

# Sinteza senzorskog materijala cetilpiridinijevog tetrafenil borata

---

Švaganović, Kristijan

Undergraduate thesis / Završni 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:182:731003>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-23**

*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju  
Sveučilišni prijediplomski studij Kemija

Kristijan Švaganović

**SINTEZA SENZORSKOG MATERIJALA  
CETILPIRIDINIJEVOG TETRAFENIL  
BORATA**

Završni rad

Mentorica: doc. dr. sc. Mateja Budetić

Osijek, 2024.

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

Naziv studija: **Sveučilišni prijediplomski studij Kemija**

**Znanstveno područje:** Prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** Kemija

**Znanstvena grana:** Analitička kemija

**SINTEZA SENZORSKOG MATERIJALA CETILPIRIDINIJEVOG TETRAFENIL BORATA  
KRISTIJAN ŠVAGANOVIĆ**

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

**Mentorica:** doc. dr. sc. Mateja Budetić

**Sažetak:** Anionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje smanjuju površinsku napetost, a strukturno su sastavljeni od hidrofobne i hidrofilne skupine. Disocijacijom u vodenim otopinama nastaju negativno nabijeni organski anioni. Ova vrsta tenzida je prisutna u komercijalnim sredstvima za čišćenje i u proizvodima za osobnu higijenu. Jedna od mogućnosti određivanja anionskih tenzida jest putem potenciometrijskih senzora. Najvažnija komponenta potenciometrijskih senzora je membrana, koja je sastavljena od ionofora, plastifikatora i PVC-a, a ionofori su ključan dio jer omogućuju selektivno i reverzibilno vezanje iona analita, što omogućuje njihovo određivanje. Sintezom ionskog para cetilpiridinijevog tetrafenil borata (CP-TPB) omogućava se njegova ugradnja u polimernu membranu potenciometrijskih senzora, koji služe za određivanje anionskih tenzida.

**Ključne riječi:** *anionski tenzidi, ionofor, polimerne membrane.*

**Jezik izvornika:** hrvatski jezik

**Završni rad obuhvaća:** 20 stranica, 10 slika, 2 tablice, 19 literaturnih navoda

**Rad prihvaćen:** 24. srpnja 2024.

**Stručno povjerenstvo za ocjenu rada:**

1. doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji, predsjednik
2. doc. dr. sc. Mateja Budetić, mentorica i članica
3. izv. prof. dr. sc. Marija Jozanović, članica
4. izv. prof. dr. sc. Martina Šrajter Gajdošik, zamjena člana

**Rad je pohranjen:** Knjižnica Odjela za kemiju, Kuhačeva 20, 31 000 Osijek

Repozitorij Odjela za kemiju, Osijek

University name: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek – Department of Chemistry**

Name of study programme: **University Undergraduate study programme in Chemistry**

**Scientific area:** Natural sciences

**Scientific field:** Chemistry

**Scientific branch:** Analytical chemistry

**SYNTHESIS OF THE SENSORIC MATERIAL CETYLPYRIDINIUM TETRAPHENYL BORATE**  
**KRISTIЈAN ŠVAGANOVIĆ**

**The paper was created on:** Department of Chemistry

**Supervisor:** doc. dr. sc. Mateja Budetić

**Abstract:** Anionic surfactants are surface-active compounds that reduce surface tension and are composed of hydrophilic and hydrophobic group. Dissociation in aqueous solutions produces negatively charged organic anions. This type of surfactant is present in commercial cleaning products and hygiene products. One of the possibilities of detecting anionic surfactants is through potentiometric sensors. The most important component of the potentiometric sensors is the membrane, which is composed of ionophores, plasticizers and PVC, and ionophores are a key part of membranes because they enable selective and reversible binding of analyte ions, which enables their detection. The synthesis of ion pair cetylpyridinium tetraphenyl borate (CP-TPB) enables its incorporation in the polymer membrane of potentiometric sensors, which are used to detection of the anionic surfactants.

**Keywords:** *anionic surfactants, ionophor, polymer membranes.*

**Original language:** Croatian language

**Thesis includes:** 20 pages, 10 figures, 2 tables, 19 references

**Thesis accepted:** 24th July 2024

**Reviewers:**

1. Aleksandar Sečenji, PhD, assistant prof., chairman
2. Mateja Budetić, PhD, assistant prof., mentor and member
3. Marija Jozanović, PhD, associate prof., member
4. Martina Šrajer Gajdošik, PhD, associate prof., alternate member

**Thesis deposited on:** Library of the Department of Chemistry, Ulica Franje Kuhača 20, Osijek

Repository of the Department of Chemistry, Osijek

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. LITERATURNI PREGLED .....	2
2.1. Tenzidi .....	2
2.2. Karakterizacija .....	4
2.3. Anionski tenzidi .....	7
2.4. Potenciometrija .....	8
2.5. Ion-selektivne elektrode .....	10
2.6. Ionofori .....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	13
3.1. Korištene kemikalije i pribor .....	13
3.2. Postupak sinteze cetilpiridinijevog tetrafenil borata .....	14
3.3. Ekstrakcija nastalog spoja .....	15
4. ZAKLJUČAK .....	18
5. LITERATURA .....	19

## 1. UVOD

Kemijski senzori su uređaji koji pretvaraju informacije dobivene od određene kemijske vrste u detektabilan signal. Neki kemijski senzori sadrže ionofore kao aktivnu komponentu. Ionofori su neutralne ili anorganske molekule koje omogućuju selektivno vezanje iona. Kemijski senzori temeljeni na ionoforima uključuju potenciometrijske senzore, ion-selektivne konduktometrijske senzore i optode, a sve tri vrste senzora djeluju prema sličnom principu. Ovi senzori se koriste prvenstveno za analizu vodenih uzoraka, poput krvi, urina i drugih bioloških tekućina, industrijskih i laboratorijskih voda te prirodnih i otpadnih voda [1].

