciometrijskog senzora ispitana je određivanjem sadržaja anionskih tenzida u tri komercijalna proizvoda, a metodom standardnog dodatka ispitana je točnost senzora. Rezultati su pokazali zadovoljavajuću preciznost i točnost prilikom određivanja sadržaja anionskih tenzida u komercijalnim uzorcima pomoću novog *all-solid-state* potenciometrijskog senzora kao detektora završne točke titracije.

Ključne riječi: *anionski tenzidi, ion-selektivne elektrode, potenciometrijska titracija, senzor, tekuća membrana.*

Jezik izvornika: hrvatski jezik

Diplomski rad obuhvaća: 55 stranica, 17 slika, 7 tablica, 33 literaturna navoda

Rad je prihvaćen: 26. 7. 2024.

Stručno povjerenstvo za ocjenu rada:

1. izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić, predsjednica povjerenstva
2. doc. dr. sc. Mateja Budetić, mentorica i članica
3. izv. prof. dr. sc. Martina Šrajer Gajdošik, članica
4. doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji, zamjena člana

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

**DETERMINATION OF ANIONIC SURFACTANTS IN COMMERCIAL SYSTEMS
USING A NEW ALL-SOLID-STATE POTENTIOMETRIC SENSOR**

Ivan Pritišanac

The paper was created on: Department of Chemistry

Supervisor: Mateja Budetić, PhD, assistant prof.

Abstract: In this work, a newly developed all-solid-state sensor with a solid membrane was used for the determination of anionic surfactants in commercial systems. The membrane of the newly developed sensor consists of the ion pair DDA-TPB (dimethyldioctadecylammonium-tetraphenylborate), which was used as the sensor material, graphite and *o*-NPOE (2-nitrophenyl octyl ether) as plasticizer. The method used in the research is potentiometric titration. Four different titrants (cetylpyridinium chloride, hexadecyltrimethylammonium bromide, diisobutylphenoxyethoxy ethyl-dimethyl benzyl ammonium chloride and 1,3-didecyl-2-methylimidazolium chloride) with a concentration of $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ were tested, while the analyte was sodium dodecyl sulfate solution. Cetylpyridinium chloride was chosen as the most suitable titrant due to the highest accuracy and the highest potential jump at the equivalent point. The application of the new all-solid-state potentiometric sensor was tested by determining the content of anionic surfactants in three commercial products, and the accuracy of the sensor was tested using the standard addition method. The results showed satisfactory precision and accuracy when determining the content of anionic surfactants in commercial samples using a new all-solid-state potentiometric sensor as a titration endpoint detector.

Keywords: *anionic surfactants, ion-selective electrodes, potentiometric titration, sensor, liquid membrane.*

Original language: Croatian language

Thesis include: 55 pages, 17 figures, 7 tables, 33 references

Thesis accepted: 26. 7. 2024.

Reviewers:

1. Mirela Samardžić, PhD, assoc. prof., chair
2. Mateja Budetić, PhD, assist. prof., supervisor and member
3. Martina Šrajer Gajdošik, assoc. prof., member
4. Aleksandar Sečenji, assist. prof., alternate member

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

Zahvale

Prvenstveno se zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Mateji Budetić na pomoći, vremenu, strpljenju, poticaju i poučnim savjetima. Hvala Vam na prenesenom znanju, motivaciji i uloženom trudu prilikom izrade ovog diplomskog rada. Zahvaljujem Vam se na iskazanom povjerenju!

Hvala mojim kolegama s fakulteta koji su uvijek bili tu za mene. Hvala Vam na svakoj pomoći, savjetu i motivaciji. Hvala Vam na svim druženjima, svakom osmijehu i svakom ohrabrenju prije polaganja ispita.

Zahvaljujem se svim prijateljima koji su godinama unazad uz mene. Hvala Vam što se vjerovali u mene, bili tu kada je bilo teško i uvijek bili spremni izmamiti osmijeh na licu.

Za kraj, najveće zahvale dugujem svojoj obitelji, mami, tati i bratu Igoru. Hvala Vam na ljubavi, motivaciji, odricanju, svakoj lijepoj riječi i svakom osmijehu kojim ste me oraspoložili. Hvala što ste uvijek bili tu za mene, saslušali me i bili moja najveća podrška. Hvala Vam što ste vjerovali u mene sve ove godine te pružali bezuslovnu ljubav i nesebičnu pomoć. Hvala Vam što se bili dio mog studentskog života i akademskog putovanja. Bez Vas, ne bih danas bio ovo što jesam.

Sadržaj:

1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED.....	2
2.1. Tenzidi.....	2
2.1.1. Površinska napetost i utjecaj tenzida	5
2.1.2. Kritična micelarna koncentracija.....	6
2.1.3. Adsorpcija i agregacija.....	7
2.1.4. Podjela tenzida	8
2.2. Anionski tenzidi	10
2.2.1. Građa anionskih tenzida	11
2.2.2. Predstavnicima anionskih tenzida	12
2.2.3. Metode određivanja anionskih tenzida	14
2.2.4. Primjena anionskih tenzida.....	16
2.2.5. Utjecaj anionskih tenzida na okoliš i čovjeka	19
2.3. Potenciometrija.....	21
2.3.1. Direktna potenciometrija	25
2.3.2. Potenciometrijska titracija	25
2.3.3. Ion-selektivne elektrode	27
3. EKSPERIMENTALNI PODACI	28
3.1. Reagensi i materijali.....	28
3.1.1. Reagensi za pripravu membrane	28
3.1.2. Reagensi za pripravu otopina tenzida.....	29
3.1.3. Ostali reagensi	30
3.2. Pribor i aparatura	30
3.2.1. Mjerni sustav	31
3.2.2. Vaga.....	32
3.2.3. Ultrazvučna kupelj.....	33
3.2.4. pH-metar.....	34
3.3. Postupak	35
3.3.1. Priprema membrane.....	35
3.3.2. Priprema otopina	35
3.3.2.1. Priprema otopine cetilpiridinijeva klorida.....	35
3.3.2.2. Priprema otopine heksadeciltrimetilamonijeva bromida	36

3.3.2.3. Priprema otopine diizobutil-fenoksietoksi etil-dimetil benzil amonijeva klorida	36
3.3.2.4. Priprema otopine 1,3-didecil-2-metilimidazolijeva klorida	36
3.3.2.5. Priprema otopine natrijeva dodecil sulfata	37
3.3.2.6. Priprema realnih uzoraka.....	38
3.3.3. Postupak mjerenja	39
3.3.3.1. Odabir titranta.....	39
3.3.3.2. Ispitivanje utjecaja koncentracije tenzida na određivanje anionskih tenzida potenciometrijskom titracijom.....	39
3.3.3.3. Analiza realnih uzoraka.....	40
4. REZULTATI I RASPRAVA	41
4.1. Odabir titranta koristeći novi <i>all-solid-state</i> DDA-TPB potenciometrijski senzor	41
4.2. Ispitivanje utjecaja koncentracije tenzida na određivanje anionskih tenzida potenciometrijskom titracijom koristeći novi <i>all-solid-state</i> DDA-TPB potenciometrijski senzor	44
4.3. Analiza realnih uzoraka koristeći novi <i>all-solid-state</i> DDA-TPB potenciometrijski senzor	46
5. ZAKLJUČAK	49
6. POPIS LITERATURE	51
7. ŽIVOTOPIS	54

1. UVOD

Tenzidi, poznati kao površinski aktivne tvari, su organske molekule koje posjeduju specifična svojstva. Koriste se kao dodatak tekućini koji smanjuje njezinu površinsku napetost. Njihova glavna uloga je smanjenje površinske napetosti na graničnoj površini između dviju faza, što rezultira uklanjanjem nečistoća s različitih materijala. Tenzidi čine skupinu široko rasprostranjenih i komercijalno značajnih kemikalija, stoga je njihova primjena u svakodnevnom životu široka. Nalaze se u različitim komercijalnim proizvodima, kao što su detergentski za pranje posuđa, sredstva za gašenje požara, detergentski za pranje rublja, dezinficijensi, sredstva za zaštitu od korozije, kozmetički preparati, sredstva koja pomažu prodiranju boje u tkaninu i dr. Građeni su od hidrofobnog i hidrofilnog dijela. Hidrofobni dio molekule tenzida je alkilni dio lanca, dok hidrofilni dio predstavljaju različite neutralne polarne skupine ili pozitivno ili negativno nabijene funkcionalne skupine. Prema toj građi, tenzidi se dijele na anionske, kationske, neionske i amfoterne. Anionski tenzidi su tenzidi čiji hidrofilni dio molekule sadrži negativno nabijene funkcionalne skupine. Disociraju u vodenim otopinama i pokazuju anionske učinke te na taj način sudjeluju u uklanjanju nečistoća. U svrhu određivanja anionskih tenzida najčešće se koriste metode poput titracije u dvije faze, MBAS (engl. *Methylene Blue Active Substances*) metode i potencimetrijskih metoda (direktna potencimetrija i potencimetrijska titracija uz korištenje ion-selektivnih elektroda, ISE (engl. *Ion-Selective Electrode*)). Važna je primjena i unaprjeđenje navedenih metoda, radi praćenja kvalitete komercijalnih proizvoda te praćenja utjecaja anionskih tenzida kao kontaminanata u okolišu. Danas je potreba za očuvanjem okoliša sve češća tema, stoga je potrebno razviti brojne metode za kvalitativno i kvantitativno određivanje anionskih tenzida u realnim uzorcima.

Cilj ovog diplomskog rada je ispitati primjenu novog potencimetrijskog *all-solid-state* senzora za određivanje anionskih tenzida u realnim sustavima. Prvo je odabran pogodan titrant za potencimetrijsku titraciju anionskih tenzida koristeći novi *all-solid-state* senzor za određivanje anionskih tenzida. Nakon toga, provedeno je određivanje anionskih tenzida u tri komercijalna sustava koji sadrže ove tenzide u različitim postocima, dok je točnost senzora provjerena primjenom metode standardnog dodatka.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Tenzidi

Tenzidi su organske molekule koje djeluju kao tvari koje smanjuju površinsku napetost tekućine [1]. Na taj način potpomažu tzv. „kvašenju“ površine, odnosno omogućuju uklanjanje nečistoća s tkanina [2].

Molekula tenzida se sastoji od hidrofobnog i hidrofilnog dijela (Slika 1.). Hidrofobni dio molekule predstavlja alkilni lanac, koji se označava kao $-(CH_2)_n$. Na kraju alkilnog lanca se nalazi hidrofilni dio molekule tenzida. Hidrofilni dio predstavljaju različite funkcionalne skupine, koje mogu biti pozitivno ili negativno nabijene. Određene vrste tenzida mogu sadržavati i pozitivno i negativno nabijene funkcionalne skupine ili polarne neutralne skupine. Podjela molekula tenzida temelji se na naboju funkcionalnih skupina, što utječe na fizikalna i kemijska svojstva pojedine molekule [3,4].



Slika 1. Slikoviti prikaz građe molekule tenzida

Primjena tenzida u svakodnevnom životu je vrlo široka. Najčešće se koriste kao sredstva za uklanjanje zaprljanja s različitih površina što im omogućuje bifunkcionalnost molekule tenzida, odnosno razlika u polarnosti između hidrofilne glave i hidrofobnog repa. Hidrofobni dio molekule ima afinitet za masti i ulja, koja su također nepolarna i građena od ugljikovih i vodikovih atoma. Hidrofilni dio molekule ima afinitet za vodu, koja je polarna i ne miješa se s mastima i uljima. Zbog toga se molekule tenzida otapaju u vodi i dispergiraju na graničnoj površini između nepolarne faze (nečistoća) i polarne faze (voda). Rezultat toga je emulgiranje i dispergiranje ulja, masti, voskova i različitih pigmenata. Ne koriste se u kombinaciji s jakim bazama, jer se talože pri $pH > 12$ [2,5].

Povećanje aktivnost molekula tenzida u različitim komercijalnim proizvodima postiže se dodatkom sekvestranata. Sekvestranti su molekule koje povećavaju učinkovitost detergenata stvaranjem kelatnih kompleksa s ionom metala u vodi. Ioni kalcija i magnezija su sveprisutni u vodovodnim vodama i utječu na tvrdoću vode. Reagiraju s molekulama tenzida stvarajući naslage koje onemogućuju uklanjanje masnoća. Neki od uobičajeno korištenih sekvestranata su etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA), fosfati, nitrilotrioctena kiselina (NTA) i glukonat. U komercijalne proizvode, poput detergenata, često se dodaju i različiti agensi koji sprječavaju taloženje kalcijeva karbonata tijekom procesa ispiranja. Primjenjuju se u vrlo niskim koncentracijama, dovoljnim za postizanje željenog efekta. U svrhu produljenja vijeka trajanja i stabilizacije, komercijalnom proizvodu se često dodaju i hidrotropi. Budući da tekući detergentski sadrže velik broj kemijski aktivnih tvari, hidrotropi će spriječiti njihovo odvajanje i taloženje tijekom skladištenja. Za uklanjanje mineralnih naslaga poput kamenca, detergentu se dodaju različite organske i anorganske kiseline. Primjeri anorganskih kiselina su dušična, fosforna i sulfamska kiselina, a primjeri organskih kiselina su limunska, mravlja, glukonska i hidroksiocetna kiselina. Nedostatak prisutnosti kiseline u detergentu je potencijalna korozivnost na konstrukcijske materijale, stoga se njihova koncentracija mora pažljivo odabrati. Jake kiseline, kao što su klorovodična i fluorovodična, se ne smiju koristiti. Ostali dodaci detergentima su različiti inhibitori korozije, bojila i pomoćne tvari [2].

Ispitivanja koncentracije tenzida u različitim uzorcima se provode radi osiguranja kvalitete proizvoda za čišćenje određivanjem sadržaja anionskih tenzida, praćenja konkurenata, provjere sadržaja tenzida u rashladnim mazivima, osiguranja kvalitete formulacije ili praćenja sadržaja ionskih i neionskih tenzida u kozmetičkim proizvodima [6].

U svrhu analize i kvantitativnog određivanja molekula tenzida koriste se različite analitičke tehnike:

- 1) Titracijske tehnike predstavljaju kvantitativne metode utemeljene na kemijskoj reakciji između analita i titranta. Iz utrošenog volumena standardne otopine titranta za potpunu reakciju s analitom određuje se nepoznata koncentracija analita u uzorku. Kao produkt nastaje ionski par, koji čine kationi i anioni iz polaznih otopina. Završna točka titracije se određuje vizualno, odnosno dolazi do promjene boje indikatora u otopini.

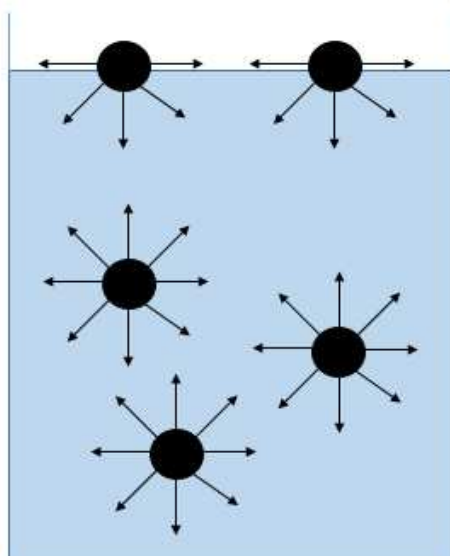
Često korišten indikator u titracijama za određivanje tenzida je metilensko modriilo, MB (engl. *Methylene Blue*) [7].

