

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
INSTITUT RUĐER BOŠKOVIĆ, ZAGREB

POSLIJEDIPLOMSKI SPECIJALISTIČKI INTERDISCIPLINARNI STUDIJ
ZAŠTITA PRIRODE I OKOLIŠA

Mateja Hajduković

ODREĐIVANJE ANIONSKIH TENZIDA U REALNIM
SUSTAVIMA METODOM INJEKTIRANJA U PROTOK

Specijalistički rad

OSIJEK, 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Institut Ruđer Bošković, Zagreb
Poslijediplomski specijalistički interdisciplinarni
studij Zaštita prirode i okoliša

Specijalistički rad

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

ODREĐIVANJE ANIONIJSKIH TENZIDA U REALNIM SUSTAVIMA METODOM INJEKTIRANJA U PROTOK

Mateja Hajduković

Rad je izrađen u: laboratorijskim prostorima Odjela za kemiju Sveučilišta J. J. Strossmayera u Osijeku

Mentorica: doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Kratki sažetak specijalističkog rada:

Analiza injektiranja u protok (engl. *flow injection analysis*, FIA) je uspješno korištena za određivanje anionskih tenzida u uzorcima otpadnih voda deterdžentske industrije. Za ispitivanje je korišten FIA sustav vlastite izrade s potenciometrijskim detektorom.

Kao senzor je korištena komercijalna *screen-printed* elektroda koja je bila modificirana nanosom tekuće membrane u kojoj je senzorski materijal bio dimetildioktadecilamonijev tetrafenilborat.

Mikrosenzor je pokazao Nernstovski nagib za NaDDS (natrijev dodecil sulfat) (57,4 mV/dekadi aktiviteta) u koncentracijskom rasponu od $5 \cdot 10^{-5}$ M do $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Pri određivanju anionskih tenzida u realnim uzorcima, podešeni su im pH i ionska jakost. Rezultati određivanja uspoređeni su s rezultatima dobivenim potenciometrijskim titracijama uz konvencionalnu ionsko selektivnu elektrodu (engl. *ion selective electrode*, ISE) kao detektor, te s rezultatima dobivenim MBAS metodom (engl. *methylene blue active substances*) čime je provjerena točnost određivanja.

Broj stranica: 50

Broj slika: 16

Broj tablica: 4

Broj literaturnih navoda: 59

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: anionski tenzidi, otpadne vode, *screen-printed* mikrosenzor, FIA

Datum obrane: 11. travanj 2016. godina

Stručno povjerenstvo za obranu:

1. red.prof. dr. sc. Milan Sak-Bosnar, Odjel za kemiju, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku
2. izv.prof.dr.sc. Lidiya Jakobek, PTF, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku
3. doc.dr.sc. Natalija Velić, PTF, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Rad je pohranjen u: Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici Zagreb, Ul. Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb; Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici Osijek, Europska avenija 24, Osijek; Sveučilištu Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Trg sv. Trojstva 3, Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Ruder Bošković Institute, Zagreb
Postgraduate interdisciplinary specialist study
Environmental Protection and Nature Conservation

Specialist thesis

Scientific Area: Natural sciences

Scientific Field: Chemistry

DETERMINATION OF ANIONIC SURFACTANTS IN REAL SYSTEMS USING FLOW INJECTION ANALYSIS

Mateja Hajduković

Thesis performed at: laboratories of Department of chemistry, University J.J.Strossmayer in Osijek

Supervisor: doc.dr.sc. Mirela Samardžić

Short abstract:

Flow injection analysis (FIA) was successfully used for determination of anionic surfactants in detergent industry wastewaters. For this type of research a self made FIA analyzer with potentiometric detector was used.

A detector was comprised of commercial screen-printed electrode modified with liquid membrane layer in which the sensor material was dimethyl tetraphenylborate.

The microsensor exhibited a Nernstian response for NaDDS (sodium dodecyl sulfate) (57.4 mV /decade) in the concentration range from $5 \cdot 10^{-5}$ M to $1 \cdot 10^{-3}$ M.

When anionic surfactants were determined in real samples, their pH and ionic strength were adjusted. In order to verify the determination accuracy, the obtained results were compared to the results of potentiometric titration using conventional ion selective electrode (ISE) as a detector, as well as the results obtained by MBAS (methylene blue active substances) method.

Number of pages: 50

Number of figures: 16

Number of tables: 4

Number of references: 59

Original in: Croatian

Key words: anionic surfactants, waste water, screen-printed microsensor, FIA

Date of the thesis defense: 11 April 2016

Reviewers:

1. Full professor Milan Sak-Bosnar, Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
2. Associate professor Lidija Jakobek, PTF, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
3. Assistant professor Natalija Velić, PTF, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Thesis deposited in: National and University Library in Zagreb, Ul. Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb; City and University Library of Osijek, Europska avenija 24, Osijek; Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Trg sv. Trojstva 3, Osijek

Tema rada prihvaćena je na 2. sjednici Sveučilišnog vijeća za poslijediplomske interdisciplinarne specijalističke studije, u akademskoj 2015./2016.godini, održanoj 11. studenog 2015.godine.

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OPĆI DIO.....	3
2.1.	Površinski aktivne tvari ili tenzidi.....	4
2.2.	Klasifikacija tenzida	6
2.3.	Osobine i/ ili karakteristike tenzida.....	7
2.4.	Anionski tenzidi	12
2.4.1.	Podjela anionskih tenzida.....	13
2.4.2.	Anionski tenzidi u otpadnim vodama.....	15
2.4.3.	Metode za određivanje anionskih tenzida	17
2.4.3.1.	Titracija u dvije faze	18
2.4.3.2.	MBAS metoda	20
2.4.3.3.	Potencimetrija	21
2.4.3.3.1.	Izravna (direktna) potencimetrijska mjerenja.....	24
2.4.3.3.2.	Potencimetrijska titracija	25
2.4.3.3.3.	Ionsko selektivne elektrode (ISE).....	26
2.4.3.3.4.	FIA.....	29
3.	MATERIJALI I METODE	31
3.1.	Popis korištenih kemikalija	32
3.2.	Aparati i pribor	33
3.2.1.	FIA analizator vlastite izrade	33
3.2.2.	<i>Screen-printed</i> mikrosenzor	36
3.2.3.	Vaga	37
3.2.4.	Pipete.....	37
3.2.5.	Ultrazvučna kupelj	38
3.2.6.	Priprema tenzidno-selektivnog senzora.....	39
3.2.6.1.	Sinteza ionskog para	39
3.2.6.2.	Priprema membrane	39
3.2.6.3.	Modificiranje SPMS	40
3.2.7.	Priprema otopina	41
3.2.7.1.	Priprema otopina nosača	41
3.2.7.2.	Priprema standardnih otopina	41
3.2.7.3.	Priprema standardnih otopina za analizu	41
3.2.7.4.	Priprema realnih uzoraka	42
3.2.8.	Programski alati za višeparametarsku analizu.....	43
3.2.8.1.	Solver	43
3.2.8.2.	SolvStat Macro.....	43
4.	REZULTATI I RASPRAVA	44
4.1.	Odziv <i>screen-printed</i> mikrosenzora na natrijev dodecil sulfat (NaDDS)	45
4.2.	Određivanje sadržaja anionskih tenzida u otpadnim vodama deterdžentske industrije 47	
5.	ZAKLJUČAK	49
6.	LITERATURA.....	51
7.	ŽIVOTOPIS	56

1. UVOD

Površinski aktivne tvari koje nalazimo u proizvodima novijeg datuma su biorazgradive, njihovo nakupljanje ili akumulacija produkata njihove razgradnje u prirodnim vodama u ekstremnim slučajevima može dovesti do uništavanja flore i faune. Kao zaključak se nameće činjenica da je analitika tenzida vrlo značajna kako za razvoj novih tenzida i njihovu proizvodnju i primjenu u praksi s jedne strane, tako i za njihovu kontrolu u okolišu. S obzirom na sve veću potražnju za „zelenim proizvodima“ (ekološki prihvatljivim i biorazgradivim tenzidima) potrebno je razviti metode za određivanje što nižih koncentracija tenzida u okolišu. Anionski tenzidi predstavljaju industrijski najrasprostranjeniju skupinu tenzida, čija je kvantifikacija predmet ovog specijalističkog rada. Pripadaju najraširenijim organskim onečišćujućim tvarima, stoga je njihovo praćenje izuzetno važno. Za praćenje i kvantifikaciju anionskih tenzida u ovom radu koristila se jedna od najznačajnijih mikrofluidičkih tehnika: analiza injektiranja u protok (engl. *flow injection analysis*, FIA). Kao detektor koristio se tenzidno selektivni modificirani *screen-printed* mikrosenzor, posebno dizajniranih analitičkih karakteristika i geometrije.

Cilj ovog specijalističkog rada bio je kvantitativno određivanje anionskih tenzida u realnim sustavima (otpadnim vodama deterdžentske industrije) koristeći analizu injektiranja u protok.

2. OPĆI DIO

2.1. Površinski aktivne tvari ili tenzidi

Najstariji tenzid je sapun. Potrošnja sapuna i deterdženata datira od polovice prošloga stoljeća, dok se razna prirodna sredstva za čišćenje, pranje i održavanje higijene spominju u kulturama Sumerana, Egipćana, preko Grka i Rimljana do naših dana (Hršak, 2000.). Proizvodnja sintetskih tenzida započinje u prvoj polovici 20. stoljeća, ali tek nakon drugog svjetskog rata, s razvojem moderne petrokemijske industrije oni postaju sve dostupniji. Približno 60% svih tenzida su oni koji se koriste u deterdžentima i proizvodima za čišćenje preko sredstava za osobnu njegu i toaletu do specifičnih higijenskih proizvoda s industrijskom primjenom. Ostalih 40% nalazi svoju primjenu u širokom spektru poljoprivrednih (zaštita bilja) i industrijskih proizvoda (solubilizatori i emulgatori) kojima čišćenje nije primarna svrha. Kvaliteta našega života i našega zdravlja uvelike ovisi o dostupnosti i sigurnoj primjeni tenzida. Tenzide koristimo 70 godina, tijekom kojih smo spoznali kako se funkcionalnost tenzida može prilagođavati ovisno o njihovoj svrsi pa su se zbog te spoznaje očekivanja u njihovoj primjeni povećala (Farn, 2006.).

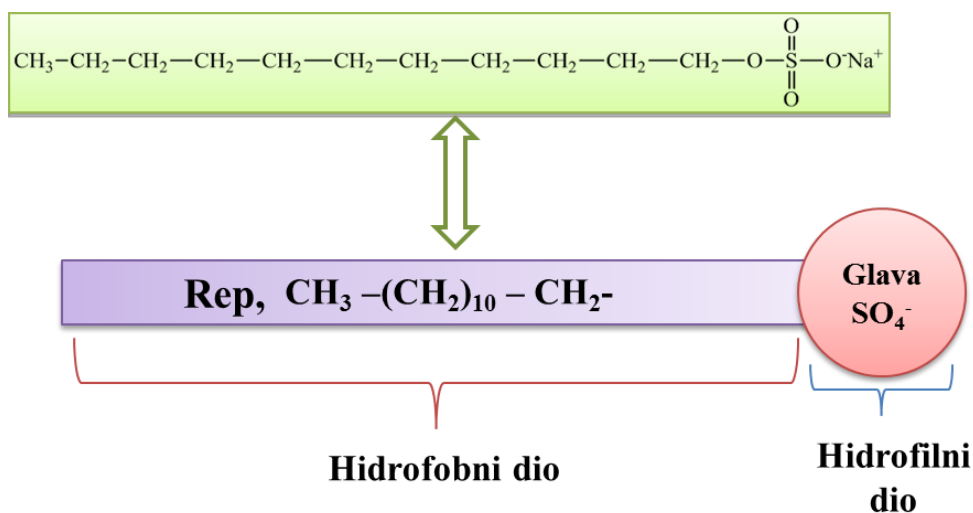
Površinski aktivne tvari¹ (engl. *surface active agent*) ili tenzidi (lat. *tendo, tendere* = napinjati, engl. *tension* = napetost) su tvari koje imaju svojstvo snižavanja površinske napetosti. Tipični tenzid je alifatska molekula. Najčešće se radi o ugljikohidratnom, a ponekad i fluorougljičnom lancu. Tenzidi se nalaze u prirodi, a mogu se dobiti i sintetskim putem. U prirodi se nalaze kao fosfolipidi od kojih su građene stanične membrane. Oni dobiveni sintetskim putem mogu biti u praškastom obliku (praškasti deterdženti), u obliku vodenih otopina (tekući deterdženti, šampon, dezinficijensi) i emulzija (kozmetički preparati, sredstva za čišćenje podova i metalnih površina).