Potenciometrijski senzori nalaze široku primjenu u raznim analizama. Danas je posebno važno jednostavno, brzo i jeftino određivati anionske tenzide, prisutne u deterdžentima i sredstvima za čišćenje, čime se omogućuje kontrola kvalitete voda i okoliša, a time i zaštita ljudskog zdravlja [12,20].

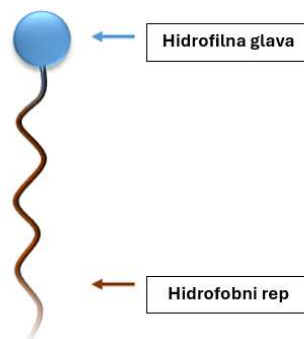
Cilj ovog završnog rada je sintetizirati senzorski materijal cetilpiridinijev tetrafenil borat (CP-TPB) koji može biti sastavni dio membrane potenciometrijskog senzora, koji će omogućiti selektivno i specifično određivanje anionskih tenzida.

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Tenzidi

Tenzidi, odnosno površinski aktivne tvari (engl. *surface active agents* ili *surfactants*), pripadaju skupini organskih spojeva koji se sastoje od liofilne (ima afinitet prema otapalu) i liofobne (nema afinitet prema otapalu) skupine u sastavu molekule. Kada se kao otapalo za tenzid koristi voda, ti izrazi postaju hidrofilne, odnosno hidrofobne skupine [3]. Svojom strukturom, tenzidi omogućuju smanjenje površinske napetosti kapljevine (najčešće vode) tako da smanjuju utjecaj sila koje djeluju na granicama dviju faza, omogućujući nastanak pjene te stvaranje emulzija s kapljevinama koje se inače ne miješaju s vodom (npr. ulja) te vodene suspenzije s tvarima koje voda ne kvasi (npr. masnoće) [4].

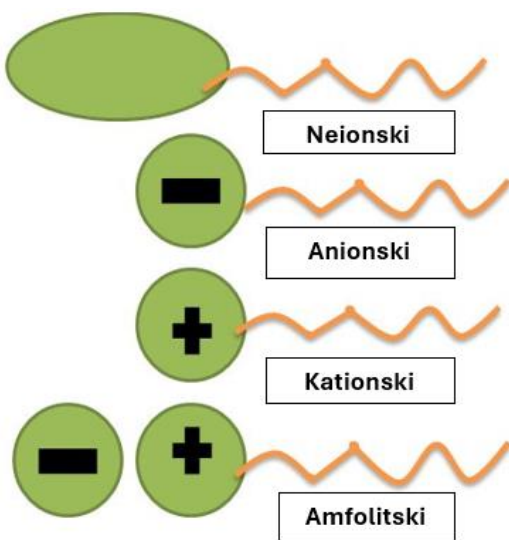
Tenzidi se mogu pronaći u prirodi, najčešće u sastavu staničnih membrana u obliku fosfolipida, ali se mogu i sintetizirati. Sintetski tenzidi nalaze se u proizvodima kao što su praškasti deterdženti, šamponi, tekući deterdženti i kozmetički preparati. Kako je već spomenuto, u njihovom sastavu nalazi se hidrofilna i hidrofobna skupina, što ih čini bifunkcionalnim spojevima (Slika 1). Hidrofilna skupina je polarna i čini tenzid topljivim u vodi ili drugim polarnim otapalima, dok je hidrofobna skupina nepolarna i osigurava topljivost tenzida u nepolarnim otapalima, poput ulja. Hidrofilna skupina često je nabijena pozitivno ili negativno, dok hidrofobnu skupinu čini dugi ugljikovodični lanac koji je nenabijen. U sastavu hidrofilne skupine mogu se pronaći ioni (sulfonati, sulfati, karbonati, fosfati ili kvaterne amonijeve soli), neke polarne skupine (primarni amini, sulfoksidi, fosfoksidi) te nepolarne skupine koje sadrže elektronegativni atom (eteri, aldehidi, ketoni, esteri, amidi, amini) [4].



*Slika 1. Prikaz strukture monomera tenzida [5].*

Prema hidrofilnom dijelu molekule i njihovom elektrokemijskom ponašanju, dijele se na sljedeće skupine, što je slikovito prikazano na slici 2.:

- 1) Anionske tenzide (ANS) – površinski aktivne tvari koje u vodenim otopinama ioniziraju na negativno nabijene ione s površinskom aktivnošću, najčešće dolaze u sastavu praškastih deterdženata ili proizvoda za osobnu higijenu;
- 2) Kationske tenzide (CATS) – površinski aktivne tvari koje u vodenim otopinama ioniziraju na pozitivno nabijene ione s površinskom aktivnošću (primjerice omekšivači);
- 3) Neionske tenzide – površinski aktivne tvari koje ne disociraju u vodenim otopinama, a njihova topljivost je uzrokovana funkcionalnim skupinama u njihovoj strukturi;
- 4) Amfolitske tenzide – površinski aktivne tvari koje sadrže jednu ili više funkcionalnih skupina koje mogu disocijacijom u vodi dobiti obilježja kationskih ili anionskih tenzida [6].



