

Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Sveučilišni preddiplomski studij kemije

Ana Brođanac

Utjecaj neionskih tenzida na određivanje anionskih tenzida koristeći elektrodu s tekućom membranom modificiranom česticama ugljika

Influence of nonionic surfactants on determination of anionic surfactants using liquid membrane electrode modified by carbon particles

Završni rad

Mentor:

doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredni voditelj: doc. dr. sc. Olivera Galović

Osijek, 2017.

Sažetak

Tenzidi su kemijski spojevi koji imaju svojstvo snižavanja površinske napetosti. Dijelimo ih na anionske, kationske, amfolitske i neionske tenzide. Sastoje se od polarne (hidrofilne, lipofobne) glave i nepolarnog (hidrofobnog, lipofilnog) repa. Hidrofilna skupina čini tenzid topiv u polarnim otapalima, a hidrofobna skupina čini tenzid topiv u nepolarnim otapalima.

Najzastupljenija vrsta tenzida su anionski tenzidi koji u vodenim otopinama disociraju i daju negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Oni su ujedino visoko pjeneće površinski aktivne tvari koje se lako raspršuju i zbog toga se najviše koriste u praškastim detrgentima.

Potenciometrijska titracija korištena je za određivanje anionskog tenzida natrijevog dodecilsulfata (NaDDS), $c = 4 \times 10^{-3}$ M, uz dodatak neionskih tenzida Genapol T080, Genapol T110 i Genapol T150, $c = 1 \times 10^{-2}$ M. Ispitan je utjecaj prirode (broja etoksi grupa) i koncentracije neionskih tenzida. Za određivanje je korišten novi senzor s tekućom membranom na bazi dimetildioktadecilamonjevog tetrafenilborata (DDA-TPB) koji je inoform, uz dodatak čestica ugljika.

Ključne riječi: anionski tenzid, neionski tenzidi, potenciometrijska titracija, tenzidno-selektivna elektroda

Abstract

Surfactants are chemical substances with ability to lower surface tension. They can be classified as cationic, anionic, ampholytic and nonionic surfactants. They are composed of polar (hydrophilic, lipophobic) ‘‘head’’ and nonpolar (hydrophobic, lipophilic) ‘‘tail’’. The hydrophilic group makes tenside soluble in polar solvents, and hydrophobic in nonpolar. The most common type of tensides are anionic ones which dissociate in aqueous solution and give negatively charged organic ions. They are widely used as detergents or other cleaning products because of their ability to foam and disperse easily. Potentiometric titration was used to determine anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (NaDDS), $c = 4 \times 10^{-3}$ M, with addition of nonionic surfactants Genapol T080, Genapol T110 and Genapol T150, $c = 1 \times 10^{-2}$ M. The influence of nature (number of ethoxy groups) and concentration of nonionic surfactants were tested. The new sensor with liquid membrane based on dimethyldioctadecylammonium-tetraphenylborate (DDA-TPB) as a sensing material with addition of carbon particles, was used.

Keywords: anionic surfactant, non-ionic surfactants, potentiometric titration, surfactant-selective electrode

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Literaturni pregled	2
2.1. Općenito o površinski aktivnim tvarima	2
2.2. Klasifikacija tenzida	3
2.2.1. Anionski tenzidi.....	4
2.2.2. Neionski tenzidi.....	7
2.2.3. Kationski tenzidi.....	8
2.2.4. Amfolitski tenzidi	8
2.3. Metode za određivanje anionskih tenzida	9
2.3.1. Potenciometrijska titracija	9
3. Eksperimentalni dio.....	11
3.1. Senzor	11
3.2. Reagensi i materijali	11
3.3. Pribor i aparatura	11
3.4. Postupak i uvjeti titracije	12
3.4.1. Titracija čistog NaDDS	13
3.4.2. Ispitivanje utjecaja neionskih tenzida na titraciju NaDDS	13
4. Rezultati i rasprava	14
4.1. Utjecaj broja etoksi grupa.....	14
4.2. Utjecaj omjera anionskog i neionskog tenzida	15
5. Zaključak	21
6. Literatura	22

1. Uvod

Površinski aktivne tvari ili tenzidi su kemijski spojevi koji imaju svojstvo snižavanja površinske napetosti. Tenzide dijelimo na anionske, kationske, amfolitske i neionske tenzide. Najčešće ih pronalazimo u proizvodima za čišćenje i pranje jer razgrađuju nečistoće, ali se koriste i u sredstvima za osobnu njegu, u sredstvima za zaštitu od korozije, dezinfekciju i dr. Najstariji poznati tenzid je sapun koji se koristi još od polovice prošlog stoljeća, kao i razna sredstva za pranje i čišćenje koja se spominju još iz doba Sumerana, Egipćana. Glavni problem velike upotrebe tenzida je zagađivanje otpadnih voda, no danas sve više korištenih tenzida je biorazgradivo.

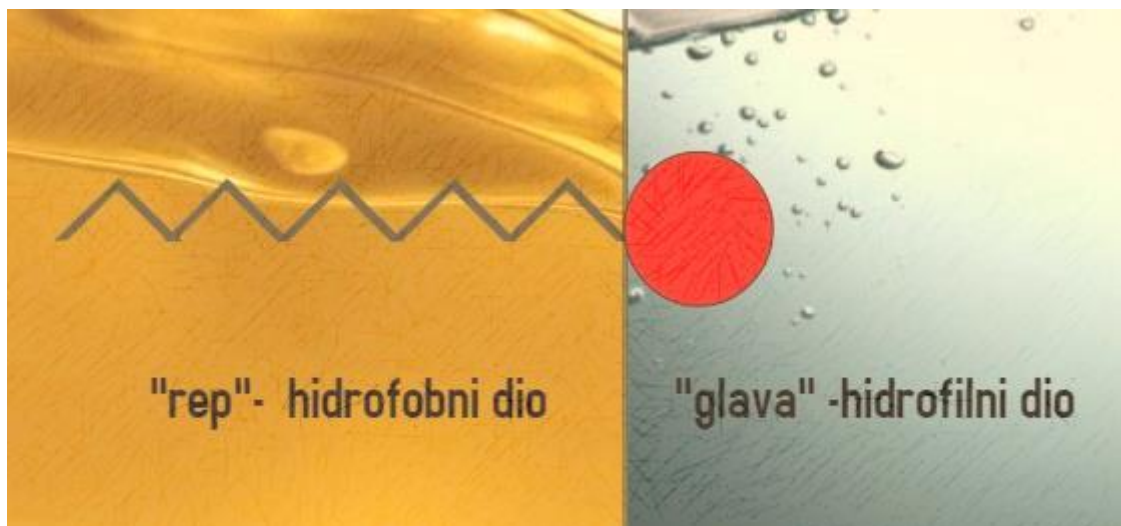
Anionski tenzidi su visoko pjeneće površinski aktivne tvari koje se lako raspršuju i zbog toga se najviše koriste u praškastim detergentima. MBAS metoda kao ekstrakcijsko-spektrofotometrijski postupak (engl. *methylene blue active substances*) i titracija u dvije faze su standardne metode za određivanje anionskih tenzida. Potenciometrijska titracija je metoda korištena u ovom radu za određivanje anionskog tenzida. Tenzidno selektivne elektrode predstavljaju alternativu standardnim metodama za određivanje anionskih tenzida.

Cilj ovoga rada je odrediti utjecaj neionskih tenzida, Genapola T080, T110 i T150 na titraciju anionskog tenzida natrijevog dodecilsulfata (NaDDS), pri čemu se kao senzor koristila ionsko-selektivna elektroda s tekućom membranom na bazi dimetildioktadecilamonjevog tetrafenilborata (DDA-TBA) obogaćenom česticama ugljika. NaDDS je izabran kao analit budući da je on jedan od najčešće korištenih tenzida u detergentskim formulacijama.