To su bifunkcionalni organski spojevi, koji se sastoje od polarne ili liofilne (engl. „*solvent-loving*” *group*) glave i nepolarnog ili liofobnog (engl. „*solvent-fearing*” *group*) repa, no ako je otapalo voda tada govorimo od hidrofilnoj glavi i hidrofobnom repu (web 1). Hidrofilna skupina čini tenzid topljivim u polarnim otapalima poput vode, a hidrofobna skupina čini tenzid topljivim u nepolarnim otapalima kao što je ulje (Farn, 2006.). Hidrofilna skupina je uglavnom pozitivno ili negativno nabijena, a hidrofobna skupina je dugački ugljikovodični lanac koji nema naboja (Slika 1.). Hidrofilna skupina može biti sastavljena od iona (poput sulfonata, sulfata, karbonata, fosfata i kvarternih amonijevih soli), polarnih skupina

¹*Površinski aktivna tvar* jest bilo koja organska tvar i/ ili smjesa koja se koristi u proizvodnji deterdženata i ima svojstva površinskog djelovanja, a sastoji se od jedne ili više hidrofilnih i jedne ili više hidrofobnih skupina koje su takve naravi i veličine da tvar ima sposobnost umanjiti površinsku napetost vode i stvarati jednostruke slojeve sa svojstvom širenja ili adsorpcije na graničnoj površini vode i zraka, kao i stvarati emulzije i/ ili mikroemulzije i/ ili micelle, te se adsorbirati na graničnim površinama vode i čvrste tvari (Pravilnik o deterdžentima).

(primarnih amina, aminoksida, sulfoksida i fosfooksida) i nepolarnih skupina s elektronegativnim atomom (kisikov atom u eterima, aldehydima, ketonima, esterima i dušikov atom u amidima, nitroalkanima i aminima).

Tenzidi, bilo u polarnim ili u nepolarnim tekućinama, se nakupljaju na površini tekućina kako bi netopljivi dio tenzida bio izvan otapala „gurajući se“ između površinskih molekula smanjujući koheziju, a time i površinsku napetost tekućine (Radošević, 2009.). Pritom se smanjuje i tlak para otopine. Brzina sniženja površinske napetosti otapala ovisi o brzini gibanja molekula tenzida prema površini. Poznavanjem površinske napetosti otopine jedne površinski aktivne otopljene tvari može se izračunati površina koju zauzima svaka molekula te tvari.



Slika 1. Shematski prikaz dijelova molekule tenzida na molekuli natrijevog dodecil sulfata.

2.2. Klasifikacija tenzida

Prema hidrofilnom dijelu molekule i njihovom elektrokemijskom ponašanju tenzidi se svrstavaju u četiri glavne skupine:

- a) anionski tenzidi su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju na negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Najčešće ih nalazimo u praškastim deterdžentima² za pranje rublja i dodaju se proizvodima za osobnu njegu.
- b) kationski tenzidi su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju na pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione. Zbog pozitivno nabijene organske grupe, kationski tenzidi adsorbiraju na negativno nabijene površine kao što su tkanine, kosa i stanične membrane bakterija, zato se ova vrsta tenzida najčešće koriste u sredstvima za omekšivanje, sredstvima za uređivanje kose i u antibakterijskim sredstvima. U aerobnim uvjetima su biorazgradivi, ali zadržavaju toksičnost i pri malim koncentracijama. Imaju pozitivno nabijen hidrofил, kvarterniamonijev kation.
- c) neionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje ne disociraju u vodenoj otopini; topljivost neionskih tenzida u vodi potječe od funkcionalnih grupa u njihovoj strukturi s jakim afinitetom prema vodi, biorazgradivi su, blago djeluju na kožu i imaju veliku moć pjenjenja. Po kemijskom sastavu su: derivati etilen oksida (EO, etoksilati), masni alkanolamidi, amin oksidi i esteri.
- d) amfolitski tenzidi su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u zavisnosti od uvjeta sredine u kojoj se nalaze mogu disocirati u vodenoj otopini tako da spoj dobije karakteristike anionskih ili kationskih tenzida. Ionizacija amfolitskih tenzida je u širem smislu analogna ponašanju amfoternih spojeva. Po kemijskom sastavu to su: aminopropionati i iminodipropionati, imidazoli i betaini (web 2).

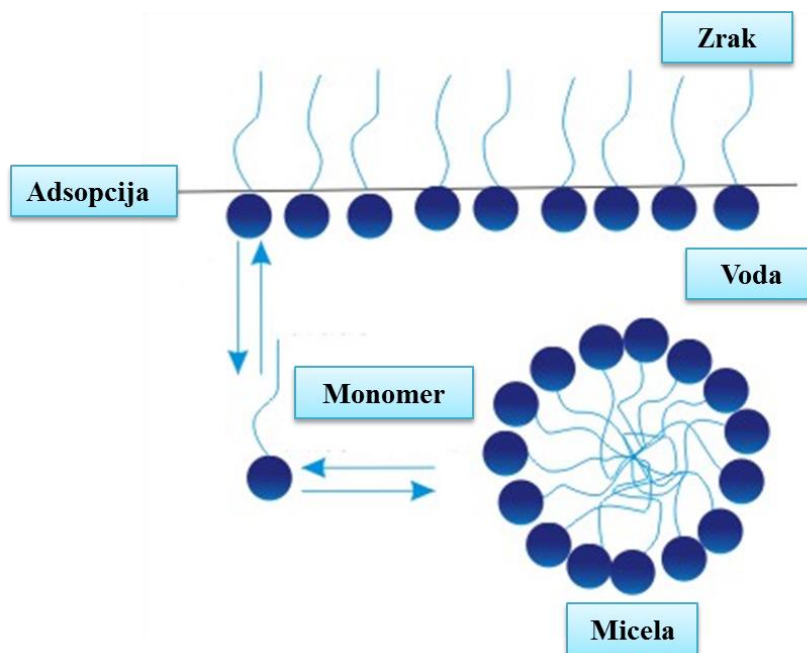
²Deterdžent jest svaka tvar ili smjesa koja sadrži sapune i/ili druge površinski aktivne tvari namijenjene za procese pranja i čišćenja. Deterdženti mogu biti u obliku tekućine, praška, pasta, šipki, blokova, kalupom ili na drugi način oblikovanih komada, a stavljaju se na tržište ili se rabe u kućanstvu ili u profesionalne ili industrijske svrhe;

Deterdžentom se smatra:

– pomoćna smjesa za pranje namijenjena za namakanje (pretpranje), ispiranje ili izbjeljivanje odjeće i rublja u kućanstvu itd;
– omekšivač za rublje namijenjen za mijenjanje osjeta tkanine na dodir u procesima koji trebaju dopuniti pranje tkanine (Pravilnik o deterdžentima).

2.3. Osobine i/ ili karakteristike tenzida

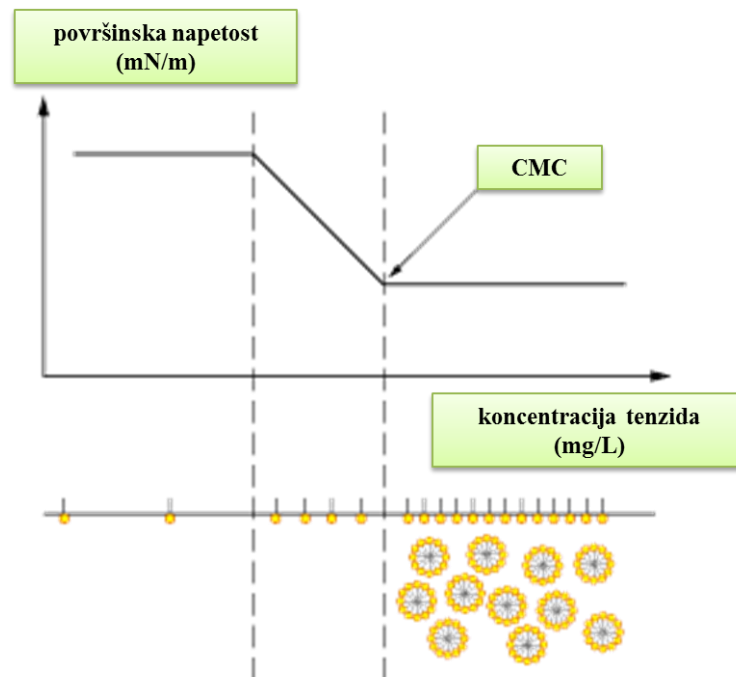
Zbog svoje molekulske strukture tenzidi imaju specifične osobine koje možemo podijeliti u dvije velike kategorije: adsorpcija i molekulsko samoudruživanje (Slika 2.). Adsorpcija je tendencija nakupljanja molekula tenzida na granici dviju faza. Ova molekulska osobina rezultira makroskopskim svojstvima kao što su kvašenje, pjenjenje, emulgiranje, pranje itd. (web 2). Vrlo male koncentracije tenzida stvaraju prave otopine, a oni se u otapalima nalaze kao pojedinačne molekule ili monomeri. S povećanjem njihove koncentracije, raspoloživog prostora za tenzide na površini ima sve manje i površinski monomeri se počinju gomilati u otopini. Hidrofobni repovi tenzida nisu topljivi u vodi, stoga se tenzidi počinju udruživati u agregate, micela. Molekule tenzida u micelama su orijentirane tako da su uvijek hidrofobni dijelovi orijentirani prema unutrašnjosti micela, a hidrofilni prema vodi.



Slika 2. Prikaz osobina tenzida (web 3).

Područje koncentracije tenzida u kojem se stvaraju micelle, relativno je usko područje i za svaki tenzid specifično, no može se prilično točno odrediti. Monomeri molekula tenzida su slabo topivi u vodi i nagomilavaju se na graničnim površinama, pa se malim promjenama koncentracije tenzida jako smanjuje površinska napetost. Daljnjim povećanjem koncentracije tenzida u otopini se formiraju micelle koje su vrlo topive u vodi i ne utječu na površinsku napetost. Micelle se u tom području nalaze u termodinamičkoj ravnoteži s monomerima. Karakteristična koncentracija pri kojoj su monomeri i micelle u termodinamičkoj ravnoteži zove se kritična micelarna koncentracija ili CMC (engl. *critical micelle concentration*) (Slika 3.). U području koncentracija pri kojima dolazi do formiranja micela, dolazi i do naglih promjena različitih osobina otopine tenzida kao što su npr.:

- osmotski tlak;
- površinska napetost;
- električna vodljivost;
- rasipanje svjetlosti (promjena mutnoće otopine) (web 4).



Slika 3. Prikaz u kojem području dolazi do kritične micelarne koncentracije.

Topljivost tenzida naglo raste na nekoj određenoj kritičnoj temperaturi, koja se naziva Kraftova točka. Pri temperaturama nižim od Kraftove točke topivost tenzida je mala i slabo se mijenja s temperaturom, a koncentracija tenzida u otopini je nedovoljna da bi se formirale micelle. Iznad Kraftove točke, pri dovoljno visokim koncentracijama (iznad CMC), u otopini pored pojedinačnih molekula postoje i micelle čija je topljivost velika, pa naglo raste i količina otopljenog tenzida (web 4).

Veličina micela najčešće se izražava brojem monomera koji su u njima agregirani, a taj broj se naziva agregacioni broj. Veličina micela može se izraziti i promjerom micela ako su sferne, ili drugim veličinama koje karakteriziraju dimenzije i oblik micelle; a može se i izraziti micelarnom masom, koja predstavlja masu svih molekula koje sačinjavaju jednu micelu.

Tablica 1. Prikaz micelarnih karakterističnih vrijednosti za natrijev dodecil sulfat (web 5).

Tenzid	CMC (mmol/L)	Micelarna masa (g/mol)	Broj molekula u miceli (agregacioni broj)	Molarna masa (g/mol)
Natrijev dodecil sulfat	8,1	18000	62	288,38

Faktori koji utječu na CMC (web 4):

- duljina i razgranatost ugljikovodičnog lanca (povećanjem niza ugljikovodičnog lanca opada i CMC, zavisi i od razgranatosti jer grananje hidrofobnog lanca dovodi do steričkih smetnji i otežava formiranje micela, odnosno povećava se CMC);

$$\log \text{CMC} = A_0 - A_1 n_c \quad (1)$$

A_0, A_1 - konstante

A_0 - zavisi o građi polarne grupe; iznosi 1,0 -3,5

A_1 - zavisi o tipu tenzida ; iznosi kod ionskih 0,3, a kod neionskih 0,5

n_c - broj C atoma u nepolarnom nizu molekule tenzida

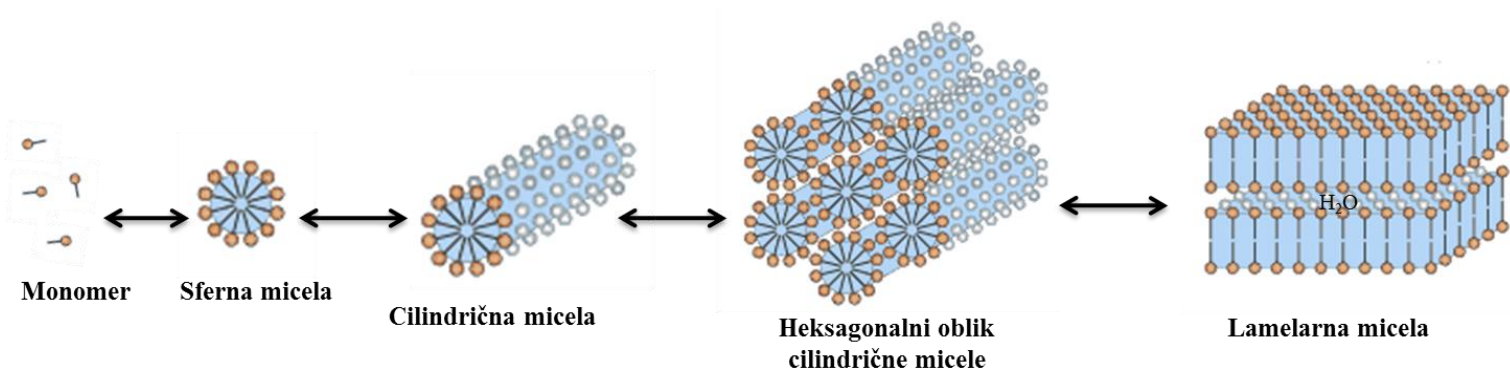
- priroda i položaj polarne grupe (ako je polarna grupa bliže sredini ugljikovodičnog lanca biti će veća vrijednost CMC, jer je u tom slučaju manje izražena tendencija prema micelizaciji);

- utjecaj prirode polarne grupe (veći broj polarnih grupa u molekuli rezultirati će većom CMC);
- temperatura (kod ionskih tenzida povećanjem temperature CMC najprije opada, do oko 25°C, pa zatim pri daljnjem povećanju temperature raste, a kod neionskih s povećanjem temperature CMC opada);
- prisustvo različitih dodataka (npr. dodatkom elektrolita kod ionskih tenzida smanjujemo disocijaciju i CMC).