- 2) Turbidimetrijske tehnike su tehnike za analizu tenzida na temelju zamućenja koje nastaje reakcijom kationskih i anionskih tenzida. Kao emulgator anionskih tenzida se koristi kloroform, dok se dodatkom kationskog tenzida stabilnost emulzije smanjuje [7].
- 3) Spektrofotometrijske tehnike su primjenjive za mjerenje intenziteta obojenja otopine nakon reakcije između kationske boje i anionskog tenzida, odnosno anionske boje i kationskog tenzida. Kao produkt nastaje ionski par, čiji se intenzitet obojenja određuje u zadanom području valnih duljina. Metoda je vrlo osjetljiva, pouzdana i točna [7].
- 4) Potenciometrijske tehnike su elektroanalitičke tehnike koje se temelje na mjerenju razlike potencijala između dviju elektroda pri ravnotežnim uvjetima, od kojih je jedna indikatorska, a druga referentna. Elektrode su uronjene u otopinu elektrolita, dok ćelijom teče slaba struja koja nema nikakav utjecaj na stanje ravnoteže. Referentna elektroda ima stalan potencijal, a najčešće se koriste kalomelova elektroda (Hg/HgCl_2) ili srebro/srebrov klorid elektroda (Ag/AgCl). Indikatorske elektrode nemaju stalan potencijal, već njihov potencijal direktno ovisi o aktivitetu iona koji se određuju. Zbog toga indikatorska elektroda treba pokazati selektivnost i specifičnost za željeni analit [7].
- 5) Kromatografske tehnike se najčešće koriste za određivanje formulacije industrijskih proizvoda i osiguranje kontrole kvalitete proizvoda. Omogućavaju kvantitativno određivanje kationskih, anionskih i neionskih površinski aktivnih tvari u smjesama. Metoda daje mogućnost određivanja više različitih vrsta tenzida u uzorku. Problem u analizi predstavljaju nepotpuno razdvajanje molekula tenzida, način pripreme uzoraka, vrijeme analize i cijena. Uobičajene kromatografske metode za analizu tenzida su tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti, HPLC (engl. *High Performance Liquid Chromatography*), plinska kromatografija, GC (engl. *Gas Chromatography*) i tankoslojna kromatografija, TLC (engl. *Thin Layer Chromatography*) [7].

2.1.1. Površinska napetost i utjecaj tenzida

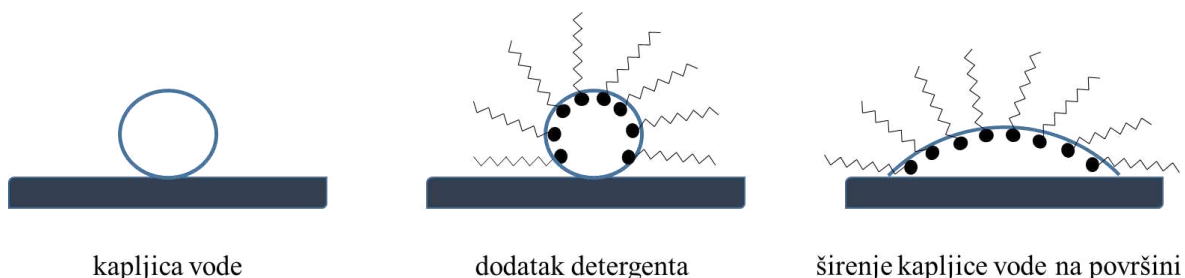
Površinska napetost (σ) je fizikalna veličina, odnosno svojstvo površine tekućine koje uzrokuje smanjenje njezine slobodne površine. Izračunava se kao količnik uloženog rada (dW) i promjene površine (dA) tekućine. Mjerna jedinica površinske napetosti je džul po metru kvadratnom ($J m^{-2}$).

U svim materijalima međumolekularne sile drže pojedinačne molekule zajedno. U središtu volumena tekućine, međumolekularne sile su uravnotežene u svim smjerovima. Zbog toga je zbroj sila koje djeluju na pojedinu česticu jednak nuli. Međutim, međumolekularne sile na površini tekućine nisu uravnotežene (Slika 2.). Na gornji sloj čestica djeluju međumolekularne sile čestica tekućine i međumolekularne sile čestica plina, pa je zbog toga zbroj sila koje djeluju na pojedinu česticu različit od nule. Sile na površini tekućine su usmjerene prema unutrašnjosti i to uzrokuje stvaranje meniskusa. Što je manji promjer površine, meniskus je izraženiji, odnosno površina tekućine je jače zakrivljena. Kako bi se postiglo stabilno stanje, sustav konstantno teži stanju najniže energije. Tekućina će uvijek nastojati minimizirati svoju površinu i zbog toga će kapljica vode oblikovati kuglu [8].



Slika 2. Slikoviti prikaz utjecaj međumolekularnih sila na čestice tekućine

Mjerenje površinske napetosti otopine tenzida često je provedena fizikalna analiza takvih otopina koja se koristi za karakterizaciju samog tenzida. Budući da je površinska napetost tekućine određena energijom molekula tekućine na međufaznom području, premještanje molekula s površine tekućine rezultira promjenom vrijednosti površinske napetosti [9]. Tenzidi su tvari koje će sniziti upravo tu površinsku napetost tekućine i na taj način omogućiti proces pranja, odnosno uklanjanja zaprljanja s površine. Polarna priroda molekula vode uzrokuje visoku površinsku napetost na granici između dviju faza. Rezultat toga je stvaranje kapljica vode na površini zaprljanja. Dodatkom tenzida, hidrofilne glave orijentirane su prema molekulama vode na granici faza voda/zrak ili voda/nečistoća. Promjena orijentacije molekula vode uzrokuje smanjenje površinske napetosti i dovodi do širenja kapljice vode (Slika 3.). Ovi učinci omogućuju prodiranje molekula tenzida u naslage zaprljanja i njihovo uklanjanje. Molekule tenzida orijentiraju se tako da su hidrofobni repovi okrenuti prema nečistoći, dok su hidrofilne glave okrenute prema vodi. Više hidrofobnih repova vezanih za nečistoće rezultira jačim učinkom njezina uklanjanja, odnosno omogućuje solubilizaciju masti [2].

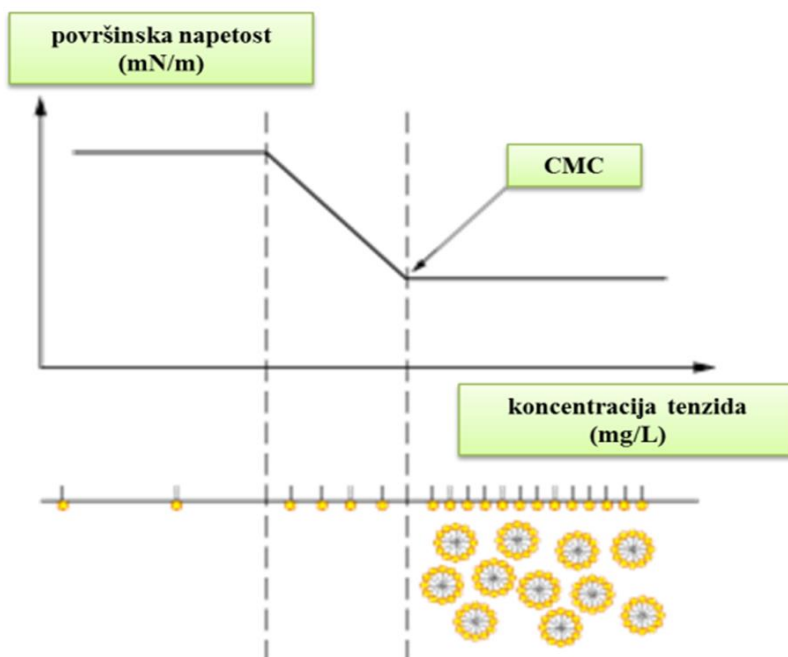


Slika 3. Slikoviti prikaz širenja kapljice vode dodatkom detergenta

2.1.2. Kritična micelarna koncentracija

Molekule tenzida su u vodi, pri niskim koncentracijama, prisutne kao monomeri. Povećanjem koncentracije tenzida molekule agregiraju u strukturu micela, smanjujući slobodnu energiju sustava. Koncentracija pri kojoj se to događa naziva se kritična micelarna koncentracija, CMC (engl. *Critical Micelle Concentration*) (Slika 4.). Povećanje koncentracije tenzida iznad CMC-a rezultira smanjenjem prostora na površini, odnosno dolazi do nakupljanja monomera u strukturu micela. Micele su dobro topljive u vodi i ne pokazuju utjecaj na površinsku napetost. Sposobnost stvaranja micela tenzidima daje svojstvo solubilizacije nečistoća [10]. Na CMC utječu duljina i stupanj

razgranatosti hidrofobnog lanca, položaj hidrofilne skupine, vrsta hidrofilne skupine, temperatura i prisutstvo smetajućih tvari.

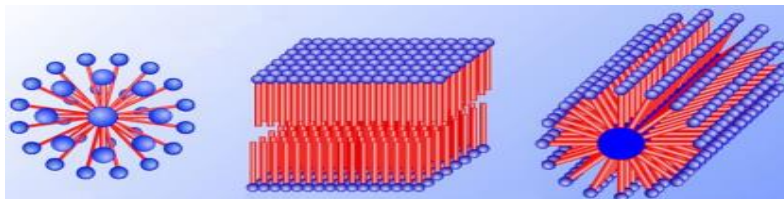


Slika 4. Grafički prikaz područja u kojem dolazi do kritične micelarne koncentracije [11]

2.1.3. Adsorpcija i agregacija

Adsorpcija je pojava koja se očituje na graničnoj površini između dviju faza. Dolazi do nakupljanja molekula tenzida, jer u molekuli vladaju suprotne sile zbog razlike u polarnosti. Na granici vodene faze i nečistoće, hidrofobni repovi molekule tenzida se orijentiraju prema čestici nečistoće, dok su hidrofilne glave usmjerene prema okolnim molekulama vode. Ova razlika u polarnosti unutar molekule tenzida omogućuje solubilizaciju nečistoće i uklanjanje s tkanine. Adsorpcija rezultira rastvorljivošću nečistoće, pjenjenjem, emulgiranjem i kvašenjem čestica masti ili ulja te njihovom disperzijom [12].

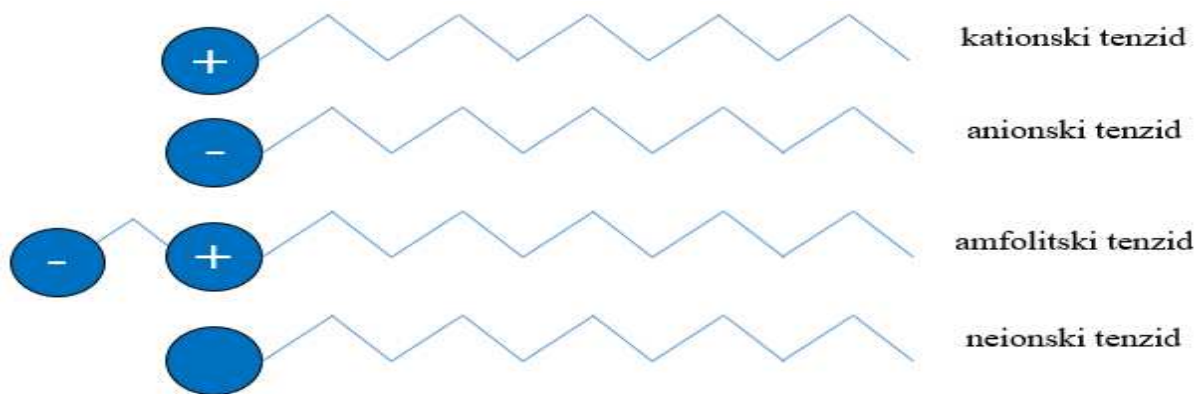
Agregacija je proces koji se naziva i samoudruživanje, a omogućuje reverzibilno i spontano organiziranje molekula tenzida u strukture poput dvosloja, micela i tekućih kristala (Slika 5.). Nastajanje organiziranih struktura tenzida odvija se pri koncentracijama tenzida u otopini koje su veće od kritične micelarne koncentracije. Prostor na površini tekućine se smanjuje povećanjem koncentracije tenzida u otopini, stoga nastaju nakupine tenzida. Nastajanje micela omogućuje netopljivost alkilnog lanca u vodi, pa se hidrofobni repovi grupiraju u unutrašnjost micela [12].



Slika 5. Slikoviti prikaz micela i dvosloja tenzida [13]

2.1.4. Podjela tenzida

Tenzidi se dijele na temelju hidofilne skupine koja se nalazi na kraju alkilnog lanca i elektrokemijskog ponašanja molekule tenzida. Prema tome, postoje četiri glavne skupine tenzida: kationski, anionski, amfolitski i neionski (Slika 6.) [14].



Slika 6. Slikoviti prikaz glavne podjele tenzida

Kationski tenzidi su skupina površinski aktivnih tvari koja sadrži jednu ili više kationskih funkcijskih skupina. Disociraju u vodenim otopinama stvarajući pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione. Primjenjuju se u različitim industrijama te ulaze u sastav mnogih

dezinficijensa, regeneratora za kosu, fungicida i antimikrobnih sredstava. Klasificiraju se s obzirom na dušičnu skupinu u strukturi. Prvu skupinu čine alkil dušikovi spojevi, kao što su amonijeve soli, uključujući barem jedan dugi alkilni lanac i najmanje jedan dušik amino skupine i kvaterne amonijeve komponente, gdje su svi atomi vodika amino skupine zamijenjeni organskim komponentama. Alternative amina mogu biti dušikovi spojevi na koje su vezani kratki ili dugi lanci alkilnih ili arilnih skupina. Drugu skupinu čine heterociklički spojevi, kao što su derivati imidazolija, morfolinija i piridinija [15]. Nedostatak kationskih tenzida su visoka cijena i niska adsorpcija na površinama koje su pozitivno nabijene, poput karbonatnih formulacija. Pokazuju kemijsku nestabilnost pri povišenim temperaturama [16].

Anionski tenzidi su skupina površinski aktivnih tvari koja sadrži jednu ili više anionskih funkcijskih skupina. Disociraju u vodenim otopinama stvarajući negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Pokazuju veliku učinkovitost u uklanjanju ionskih kontaminanata pri niskoj pH vrijednosti, poput gline i pozitivno nabijenih kationa. Stvaraju više pjene od drugih vrsta tenzida, što pospešuje postupak čišćenja. Uključuju sulfate ($\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$), fosfate ($\text{ROPO}_3^-\text{M}^+$), karboksilate (RCOO^-M^+) i sulfonate (RSO_3^-M^+). Primjenjuju se kao sastojci detergenata i u farmaceutskim proizvodima [15]. Prednosti anionskih tenzida su stabilnost i dobra topljivost pri povišenim temperaturama. Nedostaci primjene anionskih tenzida su nekompatibilnost s tvrdom vodom i taloženje u prisutnosti dvovalentnih iona pri niskim koncentracijama, poput iona kalcija (Ca^{2+}) i iona magnezija (Mg^{2+}) [16].

Amfolitski tenzidi su skupina površinski aktivnih tvari koja sadrži jednu ili više funkcijskih skupina. Disociraju u vodenim otopinama i ovisno o uvjetima u otopini poprimaju karakteristike kationskih ili anionskih tenzida. Nazivaju se zwitterionski tenzidi zbog svoje sposobnosti adsorpcije na pozitivno i negativno nabijene površine, što proizlazi iz prisutnosti kationskih i anionskih dijelova u njihovoj strukturi. Ovisnost o tome hoće li molekula amfoternog tenzida pokazivati anionske ili kationske osobine ovisi o pH vrijednosti otopine. U kiselom mediju, molekula ima pozitivan naboj i pokazuje kationske osobine. U bazičnom mediju, molekula ima negativan naboj i pokazuje anionske učinke. Kada je pH vrijednost otopine jednaka izoelektričnoj točki tenzida, amfolitski tenzidi se ponašaju kao neionski. Kationski dio je najčešće amin ili kvaterni amonijev kation, dok je anionski dio najčešće karboksilna, fosforna ili sumporna kiselina

[15]. Prednosti amfolitskih tenzida su niska toksičnost, velika topljivost u širokom rasponu pH vrijednosti, otpornost na prisutnost soli, veća stabilnost nastale pjene i temperaturna stabilnost [16].