2. Literaturni pregled

2.1. Općenito o površinski aktivnim tvarima

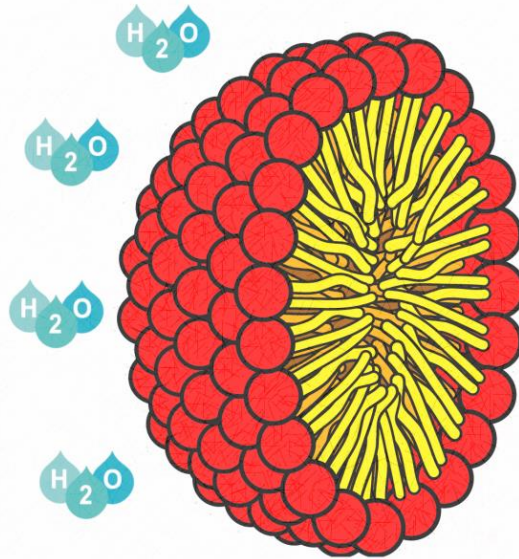
Površinski aktivne tvari ili tenzidi (lat. *tendo, tendere* = napinjati, engl. *tension* = napetost) su kemijski spojevi koji imaju svojstvo snižavanja površinske napetosti. Građeni su od kisika, vodika, dušika i nekih drugih elemenata. Ovi bifunkcionalni organski spojevi u svojoj strukturi sadrže hidrofilni i hidrofobni dio. Polarni hidrofilni dio tenzida je glava (engl., "*head*"), a hidrofobni nepolarni dio je rep (engl. "*tail*") (Slika 1.). Zbog svoje polarnosti glava tenzida je topiva u polarnim otapalima, kao što je voda dok je rep zbog svoje hidrofobnosti topiv u nepolarnim otapalima, poput ulja. Hidrofilni ostaci mogu biti pozitivno ili negativno nabijeni ili neutralne polarne glave, a hidrofobni dio je uglavnom neutralan, dugačak ugljikovodični lanac. Odnos hidrofilnog i hidrofobnog dijela u molekuli tenzida određuje njegovu topljivost u vodi [1].



Slika 1. Prikaz molekule tenzida

Specifična struktura određuje glavna svojstva tenzida, adsorpciju (engl. *adsorption*) i molekulsko samozdruživanje (engl. *self-assembly*). Adsorpcija je tendencija nakupljanja molekula tenzida na granici dviju faza. To može biti na granici npr. uljne i vodene faze ili vodene faze i zraka. Ova molekulska osobina rezultira makroskopskim svojstvima kao što su kvašenje, pjenjenje, emulgiranje, pranje. Molekule tenzida adsorbiraju na kapljici ulja [2].

S druge strane molekularno samozdruživanje je težnja molekula tenzida da se organiziraju u strukture kao što su micelle, dvosloji i tekući kristali. Molekule tenzida u micelama su orijentirane tako da su uvijek hidrofobni dijelovi orijentirani prema unutrašnjosti micelle, a hidrofilni prema vodi (*Slika 2.*).



Slika 2. Prikaz strukture micelle u obliku kugle [3]

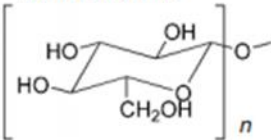
Tenzidi postoje kao monomeri, ali do određene koncentracije koju nazivamo kritična koncentracija za stvaranje micela (CMC). Iznad te koncentracije prisutne micelle su u ravnoteži s monomerima. Područje koncentracije tenzida u kojem se stvaraju micelle, relativno je usko područje i za svaki tenzid specifično. Tijekom stvaranja micela mijenjaju se i osobine otopine tenzida kao što su osmotski tlak, površinska napetost, električna vodljivost, rasipanje svjetlosti. U pogodnom otapalu tenzidi mogu spontano stvarati koloidnu otopinu, ali nastale čestice nisu ni sitni kristalici, ni pojedinačne molekule, već agregati malih molekula specifične strukture [4].

2.2. Klasifikacija tenzida

Hidrofilna skupina može u svom sastavu imati ione (sulfonate, sulfate, karbonate, fosfate i kvarterne amonijeve soli), polarne skupine (primarne amine, aminoksido, sulfoksido i fosfooksido) i nepolarne skupine s elektronegativnim atomom (kisikov atom u eterima,

aldehidima, ketonima, esterima i dušikov atom u amidima, nitroalkanima i aminima). Prema ionskom naboju tenzide dijelimo na anionske, kationske, neionske i amfolitske (*Tablica 1.*). Anionski tenzidi u svom kemijskom sastavu imaju jednu ili više funkcionalnih grupa koje u vodenim otopinama ioniziraju te nastaju negativno nabijeni površinski aktivni organski ioni. U kationske tenzide, kao najmanju skupinu tenzida, ubrajamo tenzide s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama daju pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione. Neionski tenzidi su pak površinski aktivne tvari koje ne disociraju u vodenoj otopini. Njihova topljivost u vodi potječe upravo od funkcionalnih grupa u samoj strukturi s jakim afinitetom prema vodi. Amfolitski tenzidi su vrsta površinski aktivnih tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa koji ovise o sredini u kojoj se nalaze i zbog toga mogu disocirati u vodenoj otopini te nastali spoj može dobiti karakteristike kationskih ili anionskih tenzida.

Tablica 1. Prikaz klasifikacije tenzida

Vrsta	Primjer	Hidrofilna grupa
Anionski	sulfati sulfonati eter sulfati eter fosfati eter karboksilati karboksilati	$-\text{OSO}_2\text{O}^-$ $-\text{SO}_2\text{O}^-$ $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_2\text{O}^-$ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{P}(\text{O})\text{O}^-$ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CO}_2^-$ $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$
Kationski	primarni amonij sekundarni amonijevi spojevi tercijarni amonijevi spojevi kvarterni amonijevi spojevi	$-\text{N}^+\text{H}_3$ $-\text{N}^+(\text{R})\text{H}_2$ $-\text{N}^+(\text{R})_2\text{H}$ $-\text{N}^+(\text{R})_3$
Amfoterni	amin oksidi betain amino karboksilati	$-\text{N}^+(\text{R})_3\text{O}^-$ $-\text{N}^+(\text{R})_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ $-\text{N}^+\text{H}(\text{R})_2(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{O}^-$
Neionski	etoksilati masnih alkohola mono etanol amin dietanol amin poliglukozidi (alkil poliglukozid)	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 

2.2.1. Anionski tenzidi

Sapuni su najstarija i najpoznatija vrsta anionskih tenzida koja se koristi već oko 2300 godina. Anionski tenzidi se ubrajaju u amfolitičke spojeve jer sadrže hidrofobni (alkilni lanci, alkilfenil eteri, alkilbenzeni i dr.) i hidrofilni dio (poput karboksilne skupine, sulfonatne, sulfatne, fosfatne i dr.). Anionski tenzidi su visoko pjeneće površinski aktivne

tvari koje se lako raspršuju i zbog toga se najviše koriste u praškastim detergentima. Prisutni su i u biotehnologiji te raznim industrijskim procesima koji uključuju kozmetičku industriju. Anionske tenzide koristimo i kod uklanjanja petrokemijskih produkata iz zagađenog tla [5]. Anionski tenzidi mogu se vezati za bioaktivne makromolekule poput DNA, enzima i peptida i promijeniti im biološku funkciju. Oni povećavaju topljivost spojeva koji se teže otapaju u vodi i mijenjaju površinu krutina adsorpcijom. Tvrdoj vodi se uvijek dodaje tvar koja kompleksira kalcij i magnezij, npr. etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA) jer su anionski tenzidi vrlo osjetljivi na tvrdoću vode.