Micele imaju osobinu rasipanja svjetlosti, zbog toga se CMC može odrediti i praćenjem mutnoće otopine. Neionski tenzidi imaju niže CMC razine od anionskih i kationskih. Ovo temeljno svojstvo formiranja micela omogućava tenzidima svojstva deterdžentnosti i topljivosti. Budući da su koncentracije tenzida u okolišu ispod CMC, ovo svojstvo vjerojatno nije ključno za njihovu ekotoksičnost (Ivanković i Hrenović, 2009).

Micele u vodenim otopinama mogu biti: kuglaste, cilindrične, heksagonalno cilindrične i laminarne (Slika 4.). Pri niskim koncentracijama, <10%, micele su sfernog oblika, a povećanjem koncentracije povećava im se agregacioni broj. Pri većim koncentracijama dolazi do promjene oblika u cilindrične micele koje se potom udružuju u agregate i formiraju kubične strukture. Tada dolazi do porasta viskoziteta. Ovo predstavlja prijelaznu fazu prema formiranju heksagonalne strukture u kojoj se oko jedne centralne cilindrične micelle raspoređuje još šest cilindričnih micela. Pojava formiranja heksagonalne strukture karakteristična je za široko područje koncentracija. Daljnjim povećanjem koncentracije dolazi do formiranja slojevitih lamelarnih micelarnih struktura u kojima su molekule raspoređene kao bimolekularni paralelni slojevi u kojima su polarne glave paralelno postavljene (web 4).

U razrijeđenim otopinama micele formiraju dimere koji nisu stabilni, no kod većih koncentracija počinju formirati termodinamički stabilne micele.



Slika 4. *Različiti idealizirani micelarni oblici molekula tenzida u vodenim otopinama (web 6).*

Mnoge tvari koje su inače u vodi netopljive mogu se otopiti u micelarnoj otopini tenzida u vodi, tj. takve molekule se „ugrađuju“ u micelu. Ova pojava naziva se solubilizacija, a tvar koja se otapa naziva se solubilizat ili aditiv. Solubilizacija je moguća samo pri koncentracijama tenzida koje su veće od CMC (Dulfer i sur., 1995.). Ovo svojstvo micela omogućava njihovo korištenje kao nosača lijekova (koji su hidrofobni), ali im osigurava i zaštitu od biorazgradnje te povećanje biorapoloživosti (hidrofobnih) molekula (Pepić, 2005.).

2.4. Anionski tenzidi

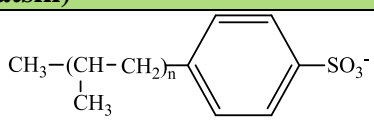
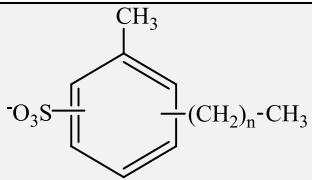
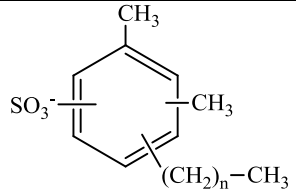
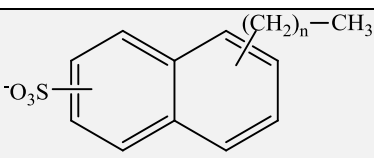
Anionski tenzidi su najstariji i najupotrebljavaniji tip tenzida. Kada mislimo na deterdžente odnosno sapune, anionski tenzidi su ti koji „peru“ (Ivanović i Hrenović, 2009.). To su amfolitički spojevi koji sadržavaju hidrofobni (alkilni lanci raznih duljina, alkilfenil eteri, alkilbenzeni i dr.) i hidrofilni dio (karboksilne skupine, sulfate, sulfonate, fosfate i dr.). Ne samo da mijenjaju površinske karakteristike krutina adsorpcijom, već povećavaju i topljivost spojeva koji se teže otapaju u vodi. Anionski tenzidi su visoko pjeneće površinski aktivne tvari. Djelotvorniji su od ostalih vrsta tenzida za uklanjanje nečistoća s prirodnih tkanina. Lako se raspršuju i kao takvi koriste se u praškastim deterdžentima. Osjetljivi su na tvrdoću vode, te se iz tog razloga tvrdoj vodi dodaju tvari za kompleksiranje kalcija i magnezija poput etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA).

Uspješno se primjenjuju za poboljšanje učinkovitosti djelatnih tvari u farmaceutskim, poljoprivrednim, biotehničkim te raznim industrijskim procesima kao i u kozmetici (Cserh'ti i sur., 2007.). Anionski tenzidi mogu se vezati za bioaktivne makromolekule poput peptida, enzima i DNA. Vežući se za proteine i peptide mogu promijeniti redosljed polipeptidnog lanca i površinski naboj molekule, a to u konačnici može promijeniti biološku funkciju u samom organizmu (Ivanković i Hrenović, 2009.). Zbog toga i zbog njihove masovne primjene u svakodnevnom životu se i javlja briga o ekotoksičnosti anionskih tenzida.

2.4.1. Podjela anionskih tenzida

Anionske tenzide prema prema kemijskoj strukturi lipofilnog dijela molekule tenzida možemo podijeliti (web 1) kako je prikazano u tablici:

Tablica 2. Prikaz podjele anionskih tenzida i njihove strukturne formule.

Vrsta anionskog tenzida	Strukturna formula
SULFONATI (aromatski)	
alkilbenzensulfonati	
alkiltoluensulfonati	
alkilsilensulfonati	
alkilnaftalensulfonati	
SULFONATI (alifatski)	
α-olefinsulfonati (smjesa od 60% do 70% alkensulfonata, 30% 3- ili 4-hidroksisulfonata i 10% disulfonata)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ <p style="text-align: center;">$m+n=9 \text{ do } 15 ; n=0,1,2,\dots$</p> $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{3}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ <p style="text-align: center;">$n=8 \text{ do } 14$</p> $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{4}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$ <p style="text-align: center;">$n=7 \text{ do } 13$</p>
alkansulfonati	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^-$

sulfosukcinati	$\begin{array}{c} \text{COO}^- - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COO}^- \\ \\ \text{SO}_3^- \end{array}$
SULFATI	
alkil sulfati	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{SO}_4^-$
alkil eter sulfati	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_m - \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{SO}_3^-$
FOSFATNI ESTERI (R= alkilni lanac)	
monoesteri	$\begin{array}{c} \text{RO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_n \diagdown \\ \text{HO} - \text{P} = \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$
diesteri	$\begin{array}{c} \text{RO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_n \diagdown \\ \text{RO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_m \diagup \\ \text{P} = \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$
triesteri	$\begin{array}{c} \text{RO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_n \diagdown \\ \text{RO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_m \diagup \\ \text{P} = \text{O} \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p - \text{OR} \end{array}$
KARBOKSILATI	
sapun (n= 10 do 20)	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COO}^-$
acilisetionati	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{C} - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{SO}_3^- \\ \\ \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_m \end{array}$
taurati	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{C} - \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{SO}_3^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

2.4.2. Anionski tenzidi u otpadnim vodama

Zabrinutost čovjeka za onečišćenje okoliša nije se pojavila tek posljednjih nekoliko godina, već je onečišćenje zraka, vode, tla i životne sredine oduvijek prisutno kao temeljno društveno pitanje.

Voda nije običan komercijalni proizvod, već je prije svega nasljeđe koje treba štiti, braniti i tretirati na odgovarajući način (Iveljić, 2010.). Problem zaštite voda od onečišćivača javlja se kao sastavni dio ukupne problematike zaštite i očuvanja okoliša (Kovačević, 2012.). Suvremeno doba obilježeno je sve većom potrošnjom vode u industriji i urbanim sredinama. Upotrijebljena voda opterećena otpadnim organskim i anorganskim tvarima, odnosno onečišćenjima, ispušta se u vodotoke, jezera ili mora. Onečišćenja ugrožavaju biološku ravnotežu vodnih ekosustava, a ovisno o količini i vrsti onečišćenja mogu dovesti u pitanje i njihov opstanak (Perušina, 2010.).

Nakon primjene, ostatak tenzida ispušta se u kanalizaciju nakon čega veći dio odlazi u uređaj za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV), dok dio nerijetko odlazi izravno u površinske vode i na taj način tenzidi završavaju dispergirani u različitim sastavnicama okoliša poput tla, vode ili sedimenta (Ying, 2006.). Dobro je poznato kako su tenzidi otrovni za različite vodene organizme i zbog toga je važno voditi računa da koncentracija tenzida u okolišu bude uvijek ispod razine toksičnosti.

Većina tenzida je odmah biorazgradiva i njihova koncentracija je uvelike smanjena sekundarnom (biološkom) obradom u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda (Scott i Jones, 2000.). U okolišu, tenzidi su primarno razgrađeni mikrobiološkom aktivnošću u postrojenjima za obradu otpadnih voda. Ispuštanje otpadnih voda onečišćenih velikim količinama tenzida izravno u okoliš može imati ozbiljne štetne učinke na ekosustav. Stoga je potrebno provoditi istraživanja toksičnosti i biorazgradivosti tenzida kako bi se oni izrazito otrovni, kao i oni koji nisu biorazgradivi mogli ukloniti iz komercijalne upotrebe i zamijeniti s tenzidima koji su okolišu prihvatljiviji (Ivanković i Hrenović, 2009.). Biorazgradivost tenzida najviše ovisi o njegovoj kemijskoj strukturi i fizikalno-kemijskim svojstvima okoliša odnosno medija u kojem se nalazi. Otkriveno je kako npr. salinitet ne utječe na razlaganje natrijevog dodecilbenzensulfonata u morskoj vodi, ali kako povećanje temperature ubrzava razlaganje (Altenbaer, 2014.). Većinu tenzida u prirodi razlažu mikrobi iz okoliša.

Učinkovitost procesa pročišćavanja otpadnih voda koje sadrže deterdžente s alkilsulfatima mora biti kvalitetno kontrolirana jer može rezultirati kontaminacijom podzemnih voda anionskim tenzidima.

Molekularna osnova njihove biološke i toksikološke aktivnosti još uvijek nije u potpunosti istražena. Mogu se vezati za proteine mijenjajući aktivnost različitih enzima ili dijelova stanice što u konačnici rezultira njihovom disfunkcijom. Topljivost anionskih tenzida u vodi se smanjuje s povećanjem duljine hidrofobnog molekulskog lanca i ovaj efekt se smatra jednim razlogom manje toksičnosti anionskih tenzida duljih molekulskih lanaca za vrijeme anaerobne razgradnje (Altenbaer, 2014.). Postoji mnogo kemijskih čimbenika i čimbenika okoliša koji utječu na biorazgradnju tenzida u okolišu. Najutjecajniji čimbenici su kemijska struktura i fizikalno-kemijski uvjeti okolišnog medija. Utvrđeno je da molekule tenzida s aromatskim prstenima ili strukture sa sekundarnim ugljikovim lancem su teže biorazgradive u aerobnim uvjetima. Povećanjem koncentracije tenzida od subkritične do suprakritične koncentracije micela može se značajno smanjiti njihova biorazgradivost (Altenbaer, 2014.).

Trebamo veliku količinu dodatnih podataka i informacija kako bi što bolje razumjeli osnovne biokemijske i bio-fizikalne procese tenzida (Cserháti i sur., 2002.).

Pokazalo se kako koncentracija anionskih tenzida u rijekama i jezerima varira ovisno o godišnjem dobu i udaljenosti od naselja, te učestalosti pomorskog prometa, intenzitetu crpljenja nafte i plina na platformama i svakodnevnom ispuštanjem otpadnih voda. Osim anionskih tenzida, suvremena sredstva za pranje i čišćenje sadrže veću količinu neionskih i kationskih tenzida, pa prisutnost anionskih tenzida u otpadnim vodama obično ukazuje i na prisutnost drugih tenzida i ostalih sastojaka sredstava za pranje i čišćenje (web 7).

Veliki ekološki problem predstavljaju i fosfati koji se u deterdžente dodaju kako bi se promijenila kiselost vode, tvrdoća i povećala efikasnost čišćenja. Međutim, kada dospiju u površinske vode, fosfati potiču cvjetanje algi, odnosno pojavu eutrofikacije, koja uvelike ugrožava opstanak flore i faune.

