

PROŠIRENI SAŽETAK

Surfaktanti predstavljaju važnu skupinu kemijskih spojeva koji se široko primjenjuju u deterdžentima, proizvodima za osobnu higijenu, farmaceutskim pripravcima te brojnim industrijskim formulacijama. Zbog njihove široke uporabe značajne količine surfaktanata dospijevaju u okoliš, osobito u vodene sustave, gdje mogu uzrokovati negativne ekološke učinke. Stoga je pouzdano određivanje surfaktanata od velikog značaja za kontrolu kvalitete proizvoda, praćenje onečišćenja okoliša te ispunjavanje regulatornih zahtjeva. Klasične analitičke metode, poput dvostruko-fazne titracije, i dalje se često koriste, ali su povezane s uporabom organskih otapala i relativno dugotrajnim postupcima. U tom kontekstu, potenciometrijski senzori temeljeni na ionsko-selektivnim membranama predstavljaju jednostavnu, brzu i ekološki prihvatljiviju alternativu za određivanje surfaktanata.

Ovo doktorsko istraživanje usmjereno je na razvoj novih potenciometrijskih senzora za određivanje ionskih surfaktanata temeljenih na novim ionoforima baziranim na kvaternim amonijevim spojevima i dopiranim ugljikovim nanokompozitima.

U prvom dijelu istraživanja sintetiziran je novi heterociklički kvaterni amonijev spoj, 1,3-dioktadecil-1H-1,2,3-triazol-3-ijev bromid (DODTA-Br), koji je korišten za pripremu ionskog para DODTA-TPB. Dobiveni ionski par ugrađen je u PVC membranu tekućeg tipa i primijenjen kao aktivni ionofor u potenciometrijskom senzoru za surfaktante. Razvijeni DODTA-TPB senzor pokazao je gotovo Nernstovski odziv. Razvijeni DODTA-TPB senzor pokazao je gotovo Nernstovski odziv prema kationskim surfaktantima (CTAB 56,2 i CPC 58,5 mV/dekada) te prema anionskim surfaktantima (dodecil sulfata (SDS) – 59,2 i dodecilbenzen sulfonata (DBS) – 57,5 mV/dekada), s linearnim radnim područjem koncentracija približno od 10^{-7} do 10^{-3} mol L⁻¹ i brzim vremenom odziva (<10 s).

Analitička primjenjivost senzora potvrđena je potenciometrijskim titracijama tehničkih surfaktanata poput SDS, DBS i lauril eter sulfata (LES), pri čemu su dobivene titracijske krivulje imale izražen sigmoidalni oblik s velikim promjenama potencijala (ΔE do približno 301 mV).

Senzor je uspješno primijenjen i za određivanje surfaktanata u komercijalnim proizvodima, uključujući vodice za ispiranje usta i deterdžente različitih formulacija. Dobiveni rezultati pokazali su dobru slaganje s rezultatima dobivenim klasičnom titracijom u dvije faze. Dodatno je ispitana primjenjivost senzora u okolišnim uzorcima vode (rijeka Drava i Mura, jezero Motičnjak i akumulacija Drava). Metodom standardnog dodatka, dobivene su vrijednosti iskorištenja u rasponu od 94,2 do 96,5 %, što potvrđuje izostanak značajnog utjecaja matriksa i pouzdanost predložene metode.

U drugom dijelu istraživanja razvijen je potenciometrijski senzor temeljen na platinski dopiranim višestijenčanim ugljikovim nanocjevčicama (Pt@MWCNT) i kationskom surfaktantu 1,3-diheksadecil-1H-benzo[d]imidazol-3-ijev-DHBI kao nanokompozitnom ionoforu. Pt@MWCNT-DHBI senzor pokazao je gotovo Nernstovski odziv prema anionskim surfaktantima (SDS –59,1 i DBS –57,5 mV/dekadi), poboljšanu stabilnost membrane, smanjeni šum signala te dugoročnu operativnu stabilnost dulju od šest mjeseci, bez značajnog drifta potencijala ili ispiranja ionofora iz membrane.