Klasifikacija anionskih tenzida prema polarnoj grupi:

1) SULFONATI

- a) aromatski: alkilbenzen sulfonati
 - alkiltoluen sulfonati
 - alkilksilen sulfonati
 - alkilnaftalen sulfonati
- b) alifatski: α -olefin sulfonati
 - alkan sulfonati
 - sulfo sukcinati

2) SULFATI

- a) alkil sulfati (npr. natrijev lauril sulfat; SLS)
- b) alkil eter sulfati (npr. natrijev lauril eter sulfat; SLES)

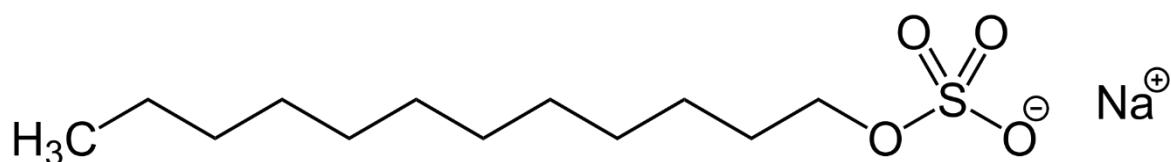
3) FOSFATNI ESTERI

- a) monoesteri
- b) diesteri
- c) triesteri

4) KARBOKSILATI

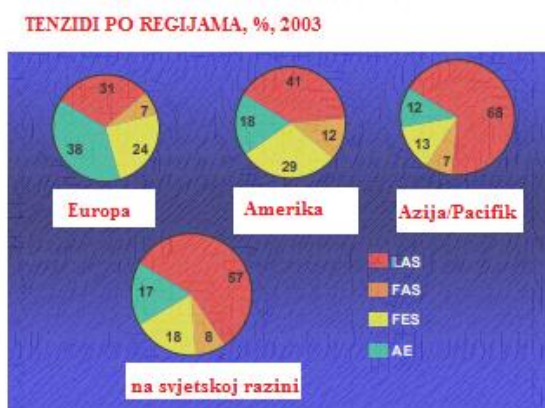
- a) sapuni
- b) acil izetionati
- c) taurati

Često korišten anionski tenzid je NaDDS, $M_r = 288.38 \text{ g mol}^{-1}$ (Slika 3.).

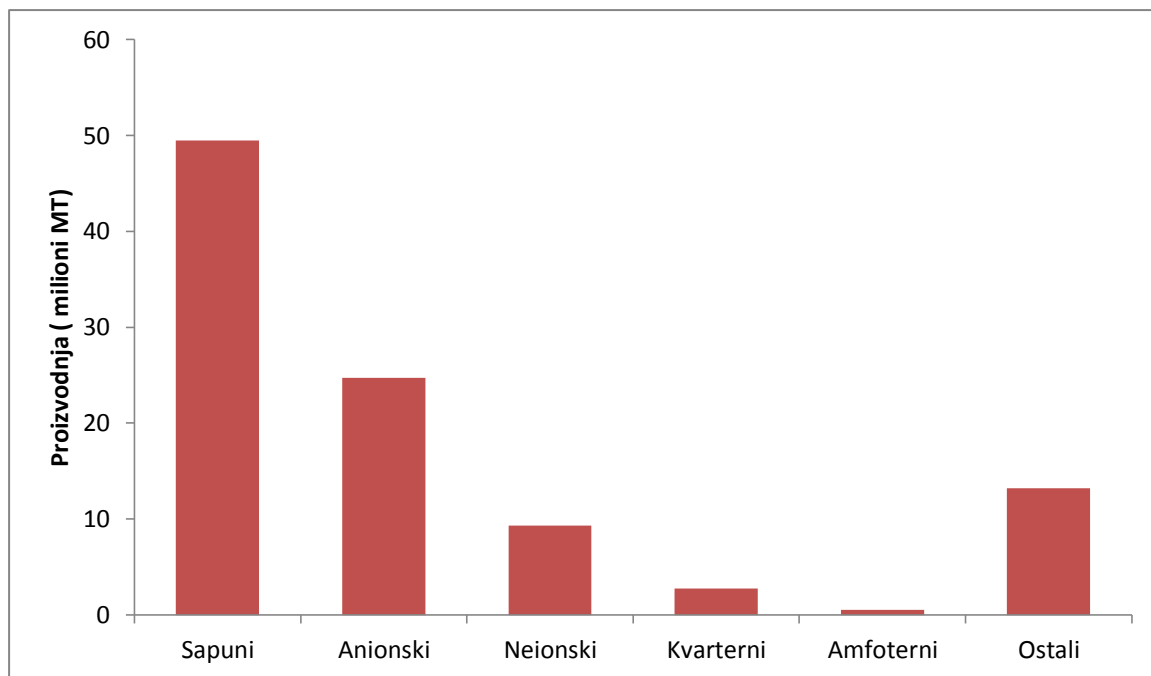


Slika 3. Prikaz strukture NaDDS [6]

Najčešći anionski tenzidi u detergentima za pranje rublja su sapuni, alkil benzen sulfonati (LAS i TPS), sekundarni alkan sulfonati (SAS), α -olefin sulfonati, α -sulfo esteri masnih kiselina (SES), alkil sulfati (AS), alkil eter sulfati (AES) (*Slika 4.*). Zbog velike primjene površinski aktivnih tvari otvorilo se vrlo važno pitanje, jesu li i u kojoj mjeri anionski tenzidi štetni za okoliš i ljudsko zdravlje. Cijelo svjetsko tržište tenzida za 2003. godinu može se procijeniti na cca. 18.2 ml. MT (*Slika 5.*) [7]. U današnjim proizvodima većina korištenih površinski aktivnih tvari je biorazgradiva, ali njihovo nakupljanje u prirodnim vodama u ekstremnim slučajevima može uzrokovati uništenje flore i faune.



Slika 4. Prikaz postotka potrošnje glavnih tenzida na svjetskoj razini

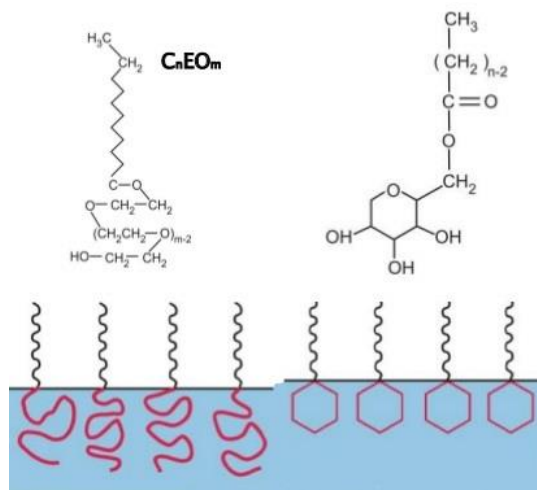


Slika 5. Prikaz udjela u ukupnoj godišnjoj proizvodnji tenzida od 18.2 MT

2.2.2. Neionski tenzidi

Neionski tenzidi imaju specifičnu strukturu u kojoj se hidrofobni i hidrofilni dio molekule nalaze u ravnoteži. Razlikuju se od ionskih tenzida po tome što neionski tenzidi ne disociraju u vodenoj otopini. Neionski tenzidi se raspadaju u vodenom mediju pa topljivost neionskih tenzida proizlazi iz hidrofobnog dijela molekule. Najviše korišteni komercijalni neionski tenzidi su oni dobiveni od masnih alkohola i etilen oksida. Masni alkoholi mogu biti prirodni, dobiveni su iz biljnih ulja i masti, i sintetički koji se dobivaju Zieglerovom metodom te uvijek imaju paran broj ugljikovih atoma u svom alkilnom lancu [2]. Hidrofobni dio molekule neionskog tenzida najčešće je alkil fenol derivat, masna kiselina ili dugolančani linearni alkohol, dok je hidrofilni dio uglavnom etilen oksidni lanac različitih dužina. Nova generacija tenzida su alkilpoliglukozidi (APG) (Slika 6.) koji se primjenjuju u posljednjih dvadesetak godina, a kao hidrofilnu skupinu sadrže šećer, najčešće polisaharid, ali mogu biti i ostali šećeri. Upravo ti alkilpoliglukozidi posjeduju visoku moć pjenušanja, blago djeluju na kožu i lako su biorazgradivi pa se koriste u tekućim detergentima, tekućim sredstvima za pranje posuđa i gelovima za tuširanje.

