

Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Sveučilišni preddiplomski studij kemije

Dalibor Tatar

**Usporedba dinamičke i monotone titracije kao metoda za
određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama**

(Comparison of dynamic and monotonic titrations as a methods for
determination of anionic surfactants in effluents)

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredni voditelj: dr. sc. Mateja Hajduković

Osijek, 2017.godina

SAŽETAK

Tenzidi su organski spojevi koji na jednom kraju molekule imaju hidrofobnu ili lipofilnu grupu, a na drugom kraju molekule imaju hidrofilnu ili lipofobnu grupu. To su tvari koje snižavaju površinsku napetost, a pri određenim koncentracijama u otopini, kada se postigne kritična micelarna koncentracija (CMC) formiraju se u micide. Dijele se na kationske, neionske, anionske i amfolitske, a zbog njihove široke primjene u raznim područjima potrebno je vrlo brzo i točno odrediti njihovu koncentraciju u proizvodima i otpadnim vodama. Najčešće korištena metoda za određivanje njihove koncentracije je potenciometrijska titracija.

U eksperimentalnom dijelu rada određene su koncentracije anionskih tenzida u standardnoj otopini anionskog tenzida te u tri različita uzorka otpadnih voda, koristeći dvije metode potenciometrijske titracije: dinamičku i monotonu titraciju. Rezultati su uspoređeni kako bi se ispitalo postoji li razlika u mjerenjima pri određivanju točke ekvivalencije te koja metoda je preciznija i zašto.

Ključne riječi: anionski tenzidi, potenciometrijska titracija, dinamička titracija, monotona titracija, otpadne vode

ABSTRACT

Surfactants are organic compounds that have a hydrophobic or lipophobic group on one end of the molecule and a hydrophilic or lipophilic group at the other. They are substances that reduce surface tension and at certain concentration in the solution, when the critical micellar concentration (CMC) is achieved, they form micelles. They are divided into cationic, nonionic, anionic and amphoteric. Due to their wide application in different areas, it is necessary to determine their concentration in products and effluents fast and accurate. The most commonly used method for determining their concentration is potentiometric titration.

In the experimental part, anionic surfactant concentrations were determined in the standard anionic surfactant solution and in three different wastewater samples using two potentiometric titration methods: dynamic and monotonic titration. The results were compared to see if there is a difference between the measurements in equivalence point determination and which method is more precise and why.

Keywords: anionic surfactants, potentiometric titration, dynamic titration, monotonic titration, effluents

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. LITERATURNI DIO	2
2.1. TENZIDI	2
2.1.1. GRAĐA TENZIDA	2
2.1.2. SVOJSTVA TENZIDA.....	2
2.1.3. POVRŠINSKA AKTIVNOST TENZIDA.....	4
2.1.4. KRITIČNA MICELARNA KONCENTRACIJA	4
2.1.5. KLASIFIKACIJA TENZIDA	5
2.1.6. ANIONI SKI TENZIDI.....	6
2.2. ANALIZA ANIONI SKIH TENZIDA.....	7
2.2.1. TITRACIJSKE METODE	7
2.2.1.1. VIZUALNE TITRACIJE.....	7
2.2.1.2. POTENCIOMETRIJSKE TITRACIJE.....	8
2.2.1.3. TURBIDIMETRIJSKE TITRACIJE	8
2.2.2. SPEKTROFOTOMETRIJSKE METODE.....	8
2.2.2.1. MBAS – metoda.....	8
2.3. ELEKTROKEMIJSKI SENZORI.....	9
2.3.1. ION – SELEKTIVNE ELEKTRODE.....	9
2.4. DINAMIČKA I MONOTONA POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA	10
2.4.1. DINAMIČKA POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA.....	10
2.4.2. MONOTONA POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA.....	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO	11
3.1. REAGENSI I MATERIJALI	11
3.2. APARATURA I PRIBOR.....	11
3.3. POSTUPAK	11
3.3.1. TITRACIJA STANDARDNE OTOPI NE NaDDS	12
3.3.2. TITRACIJA UZORAKA OTPADNIH VODA	12
4. REZULTATI I RASPRAVA	13
4.1. POTENCIOMETRIJSKE TITRACIJE.....	13
4.1.1. TITRACIJA STANDARDNE OTOPI NE NaDDS	13
4.1.1.1. MONOTONA TITRACIJA STANDARDNE OTOPI NE NaDDS.....	13
4.1.1.2. DINAMIČKA TITRACIJA UZORKA STANDARDNE OTOPI NE NaDDS	14
4.1.2. TITRACIJA UZORKA 1	15

4.1.2.1. DINAMIČKA TITRACIJA UZORKA 1	15
4.1.2.2. DINAMIČKA TITRACIJA UZORKA 1 S DODANIM NaDDS	16
4.1.2.3. MONOTONA TITRACIJA UZORKA 1	17
4.1.2.4. MONOTONA TITRACIJA UZORKA 1 S DODANIM NaDDS	18
4.1.3. TITRACIJA UZORKA 2	19
4.1.3.1. DINAMIČKA TITRACIJA UZORKA 2	19
4.1.3.2. DINAMIČKA TITRACIJA UZORKA 2 S DODANIM NaDDS	20
4.1.3.3. MONOTONA TITRACIJA UZORKA 2	21
4.1.3.4. MONOTONA TITRACIJA UZORKA 2 S DODANIM NaDDS	22
4.1.4. TITRACIJA UZORKA 3	23
4.1.4.1. DINAMIČKA TITRACIJA UZORKA 3	23
4.1.4.2. DINAMIČKA TITRACIJA UZORKA 3 S DODANIM NaDDS	24
4.1.4.3. MONOTONA TITRACIJA UZORKA 3	25
4.1.4.4. MONOTONA TITRACIJA UZORKA 3 S DODANIM NaDDS	26
4.2. OBRADA I USPOREDBA REZULTATA	27
4.2.1. OBRADA PODATAKA	27
4.2.1.1. TITRACIJE STANDARDNE OTOPINE NaDDS	28
4.2.1.2. TITRACIJE UZORAKA OTPADNIH VODA	28
4.2.2. USPOREDBA REZULTATA S REZULTATIMA MBAS METODE	29
6. LITERATURA	31

1. UVOD

Tenzidi ili površinski aktivne tvari su organske amfifilne čestice izgrađene od dva dijela, polarnog i nepolarnog. Postoje četiri vrste tenzida: kationski, anionski, neionski i amfolitski, a u današnje vrijeme njihova upotreba u velikim količinama u raznim područjima dovela je do potrebe za točnim određivanjem njihove koncentracije, kako u proizvodima tako i u otpadnim vodama. Tijekom godina razvile su se brojne metode određivanja koncentracije tenzida, ali u današnje vrijeme, točnije vrijeme kada automatizirane i brze metode preuzimaju klasične sporije metode, potrebno je brzo i precizno moći odrediti koncentraciju tenzida. Potenciometrijske titracije su u prednosti u odnosu na druge metode jer su automatizirane, rade na jednostavnom principu i vrlo su precizne.

Cilj rada je usporediti dvije metode potenciometrijske titracije za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama, točnije koliko se mjerenja za isti uzorak ispitan dinamičkom titracijom poklapaju s mjerenjima uzorka ispitanog s monotonom titracijom te kolika je njihova točnost.

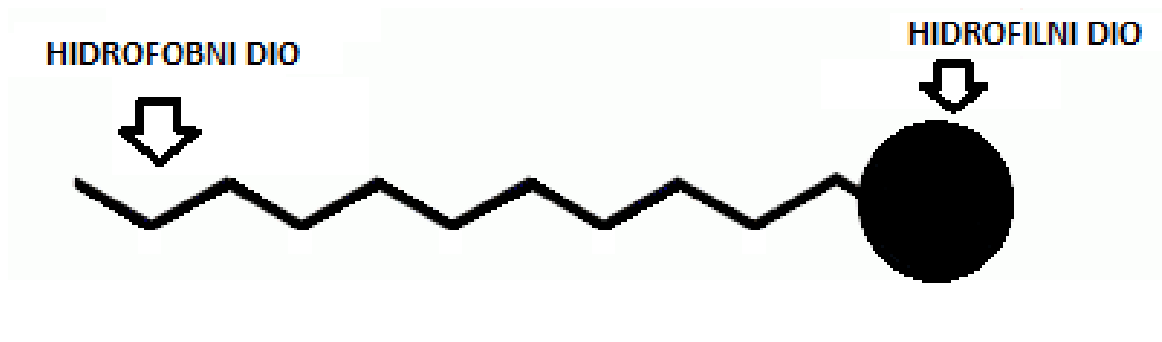
Prvi dio rada opisuje karakteristike, svojstva, podjelu i građu tenzida, kao i metode koje se koriste za određivanje njihove koncentracije. Drugi dio rada je eksperimentalni dio, u njemu je opisana aparatura i sam postupak rada kao i korišteni reagensi i materijali. Treći dio rada donosi pregled rezultata mjerenja različitih uzoraka pomoću dinamičke i monotone potenciometrijske titracije.

2. LITERATURNI DIO

2.1. TENZIDI

2.1.1. GRAĐA TENZIDA

Tenzidi (eng. *surfactants*) ili površinski aktivne tvari su amfifilne čestice izgrađene od nepolarnog i polarnog dijela. Najčešće su organske molekule koje na jednom kraju molekule imaju hidrofobnu ili lipofilnu grupu, a na drugom hidrofilnu ili lipofobnu grupu [1]. Pojednostavljeni prikaz strukture tenzida vidljiv je na *slici 1*. Upravo zbog utjecaja ta dva dijela molekule, tenzidi su topljivi u polarnim otapalima poput vode i u nepolarnim otapalima poput ulja. Hidrofobni dio nazivamo rep molekule, a hidrofilni dio glava molekule. Rep molekule je ugljikovodični lanac koji može biti linearan, razgranat ili aromatski. Najčešće se molekula tenzida sastoji od jednog repa povezanog na glavu molekule, ali može imati i dva hidrofobna repa, međusobno povezana hidrofilnom glavom, a takve molekule smatraju se dvostrukim lancima. Hidrofobni dijelovi mogu biti polarni (npr. primarni amini) i nepolarni s elektronegativnim atomom (npr. ester). Hidrofilni dijelovi uglavnom su ioni (npr. sulfati, sulfonati i karboksilati) te mogu biti negativno nabijeni, nenabijeni ili pozitivno nabijeni [1, 2]. Klasifikacija se odvija upravo prema hidrofilnoj glavi te tenzide dijelimo u anionske, kationske, neionske i amfolitske.

