

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Josipa Mićak

**Određivanje anionskih tenzida u komercijalnim sustavima novim
potenciometrijskim senzorom**

(Determination of anionic surfactants in commercial systems with the new potentiometric
sensor)

Završni rad

Mentor:

doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredni voditelj:

dr. sc. Olivera Galović

Osijek, 2015.

Sažetak

Tenzidi su površinski aktivne tvari koje smanjuju površinsku napetost, a struktura im se sastoji od hidrofilne i hidrofobne skupine. Podijeljeni su na anionske, kationske, neionske i amfolitske. Anionski tenzidi su najšire primijenjeni i najčešće se koriste u obliku praškastih deterdženata jer lako uklanjaju mrlje s odjeće. Za određivanje koncentracije tenzida najčešće se koriste potenciometrijske titracije koje koriste ionsko-selektivne elektrode.

Određivanje anionskih tenzida u realnom sustavu provedeno je koristeći novi potenciometrijski senzor koji se bazira na ionskom paru dimetildioktadecilamonijev-tetrafenilboratu (DDA-TPB) kao elektroaktivnoj komponenti i *o*-nitrofeniloktiletiru (*o*-NPOE) kao plastifikatoru.

Kao titrans je korištena standardna otopina cetilpiridinijeva klorida (CPC) koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, a analit je bila vodena otopina praškastog deterdženta Bioflower masene koncentracije $\gamma = 5 \text{ g/dm}^3$ koji, prema deklaraciji, sadrži 5–15% anionskih tenzida, dok se natrijev dodecilsulfat (NaDDS) koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ koristio kao standardni dodatak.

Ključne riječi: realni sustav, anionski tenzidi, potenciometrijska titracija, ionsko-selektivna elektroda

Abstract

Surfactants are surface active agents that lower the surface tension and contain hydrophilic and hydrophobic groups. They are divided into anionic, cationic, nonionic and amphoteric surfactants. Anionic surfactants are most widely used, specially in the form of powdered detergents due to their ability to remove stains from clothing. Determination of surfactants concentration is usually carried out by potentiometric titration using ion-selective electrode.

Determination of anionic surfactants in real system was carried out using the newly synthesized potentiometric sensor based on an dimethyldioctadecylammonium-tetraphenylborate (DDA-TPB) ion pair as the sensing element and *o*-nitrophenyl octyl ether (*o*-NPOE) as plasticizer.

Standard solution of cetylpyridinium chloride (CPC) at concentration of $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ was used as titrant, water solution of powdered detergent Bioflower at mass concentration of $\gamma = 5$ g/dm³ containing 5–15% surfactants, according to the declaration, was used as analyte and sodium dodecylsulfate (NaDDS) at concentration of $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ was used as standard addition.

Keywords: real system, anionic surfactant, potentiometric titration, ion-selective electrode

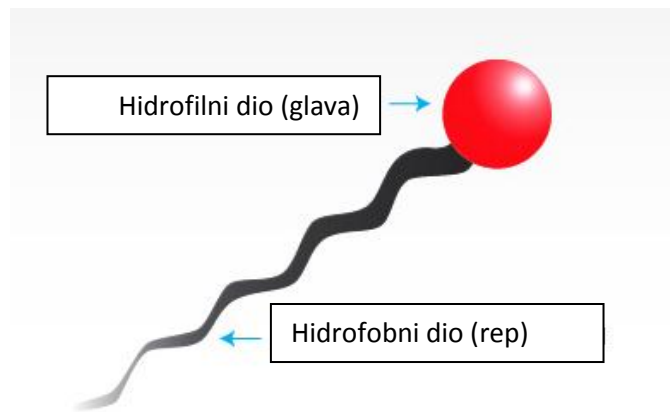
Sadržaj

1. Uvod	5
1.1. Tenzidi	5
1.2. Anionski tenzidi	7
1.3. Metode za određivanje anionskih tenzida	8
1.4. Potencimetrija	8
1.4.1. Ionsko selektivne elektrode	10
2. Eksperimentalni dio	12
2.1. Reagensi i materijali	12
2.2. Pribor i aparatura	13
2.3. Postupak i uvjeti titracije	13
3. Rezultati i rasprava	15
3.1. Titracija čistog deterdženta Bioflower	15
3.2. Metoda standardnog dodatka	17
3.3. Usporedba rezultata	19
4. Zaključak	22
5. Literatura	23