Budući da nemaju nikakav naboj, neionski tenzidi su kompatibilni i s kationskim i s anionskim tenzidima. Zbog toga se široko primjenjuju u stabilizaciji pjene, kao emulgatori i sredstva za vlaženje.



Slika 6. Prikaz strukture neionskih tenzida (alkil polioksietilen, APG) i njihove površinske aktivnosti [8]

2.2.3. Kationski tenzidi

U odnosu na anionske i neionske tenzide, kationski tenzidi na svjetskoj razini predstavljaju oko 5-6% ukupne proizvodnje. Glavna karakteristika kationskih tenzida je pozitivno nabijen hidrofilni dio. Sadrže barem jedan ugljikovodični lanac povezan s pozitivno nabijenim dušikovim atomom, dok se alkilne skupine ponašaju kao supstituenti. Najpoznatiji kationski tenzidi su kvaterni amonijevi spojevi. Kationski tenzidi služe za poboljšavanje svojstava anionskih tenzida tako što neutraliziraju njihov naboj, a u kombinaciji s njima formiraju „mrežni tenzid“ koji je sličan neionskom [9]. Pozitivni naboj se adsorbira na površini dajući antistatički efekt, pa se koriste kao omekšivači tkanina i regeneratori za kosu. Svoju primjenu pronalaze još i u industriji, dezinfekcijskim i farmaceutskim proizvodima, te u sredstvima za čišćenje.

2.2.4. Amfolitski tenzidi

Amfolitski tenzidi nemaju široku primjenu u proizvodnji detergenata, ali imaju za specifične upotrebe. Ako molekule nisu ionski uravnotežene, djeluju u ovisnosti o pH. Amfolitski tenzidi imaju sposobnost mijenjati naboj iz kationskog u anionski prilikom povećavanja ili sniženja pH vrijednosti, ili se ponašaju kao zwitter ioni pri srednjem pH. U svojoj strukturi sadrže velike hidrofilne dijelove molekule, pa su dobri sekundarni tenzidi, jer imaju sposobnost modificiranja micelarne strukture. Zbog toga se koriste se u formulacijama s anionskim ili neionskim tenzidima za modifikaciju topljivosti, veličine micela, detergentnosti, stabilnosti pjene i viskoziteta različitih sustava za čišćenje i

emulzija. Budući da su najblaži tenzidi, koriste se u proizvodima za osobnu njegu koji zahtijevaju minimalnu iritaciju.

2.3. Metode za određivanje anionskih tenzida

U kvantitativnoj analizi ionskih tenzida među prvima su primjenu pronašle titracijske metode (vizualne, potenciometrijske, turbidimetrijske titracije). Osim titracijskih metoda za određivanje tenzida koriste se još i spektrofotometrijske, kromatografske metode i metode injektiranjem u protok (FIA). Kod titracijskih metoda se stvara ionski asocijat anionskih tenzida s kationskim titransima što prikazuje jednažba (1):



gdje je Cat^+ kationski tenzid, a An^- anionski tenzid.

MBAS metoda i titracija u dvije faze su standardne metode za određivanje anionskih tenzida. Vizualna titracija (titracija u dvije faze) ima niz nedostataka jer zahtjeva, prije svega, upotrebu kloroforma. Uzorci ponekad znaju biti mutni i obojeni što uzrokuje problem pri očitavanju završne točke. Točnost podataka u takvoj situaciji ovisi o iskustvu analitičara. MBAS metoda je vrsta spektrofotometrijske metode koja je jednostavna i jeftina, ali nedostatak je što koristi velike količine kloroforma, koji je organsko kancerogeno otapalo [2]. Kao kationsku boju koristi metilensko plavilo (MB), a natrijev dodecilbensulfonat (NaDBS) kao standard. Primjenjuje se kod određivanja male količine tenzida, npr. određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama.

2.3.1. Potenciometrijska titracija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala između referentne i indikatorske elektrode uz ravnotežne uvjete gdje je referentna elektroda, elektroda poznatog potencijala i neovisna je o koncentraciji analita, E_{ref} , a indikatorska elektroda, E_{ind} jest elektroda čiji potencijal ovisi o aktivitetu jedne ili više vrsta koje su u kontaktu s površinom njezina osjetilnog dijela. Kao referentna elektroda koristi se standardna vodikova elektroda, ali u praksi se češće koriste sekundarne referentne elektrode kao kalomelova ili srebro/srebrov klorid elektroda [10].

Za određivanje završne točke kod potenciometrijskih titracija koriste se potenciometrijski senzori, ionsko-selektivne elektrode. Princip rada je određivanje nepoznate koncentracije otopine analita koja se titrira s nekom standardnom otopinom pri čemu nagla promjena

potencijala indikatorske elektrode određuje završnu točku titracije. Potencijal indikatorske elektrode određen je Nernstovom izrazom (jednadžba 2),

$$E_A = E_A^0 + \frac{RT}{n_A F} \ln \frac{a_{A,W}}{a_{A,M}} \quad (2)$$

gdje se E_A = elektromotorna sila (EMS) ili potencijal,

E_A^0 = standardni elektrodni potencijal,

$a_{A,W}$ i $a_{A,M}$ = aktivitet primarnog iona (A) u vodenoj otopini analita (w)

i u membranskoj fazi (M),

n_A = nabojni broj primarnog iona,

R = univerzalna plinska konstanta,

T = termodinamička temperatura,

F = Faradayeva konstanta.

Bitno je naglasiti da se koristi aktivitet iona, a ne koncentracija iona (jednadžba 3),

$$a_x = f_x \cdot [X] \quad (3)$$

gdje je a_x - aktivitet iona X, $[X]$ - molarna koncentracija iona X, a f_x - koeficijent aktiviteta.

Membrana je najvažniji dio senzora i najčešće se sastoji od ionskog asocijata – ionofora koji je odgovoran za elektroaktivnost membrane, odgovarajućeg plastifikatora i PVC matice. Kako bi se mogla pratiti promjena samog potencijala u titracijskom sustavu potrebna je kemijska reakcija. Primjenom potenciometrijskih senzora uvodi se automatizacija u određivanje završne točke korištenjem titracijskih sustava, čime se povećava brzina određivanja i izbjegavaju se pogreške analitičara.

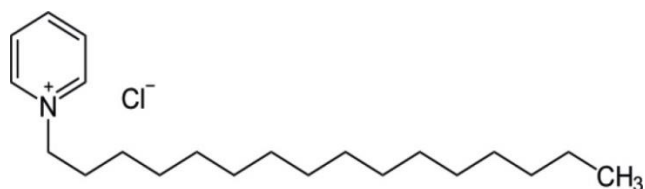
3. Eksperimentalni dio

3.1. Senzor

Za određivanje završne točke potenciometrijske titracije anionskih tenzida korišten je novi senzor na bazi DDA-TPB koji je inofor uz dodatak čestica ugljika. Za izradu membrane korišten je još i polivinil klorid (PVC, Fluka, Švicarska) te *o*-nitrofeniloktiletter (*o*-NPOE, Fluka, Švicarska) kao plastifikator. Unutrašnji elektrolit ove indikatorske elektrode je natrijev klorid (NaCl) koncentracije 3 M. Kao referentna elektroda upotrijebljena je srebro/srebrov (I) klorid elektroda gdje je unutrašnji elektrolit elektrode otopina kalijeva klorida (KCl) koncentracije 3 M.

