

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

Matea Kalanj

Razvoj i primjena novog  
potenciometrijskog senzora za  
određivanje tenzida u vodama

Zagreb, 2024

Ovaj rad izrađen je u Laboratoriju za inženjerstvo okoliša na Geotehničkom fakultetu u sklopu Zavoda za inženjerstvo okoliša pod vodstvom prof.dr.sc. Nikole Sakača i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2023./2024.

## POPIS I OBJAŠNJENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU

SDS : natrijev dodecil-sulfat

TPB: tetrafenilborat

CPC : cetilpiridinijev klorid

CTAB : cetrimonijev bromid

DBS : dodecil benzen sulfonat

PVC : polivinilklorid

ISE : ion-selektivna elektroda

MDOI-TPB : 4-metil-1,3-dioktadecil-1*H*-imidazol-3-ium tetrafenilborat

Površinski aktivna tvar : tenzid

Ionofor : ionski par

## POPIS SLIKA I TABLICA

Slika 1. Prikaz strukture tenzida (3).....	3
Slika 2. Zastupljenost različitih vrsta tenzida na globalnom tržištu za 2019. godinu (4).....	4
Slika 3. Osnovna shema kemijskog senzora.....	11
Slika 4. Elektroda u tekućem stanju na bazi plastične membrane (19) .....	13
Slika 5. Montiranje senzorske membrane na tijelo elektrode .....	17
Slika 6. Uvećana slika vršnog dijela senzora koji je ispunjen unutrašnjim elektrolitom te je vidljiv i mjehurić zraka .....	18
Slika 7. Prikaz strukturne formule novog ionskog para 4-metil-1,3-dioktadecil-1H-imidazol-3-ium tetrafenilborat (MDOI-TPB).....	20
Slika 8. Sušenje senzorskog koktela u posebnom kalupu od kvarcnog stakla.....	21
Slika 9. Izrezivanje MDOI-TPB senzorske membrane a) i njezina implementacija u unutrašnji nosač tjela elektrode b) te gotov potenciometrijski MDOI-TPB senzor spreman za testiranje c). 21	
Slika 10. Odziv MDOI-TPB tenzidnog senzora na različite koncentracije anionskog tenzida DBS u vodi.....	23
Slika 11. Odziv MDOI-TPB tenzidnog senzora na različite koncentracije anionskog tenzida SDS u vodi. ....	24
Slika 12. Odziv MDOI-TPB tenzidnog senzora na različite koncentracije anionskog tenzida TPB u vodi. ....	25
Slika 13. Odziv MDOI-TPB tenzidnog senzora na različite koncentracije anionskog tenzida HYAMIN 1622 u vodi. ....	26
Slika 14. Odziv MDOI-TPB tenzidnog senzora na različite koncentracije anionskog tenzida CTAB u vodi. ....	27
Slika 15. Odziv MDOI-TPB tenzidnog senzora na različite koncentracije anionskog tenzida CPC u vodi.....	28
Slika 16. Titracijska krivulja DBS titiranog CPC (plavo), i njezina prva derivacija (crveno) ....	29
Slika 17. Titracijska krivulja SDS titiranog CPC (plavo), i njezina prva derivacija (crveno).....	31
Slika 18. Titracijska krivulja TPB titiranog CPC (plavo), i njezina prva derivacija (crveno).....	32
Slika 19. Titracijska krivulja CPC titiranog SDS (plavo), i njezina prva derivacija (crveno).....	34
Slika 20. Titracijska krivulja CTAB titiranog SDS (plavo), i njezina prva derivacija (crveno)..	35
Slika 21. Titracijska krivulja HYAMIN 1622 titiranog TPB (plavo), i njezina prva derivacija..	37

Tablica 1. Podjela tenzida, njihova svojstva i primjeri spojeva. ....	5
Tablica 2. Izračunati statistički pokazatelji za titraciju DBS sa CPC za 5 nezavisnih mjerenja. .	30
Tablica 3. Izračunati statistički pokazatelji za titraciju SDS sa CPC za 5 nezavisnih mjerenja. ..	31
Tablica 4. Izračunati statistički pokazatelji za titraciju TPB sa CPC za 5 nezavisnih mjerenja. ..	33
Tablica 5. Izračunati statistički pokazatelji za titraciju CPC sa SDS za 5 nezavisnih mjerenja. ..	34
Tablica 6. Izračunati statistički pokazatelji za titraciju CTAB sa SDS za 5 nezavisnih mjerenja.	36
Tablica 7. Izračunati statistički pokazatelji za titraciju HYAMIN 1622 sa TPB za 5 nezavisnih mjerenja. ....	37
Tablica 8. Potenciometrijska titracija CPC, CTAB i HYAMINE 1622 kationskih tenzida korištenjem metode standardnog dodatka. SDS je korišten kao titrant ( $4 \times 10^{-3} \text{M}$ ), a MDOI-TPB tenzidni senzor kao indikator završne točke, sa srednjom vrijednosti pouzdanosti pri $\pm 95\%$ ....	39
Tablica 9. Rezultati potenciometrijske titracije komercijalnih proizvoda koji sadrže anionske tenzide korištenjem DHBI-TPB tenzidnog senzora u usporedbi s ISE tenzidnim senzorom i metodom dvofazne titracije .....	40

## Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA .....	2
3. TEORIJSKI DIO .....	3
3.1. Tenzidi .....	3
3.1.1. Utjecaj na okoliš i zdravlje .....	6
3.1.2. Zakonodavni okvir .....	7
3.2. Klasične metode određivanja koncentracije tenzida.....	8
3.2.1. Vizualne titracije.....	8
3.2.2. Spektrofotometrijske metode .....	9
3.3. Kemijski senzori .....	11
3.3.1. Titracijske metode određivanja tenzida .....	12
4. MATERIJALI I METODE.....	16
4.1. Ionofor (ionski par).....	16
4.2. Priprema potenciometrijskog senzora za tenzide.....	16
4.3. Odzivna karakterizacija senzora .....	18
4.4. Titracijska karakterizacija senzora.....	18
5. REZULTATI I RASPRAVA.....	20
5.1. Ionofor.....	20
5.2. Priprema MDOI-TPB senzora za tenzide .....	21
5.3. Odzivne karakteristike .....	22
5.3.1. Odziv na anionske tenzide .....	22
5.3.2. Odziv na kationske tenzide .....	25
5.4. Potenciometrijske titracije .....	28
5.4.1. Anionski tenzidi .....	29

5.4.2.	Kationski analiti .....	33
5.5.	Interferencije i metoda standardnog dodatka .....	38
5.6.	Određivanje anionskih tenzida u uzorcima detergenata .....	39
6.	ZAKLJUČAK.....	41
7.	POPIS LITERATURE.....	42
8.	SAŽETAK.....	45
9.	SUMMARY.....	46

# 1. UVOD

Tenzidi, odnosno površinski aktivne tvari, organski su spojevi sastavljeni od dva dijela – hidrofobnog ugljikovodičnog lanca i hidrofilnog ostatka koji može biti električki nabijen ili neutralan. Amfoterni tenzidi imaju pozitivno i negativno nabijene skupine u istoj molekuli.

Površinski aktivnim tvarima nazivaju se jer imaju mogućnost smanjena površinske napetosti između dva sredstva (tekućina-krutina ili tekućina-tekućina).

Tenzidi su u širokoj primjeni u sredstvima za čišćenje, kako u kućanstvu tako i u industriji. Nalaze se u kozmetičkim i farmaceutskim proizvodima. Pojavljuju se u obliku praška, vodenih otopina i emulzija.

Procjenjuje se da je početkom 2024. godine tržište tenzida imalo vrijednost od oko 40 milijardi eura, a predviđa se kako će do 2033. globalno tržište tenzida narasti na više od 60 milijardi eura (1). Povećana svijest javnosti o važnosti osobne higijene uslijed pandemije COVID-19 pridonijela je povećanom korištenju tenzida, ali i njihovoj emisiji u okoliš (2). Povećana upotreba tenzida i njihovo nekontrolirano otpuštanje može imati negativne posljedice na okoliš i živi svijet. Razvoj novih, okolišno prihvatljivih tenzida jedan je od načina kako ublažiti njihov utjecaj na okoliš. Klasične metode određivanja koncentracije tenzida u vodama su dugotrajne, skupe, zahtjevaju specijalizirano osoblje i ekološki nisu prihvatljive. Zbog toga je potrebno razviti nove, brze, jeftine i prijenosne metode, kao što su kemijski senzori za tenzide, koji će olakšati određivanje tenzida na terenu uz jednostavno rukovanje i minimalne troškove.

Ukoliko se tenzide točno detektira, moguće je bolje prilagoditi tretman otpadnih i kanalizacijskih voda i time reducirati troškove i djelovati po principima zelene kemije.



## 2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Opći ciljevi rada:

1. Razviti jednostavan, prijenosan i jeftin potenciometrijski senzor za određivanje koncentracije tenzida
2. Testirati odzivne karakteristike novog senzora u modelnim otopinama anionskih i kationskih tenzida
3. Testirati titracijske karakteristike senzora u realnim uzorcima tenzida za kvantifikaciju tenzida

Specifični ciljevi rada:

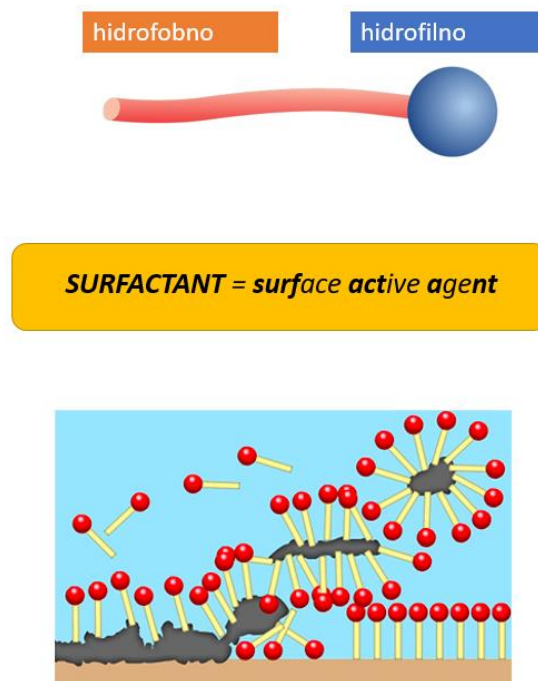
1. Izraditi senzorsku membranu na bazi PVC-tekuće membrane s novim ionoforom i implementirati je u elektrodu za određivanje tenzida
2. Karakterizirati senzor i odrediti njegove odzivne karakteristike (granica detekcije, upotrebljivo koncentracijsko područje, brzina odziva, vrijeme relaksacije, robusnost, utjecaj interferenata, utjecaj pH)
3. Potenciometrijskim titracijama očitavati signalni odziv te pomoću njega odrediti završnu točku titracije i koncentraciju tenzida u uzorcima

## 3. TEORIJSKI DIO

### 3.1. Tenzidi

Tenzidi (engleski naziv “surfactant” je izvedenica od surface active agent) ili površinski aktivne tvari su bifunkcionalni organski spojevi koji se sastoje od hidrofilnog i hidrofobnog dijela.

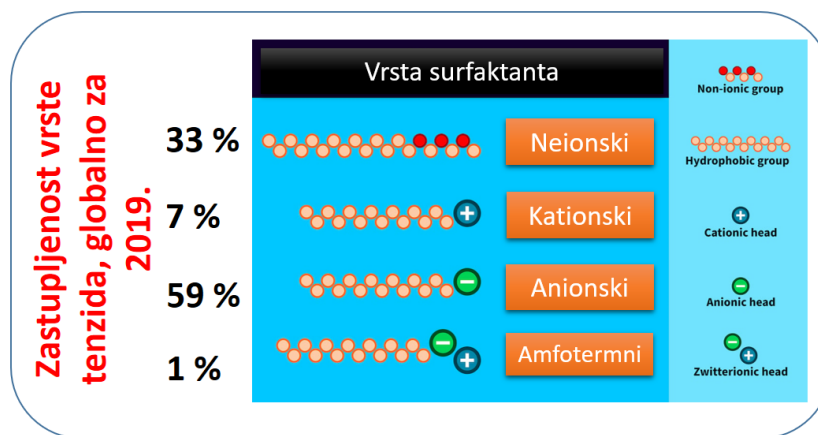
Ljudi koriste tenzide od pradavnih vremena. Prirodni sapun načinjen od životinjskog loja i pepela u upotrebi je od antike. U prvoj polovici dvadesetog stoljeća počinju se proizvoditi sintetički tenzidi (2).



Slika 1. Prikaz strukture tenzida (3)

Tenzid se sastoji od barem jedne nepolarne i jedne polarne (ionske) grupe (Slika 1, gore). Barem jedna skupina molekula unutar tenzida ima afinitet prema izrazito polarnim površinama. U većini slučajeva su topljivi u vodi. Ako su otopljeni ili dispergirani u tekućini adsorbiraju na graničnoj površini te okružuju nečistoće ili tvari iste polarosti i na taj način stvaraju micelle (Slika 1, gore). Molekulska struktura tenzida ukazuje na njihove neuobičajene osobine koje imaju najrazličitije

primjene. Te osobine dijele se u dvije široke kategorije: adsorpciju (adsorption) i molekulsko samoudruživanje (self-assembly).



Slika 2. Zastupljenost različitih vrsta tenzida na globalnom tržištu za 2019. godinu (4)

Tenzidi su danas prisutni u mnoštvu proizvoda za čišćenje u domaćinstvima, sredstvima za čišćenje u industriji, kozmetičkim i farmaceutskim proizvodima, sredstvima za zaštitu bilja itd.

Mogu biti u praškastom obliku (praškasti detergents), u obliku vodenih otopina (tekući detergents, šamponi, dezinficijensi) i emulzija (kozmetički preparati, sredstva za čišćenje podova i metalnih površina). Globalna zastupljenost različitih vrsta tenzida prikazana je na Slici 2.

Prema hidrofilnim skupinama u strukturi molekula i njihovom elektrokemijskom ponašanju tenzidi se svrstavaju u četiri glavne kategorije (Tablica 1).

Anionski tenzidi su tenzidi s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju dajući negativno nabijene površinski aktivne organske ione.

Kationski tenzidi su tenzidi s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju dajući pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione.

Neionski tenzidi su tenzidi koje ne disociraju u vodenoj otopini. Topljivost neionskih tenzida u vodi potječe od funkcionalnih grupa u njihovoj strukturi s jakim afinitetom prema vodi.

Amfolitski tenzidi su tenzidi 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.

Tablica 1. Podjela tenzida, njihova svojstva i primjeri spojeva.