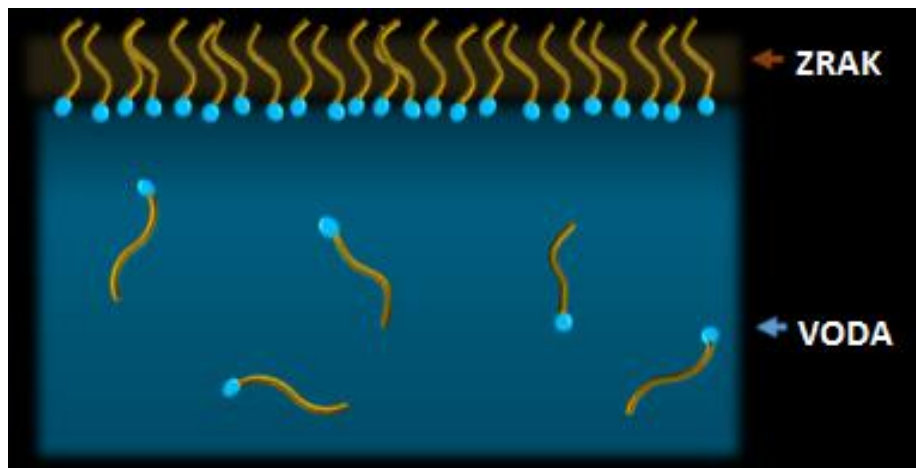


Slika 1. Jednostavno prikazana struktura tenzida [3]

2.1.2. SVOJSTVA TENZIDA

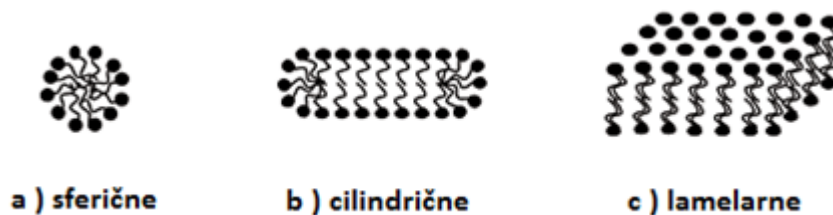
Tenzidi su tvari koje snižavaju površinsku napetost između tekućine i krutine ili između dvije tekućine, odnosno smanjuju sile koje djeluju na granici između dviju faza. Amfifilna struktura molekula tenzida odgovorna je za pojave adsorpcije i agregacije.

Adsorpcija je pojava kod koje dolazi do nakupljanja tvari na površini između dviju faza u većoj koncentraciji od one u unutrašnjosti susjednih faza, pa se tako primjerice u vodenoj otopini tenzidi nakupljaju na granici vode i zraka pri čemu se molekule tenzida orijentiraju tako da dođe do smanjenja dodirne površine između vode i hidrofobnih krajeva (Slika 2). Zbog odbijanja hidrofobnih dijelova tenzida i vode javlja se resultantna sila, koja se povećava proporcionalno povećanjem koncentracije tenzida u vodenoj otopini [1].



Slika 2. Adsorpcija tenzida na granici vode i zraka [4]

Pri određenoj koncentraciji, koja se naziva kritična micelarna koncentracija (eng. *Critical Micelle Concentration*), kako bi došlo do smanjenja kontakta hidrofobnih grupa i vode te ukupne energije otopine, molekule tenzida se nakupljaju, s hidrofilnim grupama orijentiranim prema vodenoj fazi, u agregate koje nazivamo micelama [1]. Formiranje micela omogućava hidrofobnim repovima da budu izvan vode, a hidrofilnim glavama da ostanu u vodi. Micele postoje u različitim oblicima ovisno o načinu agregacije, koncentraciji tenzida u otopini, o pH i temperaturi otopine (Slika 3).



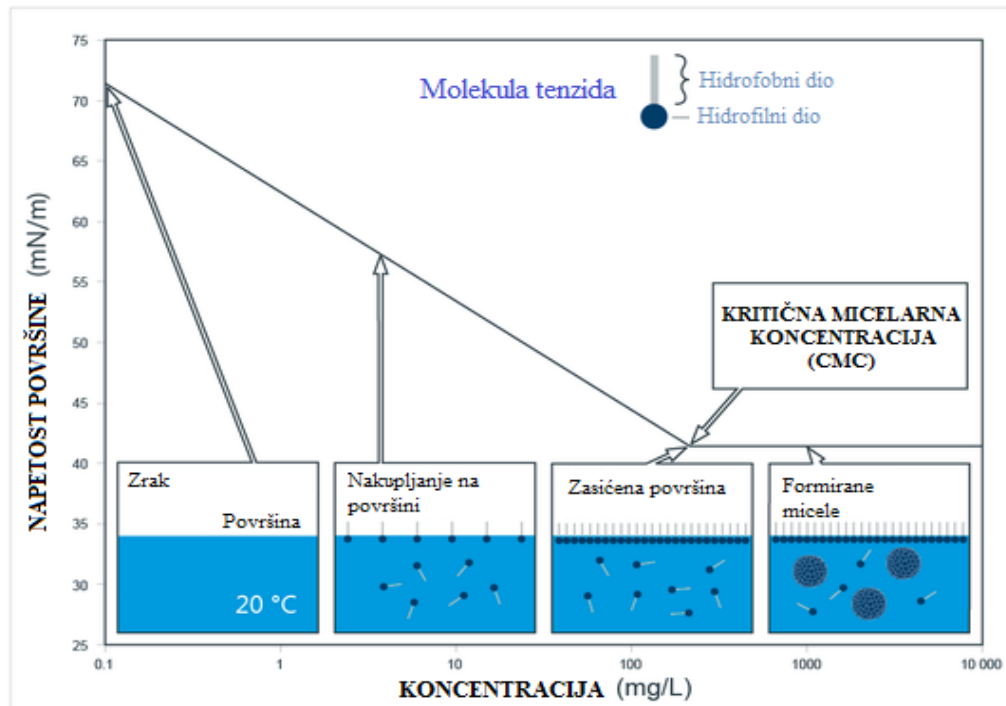
Slika 3. Oblici micela [5]

2.1.3. POVRŠINSKA AKTIVNOST TENZIDA

Kao što je već rečeno, tenzidi su površinski aktivne tvari koje snižavaju površinsku napetost na granici između dviju faza, što znači da ukoliko se u otopinu doda mala koncentracija tenzida, oni se adsorbiraju na dodirnoj površini dvije faze. Molekule na površini imaju različitu potencijalnu energiju od onih u unutrašnjosti otopine, a ta razlika se može nadvladati tako da se uloži rad jednak slobodnoj energiji površine. U otopini se tenzidi orijentiraju tako da hidrofilni dijelovi budu okrenuti prema polarnijoj otopini, a zbog takve orijentacije narušavaju se kohezivne sile između nepolarnih i polarnih molekula te ih zamjenjuju na granici tih faza. Nakon toga dolazi do javljanja molekulskih međudjelovanja, na površini, između molekula manje polarne faze i hidrofobnih dijelova tenzida te između molekula polarnije faze i hidrofilnih dijelova molekula tenzida, zbog čega dolazi do smanjivanja površinske napetosti [1].

2.1.4. KRITIČNA MICELARNA KONCENTRACIJA

Ukoliko se tenzidi u otopini nalaze u vrlo niskoj koncentraciji onda su u obliku monomera. Povišenjem koncentracije tenzida u otopini, monomeri se adsorbiraju na površini te stvaraju sloj tenzida koji doprinosi smanjenju napetosti površine. Daljnjim povišenjem koncentracije tenzida dolazi do smanjenja dostupne površine, što znači da površina postaje zasićena te se oni počinju nakupljati u otopini u monomernom obliku. Monomeri tenzida tada pokazuju tendenciju nakupljanja u agregate, kako bi došlo do smanjenja kontakta hidrofobne skupine i molekula vode u otopini. To se događa pri određenoj koncentraciji tenzida, koja je specifična za svaki tenzid te pokazuje optimalna svojstva površinske aktivnosti tenzida kao i koncentraciju maksimalne adsorpcije monomera, a naziva se CMC. Grafički prikaz smanjenja napetosti površine i postizanje CMC-a povećanjem koncentracije tenzida u otopini vidljiv je na *slici 4*. Hidrofobni dijelovi molekula tenzida, formiranjem u micela, postaju zaštićeni od utjecaja polarnijeg otapala, dok se hidrofilni dijelovi orijentiraju prema polarnijem otapalu [1].

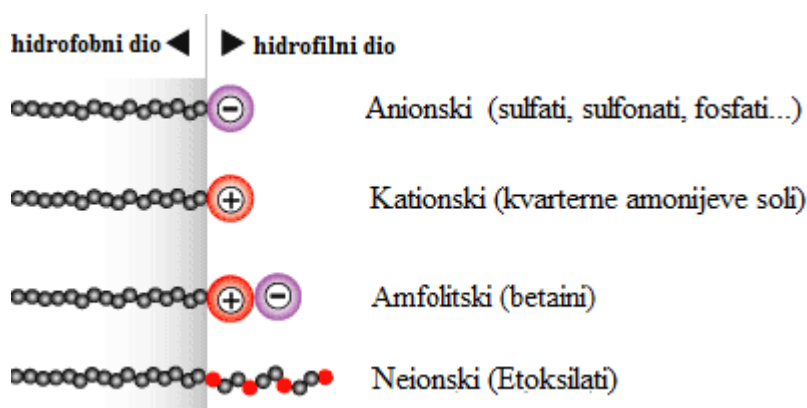


Slika 4. Grafički prikaz smanjenja napetosti površine i postizanje CMC-a povećanjem koncentracije tenzida u vodenoj otopini [6]

2.1.5. KLASIFIKACIJA TENZIDA

Na temelju naboja hidrofilne grupe molekule tenzida, dijelimo ih na anionske, kationske, neionske i amfolitske. Njihov strukturni prikaz je na slici 5. Najčešće korištena vrsta tenzida su anionski tenzidi, jer su zbog svojih svojstava da odvajaju male čestice s površine i da emulgiraju masti u otopini često primjenjivani u proizvodima za čišćenje [2]. Imaju jednu ili više funkcionalnih skupina, koje ioniziraju u vodenim otopinama te na taj način daju negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Kationski tenzidi predstavljaju manju grupu površinski aktivnih tvari, također se sastoje od jedne ili više funkcionalnih skupina, koje ioniziraju u vodenim otopinama te na taj način daju pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione. Koriste se kao aktivni sastojak u omekšivačima te kao hidrofobni agensi u organociklima. Glavna razlika ionskih od neionskih tenzida je u tome što su molekule neionskih tenzida nedisocirane u vodenoj otopini, a njihova topljivost potječe od funkcionalnih skupina koje imaju jaki afinitet prema vodi. Najrašireniji neionski tenzidi su oni koji su dobiveni iz etilen oksida i masnih alkohola, a u komercijalne svrhe se koriste kao sastojak praškastih proizvoda i detergenata te su biorazgradivi i zbog toga imaju smanjenu štetnost za okoliš. Četvrta skupina, amfolitski tenzidi, su površinski aktivne tvari

koje u ovisnosti o sredini u kojoj se nalaze lako disociraju na način da poprimе karakteristike kationskih ili anionskih tenzida. Promjenom pH vrijednosti sredine u kojoj se nalaze mogu biti kationi (kisela sredina), zwitterioni (neutralna sredina) i anioni (bazična sredina). Amfolitski tenzidi pronašli su upotrebu u detergentima, šamponima i kozmetičkim proizvodima zbog toga što, za razliku od ostalih tenzida, manje nadražuju kožu i oči [2].



Slika 5. Strukturni prikaz hidrofobnog i hidrofilnog dijela anionskih, kationskih, amfolitskih i neionskih tenzida [7]

2.1.6. ANIONSKI TENZIDI

Najčešće korištena skupina tenzida, koja ionizira u vodenim otopinama na način da daje negativno nabijene površinski aktivne organske ione, su anionski tenzidi. Anionski tenzidi su svoju upotrebu pronašli u komercijalne svrhe tako što su u današnje vrijeme prisutni u mnoštvu sredstava za čišćenje, kako u domaćinstvu tako i u industriji te u proizvodima za kozmetičku ili farmaceutsku uporabu. Za njihovu široku upotrebu u sredstvima za čišćenje odgovorna je njihova tendencija ka pjenjenju iznad CMC. Kako se anionski tenzidi sastoje od polarne skupine koja je negativno nabijena, dijele se u nekoliko skupina: sulfati, sulfonati, karboksilati, fosfatni esteri i sapuni [8].