3.2. Reagensi i materijali

Natrijev dodecilsulfat (NaDDS, Fluka, Švicarska), $c = 4 \times 10^{-3}$ M, je korišten kao analit, strukturne formule prikazane na slici (*Slika 4.*). Za određivanje točne koncentracije otopine NaDDS, korišten je titrant cetilpiridinijev klorid (CPC, Merck, Njemačka) poznate koncentracije, $c = 4 \times 10^{-3}$ M (*Slika 7.*). Korišteni su neionski tenzidi tehničke čistoće: Genapol T 080 (Clariant, Švicarska), polietilenglikol masnih alkohola, C16/C18, Mr = 613, s 8 etoksi skupina, Genapol T 110 (Clariant, Švicarska), polietilenglikol masnih alkohol, C16 /C18, Mr = 745, s 11 etoksi grupa, Genapol T 150 (Clariant, Švicarska), polietilenglikol masnih alkohola C16/C18, Mr = 920 s 15 etoksi skupina.



Slika 7. Prikaz strukture CPC [11]

3.3. Pribor i aparatura

Za izvođenje potenciometrijskih titracija korišten je automatski titrator 808 Titrand, s rezolucijom od 0.1 mV, u kombinaciji s izmjenjivom jedinicom tip 806 i 801 magnetskom

miješalicom sa stalkom. Sustav je upravljan programom Tiamo 5. Svi djelovi titracijskog sustava su proizvodnje tvrtke Metrohm, Švicarska (Slika 8.).



Slika 8. Prikaz aparature koja je korištena tijekom cijelog eksperimenta [12]

3.4. Postupak i uvjeti titracije

Za potencijometrijsku titraciju korištena je Philipsova elektroda s tekućom membranom koja je sadržavala ionski par DDA-TPB obogaćen česticama ugljika. Sva mjerenja su izvedena pri standardnim uvjetima pomoću već navedenog titracijskog sustava i magnetske miješalice, bez podešavanja ionske jakosti i pH. Titrator je programiran za rad u DET modu (engl. *Dynamic Equivalent point Titration*) u ravnotežnom vremenu od 2 minute s driftom signala 5 mV/min. Volumen otopine za titraciju bio je stalan u iznosu od 25 mL. Volumen NaDDS, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, u svim mjerenjima bio je 2 mL, a koncentracija svih ispitivanih neionskih tenzida bila je 1×10^{-2} M u svim mjerenjima. Sva mjerenja ponovljena su 3 puta.

Titracijske krivulje su pravljeni kao ovisnost elektrodnog potencijala (E/mV) o volumenu utrošenog titranta (V_t /mL) pomoću programa Microsoft Office Excel.

3.4.1. Titracija čistog NaDDS

Određena je točna koncentracija NaDDS pomoću standardne otopine CPC poznate koncentracije, $c = 4 \times 10^{-3}$ M.

3.4.2. Ispitivanje utjecaja neionskih tenzida na titraciju NaDDS

a) Utjecaj broja etoksi grupa

Izvedene su titracije NaDDS, uz dodatak 1.6 mL neionskih tenzida: Genapola s 8, 11 i 15 etoksi grupa, te uz 21.4 mL destilirane vode.

b) Utjecaj omjera anionskog i neionskog tenzida

Omjer 1:1 - Izvedene su potencijometrijske titracije NaDDS uz dodatak 0.8 mL Genapola T 080, T 110 i T 150, te uz dodatak 22.2 mL destilirane vode.

Omjer 1:2 - Izvedena su titracijska mjerenja analita NaDDS, uz dodatak 3 neionska tenzida: Genapola s 8 etoksi grupa, Genapola s 11 etoksi grupa i Genapola s 15 etoksi grupa. Volumen svih neionskih tenzida bio je 1.6 mL, a volumen destilirane vode bio je 21.4 mL.

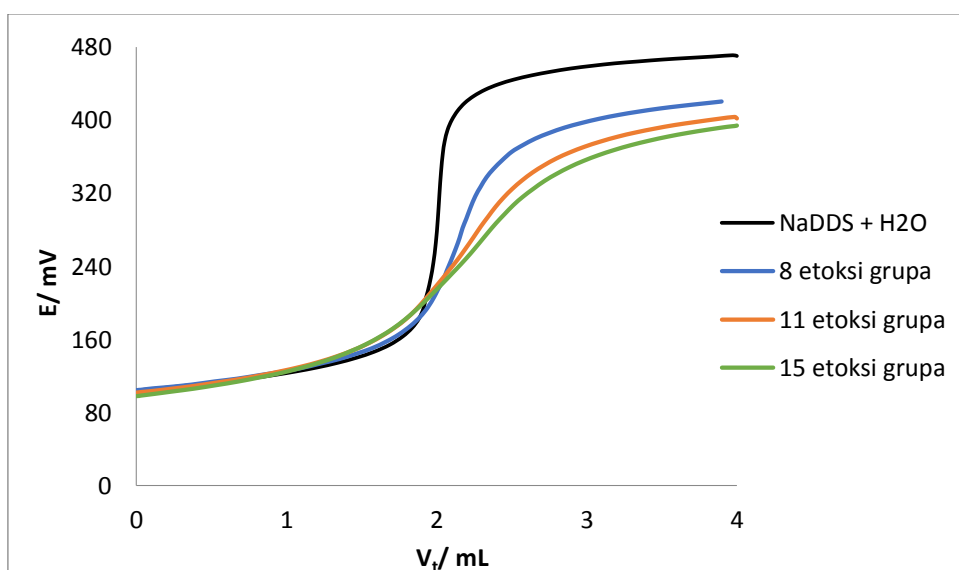
Omjer 1:3 - Izvedene su potencijometrijske titracije NaDDS uz dodatak 2.4 mL ispitivanih neionskih tenzida, te uz dodatak 20.6 mL destilirane vode.

Omjer 1:5 - Izvedene su potencijometrijske titracije NaDDS uz dodatak 4 mL ispitivanih neionskih tenzida i 19.0 mL destilirane vode.

4. Rezultati i rasprava

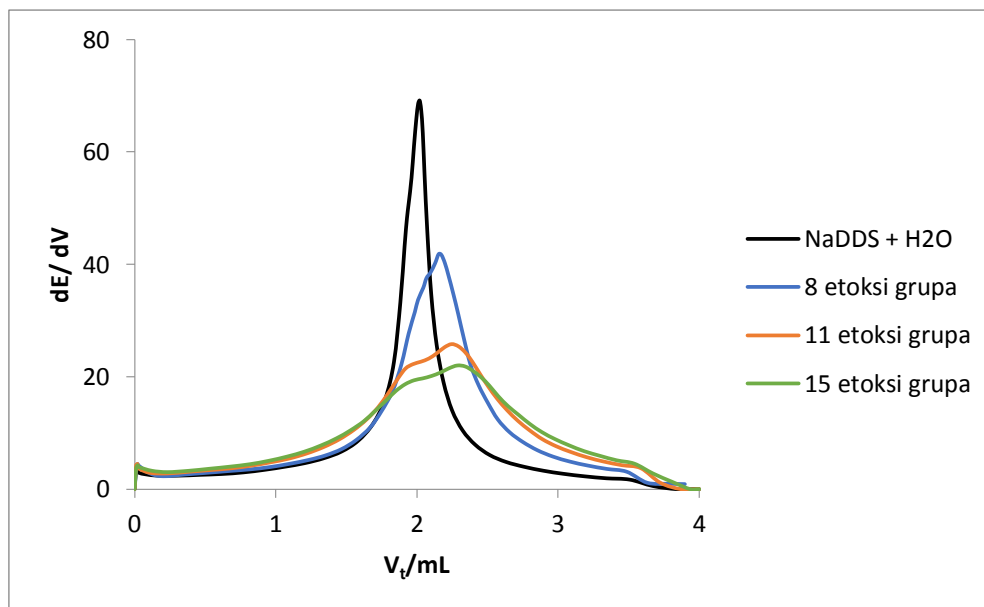
4.1. Utjecaj broja etoksi grupa

Izvedene su titracije NaDDS, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, $V = 2$ mL, s titrantom CPC-om, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, bez, te uz prisutnost neionskih tenzida Genapola s 8 etoksi grupa, Genapola s 11 etoksi grupa i Genapola s 15 etoksi grupa, $c = 1 \times 10^{-2}$ M, pri standardnim uvjetima. Omjer anionskog i neionskog tenzida u svim mjerenjima bio je 1:2. *Slika 9.* prikazuje dobivene titracijske krivulje. Radi zornijeg uočavanja utjecaja neionskih tenzida na titraciju NaDDS-a, titracijska krivulja NaDDS bez dodatka neionskih tenzida je na ovoj i na sljedećim slikama vertikalno pomaknuta (NaDDS + H₂O).