2.4.3. Metode za određivanje anionskih tenzida

Anionski tenzidi se obično određuju ekstrakcijsko-spektrofotometrijskim postupkom ili MBAS metodom (engl. *methylene blue active substances*) (ISO/DIS 16265-1, 2006.) i titracijom u dvije faze (ISO 2271, 1989.). Obje metode se i danas koriste kao standardne metode za određivanje anionskih tenzida.

Tenzidno selektivne elektrode korištene kao potenciometrijski senzori za određivanje anionskih tenzida predstavljaju alternativu standardnim metodama. Tijekom godina mijenjane su različite komponente membrana tenzidno selektivnih elektroda kako bi se razvio što selektivniji senzor (Ciocan i sur., 1976; Vytras, 1985; Galović i sur., 2012.). Iako su se ionsko selektivne elektrode pokazale kao dobri senzori (Galović i sur., 2014.; Galović i sur., 2015.; Samardžić i sur., 2014.), nedostatak je njihov dizajn koji otežava određivanje mikrofluidičkim tehnikama ili pri terenskim analizama s prijenosnim analizatorima gdje je potreban detektor manjih dimenzija. Zbog toga se danas sve češće upotrebljavaju *screen-printed* elektrode (SPE) iliti *screen-printed* mikrosenzori (SPMS), predstavljaju minijaturizirane senzore koji se lako mogu modificirati ovisno o cilju analize. SPE elektrode su vrlo jednostavne za korištenje, skladištenje i transport je lak, a cijena vrlo niska (Cristea i sur., 2009.).

2.4.3.1. Titracija u dvije faze

Vizualnu titraciju (titraciju u dvije faze) anionskog tenzida prvi puta opisuju Hartley i Runnicles, 1938. godine, pri titraciji alkansulfonata s cetilpiridinijevim kloridom uz bromfenol plavo kao indikator (web 8).

Epton, 1947.godine, predstavlja novu titrimetrijsku metodu za određivanje anionskih tenzida, u kojoj je iskoristio različitu topljivost anionskog tenzida i ionskog asocijata anionskog tenzida i metilenskog plavila (indikator), u vodi i organskom otapalu (diklormetanu). Kao titrant je upotrijebio *Hyamine 1622* (diizobutil-fenoksietoksi-etil-dimetil-benzil-amonijev klorid) (Epton, 1947.).

Titracija u dvije faze je standardna metoda za određivanje anionskih tenzida. Njeni nedostaci su vizualna detekcija završne točke (problem kod mutnih i obojenih uzoraka), točnost određivanja koja ovisi o iskustvu analitičara koji ju izvodi, upitna primjenjivost kod sve složenijih sastava deterdženata (kemijske interferencije) (posebice onih namijenjenih pranju modernih tkanina), teška automatizacija metode, uporaba kloroforma (kancerogeno organsko otapalo) te povećani troškovi za zbrinjavanje otpada. Unatoč nizu nedostataka, ova metoda se i danas koristi kao referentna i u mnogim laboratorijima.

Tijek titracije u dvije faze je kako slijedi:

- reakcija kationskog titranta (Cat^+) s anionskim tenzidom (An^-) u vodenom sloju, pri čemu nastaje bezbojna sol koja se ekstrahira kloroformom:



- kada je većina anionskog tenzida u vodenom sloju istitirana, daljnji inkrementi kationskog tenzida počinju istiskivati kationski indikator iz njegove soli s anionskim tenzidom (DmAn) u kloroformnom sloju, a ružičasta boja počinje migrirati natrag u vodeni sloj:



- na taj je način sav kationski indikator istisnut, kloroformni sloj je gotovo bezbojan odnosno, neutralno je sive boje dok je vodeni sloj narančast. Ovo je završna točka titracije.

- d) daljnji inkrementi kationskog titranta reagiraju s anionskim indikatorom disulfinplavo (DB^-). Sol je ekstrahirana u kloroformnom sloju i oboja ga **plavo**. To ukazuje da je završna točka premašena:



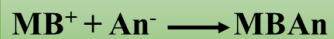
Promjene boje su obrnute kada se kationski tenzid titrira anionskim.

2.4.3.2. MBAS metoda

Ova se analitička metoda koristila više od pola stoljeća za određivanje malih koncentracija anionskih tenzida i sapuna (Sak-Bosnar, 2009.). Koristi se kao standardna metoda za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama. MBAS metoda je spektrofotometrijska metoda u kojoj se kao kationska boja koristi metilensko plavilo (MB). Plavi obojeni kompleks koji se formira tijekom analize ekstrahira se kloroformom, a detektira spektrofotometrijski na 652 nm. MBAS metoda ima dosta nedostataka kao što su dugo vrijeme analize, uporaba velikih količina kloroforma, korištenje puno laboratorijskog posuđa, nemogućnost detekcije obojenih uzoraka i nemogućnost automatizacije.

MBAS metoda se zasniva na stvaranju ionskog asocijata (MBAn) anionskog tenzida (An^-) i metilenskog plavila (MB^+), koji se zatim ekstrahira s pogodnim organskim otapalom (kloroformom), dok sama boja u njemu nije topljiva. Intenzitet obojenja proporcionalan je koncentraciji tenzida.

Anionski tenzid (An^-) s kationskom bojom metilensko plavo (MB^+) stvara 1:1 - ionski asocijat, topiv u kloroformu:



2.4.3.3. Potencijometrija

Elektroanalitičke metode su skupina analitičkih postupaka kod kojih podatak o određivanoj molekularnoj vrsti (npr. koncentracija i aktivitet) dobivamo na temelju međusobno razmjernih električnih veličina, tj. s pomoću električnog napona, električne struje, električnog otpora ili električnog naboja (Skoog i sur., 1999.).

Tablica 3. Pregled glavnih elektroanalitičkih metoda.

ANALITIČKI SIGNAL	ANALITIČKA METODA TEMELJENA NA TOM SIGNALU
električni potencijal	potencijometrija
električni naboj	kulonometrija
električna struja	polarografija, amperometrija
električni otpor	konduktometrija

Potencijometrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala između referentne i indikatorske elektrode uz ravnotežne uvjete. Pri mjerenju kroz sustav ne teče struja, odnosno struja je toliko mala da ne može utjecati na mjerljivo stanje ravnoteže na elektrodama. Mjerni potencijal je proporcionalan logaritmu aktiviteta analita.

Referentne elektrode su elektrode čiji je potencijal točno poznat te ne ovisi o koncentraciji analita i drugih prisutnih iona u otopini. One pri prolasku malih struja zadržavaju potencijal. Standardna vodikova elektroda je univerzalna referentna elektroda u odnosu na koju se izražavaju potencijali ostalih referentnih elektroda. Umjesto standardne vodikove elektrode, u praksi se, radi jednostavnosti, često koriste sekundarne referentne elektrode kao kalomelova ili srebro/srebrov klorid referentna elektroda (Skoog i sur., 1999.).

Indikatorske elektrode su elektrode čiji je potencijal ovisi o aktivitetu analita. Većina indikatorskih elektroda daje visoko selektivan odziv na ione analita, koji bi u idealnom slučaju trebao biti brz i reproducibilan (Skoog i sur., 1999.).

Potencijal elektrokemijske ćelije može se prikazati:

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

$E_{\text{ćelije}}$ - potencijal elektrokemijske ćelije (elektromotorna sila)

E_{ind} - potencijal indikatorske elektrode

E_{ref} - potencijal referentne elektrode

E_{pren} - prenapon (engl. *liquid junction*).

Prenapon nastaje na granici između dva elektrolita. Javlja se na kontaktu referentne elektrode i otopine u ćeliji. Potencijal indikatorske elektrode odgovor je na promjenu aktiviteta specije koja se određuje, mjeri se u sklopu s odabranom pogodnom referentnom elektrodom i dan je Nernstovim izrazom, jednažba 3:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{(\text{oks})}}{a_{(\text{red})}} = E^{\circ} + \frac{2,303RT}{zF} \log \frac{a_{(\text{oks})}}{a_{(\text{red})}} \quad (3)$$

E - potencijal

E° - standardni redukcijski potencijal

R - opća plinska konstanta, 8,3143 JK⁻¹mol⁻¹

F - Faradeyeva konstanta, 96 487 Cmol⁻¹

T - apsolutna temperatura [K]

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

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

z - naboj iona.

Izraz u razlomku predstavlja Nernstov nagib elektrode (S , engl. *slope*) i on pri standardnoj temperaturi (298K) iznosi 0,059 za jednovalentne katione ($n = +1$). Nagib odgovara promjeni potencijala sustava uzrokovanoj promjenom aktiviteta analita za faktor deset.

$$S = \frac{2,303RT}{nF} \quad (4)$$

Ovaj izraz vrijedi samo pri idealnim uvjetima, odnosno kada elektroda ima odziv samo na ione analita.

Aktivitet (a , engl. *activity*) je djelotvorna koncentracija neke tvari u otopinama elektrolita. U idealnoj otopini na čestice otopljene tvari djeluju samo molekule otapala, dok kod realnih otopina privlačne sile između iona u otopini rastu s povećanjem naboja iona i povećanjem njihove koncentracije, čime se smanjuje efektivna koncentracija iona u otopini (Generalić i Krka, 2011.). Aktivitet je mjerilo međusobne interakcije različitih molekula unutar ne idealnog sustava i predstavlja efektivnu koncentraciju iona, koja je obično manja od stvarne koncentracije. U vezi je s molarnom koncentracijom preko koeficijenta aktiviteta, prema jednadžbi 5.

$$a = f \cdot c \quad (5)$$

a - aktivitet jedinke

c - molarna koncentracija jedinke

f - koeficijent aktiviteta.

Potenciometrijska mjerenja možemo podijeliti na direktnu potenciometriju i potenciometrijske titracije.

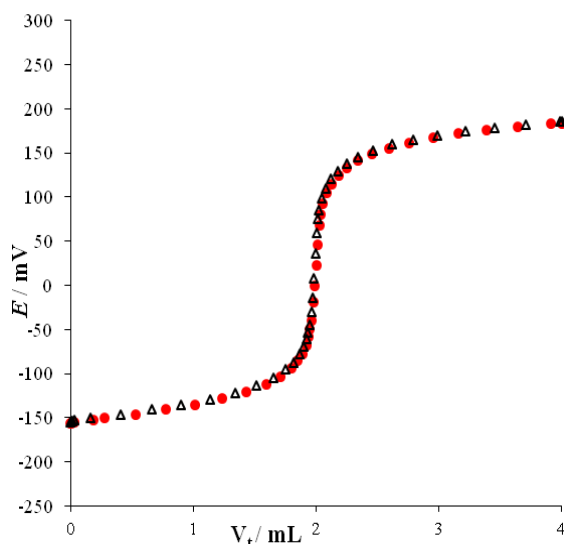
2.4.3.3.1. Izravna (direktna) potenciometrijska mjerenja

Izravna potenciometrijska mjerenja su brz i pogodan način određivanja aktiviteta brojnih kation i aniona. Primjenom te tehnike potrebno je izmjeriti samo potencijal indikatorske elektrode uronjene u ispitivanu otopinu i otopinu koja sadrži poznatu koncentraciju analita. Izravna potenciometrijska analiza može se lako prilagoditi za kontinuirano i automatsko bilježenje analitičkih podataka (Skoog i sur., 1999.).

2.4.3.3.2. Potenciometrijska titracija

Potenciometrijska titracija je volumetrijska metoda kojom se mjeri potencijal između dvije elektrode (referentne i indikatorske elektrode) kao funkcija dodanog volumena reagensa. Temeljni princip potenciometrijske titracije je određivanje nepoznate koncentracije ispitivane otopine titracijom s nekom standardnom otopinom pri čemu nagla promjena potencijala indikatorske elektrode ukazuje i određuje završnu točku titracije (Morf, 1981.). Napon ćelije mjerimo tako da kroz ćeliju ne teče struja odnosno teče tako mala struja da ona ne utječe na mjerljivo stanje ravnoteže na elektrodama (Skoog i sur., 1999.). Instrumentalno određivanje završne točke ima niz prednosti u odnosu na korištenje indikatora. Vizualno određivanje završne točke ima dosta subjektivnih faktora, a ne može se koristiti u mutnim i obojenim otopinama. Potenciometrijske metode određivanja završne točke mogu se primijeniti ne samo za kiselo-bazne titracije, već i kod taložnih, redoks i drugih titracija.

Titracijska krivulja ima karakterističan sigmoidalni oblik (Slika 5.). Dio krivulje s maksimalnom promjenom potencijala je ekvivalentna točka titracije. Točku ekvivalencije možemo točnije odrediti iz diferencijalne krivulje $\Delta E/\Delta V$ gdje maksimum krivulje određuje točku ekvivalencije.



Slika 5. Prikaz titracijskih krivulja.

2.4.3.3.3. Ionsko selektivne elektrode (ISE)

Ionsko selektivne elektrode (ISE, engl. *ion selective electrode*) su elektrokemijski senzori koji omogućuju diferencijalno potenciometrijsko određivanje aktiviteta ionskih vrsta u prisutnosti drugih vrsta iona (Radu i sur., 2013.). Ionsko selektivnu elektrodu prvi je put opisao Cramer 1906. godine (Bühlmann i sur., 1998.). Veliku pozornost dobiva 60.-tih godina prošlog stoljeća kada se uvidjela njena sposobnost u analizi metala u tragovima u okolišu (Buzuk, 2010.). ISE imaju selektivan odziv na neku vrstu iona u otopini uzorka, za koji je odgovorna ionsko-selektivna membrana. ISE daju odziv na aktivitet iona analita, a logaritam aktiviteta analita proporcionalan je izmjerenom na membrani, u odnosu na referentnu elektrodu.