Nanokompozitni senzor uspješno je primijenjen u potenciometrijskim titracijama komercijalnih deterdženata. Određeni sadržaji anionskih surfaktanata iznosili su 6,1–6,3 % za praškaste

deterdžente, 2,1 % za tekuće/gel deterdžente te 13,2–15,1 % za deterdžente za ručno pranje posuđa. Dobiveni rezultati bili su u dobroj podudarnosti s rezultatima dobivenim referentnim metodama i drugim sensorima.

Kako bi se bolje razumio mehanizam stvaranja i stabilnosti ionskog para DODTA–TPB, provedeno je računalno modeliranje primjenom kvantno-kemijskih izračuna i molekulske dinamike. Rezultati su pokazali da je stabilnost ionskog para prvenstveno posljedica elektrostatskih interakcija između triazolijeve kationske glave i tetrafenilboratnog aniona, uz dodatni doprinos van der Waalsovih i hidrofobnih interakcija. Dobiveni rezultati potvrđuju da teorijsko modeliranje može značajno doprinijeti racionalnom dizajnu novih ionofora i razumijevanju njihovog ponašanja u membranskim sensorima.

Rezultati istraživanja pokazuju da novo sintetizirani ionofori mogu značajno unaprijediti analitička svojstva potenciometrijskih senzora za surfaktante. Razvijeni senzori predstavljaju jednostavne, osjetljive i ekonomične analitičke alate za određivanje surfaktanata u okolišnim uzorcima, industrijskim formulacijama i komercijalnim proizvodima.

Ključne riječi: surfaktanti, potenciometrijski senzor, kvaterni amonijevi spojevi, višestjenčane ugljikove nanocjevčice dopirane metalom, ugljikov nanokompozit, ionski par, analiza vode

ABSTRACT

Surfactants are widely used in industrial, household, and personal care products and frequently occur as environmental contaminants, necessitating reliable analytical methods for their determination. This doctoral research focuses on the development of new potentiometric sensors for the determination of ionic surfactants based on novel ionophores based on quaternary ammonium compounds and doped carbon-based nanocomposites.

In the first part of the study, a new triazolium-based quaternary ammonium compound, 1,3-dioctadecyl-1*H*-1,2,3-triazol-3-ium bromide (DODTA-Br), was synthesized and used for DODTA-TPB ionophore synthesis. DODTA-TPB was incorporated into PVC-based liquid membrane surfactant sensor. The developed DODTA-TPB sensor exhibited a near-Nernstian response to cationic surfactants (CTAB 56.2 and CPC 58.5 mV/decade) and anionic surfactants (SDS -59.2 and DBS -57.5 mV/decade) with a linear working range between approximately 10^{-7} and 10^{-3} mol L⁻¹ and fast response time (<10 s). The sensor was successfully applied as an end-point indicator in potentiometric titrations of ionic surfactants in commercial products and environmental samples.

In the second part of the research, a nanocomposite surfactant sensor based on Pt-doped multiwalled carbon nanotubes (Pt@MWCNT) and the cationic surfactant 1,3-dihexadecyl-1*H*-benzo[d]imidazol-3-ium-ionophore was developed. The Pt@MWCNT-DHBI sensor demonstrated near-Nernstian response for anionic surfactants (SDS -59.1 and DBS -57.5 mV/decade), improved membrane stability, reduced signal noise, and long-term operational stability exceeding six months. The sensor was successfully applied in potentiometric titrations of commercial detergent samples, yielding results in good agreement with the classical two-phase titration method.

The developed sensors were validated through analysis of technical surfactants, commercial detergents, mouthwash products, and environmental water samples. Recovery values ranged from 94.2 to 99.2%, confirming the high accuracy and reliability of the proposed analytical methods.

Computational modeling using quantum-chemical calculations and molecular dynamics simulations was applied to investigate the formation and stability of the DODTA-TPB ion pair. Theoretical analysis demonstrated that the ionic associate is primarily stabilized by electrostatic

interactions, with additional contributions from van der Waals and hydrophobic interactions, supporting its suitability as an ionophore for potentiometric sensors.

The results demonstrated that newly designed ionophores significantly improve the analytical performance and stability of potentiometric surfactant sensors. The developed sensors represent simple, sensitive, and cost-effective analytical tools for the determination of surfactants in environmental and industrial samples.

Keywords: surfactants, potentiometric surfactants sensor, quaternary ammonium compounds, metal-doped MWCNT, carbon nanocomposite, ion-pair, water analysis