Najvažnija od svih skupina anionskih tenzida je skupina sulfonata. Dobivaju se procesom sulfoniranja (najčešće s H_2SO_4), a dijele se na aromatske (alkilbenzeni, alkilsileni, alkiltolueni, alkilnaftaleni) i alifatske (sulfosukcinati, alkan sulfonati, α -olefin sulfonati). Najčešće korišteni sulfonati su alkilbensulfonati i linearni alkilbensulfonati zbog njihove široke upotrebe u proizvodima za čišćenje, detergentima, industriji i agrokemiji. Druga, manje stabilna skupina anionskih tenzida su sulfati. Sličnih

su karakteristika kao i sulfonati, ali nemaju široku primjenu u proizvodima za čišćenje zbog skuplje i kompliciranije proizvodnje već su svoju primjenu našli u proizvodima s visokom tendencijom pjenjenja te u sredstvima za osobnu higijenu. U skupinu karboksilata pripadaju sapuni i eterski karboksilati, a fosfatni esteri su proizvedeni iz H_3PO_4 [1, 2, 8]. S obzirom na vrlo široku primjenu anionskih tenzida u različitim granama, od industrije do proizvoda za osobnu higijenu, određivanje njihove koncentracije u sirovinama, gotovim proizvodima i otpadnim vodama postalo je vrlo važno kako bi se ustanovila kvaliteta istih te njihova štetnost za okoliš.

2.2. ANALIZA ANIONSKIH TENZIDA

Najvažnije i najčešće korištene metode analize anionskih tenzida su titracijske i spektrofotometrijske metode. Upotrebljavaju se još i kromatografske metode i analiza injektiranjem u protok (eng. *Flow injection analysis*) [9].

2.2.1. TITRACIJSKE METODE

Titracija je mjerni, volumetrijski postupak koji služi za određivanje koncentracije analita u nekoj otopini. Mjeri se točka u kojoj dolazi do promjene nekog fizikalnog svojstva otopine, a naziva se točka ekvivalencije. Određivanje te točke može biti vizualno, kada se uz prisutnost indikatora gleda promjena boje dodavanjem nekog titranta u otopinu tenzida, ili instrumentalno koristeći odgovarajuće senzore, a tu pripadaju potenciometrijske i turbidimetrijske titracije.

2.2.1.1. VIZUALNE TITRACIJE

Metoda vizualnih titracija koristi promjenu boje indikatora dodanog otopini u kojoj je otopljena određena koncentracija anionskih tenzida. Dodavanjem kationskog titranta u otopinu anionskih tenzida dolazi do točke ekvivalencije, odnosno točke u kojoj je vidljiva promjena boje indikatora te na taj način se određuje koncentracija anionskih tenzida u otopini. Titracija u dvije faze je referentna metoda za određivanje anionskih tenzida, a koristi mješani indikator disulfin plavo – diimidijev bromid.

2.2.1.2. POTENCIOMETRIJSKE TITRACIJE

Volumetrijska metoda određivanja koncentracije tenzida u otopini pri kojoj se mjeri razlika potencijala između dvije elektrode (indikatorske i referentne) kao funkcija dodanog volumena titranta u otopinu tenzida naziva se potenciometrijska titracija. Kao indikatorska elektroda koristi se tenzidno selektivna elektroda čiji potencijal se mijenja u ovisnosti o koncentraciji tenzida u otopini te se mjeri u odnosu na neku referentnu elektrodu. Prednost potenciometrijske titracije u odnosu na vizualnu titraciju je što ova metoda može biti upotrebljavana i kod mutnih i obojenih otopina, a ne samo kod bistrih pa se smanjuje postotak pogreške uzrokovane ljudskim faktorom kojeg nije moguće izbjeći kod vizualnih titracija [9, 10]. Također, za razliku od vizualnih titracija, ne zahtijevaju korištenje organskih kancerogenih otapala.

2.2.1.3. TURBIDIMETRIJSKE TITRACIJE

Turbidimetrijska metoda je određivanje koncentracije anionskih tenzida u otopini na način da se otopina titrira s kationskim tenzidom, pri čemu dolazi do zamagljivanja i formiranja koloidnog taloga u točki ekvivalencije. Tijekom titracije mjeri se intenzitet upadne svjetlosti, koji se smanjuje kako se približava točka ekvivalencije, a ona se očitava na položaju minimuma mjerenog intenziteta upadne svjetlosti [9].

2.2.2. SPEKTROFOTOMETRIJSKE METODE

Spektrofotometrijske metode su metode visoke osjetljivosti koje koriste indikator za stvaranje obojanog kompleksa s tenzidima, čija koncentracija je proporcionalna intenzitetu obojenja otopine. Za kvantitativno određivanje anionskih tenzida koristi se UV-VIS spektroskopija, a standardna metoda koja se koristi za određivanje koncentracije anionskih tenzida u otpadnim vodama naziva se MBAS – metoda (eng. *Methylene Blue Active Substances*) [9, 10].

2.2.2.1. MBAS – metoda

MBAS – metoda je standardna metoda kojom se određuje koncentracija anionskih tenzida u otpadnim vodama, a kao kationska boja se koristi metilensko plavilo. Dolazi do stvaranja kompleksa anionskog tenzida i metilenskog plavila u omjeru 1:1 koji je topljiv u

kloroformu. Koncentracija tenzida je proporcionalna intenzitetu obojenja otopine. Mjeri se apsorbancom serije uzoraka poznate koncentracije te se pravi kalibracijski pravac. Nakon toga mjeri se apsorbanca obojene otopine anionskih tenzida s metilenskim plavilom te se na temelju kalibracijskog pravca određuje koncentracija anionskih tenzida u nepoznatom uzorku [10, 11].

2.3. ELEKTROKEMIJSKI SENZORI

Uređaji koji služe za pretvaranje bioloških ili kemijskih veličina u električni signal nazivaju se kemijski senzori. To su mali uređaji pomoću kojih se analit u uzorku određuje direktno. Sastoje se od aktivnog sloja koji reagira sa analiziranim analitom te od pretvornika koji je načešće elektroda. Dije se prema elektrokemijskoj veličini koju mjere, a mogu biti konduktometrijski, amperometrijski i potenciometrijski senzori.

2.3.1. ION – SELEKTIVNE ELEKTRODE

Ion – selektivne elektrode (eng. *ion – selective electrodes*) ili skraćeno ISE su elektrokemijski senzori koji pokazuju selektivan odziv na neki od prisutnih iona u ispitivanoj otopini te na taj način omogućavaju potenciometrijsko određivanje analita. Potencijal te elektrode logaritamski ovisi o aktivitetu iona na kojeg je elektroda selektivna. Vrlo se jednostavno pripremaju te imaju vrlo visoku selektivnost. Odziv takve elektrode može se opisati Nernstovom jednadžbom, koja omogućuje izračun potencijala članka u nestandardnim uvjetima :

$$E = E^{\circ} + (RT/zF) \cdot \ln(a) \quad (1).$$

E je elektromotorna sila članka, E° je standardni elektroodni potencijal, R je opća plinska konstanta koja iznosi 8,314 J/Kmol, T je termodinamička temperatura u kelvinima, F je Faradayeva konstanta koja iznosi 96500 C/mol, z predstavlja naboj iona, dok a predstavlja aktivitet iona. Aktivitet iona predstavlja produkt umnoška srednjeg koeficijenta aktiviteta f i koncentracije iona c :

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

Kod idealnih otopina ta vrijednost je jednaka koncentraciji iona u otopini, jer vrijednost srednjeg koeficijenta aktiviteta iznosi 1. Mjerenja razlike potencijala pri potenciometrijskoj

titraciji se izvode u elektrokemijskoj mjernoj ćeliji, sastavljenoj od dva polučlanka: referentne elektrode i ISE. Membrana je dio ISE koji je zaslužan za selektivno prepoznavanje neke ionske vrste, a može biti čvrsta (sastoji se od jedne ili više kristaličnih tvari) ili ionsko – izmjenjivačka (sadrži tvar koja ima sposobnost izmjene iona). ISE su jedne od savršenijih kemijskih senzora, jer su poprilično jeftini uređaji, lako se proizvode i moguće ih je minijaturizirati, visoko su osjetljivi i daju brzi odziv. Nedostatci ISE su ograničena selektivnost i nemogućnost primjene direktne potenciometrije te gubitak odzivnih karakteristika s vremenom.

2.4. DINAMIČKA I MONOTONA POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA

2.4.1. DINAMIČKA POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA

Dinamička potenciometrijska titracija (eng. *dynamic equivalence point titration*) ili skraćeno DET je metoda potenciometrijske titracije pri kojoj se titrant ne dodaje u jednakim volumenima (inkrementima) u ispitivanu otopinu. Nakon svakog dodavanja određenog volumena titranta mjeri se potencijal i na temelju izmjerenog potencijala dodaje se novi inkrement titranta, sve do postizanja točke ekvivalencije koja se očitava automatski. Brzina ove metode je obrnuto proporcionalna brzini promjene potencijala [12].

2.4.2. MONOTONA POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA

Monotona potenciometrijska titracija (eng. *monotonic equivalence point titration*) ili skraćeno MET je metoda potenciometrijske titracije pri kojoj se volumeni titranta dodaju u jednakim inkrementima u ispitivanu otopinu. MET metoda je puno sporija od DET metode. Brzina ove metode ne ovisi o promjeni potencijala, nego o određenoj količini titranta koja se ispušta, a određena je prije samog početka titracije [12]. Točka ekvivalencije se izračunava automatski ili se određuje pomoću Savitzky – Golay – Barak (SGB) metode. SGB metoda je digitalni filter, primjenjivan na skupinu digitalnih podatkovnih točaka u svrhu izgladivanja podataka. Pomoću SGB metode povećava se omjer signala i šuma, ali bez izobličenja signala.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. REAGENSI I MATERIJALI

U eksperimentalnim mjerenjima kojima su se uspoređivale dinamička i monotona potenciometrijska titracija anionskih tenzida u otpadnim vodama korištena je otopina kationskog tenzida cetilpiridinijevog klorida (CPC, Merck, Njemačka) koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant. Ispitivani su uzorci otpadnih voda uzorkovani na tri različita mjesta na području Osječko-baranjske županije, preciznije grada Osijeka. Uzorak 1 uzorkovan je 10.05.2016, uzorak 2 uzorkovan je 06.10.2016. te uzorak 3 uzorkovan je 07.10.2016. Kao standardni dodatak pri mjerenjima koristila se otopina natrijevog dodecilsulfata (NaDDS, Fluka, Švicarska) koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Za snižavanje pH vrijednosti uzorka otpadnih voda koristila se otopina HCl (Carlo Erba Reagent, Italija) koncentracije 1 mol/L.