Slika 9. Utjecaj broja etoksi grupa Genapola T 080, Genapola T 110 i Genapola T 150 na titraciju anionskog tenzida NaDDS pri omjeru NaDDS : neionski tenzid = 1:2

Na *slici 10.* je prikaz prvih derivacija prema kojima su određene završne točke titracije gledajući najviši pik. Rezultati određivanja prikazani su u *Tablici 2.* Na temelju rezultata, vidljivo je da povećanjem broja etoksi grupa u molekuli neionskog tenzida dolazi do snažnijeg utjecaja neionskog tenzida na određivanje anionskog tenzida. Skok potencijala u ekvivalentnoj točki smanjuje se s povećanjem broja etoksi grupa i titracijska krivulja postaje sve jače deformirana što dovodi do veće greške pri određivanju anionskih tenzida uz prisutnost neionskih tenzida s većim brojem etoksi grupa.



Slika 10. Prikaz prvih derivacija titracijskih krivulja dobivenih ispitivanjem utjecaja broja etoksi grupa Genapola T 080, Genapola T 110 i Genapola T 150 na titraciju anionskog tenzida NaDDS pri omjeru NaDDS : neionski tenzid = 1:2

Tablica 2. Statistički podaci titracije NaDDS-a s CPC-om u prisutnosti neionskih tenzida s različitim brojem etoksi grupa (EO) u molarnom omjeru 1:2.

Broj EO grupa	$n(\text{NaDDS})_{\text{dodano}}/\text{mol}$	$n(\text{NaDDS})_{\text{nađeno}}/\text{mol} \pm \text{RDS} [\%]^*$	Iskorištenje [%] *
0	$8 \cdot 10^{-6}$	$8.07 \cdot 10^{-6} \pm 0.4$	100.9
8	$8 \cdot 10^{-6}$	$8.10 \cdot 10^{-6} \pm 2.2$	101.3
11	$8 \cdot 10^{-6}$	$9.04 \cdot 10^{-6} \pm 0.4$	113.0
15	$8 \cdot 10^{-6}$	$9.30 \cdot 10^{-6} \pm 1.0$	116.3

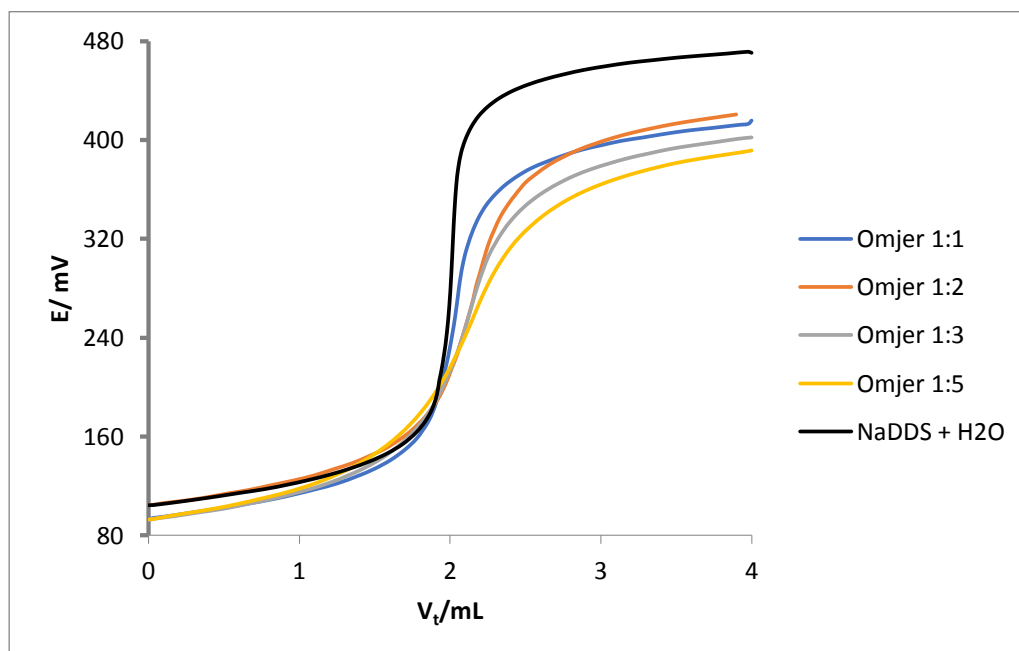
*srednja vrijednost za 3 titracije

4.2. Utjecaj omjera anionskog i neionskog tenzida

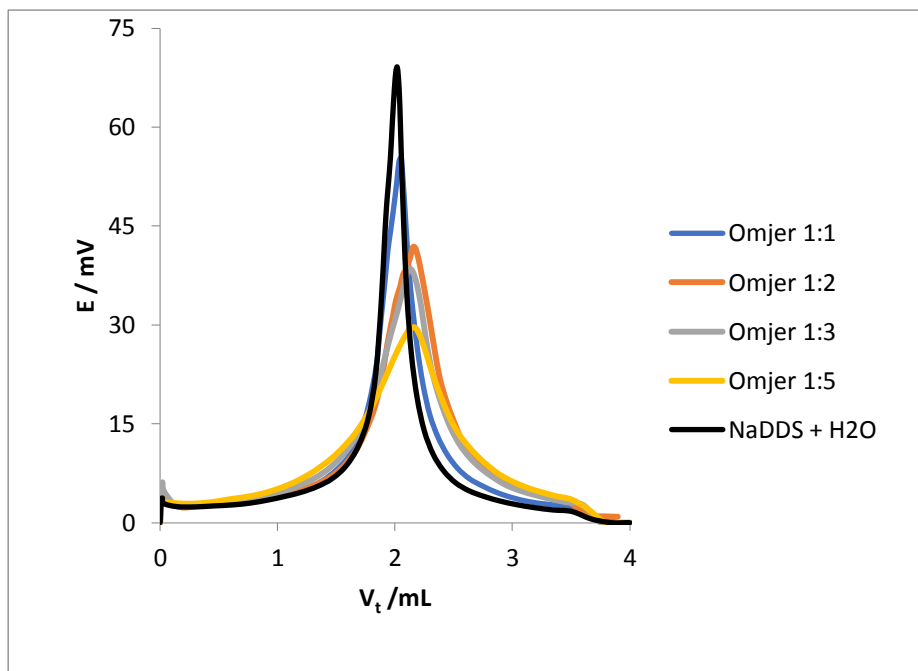
- *Genapol T 080*

Za svaki omjer neionskog tenzida Genapola T080 s 8 etoksi grupa i anionskog tenzida NaDDS-a, izvedene su po 3 potenciometrijske titracije, uzeta je njihova srednja vrijednost. U eksperimentu su mijenjani samo volumen dodanog Genapola T080 i volumen destilirane vode, kako bi ukupan volumen analita iznosio 25 mL. Ispitani

omjeri anionskog i neionskog tenzida su 1:1, 1:2, 1:3 i 1:5. Na slikama 11. i 12. prikazane su dobivene titracijske krivulje, te krivulje prvih derivacija. Rezultati određivanja prikazani su u Tablici 3. Vidljivo je smanjenje skoka potencijala u završnoj točki titracije, te neznatna deformacija titracijske krivulje. Povećanje koncentracije neionskog tenzida vodi ka većem utjecaju na određivanje anionskog tenzida, iako je pri svim ispitivanjima dobivena jasna titracijska krivulja koja omogućuje pouzdano određivanje završne točke uz zadovoljavajuću točnost.