KATEGORIJA	PRIMJERI	SVOJSTVA
<b>ANIONSKI</b>	Sapun, alkil-sulfati, alkil-benzosulfati	Jedna ili više funkcionalnih grupa koje ioniziraju. Daju negativno nabijene površinski aktivne organske ione.
<b>KATIONSKI</b>	Kvarterni amonijeve spojevi, amin N-oksidi	Jedna ili više funkcionalnih grupa koje ioniziraju. Daju pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione.
<b>NEIONSKI</b>	Etoksilati masnih alkohola	Ne disociraju u vodenoj otopini. Topljivost potječe od funkcionalnih grupa s jakim afinitetom prema vodi.
<b>AMFOLITSKI</b>	Betaini, amfoacetati	Jedna ili više funkcionalnih grupa koje ovisno o uvjetima disociraju u vodenoj otopini tako da spoj može dobiti svojstva anionskog ili kationskog tenzida.

Tenzidni monomeri u interakciji s ionima suprotnog naboja stvaraju ionske asocijate:



Gdje je:

$Cat^+$  = veliki kation

$An^-$  = veliki organski i anorganski anion anionskog tenzida

Ionski parovi ne tope se u vodi. Kada koncentracija tenzida naraste iznad kritične micelarne koncentracije, dolazi do stvaranja micela.

### 3.1.1. Utjecaj na okoliš i zdravlje

Tenzidi su vrlo biološki aktivni. Moguće je da se povežu s bioaktivnim makromolekulama i promijene biološku funkciju tih molekula (anionski tenzidi), ili djeluju na citoplazmatsku membranu bakterija (kationski tenzidi). Neionski tenzidi vežu se na razne proteine i fosfolipidne membrane te imaju antimikrobno djelovanje (2).

Akumulacija tenzida u morima i kopnenim vodama događa se uslijed široke primjene tih tvari u kućanstvima i industriji. U kopnenim vodama primijećeno je smanjenje koncentracije kisika, kvalitete vode, promjena u načinu sedimentacije, promjene u prijenosu plinova i poremećaj fotosinteze, kao direktna posljedica pretjerane količine tenzida (2).

Visoko toksični kationski i amfotermni tenzidi predstavljaju najveći problem u okolišu. Tek nedavno je razvoj svijesti o očuvanju okoliša potaknuo razvoj biorazgradivih i ekološki prihvatljivih deterdženata. Linearni alkilbenensulfonati lakše se razgrađuju i manje se talože od razgranatih alkilnih lanaca, pa su se počeli koristiti u komercijalnim detergentima.

Negativni učinak tenzida u okolišu najočitiji je na bakterijama, algama i ribama. Upravo te organizme se koristi za određivanje toksičnosti tenzida. Najviše prisutnih tenzida nalazi se u biljkama koje su tretirane otpadnom vodom, kao i u sedimentu u tlu i kanalizacijskom mulju.

Granične vrijednosti za anionske i neionske tenzide iznose 1mg/L na površinske i 10 mg/L za otpadne vode prema Pravilniku o graničnim vrijednosima emisija otpadnih voda (NN 66/2019). Za kationske tenzide granične vrijednosti su 0,2mg/L za površinske i 2mg/L za otpadne vode (5).

Visoka koncentracija tenzida narušava ravnotežu između vodenih organizama, dovodi do pretjeranog razmnožavanja bakterija i algi te smanjuje primarni produktivnost vodenih organizama. Toksičnost tenzida za vodene organizme je 0,4-40 mg/L (6).

U ljudskom tijelu tenzidi djeluju na membrane kožnih stanica i mogu uzrokovati dermatitis i afte. Akutni toksični utjecaj prilikom ingestije tenzida ne predstavlja značajan rizik, no pri kroničnom izlaganju višem od 5mg/L moguć je negativan utjecaj na zdravlje (7).

### 3.1.2. Zakonodavni okvir

U travnju 2004. godine izdana je Europska Regulatorna br 648, koja se odnosi na trgovanje deterdžentima i površinski aktivnim tvarima. Na toj regulatorni bazira se Uredba o deterdžentima, koja postavlja tehničke i sigurnosne standarde vezane za tenzide. Poseban naglasak stavlja se na zaštitu okoliša i zdravlje potrošača.

Uredbom su obuhvaćeni svi deterdženti koji se koriste za čišćenje u kućanstvima kao i u industriji. Sve tenzide prisutne u tim deterdžentima moraju ispunjavati posebne zahtjeve biorazgradivosti kako bi bile prikladne za puštanje na tržište (8).

Osim kriterija biorazgradivosti, Uredba daje pravila za označavanje pakiranja deterdženata. Uz to, popisi sastojaka moraju biti dostupni na web stranicama proizvođača.

Uvoznici i proizvođači dužni su provoditi odgovarajuće ispite biorazgradivosti, pravilno označiti proizvode i dostaviti STL koji sadrže informacije o proizvodima.

Razvoj i primjena tenzida u stalnom je porastu. Potrošnja prati industrijski razvoj i fenomen ekonomske globalizacije. Današnja opća potražnja za “zelenim proizvodima” nametnula je potrebu razvoja biorazgradljivih i ekološki prihvatljivih tenzida.

Iako je u današnje vrijeme u proizvodima većina tenzida biorazgradljiva, 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 veoma značajna kako za razvoj novih tenzida i njihovu proizvodnju i primjenu u praksi s jedne strane, tako i za njihovu kontrolu u okolišu.

## 3.2. Klasične metode određivanja koncentracije tenzida

### 3.2.1. Vizualne titracije

Vizualnu titraciju anionskog tenzida su prvi puta opisali Hartley i Runnicles 1938. godine u titraciji alkansulfonata s cetilpiridinijevim kloridom uz bromfenol plavo kao indikator (9). 1948. godine Epton je predstavio novu titrimetrijsku metodu za brzo određivanje anionskih tenzida (10), u kojoj je iskoristio različitu topljivost anionskog tenzida i ionskog asocijata anionskog tenzida i metilenskog plavila (indikator), u vodi i organskom otapalu (diklormetanu). Kao titrans je upotrijebio Hyamine 1622 (diizobutil-fenoksietoksi-etil-dimetil-benzil-amonijev klorid).

Uvođenjem miješanog indikatora disulfín plavo-diimidijev bromid, koji je u samom početku primjene korišten samo za kvalitativno dokazivanje anionskog tenzida, napravljen je značajan napredak Eptonovoj titraciji.

U usporedbi s ostalim poznatim indikatorima, ovaj daje najoštrij prijelaz u završnoj točki.

Sastoji se od anionske (disulfín plavo,  $\text{Na}^+\text{DB}^-$ ) i kationske (diimidijev bromid,  $\text{Dm}^+\text{Br}^-$ ) boje, a sama titracija se odvija u kiseloj sredini, u nekoliko reakcija otapanja i kompleksiranja.

U suvišku anionskog tenzida kloroformni sloj je obojen ružičasto:



a u suvišku kationskog tenzida se oboji plavo:



#### 3.2.1.1. Titracija u dvije faze

Otopina uzorka je stavljena u titracijsku posudu, dodani su miješani indikator i kloroform i dvofazna smjesa je protrešena ili miješana.

Ružičasti kationski indikator diimidij-bromid ( $\text{Dm}^+\text{Br}^-$ ) reagira s anionskim tenzidom ( $\text{An}^-$ ), a produkt reakcije ekstrahira se kloroformom, bojeći ga u ružičasto:



Vodeni sloj je u ovoj fazi žut (disulfid plavo je također i kiselo-bazni indikator; žut je u kiselim otopinama, a plav u alkalnim) (11) (12).

Kationski titrant ( $\text{Cat}^+$ ) dodaje se u malim inkrementima, uz temeljito miješanje između dodataka.

Nedostavi navedenih metoda su:

- vizualna detekcija završne točke (problem kod mutnih i obojenih uzoraka)
- točnost određivanja ovisi o iskustvu analitičara koji ju izvodi
- primjenjivost upitna kod sve složenijih sastava detergenata (kemijske interferencije), posebice onih namijenjenih pranju modernih tkanina
- metoda se teško može automatizirati
- uporaba kloroforma, kancerogenog organoklornog organskog otapala
- povećani troškovi za zbrinjavanje otpada.

### 3.2.2. Spektrofotometrijske metode

Spektrofotometrijske metode su metode vrlo visoke osjetljivosti. Spektrofotometrija u ultraljubičastom i vidljivom području se koristi za kvantitativna određivanja anionskih tenzida (13). U literaturi su poznata brojna istraživanja u kojima je bio cilj pronaći kationsku boju specifičnu i osjetljivu za anionski tenzid kao analit.

#### 3.2.2.1. MBAS - metoda

Kao standardna metoda za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama koristi se tzv. MBAS metoda (Methylene Blue Active Substances), spektrofotometrijska metoda u kojoj se kao kationska boja koristi metilensko plavilo (MB) (14). Ova metoda se koristi već više od pola stoljeća za određivanje niskih koncentracija anionskih tenzida.



Metoda se zasniva na stvaranju ionskog asocijata (MBA<sub>n</sub>) anionskog tenzida (An<sup>-</sup>) i metilenskog plavila (MB<sup>+</sup>), koji se zatim ekstrahira s pogodnim organskim otapalom (kloroformom), dok sama boja u njemu nije topljiva (14). Intenzitet obojenja proporcionalan je koncentraciji tenzida.

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



Princip određivanja u MBAS metodi veoma je sličan principu koji se koristi u titraciji u dvije faze. Njom se određuju samo anionski tenzidi (NE i sapuni), budući da se određivanje izvodi u kiselom mediju.

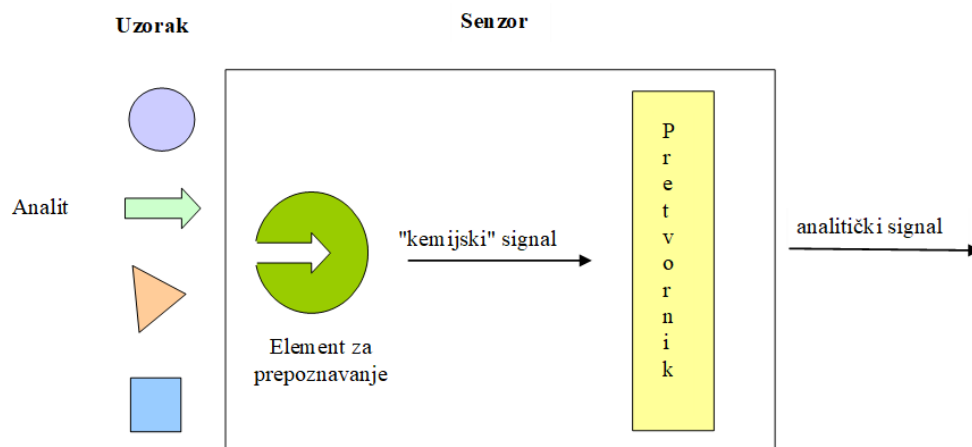
Metoda ima ograničenja u praksi jednaka kao i titracija u dvije faze, budući da još neki anionski materijali, koji nisu tenzidi, s metilenskim plavilom formiraju ionski par topljiv u organskom otapalu.

Naime, metoda koja se zasniva na ekstrakciji asocijata nekog aniona i metilenskog plavila s organskim otapalom, primjenjuje se i za određivanje tetrafluoroborata, perklorata i tiocijanata, kao i cijano-kompleksa prijelaznih metala.

### 3.3. Kemijski senzori

S obzirom da klasične metode određivanja tenzida imaju mnoge nedostatke, ograničene su prostorom i iskustvom analitičara, potrebno je razvijati brze i osjetljive metode za određivanje tenzida, koje će biti prijenosne, jeftine i jednostavne za rukovanje. Takve osobine imaju kemijski senzori koji mogu biti pogodni za mjerenja in situ te se s njima lako rukuje i mjeri.

Kemijski senzor je uređaj koji kemijski podatak, poput koncentracije uzorka ili pH otopine, pretvara u analitički značajan signal (15). Kemijski senzori sastoje se od dvije odnove funkcionalne jedinice: receptora i pretvarača (Slika 3). Određeni senzori sadrže i separator poput membrane između te dvije jedinice. Unutar receptora, kemijska informacija pretvara se u oblik energije koju pretvarač može mjeriti. Pretvarač pretvara energiju koju nosi kemijska informacija u signal, no sam po sebi ne pokazuje selektivnost.



Slika 3. Osnovna shema kemijskog senzora

Selektivnost podrazumijeva osjetljivost senzora u prisutstvu interferirajućih faktora, poput iona i drugih molekula. Senzore se karakterizira na osnovu selektivnosti, osjetljivosti, stabilnosti i trajnosti.

Princip rada potenciometrijskih senzora zasniva se na promjeni elektrodnog potencijala receptora. Promjena ovisi o promjeni koncentracije analita (16).

### 3.3.1. Titracijske metode određivanja tenzida

Najzastupljenije su u kvantitativnoj analizi anionskih tenzida. Osnovane su na kompleksiranju tenzida s kationskim titrantima, kao i na različitoj topljivosti anionskog tenzida i ionskog asocijata u otapalu (17).

1938. godine Hartley i Runnicles opisali su primjenu titracijskih metoda za analizu anionskih tenzida. Kasnije je Epton razvio titraciju u dvije faze. Titracije u dvije faze počivaju na stvaranju soli anionskih i kationskih tenzida, koje se slabo tope u vodi, a dobro se tope u organskih otapalima.

Uvođenje indikatora disulfid-dimidijev bromida predstavilo je napredak u razvoju dvofazne titracije. U usporedbi s ostalim indikatorima pokazuje oštiji prijelaz u završnoj točki. Titracija se sastoji od više reakcija otapanja i kompleksiranja. U tom obliku godinama se koristi kao standardna metoda u analitici ionskih tenzida.

Hyamine 1622 (benzetonijski klorid) pokazuje bolja svojstva u odnosu na ostale kationske tenzide koji su korišteni kao titranti. Dobro je topiv u vodi te, jednom kada je otopljen, dugo je stabilan bez kristaliziranja. Kada ga se kombinira s dimidijevim bromidom i disulfid plavim, Hyamine 1622 daje dobar prijelaz u završnoj točki, tako da je uveden kao titrant u dvofaznoj titraciji. U praksi sastojci kao trietilamin, etilendiamintetraoctena kiselina, urea i soli NaCl, fosfati, silikati i sl. ne interferiraju tijekom određivanja s Hyamine 1622.