Neionski tenzidi su skupina površinski aktivnih tvari čija topljivost u vodi ovisi o funkcionalnim skupinama u njihovoj strukturi koje pokazuju jak afinitet prema molekulama vode. U vodenim otopinama ne disociraju, jer ne posjeduju pozitivno ili negativno nabijene funkcionalne skupine. Primjeri tenzida, čija hidrofilna skupina ne disocira u vodenim otopinama, su fenoli, amidi, eteri i esteri. Neionski tenzidi imaju nisku topljivost u vodi, ne mijenjaju pH vrijednost otopine i ne adsorbiraju na elektroliziranim površinama. Hidrofilni dio molekule predstavlja etoksilat $[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}]$, koji se sastoji od polioksietilena ili polioksipropilena. Hidrofobni dio molekule predstavljaju različiti ugljikovodični lanci te zasićene ili nezasićene masne kiseline. Dvije najčešće skupine neionskih tenzida su alkoholni etoksilati i alkilfenolni etoksilati [15]. Prednosti neionskih tenzida su niska cijena, biorazgradivost, nedostatak elektrostatskih interakcija i visoka stabilnost. Koriste se za poboljšanje svojstava ionskih tenzida [16].

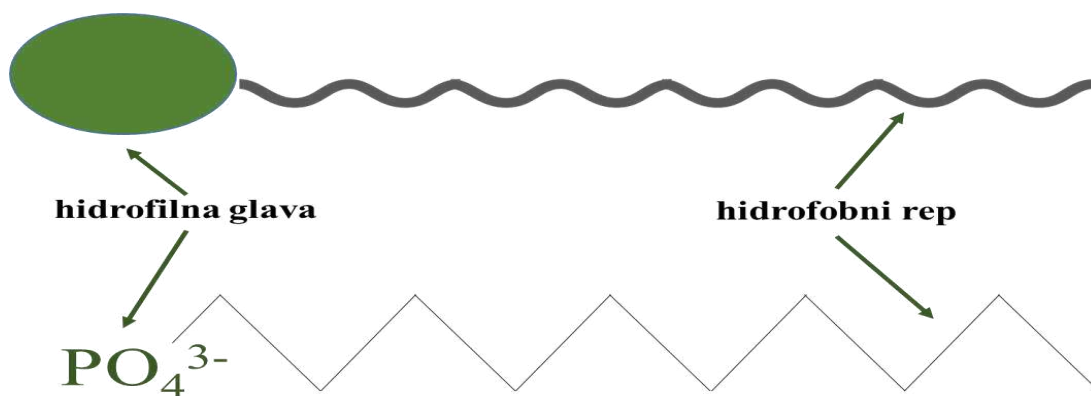
2.2. Anionski tenzidi

Anionski tenzidi pripadaju skupini površinski aktivnih tvari i u svojoj strukturi sadrže negativno nabijene funkcijske skupine. Predstavljaju najveću skupinu tenzida i čine oko 70 % ukupne proizvodnje površinski aktivnih tvari u svijetu [17]. Jedni od najstarijih i najčešće korištenih anionskih tenzida su sapuni masnih kiselina. Prvi zapisi njihova korištenja datiraju iz 2800. g. pr. Kr. u drevnom Babilonu, a proizvodili su se procesom saponifikacije [18]. Svrstavaju se u heterogenu skupinu kemikalija i koriste se u širokom rasponu komercijalnih proizvoda. Dizajnirani su kao sredstva za čišćenje, odnosno otapanje čestica nečistoća s brojnih površina. Tijekom proteklih nekoliko desetljeća, proizvodnja i potrošnja detergenata na bazi anionskih tenzida je naglo porasla, zbog sve većeg upotrebljavanja tekućih detergenata umjesto praškastih. Udio anionskih tenzida u tekućim detergentima je puno veći nego u slučaju praškastih, što utječe na učinkovitost čišćenja. Koncentracije anionskih tenzida u komercijalnim proizvodima najčešće variraju u rasponu od 3 do 20 %. Prednosti uporabe anionskih tenzida su jeftina i vrlo jednostavna proizvodnja te visoka učinkovitost [19].

2.2.1. Građa anionskih tenzida

Hidrofobni, odnosno lipofilni dio molekule, je ugljikovodični lanac koji čini 8 do 20 ugljikovih atoma na koje su vezani atomi vodika (Slika 7.). Alkilni dio lanca često se označava kao rep molekule tenzida, nepolaran je i netopljiv u vodi. Može biti linearan ili razgranat, ovisno o željenim učincima. Duljina alkilnog lanca i stupanj razgranatosti određuju fizikalno-kemijska svojstva molekule tenzida [12,19].

Hidrofilni, odnosno lipofobni dio molekule, je negativno nabijena funkcionalna skupina poput sulfatne, fosfatne i karboksilne skupine. Funkcionalna skupina molekule tenzida se označava kao glava molekule, polarna je i topljiva u vodi. Sastavljena je od atoma kisika i drugih atoma koji s kisikom tvore anione, kao što su sumpor, dušik ili fosfor [12,19].



Slika 7. Građa molekule tenzida na primjeru fosfata

2.2.2. Predstavnicu anionskih tenzida

Zbog relativno niske cijene proizvodnje i mogućnosti primjene u gotovo svim vrstama detergenata, proizvodnja anionskih tenzida u svijetu je značajno visoka. Postoji niz različitih vrsta anionskih tenzida, nastalih modifikacijama hidrofilnih ili hidrofobnih dijelova molekule. Uvođenjem novih funkcionalnih skupina u strukturu molekule tenzida, mijenjaju se fizikalno-kemijska svojstva te omogućuje postizanje željenih učinaka. Poželjnije je primjenjivati linearne lance kao hidrofobne repove, jer su učinkovitiji i lakše se razgrađuju od razgranatih. Uobičajeno korištene hidrofilne skupine dijele se na karboksilatne, fosfatne, sulfatne i sulfonatne (Tablica 1.) [20].

Tablica 1. Prikaz općih formula četiri glavne skupine anionskih tenzida.

Vrsta anionskih tenzida	Opća formula
karboksilati	$C_nH_{2n+1}COO^-X$
fosfati	$C_nH_{2n+1}OPO(OH)O^-X$
sulfati	$C_nH_{2n+1}OSO_3^-X$
sulfonati	$C_nH_{2n+1}SO_3^-X$

Karboksilati se smatraju najranije poznatim površinski aktivnim tvarima, poput natrijeva stearata ($C_{17}H_{35}COONa$) i natrijeva miristata ($C_{14}H_{29}COONa$). To su esteri masnih kiselina, prvenstveno stearinske i palmitinske te monogliceridi s mliječnom, limunskom, vinskom ili jantarnom kiselinom. Alkilni dio lanca može biti zasićeni ili nezasićeni ugljikovodični lanac. Komercijalni sapuni se dobivaju najčešće iz loja, palminog ili kokosovog ulja. Glavne prednosti uporabe karboksilatnih anionskih tenzida su biorazgradivost, niska cijena i niska toksičnost za ljude. Nedostatak se očituje u njihovu taloženju u vodi koja sadrži dvovalentne ione, poput kalcija i magnezija. Zbog toga se struktura ovakvih molekula modificira dodatkom hidrofilnih lanaca, kao što su eterske, esterske i amidne skupine. To rezultira povećanjem topljivosti u vodi i većom kemijskom stabilnošću [9,20].

Fosfati su esteri kiselina na bazi fosfora i čine jedinstvenu skupinu anionskih tenzida. Hidrofilnu glavu u strukturi tenzida predstavlja fosfatna skupina, dok alkilni lanac može biti ugljikovodični lanac, dugolančani alkohol ili fenol. Dobivaju se obradom masnih alkohola ili etoksilata alkohola fosforilacijskim sredstvom, poput fosforova(V) oksida. Kao produkt reakcije nastaju mono- i diesteri fosforne kiseline. Svojstva fosfata očituju se u slabom pjenjenju, dobroj topljivosti u vodi i različitim organskim otapalima, hidrolizi u prisutnosti jakih kiselina te otpornosti na alkalnu hidrolizu. Koriste se u industriji obrade metala zbog svojih antikorozivnih svojstava. Glavni nedostatak je njihova visoka cijena, iako su vrlo korisni u različitim formulacijama za kemijsko čišćenje. Jedan od najranije korištenih anionskih tenzida na bazi fosfora je lecitin. Organofosforni tenzidi pokazuju niz korisnih učinaka, poput emulgiranja, povećanja topljivosti i vlaženja. Koriste se kao antistatičke tvari (smanjuju trenje), sredstva za podmazivanje, inhibitori korozije i aditivi u gorivu [9,20].

Sulfati su najveća i najznačajnija skupina sintetskih površinski aktivnih tvari. To su organski esteri sumporne kiseline, koji nastaju reakcijom alkohola sa sumpornom kiselinom. Učestali načini sulfatiranja alkohola su uporaba klorosulfonske kiseline ili mješavine sumporova(VI) oksida sa zrakom te dodatak sumporne kiseline na dvostruku vezu ugljikovodika. Hidrofobni rep i hidrofilna glava su povezani kemijskom vezom ugljik-kisik-sumpor, što dovodi do razlika u polarizaciji, hidrataciji i stupnju vezanja iona. Hidroliziraju u kiselom mediju, stoga su kemijski vrlo nestabilni. Svojstva sulfata kao površinski aktivnih tvari ovise o prirodi alkilnog lanca i sulfatnoj skupini. Kako bi se povećala topljivost sulfatnih tenzida u vodi, uvode se razne modifikacije, poput uvođenja jedinica etilen oksida na alkilni dio lanca. Prednosti sulfatnih tenzida su dobra topljivost u vodi, jednostavna sinteza, jeftina komercijalna proizvodnja i lako dostupni početni materijali. Najpoznatiji predstavnik skupine sulfata je natrijev dodecil sulfat, NaDDS (engl. *sodium dodecyl sulfate*), koji se često naziva i natrijev lauril sulfat [9,20]. Sulfatni anionski tenzidi se dijele u četiri podskupine:

- 1) sulfati masnih alkohola,
- 2) produkti kondenzacije sulfatnih masnih kiselina,
- 3) sulfatirani eteri,
- 4) sulfatirane masti i ulja [9].

Sulfonati su soli sulfonske kiseline, kod kojih je atom sumpora hidrofilne skupine direktno vezan na ugljikov atom hidrofobnog alkilnog lanca. Zbog toga su sulfonati kemijski stabilniji na hidrolizu u odnosu na sulfate. Kao i kod sulfata, moguće su kemijske modifikacije uvođenjem jedinica etilen oksida u alkilni dio lanca u svrhu povećanja topljivosti molekule u vodenim otopinama. Broj ugljikovih atoma alkilnog lanca i stupanj razgranatosti utječu na njihova svojstva, što je važno za primjenu u različite svrhe. Pokazuju dobru topljivost u vodi, kompatibilni su s mnogim ionima prisutnima u vodi i biorazgradivi su. Negativno djeluju na kožu i stoga se ne primjenjuju u formulacijama za osobnu njegu. Koriste se kao disperzanti, sredstva za vlaženje i emulgatori za pripremu mikroemulzija vode i ulja [9,20]. Sulfonati anionski tenzidi se dijele u šest podskupina:

- 1) alifatski sulfonati,
- 2) alkilarilni sulfonati,
- 3) α -sulfokarboksilne kiseline i njihovi derivati,
- 4) razni sulfoesterski i amidni tenzidi,
- 5) alkil gliceril eter sulfonati,
- 6) lignin sulfonati [9].

2.2.3. Metode određivanja anionskih tenzida

Postoji niz metoda za određivanje anionskih tenzida, a neke od najpoznatijih su metoda titracije u dvije faze, MBAS metoda, potenciometrijske tehnike (direktna potenciometrija i potenciometrijska titracija te analiza injektiranjem u protok, FIA (engl. *Flow Injection Analysis*) [11].

Titracija u dvije faze predstavlja standardnu metodu za određivanje anionskih tenzida u uzorcima. Temelji se na razlici u topljivosti analita te ionskog kompleksa analita i indikatora metilensko plavilo. Završna točka titracije se određuje vizualno, što je jedan od nedostataka metode jer se javlja pogreška prilikom analize obojenih ili mutnih uzoraka zbog subjektivnosti analitičara. Ostali nedostaci primjene navedene metode su korištenje kloroforma kao štetnog organskog otapala, visoka cijena, velike količine nastalog otpada i osjetljivost metode na prisutnost smetajućih tvari u uzorcima. Postupak se provodi reakcijom kationskog titranta i uzorka anionskog tenzida u vodenom mediju. Kao produkt nastaje bezbojna sol koja se procesom ekstrakcije prevodi u

kloroformski sloj zbog veće topljivosti u nepolarnim otapalima. Dodatkom suviška kationskog tenzida dolazi do istiskivanja kationskog indikatora iz soli anionskog tenzida i kationskog indikatora. Kloroformski sloj poprima sivo obojenje, a vodeni narančasto, što se definira kao završna točka titracije. Kationski titrant u sljedećem koraku reagira s disulfon-plavo anionskim indikatorom. Nastala sol prelazi u kloroformski sloj i nastaje plavo obojenje [11].