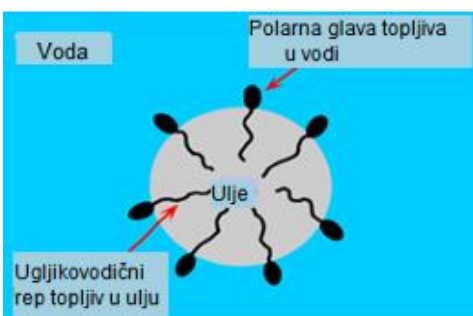
*Slika 2. Slikoviti prikaz vrsta tenzida [6].*



## 2.2. Karakterizacija

Molekulska struktura tenzida odgovorna je za njihova svojstva, kao što su adsorpcija i samoudruživanje molekula.

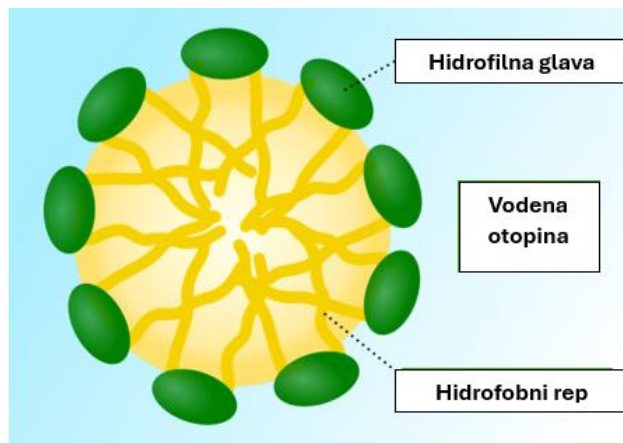
Adsorpcija se definira kao nakupljanje tenzidnih molekula na granici dviju faza (Slika 3.). Ova osobina tenzida uočljiva je pjenjenjem, emulgiranjem ili kvašenjem na površini otopine. U procesu adsorpcije hidrofilni dio je okrenut vodi, a hidrofobni prema uljnoj fazi [7].



*Slika 3. Slikoviti prikaz adsorpcije tenzida [9].*

Molekulsko samoudruživanje je proces u kojem se molekule tenzida spontano organiziraju u složene strukture. Ovaj proces uključuje formiranje micela, dvosloja te tekućih kristala. Kod formiranja micela hidrofobni repovi se nalaze izvan vode, a hidrofilne glave u vodi (Slika 4). U jednoj se miceli obično nalazi nekoliko stotina molekula tenzida (monomera), a poprimaju oblike poput: kuglastih, cilindričnih, heksagonalno cilindričnih ili laminarnih struktura. Molekulsko samoudruživanje će se dogoditi kada se postigne CMC ili kritična micelarna koncentracija, tj. granična koncentracija do koje tenzidi postoje kao monomeri, a kada koncentracija prijeđe graničnu vrijednost, dolazi do stvaranja micela, tj. agregata koji su u ravnoteži s monomerima. Većina se micela najčešće izražava agregacijskim brojem koji govori od koliko se monomernih jedinica sastoji micela. Veličina micela izražava se nekim od dimenzijskih veličina pa se tako kod sfernih izražava promjerom, a može se izražavati i micelarnom masom, tj. ukupnom masom svih molekula od kojih se micela sastoji [7]. U vodenim se otopinama molekule vode vežu na polarne skupine tenzida te tvore vodikove mostove, nastojeći ih zadržati u otopini solvatanjem. Nasuprot tome, molekule vode nastoje hidrofobne dijelove istisnuti iz otopine zbog hidrofobnog efekta. Stvaranje agregata kada je prisutno više molekula tenzida posljedica je hidrofobnog efekta.

Nadalje, kod razrijeđenih otopina agregati su obično u obliku dimera, stabilni su i ne razdvajaju se, a kod koncentriranijih otopina dolazi do formiranja termodinamički stabilnih micela [10].



*Slika 4. Prikaz strukture micela [11].*

Između molekula tenzida javljaju se sile koje sprječavaju formiranje micela. Potonje sile javljaju se između hidrofilnih dijelova zbog njihova međusobnog odbijanja. Kod micela ionskih tenzida, odbijanje hidrofilnih skupina događa se zbog disocijacije i prisutnosti istoimenih naboja. S druge strane, kod molekula neionskih tenzida, hidrofilne skupine teže prelasku u otopinu zbog djelovanja osmotskih sila, odnosno razlike u koncentracijama ovih skupina u otopini i na površini micela. U području CMC-a pri kojem dolazi do formiranja micela, dolazi i do promjena svojstava otopine tenzida koje se očituju u promjeni osmotskog tlaka, površinske napetosti, električne vodljivosti, refleksije svjetla (promjena bistroće otopine) i dr. Mjerenjem promjena u ovim svojstvima moguće je odrediti i kritičnu koncentraciju za stvaranje micela. Topljivost tenzida naglo raste pri nekoj kritičnoj temperaturi tzv. Kraftova točka. Pri temperaturama nižim od Kraftove, topljivost tenzida je mala i slabo se mijenja s promjenom temperature, a koncentracija tenzida u otapalu nije dovoljna da se formiraju micelle, tj. nije prijeđena CMC. Međutim, iznad Kraftove točke i uz uvjet da je zadovoljena CMC, u otopini su prisutne i micelle visoke topljivosti pa raste i količina otopljenog tenzida.