Slika 11. Prikaz titracijskih krivulja NaDDS-a, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, sa CPC-om, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, uz dodatak Genapola T080, $c = 1 \times 10^{-2}$ M, u različitim molarnim omjerima u odnosu na NaDDS



Slika 12. Prikaz prvih derivacija titracijskih krivulja NaDDS-a, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, sa CPC-om, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, i uz dodatak Genapola T080, $c = 1 \times 10^{-2}$ M, u različitim molarnim omjerima u odnosu na NaDDS

Tablica 3. Statistički podaci titracije NaDDS-a s CPC-om u prisutnosti Genapola T080, $c = 1 \times 10^{-2}$ M, u različitim molarnim omjerima u odnosu na NaDDS

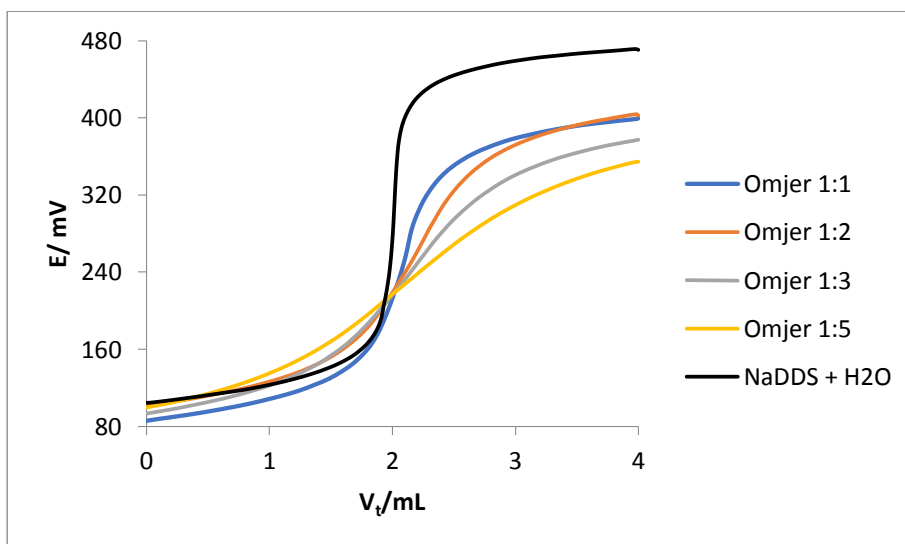
NaDDS: Genapol T080	$n(\text{NaDDS})_{\text{dodano}}/\text{mol}$	$n(\text{NaDDS})_{\text{nadeno}}/\text{mol}$ $\pm \text{RDS} [\%]^*$	Iskorištenje [%] *
1:0	$8 \cdot 10^{-6}$	$8.07 \cdot 10^{-6} \pm 0.4$	100.9
1:1	$8 \cdot 10^{-6}$	$8.19 \cdot 10^{-6} \pm 1.6$	102.4
1:2	$8 \cdot 10^{-6}$	$8.10 \cdot 10^{-6} \pm 2.2$	101.3
1:3	$8 \cdot 10^{-6}$	$8.60 \cdot 10^{-6} \pm 1.2$	107.5
1:5	$8 \cdot 10^{-6}$	$8.65 \cdot 10^{-6} \pm 1.0$	108.1

* srednja vrijednost za 3 titracije

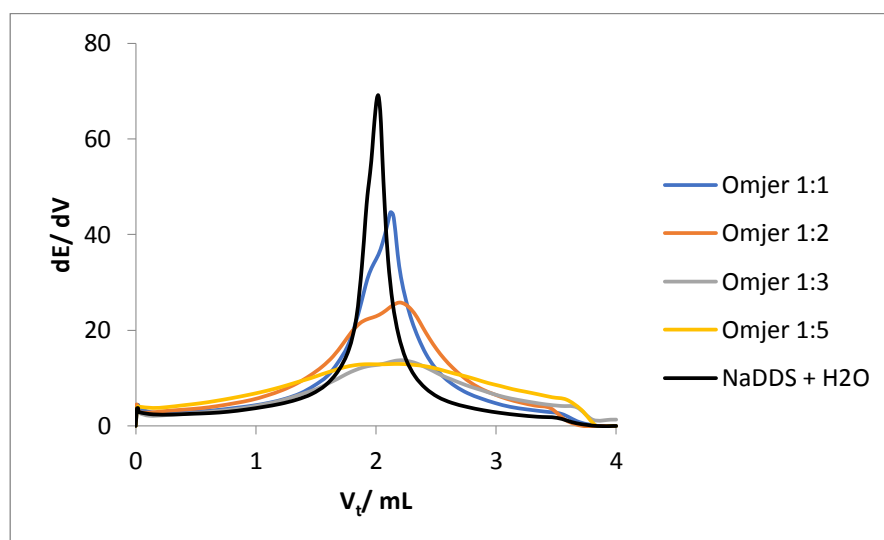
- *Genapol T 110*

Za svaki omjer neionskog tenzida Genapola T 110 s 11 etoksi grupa i anionskog tenzida NaDDS-a, izvedene su po 3 potenciometrijske titracije, uzeta je njihova srednja vrijednost. U eksperimentu su mijenjani samo volumen dodanog Genapola T110, $c = 1 \times 10^{-2}$ M, i

volumen destilirane vode, kako bi ukupan volumen analita iznosio 25 mL. Dobiveni rezultati prikazani na slikama 13., 14. i Tablici 4., ukazuju kako je porastom koncentracije Genapola T110, skok potencijala u završnoj točki titracije sve manji, te titracijska krivulja sve deformiranija. Budući da Genapol T110 sadrži više etoksi grupa nego Genapol T080, značajne promjene vidljive su već pri omjeru 1:2.



Slika 13. Prikaz titracijskih krivulja NaDDS-a, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, sa CPC-om, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, uz dodatak Genapola T110, $c = 1 \times 10^{-2}$ M, u različitim molarnim omjerima u odnosu na NaDDS



Slika 14. Prikaz prvih derivacija titracijskih krivulja NaDDS-a, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, sa CPC-om, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, i uz dodatak Genapola T110, $c = 1 \times 10^{-2}$ M, u različitim molarnim omjerima u odnosu na NaDDS

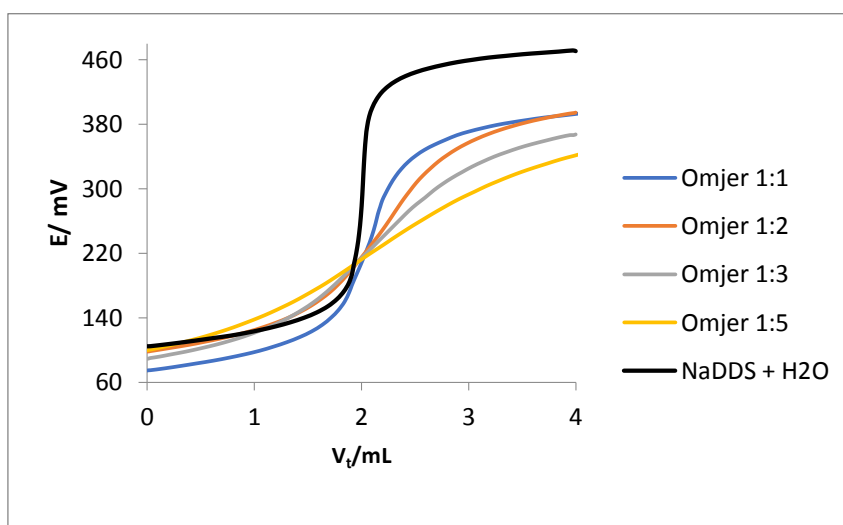
Tablica 4. Statistički podaci titracije NaDDS-a s CPC-om u prisutnosti Genapola T110, u različitim molarnim omjerima u odnosu na NaDDS