1. Uvod

1.1. Tenzidi

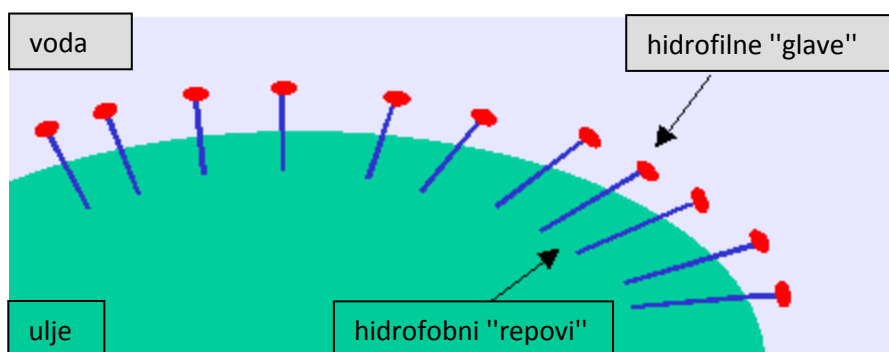
Tenzidi (eng. *surfactants*) su grupa površinski aktivnih tvari koje se naveliko primjenjuju kao sredstva za čišćenje. Mogu biti u praškastom obliku (praškasti deterdženti), u obliku vodenih otopina (tekući deterdženti, šamponi, dezinficijensi) i emulzija (kozmetički preparati, sredstva za čišćenje podova i metalnih površina) [1]. Njihovo obilježje je da smanjuju površinsku napetost vode te omekšavaju i okružuju nečistoće i tako omogućuju otklanjanje zaprljanja. Njihova struktura se sastoji od hidrofilnog (glave) i hidrofobnog dijela (repa), što nam prikazuje slika 1. Hidrofobni dio je ugljikovodični lanac i nema naboj, dok je hidrofilni dio električki nabijen ili je neutralna polarna skupina.



Slika 1. Shema molekule tenzida

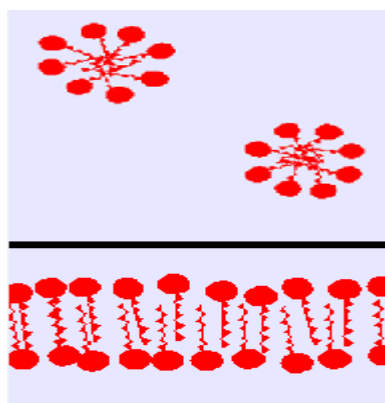
Dvije su važne osobine tenzida koje utječu na njihovu široku primjenu: adsorpcija i molekulsko samoudruživanje.

Adsorpcija je tendencija tenzida da se sakupljaju na granici dvaju faza, a prikazana je na slici 2. Obično se nalaze na granici uljne i vodene faze ili vodene faze i zraka. Ta osobina tenzidima daje svojstva poput kvašenja, pjenjenja, emulgiranja itd [1].



Slika 2. Adsorpcija tenzida: Molekule tenzida adsorbiraju se na kapljici ulja. Hidrofilni dio okrenut je vodi, dok je hidrofobni dio okrenut uljnoj fazi.

Molekulsko samoudruživanje je tendencija molekula tenzida da se organiziraju u organizirane strukture. To uključuje formiranje micela, dvosloja i tekućih kristala. Formiranje micela dopušta hidrofobnim repovima da budu izvan vode, a hidrofilnim glavama da ostanu u vodi. Micele okružuju nečistoće i sprječavaju njihovo ponovno taloženje na podlogu. Micele i dvosloji prikazani su na slici 3. Tenzidi egzistiraju kao pojedinačne molekule (monomeri) do jedne granične koncentracije, kritične koncentracije za stvaranje micela (CMC). To je jedno od najvažnijih svojstava tenzida [1].



Slika 3. Micele i dvosloji

Prema hidrofilnim skupinama u strukturi molekula i njihovom elektrokemijskom ponašanju tenzidi se svrstavaju u četiri glavne kategorije: anionski, kationski, neionski i amfolitski tenzidi [1].

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

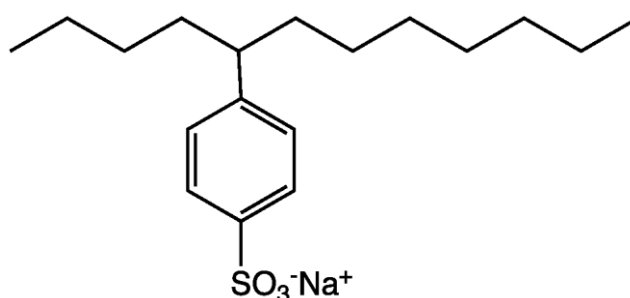
Kationski tenzidi (kvarterne amonijeve soli) su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju dajući pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione.