U razrijeđenim otopinama tenzida, kod koncentracija koje ne prelaze CMC, dolazi do formiranja micela sfernog oblika, a u njima je najčešće agregirano 20 – 100 molekula.

Koncentracije otopina tenzida u kojima su micelle sfernog oblika variraju, ali obično ne prelaze 10 %. Pri većim koncentracijama dolazi do formiranja cilindričnih oblika micela. Daljnjim se povećanjem koncentracije cilindrične slagaline udružuju u heksagonalne agregate, a posljednji oblik i najveći – lamelarni oblik micela, koji je prisutan pri najvećim koncentracijama tenzida u otopini i sastavljen je od bimolekularnih paralelnih slojeva s paralelno postavljenim polarnim glavama.

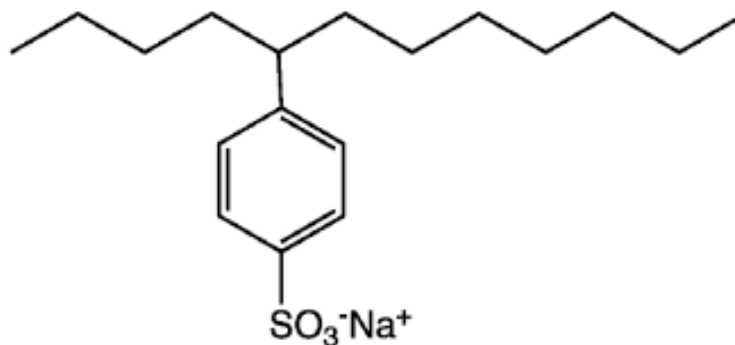
Neki od faktora koji utječu na CMC i veličinu micela su:

- duljina ugljikovodičnog lanca – kod svih tenzida koji u svojem sastavu imaju ugljikovodični lanac, povećanjem istoga opada CMC;
- priroda i položaj polarne skupine – što je polarna skupina bliže sredini ugljikovodičnog lanca, raste i CMC;
- udio polarnih i nepolarnih dijelova u molekuli tenzida – što je više polarnih skupina, veća je i CMC, utjecaj puno više vidljiv kod ioniziranih polarnih skupina ionskih tenzida, nego polarnih skupina neionskih tenzida;
- temperatura – kod ionskih tenzida povećanjem temperature CMC prvo opada do 25 °C pa zatim raste, a kod neionskih se povećanjem temperature CMC smanjuje;
- prisutnost nekih drugih tvari – mnoge tvari koje su u vodi netopljive mogu se otopiti u vodenoj otopini tenzida, što omogućava solubilizacija koja je moguća pri koncentracijama tenzida većima od CMC-a [10].

### 2.3. Anionski tenzidi

Anionski tenzidi su najzastupljenija vrsta tenzida u sredstvima za čišćenje [3]. Klasificiraju se prema kemijskom sastavu polarnog dijela molekule:

- 1) Sulfonati:
  - a) aromatski (alkilbenzen sulfonati (primjer: natrijev dodecilbenzen sulfonat (NaDBS, Slika 5.)), alkiltoluen sulfonati, alkilksilen sulfonati i alkilnaftalen sulfonati);
  - b) alifatski:  $\alpha$ -olfen sulfonati, aljan sulfonati i sulfo sukcinati;
- 2) Sulfati: alkil sulfati (primjerice lauril sulfat, alkil eter sulfati (npr. natrij lauril eter sulfat);
- 3) Fosfatni esteri: monoesteri, diesteri, triesteri;
- 4) Karboksilati: sapuni, acil isetionati i taurati [12].



*Slika 5. Prikaz strukture NaDBS-a [13].*

Primjena anionskih tenzida zasniva se na kemijskoj strukturi, a neki od primjera upotrebe ovih spojeva su: sredstva za čišćenje, sredstva za pranje rublja i čišćenje površina, u tekućim deterdžentima, u deterdžentima za čišćenje metala, u sredstvima za dispergiranje, kao emulgatori i močila, u kozmetici, u tekstilnoj industriji (stvaraju antistatički efekt pa se koriste kao tekstilna pomoćna sredstva) itd. [12].

Međutim, prekomjerno korištenje sredstava koji sadrže anionske tenzide može dovesti do teških posljedica za okoliš. Naime, do danas su značajne količine anionskih tenzida otkrivene kako u otpadnim vodama, tako i u prirodnim sustavima voda (rijeke, jezera). Opasnost ovih tvari očituje se u njihovom vezanju za mikroorganizme, jer oni tada gube svoju funkciju i ne doprinose ekosustavu. Iz tog razloga je važno analizirati prisutnost anionskih tenzida u okolišu te kontinuirano razvijati nove metode za njihovo određivanje. Među metodama koje se koriste su spektroskopske, kromatografske i potenciometrijske (uz upotrebu ion-selektivnih elektroda), koje u posljednje vrijeme bilježe napredak u razvoju novih senzora. Ovaj razvoj je ključan za unapređenje preciznosti i brzine analize, što je od velike važnosti za zaštitu okoliša i ljudskog zdravlja [19].