NaDDS: Genapol T110	n (NaDDS) _{dodano} / mol	n(NaDDS) _{nađeno} /mol ± RDS [%]*	Iskorištenje [%] *
1:0	$8 \cdot 10^{-6}$	$8.07 \cdot 10^{-6} \pm 0.4$	100.9
1:1	$8 \cdot 10^{-6}$	$8.54 \cdot 10^{-6} \pm 0.3$	106.8
1:2	$8 \cdot 10^{-6}$	$9.04 \cdot 10^{-6} \pm 0.4$	113.0
1:3	$8 \cdot 10^{-6}$	$9.00 \cdot 10^{-6} \pm 1.2$	112.5
1:5	$8 \cdot 10^{-6}$	$9.44 \cdot 10^{-6} \pm 1.6$	118.0

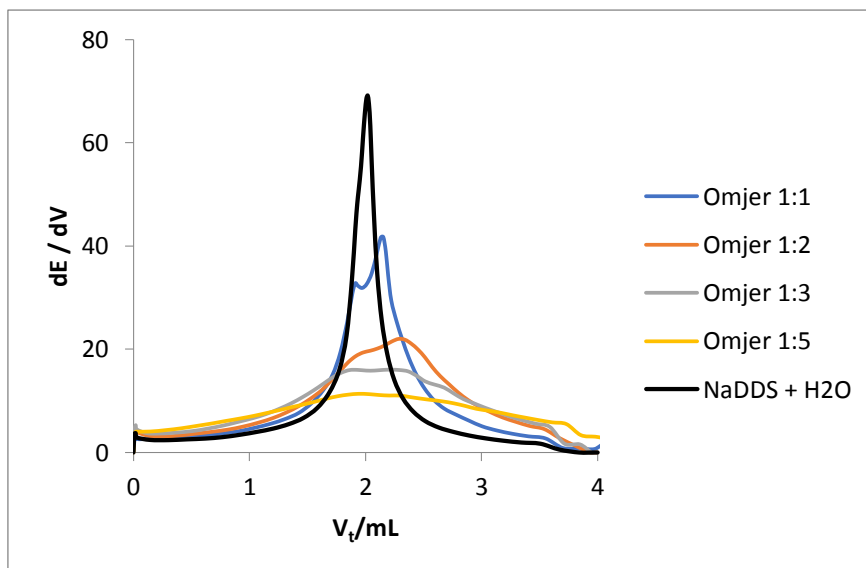
* srednja vrijednost za 3 titracije

- *Genapol T 150*

Za svaki omjer neionskog tenzida Genapola T 150 s 15 etoksi grupa i anionskog tenzida NaDDS-a, izvedene su po 3 potenciometrijske titracije, uzeta je njihova srednja vrijednost. Dobiveni rezultati prikazani na slikama 15. i 16., ukazuju kako porastom koncentracije Genapola T150, raste i utjecaj neionskog tenzida na titraciju NaDDS-a. S obzirom na veći broj etoksi grupa, pri većim koncentracijama Genapola T 150, titracijska krivulja je toliko deformirana da pouzdano određivanje ekvivalentne točke više nije moguće. Rezultati određivanja vidljivi su i u Tablici 5.



Slika 15. Prikaz titracijskih krivulja NaDDS-a, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, sa CPC-om, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, uz dodatak Genapola T150, $c = 1 \times 10^{-2}$ M, u različitim molarnim omjerima u odnosu na NaDDS



Slika 16. Prikaz prvih derivacija titracijskih krivulja NaDDS-a, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, sa CPC-om, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, i uz dodatak Genapola T150, $c = 1 \times 10^{-2}$ M, u različitim molarnim omjerima u odnosu na NaDDS

Tablica 5. Statistički podaci titracije NaDDS-a s CPC-om u prisutnosti Genapola T150 u različitim molarnim omjerima u odnosu na NaDDS

NaDDS: Genapol T080	$n(\text{NaDDS})_{\text{dodano}}/$ mol	$n(\text{NaDDS})_{\text{nađeno}}/\text{mol}$ $\pm \text{RDS} [\%]^*$	Iskorištenje [%] *
1:0	$8 \cdot 10^{-6}$	$8.07 \cdot 10^{-6} \pm 0.4$	100.9
1:1	$8 \cdot 10^{-6}$	$8.60 \cdot 10^{-6} \pm 1.2$	107.5
1:2	$8 \cdot 10^{-6}$	$9.30 \cdot 10^{-6} \pm 1.0$	116.3
1:3	$8 \cdot 10^{-6}$	$9.29 \cdot 10^{-6} \pm 1.0$	116.1
1:5	$8 \cdot 10^{-6}$	$7.53 \cdot 10^{-6} \pm 4.9$	94.1

* srednja vrijednost za 3 titracije

5. Zaključak

Ispitan je utjecaj prirode (broja etoksi grupa) i koncentracije neionskih tenzida na određivanje anionskog tenzida NaDDS. Za određivanje završne točke potenciometrijske titracije korišten je novi senzor s tekućom membranom na bazi ugljika s ionoforom DDA-TPB. Za izradu membrane korišten je još i PVC te *o*-NPOE kao plastifikator. Unutrašnji elektrolit ove indikatorske elektrode je natrijev klorid (NaCl) koncentracije 3 M. Kao referentna elektroda upotrijebljena je srebro/srebrov (I) klorid elektroda gdje je unutrašnji elektrolit elektrode otopina kalijeva klorida (KCl) koncentracije 3 M.

Na temelju izvedenih eksperimenata i dobivenih rezultata uz pomoć spomenute modificirane elektrode utvrđeno je da povećanje broja etoksi grupa u molekuli neionskog tenzida dovodi do snažnijeg utjecaja na titracijsku krivulju anionskog tenzida. Također je utvrđeno da povećanje koncentracije dodanog neionskog tenzida vodi ka značajnoj deformaciji titracijske krivulje, te smanjenju skoka potencijala u ekvivalentnoj točki, što je posebno uočljivo kod neionskih tenzida s većim brojem etoksi grupa. S obzirom da se u komercijalnim proizvodima rijetko koriste tako velike koncentracije neionskih tenzida u odnosu na anionske tenzide, može se zaključiti da bi se opisani senzor mogao koristiti i za određivanje anionskih tenzida u realnim uzorcima.

6. Literatura

- [1] R. Farn, Chemistry and technology of surfactants, Blackwell Publishing Ltd, 9600 Garsington Road, Oxford, 2006.
- [2] M. Sak-Bosnar, Odabrana poglavlja analitičke kemije; 8-9, 49-50, http://www.kemija.unios.hr/old_web/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/index.htm (30.08.2017.)
- [3] <https://www.inikaorganic.com/media/wysiwyg/micelle-1024x644.png> (30.08.2017.)
- [4] D. Myers, Surfactant Science and Technology, third edition; John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.
- [5] T. Ivanković, J. Hrenović, Surfactants in the environment, Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, 61 (2010) 95–110.
- [6] https://en.wikibooks.org/wiki/Proteomics/Protein_Sample_Preparation/Sample_Preparation_for_Electrophoresis (18.09.2017.)
- [7] B. Brackmann, C. Hager, The statistical world of raw, materials, fatty alcohols and surfactants; CD Proceeding 6th World Surfactant Congress CESIO, Berlin, Germany, 2004.
- [8] <https://knowledge.ulprospector.com/198/pcc-alkyl-polyglucosides/> (18.09.2017.)
- [9] https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/TENZIDI_5_klasifikacija%2Cproizvodnja%2Cprimjena.ppt (18.09.2017.)
- [10] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [11] https://www.researchgate.net/figure/260170399_fig1_The-chemical-structure-of-cetylpyridinium-chloride-CPC (18.09.2017.)
- [12] <https://www.metrohm.com/en-gb/products-overview/%7B95F04D62-4215-423A-9BA0-5CD184E9E043%7D> (18.09.2017.)