Nedostatak je vizualno određivanje završne točke titracije, što se može pokazati nepreciznim ukoliko analitičar nije iskusan. Također, s razvojem tehnologije deterdženata uvode se i nove potencijalne interferencije. S gledišta zaštite okoliša metoda je neprihvatljiva jer koristi kloroform.

#### 3.3.1.1. Potenciometrijske titracije

Velika prednost potenciometrijskih metoda titracije je mogućnost automatizacije, čime se ublažuje pogreška analitičara i povećava brzina određivanja.

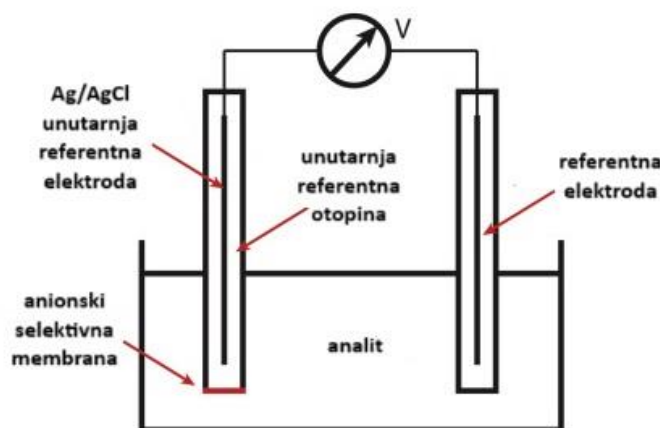
Ionsko selektivne elektrode služe za određivanje promjene koncentracije analita. U sebi sadrže membrane koje odgovaraju na aktivitet analita, i u odnosu na referentnu elektrodu mjere vrijednost aktiviteta (16).

ISE relativno su ekonomski pristupačne i svestrane, te ne zahtijevaju veliku pripremu i iskustvo analitičara, stoga su dobar izbor za jednostavna mjerenja.

Selektivnost određuje osjetljivost membrane u prisutstvu interferirajućih iona. Odziv elektrode ovisi o konstanti ravnoteže reakcije izmjene primarnog i interferirajućeg iona između vodene i organske faze.

Membrane mogu biti staklene, kristalne ili plastificirane polimerne.

Kod elektroda s tekućom membranom, koju su prvi razvili Gavach i Bertrand 1971., elektroaktivne vrste molekularno su dispergirane ili otopljene u organskom otapalu. Elektrode s plastičnom membranom oblikovane su poput konvencionalnih staklenih elektroda (18).



*Slika 4. Elektroda u tekućem stanju na bazi plastične membrane (19)*

Za pripremu ovakvih elektroda potrebno je smjesu za senzor otopiti u organskom otapalu poput tetrahidrofurana. Otparavanjem na sobnoj temperaturi smjesa se pretvara u film koji je moguće namjestiti na donji dio elektrode.

### 3.3.1.2. Odziv ISE

Ionsko selektivna membrana reagira na određenu ionsku vrstu, pri čemu nastaje potencijal koji odgovara Nernstovoj jednadžbi:

$$E_I = E_I^0 + \frac{RT}{z_I F} \ln \frac{a_{I,S}}{a_{I,M}} \quad (5)$$

gdje je :

$E_I$  = elektromotorna sila (EMS) ili potencijal

$E_I^0$  = standardni elektrodni potencijal

$R$  = univerzalna plinska konstanta,

$T$  = termodinamička temperatura,

$F$  = Faradayeva konstanta,

$z_I$  = nabojni broj primarnog iona  $I$ ,

$a_{I,S}$  i  $a_{I,M}$  = aktivitet primarnog iona  $I$  u vodenoj otopini analita (S) i u membranskoj fazi (M).

### 3.3.1.3. Mjerenje s ISE

Kako bi se mjerilo s ISE, potrebna je elektrokemijska mjerna ćelija sastavljena od ionsko selektivne elektrode i referentne elektrode. One zajedno čine ćeliju, a svaka posebno predstavljaju po jedan galvanski polučlanak (20).

Kako bi se mjerila promjena potencijala u titracijskom sustavu mora doći do kemijske reakcije. Tenzid kojeg određujemo pri određivanju anionskih tenzida titrira se s otopinom kationskog tenzida, i obrnuto. Produkt topljivosti soli koja nastaje u reakciji određuje veličinu promjene. Soli koje imaju niži produkt topljivosti daju veću promjenu potencijala u točki ekvivalencije. Na početku titracije prisutan je tenzidni ion, kojeg detektiraju tenzidno selektivne elektrode. Taj ion se taloži tirantom suprotnog naboja tijekom titriranja, a po završetku titracije na potencijal elektrode djeluje kationski tenzid. Ionski asocijat treba biti što manje disociran (21).

Najvažniji dio u svim ovakvim titracijama je membrana koja se sastoji od ionofora, plastifikatora i PVC matrice. Potencijal elektrode, koji se mjeri u odnosu na referentnu elektrodu, rezultat je međudjelovanja ionofora i tenziidnog uzorka.

Interferenti u otopini mogu utjecati na izgled titracijske krivulje i dovesti do netočnih i nepreciznih mjerenja. pH vrijednost titrirane otopine može utjecati na rezultat titracije.

#### **3.3.1.4. Elektrode s presvučenom žicom**

Vodič je potrebno više puta uroniti u senzorski koktel dok polimerni film ne postigne odgovarajuću debljinu (22). Ovakve elektrode koriste se za određivanje završne točke potenciometrijskih titracija. Kontakt membrane i električnog vodiča (platinske, srebrne, aluminijske žice) je direktan.

#### **3.3.1.5. ISE s polimernom membranom**

Komponente polimerne membrane su polimerna matrica, membransko otapalo (plastifikator), lipofilni ion, ionofor i lipofilna sol.

Najvažnija komponenta membrane je ionofor, koji utječe na selektivnost. Trebao bi formirati jak kompleks s ciljanim ionom, i ne bi trebao interferirati u reakciji niti curiti u uzorak. Upravo ovakva elektroda korištena je tijekom istraživanja.

#### **3.3.1.6. Ostale metode titracije**

Fotometrijske titracije zasnivaju se na nastajanju asocijata između aniona i kationa pomoću kojeg se mjeri zamućenje. Taloženje ionskog para zamućuje otopinu (23).

Spektrofotometrijske metode koriste IR svjetlo, nuklearnu magnetsku rezonancu i masenu spektrometriju (23). Dobra priprema je uvijek ključna pri korištenju spektrofotometrijskih metoda.

Kromatografske metode koje se koriste uključuju plinsku kromatografiju, tekućinsku kromatografiju i tekućinsku kromatografiju visokog učinka (23).

## 4. MATERIJALI I METODE

Istraživanja u ovom radu fokusiraju se na razvoj i primjenu novog tenzidnog senzora za analizu ionskih tenzida. Istražena je primjena novog tenzidnog senzora zasnovanog na novom ionskom paru 4-metil-1,3-dioktadecil-1*H*-imidazol-3-ium tetrafenilborat (MDOI-TPB). Ovaj ionski par ugrađen je u PVC membranu, a kao plastifikator korišten je *o*-nitrofenil oktil eter (*o*-NPOE). Kao nosač služilo je tijelo elektrode Philips IS-561 (Glasbläserei, Willi Möller AG, Švicarska) u koju je ograđena senzorska membrana. Natrijev klorid (3M) služio je kao unutrašnji elektrolit. Ag/AgCl elektroda je služila kao referentna elektroda u mjernom sustavu.

### 4.1. Ionofor (ionski par)

Ionofori su sitne čestice topive u lipidima, čija je funkcija prijenos iona kroz membrane (24). Ionofor je aktivna tvar u senzorskoj membrani. Za potrebe izrade senzora korišten je par kvaternarnog amonijevog imidazolija i tetrafenilborata. Učinkovitost i uloga ionofora unutar senzora ovisi uglavnom o njegovom potencijalu i sposobnosti da se nosi s kompleksnim interakcijama s analitom i primjesama u smjesi (25).

### 4.2. Priprema potenciometrijskog senzora za tenzide

Priprema senzora odvija se u dvije faze; pripremu senzorske membrane i implementaciju u samo tijelo elektrode. Komponente membrane su slijedeće:

OTAPALO (TETRAHIDROFURAN)	=	2mL
PVC	=	0,080g [33%]
PLASTIFIKATOR	=	0,120 g [66%]
IONOFOR	=	0,002 g [1%]

Membrana se priprema miješanjem PVCa, plastifikatora i ionofora u organskom otapalu. Prvo se pomiješaju PVC i organsko otapalo (otprilike pola ukupne količine), kako bi se osiguralo

potpuno otapanje, a zatim je potrebno postupno dodavati ostale sastojke. Mora se osigurati dobra pomiješanost svih komponenti.

Dobivenu mješavinu potrebno je snažno tresti 10-15 minuta kako bi se osigurala dobra distribucija, a po potrebi mješavinu se stavlja u sonifikator kako bi se dobro promiješala. Jednom kada je postignuta ujednačena smjesa, istu se izlije na satno staklo u okrugli kalup pričvršćen kako se ne bi pomicao. Smjesu se ravnomjerno raspoređi u kalup i potom ostavi na suhom i zaštićenom mjestu da se osuši.

Nakon što je smjesa suha, trebala bi prijeći iz tekuće u krutu fazu. Membrana koja nastaje je prozirna. Potrebno ju je nježno pomoću pincete odlijepiti sa satnog stakla, pazeći da se ne zalijepi sama za sebe. Zatim je potrebno iz velikog uzorka izrezati manje kružice pomoću sjekača. Individualne djeliće membrane potrebno je staviti u zaštitni papir i odložiti na suhom i sigurnom mjestu.



*Slika 5. Montiranje senzorske membrane na tijelo elektrode*

Pripremljeni komad membrane montira se na donji dio elektrode (Slika 5). Elektrodu je potrebno rastaviti, očistiti ukoliko ima nečistoća (Slika 6) i potom na vrh elektrode namjestiti membranu. Zatim se elektrodu začepi, pazeći da otopina NaCl dođe u kontakt s membranom s unutrašnje strane.





*Slika 6. Uvećana slika vršnog dijela senzora koji je ispunjen unutrašnjim elektrolitom te je vidljiv i mjehurić zraka*

### 4.3. Odzivna karakterizacija senzora

Odzivne karakteristike senzora na anionski i kationski tenzid mjerene su pomoću Metorhm 786 dozimata i klipne birete od 10 i 20 mL. Korištene su otopine sljedećih tenzida: natrijev dodecil-sulfat (SDS), tetrafenilborat (TPB), cetilpiridinijev klorid (CPC), Hyamin 1622, cetrimonijev bromid (CTAB), dodecil benzen sulfonat (DBS).

Ciljana otopina tenzida prenesena je u dozimat uz prethodno ispiranje i kontrolu mjehurića i nečistoća u cjevčicama uređaja. U staklenu čašu od 100mL otpipetirano je 50mL čiste deionizirane vode. Elektroda s ranije pripremljenom membranom montirana je na uređaj te zajedno s referentnom elektrodom isprana čistom deioniziranom vodom i posušena papirnatim ručnikom. U čašu s vodom dodan je magnetič i uzorak je postavljen na mješalicu. Na softveru je pokrenuto mjerenje. Potupak je ponovljen tri puta za svaki tenzid u objema koncentracijama.

Koncentracije otopina iznosile su  $4 \times 10^{-3}$  M i  $4 \times 10^{-4}$  M. Napravljena je usporedba kako bi se utvrdilo ponašanje senzora pri različitim koncentracijama.

### 4.4. Titracijska karakterizacija senzora

Titracijske karakteristike senzora mjerene su pomoću Titrando titrimetra. Tenzidi koji su ispitani uključuju anionske tenzide natrijev dodecil-sulfat (SDS), tetrafenilborat (TPB), cetilpiridinijev klorid (CPC) i kationske tenzide Hyamin 1622, cetrimonijev bromid (CTAB), dodecil benzen

sulfonat (DBS). Kationski tenzidi titirani su anionskim tenzidima i obrnuto. Titracije su se odrađivale koristeći koncentraciju  $4 \cdot 10^{-3} \text{M}$ .

Prvi korak prilikom titracije je priprema titranta. Na odgovarajuće mjesto na uređaju postavljena je boca s titrantom—otopinom tenzida odgovarajuće koncentracije. Provedeno je ispiranje i kontrola mjehurića i nečistoća u bireti i cjevčicama uređaja, kako bi se osigurala pouzdanost rezultata.

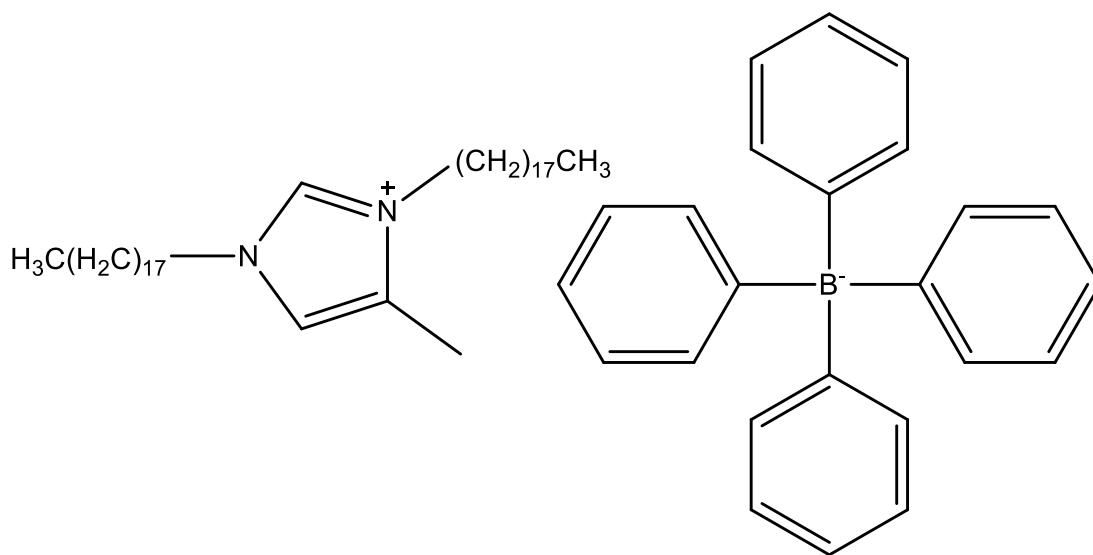
U staklenu čašu (100mL) otpipetirano je 20mL čiste deionizirane vode. Potom je u čašu otpipetirano 5 mL analita (nekog od tenzida suprotnog naboja od titranta). Elektroda s ranije pripremljenom membranom montirana je na uređaj i isprana, zajedno s referentnom elektrodom, čistom deioniziranom vodom i posušena papirnatim ručnikom.