3.2. APARATURA I PRIBOR

Kod izvođenja potenciometrijskih titracija korišten je automatski univerzalni titrator (808 Titrand) u kombinaciji s 806 izmjenjivom jedinicom koja sadržava biretu od 10 mL (806 Exchange unit). Za miješanje otopina korištena je magnetska miješalica (801 Titration stand). Korišten je Tiamo software 1.1 za kontroliranje aparature. Mjerenje pH vrijednosti uzorka izvedeno je pomoću pH metra (826 pH mobile). Svi korišteni uređaji bili su proizvodi tvrtke Metrohm, Švicarska. Korišten je sustav sa dvije elektrode. Kao indikatorska elektroda korištena je Philips elektroda s tekućom membranom s tetraoktadecilamonijevim-tetrafenilboratom (TODA-TPB) kao ionskim parom, modificiranom višestjenčanim ugljikovim nanocjevčicama (eng. *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT) zastupljenim s 3%. Unutrašnji elektrolit indikatorske elektrode bio je natrijev klorid koncentracije 3 mol/L. Kao referentna elektroda korištena je srebro/srebrov (I) klorid elektroda s unutrašnjim elektrolitom kalijevim kloridom koncentracije 3 mol/L. Za priređivanje uzoraka korištene su trbušaste pipete, automatske pipete te laboratorijske čaše od 50 mL.

3.3. POSTUPAK

U eksperimentalnom djelu završnog rada ispitivana su tri različita uzorka otpadnih voda navedena u poglavlju 3.1. Svaki uzorak je ispitivan samostalno, a nakon toga uz standardni dodatak anionskog tenzida NaDDS. Volumen svih otopina koje su ispitane bio je

25 mL, a određivanja su se provodila pri sobnoj temperaturi i normalnom atmosferskom tlaku uz podešavanje pH vrijednosti na 3 te uz stalno miješanje magnetskom miješalicom. Kao titrant korištena je otopina CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Sva mjerenja ponovljena su pet puta. Koncentracija anionskih tenzida u svim ispitanim otopinama određena je koristeći metode dinamičke i monotone potenciometrijske titracije. Nakon završene titracije se očitava programski određena točka ekvivalencije (za DET mod) ili je točka računata na temelju SGB metode (za MET mod).

3.3.1. TITRACIJA STANDARDNE OTOPINE NaDDS

U laboratorijsku čašu odpipetirano je 2 mL otopine NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L te 23 mL destilirane vode, nakon čega su slijedile titracije.

3.3.2. TITRACIJA UZORAKA OTPADNIH VODA

Samostalno ispitivani uzorci priređeni su na način da se u laboratorijsku čašu odpipetiralo 10 mL uzorka i 15 mL destilirane vode, izuzev uzorka 3 koji je pripremljen na način da se odpipetiralo 15 mL uzorka i 10 mL destilirane vode. Uzorci sa standardnim dodatkom priređeni su miješanjem 10 mL uzorka, 2 mL NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L i 13 mL destilirane vode, odnosno kod pripreme uzorka 3 pomiješano je 15 mL uzorka, 2 mL standardnog dodatka i 8 mL destilirane vode.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. POTENCIOMETRIJSKE TITRACIJE

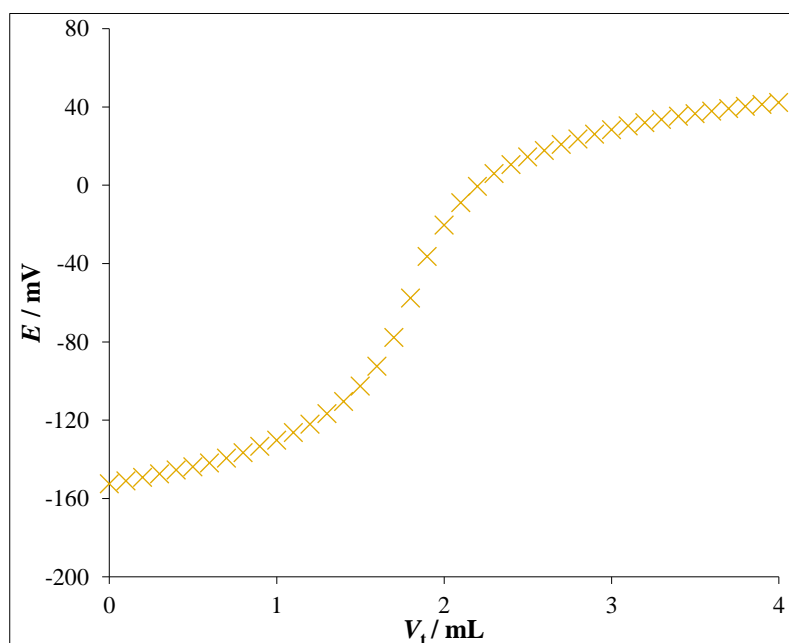
Kao titrant pri svim titracijama korišten je CPC, koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Svi uzorci titrirani su u DET i MET modu. Svaka otopina uzorka priređena je na način opisan u poglavlju 3.3.2. Utrošak titranta u točki ekvivalencije izračunat je računalno na temelju krivulje prve derivacije za titracije u DET modu, a na temelju krivulje druge derivacije koristeći SGB metodu za titracije u MET modu.

4.1.1. TITRACIJA STANDARDNE OTOPINE NaDDS

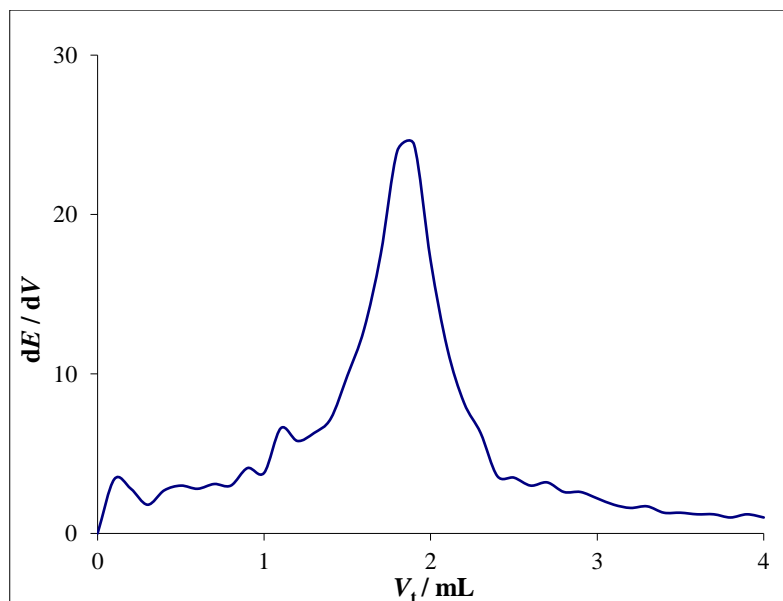
Kao standardna otopina korištena je otopina anionskog tenzida NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

4.1.1.1. MONOTONA TITRACIJA STANDARDNE OTOPINE NaDDS

Rezultati su grafički prikazani na *slikama 6 i 7* pomoću titracijske i derivacijske krivulje.



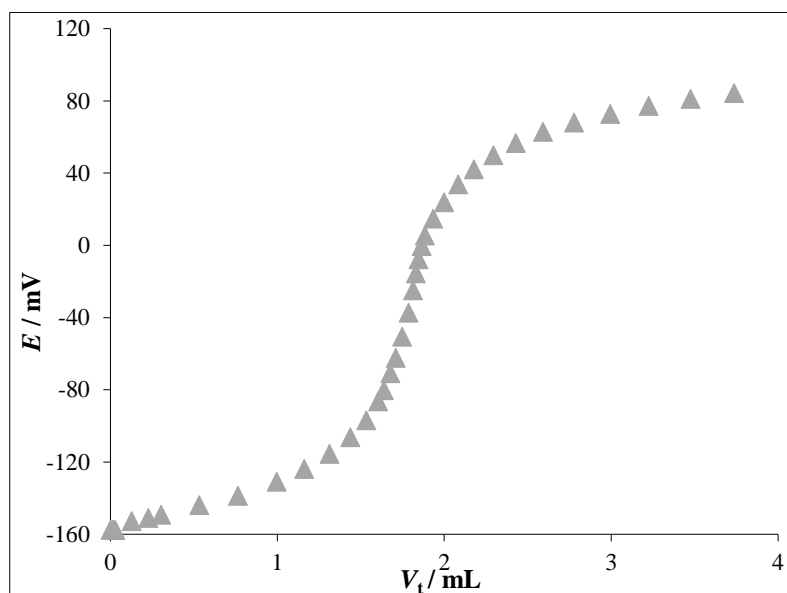
Slika 6. Prikaz titracijske krivulje dobivene pri monotonij titraciji 2 mL NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant



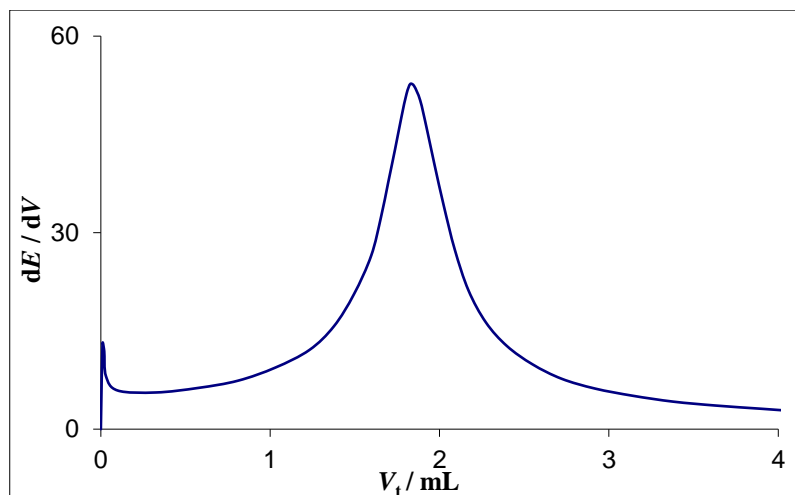
Slika 7. Prikaz krivulje prve derivacije dobivene pri monotonij titraciji 2 mL NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant

4.1.1.2. DINAMIČKA TITRACIJA UZORKA STANDARDNE OTOPINE NaDDS

Rezultati su grafički prikazani na slikama 8 i 9 pomoću titracijske i derivacijske krivulje.



Slika 8. Prikaz titracijske krivulje dobivene pri dinamičkoj titraciji 2 mL NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant



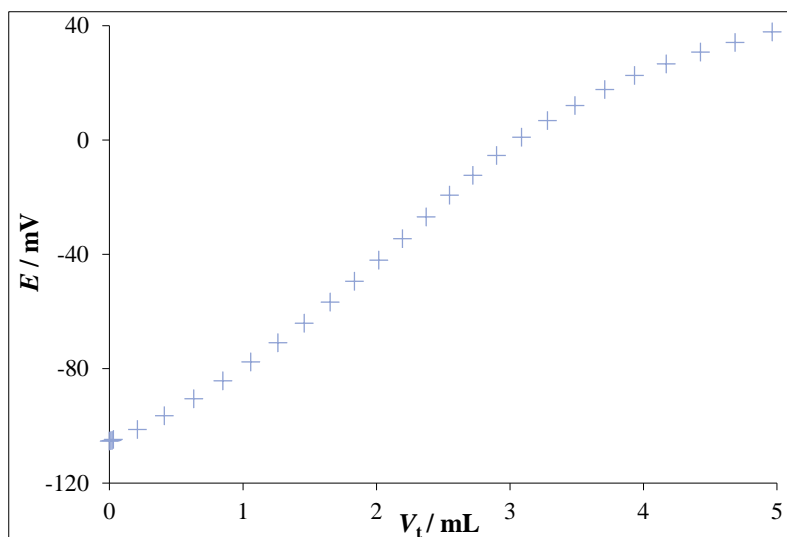
Slika 9. Prikaz krivulje prve derivacije dobivene pri dinamičkoj titraciji 2 mL NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant

4.1.2. TITRACIJA UZORKA 1

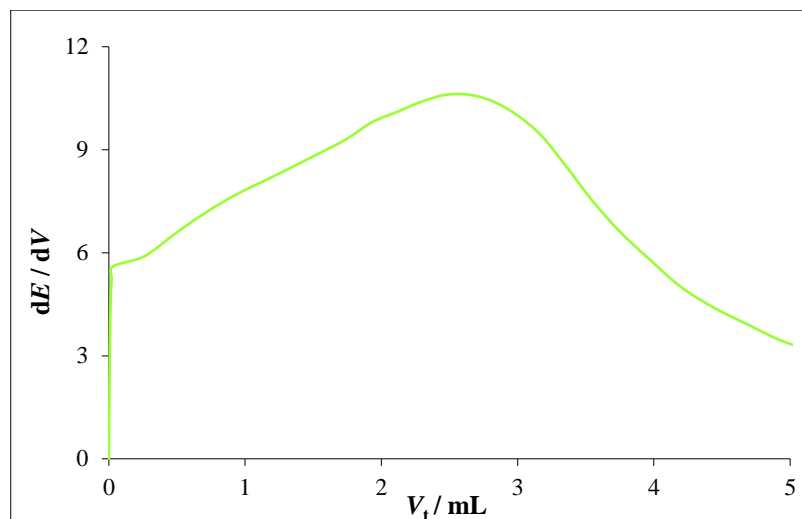
Titirana je priređena otopina uzorka 1 sa i bez standardnog dodatka.