MBAS metoda je standardna spektrofotometrijska tehnika. Temelji se na korištenju kationske boje metilensko plavilo. Reakcijom anionskog tenzida i metilenskog plavila nastaje ionski kompleks plavog obojenja koji se kloroformom odvaja iz uzorka procesom ekstrakcije. Produkt se detektira spektrofotometrijski i pokazuje maksimum apsorbancije pri valnoj duljini od 652 nm. Intenzitet plavog obojenja direktno je proporcionalan koncentraciji anionskog tenzida u uzorku. Nedostaci metode su dugotrajnost analize, niska automatizacija i uporaba kancerogenog otapala kloroforma. Koristi se u svrhu određivanja anionskih tenzida u uzorcima otpadnih voda [11]. Temeljna reakcija MBAS metode je, prema jednadžbi 1:

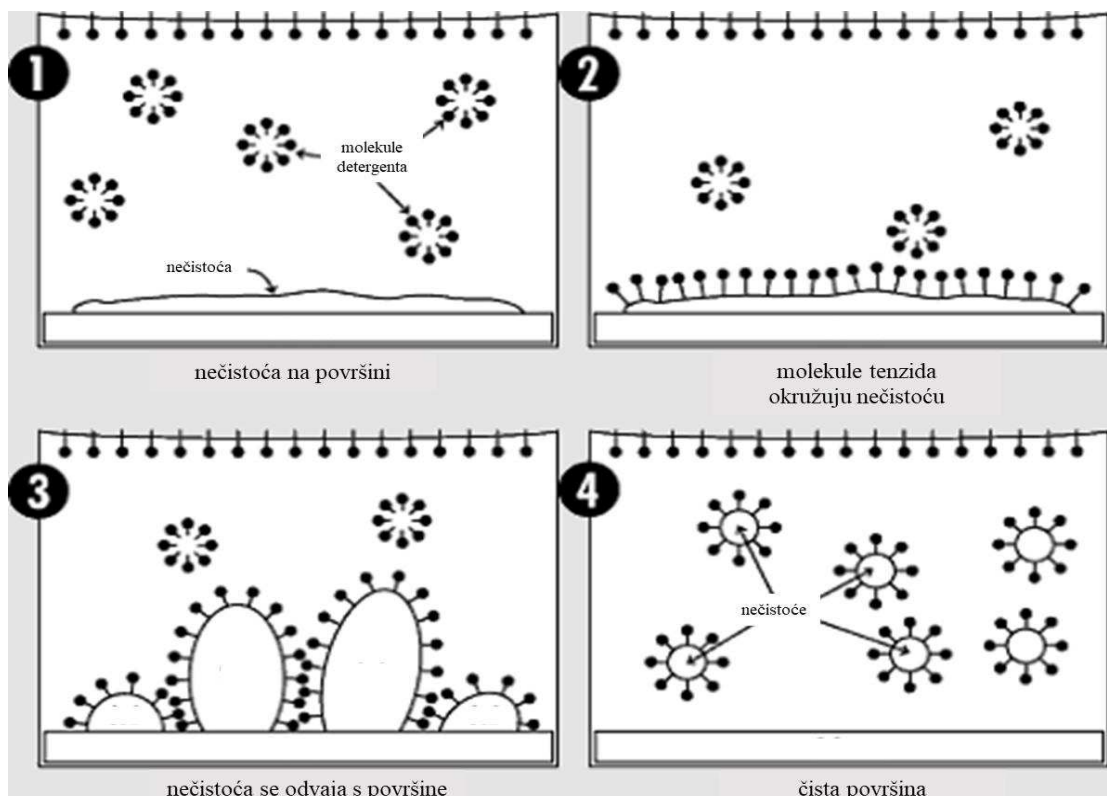


Analiza injektiranjem u protok je mikrofluidička tehnika koja koristi male volumene tekućina ($10^{-9} - 10^{-18}$ L) i sustav cjevčica malih dimenzija kroz koje prolaze uzorci. Protok kroz cjevčice je kontinuiran i kreće se stalnom brzinom. Uzorak se ubrizgava u kontinuirani tok pokretne faze, miješa se s reagensom i njome putuje do detektora. Detektor bilježi različite pojave, poput promjene boje, i na osnovu toga generira signal. Dijelovi FIA uređaja su pumpa, ventili, fluidičke komponente, protočna ćelija, detektor i softver. Prednosti metode su visoka automatizacija, brzina analize, male količine otapala te visoka preciznost i pouzdanost metode [11].

Potencimetrija je elektroanalitička metoda koja se vrlo često koristi za analizu anionskih tenzida u realnim uzorcima. Opće karakteristike, princip mjerenja i prednosti potencimetrijskih tehnika bit će opisane u nastavku ovog diplomskog rada.

2.2.4. Primjena anionskih tenzida

Primarna primjena anionskih tenzida je njihova upotreba kao sapuni i detergents. Koriste se u širokom rasponu proizvoda za čišćenje, poput detergenata za pranje posuđa i detergenata za pranje rublja. Poželjna svojstva anionskih tenzida u detergentima su niska CMC, stvaranje pjene, biorazgradivost, stabilnost u prisutnosti soli i stabilnost pri promjenama pH vrijednosti. Poželjne karakteristike komercijalnih proizvoda su ugodan miris i boja, stoga anionski tenzidi u formulacijama moraju biti stabilni u prisutnosti pomoćnih tvari. Svrha detergenata u procesu pranja je uklanjanje neželjene prljavšine ili drugih nečistoća, a da se pritom ne nanosi šteta na materijal (Slika 8.). Suvremeni detergents omogućili su postizanje željenih učinaka pri nižim temperaturama pranja i manjim utroškom energije, što je ranije bilo drugačije. Danas se sve više detergenata proizvodi na bazi prirodnih sirovina, kao što su biljna ulja i životinjske masti, a sve u svrhu očuvanja i zaštite okoliša [9].



Slika 8. Utjecaj anionskih tenzida na uklanjanje nečistoća s krutih površina

(preuzeto i prilagođeno iz: [21])

Proizvodi za osobnu njegu i kozmetika danas čine ogromno tržište koje nastavlja rasti, u svrhu poboljšanja životnog standarda. Gotovo se sa sigurnošću može reći da je malo kozmetičkih proizvoda, poznatih ženama i muškarcima, formulirano bez određene količine površinski aktivnih tvari. To uključuje kreme, emulzije, ruževe za usne, maskare, rumenila, boje za kosu i sredstva za ispiranje kose. Glavna uloga anionskih tenzida u proizvodima za osobnu njegu je djelovanje kao emulgator i solubilizator. Važno je dizajnirati proizvode i njihov sastav na način da anionski tenzidi u proizvodima ne izazivaju negativan učinak na ljudsku kožu i druge organe, bilo samostalnim djelovanjem ili u kombinaciji s drugim pomoćnim tvarima. Mogući štetni učinci u kozmetici i proizvodima za osobnu njegu trebaju se temeljito proučiti prije same primjene zbog sigurnosnih razloga [9].

Tenzidi su kroz povijest također imali važnu ulogu u tekstilnoj industriji i proizvodnji vlakana. Koriste se za bojanje tekstila i služe kao pomoć u ravnomjernoj disperziji bojila u otopini, pomažu prodiranju otopine u tkaninu, pravilnom nanošenju bojila na površinu vlakna i omogućuju prijanjanje bojila. Mogu djelovati i kao sredstva za smanjenje statičkog elektriciteta tkanina. Uobičajeno je primijeniti završni tretman pripreve tkanine dodatkom površinski aktivnog sredstva u svrhu definiranja konačnih karakteristika proizvoda [9].

Anionski tenzidi se također koriste u proizvodnji boja i lakova, kao i drugim sredstvima za premazivanje. Proizvodi su dizajnirani na način da omogućuju jednoliku disperziju čestica po željenom materijalu. Sudjeluju u procesima usitnjavanja materijala, budući da su materijali često hrapavi. U pore materijala ulaze molekule anionskih tenzida, adsorbiraju se na površinu i značajno smanjuju površinsku energiju materijala, što rezultira lomljenjem u manje dijelove. Kontroliraju karakteristike vlaženja i izravnavanja nanosene boje na površinu materijala. Primjena u automobilske industriji očituje se u primjeni lakova koji služe kao premazi, gdje su važni vrijeme nanošenja i vrijeme sušenja. Ovisno o kemijskoj strukturi i uvjetima uporabe, djeluju kao sredstva za uklanjanje mjehurića koji nastaju prilikom nanošenja boja i lakova na različite površine [9].

Metalurgija i rudarstvo su industrijske grane u kojima anionski tenzidi također imaju svoju primjenu. Prije daljnje obrade, metalne površine se moraju očistiti od naslaga oksida, ulja i drugih onečišćenja. Nakon toga se primjenjuju sredstva za podmazivanje i rashladna maziva, koja u svom sastavu imaju površinski aktivne tvari. Uloga takvih sredstava je smanjenje trenja i topline zbog brzog zagrijavanja metala. Na taj način se produljuje vijek trajanja metalnih površina i povećava otpornost na koroziju [9].

Važna uloga anionskih tenzida očituje se u sredstvima za suzbijanje korova, insekata i drugih štetočina u poljoprivredi. Sudjeluju kao emulgatori te kao pomoć pri vlaženju i prodiranju u živi organizam. Poboljšavaju učinkovitost primjene na način da olakšavaju transport aktivnih komponenti u biljke putem pora i staničnih stijenki. Korišten tenzid treba biti električki kompatibilan sa sastojcima smjese. Ukoliko je aktivni sastojak negativno nabijen, anionski tenzid će pokazati pozitivan učinak, jer neće tvoriti slabo topljive soli s aktivnim sastojcima [9].

Farmaceutska industrija aktivno koristi površinski aktivne tvari iz nekoliko razloga. Anionski tenzidi djeluju kao pomoćna sredstva za isporuku aktivnih sastojaka u obliku otopina, suspenzija, emulzija, gel kapsula ili tableta. Omogućuju prolazak aktivnih sastojaka lijeka kroz različite membrane kako bi došli do aktivnog mjesta. Imaju ulogu u pripremi lijekova s vremenskim otpuštanjem i transdermalnom doziranju. Ne smiju u tijelu prouzročiti alergijske reakcije i toksične učinke na organizam [9].

Stanice i tkiva u organizmu postoje zbog fizikalno-kemijskih fenomena koji su povezani s površinskom aktivnošću. Prirodni površinski aktivni sastojci smatraju se bitnim molekularnim gradivnim blokovima. Neophodni su za stvaranje staničnih membrane, kretanje hranjivih tvari, za suspenziju i transport materijala u krvi te za disanje i prijenos plinova u pluća. Površinski aktivne tvari zauzimaju važno mjesto u istraživanju načina na koje naše tijelo funkcionira te u različitim biokemijskim i medicinskim ispitivanjima [9].

2.2.5. Utjecaj anionskih tenzida na okoliš i čovjeka

Upotreba tenzida diljem svijeta raste velikom brzinom zbog poboljšanja životnih uvjeta. Povećanom upotrebom tenzida nastaju problemi s odlaganjem otpada. Ekosustavi se često suočavaju s izazovom apsorpcije i razgradnje otpadnih proizvoda, što može dovesti do nakupljanja biološki aktivnih tvari u okolišu i živim organizmima. Povećane koncentracije anionskih tenzida uobičajeno su prisutne u rijekama i jezerima, gdje mogu uzrokovati ozbiljne ekološke probleme. Neki od njih su stvaranje pjene te uloga prijenosnika drugih zagađivala, kao što su naftni proizvodi, organoklorni spojevi, pesticidi, ulja i mnogi drugi. Zbog toga se razvijaju različite metode za fizikalno i kemijsko uklanjanje anionskih tenzida iz okoliša, međutim ekonomski troškovi obrade su često neprihvatljivi. Ipak, većina anionskih tenzida koja se danas koristi je biorazgradiva i netoksična za ljude [3,9].

Zbog lipofilnosti molekule tenzida, dolazi do distribucije anionskih tenzida između organske tvari tla i vode u porama. Raspodjela se temelji na vrijednosti koeficijenta sorpcije tla (K_{oc}), koja raste s povećanjem razgranatosti lipofilnog repa molekule tenzida. Adsorpcija na površinu određena je sadržajem organske tvari u tlu. Uzrokovana je hidrofobnim interakcijama organskih komponenti tla i alkilnog lanca anionskog tenzida te ionskim interakcijama funkcionalnih skupina. Transport okolišem rezultira bioakumulacijom anionskih tenzida u živim organizmima, poput riba, bakterija, algi i drugih vodenih organizama. Do razgradnje anionskih tenzida u okolišu dolazi se putem procesa abiotičke razgradnje, biorazgradnje u aerobnim uvjetima i biorazgradnje u anaerobnim uvjetima. Tijekom biorazgradnje u aerobnim uvjetima događa se niz kemijskih procesa, poput enzimatske hidrolize, oksidacije hidroksilnih skupina do karbonilnih ili karboksilnih skupina te mineralizacije [22].

Ispuštanje vode koja sadrži anionske tenzide u okoliš može uzrokovati ozbiljna onečišćenja prirodnih voda. Pri koncentraciji anionskih tenzida u vodi do 0,1 mg/L, stvaraju se mjehurići pjene. Nastali mjehurići lako nestaju i stvaraju izolacijski sloj pjene. Rezultat toga je smanjena razmjena kisika i drugih plinova između vodenog ekosustava i atmosfere. Veliki broj mikroorganizama umire zbog hipoksije, a vodena tijela propadaju. Povećanjem koncentracije tenzida u vodi, povećava se topljivost drugih zagađivala i uzrokuje se dodatna šteta [23].

Stupanj onečišćenja vodenih biljaka površinski aktivnim tvarima direktno ovisi o koncentraciji anionskih tenzida u otpadnim vodama. Previsoka koncentracija anionskih tenzida u otpadnim vodama negativno utječe na rast i razmnožavanje algi, kao i drugih mikroorganizama u vodi. Rezultat toga je poremećaj u hranidbenom lancu vodenih ekosustava. Akutna toksičnost anionskim tenzidima dovodi do narušavanja egzoosmoze i raspadanja stanične strukture, odnosno poremećaja u funkciji neophodnih enzima, poput katalaze, peroksidaze i superoksid dismutaze. Akumulacija anionskih tenzida u vodenim ekosustavima raste iz dana u dan. Ovisno o kemijskoj strukturi molekule tenzida i stupnju toksičnosti za vodeni ekosustav, razlikuju se tri principa:

- 1) što je veća hidrofobnost tenzida, veća je i njegova toksičnost u vodi
- 2) etoksilatne skupine u strukturi molekule rezultiraju nižom toksičnosti za žive organizme
- 3) toksičnost anionskih tenzida je niska u usporedbi s neionskim tenzidima [23].

Životinjski organizmi koji žive u prirodnim vodama također su izloženi utjecaju anionskih tenzida. Ulazak anionskih tenzida u živi organizam odvija se putem hranjenja ili prodiranja kroz kožu. Ribe vrlo lako apsorbiraju površinski aktivne tvari pomoću škrga ili površine tijela. Molekule tenzida se zatim putem krvi distribuiraju do različitih organa, poput jetre, bubrega, žučnog mjehura ili gušterače. Rezultat toga je povećana aktivnost enzima transaminaze i alkalno-kisele fosfataze, stvarajući štetne metaboličke učinke za ribe [23].

Negativni učinci anionskih tenzida na ljudski organizam se očituju u djelovanju na kožu ili unutar tijela. Dugotrajna primjena detergenata i drugih proizvoda koji sadrže površinski aktivne tvari može rezultirati iritacijom kože i pojavom svrbeža. Ulaskom u tijelo, tenzidi smanjuju ili potpuno inhibiraju aktivnost određenih enzima, što dovodi do poremećaja normalne fiziološke funkcije organizma. Može doći i do akumulacije u tkivima i organima što predstavlja ozbiljan problem. Javljaju se oštećenja jetre te rizici od kancerogenosti, mutagenosti i teratogenosti [23]. Simptomi izloženosti ljudskog organizma anionskim tenzidima su iritacija kože, iritacija očiju, oštećenja jetre, bolovi u trbuhu, nadutost, proljev i povraćanje [24].

2.3. Potenciometrija

Elektroanalitičke metode su skupina tehnika u analitičkoj kemiji pomoću kojih se određuju analiti na temelju nekog mjerljivog svojstva analita (poput koncentracije analita, odnosno aktiviteta) mjerenjem električnog potencijala (E , mjerna jedinica volt), električne struje (I , mjerna jedinica amper), električne provodnosti (ρ , mjerna jedinica siemens po metru) ili električnog naboja (Q , mjerna jedinica kulon). Na temelju toga razlikuju se metode poput potenciometrije, amperometrije, voltometrije, kulometrije i konduktometrije [25].

Potenciometrija je elektroanalitička tehnika koja se temelji na mjerenju razlike potencijala između dviju elektroda u elektrodnom sustavu u ravnotežnim uvjerima, odnosno indikatorske i referentne elektrode. Tijekom mjerenja sustavom ne teče električna struja, odnosno iznos električne struje je zanemariv i ne utječe na stanje ravnoteže u elektrodnom sustavu. U većini slučajeva, elektrode su odvojene jedna od druge i uronjene su u otopinu elektrolita. Prednosti potenciometrije u analitičkim postupcima su jednostavnost prilikom rukovanja, mogućnost određivanja širokog spektra analita modificiranjem različitih indikatorskih elektroda, upotreba ekološki prihvatljivih kemikalija (najčešće vodene otopine), niska cijena, brzina analize te visoka selektivnost i niska granica detekcije za određivanje analita [26,27].