U čašu s analitom stavljen je magnetič, čaša je stavljena na mješalicu i putem softvera je pokrenuta titracija. Postupak je ponovljen pet puta za svaku kombinaciju analita i titranata.

## 5. REZULTATI I RASPRAVA

### 5.1. Ionofor

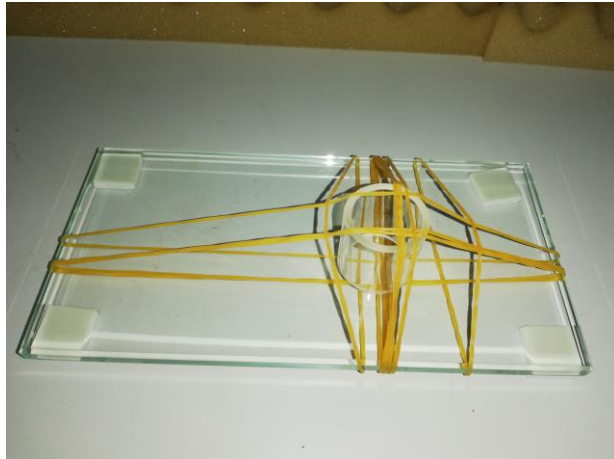
Najbitiji dio senzorske membrane je ionofor. Za potrebe istraživanja sintetiziran je potpuno novi ionofor 4-metil-1,3-dioktadecil-1*H*-imidazol-3-ium tetrafenilborat (MDOI-TPB). Ovaj ionofor sastoji se od anionskog dijela kojeg čini veliki anion TPB i kationskog dijela kojeg čini 4-metil-1,3-dioktadecil-1*H*-imidazol-3-ium kationski tenzid (Slika 7). Novi ionofor je pročišćen i karakteriziran tehnikama NMR, FT-IR, LC-MS i elementalnom analizom te je dobiveno da spoj kemijske formule  $C_{64}H_{99}BN_2$  ima eksperimentalno određenu molekulsku masu od 906,79 g mol<sup>-1</sup>, dok mu je teoretska molekulska masa 907,30 g mol<sup>-1</sup>. Kroz karakterizaciju potvrđena je dobra stabilnost i čistoća novog spoja. Ovaj dio istraživanja rađen je u suradnji sa izv.prof.dr.sc. Marijom Jozanović sa Odijela za kemiju Sveučilita Josipa Jurja Strossmajera u Osijeku.



Slika 7. Prikaz strukturne formule novog ionskog para 4-metil-1,3-dioktadecil-1*H*-imidazol-3-ium tetrafenilborat (MDOI-TPB).

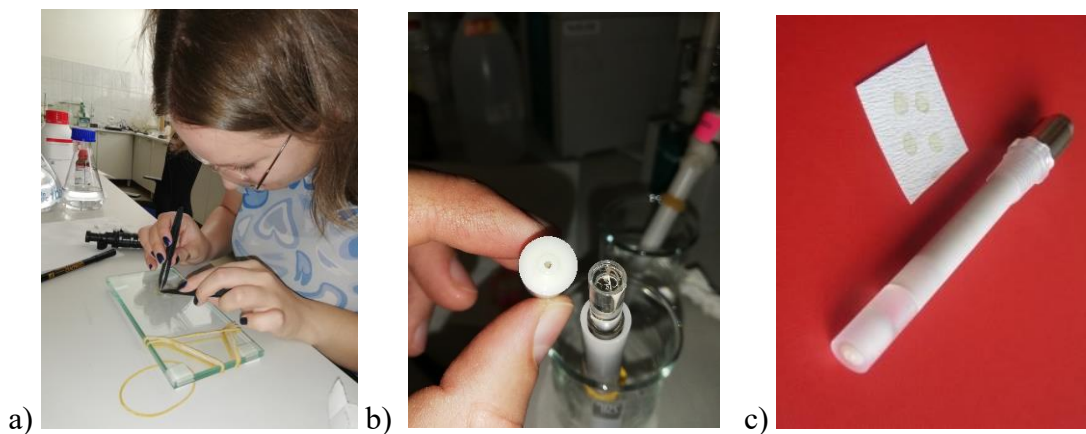
## 5.2. Priprema MDOI-TPB senzora za tenzide

MDOI-TPB ionofor koristi se za pripremu koktela za izradu senzorske membrane. Priprema i sastav koktela je prikazana na slici 8 dok se detaljan opis nalazi u poglavlju Materijali i metode .



*Slika 8. Sušenje senzorskog koktela u posebnom kalupu od kvarcnog stakla.*

Nakon što se koktel osuši (Slika 8), specijalnim rezačem izrežu se mali diskovi promjera oko 7 mm (Slika 9a). Jedan od tih diskova se ugrađuje na vrh unutarnjeg nosača elektrode (9b) i zajedno sa ostatkom tijela elektrode čine jednu cjelinu, pripremljen senzor spreman za testiranje (Slika 9c).



*Slika 9. Izrezivanje MDOI-TPB senzorske membrane a) i njezina implementacija u unutrašnji nosač tjela elektrode b) te gotov potenciometrijski MDOI-TPB senzor spreman za testiranje c).*

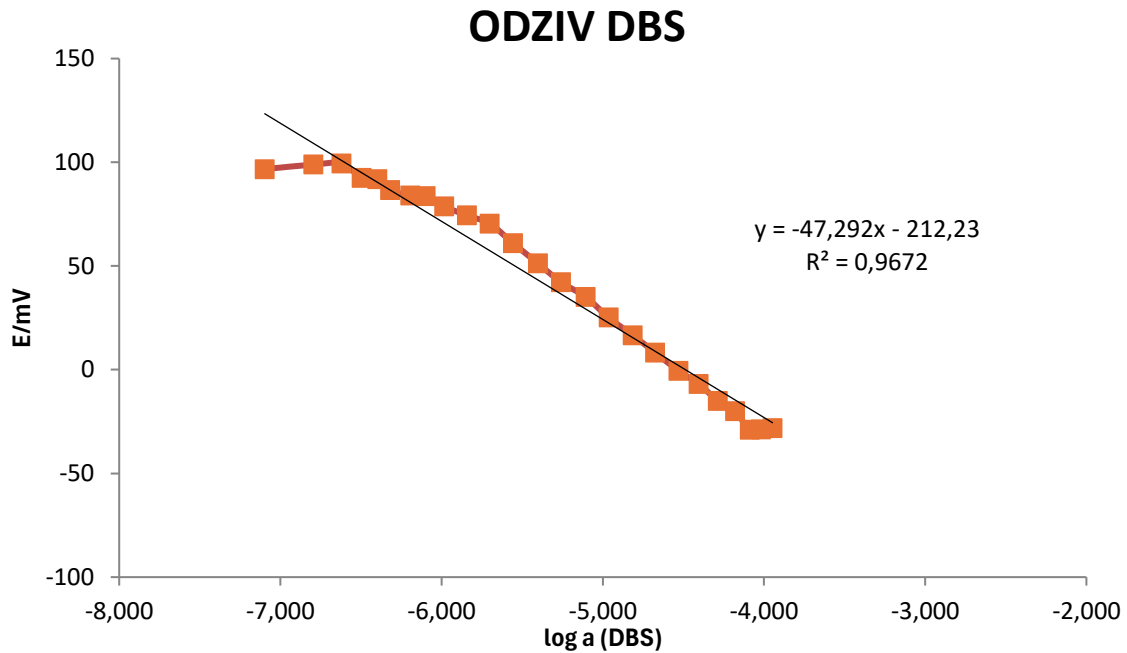
## 5.3. Odzivne karakteristike

Prva faza karakterizacije tenzidnog senzora uključuje mjerenje odzivnih karakteristika senzora. Na taj način moguće je pratiti brzinu promjene signala senzora usljed promjene koncentracije ispitivanog tenzida, te vrijeme relaksacije koje je potrebno da bi se signal senzora ustabilio nakon dodatka određene količine tenzida. Odzivne karakteristike senzora na anionske tenzide bile su očekivano negativne s porastom koncentracije anionskog tenzida, dok je za kationske tenzide odziv bio pozitivan.

### 5.3.1. Odziv na anionske tenzide

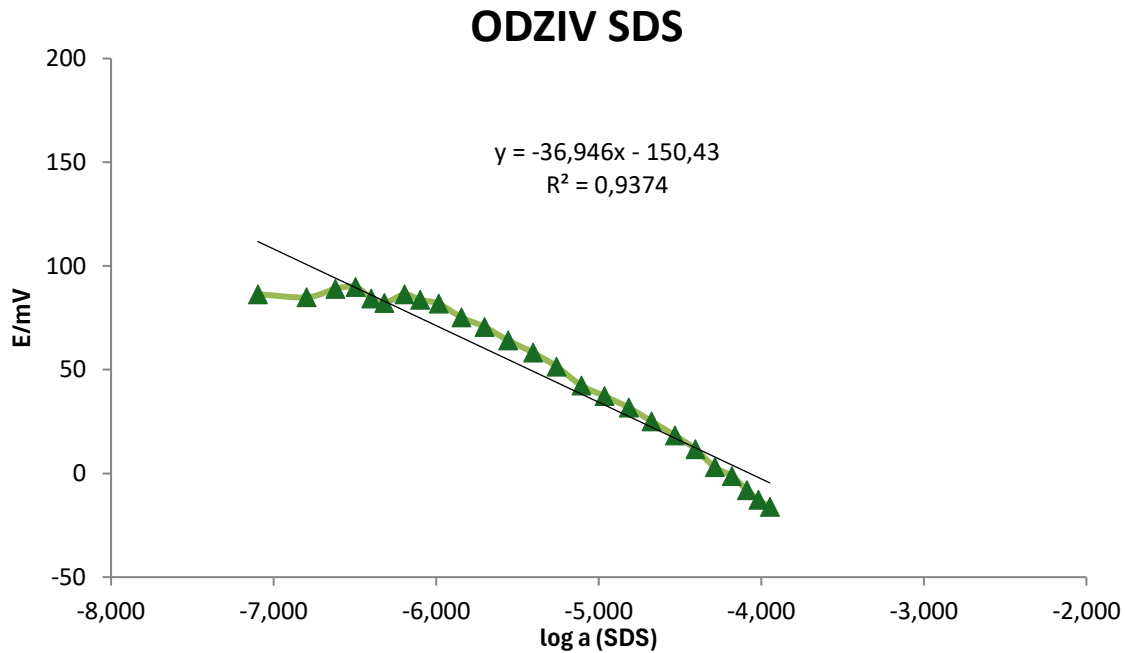
DBS je anionski tenzid koji se uobičajno koristi kao sirovina u proizvodnji detergenata. Koncentracija DBS-a je referentna koncentracija za sve anionske tenzide koji se određuju klasičnim metodama ili brzim analitičkim postupcima. Iako služi kao referent, nikad ne dolazi kao čista kemikalija (p.a.) već kao kemikalija tehničke čistoće.

Odziv MDOI-TPB tenzidnog senzora na inkrementalno povećanje koncentracije anionskog tenzida DBS-a u vodi prikazano je na Slici 10. MDOI-TPB tenzidni senzor pokazao je širok raspon odziva za koncentracija DBS od  $1 \times 10^{-4}$  M do blizu  $1 \times 10^{-7}$  M, što su tri reda veličine. Izračunati nagib za pripadajući odziv je 50.1 mv/dekadi aktivnosti, što je sub-Nernstovski odziv, i jamči visoku osjetljivost, odnosno promjenu signala usred male razlike u promjeni koncentracije anionskog tenzida DBS-a. Na temelju odziva, nagiba i korelacijskog faktora ( $R^2=0.967$ ) može se zaključiti da je MDOI-TPB tenzidni senzor potencijalno pogodan za određivanje anionskih tenzida u gotovim proizvodima (gdje mu je koncentracija veća) ali i u uzorcima npr. otpadnih voda koje imaju niže koncentracije anionskih tenzida.



Slika 10. Odziv MDOI-TPB tenzidnog senzora na različite koncentracije anionskog tenzida DBS u vodi.

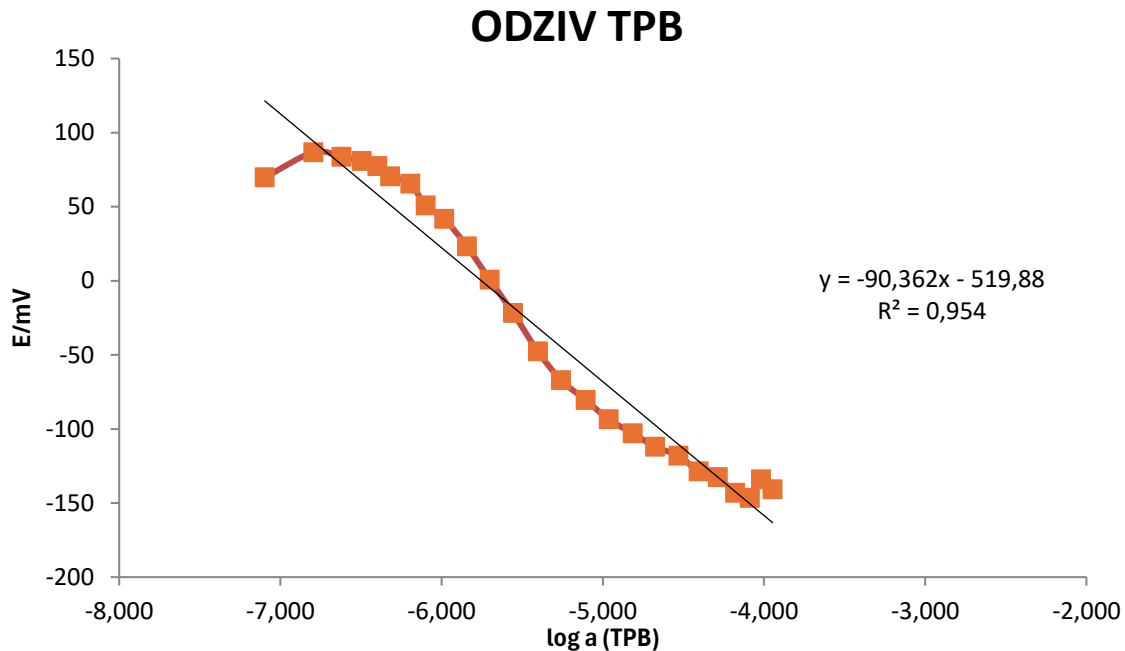
Odziv MDOI-TPB tenzidnog senzora na inkrementalno povećanje koncentracije anionskog tenzida SDS u vodi prikazano je na Slici 11. MDOI-TPB tenzidni senzor pokazao je širok raspon odziva za koncentracija DBS od  $1 \times 10^{-4}$  M do  $1 \times 10^{-6}$  M, što su dva reda veličine. Izračunati nagib za pripadajući odziv je 43.3 mv/dekadi aktivnosti, što je sub-Nernstovski odziv, i jamči visoku osjetljivost, odnosno promjenu signala usred male razlike u promjeni koncentracije anionskog tenzida SDS. Na temelju odziva, nagiba i korelacijskog faktora ( $R^2=0.9375$ ) može se zaključiti da je MDOI-TPB tenzidni senzor potencijalno pogodan za određivanje SDS-a u uzorcima sa višim (proizvodi detergenata) i srednjim koncentracijama anionskih tenzida.