## 2.4. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda, koja se temelji na mjerenju razlike potencijala u otopini elektrolita između referentne i indikatorske elektrode u elektrokemijskoj ćeliji pri ravnotežnim uvjetima. Izmjereni potencijal je proporcionalan logaritmu aktiviteta proučavane vrste, tj. analita. Smatra se korisnom metodom za kvantitativnu analizu zbog malog toka struje kroz sustav, što ne uzrokuje promjenu sastava otopine ili narušava ravnotežu elektroda. Štoviše, ova metoda analize je jednostavna za izvođenje, koristi se jednostavna aparatura, vrijeme odziva je kratko, granica detekcije je relativno niska i selektivnost je visoka [7].

Referentna elektroda je polučlanak poznatog elektrodnog potencijala koji je neovisan o koncentraciji analita ili drugih prisutnih iona. Standardna vodikova elektroda (SVE) univerzalna je elektroda prema kojoj se određuju potencijali svih ostalih referentnih elektroda. Neke od najkorištenijih referentnih elektroda jesu: kalomelova elektroda i elektroda srebro/srebrov klorid. S druge strane, indikatorske elektrode, razvijaju potencijal ( $E_{ind}$ ) koji je ovisan o aktivitetu analita, a promjenjiv je s promjenom aktiviteta iona prisutnih u elektrokemijskoj ćeliji i njihov je odziv brz i ponovljiv s obzirom na koncentraciju iona ili skupine iona analita [2]. One služe za precizno mjerenje koncentracija iona u različitim otopinama. Postoji nekoliko vrsta indikatroskih elektroda koje se razlikuju po principu mjerenja i specifičnim primjenama. Glavne kategorije uključuju: staklene elektrode, metalne elektrode, redoks elektrode i ion-selektivne elektrode. Osim podjele prema principu mjerenja, indikatorske elektrode razlikuju se i prema materijalu izrade, otpornosti

na kemijske utjecaje, stabilnosti signala te osjetljivosti. Uz pravilan odabir indikatorske elektrode postiže se visoka točnost i pouzdanost mjerenja, što je od velike važnosti u analitičkoj kemiji i s njom povezanim disciplinama. Pored referentne i indikatorske elektrode, u potenciometrijskom članku prisutan je i elektrolitski most koji ponajprije ima ulogu sprječavanja miješanja prisutnih otopina i na njemu nastaje kontaktni potencijal ( $E_{kon}$ ) na granici dvaju elektrolita različitih sustava pri prelasku iona niz koncentracijski gradijent, tj. iz otopine veće koncentracije u otopinu manje koncentracije. Kako bi vodljivost bila što veća, koncentracija elektrolita u elektrolitskom mostu mora biti velika, a pri tome mora sadržavati i ione približno jednake pokretljivosti kako bi difuzni potencijal bio što manji [13]. Iz tog se razloga kao aktivna tvar u elektrolitskom mostu najčešće nalazi zasićena otopina kalijeva klorida. Elektrodni potencijal koji nastaje u potenciometrijskim ćelijama izražava se Nernstovom jednačbom (1).:

$$E = E^0 + \frac{2,303 \cdot RT}{nF} \log a \quad (1)$$

pri čemu je:

$E$  – izmjereni elektrodni potencijal

$E^0$  – standardni elektrodni potencijal

$R$  – opća plinska konstanta ( $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

$T$  – termodinamička temperatura u kelvinima

$n$  – naboj iona

$F$  – Faradayeva konstanta ( $F = 96\,500 \text{ Cmol}^{-1}$ )

$a$  – aktivitet analita [2].

Nernstov zakon vrijedi samo pri idealnim uvjetima, tj. kada elektroda daje odziv samo na ione analita, a ne na ostale ione prisutne u sustavu. Pojam aktivitet ( $a$ ) označava termodinamičku veličinu, odnosno interakcije molekula u sustavu koji nije idealan, a predstavlja efektivnu koncentraciju iona. Pri povećanju koncentracije čestica smanjuje se efektivna koncentracija iona u otopini, a aktivitet se na jednostavniji način definira kao produkt koeficijenta aktiviteta i pripadne koncentracije (Jednačba 2):

$$a = f \cdot c \quad (2)$$

gdje je:

$a$  – aktivitet iona

$f$  – koeficijent aktiviteta

$c$  – množinska koncentracija iona [8].

## 2.5. Ion-selektivne elektrode

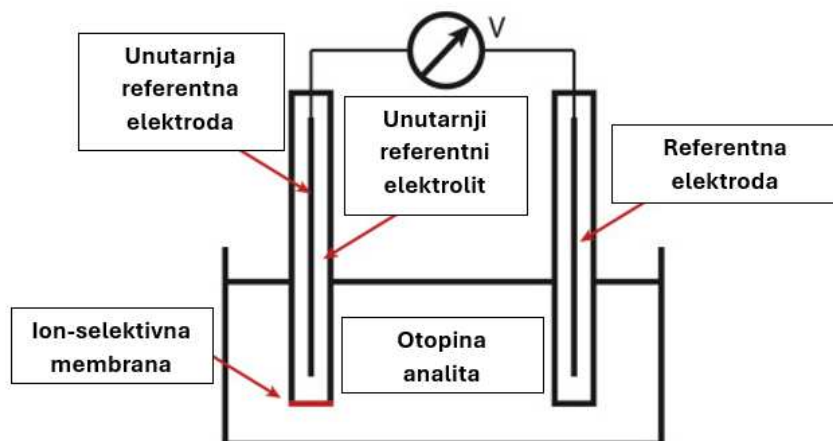
Najzastupljenija skupina elektroda korištena u potenciometrijskim sensorima su ion-selektivne elektrode (ISE), koje se koriste već više od 30 godina za određivanje mnogih spojeva u vodenim otopinama. Primjerice, pH elektroda je najkorištenija ion-selektivna elektroda, koja ima ulogu kemijskog senzora koji reagira na koncentraciju  $H^+$  iona. Potenciometrijske ISE bilježe promjenu aktiviteta promatrane kemijske vrste i pretvaraju je u električni signal proporcionalan toj promjeni aktiviteta