Prednosti ionsko selektivne elektrode;

- » niska cijena;
- » jednostavna aparatura;
- » ekološki prihvatljivija;
- » brza i jednostavna mjerenja
- » pogodna za analizu u zamućenim i obojenim otopinama
- » prilagodljiva različitim analizama (*on-site, ship-board, in-situ*)
- » ekonomičnost
- » brz odziv i široko koncentracijsko područje mjerenja
- » dobivanje informacije u realnom vremenu
- » ne zahtijevaju pred tretman uzorka
- » moguće ih je minijaturizirati
- » niska granica detekcije i visoka osjetljivost
- » mala potrošnja kemikalija
- » veliki temperaturni interval (0°C-80°C)
- » pogodna za određivanje i aniona (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_4^- , itd.) i kationa (Na^+ , Cl^- , Pb^{2+} , itd.)
- » do danas moguće odrediti s ISE više od 60 različitih iona (Šramkova, 2010.).

ISE opravdavaju sve karakteristike koje jedan kemijski senzor mora imati, a to su (Galović, 2014.):

- pretvaranje kemijske veličine u električni signal
- brz odziv
- rad kroz duži vremenski period
- mala veličina
- niska cijena

Postoji nekoliko vrsta ionsko selektivnih membrana uključujući one koje se sastoje od stakla, plastificiranih polimera ili različitih kristaličnih tvari. Danas se najčešće koriste ionsko selektivne membrane koje se sastoje od organskog polimernog matriksa koji sadrži organske ionsko izmjenjivačke tvari otopljene u pogodnome otapalu.

Podjela ISE:

1. Primarne elektrode:
 - a) kristalne
 - b) nekristalne
2. Složene (višeslojne) elektrode:
 - a) elektrode osjetljive na plin
 - b) enzimске elektrode (biosenzori)
3. Elektrode s metalnim kontaktom ili (sve)čvrste elektrode

Ion selektivna membrana ima veliku ulogu u svim potenciometrijskim senzorima; određuje karakteristike senzora i ponašanje prema određenim ionima prisutnima u otopini.

Membrana ISE se sastoji od (Šramkova, 2010.):

- » ionofora (glavna komponenta u membrani koja joj omogućava selektivno i reverzibilno vezanje određenog iona čime se određuje selektivnost membrane)
- » palstifikatora (omogućava dobru mobilnost iona u membrani, mora biti lipofilan i ne smije otapati membranu)
- » lipofilnih iona (poboljšavaju selektivnost membrane)
- » polimera (prisutan u homogenim membranama).

Selektivnost membrane je posljedica interakcije ciljanog iona s ionoforom (geometrija molekule, funkcionalne skupine odgovorne za vezu metal-ionofora). Sintezom i ugradnjom

lipofilnih i selektivnih ionofora (liganda) u polimernu matricu, mogu se dobiti ISE zadovoljavajućih potencimetrijskih i elektrokemijskih svojstava (Galović, 2014.).

2.4.3.3.4. FIA

Mikrofluidika je interdisciplinirana znanost koja se bavi ponašanjem i manipulacijom tekućina na mikro razini (10^{-9} do 10^{-18} L) koristeći kanale malih dimenzija (od nekoliko desetaka do nekoliko stotina mikrometara) (Galović, 2014.).

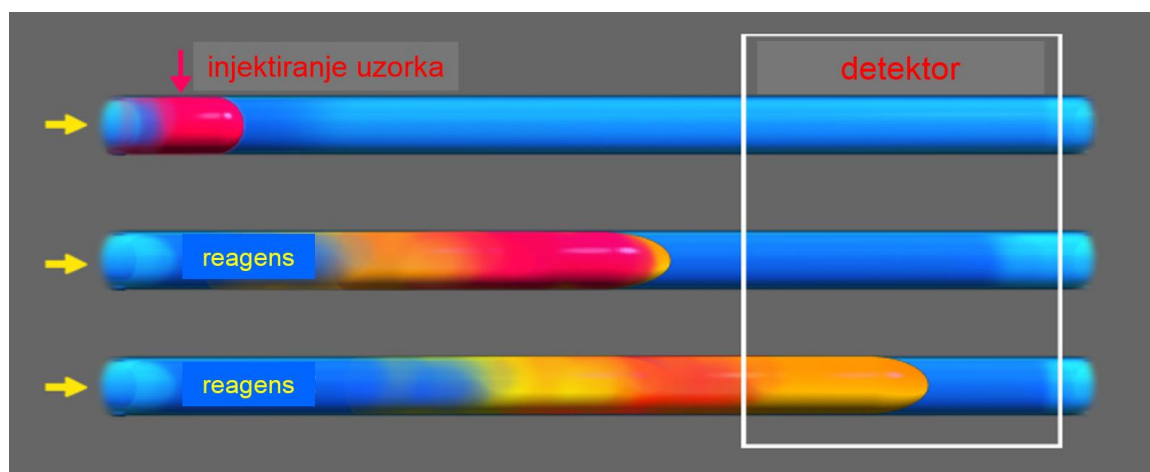
Skeggs, 1957. godine, prvi put spominje tehnike koje su bazirane na principu neprekinutog toka. Opisao je automatsku analizu u kojoj se razvoj glavnih instrumenata temeljio na transportu tekućina u uvjetima neprekinutog ili dinamičkog toka (Staden, 2002.). U suvremenoj analizi okoliša očekuje se što kraće vrijeme određivanja, a sam postupak treba biti automatiziran i maksimalno unaprijeđen. Potpunom automatizacijom sustava omogućava se provođenje mjerenja bez potrebe za osobljem koje bi rukovalo procesom. Razvoj analiza injektiranja u protok omogućila je provođenje mjerenja uz registriranje promjene kontroliranih kemijskih i fizikalno kemijskih parametara okoliša uključujući njihovu pohranu u vremenskim razmacima što sličnijim onima u realnom vremenu. Suština ovih analiza je provođenje mjerenja za vrijeme dok uzorak protiče kroz detektor (web 9).

FIA je automatizirana analitička metoda u kojoj se uzorak injektira u kontinuirani protok pokretne faze i miješa s reagensom prije nego što dospije do detektora (Kaštelan-Macan, 2014.). Tim se postupkom, koji se rabi u rutinskim metodama, povećava mjerna preciznost te smanjuje utrošak reagensa (Kukoč Modun i Radić, 2014.).

Od njenih samih početaka, 1975. godine, kada su je predstavili Ružička i Hansen; objavljeno je preko 17 000 znanstvenih radova i 20 monografija (Martínez i sur., 2002.). Na samome početku razvoja ove tehnike cilj je bio njezinom primjenom povećati brzinu određivanja i učinkovitost određivanja serijskom analizom uzoraka (Ružička, 1994.). Četrdeset godina nakon početka upotrebe, primjena FIA-e je i dalje u porastu (Šropek, 2008.). Također je dokazana primjenjivost metode u različitim postupcima obrade uzoraka (web 10), a zahvaljujući visokom stupnju automatizacije, moguće je otkloniti subjektivne pogreške analitičara, što utječe na točnost i preciznost određivanja. FIA je kinetička metoda analize, te se signal bilježi u trenutku kada kemijska reakcija nije dosegla stanje termodinamičke ravnoteže. U usporedbi s klasičnim protočnim metodama i svim klasičnim metodama koje se odvijaju bez protoka (metode „u čaši“, tzv. engl. *batch methods*) kod analize injektiranja u protok ne dolazi do potpunog miješanja analita i reagensa (fizičke homogenizacije) (Martínez i sur., 2002.).

Uzorak i reagensi se prenose kroz gibljive plastične cijevi djelovanjem peristaltičke pumpe u toku otopine nosioca (engl. *carrier*) koji je i najčešće otopina reagensa. Uzorak kontinuirano

teče cjevčicom, dispergira se u reagens, a na dodirnoj površini između reagensa i uzorka se stvara produkt (Slika 6.) (Hassan i sur., 2004.).



Slika 6. Shematski prikaz kontinuiranog toka (web 10).

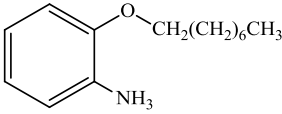
Promjene koje nastaju uslijed kemijske reakcije uzorka i reagensa (promjena boje, električni signal ili dr.) bilježi detektor. U cjevčicama se istovremeno odvijaju dva procesa: fizička disperzija uzorka u prijenosnom toku i kemijske reakcije analita s medijem točnije reagensom koji ga okružuje (Šropek, 2008.). Vremenski interval između injektiranja uzorka i dolaska/prolaska kroz detektor je reproducibilan tako da su svi uzorci obrađeni na jednak način (web 9). Volumeni uzoraka pri mjerenju injektiranjem u protok kreću se od 5 do 200 μL , a najčešće iznose 10-30 μL . Različiti detektori protočnog tipa koriste se kod instrumenata s injektiranjem u protok, a najčešće su to elektrokemijski (amperometrija i volatometrija) i optički detektori. SPE su se pokazale kao dobri senzori pri FIA analizama s obzirom da je modifikacijom komercijalne SPE lako moguće razviti tenzidno selektivnu SPE koja bi imala željene karakteristike (Galović, 2014.). Time bi bili ostvareni današnji trendovi u analitici tenzida tj. minijaturizacija i automatizacija detekcijskih sustava, a također bi se doprinijelo zaštiti okoliša budući da bi određivanje anionskih tenzida na ovakav način zamijenilo postojeće ekološki neprihvatljive standardne metode. Utrošak kemikalija bi bio znatno manji, izbjegla bi se uporaba toksičnih organskih otapala i njihov utjecaj na ljudsko zdravlje i okoliš, analize bi bile kraće i jednostavnije, te bi bile potpuno automatizirane i pouzdane, što sve zajedno vodi ka manjoj cijeni analiza.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Popis korištenih kemikalija

Za određivanje anionskih tenzida pomoću FIA analizatora kućne izrade korištene su sljedeće kemikalije:

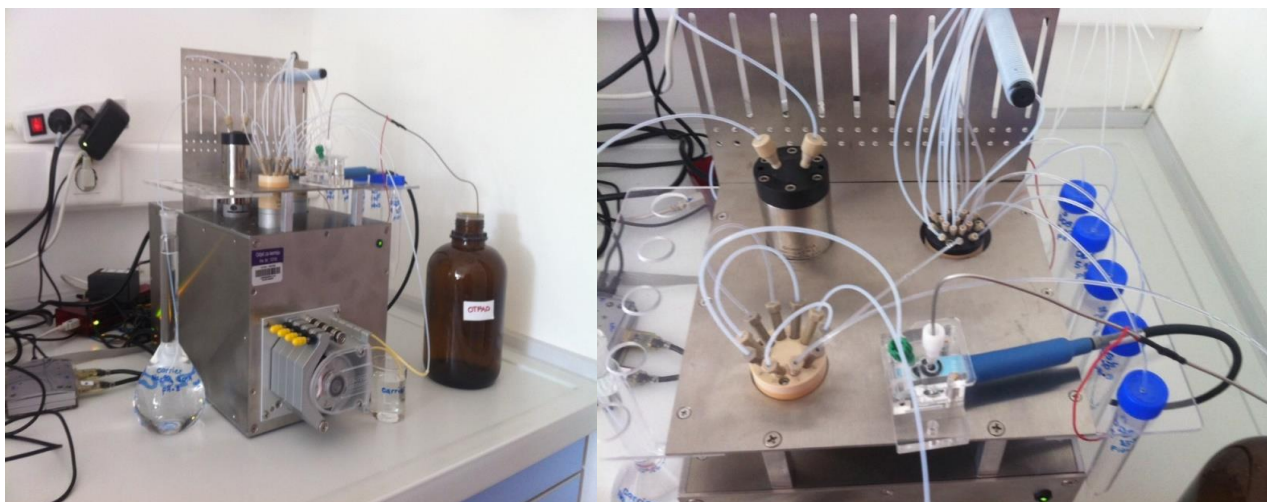
Tablica 3. *Popis korištenih kemikalija.*

Reagens	Formula	Proizvođač
Natrijev dodecil sulfat (NaDDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$	Sigma-Aldrich
Natrijev sulfat	Na_2SO_4	Almas-Trade
Klorovodična kiselina	HCl	Carlo-Erba
Tetrahidrofuran (THF)	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Fluka
2-nitrofenil oktil eter (<i>o</i> -NPOE)		Fluka
Polivinil klorid (PVC)	$(\text{CH}_2\text{CHCl})_n$	Fluka
Natrijev tetrafenil borat (NaTPB)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$	Sigma-Aldrich
Dimetildioktadecilamonijev klorid	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}]_2\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_2$	Sigma-Aldrich
Diklormetan	CH_2Cl_2	Carlo-Erba
Dietil eter	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	Carlo-Erba
Metanol	CH_3OH	Merck