Slika 11. Odziv MDOI-TPB tenzidnog senzora na različite koncentracije anionskog tenzida SDS u vodi.

TPB ne spada u skupinu tenzida, ali je istražen s obzirom da je veliki anion koji se uobičajeno koristi kao anionski dio ionskog para u senzorskoj membrani jer stvara jake asocijate sa kationskim tenzidima. TPB će se kasnije koristiti kao titracijsko sredstvo za određivanje kationskih tenzida.

Odziv MDOI-TPB tenzidnog senzora na inkrementalno povećanje koncentracije aniona TPB u vodi prikazano je na Slici 12.. MDOI-TPB tenzidni senzor pokazao je širok raspon odziva za koncentracije TPB od  $1 \times 10^{-4}$  M do  $1 \times 10^{-7}$  M, što su tri reda veličine. Izračunati nagib za pripadajući odziv je 95.3 mv/dekadi aktivnosti, što je super-Nernstovski odziv, i jamči izrazito visoku osjetljivost, odnosno promjenu signala usred male razlike u promjeni koncentracije TPB-a. Na temelju odziva, nagiba i korelacijskog faktora ( $R^2=0.954$ ) može se zaključiti da je MDOI-TPB tenzidni senzor izrazito osjetljiv na male promjene koncentracije TPB-a u širokom koncentracijskom području.



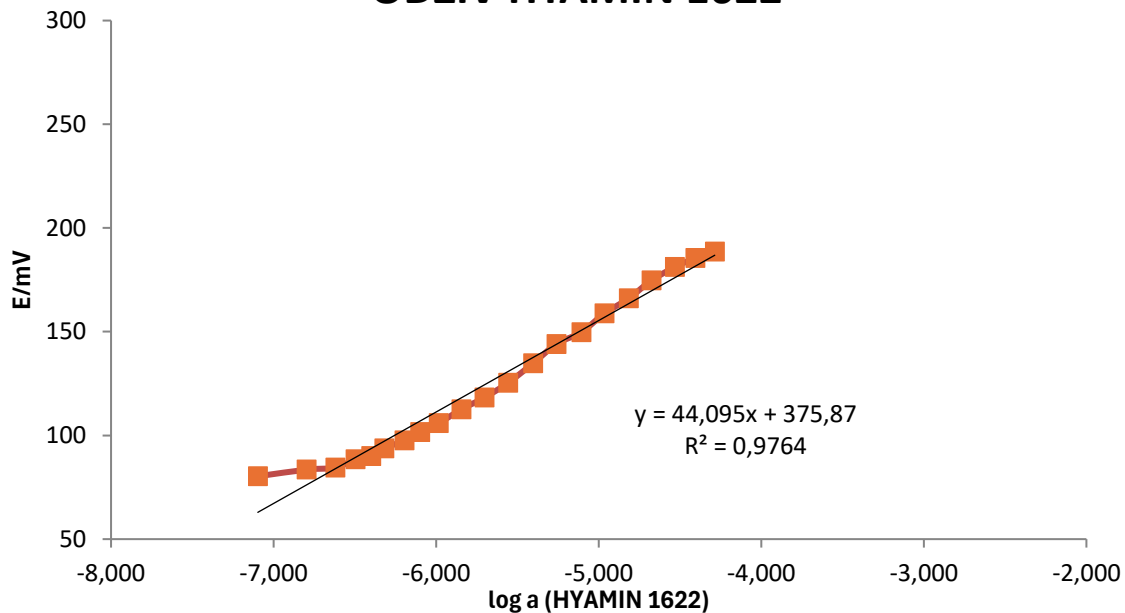
Slika 12. Odziv MDOI-TPB tenzidnog senzora na različite koncentracije anionskog tenzida TPB u vodi.

### 5.3.2. Odziv na kationske tenzide

Odziv MDOI-TPB tenzidnog senzora na inkrementalno povećanje koncentracije kationskog tenzida Hyamine 1622 u vodi prikazano je na Slici 13. Hyamin 1622 se često koristi kao sirovina stoga je i dostupan kao tehnička kemikalija. Općenito se koristi u formulacijama proizvoda za dezinfekciju i kao antistatički agens. MDOI-TPB tenzidni senzor pokazao je širok raspon odziva za koncentracije Hyamina 1622 od  $1 \times 10^{-4}$  M do blizu  $1 \times 10^{-7}$  M, što su tri reda veličine. Izračunati nagib za pripadajući odziv je 45.8 mv/dekadi aktivnosti, što je sub-Nernstovski odziv, i jamči visoku osjetljivost, odnosno promjenu signala usred male razlike u promjeni koncentracije kationskog tenzida Hyamine 1622. Na temelju odziva, nagiba i korelacijskog faktora ( $R^2=0.9764$ ) može se zaključiti da je MDOI-TPB tenzidni senzor potencijalno pogodan za određivanje kationskog tenzida Hyamine 1622, što je interesantno jer se on često koristi u proizvodnji kao konzervans i antistatik.

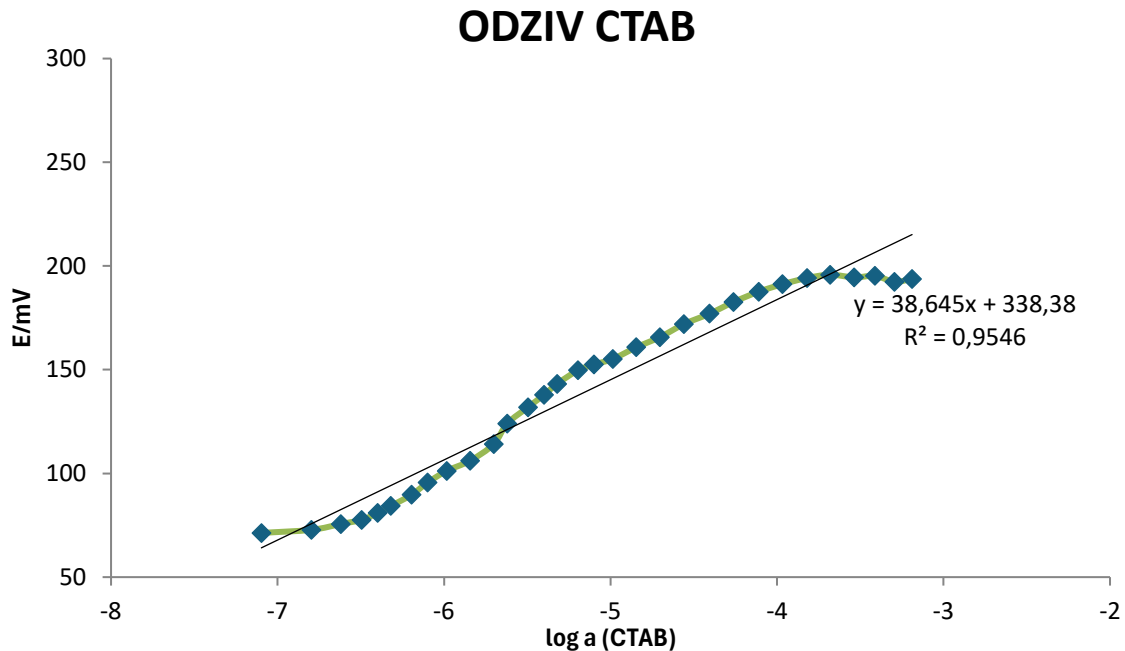


## ODZIV HYAMIN 1622



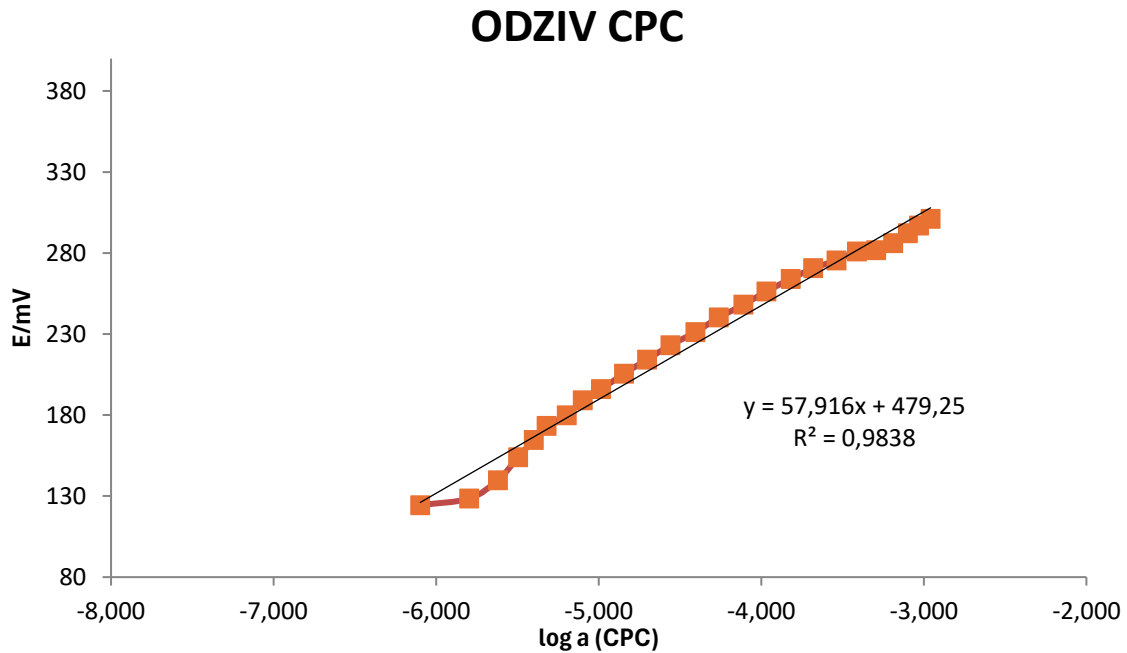
Slika 13. Odziv MDOI-TPB tenzidnog senzora na različite koncentracije anionskog tenzida HYAMIN 1622 u vodi.

Odziv MDOI-TPB tenzidnog senzora na inkrementalno povećanje koncentracije kationskog tenzida CTAB u vodi prikazano je na Slici 14. MDOI-TPB tenzidni sensor pokazao je do sada najširi raspon odziva i to za koncentracije CTAB od blizu  $1 \times 10^{-3}$  M do  $1 \times 10^{-7}$  M, što su skoro četiri reda veličine. Izračunati nagib za pripadajući odziv je 42.2 mv/dekadi aktivnosti, što je sub-Nernstovski odziv, i jamči visoku osjetljivost. Na temelju odziva, nagiba i korelacijskog faktora ( $R^2=0.9546$ ) može se zaključiti da je MDOI-TPB tenzidni sensor potencijalno pogodan za određivanje kationskog tenzida CTAB koji se često koristi kao dezinficijens.



Slika 14. Odziv MDOI-TPB tenzidnog senzora na različite koncentracije anionskog tenzida CTAB u vodi.

Odziv MDOI-TPB tenzidnog senzora na inkrementalno povećanje koncentracije kationskog tenzida CPC u vodi prikazano je na Slici 15. CPC se koristi kao p.s. čista kemikalija ili kao tehnička kemikalija u proizvodima koji zahtjevaju keonervanse, npr. kapi za oči, dezinfekcijske kreme i tekućine, antibakterijske kreme itd. MDOI-TPB tenzidni sensor pokazao je do sada najširi raspon odziva i to za koncentracije CPC od  $1 \times 10^{-3}$  M do  $1 \times 10^{-6}$  M, što su tri reda veličine. Izračunati nagib za pripadajući odziv je 58.6 mv/dekadi aktivnosti, što je Nernstovski odziv, i jamči izrazito visoku osjetljivost. Na temelju odziva, nagiba i korelacijskog faktora ( $R^2=0.9838$ ) može se zaključiti da je MDOI-TPB tenzidni sensor potencijalno pogodan za određivanje kationskog tenzida CPC koji se često koristi kao dezinficijens, osobito u vrijeme COVID-19, gdje je bio sastavni dio sredstava za dezinfekciju ruku (nealkoholnih pripravaka).



*Slika 15. Odziv MDOI-TPB tenzidnog senzora na različite koncentracije anionskog tenzida CPC u vodi.*

Iako su svi rezultati pokazali da MDOI-TPB tenzidni senzor iznimno dobro reagira na promjene koncentracija različitih anionskih i kationskih tenzida vidljivo da je superioran odziv pokazao na anionski tenzid DBS i kationski tenzid CPC.