Današnji senzori ključni su za mnoge analitičke tehnike, poglavito u elektroanalitičkim tehnikama. Senzori se razvijaju tako da određuju različite ione pri niskim koncentracijama uz dobru selektivnost i kratko vrijeme odziva. Senzori se koriste za određivanje kemijskih vrsta u različitim uzorcima, a neka su prikazana u tablici 1 [14].

**Tablica 1.** Prikaz korištenja ISE u raznim područjima [14].

Redni broj	Područje analize	Detektirani ion
1.	Voda za piće	$F^-$
2.	Voćni sokovi	$K^+$
3.	Proizvodnja hrane	$NO_3^-$
4.	Agrikultura	$NO_3^-$ , $Cl^-$ , $Ca^{2+}$ , $I^-$ , $NH_4^+$
5.	Eksplozivi	$NO_3^-$ , $Cl^-$ , $F^-$
6.	Medicinska istraživanja	$Ca^{2+}$ , $Cl^-$ , $K^+$
7.	Stomatološka istraživanja	$F^-$

Mjerenje kod ISE-a provodi se u elektrokemijskoj mjernoj ćeliji (Slika 6.) koju čine dva galvanska polučlanka: ion-selektivna elektroda i referentna elektroda [8].



*Slika 6. Shematski prikaz elektrokemijske mjerne ćelije [15].*

Ako ion može prijeći barijeru između dviju faza, dolazi do uspostavljanja elektrokemijske ravnoteže i tada se stvaraju različiti potencijali u te dvije faze. Ako između faza može proći samo jedna vrsta iona, tada je potencijalna razlika među fazama određena aktivitetom promatranog iona u objema fazama. U praksi se  $E$  uvijek mjeri između referentne i indikatorske elektrode [18]. ISE su jako dobro prihvaćene u analitičkoj kemiji, ponajprije zbog svoje jednostavnosti, pristupačnosti i pouzdanosti, imaju brz odziv i široko koncentracijsko područje mjerenja te mogućnost minimalizacije. Nadalje, ISE po navedenom zadovoljavaju sve karakteristike dobrog kemijskog senzora, a to su:

- pretvaranje kemijske veličine u signal koji je moguće detektirati;
- brzi odziv;
- mala veličina;
- niska cijena;
- specifičnost (reakcija samo na određenu kemijsku vrstu);
- niska granica detekcije, tj. visoka osjetljivost [16].



## 2.6. Ionofori

Glavna komponenta svih potenciometrijskih senzora je membrana koja je odgovorna za osjetljivo i selektivno prepoznavanje analita. Prema sastavu membrane, ISE se mogu podijeliti na dvije skupine: a) elektrode s čvrstom kristalnom membranom i b) elektrode s nekristalnom (tekućom membranom), tj. polimernom membranom [8]. Svaka polimerna membrana se sastoji od ionofora, koji ima elektroaktivnu ulogu, plastifikatora i PVC matrice [16].

Elektrode s polimernom membranom uvijek sadrže aktivnu tvar sa sposobnošću ionske izmjene, što može biti ionska ili nenabijena vrsta, pa se takve membrane često nazivaju ion-izmjenjivačkim membranama, a aktivne tvari nazivaju se ionofori. Ionofori mogu biti makrociklički spojevi s „rupom“ u svome sastavu u koju se ugrađuje ion. Također, postoje i organski neciklički spojevi koji posjeduju mogućnost kompleksiranja.

Kako bi neki kemijski spoj bio klasificiran kao ionofor, mora zadovoljiti sljedeće uvjete:

- 1) mora kompleksirati s ciljanim ionom – nastali kompleks ionofor-ion dominantna je kemijska vrsta u odnosu na druge u membrani;
- 2) kompleks ionofor-ion mora biti labilan – ako se taj uvjet ne zadovolji, reakcija izmjenjivanja iona neće biti reverzibilna, što neće rezultirati stvaranjem potencijala prema Nernstovoj jednadžbi (1);
- 3) ionofor mora biti lipofilna molekula – samim time sprječava se izlazak ionofora iz membrane u otopinu, što doprinosi dugotrajnosti senzora;
- 4) ionofor mora posjedovati veliku molekulu – ona sprječava ionsko sparivanje u membrani koje dovodi do smanjenja vodljivosti
- 5) kompleks ionofor-ion mora biti pokretan u membrani – ionofor ima zadaću prenošenja iona mehanizmom difuzije, što je vrlo važno pri kondicioniranju membrane [16].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Korištene kemikalije i pribor

Prilikom sinteze senzorskog materijala cetilpiridinijevog tetrafenil borata korištene su sljedeće kemikalije prikazane u tablici 2.:

**Tablica 2.** Prikaz korištenih kemikalija za sintezu CP-TPB-a.

Naziv kemikalije	Molekulska formula	Mr/ g $\text{mol}^{-1}$	Proizvođač
<b>Cetilpiridinijev klorid (CPC)</b>	$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}$	358	Merck (Njemačka)
<b>Natrijev tetrafenil borat (NaTPB)</b>	$\text{NaBPh}_4$	342,23	Sigma-Aldrich (SAD)
<b>Diklormetan</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	84,93	Gram- mol (Hrvatska)
<b>Dietil-eter</b>	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	74,12	Acros Organics (Belgija)
<b>Metanol</b>	$\text{CH}_3\text{OH}$	32,04	Gram- mol (Hrvatska)

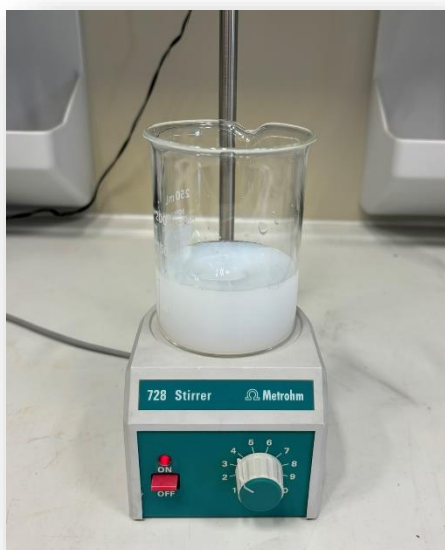
Pri sintezi CP-TPB-a korišten je sljedeći laboratorijski pribor i uređaji:

- analitička vaga
- odmjerna tikvica od 100 ml
- pipeta od 50 ml
- magnetska miješalica
- okrugla tikvica od 100 ml
- čaša od 250 ml
- pipeta od 10 ml
- pipeta od 20 ml
- lijevak za odjeljivanje
- čaša od 50 ml
- špatule

### 3.2. Postupak sinteze cetilpiridinijevog tetrafenil borata

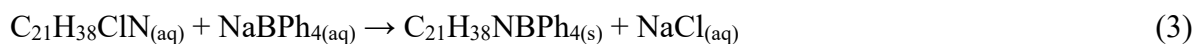
Za sintezu ionskog para CP-TPB-a najprije je potrebno prirediti otopine CPC-a ( $c = 4 \cdot 10^{-3}$  M) i NaTPB-a ( $c = 4 \cdot 10^{-3}$  M). Otopine se priređuju vaganjem krutina CPC-a i NaTPB-a pomoću analitičke vage i otapanjem istih u ultračistoj vodi u odmjernim tikvicama od 100 ml.

Potom se otpipetira 50 ml prethodno pripremljene otopine CPC-a i ulije u čašu od 250 ml postavljenu na magnetsku miješalicu. Nakon toga, otpipetira se i 50 ml otopine NaTPB-a te se polagano ulijeva u otopinu CPC-a uz stalno miješanje magnetskom miješalicom. Nastaje zamućenje bijele boje uz taloženje CP-TPB-a, prikazano na slici 8.



*Slika 7. Fotografija miješanja otopina CPC-a i NaTPB-a uz taloženje CP-TPB-a.*

U navedenoj reakciji prikazanoj jednadžbom (3), dolazi do izmjene iona između CPC-a i NaTPB-a, a produkti su CP-TPB i natrijev klorid kao nusprodukt.



Dobivena otopina prelije se u okruglu tikvicu od 100 ml i smjesa se upari na rotacijskom uparivaču kako bi se uklonila voda, a rezultat nakon uparavanja vidljiv je na slici 9. Na stijenkama posude istaložen je bijeli talog CP-TPB-a uz zaostali NaCl.



*Slika 8. Fotografija okrugle tikvice s talogom CP-TPB-a i zaostalim NaCl nakon uparavanja.*

### **3.3. Ekstrakcija nastalog spoja**

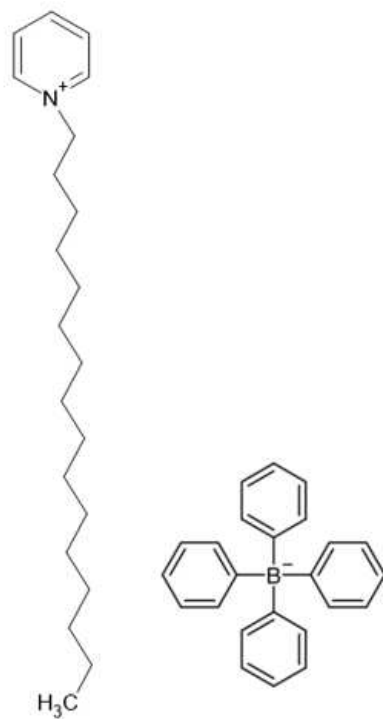
Svrha ekstrakcije je izolacija željenog spoja od nusprodukata iz smjese, ali i pročišćavanje istog spoja. Nastali talog CP-TPB najprije je ispran dodavanjem 50 ml deionizirane vode i 30 ml diklormetana u okruglu tikvicu. Potom je cijeli sadržaj tikvice prebačen u lijevak za odjeljivanje gdje se jasno vide dva sloja (Slika 10.) – organski (donji) i vodeni (gornji). Nusprodukt u reakciji je NaCl koji se mora ukloniti, topljiv u vodi, dok je CP-TPB topljiv u diklormetanu i ta su se svojstva iskoristila za izdvajanje NaCl-a od CP-TPB-a.