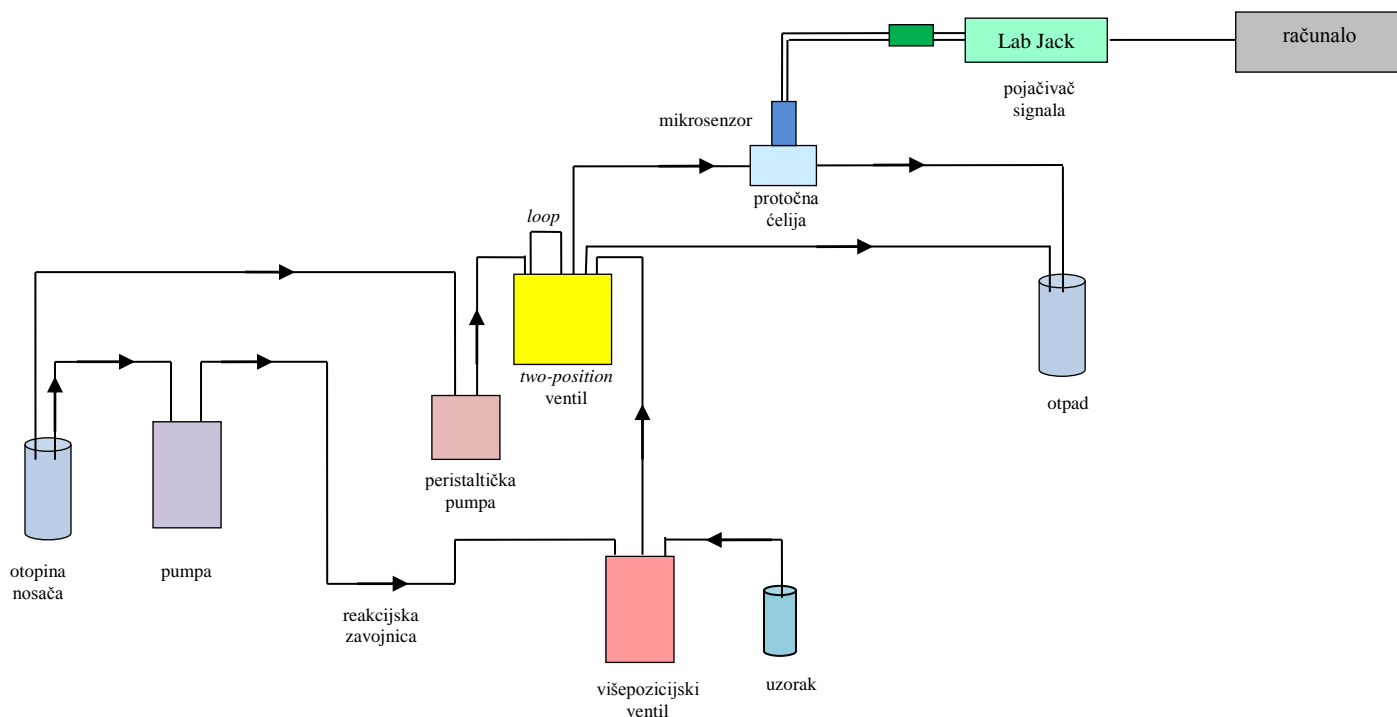
3.2. Aparati i pribor

3.2.1. FIA analizator vlastite izrade

Mjerenja su izvedena na FIA sustavu vlastite izrade (Slika 7.), a vođena su računalnim programom također vlastite izrade. Metoda je kreirana optimiranjem parametara analize. Volumen uzorka upotrijebljen za mjerenje je 70 μL , brzina protoka iznosila je 33 $\mu\text{L/s}$, vrijeme povratka signala na baznu liniju iznosilo je 10 – 60 sekundi, a ovisilo je o koncentraciji analiziranog uzorka. Prije početka mjerenja protočna ćelija s SPMS isprana je s 2500 μL otopine nosača (Na_2SO_4 0,01 M, pH=3). Svim analiziranim uzorcima podešena je ionska jakost i pH.

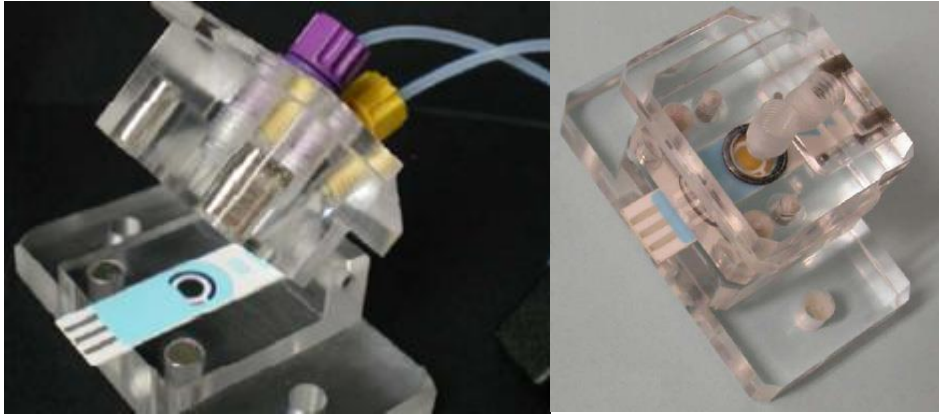


Slika 7. FIA analizator vlastite izrade.



Slika 8. Shematski prikaz FIA analizatora vlastite izrade.

Prije početka mjerenja FIA sustav se ispere i ispunjuje otopinom nosioca i otopinama uzoraka za analizu. Otopina nosioca uvlači se u sustav pomoću pumpe, prolazi kroz reakcijsku zavojnicu, protočnu ćeliju (Slika 8.) i ispušta u posudu za otpadnu tekućinu. Cjevčice više pozicijskog ventila ispunje se otopinama uzoraka za analizu. Unaprijed određenim redoslijedom za analizu se uzima $250 \mu\text{L}$ uzorka i pogura se s $500 \mu\text{L}$ otopine nosioca kroz petlju (engl. *loop*) koji je volumena $70 \mu\text{L}$, a potom se ($70 \mu\text{L}$ uzorka) iz petlje pogura do protočne ćelije (Slika 8.) s mikrosenzorom; brzinom od $33 \mu\text{L/s}$. Zatim se više pozicijski ventil okreće prema sljedećem uzorku, uzima $70 \mu\text{L}$ uzorka i s $500 \mu\text{L}$ otopine nosioca uzorak se gura prema protočnoj ćeliji s mikrosenzorom (Slika 9.). Ovaj postupak ponavlja se dok se ne analiziraju svi uzorci.

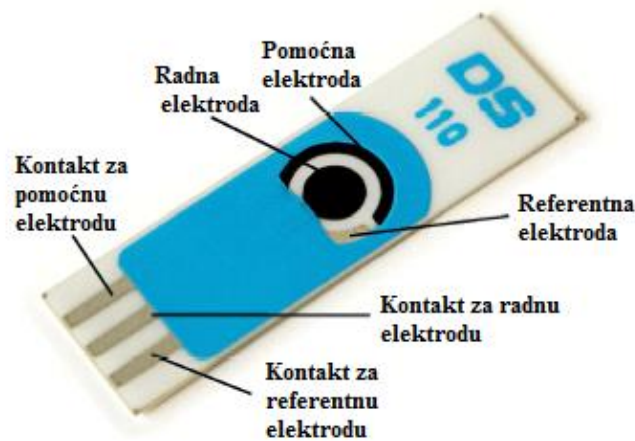


Slika 9. *Protočna ćelija.*

3.2.2. *Screen-printed* mikrosenzor

Modificirani *screen-printed* mikrosenzor (SPMS) (DROP SENSE, tip: DS 110, Španjolska) koristio se kao detektor pri mikrofluidičkim mjerenjima. Radna (4 mm promjera) i pomoćna elektroda su pripravljene od ugljika, dok je referentna elektroda od srebra. Dimenzije *screen-printed* mikrosenzora iznose : $3,4 \cdot 1,0 \cdot 0,05$ cm (dužina · širina · visina). Skladištenje treba biti na suhom i pri sobnoj temperaturi. SPMS senzor je između dva mjerenja čuvan na zraku.

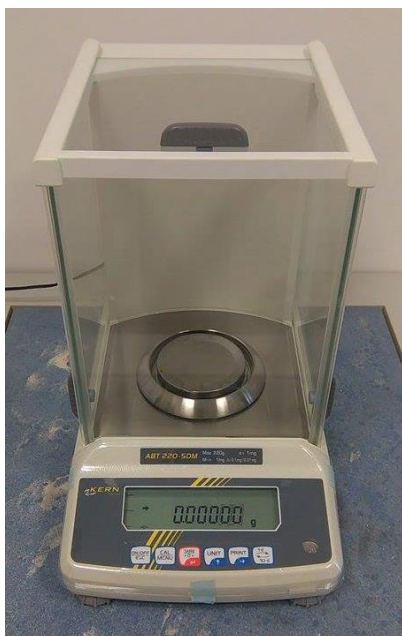
Vijek trajanja senzora je nekoliko mjeseci odnosno ovisi o uvjetima mjerenja.



Slika 10. *Screen-printed* elektroda (web 11).

3.2.3. Vaga

U radu je za vaganje korištena analitička vaga (Kern & Sohn GmbH, tip: ABT 220-5DM, Njemačka).



Slika 11 . Prikaz vage.

3.2.4. Pipete

Pipete (Tranferpette[®], Njemačka), volumena 10-5000 μ L, su korištene u ispitivanjima za pripremu uzoraka.



Slika 12. Prikaz pipeta.

3.2.5. Ultrazvučna kupelj

U radu je za uklanjanje plinova u pripremljenim otopinama i homogenizaciju otopine korištena ultrazvučna kupelj (BADELIN, tip: RK-100, Njemačka). Rad kupki bazira se na korištenju ultrazvučnih vibracija uz korištenje tekućina koje imaju sposobnost prenošenja velike količine energije putem ultrazvuka (web 12).



Slika 13. *Prikaz ultrazvučne kupelji.*

3.2.6. Priprava tenzidno-selektivnog senzora

3.2.6.1. Sinteza ionskog para

Ionski par dimetildioktadecilamonijev tetrafenil borat (DDA-TPB) priređen je polaganim dodavanjem otopine natrijevog tetrafenilborata (NaTPB) ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M) u otopinu dimetildioktadecilamonijevog klorida (DDACl) ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ M) uz miješanje na magnetskoj miješalici. Nastali bijeli talog je uparen i potom pomiješan s 50 ml deionizirane vode i 3 puta ekstrahiran s po 30 ml diklor metana.

Skupljeni ekstrakt se isprao 3 puta s po 50 ml deionizirane vode, a zatim se sušio bezvodnim natrijevim sulfatom.

Otapalo se ostavi da ishlapi na sobnoj temperaturi. Nakon što je otapalo ishlapilo, talog je otopljen u 10 ml smjese dietil-etera i metanola (1:1). Smjesa je ostavljena da otpari na -18°C . Ionsko-izmjenjivački kompleks (DDA-TPB) je korišten za pripravu tekuće ionsko-izmjenjivačke membrane i za pripremu modificiranog *screen-printed* mikrosenzora.

3.2.6.2. Priprema membrane

Odvagano je 0,0018 grama senzorskog materijala (DDA-TPB) i otopljeno u 2 mL tetrahidrofurana (THF). Odvagano je 0,0600 g PVC-a i pomiješano sa 115 μL o-NPOE kao plastifikator. Otopine se pomiješaju i nastala otopina se izmiješa na ultrazvučnoj kupelji.

3.2.6.3. Modificiranje SPMS

Za pripremu SPMS otopina tekuće membrane s novim senzorskim materijalom je nanescna na središnji dio senzora (indikatorska elektroda). Naneseno je oko 5 μL , pomoću pipete, tekuće membrane i potom je senzor ostavljen na sobnoj temperaturi kako bi otapalo isparilo.

3.2.7. Priprema otopina

3.2.7.1. Priprema otopina nosača

Odvagano je 35,51 g grama natrijevog sulfata ($M_r(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142,05$) i kvantitativno preneseno u volumetrijsku tikvicu od 250 mL i otopljeno u malom volumenu ultračiste vode, tikvica je nadopunjena s deioniziranom vodom do oznake. Ovako pripremljena otopina je koncentracije 0,5 M. Zatim je otpipetirano 20 mL prethodno pripravljene otopine natrijevog sulfata (Na_2SO_4), $c = 0,5$ M, u volumetrijsku tikvicu od 1000 mL u koju je dodano 3400 μL 1 M klorovodične kiseline (HCl), a zatim nadopunjeno s deioniziranom vodom do oznake. Ovako pripremljena otopina je koncentracije 0,01 M s podešenim pH na 3.

3.2.7.2. Priprema standardnih otopina

Odvagano je 7,2095 g grama natrijevog dodecil sulfata ($M_r(\text{NaDDS}) = 288,38$) i kvantitativno preneseno u volumetrijsku tikvicu od 250 mL i otopljeno u malom volumenu deionizirane vode, tikvica je nadopunjena s ultračistom vodom do oznake. Ovako pripremljena otopina je koncentracije 0,1 M.

Otpipetirano je 25 μL prethodno pripravljene otopine NaDDS, $c = 0,1$ M, u volumetrijsku tikvicu od 50 mL, a zatim nadopunjeno s deioniziranom vodom do oznake. Ovako pripremljena otopina je koncentracije $5 \cdot 10^{-4}$ M.