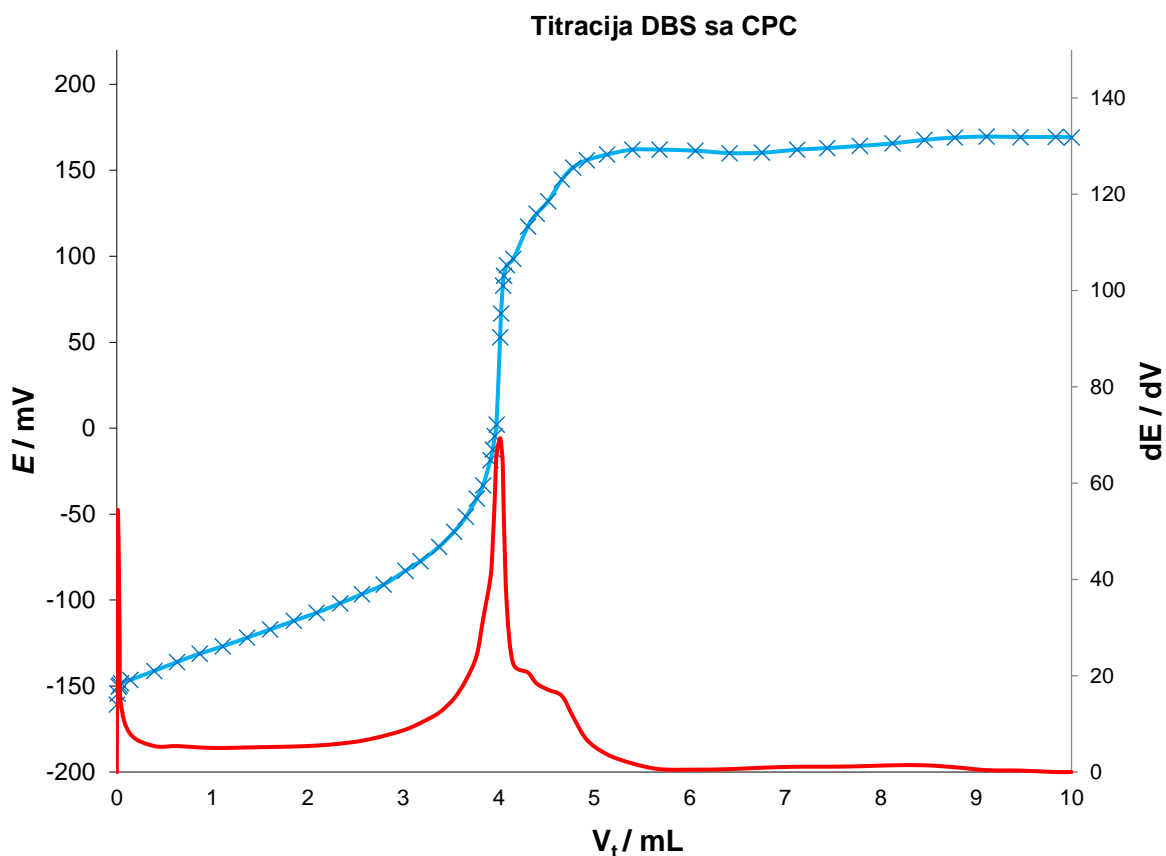
## 5.4. Potenciometrijske titracije

Nakon određivanja odzivnih karakteristika, MDOI-TPB tenzidni senzor korišten je kao indikator završne točke potenciometrijskih titracija kationskih i anionskih tenzida.

Ova metodologija omogućava kvantifikaciju analita, odnosno kationskog ili anionskog tenzida u uzorku. Uobičajena metodologija koj potenciometrijske titracije ionskih tenzida (analit) koristi inkrementalno dodavanje suprotno nabijenog ionskog tenzida (titrant) u analit.

### 5.4.1. Anionski tenzidi

MDOI-TPB tenzidni senzor korišten je kao indikator završne točke potenciometrijskih titracija anionskog tenzida DBS ( $c=4 \times 10^{-3} \text{M}$ ), sa kationskim tenzidom CPC ( $c=4 \times 10^{-3} \text{M}$ ). Titracijska krivulja sa prvom derivacijom prikazana je na Slici 16. Oblik krivulje je sigmoidalan sa promjeno potencijala od oko 300 mV. U točki ekvivalencije izračunata prva derivacija ima izrazit i oštar pik u točki ekvivalencije, te omogućuje kvalitetno očitavanje i izračun koncentracije analita u uzorku. Statistički podaci za 5 nezavisnih mjerenja su prikazani u Tablici 2.

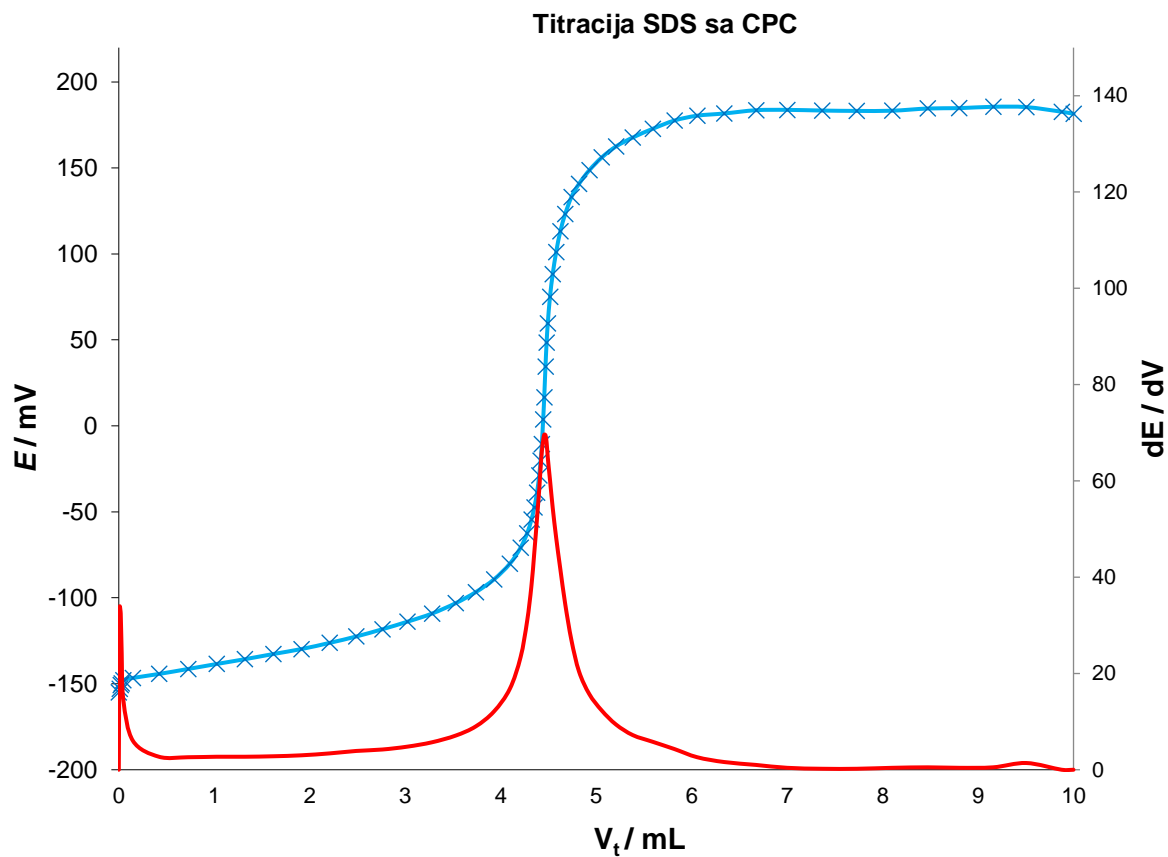


Slika 16. Titracijska krivulja DBS titriranog CPC (plavo), i njezina prva derivacija (crveno)

Tablica 2. Izračunati statistički pokazatelji za titraciju DBS sa CPC za 5 nezavisnih mjerenja.

	<b>EP1/mL</b>
<b>Srednja vrijednost</b>	4,0062
<b>SD</b>	0,01107136
<b>RSD (%)</b>	0,27635563
<b>Pouzdanost (±)</b>	0,01252819

MDOI-TPB tenzidni senzor korišten je kao indikator završne točke potenciometrijskih titracija anionskog tenzida SDS ( $c=4 \times 10^{-3} \text{M}$ ), sa kationskim tenzidom CPC ( $c=4 \times 10^{-3} \text{M}$ ). Titracijska krivulja sa prvom derivacijom prikazana je na Slici 17. Oblik krivulje je sigmoidalan sa promjeno potencijala od oko 330 mV. U točki ekvivalencije izračunata prva derivacija ima izrazit i oštar pik u točki ekvivalencije, te omogućuje kvalitetno očitavanje i izračun koncentracije analita u uzorku. Statistički podaci za 5 nezavisnih mjerenja su prikazani u Tablici 3.

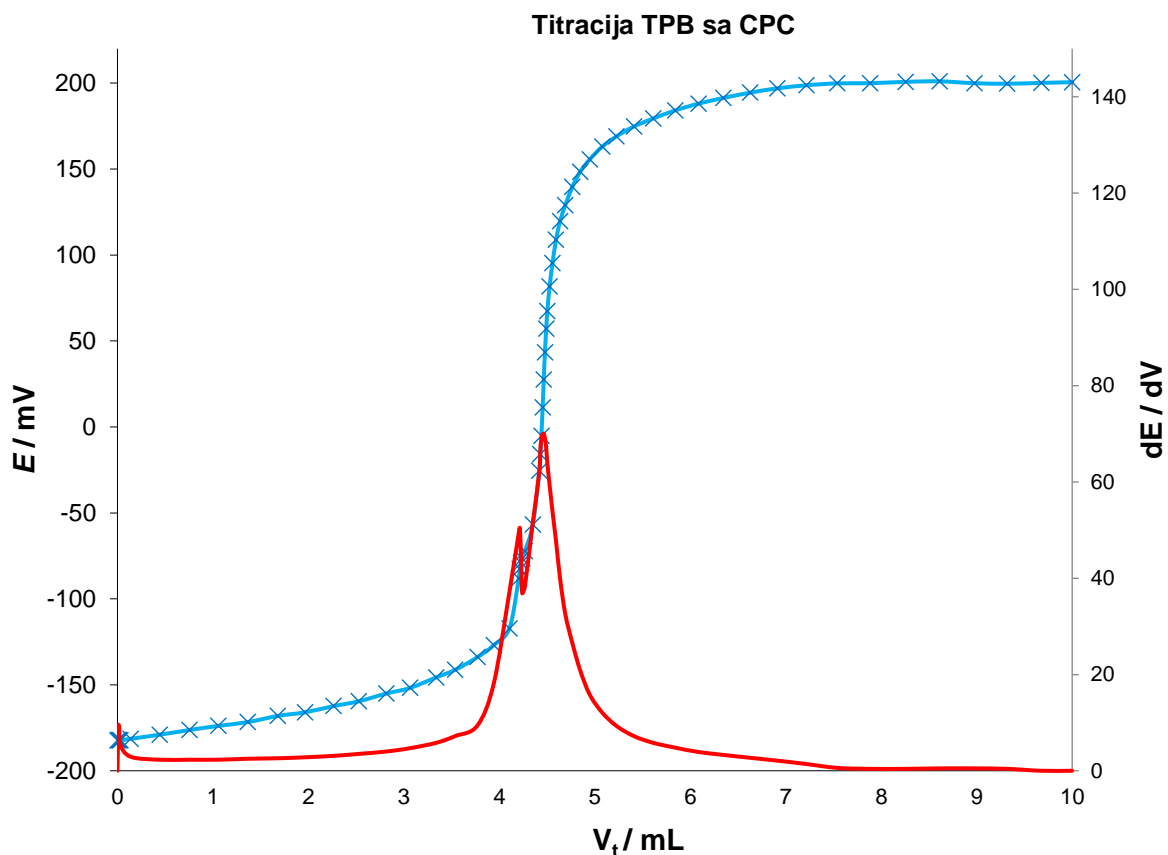


Slika 17. Titracijska krivulja SDS titriranog CPC (plavo), i njezina prva derivacija (crveno)

Tablica 3. Izračunati statistički pokazatelji za titraciju SDS sa CPC za 5 nezavisnih mjerenja.

	<b>EP1/mL</b>
<b>Srednja vrijednost</b>	4,407
<b>SD</b>	0,06132495
<b>RSD (%)</b>	1,39153515
<b>Pouzdanost (±)</b>	0,06939444

MDOI-TPB tenzidni senzor korišten je kao indikator završne točke potenciometrijskih titracija anionom TPB ( $c=4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ), sa kationskim tenzidom CPC ( $c=4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ). Titracijska krivulja sa prvom derivacijom prikazana je na Slici 18. Oblik krivulje je sigmoidalan sa promjeno potencijala od oko 300 mV. U točki ekvivalencije izračunata prva derivacija ima izrazit i oštar pik u točki ekvivalencije, te omogućuje kvalitetno očitavanje i izračun koncentracije analita u uzorku. Statistički podaci za 5 nezavisnih mjerenja su prikazani u Tablici 4.



Slika 18. Titracijska krivulja TPB titriranog CPC (plavo), i njezina prva derivacija (crveno)

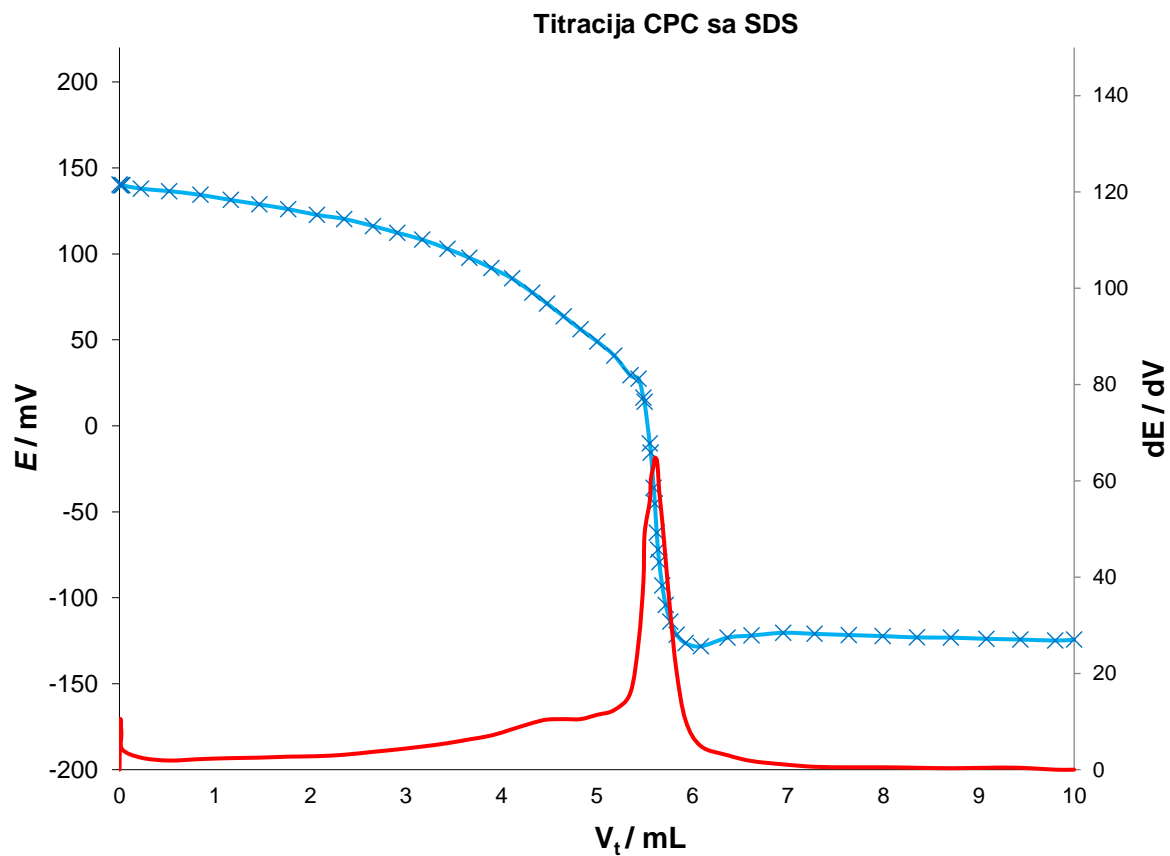
Tablica 4. Izračunati statistički pokazatelji za titraciju TPB sa CPC za 5 nezavisnih mjerenja.