Referentna elektroda je elektroda koja ima stalan i poznat potencijal, čiji potencijal ne ovisi o vrsti ili koncentraciji analita i ostalih iona (smetajućih tvari) u otopini. Idealna referentna elektroda pruža stabilan potencijal, tako da svaka promjena potencijala u elektrodnom sustavu odgovara učinku analita ili drugih tvari. Njezine karakteristike su jednostavnost izrade i korištenja elektrode. Najčešće korištene referentne elektrode su standardna vodikova elektroda (SHE, engl. *Standard Hydrogen Electrode*), kalomelova elektroda ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) i srebro/srebrov klorid elektroda (Ag/AgCl) [27,28].

Indikatorska elektroda je elektroda koja se često modificira mijenjanjem njezina sastava u svrhu određivanja različitih analita, ovisno o potrebi. Potencijal indikatorske elektrode direktno je proporcionalan aktivitetu analita u otopini. Prva skupina indikatorskih elektroda su metalne elektrode, koje se dijele na elektrode prve vrste i elektrode druge vrste. Druga skupina su ion-selektivne elektrode koje se dijele na osnovu razlike u membranama na staklenu elektrodu, čvrstu elektrodu, elektrodu na bazi tekućine i složenu elektrodu. Indikatorska elektroda treba dati brz i ponovljiv odziv na ione analita u otopini, kao i biti selektivna za te ione [27,28].

Prema dogovoru, referentna elektroda u elektrodnom članku predstavlja anodu, dok indikatorska elektroda predstavlja katodu (Slika 9.) [28]. Zbog toga oznaka za potenciometrijsku elektrokemijsku ćeliju glasi:

referentna elektroda || indikatorska elektroda

Ukupni potencijal elektrodnog članka izračunava se prema jednadžbi 2:

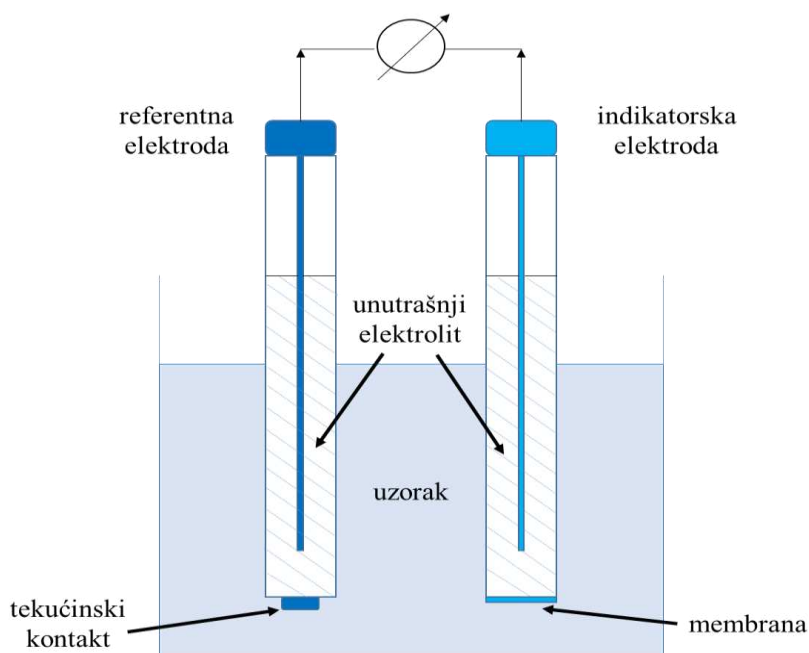
$$E_{\text{ćelije}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{pren}} \quad (2)$$

$E_{\text{ćelije}}$ = potencijal elektrokemijske ćelije (EMF, elektromotorna sila)

E_{ind} = potencijal indikatorske elektrode

E_{ref} = potencijal referentne elektrode

E_{pren} = tekućinski kontakt (engl. *liquid junction*).



Slika 9. Shema elektrokemijskog članka

Budući da je potencijal indikatorske elektrode ovisan o aktivitetu iona analita u otopini, ukoliko se u obzir uzme i stalan potencijal referentne elektrode, moguće je izračunati potencijal elektrokemijske ćelije prema Nernstovoj jednadžbi:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{(\text{oks})}}{a_{(\text{red})}} = E^o + \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{a_{(\text{oks})}}{a_{(\text{red})}} \quad (3)$$

E = vrijednost potencijala

E^o = standardni redukcijski potencijal

R = opća plinska konstanta, $8,314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = apsolutna temperatura [K]

n = naboj iona

F = Faradayeva konstanta, $96\,487 \text{ C mol}^{-1}$

$a_{(\text{oks})}$ = aktivitet oksidiranog oblika iona

$a_{(\text{red})}$ = aktivitet reduciranog oblika iona.

Nernstova jednadžba predstavlja jednostavan odnos između koncentracije odgovarajuće ionske vrste u otopini i relativnog potencijala indikatorske elektrode. Primjena se očituje u određivanju nepoznate koncentracije iona analita u otopini na temelji izmjerenog potencijala elektrodne ćelije. Pri standardnoj temperaturi od 25 °C, izraz $2,303 (RT/F) = 0,0591$ pojedostavljuje postupak daljnjeg izračuna. Ovaj izraz predstavlja nagib elektrode (S, engl. *Slope*) te je prikladan za izračune jednovalentnih iona, gdje je $n = +1$ [26].

Aktivitet je djelatna koncentracija neke tvari u otopinama. Predstavlja korigirajuću mjernu veličinu koja opisuje odstupanje realnih sustava od idealnog sustava, u slučaju određivanja koncentracije neke otopljene tvari u otopini. Kod idealnih otopina, smatra se da na čestice iona u otopini djeluju samo molekule otapala. Kod realnih otopina, smanjuje se efektivna koncentracija iona u otopini zbog privlačnih sila iona koji se nalaze u toj otopini. Vrijednost koeficijenta aktiviteta se smanjuje povećanjem koncentracije iona u otopini i njihova naboja. Aktivitet pojedinog iona u otopini direktno ovisi o njegovoj koncentraciji i obično je njegova vrijednost manja od prave koncentracije [27]. Aktivitet se izračunava prema jednadžbi 4:

$$a = f \cdot c \quad (4)$$

a = aktivitet iona u otopini

f = koeficijent aktiviteta

c = molarna koncentracija iona u otopini.

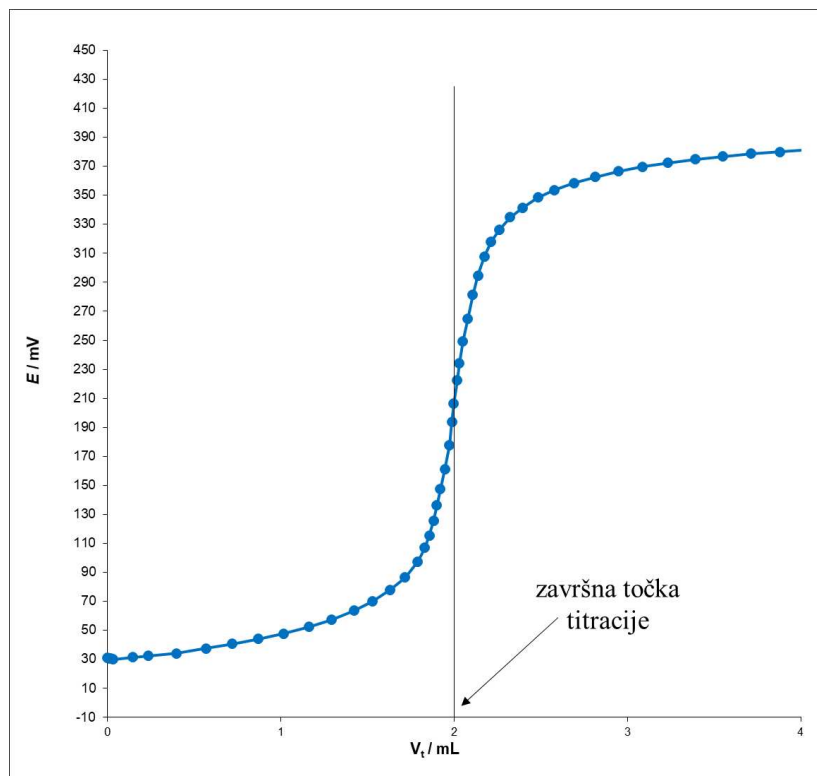
2.3.1. Direktna potenciometrija

Direktna potenciometrija je potenciometrijska tehnika koja se temelji na izravnom mjerenju potencijala indikatorske elektrode koji je proporcionalan koncentraciji analita u otopini. Iz vrijednosti izmjenog potencijala moguće je izračunati koncentraciju analita u otopini primjenom Nernstove jednadžbe. Određuje se potencijal indikatorske elektrode kada je ona uronjena u jednu ili više standardnih otopina koja sadrži poznatu koncentraciju analita i potencijal koji se razvije kada je elektroda uronjena u ispitivanu otopinu analita. Predstavlja brz, jednostavan i ekonomičan način za određivanje koncentracije različitih kationa i aniona u uzorcima [27,29].

2.3.2. Potenciometrijska titracija

Potenciometrijska titracija je volumetrijska metoda koja se temelji na mjerenju potencijala između dvije elektrode (referentne i indikatorske) u elektrodnom sustavu kao funkcije volumena dodanog titranta. Na temelju promjene potencijala određuje se ekvivalentna točka u titraciji. Indikatorska elektroda treba biti osjetljiva na određeni ion u otopini, a nastali odziv treba odražavati promjenu koncentracije iona analita u otopini i bilježiti signal. Mjerenje potencijala indikatorske elektrode se treba odvijati u trenutku i ne ometati tijekom mjerenja [27,30].

Ekvivalentna točka je točka u titraciji pri kojoj je količina dodane standardne otopine titranta jednaka količini analita prisutnog u otopini uzorka. Postupnim dodatkom titranta, mijenja se koncentracija iona analita u otopini. Titrant se dodaje postupno, mjeri se razlika potencijala između indikatorske i referentne elektrode i ucrtava na graf pomoću softverskog programa. Titracijska krivulja ima karakterističan sigmoidalni oblik (Slika 10.), a završna točka titracije se očituje u nagloj promjeni potencijala indikatorske elektrode [30].



Slika 10. Graf potencijometrijske titracije i princip određivanja završne točke titracije

Određivanje točke ekvivalencije se provodi na dva načina. Jednostavniji način je određivanje točke infleksije na grafu potencijometrijske E - V krivulje. Titracijska krivulja treba biti simetrična. Središnja točka na potencijometrijskoj krivulji određuje točku ekvivalencije, odnosno volumen titranta za postizanje ekvivalentnih uvjeta. Drugi način se očituje u veličini promjene potencijala na temelju malih promjena u volumenu titranta (dE/dV) kao funkcije dodanog titranta. Krivulja prve derivacije potencijala pokazuje maksimum u području točke ekvivalencije, koji se poklapa sa središnjom točkom na potencijometrijskoj E - V krivulji [30].

Glavna prednost potencijometrijske titracije je manjak subjektivnost prilikom određivanja završne točke titracije. Klasične titracijske tehnike se temelje na dodatku standardne otopine titranta pomoću birete u otopinu analita nepoznate koncentracije, pri čemu se završna točka titracije određuje vizualno na temelju promjene boje indikatora u otopini. Kod potencijometrijskih mjerenja, završnu točku titracije određuje instrument, a ne analitičar [27].

2.3.3. Ion-selektivne elektrode

Razvoj potenciometrijskih ion-selektivnih elektroda je jedno od čestih područja interesa analitičara. Pripadaju skupini kemijskih senzora. Mjere električni potencijal za određeni ion, bilo u otopini ili u plinovitoj fazi, i daju analitički odgovor koji je vrlo selektivan [31]. Osim što se koriste za potenciometrijska mjerenja, mogu se koristiti u konduktometrijskim i amperometrijskim metodama. Uglavnom se koriste za određivanje iona u vodenim otopinama. Ovisno o prirodi kemijske vrste koja reverzibilno veže ione (ionofora), ion-selektivno elektrode mogu mjeriti koncentracije kationa i aniona u otopini. U usporedbi sa standardnim analitičkim metodama, ion-selektivne elektrode su vrlo jednostavne za upotrebu, izdržljive, robusne, brze, jeftine i ekološki prihvatljive. Mogu se koristiti i prilikom analize obojenih ili zamućenih uzoraka. Ne zahtijevaju prethodnu pripremu uzoraka, što predstavlja uštedu kemikalija i vremena. Analitička informacija se dobije u realnom vremenu, jer elektroda osigurava kontinuirano praćenje sadržaja analita u nekom uzorku i daju brzi odziv. Nedostaci primjene ion-selektivnih elektroda se očituju u nemogućnosti mjerenja ukupne koncentracije iona analita u svim oblicima u otopini te manjku specifičnosti i selektivnosti zbog prisutnosti različitih smetajućih tvari u realnim uzorcima [32,33].

Ion-selektivne elektrode se mogu podijeliti u nekoliko skupina:

- 1) primarne elektrode: elektrode s kristalnom membranom (homogene membrane, heterogene membrane), elektrode s nekristalnom membranom (elektrode sa čvrstom membranom, selektivne elektrode s tekućom membranom),
- 2) složene (višeslojne) elektrode: elektrode za plinove, enzimske elektrode/biosenzori,
- 3) elektrode s metalnim kontaktom ili *all-solid-state* elektrode [33].

Za analizu anionskih tenzida u tekućim uzorcima, kao što su uzroci iz rijeka, jezera i otpadnih voda, često se koriste ion-selektivne elektrode. Zbog toga je iznimno važno odrediti metodologiju za točno i precizno određivanje anionskih tenzida u uzorcima, kako bi se pratila kontaminacija zagađivala u okolišu. Industrijska primjena ion-selektivnih elektroda za određivanje anionskih tenzida se očituje u praćenju i osiguranju kvalitete komercijalnih proizvoda, kao što su detergentski, kozmetički proizvodi, dezinficijensi i mnogi drugi [32].

3. EKSPERIMENTALNI PODACI

3.1. Reagensi i materijali

3.1.1. Reagensi za pripremu membrane

Prilikom pripreme tekuće membrane za određivanje anionskih tenzida korišteni su dimetildioktadecilamonijev tetrafenil borat (DDA-TPB) koji služi kao senzorski materijal (ionofor), grafit i 2-nitrofenil oktil eter (*o*-NPOE) kao plastifikator. U tablici 2 prikazan je popis kemikalija za pripremu membrane.

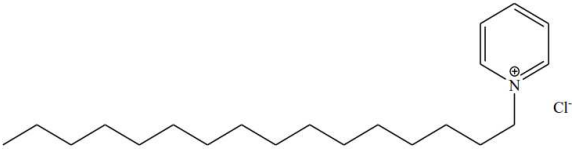
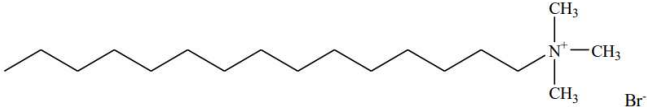
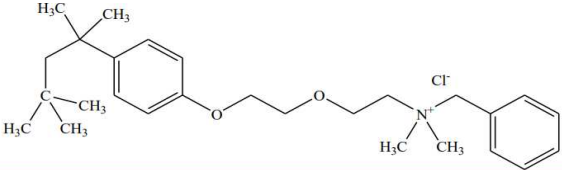
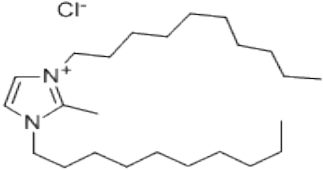
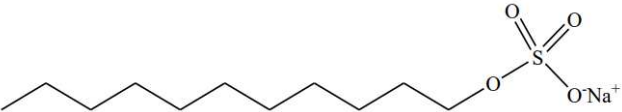
Tablica 2. Popis kemikalija za pripremu membrane.