Otpipetirano je 2 mL prethodno pripravljene otopine NaDDS, $c = 0,1$ M, u volumetrijsku tikvicu od 50 mL, a zatim nadopunjeno s deioniziranom vodom do oznake. Ovako pripremljena otopina je koncentracije $4 \cdot 10^{-3}$ M.

3.2.7.3. Priprema standardnih otopina za analizu

Klorovodična kiselina ($c = 1$ M) je korištena za podešavanje pH vrijednosti, a natrijev sulfat ($c = 0,5$ M) je korišten za podešavanje ionske jakosti

Priredeno je sedam različitih koncentracija standardnih otopina za analizu sljedećih koncentracija: $1 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ i u svaku je dodano 1 mL Na_2SO_4 i 170 μL HCl.

3.2.7.4. Priprema realnih uzoraka

Analizirano je četiri različita uzoraka otpadnih voda deterdžentske industrije i podešena im je ionska jakost s natrijevim sulfatom i pH vrijednost na 3 s klorovodičnom kiselinom.

Svaki uzorak je priređen na isti način. U tikvicu od 50 mL profiltrirano je 12,5 mL uzorka kroz filtere CROMAFILRC-20/25 0,20 μm , zatim dodano 0,5 mL Na_2SO_4 ($c = 0,5 \text{ M}$) i 0,2 mL HCl ($c = 1 \text{ M}$) i nadopunjeno s deionizirano vodom do oznake.

3.2.8. Programski alati za višeparametarsku analizu

3.2.8.1. Solver

Unutar programa *Microsoft Excel* nalazi se optimizacijski modelni sustav *Solver*. Koristi se za rješavanje linearnih i nelinearnih problemskih zadataka. *Solver* unutar zadane formule nalazi optimalne vrijednosti, prilagođavajući vrijednosti ćelija rezultatu koji je određen formulom. Program omogućava uspoređivanje eksperimentalnih podataka s podacima koji su predviđeni modelom varirajući zadane parametre. Nakom optimiranja između dva niza podataka izračuna se zbroj kvadrata rezidua (SSR). Izračunavanje se temelji na algoritmu koji smanjuje pogrešku (SSR) između dva niza podataka na minimalnu vrijednost u usporedbi sa zadanom vrijednosti koja je obično nula. (Galović, 2014.)

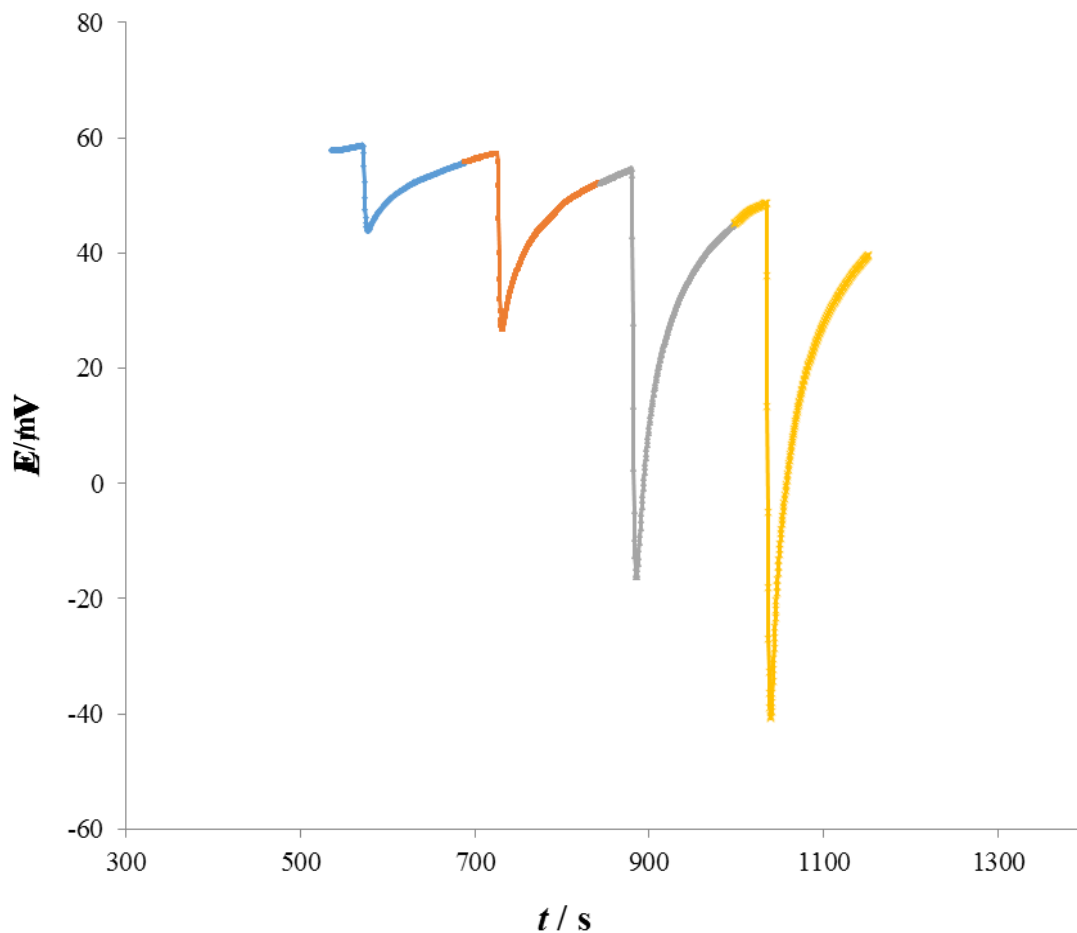
3.2.8.2. SolvStat Macro

SolvStat makro provodi regresijsku statističku analizu za *Solver*. Program omogućava računanje standardne devijacije koeficijenta, koeficijent korelacije i standardnu pogrešku, a može se primijeniti za linearnu i za nelinearnu regresiju. Izračun se provodi na temelju poznatih vrijednosti te onih dobivenih *Solverom*. (Galović, 2014.)

4. REZULTATI I RASPRAVA

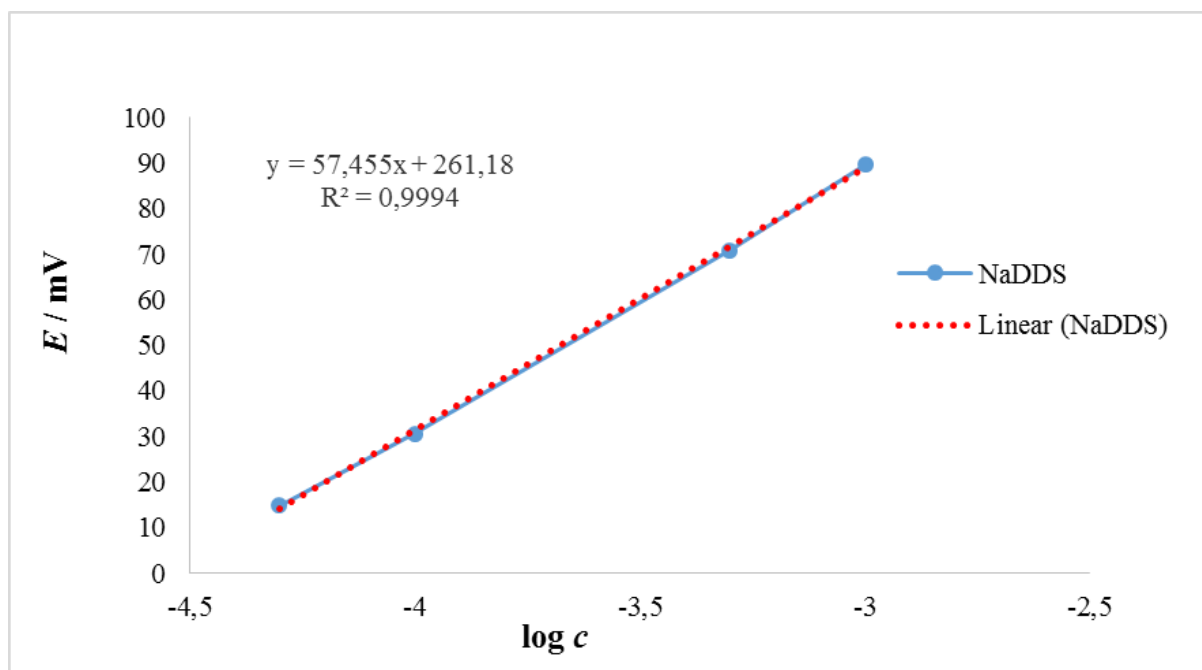
4.1. Odziv *screen-printed* mikrosenzora na natrijev dodecil sulfat (NaDDS)

Za kalibraciju *screen-printed* mikrosenzora u FIA analizatoru upotrebljen je anionski tenzid NaDDS. Na slici 14 prikazan je potenciometrijski signal *screen-printed* mikrosenzora u otopini NaDDS u koncentracijskom rasponu od $5 \cdot 10^{-5}$ M do $1 \cdot 10^{-3}$ M.



Slika 14. Potenciometrijski signal *screen-printed* mikrosenzora u otopinama NaDDS koncentracija $c = 5 \cdot 10^{-5}$ M (■), $c = 1 \cdot 10^{-4}$ M (■), $c = 5 \cdot 10^{-4}$ M (■), $c = 1 \cdot 10^{-3}$ M (■).

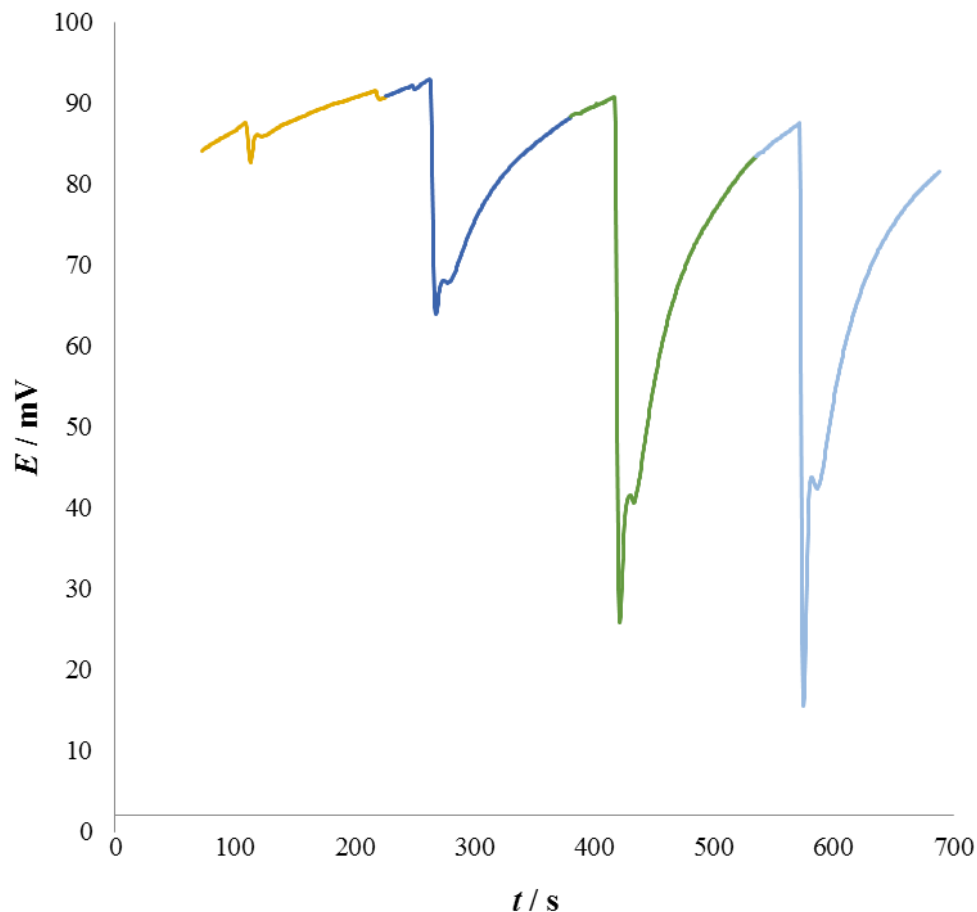
Primjenom regresijske analize izračunata je vrijednost nagiba i koeficijenta korelacije. Kalibracijska krivulja za NaDDS prikazana je na slici 15. *Screen-printed* mikrosenzori pokazao je Nerstovski nagib (57,4 mV/dekada aktiviteta) između $5 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ M.



Slika 15. Kalibracijska krivulja *screen-printed* mikrosenzora za NaDDS korištenog u FIA analizatoru.

4.2. Određivanje sadržaja anionskih tenzida u otpadnim vodama deterdžentske industrije

FIA analizatorom kućne izrade uz *screen-printed* mikrosenzor kao detektor određivan je sadržaj anionskih tenzida u otpadnim vodama deterdžentske industrije. Svi uzorci su prije mjerenja profiltrirani, podešena im je pH vrijednost na pH = 3, a mjerenja uzoraka su provedena u 0,01 M otopini Na₂SO₄ u cilju očuvanja konstantne ionske jakosti.



Slika 16. Potenciometrijski signali različitih uzoraka otpadnih voda deterdžentske industrije dobiveni na FIA analizatoru sa *screen-printed* mikrosenzorom kao detektorom (uzorak 1 (-), uzorak 2 (-), uzorak 3 (-), uzorak 4 (-)).