	<b>EP1/mL</b>
<b>Srednja vrijednost</b>	4,9175
<b>SD</b>	0,23967035
<b>RSD (%)</b>	4,87382504
<b>Pouzdanost (±)</b>	0,27120755

#### 5.4.2. Kationski analiti

MDOI-TPB tenzidni senzor korišten je kao indikator završne točke potenciometrijskih titracija kationskog tenzida CPC ( $c=4 \times 10^{-3} \text{M}$ ), sa anionskim tenzidom SDS ( $c=4 \times 10^{-3} \text{M}$ ). Titracijska krivulja sa prvom derivacijom prikazana je na Slici 19. Oblik krivulje je sigmoidalan sa promjeno potencijala od oko 290 mV. U točki ekvivalencije izračunata prva derivacija ima izrazit i oštar pik u točki ekvivalencije, te omogućuje kvalitetno očitavanje i izračun koncentracije analita u uzorku. Statistički podaci za 5 nezavisnih mjerenja su prikazani u Tablici 5.



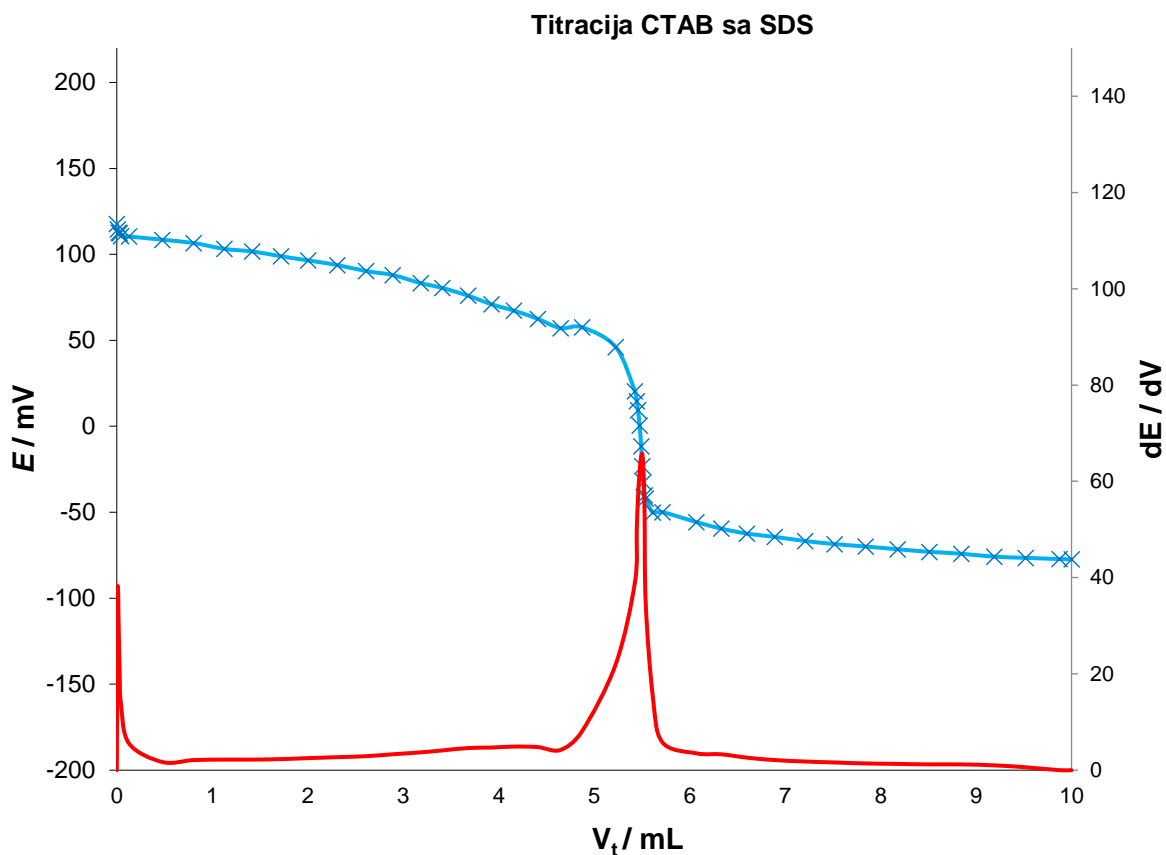


Slika 19. Titracijska krivulja CPC titriranog SDS (plavo), i njezina prva derivacija (crveno)

Tablica 5. Izračunati statistički pokazatelji za titraciju CPC sa SDS za 5 nezavisnih mjerenja.

	<b>EP1/mL</b>
<b>Srednja vrijednost</b>	5,6282
<b>SD</b>	0,06368143
<b>RSD (%)</b>	1,1314707
<b>Pouzdanost (±)</b>	0,072061

MDOI-TPB tenzidni senzor korišten je kao indikator završne točke potenciometrijskih titracija kationskog tenzida CTAB ( $c=4 \times 10^{-3} \text{M}$ ), sa anionskim tenzidom SDS ( $c=4 \times 10^{-3} \text{M}$ ). Titracijska krivulja sa prvom derivacijom prikazana je na Slici 20. Oblik krivulje je sigmoidalan sa promjeno potencijala od oko 220 mV. U točki ekvivalencije izračunata prva derivacija ima izrazit i oštar pik u točki ekvivalencije, te omogućuje kvalitetno očitavanje i izračun koncentracije analita u uzorku. Statistički podaci za 5 nezavisnih mjerenja su prikazani u Tablici 6.

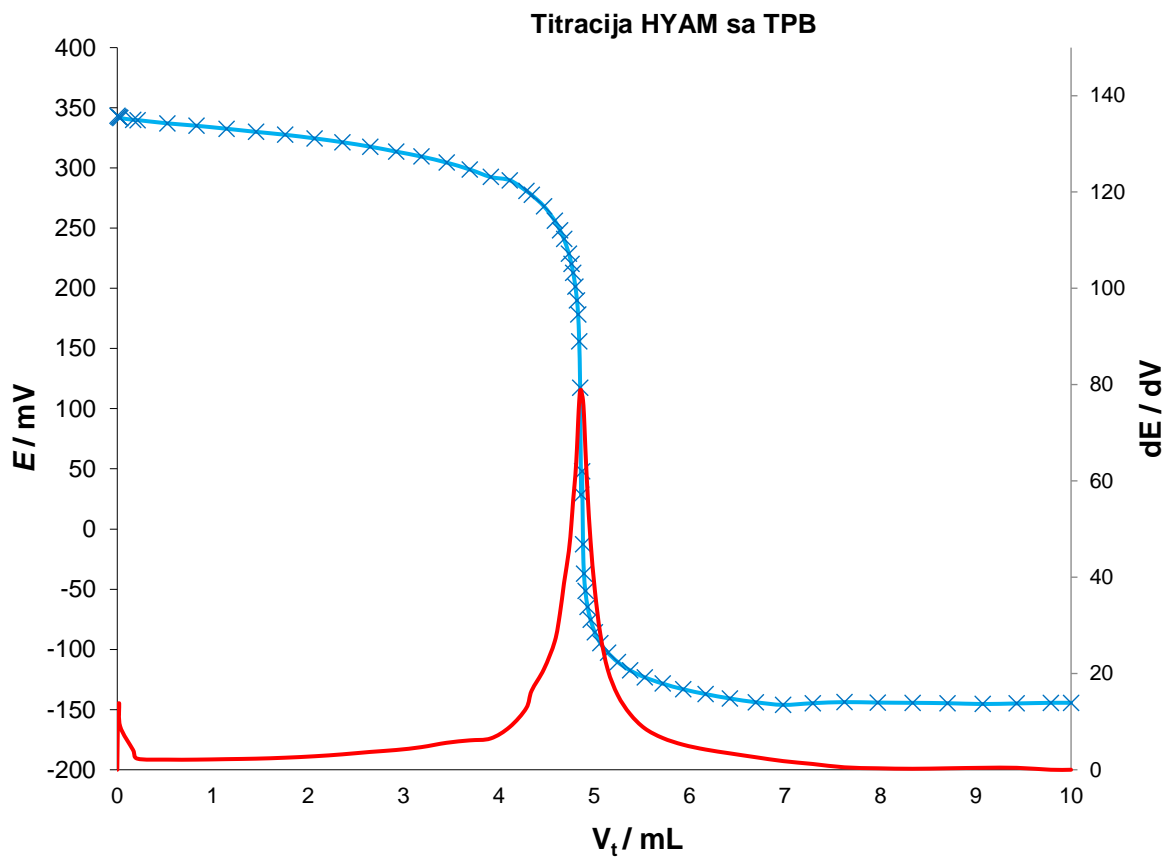


*Slika 20. Titracijska krivulja CTAB titriranog SDS (plavo), i njezina prva derivacija (crveno)*

Tablica 6. Izračunati statistički pokazatelji za titraciju CTAB sa SDS za 5 nezavisnih mjerenja.

	<b>EP1/mL</b>
<b>Srednja vrijednost</b>	5,5193
<b>SD</b>	0,025706517
<b>RSD (%)</b>	0,465756829
<b>Pouzdanost (±)</b>	0,029089128

MDOI-TPB tenzidni senzor korišten je kao indikator završne točke potenciometrijskih titracija kationskog tenzida Hxamine 1622 ( $c=4 \times 10^{-3} \text{M}$ ), sa anionom TPB ( $c=4 \times 10^{-3} \text{M}$ ). Titracijska krivulja sa prvom derivacijom prikazana je na Slici 21. Oblik krivulje je sigmoidalan sa promjeno potencijala od oko 520 mV. U točki ekvivalencije izračunata prva derivacija ima izrazit i oštar pik u točki ekvivalencije, te omogućuje kvalitetno očitavanje i izračun koncentracije analita u uzorku. Statistički podaci za 5 nezavisnih mjerenja su prikazani u Tablici 7.



Slika 21. Titracijska krivulja HYAMIN 1622 titriranog TPB (plavo), i njezina prva derivacija

Tablica 7. Izračunati statistički pokazatelji za titraciju HYAMIN 1622 sa TPB za 5 nezavisnih mjerenja.

	<b>EP1/mL</b>
<b>Srednja vrijednost</b>	4,8624
<b>SD</b>	0,0192659
<b>RSD (%)</b>	0,39622208
<b>Pouzdanost (±)</b>	0,02180102

## 5.5. Interferencije i metoda standardnog dodatka

Metoda standardnog dodatka služi za određivanje interferirajućih svojstava uzorka. Metoda se temelji na dodatku poznate količine standardnog uzorka tenzida u uzorak koji sadrži istovjetno nabijeni tenzid.

Nakon titracije takve smjese sa suprotno nabijenim tenzidom, ukupni utrošak titranda trebao bi additivno biti jednak zbroju utrošaka titranda za titraciju čistog uzorka i titranda za titraciju standardnog uzorka.

Ukoliko taj zbroj odgovara teoretski dodanoj količini standardnog uzorka, onda matrix realnog uzorka nema interferirajući utjecaj na potenciometrijsko određivanje tenzida. Ukoliko je razlika utroška već ili manja, postoji interferirajući agens u uzorku koji utječe na krivi rezultat u titraciji samog realnog uzorka te se takvi uzorci moraju dodatno tretirati, npr. kontroliranjem kiselosti uzorka.

U Tablici 8 prikazani su rezultati određivanja kationskih tenzida CPC, CTAB i Hyamine 1622 titracijom sa SDS ( $4 \times 10^{-3}$  M) metodom standardnog dodatka. MDOI-TPB tenzidni senzor korišten je kao indikator završne točke potenciometrijskih titracija.

Tablica 8. Potenciometrijska titracija CPC, CTAB i HYAMINE 1622 kationskih tenzida korištenjem metode standardnog dodatka. SDS je korišten kao titrant ( $4 \times 10^{-3} M$ ), a MDOI-TPB tenzidni senzor kao indikator završne točke, sa srednjom vrijednosti pouzdanosti pri  $\pm 95\%$

Kationski tenzid	<i>n</i> (dodano) / μmol	<i>n</i> (nađeno)* / μmol	Iskorištenje / %	RSD / %
CPC	30	30.04 ± 0.04	100.1	0.34
	10	10.09 ± 0.05	100.9	0.29
CTAB	30	30.12 ± 0.05	100.4	0.21
	10	9.89 ± 0.02	98.9	0.36
Hyamine 1622	30	29.92 ± 0.06	99.7	0.32
	10	10.12 ± 0.04	101.2	0.41

\* srednja vrijednost od 5 nezavisnih mjerenja

Navedena mjerenja pokazala su da MDOI-TPB tenzidni senzor ima izvrsno iskorištenje (od 98.9 do 101.2 %) za potenciometrijsko određivanje kationskih tenzida pomoću SDS anionskog tenzida, te je otporan na interferirajuće utjecaje matriksa realnih uzoraka.

## 5.6. Određivanje anionskih tenzida u uzorcima detergenata

MDOI-TPB tenzidni senzor pokazao je izvrsne karakteristike u iskorištenju i slabi utjecaj matriksa i interferenata na određivanje kationskih tenzida na različitim nivoima koncentracija. U 12 uzoraka komercijalnih detergenata koji imaju deklarirani sastav anionskih tenzida (detergenti su dobiveni od tvrtje Saponia d.d. ili kupljeni u dućanu) pomoću novog MDOI-TPB tenzidnog senzora određivana je količina anionskih tenzida u uzorcima. Detergenti su bili svrtani u tri skupine, praškasti, tekući-gel i detergeti za ručno pranje suđa. Kao titrand korištena je odgovarajuća koncentracija kationskog tenzida CPC (Tablica 9).

Tablica 9. Rezultati potenciometrijske titracije komercijalnih proizvoda koji sadrže anionske tenzide korištenjem DHBI-TPB tenzidnog senzora u usporedbi s ISE tenzidnim senzorom i metodom dvofazne titracije

Komercijalni detergents		% Anionski tenzid		
		MDOI-TPB	ISE senzor *	Titracija u dvije faze **
Praškasti	uzorak 1	6.34 ± 0.04	6.03	6.38
	uzorak 2	6.76 ± 0.11	6.88	6.86
	uzorak 3	5.66 ± 0.09	5.68	5.45
	uzorak 4	6.13 ± 0.03	6.11	6.08
Tekući-gel	uzorak 5	2.61 ± 0.07	2.49	2.66
	uzorak 6	2.13 ± 0.08	2.31	2.19
	uzorak 7	2.19 ± 0.11	2.09	2.01
	uzorak 8	2.21 ± 0.06	2.12	2.22
Za pranje suđa	uzorak 9	15.89 ± 0.19	15.76	15.64
	uzorak 10	14.15 ± 0.11	14.14	14.31
	uzorak 11	13.24 ± 0.07	13.88	13.72
	uzorak 12	14.32 ± 0.12	14.41	14.48

\* tenzidni senzor predstavljen u (26); \*\* (11).