Neionski tenzidi (etoksilati masnih alkohola) su površinski aktivne tvari koje ne disociraju u vodenoj otopini. Topljivost neionskih tenzida u vodi potječe od funkcionalnih grupa u njihovoj strukturi s jakim afinitetom prema vodi.

Amfolitski tenzidi (alkilbetaini) su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa koje u zavisnosti od uvjeta sredine u kojoj se nalaze mogu disocirati u vodenoj otopini tako da spoj dobije karakteristike anionskih ili kationskih tenzida.

1.2. Anionski tenzidi

Kao što je maloprije spomenuto, anionski tenzidi ioniziraju u vodenim otopinama dajući negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Primjer anionskih tenzida je natrijev dodecilbenzensulfonat, čija je formula prikazana na slici 4.



Slika 4. Natrijev dodecilbenzensulfonat (NaDBS)

Hidrofilni dio anionskih tenzida se sastoji od negativno nabijene skupine (sulfonat, sulfat ili karboksilat). To su visoko-pjeneće površinski aktivne tvari, djelotvorniji su od ostalih vrsta tenzida (osobito za uklanjanje mrlja s prirodnih tkanina), lako se raspršuju pa se koriste kao praškasti deterdženti, osjetljivi su na tvrdoću vode (zbog toga se tvrdoj vodi dodaju tvari koje kompleksiraju kalcij i magnezij). Postoje razgranati alkilbenzensulfonati (ABS) i linearni alkilbenzensulfonati (LAS) [1].

Zbog široke primjene anionskih tenzida u raznim granama, značaj njihovog analitičkog određivanja u sirovinama, poluproizvodima i gotovim proizvodima kao i u otpadnim vodama, od iznimne je važnosti u kontroli njihove kvalitete, kao i u analitici i nadzoru okoliša.

1.3. Metode za određivanje anionskih tenzida

Anionski tenzidi se određuju titracijskim, spektrofotometrijskim, kromatografskim metodama te FIA metodom. Titracijske metode su se prve počele koristiti za određivanje anionskih tenzida. Zasnivaju se na stvaranju ionskih asocijata anionskih tenzida s kationskim titransima. Određivanje završne točke može biti vizualno - u prisutnosti indikatora ili instrumentalno – uz odgovarajući senzor (potenciometrijski, turbidimetrijski, tenzidimetrijski, optički).

Titracija u dvije faze je standardna metoda za određivanje anionskih tenzida. Uz brojne prednosti kao što su niska cijena, dobra topljivost u vodi i stabilnost otopine bez efekta kristalizacije, ova metoda ima i neke nedostatke: točnost određivanja ovisi o iskustvu analitičara, vizualna detekcija završne točke, upotreba kloroforma koji je kancerogen te povećani troškovi za zbrinjavanje otpada [1].

MBAS metoda (*engl. Methylene Blue Active Substances*) je standardna spektrofotometrijska metoda za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama. Zasniva se na stvaranju ionskog asocijata anionskog tenzida i metilenskog plavila (kationska boja) nakon čega se taj kompleks ekstrahira kloroformom, a sama boja nije u njemu topljiva. Metoda se izvodi u kiseloj sredini.

Određivanje anionskih tenzida može se automatizirati FIA metodom (*engl. Flow Injection Analysis*), postupnim ubrizgavanjem otopine uzorka u kontinuirani tok, nakon čega slijedi detekcija analita [1].

1.4. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala u otopini elektrolita između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Prilikom mjerenja napona, kroz ćeliju teče tako mala struja da ne utječe na mjerljivo stanje ravnoteže na elektrodama; zato kažemo da kroz ćeliju ne teče struja.

Potenciometrijska mjerenja se provode uz upotrebu dviju elektroda: referentne i indikatorske [2]. Potencijal referentne elektrode ne ovisi o sastavu otopine analita, on je poznat i konstantan. Standardna vodikova elektroda je univerzalna referentna elektroda prema kojoj se izražavaju potencijali ostalih referentnih elektroda. Zbog zahtjevnosti održavanja, standardna vodikova elektroda se zamjenjuje sa sekundarnim referentnim elektrodama čiji su potencijali određeni u odnosu prema vodikovoj elektrodi. Kao referentne elektrode najčešće se koriste kalomelova i srebro/srebrov klorid elektroda [3].

Potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetu jedne ili više molekularnih vrsta u otopini. Razvrstavamo ih na temelju razlike u načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektrode, gdje dolazi do elektrokemijske reakcije, na: metalne i membranske elektrode. Kod metalnih elektroda razlika potencijala nastaje na dodirnoj granici elektroda-otopina zbog redoks-reakcije na elektrodi. Kod membranskih elektroda razlika potencijala elektrode nastaje zbog prijelaza iona s jedne strane membrane na drugu [4]. Elektrode s tekućom membranom su podgrupa membranskih elektroda čiji potencijal nastaje na membrani, tj. na dodirnoj granici otopine koja sadrži analit i tekućeg ionskog izmjenjivača koji selektivno veže ione analita [3].

Potencijal indikatorske elektrode određen je Nernstovim izrazom prikazanim jednadžbom (1):

$$E = E^0 + \frac{2.303 \cdot RT}{nF} \cdot \log a \quad (1)$$

gdje je:

E = izmjereni potencijal

E^0 = standardni elektrodni potencijal

R = plinska konstanta, $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = temperatura u kelvinima

n = naboj iona

F = Faradayeva konstanta, 96500 C

a = aktivitet analita.

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

Aktivitet je mjerilo međusobne interakcije različitih molekula u neidealnom sustavu i predstavlja efektivnu koncentraciju iona. Povećanjem naboja iona i povećanjem koncentracije čestica smanjuje se efektivna koncentracija iona u otopini. Koeficijent aktiviteta uspostavlja vezu između aktiviteta i koncentracije, a prikazan je jednadžbom (2) [5]:

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

gdje je:

a = aktivitet jedinice

c = molarna koncentracija jedinice

f = koeficijent aktiviteta.

Potenciometrijske titracije su titracijske metode u kojima se za određivanje završne točke koriste potenciometrijski senzori koji mjere potencijal (uređaji koji koriste elektrode na kojima se odvijaju kemijske reakcije ili na njima dolazi do izmjene nosioca naboja).

Tenzidni ioni stvaraju ionske asocijate (obično netopljive u vodi) s ionima suprotnog naboja, što je prikazano jednadžbom (3) [1].



gdje je:

Cat^+ = kationski tenzid

An^- = anionski tenzid

$CatAn$ = ionski asocijat.

Potenciometrijski tenzidni senzori se koriste zbog promjene potencijala u otopini analita (anionskog tenzida) koja nastaje tijekom titracije s tenzidom suprotnog naboja. Ta promjena je opisana jednadžbom (4):

$$E = E^0 - S \cdot \log a (An^-) \quad (4)$$

gdje je:

E = izmjereni potencijal

E^0 = standardni elektrodni potencijal

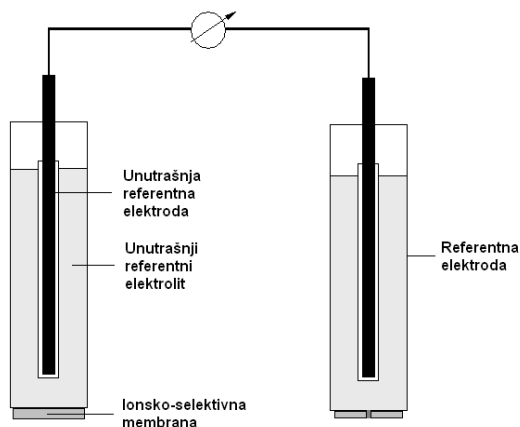
S = nagib senzora (elektrode)

$a (An^-)$ = aktivitet tenzidnog iona.

1.4.1. Ionsko selektivne elektrode

Ionsko-selektivne elektrode (ISE) su elektrokemijski senzori koji omogućuju potenciometrijsko određivanje analita, pokazuju selektivan odziv na neki od iona prisutnih u otopini, a njihov potencijal ovisi o logaritmu aktiviteta ispitivanog iona u otopini na kojeg je elektroda selektivna.

Mjerenje ionsko-selektivnom elektrodom se izvodi u elektrokemijskoj mjernoj ćeliji koja se sastoji od dva galvanska polučlanka: ionsko-selektivne elektrode i referentne elektrode [1]. Elektrokemijska ćelija je prikazana na slici 5.



Slika 5. Elektrokemijska mjerna ćelija s ionsko-selektivnom i referentnom elektrodom

Za osjetljivo i selektivno prepoznavanje određene ionske vrste odgovorna je membrana, što je ujedno i najvažniji dio elektrode, a sastoji se od ionskog asocijata, tzv. ionofora, koji je odgovoran za elektroaktivnost membrane, te odgovarajućeg plastifikatora i PVC matrice.