Naziv reagensa	Molekulska formula	Mr	Proizvođač
DDA-TPB	$C_{38}H_{80}N(C_{24}H_{20}B)$	870,20	vlastita proizvodnja
grafit	C_n	$(12,01)_n$	SkySpring Nanomaterials, SAD
<i>o</i> -NPOE	$O_2NC_6H_4O(CH_2)_7CH_3$	251,32	Fluka, Švicarska

3.1.2. Reagensi za pripremu otopina tenzida

Za pripremu otopina kationskih i anionskog tenzida korištene su kemikalije prikazane u navedenoj tablici 3. Krutine svih prikazanih kemikalija otapale su se u ultračistoj vodi.

Tablica 3. Tenzidi korišteni u ispitivanjima.

Naziv tenzida	Molekulska formula	Mr	Proizvođač
cetilpiridinijev klorid (CPC)	$C_{21}H_{38}ClN$	358,00	Sigma-Aldrich, SAD
			
heksadeciltrimetilamonijev bromid (CTAB)	$C_{19}H_{42}BrN$	364,45	Sigma-Aldrich, SAD
			
diizobutil-fenoksietoksi etil-dimetil benzil amonijev klorid (Hyamine 1622)	$C_{27}H_{42}ClNO_2$	448,08	Carlo Erba, Švicarska
			
1,3-didecil-2-metilimidazolijev klorid (DMIC)	$C_{24}H_{47}ClN_2$	399,10	Sigma-Aldrich, SAD
			
natrijev dodecil sulfat (NaDDS)	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$	288,37	Sigma Aldrich, SAD
			

3.1.3. Ostali reagensi

Otopina klorovodične kiseline koncentracije 1 mol L^{-1} je korištena za podešavanje pH vrijednosti uzoraka prilikom određivanja sadržaja anionskih tenzida u komercijalnim proizvodima. U tablici 4 su prikazani opći podaci o navedenoj kemikaliji.

Tablica 4. Reagens za podešavanje pH vrijednosti.

Naziv kemikalije	Molekulska formula	Mr	Proizvođač
klorovodična kiselina	HCl	36,46	Carlo Erba, Italija

3.2. Pribor i aparatura

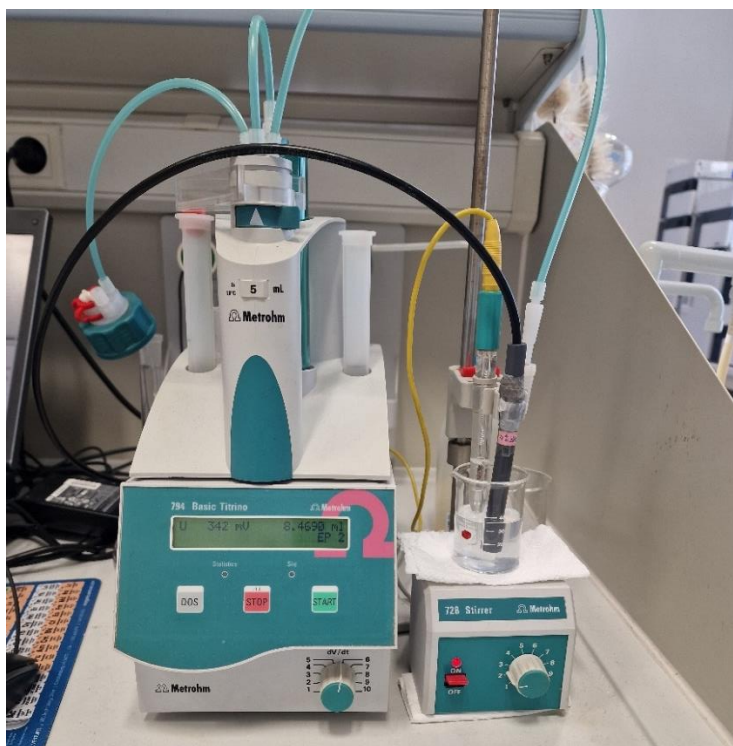
Laboratorijski pribor i posuđe korišteno prilikom pripreve otopina:

- plastične boce sa štrcaljkom (500 mL)
- staklena bočica (10 mL)
- špatule
- plastične lađice za vaganje
- staklene čaše različitih volumena (10 mL, 50 mL, 100 mL, 200 mL)
- odmjerne tikvice različitih volumena (50 mL, 250 mL)
- graduirane pipete različitih volumena (2 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL)
- propipeta
- kapalica
- magnet
- mikropipete različitih volumena (10 – 5000 μL)

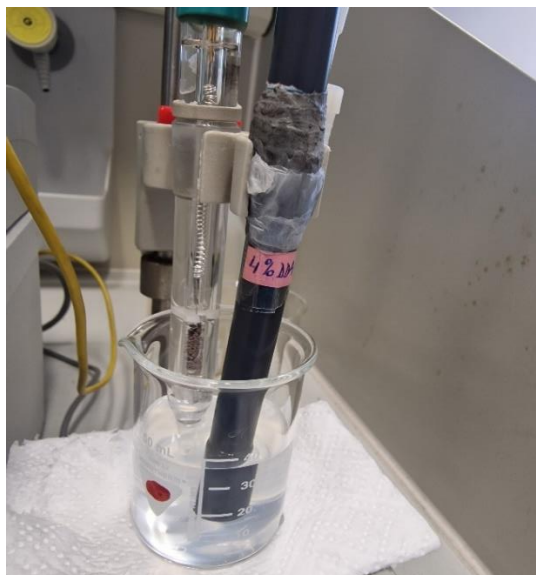
3.2.1. Mjerni sustav

Kao mjerni sustav za provođenje potenciometrijskih titracija korišten je automatski univerzalni titrator (808 Titrand, Metrohm, Švicarska), kao i pripadajuća izmjenjiva jedinica za doziranje (806 Exchange unit, Metrohm, Švicarska) te magnetska mješalica (728 Stirrer, Metrohm, Švicarska) (Slika 11.). Titracijski uređaj je kontroliran programom Tiamo 1.1 (Metrohm, Švicarska).

Elektrodni sustav sastavljen je od indikatorske i referentne elektrode. Indikatorska elektroda sastavljena je od PVC tijela unutar kojega se nalazi grafitni štapić. Senzorski materijal indikatorske elektrode predstavljao je DDA-TPB. Korišteni plastifikator je *o*-NPOE. Kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl elektroda s 3 M otopinom kalijeva klorida (KCl) kao unutrašnjim elektrolitom (Slika 12.).



Slika 11. Mjerni sustav korišten za izvođenje potenciometrijskih titracija



Slika 12. Prikaz referentne i indikatorske elektrode

3.2.2. Vaga

Za potrebe vaganja korištena je laboratorijska analitička vaga Sartorius, Secura® LGG, Njemačka (Slika 13.).



Slika 13. Prikaz korištene vage

3.2.3. Ultrazvučna kupelj

U svrhu homogenizacije otopina i uklanjanje mjehurića nastalih tijekom pripreme otopina, korištena je ultrazvučna kupelj BADELIN, RK-100, Njemačka (Slika 14.).



Slika 14. Prikaz korištene ultrazvučne kupelji

3.2.4. pH-metar

Za mjerenje pH vrijednosti otopina komercijalnih proizvoda korišten je pH-metar (826 pH mobile, Metrohm, Švicarska) uz pripadajuću pH-elektrodu (Metrohm, Švicarska) s LiCl u etanolu kao unutarnjim elektrolitom (Slika 15.).



Slika 15. Prikaz korištenog pH-metra

3.3. Postupak

3.3.1. Priprema membrane

Odvagano je 0,045 g grafita i 0,003608 g senzorskog materijala (DDA-TPB). Izvagane krutine su prenesene u staklenu posudu. Nakon toga, mikropipetom je uzeto 40 μL plastifikatora (*o*-NPOE) i dodano preko krutina u staklenu posudu. Sadržaj je dobro promiješan metalnom špatulom kako bi se dobila što homogenija smjesa. Nastala je pasta crno-sive boje. Na površinu prethodno pripremljene indikatorske elektrode, koja se sastoji od PVC materijala unutar kojeg je grafitni štapić, nanosena je pripremljena pasta. Površina membrane treba biti glatka, što se postiže ravnanjem površine pomoću špatule i korištenjem papira za poliranje. Na početku svakog dana, elektroda je kondicionirana u otopini NaDDS-a koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ tijekom 30 minuta.

3.3.2. Priprema otopina

Prilikom odabira najpogodnijeg titranta za titraciju anionskih tenzida pomoću novog *all-solid-state* potenciometrijskog senzora, pripremljene su otopine četiri različita titranta (CPC, CTAB, Hyamine 1622 i DMIC). Analit je predstavljala otopina NaDDS-a.

3.3.2.1. Priprema otopine cetilpiridinijeva klorida

Odvagano je 0,28440 grama CPC-a ($M_r = 358,00$) i kvantitativno preneseno u odmjernu tikvicu od 250 mL. Sadržaj je otopljen postupnim dodatkom ultračiste vode uz protresanje tikvice. Tikvica je nadopunjena ultračistom vodom do oznake. Ovako pripremljena otopina CPC-a je koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Za ispitivanje utjecaja koncentracije kationskog tenzida na oblik potenciometrijske titracijske krivulje za titraciju NaDDS-a korištenjem novog *all-solid-state* potenciometrijskog senzora, pripremljene su otopine CPC-a četiri različite koncentracije. Za pripremu otopine CPC-a koncentracije $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ odvagano je 0,03580 grama krutine. Za pripremu otopine CPC-a koncentracije $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ odvagano je 0,00895 grama krutine. Za pripremu otopine CPC-a

koncentracije $7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ odvagano je 0,00627 grama krutine. Za pripremu otopine CPC-a koncentracije $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ odvagano je 0,00358 grama krutine. Odvagane krutine su kvantitativno prenesene u odmjerne tikvice od 250 mL. Sadržaj je otopljen postupnim dodatkom ultračiste vode uz protresanje tikvice. Tikvice su nadopunjene ultračistom vodom do oznake.

3.3.2.2. Priprema otopine heksadeciltrimetilamonijeva bromida

Odvagano je 0,36445 grama CTAB-a ($M_r = 364,45$) i kvantitativno preneseno u odmjernu tikvicu od 250 mL. Sadržaj je otopljen postupnim dodatkom ultračiste vode uz protresanje tikvice. Tikvica je nadopunjena ultračistom vodom do oznake. Ovako pripremljena otopina CTAB-a je koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

3.3.2.3. Priprema otopine diizobutil-fenoksietoksi etil-dimetil benzil amonijeva klorida

Odvagano je 0,44808 grama Hyamine 1622 ($M_r = 448,08$) i kvantitativno preneseno u odmjernu tikvicu od 250 mL. Sadržaj je otopljen postupnim dodatkom ultračiste vode uz protresanje tikvice. Tikvica je nadopunjena ultračistom vodom do oznake. Ovako pripremljena otopina Hyamine 1622 je koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

3.3.2.4. Priprema otopine 1,3-didecil-2-metilimidazolijeva klorida

Odvagano je 0,30651 grama DMIC-a ($M_r = 399,10$, $w = 96 \%$) i kvantitativno preneseno u odmjernu tikvicu od 250 mL. Sadržaj je otopljen postupnim dodatkom ultračiste vode uz protresanje tikvice. Tikvica je nadopunjena ultračistom vodom do oznake. Ovako pripremljena otopina DMIC-a je koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

3.3.2.5. Priprema otopine natrijeva dodecil sulfata

Odvagano je 0,28838 grama NaDDS-a ($M_r = 288,38$) i kvantitativno preneseno u odmjernu tikvicu od 250 mL. Sadržaj je otopljen postupnim dodatkom ultračiste vode uz protresanje tikvice. Tikvica je nadopunjena ultračistom vodom do oznake. Ovako pripremljena otopina NaDDS-a je koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Za ispitivanje utjecaja koncentracije kationskog tenzida na oblik potenciometrijske titracijske krivulje za titraciju NaDDS-a korištenjem novog *all-solid-state* potenciometrijskog senzora, pripremljene su otopine NaDDS-a četiri različite koncentracije. Za pripremu otopine NaDDS-a koncentracije $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ odvagano je 0,00577 grama krutine. Za pripremu otopine NaDDS-a koncentracije $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ odvagano je 0,00144 grama krutine. Za pripremu otopine NaDDS-a koncentracije $7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ odvagano je 0,00101 grama krutine. Za pripremu otopine NaDDS-a koncentracije $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ odvagano je 0,00058 grama krutine. Odvagane krutine su kvantitativno prenesene u odmjerne tikvice od 50 mL. Sadržaj je otopljen postupnim dodatkom ultračiste vode uz protresanje tikvice. Tikvice su nadopunjene ultračistom vodom do oznake.

3.3.2.6. Priprema realnih uzoraka

Komercijalni uzorci u kojima je određivan sadržaj anionskih tenzida korištenjem novog *all-solid-state* potenciometrijskog senzora su detergent za pranje posuđa (proizvođač Planet Pure), kapsule za pranje rublja (proizvođač Ariel) i detergent za pranje posuđa (proizvođač Jar) (Slika 16.).

Sva tri komercijalna uzorka pripremljena su na isti način. Odvagano je 0,5 grama uzorka u laboratorijsku čašu i otopljeno u ultračistoj vodi. Sadržaj je kvantitativno prenesen u odmjernu tikvicu od 100 mL i tikvica je nadopunjena ultračistom vodom do oznake. Prilikom pripreme uzoraka, nastali mjehurići uklonjeni su stavljanjem tikvice u ultrazvučnu kupelj. Masene koncentracije otopina uzoraka iznosile su 5 g L^{-1} .



Slika 16. Prikaz komercijalnih uzoraka za analizu sadržaja anionskih tenzida

3.3.3. Postupak mjerenja

Sva titracijska mjerenja provedena su pri sobnoj temperaturi uz stalno miješanje na magnetskoj mješalici. Novi *all-solid-state* potenciometrijski senzor je između pojedinih mjerenja ispran ultračistom vodom i pažljivo osušen papirnatom maramicom. Između mjerenja, senzor je bio čuvan u vlažnoj atmosferi. Statistička obrada rezultata provedena je u Microsoft Excel programu.

3.3.3.1. Odabir titranta

Ispitivana su četiri različita kationska tenzida za titraciju anionskih tenzida: CPC, CTAB, Hyamine 1622 i DMIC. Otopina NaDDS-a koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ služila je kao analit, dok su otopine četiri kationska tenzida koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ služile kao titranti. U laboratorijsku čašu od 50 mL dodano je 2 mL otopine NaDDS-a i 23 mL ultračiste vode. Ukupni volumen otopine za provođenje potenciometrijske titracije iznosio je 25 mL. Korištena programirana metoda na automatskom univerzalnom titratoru je DET (engl. *Dynamic Equivalence Point Titration*), gdje se volumen titranta dodaje automatski, ovisno o nagibu krivulje. Mjerenja su se provodila sve dok nije dobiveno pet približno jednakih rezultata.

3.3.3.2. Ispitivanje utjecaja koncentracije tenzida na određivanje anionskih tenzida potenciometrijskom titracijom

Za ispitivanje utjecaja koncentracije tenzida na određivanje anionskih tenzida potenciometrijskom titracijom, korištene su četiri različite koncentracije analita i titranta ($4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ i $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Kao titranti su korištene otopine CPC-a zadanih koncentracija, dok su kao analiti korištene otopine NaDDS-a zadanih koncentracija. U laboratorijsku čašu dodano je 2 mL otopine NaDDS-a koncentracije $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ i 23 mL ultračiste vode, kako bi ukupni volumen uzorka za analizu iznosio 25 mL. Kao titrant je korištena otopina CPC-a iste koncentracije kao otopina analita. Korištena programirana metoda na automatskom univerzalnom titratoru je MET (engl. *Monotonic Equivalence Point Titration*), gdje se reagens dodaje u konstantnim obrocima po 0,1 mL. Mjerenja su se provodila sve dok nije dobiveno pet približno jednakih rezultata. Postupak je ponovljen za preostale tri koncentracije.