4.1.2.1. DINAMIČKA TITRACIJA UZORKA 1

Rezultati su grafički prikazani na *slikama 10 i 11* pomoću titracijske i derivacijske krivulje.



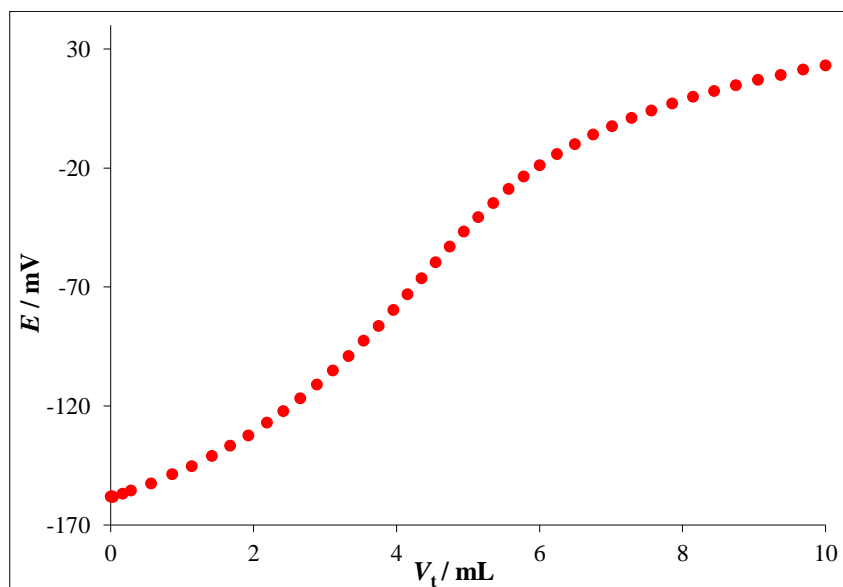
Slika 10. Prikaz titracijske krivulje dobivene pri dinamičkoj titraciji otopine uzorka 1 uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant



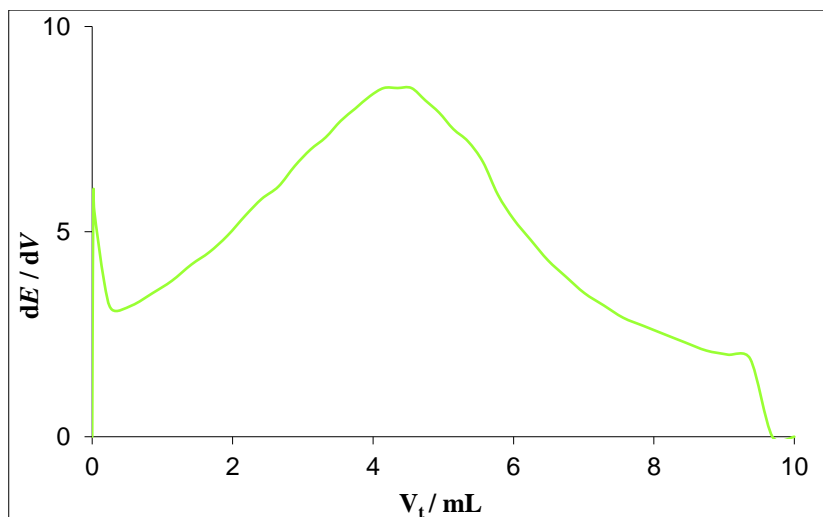
Slika 11. Prikaz krivulje prve derivacije dobivene pri dinamičkoj titraciji otopine uzorka 1 uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant

4.1.2.2. DINAMIČKA TITRACIJA UZORKA 1 S DODANIM NaDDS

Rezultati su grafički prikazani na *slikama 12 i 13* pomoću titracijske i derivacijske krivulje.



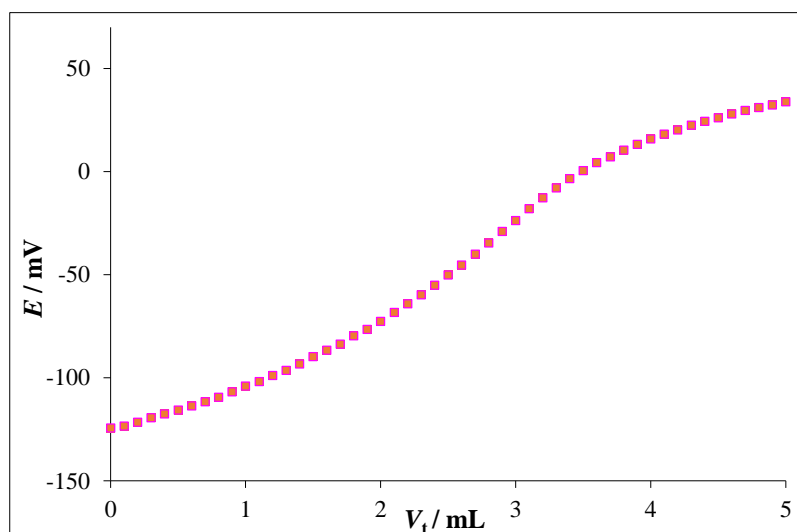
Slika 12. Prikaz titracijske krivulje dobivene pri dinamičkoj titraciji otopine uzorka 1 s dodanim NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant



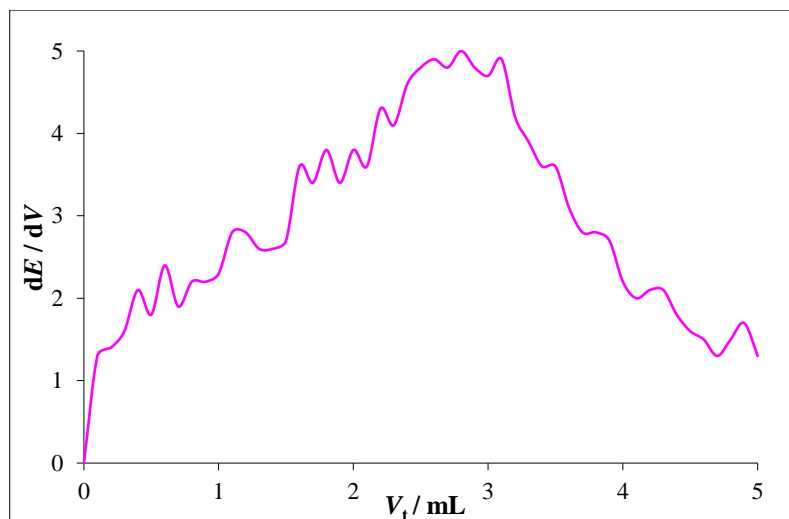
Slika 13. Prikaz krivulje prve derivacije dobivene pri dinamičkoj titraciji otopine uzorka 1 s dodanim NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant

4.1.2.3. MONOTONA TITRACIJA UZORKA 1

Rezultati su grafički prikazani na *slikama 14 i 15* pomoću titracijske i derivacijske krivulje.



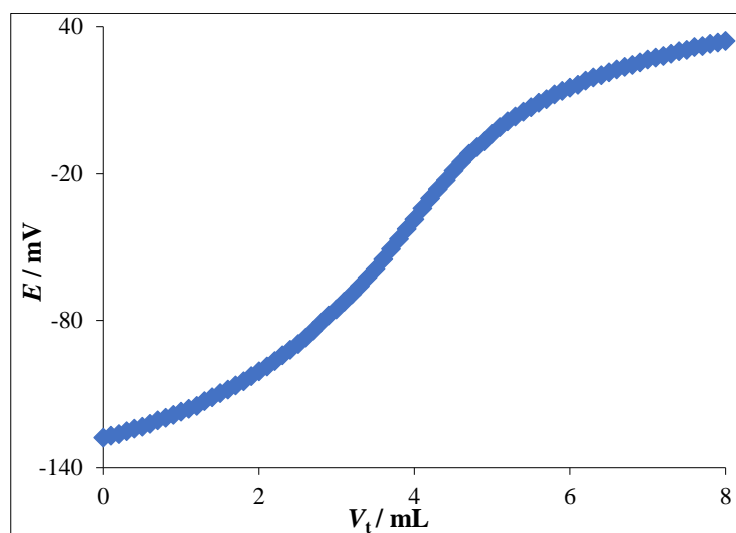
Slika 14. Prikaz titracijske krivulje dobivene pri monotonj titraciji otopine uzorka 1 uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant



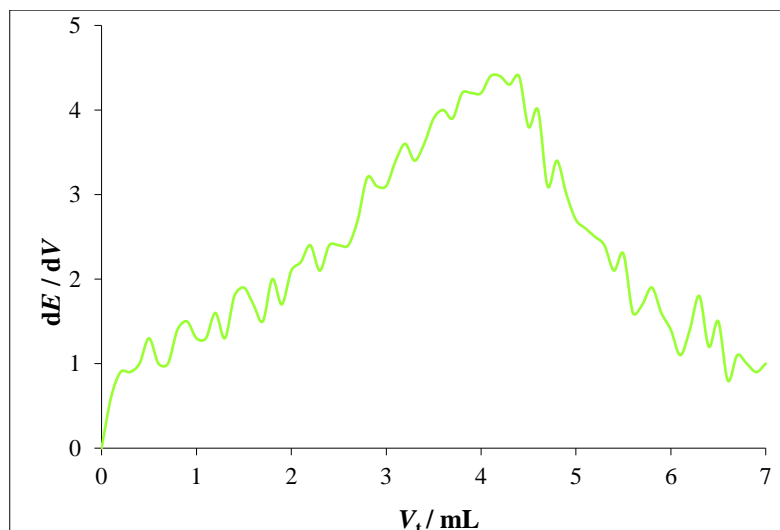
Slika 15. Prikaz krivulje prve derivacije dobivene pri monotonj titraciji otopine uzorka 1 uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant

4.1.2.4. MONOTONA TITRACIJA UZORKA 1 S DODANIM NaDDS

Rezultati su grafički prikazani na *slikama 16 i 17* pomoću titracijske i derivacijske krivulje.