U tablici 4 prikazani su rezultati potencijometrijskih određivanja uzoraka industrijskih otpadnih voda dobivenih pomoću FIA analizatora kućne izrade sa *screen-printed* mikrosenzorom kao detektorom. U istoj tablici je prikazana usporedba rezultata dobivenih potencijometrijskim titracijama te standardnom metodom za određivanje anionskih tenzida (MBAS metoda).

Iz podataka u tablici možemo zaključiti da postoji zadovoljavajuće slaganje između rezultata dobivenih potencijometrijskim mjerenjima *screen-printed* mikrosenzorom kao detektorom u FIA analizatoru te potencijometrijskim titracijama i standardnom MBAS metodom.

Tablica 4. *Usporedba rezultata određivanja anionskih tenzida u uzorcima otpadnih voda deterdžentske industrije dobivenih na FIA analizatoru koristeći SPMS senzor s rezultatima potencijometrijskih titracija otpadnih voda deterdžentske industrije koristeći CPC (c = 0,1 mM) kao titrant s PMS (senzor s polimernom tekućom membranom) i SPMS senzorima i s rezultatima dobivenim standardnom MBAS metodom.*

Uzorak otpadne vode	Koncentracija anionskog tenzida (mg/dm ^{3*})			
	FIA	SPMS**	PMS***	MBAS
1	11.87 ± 0.39	14.21 ± 0.26	15.24 ± 0.31	14,19
2	31.79 ± 2.30	25.40 ± 0.07	24.43 ± 0.83	23,72
3	142.82 ± 1.81	145.54 ± 4.38	147.44 ± 2.70	139,2
4	175.66 ± 3.16	175.65 ± 6.43	176.67 ± 3.28	168,2

*Srednja vrijednost ± interval pouzdanosti (p=95%), broj mjerenja n=5

** Galović O, Samaržić M, Petrušić S, Sak-Bosnar M 2015 Application of a new potentiometric sensor for determination of anionic surfactants in wastewater. Chem.Biochem.Eng.Q. 29 (3): 307-313

*** Samardžić M, Galović O, Petrušić S, Sak-Bosnar M 2014. The analysis of anionic surfactants in effluents using a DDA-TPB potentiometric sensor. Int.J.Electrochem.Sci. 9: 6166-6181

5. ZAKLJUČAK

U radu su, korištenjem FIA metode uspješno određeni anionski tenzidi u otpadnim vodama deterdžentske industrije, što je potvrđeno usporedbom s rezultatima dobivenim standardnom MBAS metodom i potenciometrijskom titracijom.

FIA ima veliki značaj budući da bi je mogli koristiti proizvođači tenzidnih sirovina, proizvođači proizvoda na bazi tenzida, sredstava za čišćenje i pranje u industriji i kućanstvima, kozmetička i farmaceutska industrija te laboratoriji koji se bave analitikom i kontrolom pitke, površinske i otpadne vode. S obzirom da je tržište tenzida veliko i da je u stalnom porastu, primjenjivost predložene metode je vrlo velika, te se očekuje da će i broj potencijalnih korisnika ovakvog senzora rasti.

6. LITERATURA

- Altenbaer B 2014. Biorazgradnja uobičajenih tenzida u otpadnim vodama praonica. *Tekstil* 63 (3-4) :100-106
- Bühlmann P, Pretsch E, Bakker E 1998. Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics. *Chem. Rev.*, 98: 1593-1688
- Buzuk M 2010. Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju, doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 195 pp
- Ciocan N, Anghel DF 1976 Titration of anionic surfactants in a mixture, using a surfactant extractive electrode. *Anal. Lett.* 9 :705-711
- Cristea C, Bodoki E, Sima V, Sandulescu R 2009. Modified screen printed electrodes for development of biosensors, poglavlje u knjizi. International conference on advancements of medicine and health care through technology 26: 89-92
- Cserháti T, Forga'cs E, Oros G 2002. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. *Environment International* 28 :337 – 348
- Dulfer WJ, Bakker MWC , Govers HAJ 1995. Micellar solubility and micelle/water partitioning of polychlorinated biphenyls in solutions of sodium dodecyl sulfate. *Environ. Sci. Technol* 29 (4): 985–992
- Epton SR 1947. A rapid method of analysis for certain surface-active agents. *Nature* 160:795-796
- Farn R 2006. Chemistry and technology of surfactants, Blackwell Publishing Ltd, 300 pp
- Galović O 2014. Razvoj i konstrukcija potenciometrijskog mikrosenzora za tenzide, doktorski rad, Zagreb, 133 pp
- Galović O, Samaržić M, Petrušić S, Sak-Bosnar M 2015 Application of a new potentiometric sensor for determination of anionic surfactants in wastewater. *Chem.Biochem.Eng.Q.* 29 (3): 307-313
- Galović O, Samardžić M, Derežić D, Madunić-Čačić D, Sak-Bosnar D 2012. Potentiometric titration of micromolar levels of anionic surfactants in model effluents using a sensitive potentiometric sensor. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 :1522-1531
- Galović O, Samardžić M, Petrušić S, Sak-Bosnar M 2014. A new sensing material for the potentiometric determination of anionic surfactants in commercial products, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9: 3802 - 3818

Galović O, Samardžić M, Petrušić S, Sak-Bosnar M 2014. The analysis of anionic surfactants in effluents using a DDA-TPB potentiometric sensor. *Int. J. Electrochem. Sci.* 9: 3802- 3818

Galović O, Samardžić M, Sak-Bosnar M 2015. A new microsensor for the determination of anionic surfactants in commercial products. *Int. J. Electrochem. Sci.* 10: 5176-5193

Generalić E, Krka S 2011. *Analitička kemija, vježbe*, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 54 pp

Hassan SSM, Badr IHA, Abd-Rabboh HSM 2004. Potentiometric flow injection analysis of anionic surfactants in industrial products and wastes. *Microchimica Acta* 144: 263-269

Hršak D 2000. Rezultati poredbenih ispitivanja anionskih tenzida u ovlaštenim laboratorijima, knjiga sažetaka sa 6. stručnog sastanka laboratorija ovlaštenih za ispitivanje voda / B. Raspor, Z. Ledecki, S. Širac (ur.) , Zagreb : Državna uprava za vode : 35-37

ISO: Surface active agents, Detergents, Determination of anionic-active matter by manual or mechanical direct two-phase titration procedure, ISO 2271, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland 1989

ISO: Water quality- Determination of methylene blue active substances (MBAS) indeks by flow analysis (CFA and FIA)- Estimation of content of anionic surfactants- Part 1: Method by flow injection analysis (FIA), ISO/DIS 16265-1. International Standardization Organization, Geneva, Switzerland, 2006

Ivanković T, Hrenović T 2009. Surfactants in the environment, University of Zagreb faculty of science, Review: 95-110

Iveljić Ž 2010. *Zaštita voda, Vinkovački vodovod i kanalizacija, izvanredna izdanja*, pp 31

Kaštelan-Macan M 2014. *Enciklopedijski rječnik analitičkog nazivlja*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; Mentor, pp 251

Kovačević A 2012. Deterdženti bez fosfata – napredak za okoliš, Centar za ekologiju i energiju pp 20

Kukoč Modun L, Radić Nj 2014. Automated determination of active compounds in pharmaceutical formulations by flow injection analysis. *Glasnik hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine*, Special Issue PO-3

Martínez-Barrachina S, del Valle M, Matia L, Prats R, Alonso J 2002. Determination of polyethoxylated non-ionic surfactants using potentiometric flow injection systems. Improvement of the detection limits employing an on-line pre-concentration stage. *Elsevier, Analytica Chimica Acta* 454 :217–227

Morf WE 1981. *The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport*, Elsevier, New York, pp 425

Pepić I 2005. Kopolimerne micelle: terapijski sustav za primjenu lijeka. *Farmaceutski glasnik* 61 (5) :295-315

Perušina M 2010. Značajke i obrada industrijskih otpadnih voda, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, pp 21

Pravilnik o deterdžentima („Narodne novine“, broj 01/11)

Radošević J 2009. Napetost površine vodenih otopina: utjecaj pH i suprotno nabijenih polielektrolita, Zagreb, pp 68

Radu A, Radu T, McGraw C, Dillingham P, Anastazova-Ivanova S, Diamon D 2013. Ion selective electrodes in environmental analysis. *J.Srb.Chem.Soc.* 78 (11): 1729-1761

Ružička J 1994. Discovering flow injection: Journey from sample to a live cell and from solution to suspension. *Analyst* 119: 1925-1934

Ružička J, Hansen EH 1975. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. *Analytica Chimica Acta* 78: 145-157

Sak-Bosnar M 2009. Uvod u elektrokemijske metode, prezentacija, predavanje, Odjel za kemiju, Sveučilište J.J.Strossmayera Osijek

Samardžić M, Galovi O, Petrušić S, Sak-Bosnar S 2014. The analysis of anionic surfactants in effluents using a DDA-TPB potentiometric sensor. *Int. J. Electrochem. Sci.* 9: 6166-6181

Samardžić M, Galović O, Petrušić S, Sak-Bosnar M 2014. The analysis of anionic surfactants in effluents using a DDA-TPB potentiometric sensor. *Int.J.Electrochem.Sci.* 9: 6166-6181

Scott MJ, Jones MN 2000. The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochimica et biophysica acta* 1508 : 235-251

Skoog DA, West DM, Holler FJ 1999. Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, pp 951

Staden JF 2002. Solving the problems of sequential injection systems as process analyzers. Elsevier, *Analytica Chimica Acta* 467: 61–73

Šramkova I 2010. Potentiometric determination of ibuprofen, Hradec Králové, doktorska disertacija

Šropek H 2008. Primjena interdigitalizirane elektrode u izvedbi biameprometrijskog glukoznog biosenzora, diplomski rad, Zagreb, pp 55

Vytras K 1985. Potentiometric titrations based on ion-pair formation. *Ion Sel. Electrode Rev.* 7:77-164

Web 1: http://slidegur.com/doc/1544750/tenzidi_1---fakultet-kemijskog-in%C5%BEenjerstva-i-tehnologije (1.1.2016. godina)

Web2:

http://kemija.unios.hr/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/ODABRANA_POGLAVLJA_ANALITICKE_KEMIJE.ppt (2.01. 2016.)

Web 3: http://nptel.ac.in/courses/103104045/lecture21/21_3.htm (8.01. 2016.)

Web 4: <http://documents.tips/documents/tenzidi-3-micelesolubilizacija.html> (2.01. 2016.)

Web 5: <https://www.scribd.com/doc/287944738/Micelarni-Koloidi-A> (2.01. 2016.)

Web 6: <http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2003/July/amphiphiles.asp> (8.01. 2016.)

Web 7: <http://bib.irb.hr/prikazi-rad?rad=42421> (15.1.2016.godina)

Web8:

<https://books.google.hr/books?id=aM0qBgAAQBAJ&pg=PA255&lpg=PA255&dq=Hartley+i+Runnicles+anionic+surfactants&source=bl&ots=t6VwPNv8Ws&sig=J078KE5vAOqLy-9tI5o5ap0GuWo&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwjrgPiVt5XKAhWLXCwKHVZgAu4Q6AEIMDAC#v=onepage&q&f=false> (16.1.2016. godine)

Web9:

http://www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/Dokumenty/CEEAM_ksiazka/Chapters/chapter20.pdf (2.01. 2016.)

Web 10: http://www.dropsens.com/en/screen_printed_electrodes_pag.html (2.01. 2016.)

Web 11: <http://www.meta-lab.hr/elma.html> (22.1.2016)

Web 12: <http://www.meta-lab.hr/elma.html>, (22.1.2016)

Ying GG 2006. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International* 32 : 417 – 431

7. ŽIVOTOPIS

Mateja Hajduković, mag.educ.chem., rođena je 18.svibnja 1988.godine u Osijeku gdje je završila osnovnu školu te srednju školu (III. gimnazija). Diplomirala je na Sveučilištu J.J. Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju. Diplomski rad pod naslovom „Određivanje aminokiselina elektroforezom na mikročipu“ obranila je 19. srpnja 2012. godine. Dobitnica je Rektorove nagrade za seminarski rad po nazivom „Diferencijalno potenciometrijsko određivanje kationskih i etoksiliranih neionskih tenzida u smjesi“ te je dobitnica Sveučilišne stipendije za kategoriju nadarenih studenata, za akademsku godinu 2011./2012. Kao studentica sudjeluje na znanstveno-stručnom skupu, XIV. Ružičkine dani – „Danas znanost, sutra industrija“ s posterskim priopćenjem rada pod nazivom „Određivanje aminokiselina elektroforezom na mikročipu“. Godine 2013. zapošljava se kao učitelj kemije na stručnom osposobljavanju u osnovnoj školi i odrađuje stručno-pedagošku praksu u trajanju od jedne godine. U studenom 2014. godine polaže stručni ispit za zanimanje učitelj kemije. Od akademske godine 2012./2013. polaznica je Sveučilišno poslijediplomskog specijalističkog interdisciplinarnog studija Zaštita prirode i okoliša u Osijeku, a od akademske godine 2014./2015. polaznica je doktorskog studija Kemijsko inženjerstvo i primijenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Te od veljače 2015.godine radi kao stručna suradnica na Odjelu za kemiju u Osijeku.