3.3.3.3. Analiza realnih uzoraka

Za određivanje sadržaja anionskih tenzida u realnim uzorcima, korištena su tri komercijalna proizvoda koja sadrže anionske tenzide: detergent za pranje posuđa (proizvođač Planet Pure), kapsule za pranje rublja (proizvođač Ariel) i detergent za pranje posuđa (proizvođač Jar). Masene koncentracije otopina sva tri uzorka iznosile su 5 g L^{-1} . Za određivanje anionskih tenzida u detergentu Planet Pure, otpipetirano je 10 mL prethodno pripremljene otopine uzorka u laboratorijsku čašu od 50 mL i dodano je 15 mL ultračiste vode. Ukupni volumen uzorka za analizu iznosio je 25 mL. Prije početka mjerenja, pH-metrom je izmjerena pH vrijednost pojedine otopine uzorka. Postupnim dodatkom otopine HCl koncentracije 1 mol L^{-1} , pH vrijednost otopine podešena je na 3. Kao titrant je korištena otopina CPC-a koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Korištena programirana metoda na automatskom univerzalnom titratoru je DET metoda. Mjerenja su se provodila sve dok nije dobiveno pet približno jednakih rezultata. Postupak se ponavljao za sve uzorke, s izuzetkom volumena otopine uzorka uzetog za analizu. Za određivanje anionskih tenzida u kapsuli Ariel, otpipetirano je 2,5 mL prethodno pripremljene otopine uzorka u laboratorijsku čašu od 50 mL i dodano 22,5 mL ultračiste vode. Za određivanje anionskih tenzida u detergentu Jar, otpipetirano je 5 mL prethodno pripremljene otopine uzorka u laboratorijsku čašu od 50 mL i dodano 20 mL ultračiste vode.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Odabir titranta koristeći novi *all-solid-state* DDA-TPB potenciometrijski senzor

Temelj za određivanje tenzida potenciometrijskim metodama je sposobnost tenzida da s ionima suprotnog naboja formiraju ionske asocijate. Nastali ionski asocijati se često nazivaju i ionski parovi. Stvaranje i disocijacija ionskog asocijata je kontinuiran proces, stoga je u otopini njihov prosječan broj stalan. Neutralni su i nisu topljivi u vodi te se iz uzorka mogu ekstrahirati korištenjem nepolarnih otapala. To se svojstvo koristi tijekom izolacije senzorskog materijala. Odnos iona unutar ionskih asocijata je uvijek 1:1 i koriste se samo jednovalentni kationi i anioni [27]. Ionski asocijati se formiraju prema jednadžbi 5:

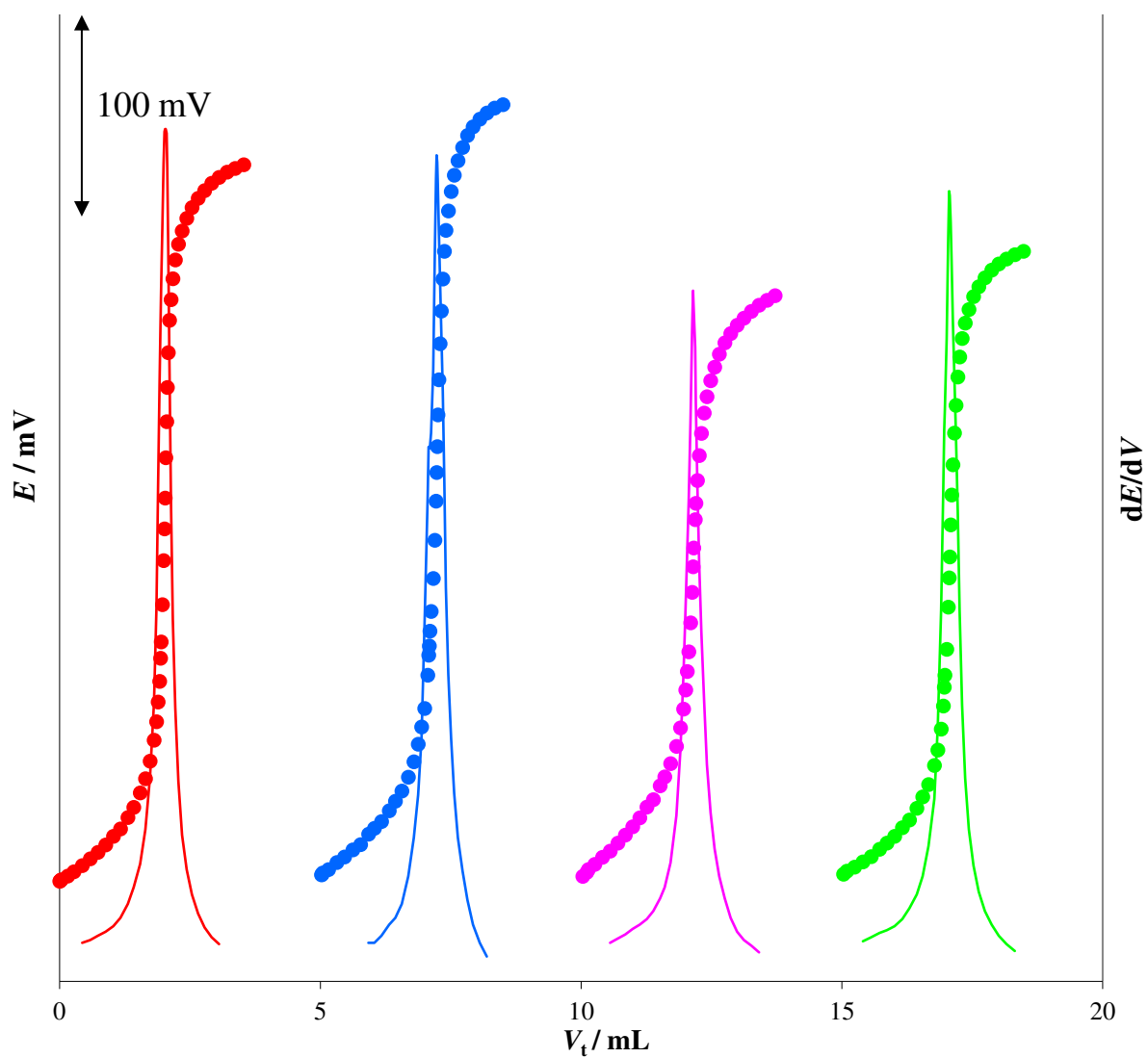


CAT^+ = kationski tenzidi, veliki organski kationi, veliki kompleksni kationi, kationske boje i dr.

AN^- = anionski tenzidi, veliki organski anioni, veliki anorganski anioni i dr.

$CATAN$ = ionski asocijat [27].

Prilikom odabira najpogodnijeg titranta za određivanje anionskih tenzida i detekcije završne točke titracije korišten je novi *all-solid-state* potenciometrijski senzor na bazi DDA-TPB senzorskog materijala. Analit je predstavljala otopina NaDDS koncentracije 4×10^{-3} mol L⁻¹. Pri potenciometrijskom određivanju, korištena su četiri različita titranta (CPC, CTAB, Hyamine 1622 i DMIC) koncentracije 4×10^{-3} mol L⁻¹. Titracijske i derivacijske krivulje sva četiri ispitana titranta su prikazane na slici 17. Titracijske krivulje imaju karakterističan sigmoidalni oblik.



Slika 17. Potenciometrijske titracijske krivulje i njihove prve derivacije za analit NaDDS ($c = 4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) uz CPC (•, -), DMIC (•, -) Hyamine 1622 (•, -) i CTAB (•, -) kao titrante uz novi all-solid-state potenciometrijski senzor na bazi DDA-TPB-a kao detektor završne točke titracije

Rezultati statističke obrade podataka dobiveni potenciometrijskom titracijom koristeći CPC, CTAB, Hyamine 1622 i DMIC kao titrante prikazani su u tablici 5. Podaci su dobiveni na temelju pet ponovljenih potenciometrijskih titracija. Iz navedene tablice se može uočiti kako su titracijske krivulje za NaDDS uz CPC kao titrant imale visok skok potencijala od 346,6 mV. Titracijske krivulje sa CPC-om su pokazale oštru infleksiju u završnim točkama titracije s točnošću od 101,7 %, zbog čega je CPC odabran kao najpogodniji titrant u daljnjim mjerenjima.

Tablica 5. Usporedba statističkih podataka dobivenih na temelju obrade potenciometrijskih titracija NaDDS-a (4×10^{-3} mol L⁻¹) uz četiri različita titranta (CPC, CTAB, Hyamine 1622 i DMIC) koncentracije 4×10^{-3} mol L⁻¹.

Parametri		Titrant			
		CPC	CTAB	HYAMINE 1622	DMIC
Skok potencijala u EP* [mV]		346,6	305,9	280,0	377,5
Vrijednost potencijala u EP [mV] ^{a)}		237,4 ± 8,2	166,8 ± 2,8	176,0 ± 6,2	200,6 ± 11,7
Prva derivacija u EP [mV/mL] ^{a)}		60,7 ± 1,5	57,7 ± 1,5	50,2 ± 0,4	58,0 ± 2,6
Točnost/%		101,7	102,3	108,4	111,2
Preciznost	SD**	0,807	0,644	0,610	0,836
	RSO	0,0079	0,0063	0,0056	0,0075
	CV***	0,793	0,630	0,563	0,752

a) prosjek 5 mjerenja ± interval pouzdanosti 95 %

*EP (engl. *equivalence point*, završna točka titracije)

**SD (engl. *standard deviation*, standardno odstupanje)

***CV (engl. *coefficient of variation*, koeficijent varijacije)

4.2. Ispitivanje utjecaja koncentracije tenzida na određivanje anionskih tenzida potenciometrijskom titracijom koristeći novi *all-solid-state* DDA-TPB potenciometrijski senzor

Granica detekcije je najmanja koncentracija analita u uzorku koja se određenim pouzdanim analitičkim postupkom može dokazati, ali se njegova koncentracija ne može precizno kvantificirati.

Novi *all-solid-state* DDA-TPB potenciometrijski senzor korišten je za određivanje završne točke potenciometrijske titracije anionskih tenzida. Ispitan je utjecaj koncentracije odabranog titranta (CPC-a) na oblik potenciometrijske titracijske krivulje, s ciljem utvrđivanja najniže koncentracije analita koja daje jasnu točku infleksije u završnim točkama titracije.

Pri potenciometrijskim određivanjima kao analit su korištene četiri otopine NaDDS-a različitih koncentracija (4×10^{-4} mol L⁻¹, 1×10^{-4} mol L⁻¹, 7×10^{-5} mol L⁻¹ i 4×10^{-5} mol L⁻¹). Kao titrant su korištene otopine CPC-a četiri različite koncentracije (4×10^{-4} mol L⁻¹, 1×10^{-4} mol L⁻¹, 7×10^{-5} mol L⁻¹ i 4×10^{-5} mol L⁻¹). Titracijske krivulje imaju karakterističan sigmoidalni oblik. Točke ekvivalencije titracijskih krivulja sa slabije iskazanom infleksijom pri nižim koncentracijama su određene iz derivacijskih krivulja pomoću Savitzky-Golay-Barak metode.

Dobiveni rezultati statističke obrade podataka prikazani su u tablici 6. Podaci su dobiveni na temelju pet ponovljenih potenciometrijskih titracija. Visine skokova potencijala na titracijskim krivuljama pri titraciji NaDDS-a s CPC-om se kreću u području od 197,3 mV za koncentraciju 4×10^{-4} mol L⁻¹ do 55,5 mV za koncentraciju 4×10^{-5} mol L⁻¹.

Tablica 6. Statistika podataka dobivenih na temelju obrade potenciometrijskih titracija NaDDS-a uz različite koncentracije CPC-a kao titranta.

Parametri		Koncentracija titranta [M]			
		4×10^{-4}	1×10^{-4}	7×10^{-5}	4×10^{-5}
Skok potencijala u EP [mV]		197,3	122,4	104,0	55,5
Vrijednost potencijala u EP [mV] ^{a)}		199,3 ± 2,2	199,0 ± 3,9	196,0 ± 2,3	203,0 ± 3,0
Prva derivacija u EP [mV/mL] ^{a)}		18,7 ± 0,2	6,4 ± 0,2	5,0 ± 0,3	2,9 ± 0,1
Točnost/%		104,7	114,4	106,7	107,7
Preciznost	SD	0,426	3,201	2,483	6,771
	RSO	0,0041	0,0280	0,0233	0,0628
	CV	0,407	2,798	2,327	6,284

a) prosjek 5 mjerenja ± interval pouzdanosti 95 %

Na osnovu rezultata prikazanih u tablici 5, potvrđeni su rezultati prihvatljive točnosti i preciznosti pri nižim koncentracijama analita primjenom novorazvijenog senzora.

4.3. Analiza realnih uzoraka koristeći novi *all-solid-state* DDA-TPB potenciometrijski senzor

Primjena novog *all-solid-state* potenciometrijskog senzora na bazi DDA-TPB-a kao senzorskog materijala za određivanje sadržaja anionskih tenzida u komercijalnim uzorcima jedan je od glavnih ciljeva ovog diplomskog rada.

Ispitana je primjena novorazvijenog senzora za određivanje anionskih tenzida u tri komercijalna proizvoda (dva detergenta za pranje posuđa i kapsule za pranje rublja) različitog sastava s obzirom na koncentraciju anionskih tenzida i prisutnost drugih tvari. Kao titrant je korištena otopina CPC-a ($c = 4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Svakom uzorku je podešena pH vrijednost na 3 kako bi se omogućila titracija samo anionskih tenzida, dok se sapuni eliminiraju jer su u potpunosti ili djelomično neutralizirani ili inaktivirani pri niskom pH.

U svrhu provjeravanja točnosti i utjecaja smetajućih tvari u komercijalnim uzorcima na dobivene rezultate, upotrebljena je metoda standardnog dodatka. U sve ispitivane otopine uzoraka dodano je 2 mL otopine NaDDS-a koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ i određena je završna točka titracije.

Koncentracija anionskih tenzida u komercijalnim proizvodima (c_1) određena je iz volumena otopine komercijalnog proizvoda (V_1), volumena titranta za postizanje točke ekvivalencije (V_2) i koncentracije otopine titranta (c_2) prema jednadžbi 6:

$$c_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1} \quad (6).$$

Postotak anionskih tenzida u komercijalnim proizvodima (w) je izračunat iz koncentracije anionskih tenzida u komercijalnim proizvodima (c_1), molarne mase DBS-a ($M_r = 348,48 \text{ g mol}^{-1}$) i masene koncentracije otopine komercijalnog proizvoda (γ) prema jednadžbi 7:

$$w = \frac{c_1 \cdot M_r (\text{DBS})}{\gamma} \quad (7).$$

Množina NaDDS-a (n_1) koja je pronađena u otopini nakon dodatka 2 mL standardne otopine NaDDS-a ($c = 4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) određena je iz volumena titranta u točki ekvivalencije (V_2), volumena titranta u točki ekvivalencije nakon dodatka otopine NaDDS-a (V_3) i koncentracije otopine titranta (c_2) prema jednadžbi 8:

$$n_1 = (V_3 - V_2) \cdot c_2 \quad (8).$$

Iskorištenje (η), kojim se opisuje djelotvornost novog *all-solid-state* potenciometrijskog senzora za određivanje anionskih tenzida u komercijalnim uzorcima, je određeno iz množine NaDDS-a nađenog u uzorku nakon dodatka 2 mL standardne otopine NaDDS-a (n_1) i množine dodane otopine NaDDS-a (n_2) prema jednadžbi 9:

$$\eta = \frac{n_1}{n_2} \cdot 100 \% \quad (9).$$

Kao indikator završne točke titracije u potenciometrijskim titracijama je korišten novi *all-solid-state* potenciometrijski senzor s DDA-TPB-om kao senzorskim materijalom.