Slika 16. Prikaz titracijske krivulje dobivene pri monotonj titraciji otopine uzorka 1 s dodanim NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant



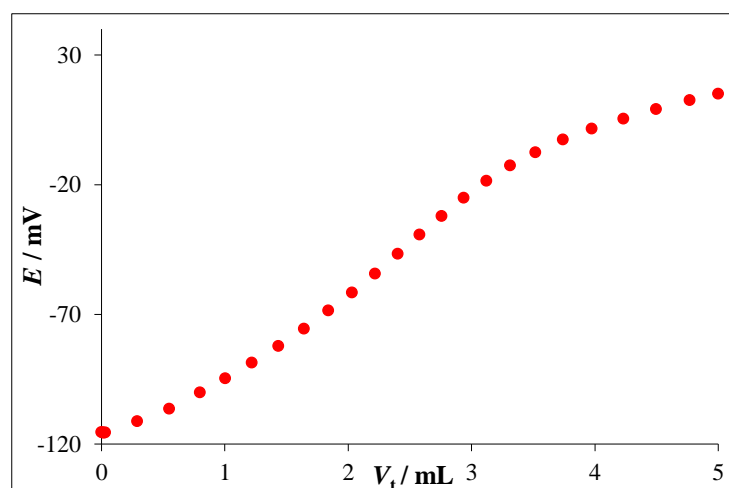
Slika 17. Prikaz krivulje prve derivacije dobivene pri monotonj titraciji otopine uzorka 1 s dodanim NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant

4.1.3. TITRACIJA UZORKA 2

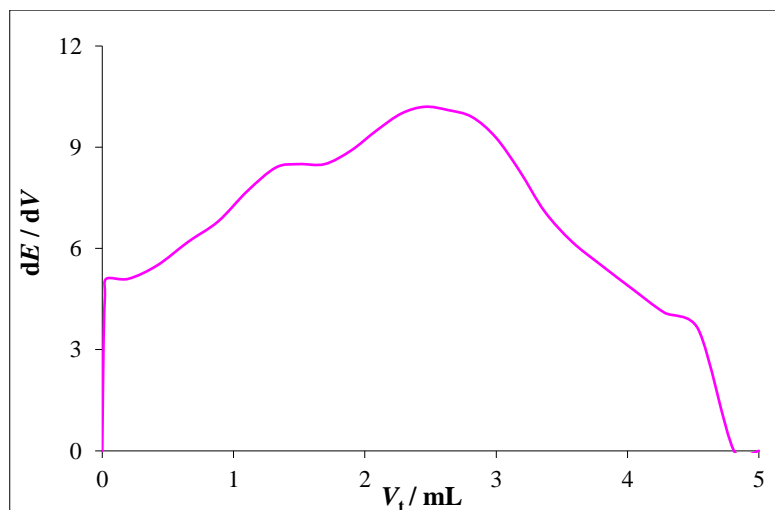
Titirana je priređena otopina uzorka 2 sa i bez standardnog dodatka.

4.1.3.1. DINAMIČKA TITRACIJA UZORKA 2

Rezultati su grafički prikazani na slikama 18 i 19 pomoću titracijske i derivacijske krivulje.



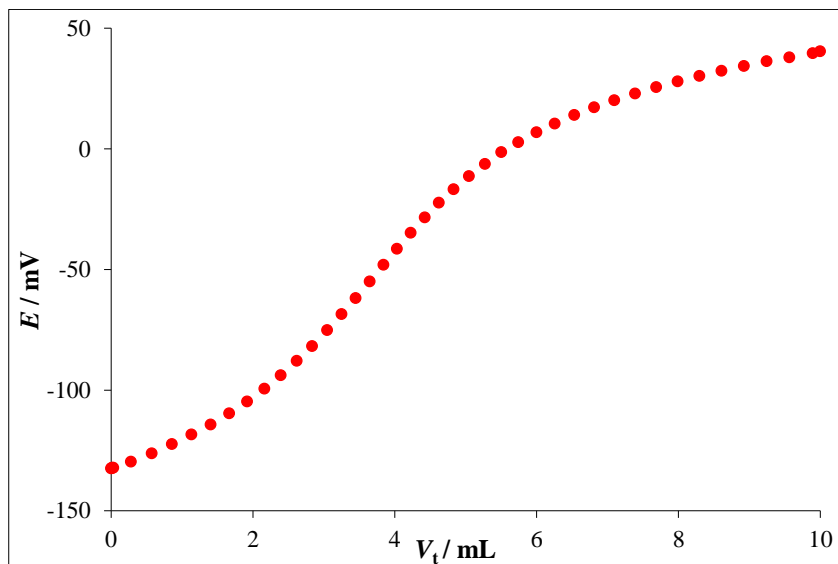
Slika 18. Prikaz titracijske krivulje dobivene pri dinamičkoj titraciji otopine uzorka 2 uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant



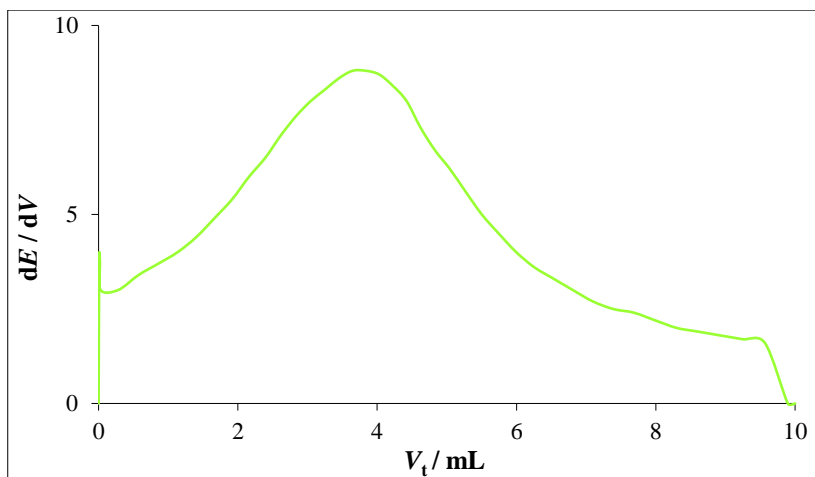
Slika 19. Prikaz krivulje prve derivacije dobivene pri dinamičkoj titraciji otopine uzorka 2 uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant

4.1.3.2. DINAMIČKA TITRACIJA UZORKA 2 S DODANIM NaDDS

Rezultati su grafički prikazani na *slikama 20 i 21* pomoću titracijske i derivacijske krivulje.



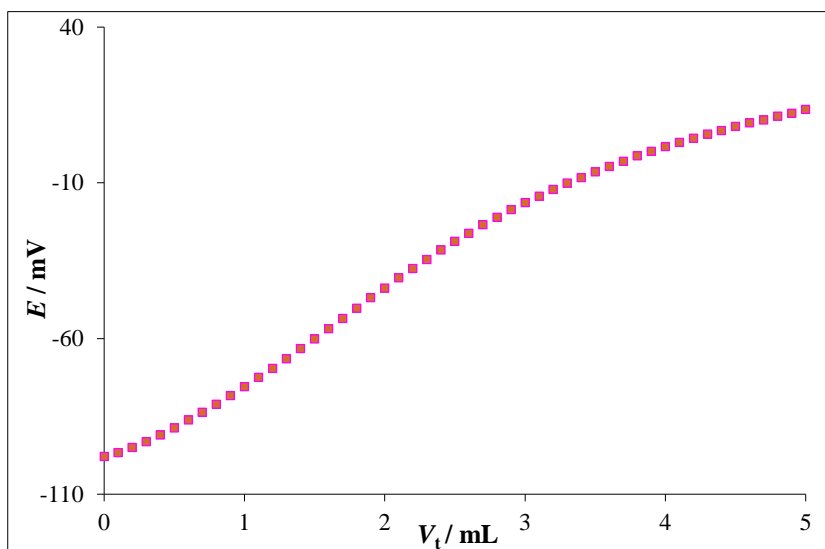
Slika 20. Prikaz titracijske krivulje dobivene pri dinamičkoj titraciji otopine uzorka 2 s dodanim NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant



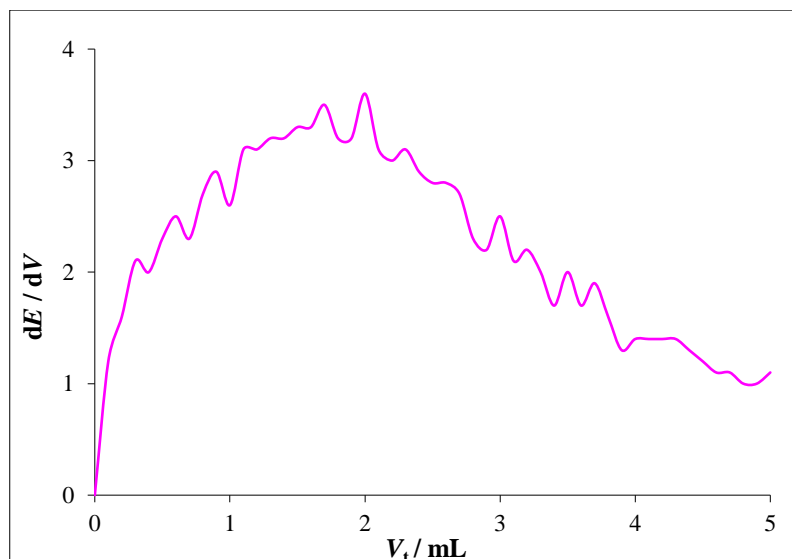
Slika 21. Prikaz krivulje prve derivacije dobivene pri dinamičkoj titraciji otopine uzorka 2 s dodanim NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant

4.1.3.3. MONOTONA TITRACIJA UZORKA 2

Rezultati su grafički prikazani na *slikama 22 i 23* pomoću titracijske i derivacijske krivulje.