Dobiveni rezultati uspoređeni su sa postojećim ISE senzorom za tenzide i standardnom metodom titracijom u dvije faze te su pokazali visok stupanj slaganja. Na osnovu usporedbe dobivenih rezultata može se zaključiti da je novi i inovativni MDOI-TPB tenzidni senzor uspješan u kvantifikaciji i anionskih tenzida u komercijalnim proizvodima, što ga čini konkurentnim prema postojećim metodama koje su skupe, dugotrajne, zahtjevaju specijaliziranu i iskusnu osobu te nisu u skladu sa principima zelene kemije.

S druge strane, razvijeni senzor je inovativno rješenje jer je jednostavan za rukovanje, brz, prijenosan, jeftin i ne zahtjeva organska otapala za ekstrakciju niti troši puno kemikalija za analizu, što je u skladu sa principima održivosti i zelene kemije.

## 6. ZAKLJUČAK

Razvijen je novi 4-metil-1,3-dioktadecil-1H-imidazol-3-ium tetrafenilborat (MDOI-TPB) ionski par koji je uspješno karakteriziran i senzorsku membranu na bazi PVC-tekuće membrane.

Membrana je implementirana u tjelo elektrode te je na taj način uspješno pripremljen inovativni MDOI-TPB potenciometrijski senzor za određivanje tenzida.

MDOI-TPB tenzidni senzor pokazao je izvrstan odziv na širok raspon koncentracija anionskog tenzida SDS ( $1 \times 10^{-4}$  M do  $1 \times 10^{-6}$  M) uz osjetljivost 43.3 mv/dekadi aktivnosti; te još bolji odziv za anionski tenzid DBS ( $1 \times 10^{-4}$  M do  $\approx 1 \times 10^{-7}$  M) uz visoku osjetljivost od 50.1 mv/dekadi aktivnosti.

MDOI-TPB tenzidni senzor pokazao je širok raspon odziva za koncentracije Hyamina 1622 ( $1 \times 10^{-4}$  M do  $\approx 1 \times 10^{-7}$  M) uz osjetljivost od 45.8 mv/dekadi aktivnosti, za CTAB je odziv bio kroz najširi raspon koncentracija ( $1 \times 10^{-3}$  M do  $1 \times 10^{-7}$  M, za četiri reda veličine) uz osjetljivost od 42.2 mv/dekadi aktivnosti, dok je za CPC ( $1 \times 10^{-3}$  M do  $1 \times 10^{-6}$  M) osjetljivost bila najveća - 58.6 mv/dekadi aktivnosti.

MDOI-TPB potenciometrijski senzor uspješno testiran kao indikator završne točke i određivanje koncentracije kationski tenzida i anionskih tenzida u modelnim otopinama. MDOI-TPB potenciometrijski senzor pokazao je visoku razinu iskorištenja od 98.9 do 101.2 % za potenciometrijsko određivanje kationskih tenzida, te je otporan na interferirajuće utjecaje matriksa realnih uzoraka.

Određivanje anionskih tenzida u realnim uzorcima detergenata pokazalo je da je novi MDOI-TPB potenciometrijski senzor izrazito uspješan u njihovoj kvantifikaciji, što je i potvrđeno kroz dobro slaganje rezultata u odnosu na standardnu metodu titracije u doville faze te postojeći ISE senzori.

Na osnovu provedenog istraživanja može se zaključiti da je razvijen novi i inovativan potenciometrijski senzor za određivanje tenzida, koji bi se zbog svojih naprednih karakteristika (niska cijena, brzi odziv, prijenosan je, nije potrebno stručno rukovanje) mogao koristiti u laboratorijima za kontrolu kvalitete sirovina i gotovih proizvoda te na terenu za kontrolu voda, osobito otpadnih voda.



## 7. POPIS LITERATURE

1. Customer Market Insights. Customer Market Insights. *Global Surfactants Market 2023-2024*. [Online] travanj 2024. [Cited: srpnja 18, 2024.] <https://www.custommarketinsights.com/report/surfactants-market/>. CMI45435 .
2. Glumac, Nada, et al. Utjecaj površinski aktivnih tvari na okoliš. *Zbornik radova Međimurskog veleučilišta u Čakovcu*. 2020, Vol. 11, 2.
3. When water won't work. *Broader Impacts Group*. [Online] BCG. [Cited: kolovoza 27, 2024.] <https://web.who.edu/big/when-water-wont-work/>.
4. Fortune Business Insights. *Surfactants Market Size, Share & Industry Analysis, By Type (Anionic, Nonionic, Cationic, and Amphoteric), By Application (Home Care, Personal Care, Textile, Food & Beverages, Industrial & Institutional Cleaning, Plastics, and Others)*. [Online] kolovoza 12, 2024. [Cited: kolovoza 28, 2024.] <https://www.fortunebusinessinsights.com/surfactants-market-102385>.
5. Ministarstvo zaštite okoliša i energetike. PRAVILNIK O GRANIČNIM VRIJEDNOSTIMA EMISIJA OTPADNIH VODA. Zagreb : Narodne Novine, 2020. Vol. 66, 622.
6. Rebello, Sharrel, et al. Surfactants: toxicity, remediation and green surfactants. *Environmental Chemistry Letters*. 2, 2014, Vol. 12.
7. Snhanavas, Jisha. Surfactants: chemistry, toxicity and remediation. [book auth.] Jisha Shanavas. *Pollutant Diseases, Remediation and Recycling* . Kerala : Springer, 2013.
8. Europski Parlament, Vijeće Europske Unije. Ministarstvo zdravstva Republike Hrvatske. *Deterđenti*. [Online] 2024. [Cited: 8 26, 2024.] <https://zdravlje.gov.hr/UserDocsImages/2017%20Sanitarna/Uredba.pdf>.
9. *The determination of the size of paraffin-chain salt micelles from diffusion measurements*. Hartley, G. S. and Runnicles, D. F. London : The Royal Society, 1938. 0080-4630.

10. *A new method for the rapid titrimetric analysis of sodium alkyl sulphates and related compounds*. Epton, S. R. Bristol : University of Bristol, 1948, Vol. 44.
11. ISO. Surface active agents — Detergents — Determination of anionic-active matter by manual or mechanical direct two-phase titration procedure. 2021.
12. Abe, Masahiko. *Mixed Surfactant Systems*. Boca Raton : CRC Press, 2004. 9780429120305.
13. Hollas, J. Michael. *Modern Spectroscopy*. Chichester : John Wiley & Sons, 2004. ISBN 0-470-84416-7.
14. ISO. ISO16265:2009 Water Quality—Determination of the Methylene Blue Active Substances (MBAS) Index—Method Using Continu-. [Online] [Cited: kolovoza 28, 2024.] <https://www.iso.org/standard/52130.html>.
15. Hulanicki, Adam, Glab, Stanislaw and Ingman, Folke. Chemical Sensors Definitions And Classifications. *Pure and Applied Chemistry*. 1991, Vol. 63, 9.
16. Morf, W.E. *The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport*. New York : University of California, 1981.
17. Pušić, Tanja, et al. Kvantitativno određivanje tenzida u deterdžentima potenciometrijskom titracijom. Osijek : Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za tekstilno kemijsku tehnologiju i ispitivanje materijala, Zagreb, Saponija d.d., Osijek, Izlaganje na skupu, 2003. 677-042-2-545-37.
18. Baro-Roma, J., et al. Construction and development of ion-selective electrodes responsive to anionic surfactants. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1993, Vol. 15, 1-3.
19. Serpel, C. J. and Beer, P. *Comprehensive Supramolecular Chemistry II. 8.16. Anion Sensors*. [Online] Elsevier, 2017. [Cited: kolovoza 29, 2024.] <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780124095472126277>. 9780128031995.
20. Bard, Allen J. and Faulkner, Larry R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Austin : John Wiley & Sons, Inc, 2001. 0-471-04372-9 .
21. Apure. *Ion Selective Electrode Principle*. [Online] travnja 19, 2024. [Cited: kolovoza 20, 2024.] <https://apureinstrument.com/blogs/ion-selective-electrode-principle/>.

22. Cunningham, L. and Freiser, H. Coated-wire ion-selective electrodes. *Analytica Chimica Acta*. 1986, Vol. 180.
23. Khopkar, S.M. *Basic Concepts of Analytical Chemistry*. New Delhi : New Age International, 1998. 81-224-1159-2.
24. Stillwell, William. *An Introduction to Biological Membranes*. Indianapolis : Elsevier, 2016. 978-0-444-63772-7.
25. *Potentiometric Surfactant Sensor for Anionic Surfactants based on 1,3-dioctadecyl-1H-imidazol-3-ium tetraphenylborate*. Sakač, Nikola, et al. 523, s.l. : Chemosensors, MDPI, 2022, Vol. 10.
26. *Investigation of Homologous Tallow Fatty Alcohols and Oleyl Alcohol Ethoxylates* Investigation of Homologous Tallow Fatty Alcohols and Oleyl Alcohol Ethoxylates Using a Potentiometric Surfactant Sensor. Dubravka Madunić-Čačić, Milan Sak-Bosnar. 5, s.l. : International Journal of Electrochemical Science, 2011, Vol. 6.

## 8. SAŽETAK

Naslov: Novi senzorski materijal za izradu potenciometarskog senzora za tenzide

Autor: Matea Kalanj

Sažetak: Surfaktanti, tenzidi ili površinski aktivna tvari, široko se koriste za čišćenje, pranje i dezinfekciju u proizvodima za svakodnevnu upotrebu i različitim industrijama. Globalna potražnja za tenzidima neprestano raste zbog visoke industrijalizacije i rasta populacije, s očekivanim godišnjim rastom (CAGR) od 4,9% u razdoblju od 2022. do 2028. Osim pozitivnih strana, tenzidi mogu imati i negativan učinak na ljudsko zdravlje i okoliš. Klasične metode za analizu tenzida su skupe, dugotrajne, koriste toksične organske otopine i zahtijevaju iskusno osoblje. Zbog toga postoji potreba za razvojem jednostavnih i jeftinih analitičkih metoda za brzo određivanje tenzida. Razvili smo novi potenciometrijski senzor za tenzide na bazi novog ionofora 4-metil-1,3-dioktadecil-1H-imidazol-3-ium tetrafenilborat (MDOI-TPB). Senzor je pokazao izvrsne odzivne karakteristike u širokom rasponu koncentracija za anionske tenzide, osobito DBS ( $1 \times 10^{-4}$  M do  $\approx 1 \times 10^{-7}$  M) uz visoku osjetljivost 50.1 mV/dekadi aktivnosti. Odzivne karakteristike na kationske tenzide bile su također u širokom rasponu koncentracija ( $1 \times 10^{-4}$  M do  $\approx 1 \times 10^{-7}$  M), dok je osobito visoku osjetljivost pokazao za CPC; 58.6 mV/dekadi aktivnosti. MDOI-TPB potenciometrijski senzor uspješno testiran kao indikator završne točke i određivanje koncentracije kationskih tenzida i anionskih tenzida u modelnim otopinama, te je pokazao visoku razinu iskorištenja od 98.9 do 101.2 % za potenciometrijsko određivanje kationskih tenzida. Određivanje anionskih tenzida u realnim uzorcima detergenata pokazalo je da je novi MDOI-TPB potenciometrijski senzor izrazito uspješan u njihovoj kvantifikaciji, što je i potvrđeno kroz dobro slaganje rezultata u odnosu na standardnu metodu titracije u dvije faze te postojeći ISE senzor. Razvijen novi i inovativan potenciometrijski senzor za određivanje tenzida, koji bi se zbog svojih naprednih karakteristika (niska cijena, brzi odziv, prijenosan je, nije potrebno stručno rukovanje) mogao koristiti u laboratorijima za kontrolu kvalitete sirovina i gotovih proizvoda te na terenu za kontrolu voda, osobito otpadnih voda.

Ključne riječi: površinski aktivne tvari, tenzidi, potenciometrija, ionsko selektivne elektrode, senzor

## 9. SUMMARY

Title : New sensing material for potentiometric surfactant sensor fabrication

Author: Matea Kalanj

Summary: Surfactants, tenzides, or surface-active agents, are widely used for cleaning, washing, and disinfection in everyday products and various industries. Global demand for surfactants is continuously growing due to high industrialization and population growth, with an expected annual growth rate (CAGR) of 4.9% from 2022 to 2028. Besides the positive aspects, surfactants can have negative effects on human health and the environment. Conventional methods for the analysis of surfactants are expensive, time-consuming, use toxic organic solvents, and require experienced personnel. Therefore, there is a need for the development of simple and cost-effective analytical methods for the rapid determination of surfactants. We developed a new potentiometric sensor for surfactants based on a novel ionophore, 4-methyl-1,3-dioctadecyl-1H-imidazol-3-ium tetraphenylborate (MDOI-TPB). The sensor showed excellent response characteristics over a wide concentration range for anionic surfactants, especially DBS ( $1 \times 10^{-4}$  M to  $\approx 1 \times 10^{-7}$  M), with high sensitivity of 50.1 mV per decade of activity. The response characteristics for cationic surfactants were also over a wide concentration range ( $1 \times 10^{-4}$  M to  $\approx 1 \times 10^{-7}$  M), with particularly high sensitivity observed for CPC; 58.6 mV per decade of activity. The MDOI-TPB potentiometric sensor was successfully tested as an endpoint indicator and for the quantification of cationic and anionic surfactants in model solutions, showing a high level of recovery from 98.9% to 101.2% for potentiometric quantification of cationic surfactants. Quantification of anionic surfactants in real detergent samples demonstrated that the new MDOI-TPB potentiometric sensor was highly successful, as confirmed by good agreement of results compared to the standard two-phase titration method and the existing ISE sensor. Developed novel and innovative potentiometric sensor for surfactant determination, due to its advanced characteristics (low cost, rapid response, portability, no need for expert handling), could be used in laboratories for quality control of raw materials and finished products, as well as in the field for water monitoring, especially wastewater.

Keywords: surface-active agents, surfactants, potentiometry, ion-selective electrodes, sensor