Rezultati dobiveni potenciometrijskom titracijom koristeći novi *all-solid-state* DDA-TPB potenciometrijski senzor za određivanje sadržaja anionskih tenzida u komercijalnim proizvodima uz rezultate dobivene metodom standardnog dodatka prikazani su u tablici 7. Kao titrant je korištena otopina CPC-a ($c = 4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Podaci su dobiveni na temelju pet ponovljenih potenciometrijskih titracija.

Primjenom metode standardnog dodatka otopine NaDDS-a, može se zaključiti da novi *all-solid-state* DDA-TPB potenciometrijski senzor pokazuje zadovoljavajuću preciznost i točnost određivanja anionskih tenzida u komercijalnim proizvodima.

Tablica 7. Rezultati dobiveni iz potenciometrijskih titracija tri komercijalna proizvoda bez i uz dodatak poznate količine otopine NaDDS-a korištenjem novog *all-solid-state* potenciometrijskog senzora za detekciju završne točke titracije i otopine CPC-a ($c = 4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) kao titranta.

Proizvod	ANS* nađeno [mol L ⁻¹] ± RSD [%] ^{a)}	% ANS* u uzorku	NaDDS dodano [mol]	NaDDS nađeno [mol L ⁻¹] ± RSD [%] ^{a)}	Iskorištenje [%] ^{a)}
Detergent za pranje posuda (Planet Pure)	$8,63 \times 10^{-4} \pm$ 0,01	$6,02 \pm 0,01$	8×10^{-6}	$8,23 \times 10^{-6} \pm$ 0,01	102,91
Kapsule za pranje rublja (Ariel)	$7,13 \times 10^{-3} \pm$ 0,04	$49,68 \pm 0,04$	8×10^{-6}	$8,39 \times 10^{-6} \pm$ 0,05	106,07
Detergent za pranje posuda (Jar)	$1,51 \times 10^{-3} \pm$ 0,03	$10,55 \pm 0,03$	8×10^{-6}	$8,83 \times 10^{-6} \pm$ 0,01	110,41

a) prosjek 5 mjerenja ± interval pouzdanosti 95 %

*ANS (engl. *Anionic Surfactants*)

5. ZAKLJUČAK

Razvijen je novi *all-solid-state* potenciometrijski senzor za određivanje anionskih tenzida. Za izradu senzora korišteno je PVC tijelo unutar kojega se nalazi grafitni štapić, dok je membrana senzora bila pripravljena od DDA-TPB-a kao senzorskog materijala, grafita i *o*-NPOE-a kao plastifikatora.

Provedena su mjerenja u svrhu odabira najpogodnijeg kationskog titranta za određivanje anionskih tenzida. Ispitana su četiri različita titranta (CPC, CTAB, Hyamine 1622 i DMIC) koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Kao analit je korišten anionski tenzid NaDDS koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Sva četiri odabrana titranta pokazala su zadovoljavajuću točnost i preciznost prilikom određivanja anionskih tenzida. Titracijske krivulje za NaDDS uz CPC kao korišteni titrant pokazale su visok skok potencijala od 346,6 mV i oštru infleksiju u završnim točkama titracije. Korištenjem CPC-a kao titranta postignuti su najtočniji rezultati. Na temelju toga, CPC je odabran kao najpogodniji titrant za određivanje anionskih tenzida u daljnjim ispitivanjima.

Ispitan je utjecaj koncentracije prethodno odabranog titranta (CPC-a) na oblik potenciometrijske titracijske krivulje za titraciju NaDDS-a. Odabrane su četiri različite koncentracije analita i titranta ($4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ i $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) i provedene potenciometrijske titracije. Visine skokova potencijala pri titraciji NaDDS-a s CPC-om kreću se u intervalu od 197,3 mV za koncentraciju $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do 55,5 mV za koncentraciju $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Primjenjivost novog *all-solid-state* potenciometrijskog senzora za određivanje anionskih tenzida je ispitana u tri komercijalna proizvoda koja sadrže različite koncentracije anionskih tenzida. Točnost je ispitana primjenom metode standardnog dodatka otopine NaDDS-a. Izračunato je iskorištenje iz utroška titranta CPC-a za titraciju uzorka bez dodatka i s poznatim dodatkom otopine NaDDS-a. Rezultati su pokazali zadovoljavajuću preciznost i točnost prilikom određivanja sadržaja anionskih tenzida u različitim sredstvima za pranje pomoću novog *all-solid-state* potenciometrijskog senzora kao detektora završne točke titracije. Iskorištenja se kreću u rasponu od 102,91 do 110,41 %.

Primjena novog *all-solid-state* potenciometrijskog senzora predstavlja jeftinu i ekološku prihvatljivu metodu za određivanje anionskih tenzida u realnim uzorcima. Senzor je jednostavan za uporabu te pokazuje dobru točnost, preciznost, pouzdanost i selektivnost za anionske tenzide. Metoda je ekološki prihvatljiva, jer ne zahtjeva štetna organska otapala. Omogućuje određivanje završne točke titracije pomoću programiranog softvera i uređaja, bez potrebe za vizualnom detekcijom.

6. POPIS LITERATURE

- [1] O. Galović, M. Samardžić, M. Hajduković, M. Sak-Bosnar, A New Graphene-based Surfactant Sensor for the Determination of Anionic Surfactants in Real Samples. *Sens. Actuators, B* **2016**, *236*, 257-267.
- [2] H. M. J. van Eijk, F. A. Majoor, Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Eds: B. Caballero, P. Finglas, F. Toldra), Academic Press, Amsterdam, **2003**, 1379-1381.
- [3] J. Lizondo-Sabater, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, M. J. Seguí, J. Soto, Ion-selective electrodes for anionic surfactants using a cyclam derivative as ionophore. *Talanta* **2008**, *75*, 317-325.
- [4] M. J. Seguí, J. Lizondo-Sabater, R. Martínez-Máñez, T. Pardo, F. Sancenón, J. Soto, Ion-selective electrodes for anionic surfactants using a new aza-oxa-cycloalkane as active ionophore. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *525*, 83-90.
- [5] G. Martins, M. F. Reis Gavazzoni Dias, *Hair Cosmeceuticals. // Alopecia (1st edition) / Marya Miteva*. Amsterdam: Elsevier, **2019**. 285-293.
- [6] I. Rezić, T. Pušić, Lj. Bokić, Preliminary Testing for Anionic, Cationic and Non-ionic Surfactants Determination. *Kem. Ind.* **2007**, *56*, 557-560.
- [7] N. Glumac, N. Sakač, M. Jozanović, N. Novotni-Horčička. Tenzidi: Metode određivanja i uklanjanja tenzida iz okoliša. // Zbornik radova Međimurskog veleučilišta u Čakovcu / Igor Klopotan. Čakovec: Međunarodno veleučilište u Čakovcu, **2022**. Str. 14-21.
- [8] B. E. Rapp, *Surface Tension. // Microfluidics: Modeling, Mechanics and Mathematics (2nd edition) / Bastian E. Rapp*. United States: Elsevier, **2017**. 421-444.
- [9] D. Myers, *Surfactant Science and Technology (3rd edition)*, New Jersey, John Wiley & Sons, **2006**, str. 7-16, 48-65, 94-94.
- [10] T. Ivanković, J. Hrenović, Surfactants in the environment. *Arh Hig Rada Toksikol* **2010**, *61*, 95-109.
- [11] M. Hajduković, Određivanje anionskih tenzida u realnim sustavima metodom injektiranja u protok, postdiplomski specijalistički, Poslijediplomski specijalistički interdisciplinarni studij Zaštita prirode i okoliša, Osijek, 2016.

- [12] N. Glumac, N. Sakač, M. Remetović, M. Jozanović, N. Novotni-Horčička. Utjecaj površinski aktivnih tvari na okoliš. // Zbornik radova Međimurskog veleučilišta u Čakovcu / Igor Klopotan. Čakovec: Međunarodno veleučilište u Čakovcu, **2020**. Str. 7-14.
- [13] I. Pintarić, Ispitivanje odzivnih karakteristika senzora s funkcionaliziranim ugljikovim nanocjevčicama na anionske tenzide, Završni rad, Odjel za kemiju, 2019.
- [14] M. Sak-Bosnar, Odabrana poglavlja analitičke kemije. URL: <https://www.slideserve.com/jafari/odabrana-poglavlja-analiti-ke-kemije> (7. 6. 2024.)
- [15] S. Tamjidi, B. Kamyab Moghadas, H. Esmaeili, F. Shakerian Khoo, G. Gholami, M. Ghasemi, Improving the surface properties of adsorbents by surfactants and their role in the removal of toxic metals from wastewater: A review study. *Process Saf. Environ. Prot.* **2021**, *148*, 775-795.
- [16] O. T. Isaac, H. Pu, B. A. Oni, F. A. Samson, Surfactants employed in conventional and unconventional reservoirs for enhanced oil recovery – A review. *Energy Rep.* **2022**, *8*, 2806-2830.
- [17] O. Galović, M. Samardžić, S. Petrušić, M. Sak-Bosnar, A New Sensing Material for the Potentiometric Determination of Anionic Surfactants in Commercial Products. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2014**, *9*, 3802-2818.
- [18] D. G. Hayes, G. A. Smith, Biobased Surfactants: *Overview and Industrial State of the Art*. // Biobased Surfactants (2nd edition) / Douglas G. Hayes et al. United States: Elsevier, **2019**. Str. 3-38.
- [19] A. B. Caracciolo, M. Cardoni, T. Pescatore, L. Patrolecco, Characteristics and environmental fate of the anionic surfactant sodium lauryl ether sulphate (SLES) used as the main component in foaming agents for mechanized tunneling. *Environ. Pollut.* **2017**, *226*, 94-103.
- [20] T. F. Tadros, *Applied Surfactants: Principles and Applications*, New Jersey, John Wiley & Sons, **2006**, str. 2-6.
- [21] WordPress. URL: <https://tommakpneuma.wordpress.com/2011/05/07/how-does-detergent-work/> (8. 6. 2024.)
- [22] G. Könecker, J. Regelman, S. Belanger, K. Gamon, R. Sedlak, Environmental properties and aquatic hazard assessment of anionic surfactants: Physico-chemical, environmental fate and ecotoxicity properties. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2011**, *74*, 1445-1460.
- [23] J. Bhatt, A. K. Rai, M. Gupta, S. Vyas, R. Ameta, S. C. Ameta, A. Chavoshani, M. Hashemi, Surfactants: an emerging face of pollution. // Micropollutants and Challenges (Emerging in the

Aquatic Environments and Treatment Processes) (1st edition) / Afsane Chavoshani et al. Amsterdam: Elsevier, **2020**. Str. 145-178.

[24] A. Wibbertmann, I. Mangelsdorf, K. Gamon, R. Sedlak, Toxicological properties and risk assessment of the anionic surfactants category: Alkyl sulfates, primary alkane sulfonates, and alpha-olefin sulfonates. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2011**, *74*, 1089-1106.

[25] Michigan State University, Chapter 22 – Introduction to Electroanalytical Chemistry. URL: <https://www2.chemistry.msu.edu/courses/cem434/Chapter%2022%20%E2%80%93%20Introduction%20to%20Electroanalytical%20Chemistry.pdf> (10. 6. 2024.)

[26] S. M. Khopkar, *Electroanalytical Methods: Potentiometry*. // Basic Concepts of Analytical Chemistry (2nd edition) / Shripad Moreshwar Khopkar. New Delhi: New Age International, **1988**. Str. 382-401.

[27] M. Hajduković, Fizikalno-kemijska i analitička karakterizacija funkcionaliziranih nanomaterijala kao potencijalnih tenzidnih senzora, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.

[28] Chemistry LibreTexts. URL: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.1_\(Harvey\)/11%3A_Electrochemical_Methods/11.02%3A_Potentiometric_Methods](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.1_(Harvey)/11%3A_Electrochemical_Methods/11.02%3A_Potentiometric_Methods) (10. 6. 2024.)

[29] Science Info. URL: <https://scienceinfo.com/potentiometry-types-electrodes-advantages/> (10. 6. 2024.)

[30] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Zagreb, Mediaprint – tiskara Hrastić d.o.o., **2009**, str. 95-99, 289-293.

[31] M. Telting-Diaz, Y. Qin, *Potentiometry*. // Comprehensive Analytical Chemistry / Adrian Covaci et al. Amsterdam: Elsevier, **2006**. Str. 625-659.

[32] M. J. Seguí, J. Lizondo-Sabater, A. Benito, R. Martínez-Máñez, T. Pardo, F. Sancenón, J. Soto, A new ion-selective electrode for anionic surfactants. *Talanta* **2007**, *71*, 333–338.

[33] M. Buzuk, Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.

7. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Ivan Pritišanac
Mjesto i datum rođenja: Našice, 25. travnja 2000.
Državljanstvo: hrvatsko
E-adresa: ivan.pritisanac4@gmail.com
Telefonski broj: (+385) 916336191

Obrazovanje

2022. – 2024. Diplomski sveučilišni studij Kemija; istraživački smjer
Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
2019. – 2022. Sveučilišni prijediplomski studij Kemija
Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Tema završnog rada: *Optimizacija metode ekstrakcije vitamina E iz realnih uzoraka*
2015. – 2019. Srednja škola Isidora Kršnjavoga Našice
smjer: jezična gimnazija

Osobne vještine

Materinski jezik: hrvatski jezik
Strani jezici: engleski i njemački jezik
Rad na računalu, društvene mreže, internet, komunikacijski programi (Zoom, Skype)
Računalne vještine: MS Office sustav (Word, Excel, Powerpoint)

Stručna praksa

11. 4. 2023. – 14. 4. 2023. Inspecto d.o.o.

Osobna postignuća

STEM stipendija za akademsku godinu 2020./2021., 2021./2022., 2022./2023.

Pročelnička nagrada za najboljeg studenta 2. godine preddiplomskog sveučilišnog studija kemija za akademsku 2020./2021. godinu

Pročelnička nagrada za najboljeg studenta 3. godine preddiplomskog sveučilišnog studija kemija za akademsku 2021./2022. godinu

Pročelnička nagrada za najboljeg studenta 1. godine diplomskog sveučilišnog studija kemija (istraživački smjer) za akademsku 2022./2023. godinu

Sveučilišna stipendija za izvrsnost za akademsku godinu 2023./2024.

Rektorova nagrada za akademsku godinu 2022./2023. za seminarski rad iz kolegija Analitička kemija okoliša, pod naslovom „Arsen u vodi za piće, Metode određivanja“

Lions Club Osijek – posebna godišnja nagrada za najbolje studente Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

DSD (Deutsches Sprachdiplom) njemačka jezična diploma – razina B1 (Srednja škola Isidora Kršnjavoga Našice, 2018. godina)

Sudjelovanja na konferencijama

18. 3. 2023. – 21. 3. 2023. – 28th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers (28HSKIKI), Rovinj (Hrvatska) – postersko izlaganje rada (pasivan sudionik)
naslov rada: *Extraction of Vitamin E from Hens Feed Mixture* (O. Galović, I. Pritišanac, R. Dončić, M. Košević, Z. Kralik, G. Kralik)

Dodatne aktivnosti

„Dani otvorenih vrata Odjela za kemiju“ 2021./2022., 2022./2023, 2023./2024.