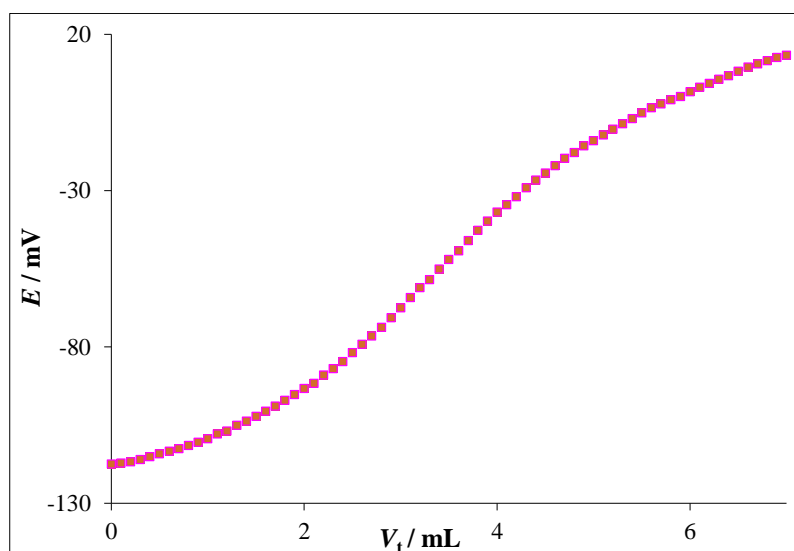
Slika 22. Prikaz titracijske krivulje dobivene pri monotonj titraciji otopine uzorka 2 uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant



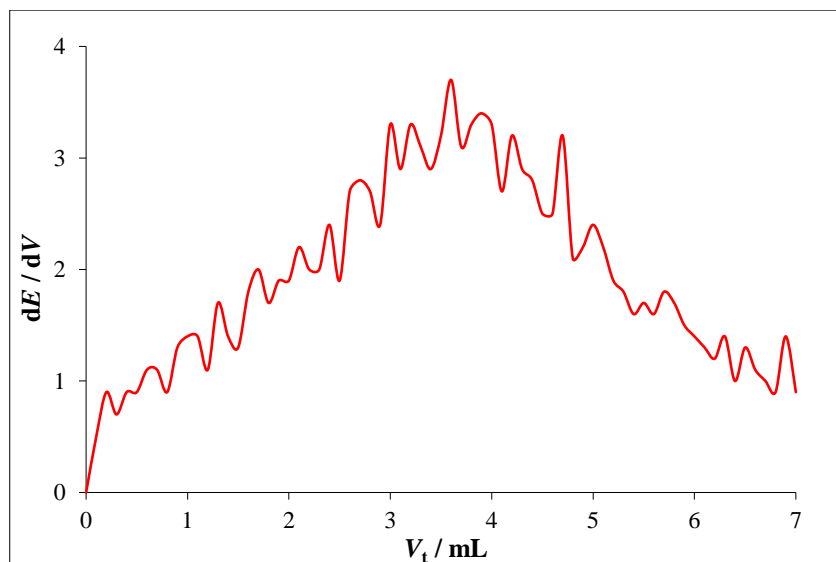
Slika 23. Prikaz krivulje prve derivacije dobivene pri monotonij titraciji otopine uzorka 2 uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant

4.1.3.4. MONOTONA TITRACIJA UZORKA 2 S DODANIM NaDDS

Rezultati su grafički prikazani na *slikama 24 i 25* pomoću titracijske i derivacijske krivulje.



Slika 24. Prikaz titracijske krivulje dobivene pri monotonij titraciji otopine uzorka 2 s dodanim NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant



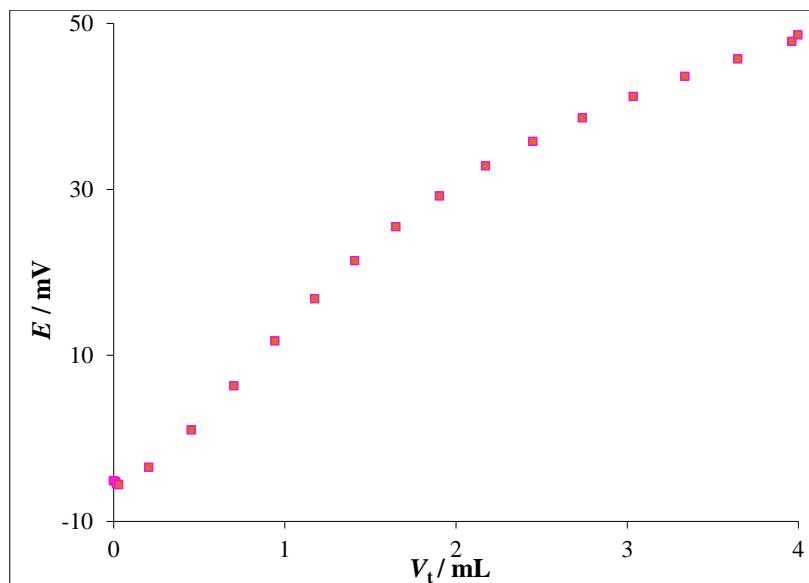
Slika 25. Prikaz krivulje prve derivacije dobivene pri monotonij titraciji otopine uzorka 2 s dodanim NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant

4.1.4. TITRACIJA UZORKA 3

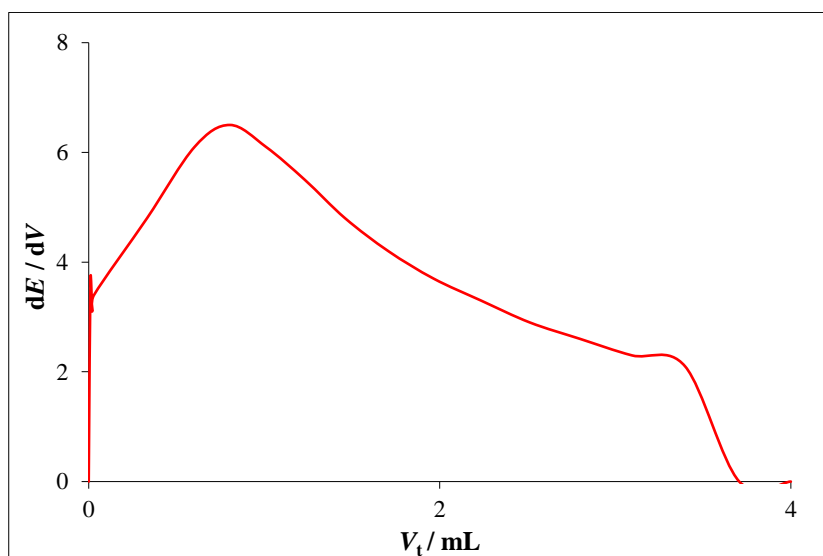
Titirana je priređena otopina uzorka 3 sa i bez stadardnog dodatka.

4.1.4.1. DINAMIČKA TITRACIJA UZORKA 3

Rezultati su grafički prikazani na *slikama 26 i 27* pomoću titracijske i derivacijske krivulje.



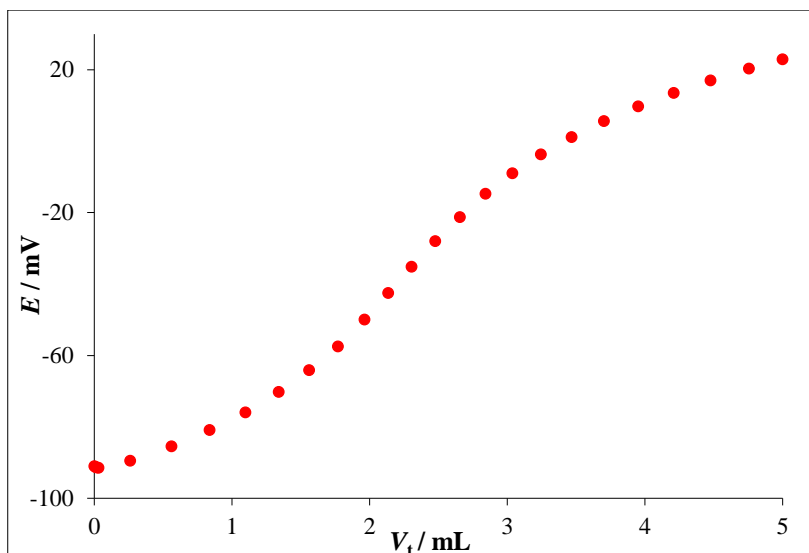
Slika 26. Prikaz titracijske krivulje dobivene pri dinamičkoj titraciji otopine uzorka 3 uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant



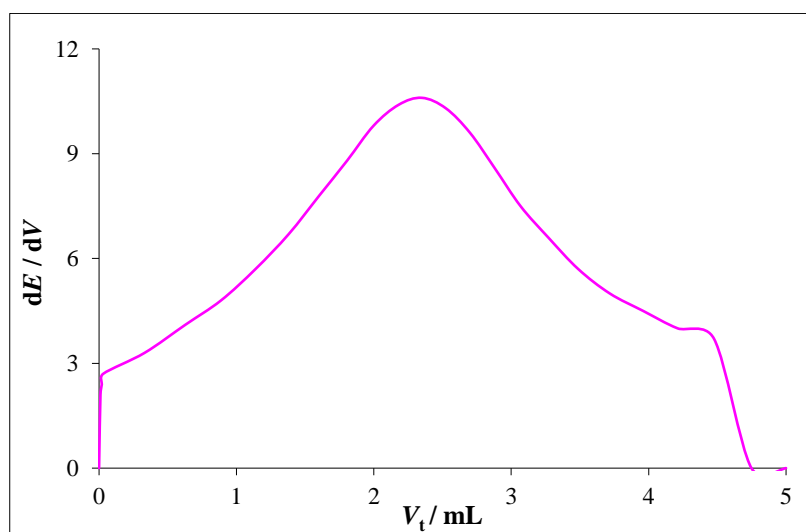
Slika 27. Prikaz krivulje prve derivacije dobivene pri dinamičkoj titraciji otopine uzorka 3 uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant

4.1.4.2. DINAMIČKA TITRACIJA UZORKA 3 S DODANIM NaDDS

Rezultati su grafički prikazani na slikama 28 i 29 pomoću titracijske i derivacijske krivulje.



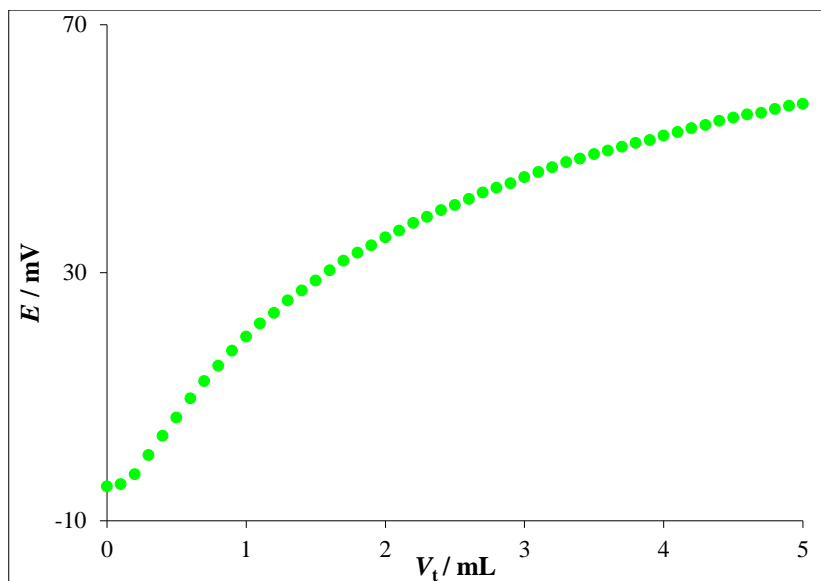
Slika 28. Prikaz titracijske krivulje dobivene pri dinamičkoj titraciji otopine uzorka 3 s dodanim NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant



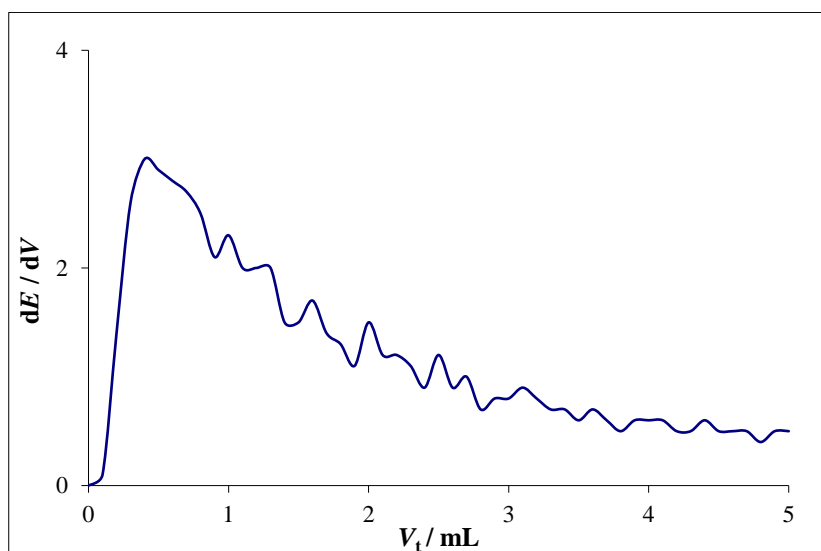
Slika 29. Prikaz krivulje prve derivacije dobivene pri dinamičkoj titraciji otopine uzorka 3 s dodanim NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant

4.1.4.3. MONOTONA TITRACIJA UZORKA 3

Rezultati su grafički prikazani na *slikama 30 i 31* pomoću titracijske i derivacijske krivulje.