*Slika 9. Fotografija ekstrakcije CP-TPB-a.*

Donji vodeni sloj je odstranjen, dok je organski sloj dodatno ekstrahiran dva puta s po 30 mL diklormetana. Smjesa je zatim ostavljena u čaši na sobnoj temperaturi radi uklanjanja preostalog otapala. Nakon ekstrakcije, nastali talog je dodatno pročišćen smjesom otapala dietil-eter : metanol = 1:1 u volumenu od 50 ml i otparen na  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

CP-TPB se sastoji od cetilpiridinijevog (piridinski prsten vezan na ugljikovodični lanac) kationskog te tetrafenil boratnog (bor povezan s četiri benzenska prstena) anionskog dijela (Slika 11.).



*Slika 10. Strukturni prikaz cetil piridinjevog kationa i tetrafenilboratnog aniona .*

## 4. ZAKLJUČAK

Novosintetizirani ionofor CP-TPB svojom specifičnom strukturom omogućava potenciometrijsko određivanje anionskih tenzida. Sintetiziran je kako bi mogao biti ugrađen u tekuću polimernu membranu i korišten u konstrukciji senzora za potenciometrijsko određivanje anionskih tenzida. Ovakva metoda određivanja anionskih tenzida pripada najjeftinijim, brzim i jednostavnim metodama, a kod nje je i naglašena važnost sinteze novih ionofora.

Zahvaljujući svojoj specifičnoj strukturi, ovaj ionofor pokazuje iznimno visok potencijal točnog i preciznog određivanja anionskih tenzida, a jednostavnost njegove sinteze dodatno doprinosi efikasnosti proizvodnje ovog ionofora.

Napretkom u sintezi novih ionofora korištenih za određivanje anionskih tenzida osigurana je učinkovita kontrola zagađenja, očuvanje prirode, poglavito vodnih resursa te kontrola kvalitete industrijskih proizvoda koji u svome sastavu sadrže anionske tenzide, primjerice deterdženti. Pored toga, mogućnost određivanja anionskih tenzida ima važnu ulogu u procjeni utjecaja istih na zdravlje ljudi i životinja, što omogućava kvalitetniju javnozdravstvenu skrb i promicanje brige za okoliš.

## 5. LITERATURA

1. K. Mikhelson, M. Peshkova, Advances and trend sin ionophore-based chemical sensors, *Russ. Chem. Rev.*, **2015**, p. 555-556.
2. D. A. Skoog, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, **1999.**, p. 619-638.
3. R. Farn, *Chemistry and technology of surfactants*, Blackwell Publishing Ltd, **2006**, p. 91.
4. Hrvatska enciklopedija. URL: <https://www.enciklopedija.hr/clanak/tenzidi> (11.6.2024.)
5. School of chemistry. URL: <https://www.bristol.ac.uk/chemistry/research/eastoe/what-are-surfactants/> (1.7.2024.)
6. International products. URL: <https://www.ipcol.com/blog/an-easy-guide-to-understanding-surfactants/> (1.7.2024.)
7. M. Hajduković, *Fizikalno-kemijska i analitička karakterizacija funkcionaliziranih nanomaterijala kao potencijalnih tenzidnih senzora (Disertacija)*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, **2017**. p. 5-23.
8. M. Sak-Bosnar, Odabrana poglavlja analitičke kemije, 2014. URL: [http://kemija.unios.hr/nastava/nastavni\\_materijali/odabrana\\_poglavlja\\_analiticke%20kemije/ODABRANA\\_POGLAVLJA\\_ANALITICKE\\_KEMIJE.ppt](http://kemija.unios.hr/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/ODABRANA_POGLAVLJA_ANALITICKE_KEMIJE.ppt) (12.6.2024.)
9. M. Čičak, *Određivanje anionskih tenzida u čistim sustavima novim potenciometrijskim senzorom (Završni rad)*. Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, **2014**. p.1.
10. Document tips. URL: <http://documents.tips/documents/tenzidi-3-micelesolubilizacija.html> (13.6.2024.)
11. Toppr. URL: <https://www.toppr.com/guides/biology/molecular/micelles-definition-formation/> (13.6.2024.)
12. FKIT, URL: [https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/Tenzidi\\_01\\_UVOD%2C\\_karakteristike\\_web%5B1%5D.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Tenzidi_01_UVOD%2C_karakteristike_web%5B1%5D.pdf) (21.6.2024.)



13. Periodni sustav elemenata. URL:

[https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski\\_senzori.html](https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html) (21.6.2024.)

14. C. Mohan, V. Kumar, Ion-selective Electrodes Based on PVC Membranes for Potentiometric Sensor Applications: A Review., *Int. J. Membrane Sci. Techno.*, **2021**, p. 76-78.

15. Science direct. URL: <https://images.app.goo.gl/LyrUnTuwLDPqPkDu5> (1.7.2024.)

16. M. Buzuk, *Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju, disertacija*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, **2010**. p. 6-31.

17. M. Kopriva, *Utjecaj različitih plastifikatora na karakteristike tenzidne elektrode*, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Osijek, **2015**. p. 5-15.

18. Chemical sensors research groups. URL: <http://csrg.ch.pw.edu.pl/tutorials/ise/> (21.6.2024.)

19. Y. Bazel, I. Antal, V. Lavra, Z. Kormosh, Methods for the determination of anionic surfactants, *J. Anal. Chem.*, **2014**, p 211-233.