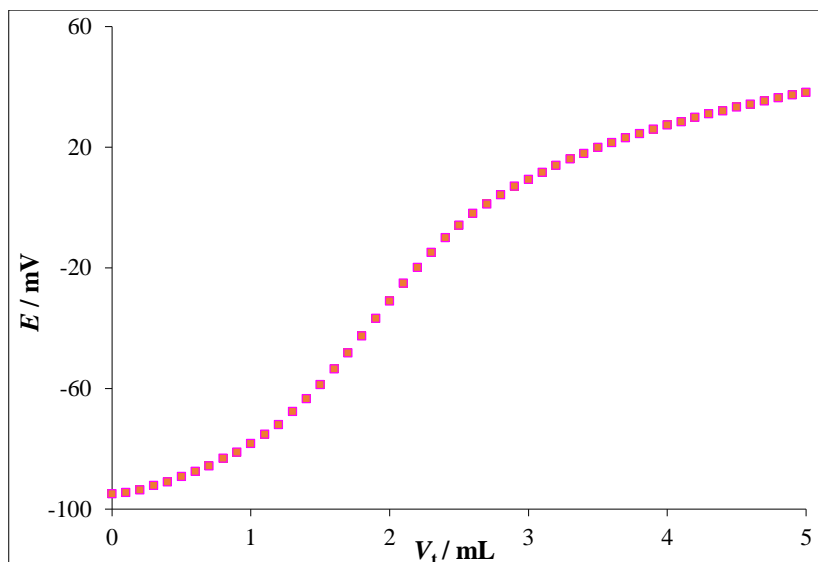
Slika 30. Prikaz titracijske krivulje dobivene pri monotonij titraciji 2 mL otopine uzorka 3 uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant



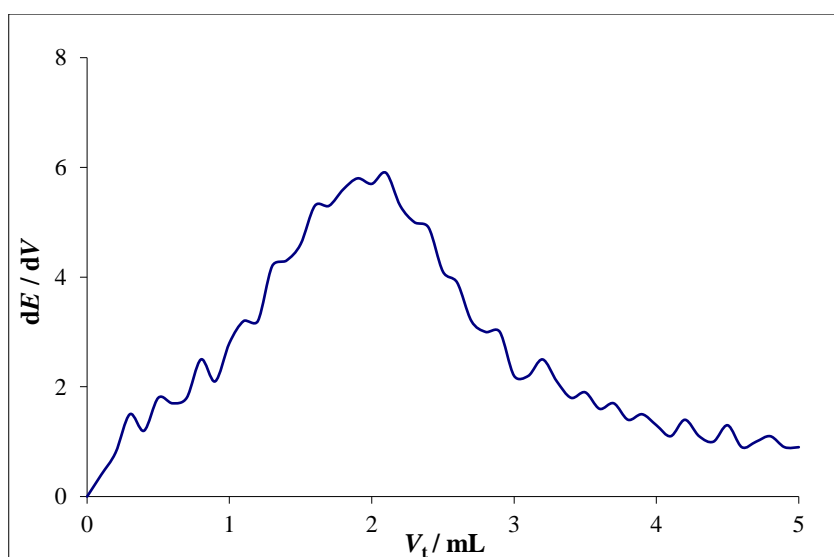
Slika 31. Prikaz krivulje prve derivacije dobivene pri monotonij titraciji otopine uzorka 3 uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant

4.1.4.4. MONOTONA TITRACIJA UZORKA 3 S DODANIM NaDDS

Rezultati su grafički prikazani na *slikama 32 i 33* pomoću titracijske i derivacijske krivulje.



Slika 32. Prikaz titrationske krivulje dobivene pri monotonj titraciji otopine uzorka 3 s dodanim NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant



Slika 33. Prikaz krivulje prve derivacije dobivene pri monotonj titraciji otopine uzorka 3 s dodanim NaDDS koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L uz CPC koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kao titrant

4.2. OBRADA I USPOREDBA REZULTATA

4.2.1. OBRADA PODATAKA

4.2.1.1. TITRACIJE STANDARDNE OTOPINE NaDDS

Na temelju 5 mjerenja tj. određivanja koncentracije anionskih tenzida (AT) u otopini NaDDS koristeći dinamičku i monotonu potenciometrijsku titraciju dobiveni su rezultati prikazani u *tablici 1*.

Tablica 1. Rezultati potenciometrijskog određivanja koncentracije standardne otopine anionskih tenzida koristeći programe DET i MET

UZORAK	NaDDS	
	DET	MET
METODA		
n(NaDDS)_{dodano} [mol]	$2.00 \cdot 10^{-7}$	$2.00 \cdot 10^{-7}$
n(NaDDS)_{nađeno} [mol] ± RSD [%]*	$1.86 \cdot 10^{-7} \pm 3.8$	$1.83 \cdot 10^{-7} \pm 3.2$
ISKORIŠTENJE [%]	93.0	91.5

* srednja vrijednost za 5 titracija

4.2.1.2. TITRACIJE UZORAKA OTPADNIH VODA

Na temelju 5 mjerenja tj. određivanja koncentracije anionskih tenzida u otopinama uzoraka 1, 2 i 3 sa i bez standardnog dodatka koristeći dinamičku i monotonu potenciometrijsku titraciju dobiveni su rezultati prikazani u *tablici 2*. Iz rezultata je vidljivo da je korištenjem MET metode postignuto bolje iskorištenje u sva tri uzorka otpadnih voda.

Tablica 2. Rezultati potenciometrijskog određivanja koncentracije anionskih tenzida u uzorcima otpadnih voda koristeći programe DET i MET

UZORAK	1		2		3	
METODA	DET	MET	DET	MET	DET	MET
c(AT) [mol/L] ±	$2.60 \cdot 10^{-5}$	$2.76 \cdot 10^{-5} \pm$	$2.49 \cdot 10^{-5} \pm$	$1.65 \cdot 10^{-5} \pm$	$5.48 \cdot 10^{-6} \pm$	$3.55 \cdot 10^{-6} \pm$
RSD [%]*	± 5.9	3.1	5.1	4.5	6.7	11.9
n(NaDDS)^{dodano} [mol]	$2.00 \cdot 10^{-7}$	$2.00 \cdot 10^{-7}$	$2.00 \cdot 10^{-7}$	$2.00 \cdot 10^{-7}$	$2.00 \cdot 10^{-7}$	$2.00 \cdot 10^{-7}$
n(NaDDS)^{nađeno} [mol] ± RSD [%]*	$1.89 \cdot 10^{-7}$ ± 5.6	$2.08 \cdot 10^{-7} \pm$ 5.0	$1.41 \cdot 10^{-7} \pm$ 1.9	$1.81 \cdot 10^{-7} \pm$ 3.5	$1.48 \cdot 10^{-7} \pm$ 3.1	$1.75 \cdot 10^{-7} \pm$ 3.6
ISKORIŠTENJE [%]	94.5	104.0	70.5	90.5	74.0	87.5

* srednja vrijednost za 5 titracija

4.2.2. USPOREDBA REZULTATA S REZULTATIMA MBAS METODE

U tablici 3 uspoređeni su rezultati određenih koncentracija anionskih tenzida u uzorcima 1, 2 i 3 koristeći programe DET i MET s rezultatima dobivenim MBAS metodom. Vidljivo je da se rezultati dobiveni MET metodom bolje slažu s rezultatima dobivenim referentnom MBAS metodom.

Tablica 3. Usporedba rezultata određivanja anionskih tenzida u otpadnim vodama titracijama u DET i MET modu, te MBAS metodom

UZORAK	Sadržaj AT [mg/L] određen koristeći DET mod	Sadržaj AT [mg/L] određen koristeći MET mod	Sadržaj AT [mg/L] određen koristeći MBAS metodu
1	9.06	9.64	9.82
2	8.68	5.75	5.63
3	1.91	1.24	1.40

5. ZAKLJUČAK

Nakon provedena četiri seta mjerenja za svaki uzorak otpadnih voda, dva koristeći dinamičku titraciju te dva koristeći monotonu može se zaključiti kako je MET metoda točnija od DET, te je samim time i bolja za potenciometrijsko određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama. S obzirom da je DET metoda brža tj. inkrementi titranta se dodaju brže, pri malim koncentracijama anionskih tenzida kakve su prisutne u otpadnim vodama lako može doći do pogreške. U takvim slučajevima bolje je primijeniti MET metodu uz pažljivo odabrane i dovoljno male inkremente kako ne bi došlo do pogreške. Točnost obje metode je ispitana metodom standardnog dodatka kako bi se provjerio utjecaj mogućih interferenata u uzorku te usporedbom dobivenih rezultata s rezultatima standardne MBAS metode. Na temelju svega iznesenog, može se zaključiti da je MET metoda točnija i bolja za primjenu pri potenciometrijskom određivanju malih koncentracija anionskih tenzida u otpadnim vodama.

6. LITERATURA

[1] R. J. Farn, *Chemistry and Technology of Surfactants, Second edition*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2001.

[2] J. L. Salager, *Surfactants Types and Uses*, FiRP, Merida-Venezuela, Version # 2, 2002.

[3] P. Romanowski, *What are surfactants? A Formulators Guide*, from:

<http://chemistscorner.com/what-are-surfactants-a-formulators-guide/>, posjećeno 07.08.2017

[4] University of BRISTOL, *Where do you find surfactants*, School of Chemistry, from:

<http://www.bristol.ac.uk/chemistry/research/eastoe/what-are-surfactants/where-do-you-find-surfactants/>, posjećeno 07.08.2017

[5] C. O. Rangel-Yagui, A. Pessoa-Jr, D. Blankschtein, *Two-phase aqueous micellar systems - an alternative method for protein purifications*, Brazilian Journal of Chemical Engineering 21 (2004) 531-544.

[6] CMC, KRÜSS, *Advancing your Surface Science*, from:

<https://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/cmc/>, posjećeno 10.08.2017

[7] What separates a great shampoo from a poo shampoo? from:

<http://themafrsisters.blogspot.hr/2013/08/what-separates-great-shampoo-from-poo.html>, posjećeno 11.08.2017

[8] V. B. Fainerman, D. Möbius, R. Miller, *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*, Elsevier Science, Amsterdam, 2001.

[9] T. M. Schmitt, *Analysis of surfactants, Second edition, Revised and expanded*, Marcel Dekker, Inc., New York 2001.

[10] E. M. Gross, R. S. Kelly and D. M. Cannon, Jr, *Analytical Electrochemistry: Potentiometry*, from:

https://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry, posjećeno 11.08.2017.

[11] J. Cross, *Anionic Surfactants: Analytical Chemistry, Second Edition*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1998.

[12] Metrohm, 846 Titrino plus – manual, str. 27, from: <http://www.manualsdir.com/manuals/586238/metrohm-848-titrino-plus.html?page=27>, posjećeno 11.08.2017.