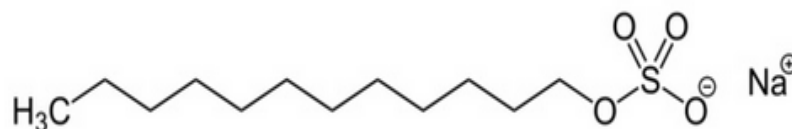
Prema sastavu membrane, ionsko-selektivne elektrode se mogu podijeliti na elektrode sa čvrstom membranom i elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom [1]. Elektrode sa čvrstom membranom su elektrode čija je membrana sastavljena od jedne ili više kristalinih tvari. Potencijal takve membrane ovisi o koncentraciji iona prenosioca naboja uz njenu površinu [1]. Elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom su elektrode čija membrana sadrži tvar koja posjeduje sposobnost izmjene iona. Mogu biti izrađene od posebne vrste stakla (npr. staklena pH-elektroda) ili od neke organske ionsko-izmjenjivačke tvari otopljene u pogodnom otapalu u plastičnom (najčešće PVC) matriksu. Potencijal takve membrane određen je izmjenom iona iz otopine s ionima vezanim na izmjenjivačku tvar u membrani [1].

Ionsko-selektivne elektrode su jeftini i jednostavni uređaji koji mogu biti minijaturizirani i pomoću njih se mogu izvoditi *on-line* i *in situ* mjerenja. Troše vrlo malo analita tijekom mjerenja i obično nije potrebna posebna priprema uzorka. Posebno su značajne u kliničkim analizama kada su potrebni mjerni instrumenti za mjerenja vrlo malih uzoraka ili za *in-situ* mjerenja [1].

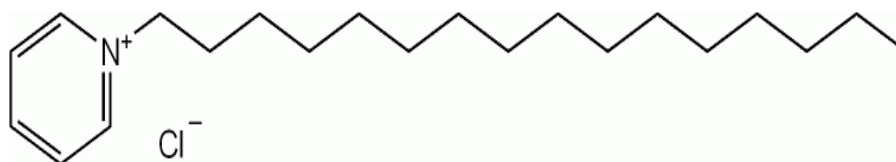
2. Eksperimentalni dio

2.1. Reagensi i materijali

Otopina cetilpiridinijeva klorida (CPC-a) koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ je upotrijebljena kao titrans, a kao standardni dodatak za određivanje točnosti i preciznosti mjerenja je upotrijebljena otopina natrijeva dodecilsulfata (NaDDS-a) koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (Slike 6 i 7) volumena 2 i 5 cm^3 . Plastificirana PVC membrana ionsko-selektivne elektrode (Slika 8) sadrži dimetildioktadecilamonijev tetrafenilborat (DDA-TPB) ionski par kao elektroaktivnu komponentu te *o*-nitrofeniloktilet (o-NPOE) kao plastifikator. Unutrašnji elektrolit je natrijev klorid (NaCl), koncentracije $c = 3 \text{ mol/dm}^3$.



Slika 6. (NaDDS), $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$, $M_r = 288.372$



Slika 7. (CPC), $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}$, $M_r = 358,00$



Slika 8. Prikaz izrade membrane ionsko selektivne elektrode

2.2. Pribor i aparatura

Za izvođenje potenciometrijskih titracija korišten je automatski univerzalni titrator (794 Basic Titrino) uz pripadajuću izmjenjivu jedinicu za doziranje (806 Exchange unit) i magnetsku mješalicu (728 Stirer Titration Stirer). Uređaj je upravljan komercijalnim programom Tiamo 1.1.. Sva aparatura korištena u eksperimentu je proizvodnje Metrohm, Švicarska, a prikazana je na slici 9.



Slika 9. Aparatura za titraciju, 794 Basic Titrino

Mjerenja su izvršena pomoću Philips elektrode u koju je bio ugrađen ionski par DDA-TPB kao senzorski materijal. Unutrašnji elektrolit indikatorske elektrode bila je otopina NaCl koncentracije $c = 3 \text{ mol/dm}^3$. Kao referentna elektroda upotrijebljena je srebro/srebrov (I) klorid elektroda (Ag/AgCl). Unutrašnji elektrolit referentne elektrode bila je otopina kalijeva klorida (KCl) koncentracije $c = 3 \text{ mol/dm}^3$.

2.3. Postupak i uvjeti titracije

Za potenciometrijska mjerenja korištena je Philips elektroda sa tekućom membranom koja je sadržavala DDA-TPB kao ionski par [6].

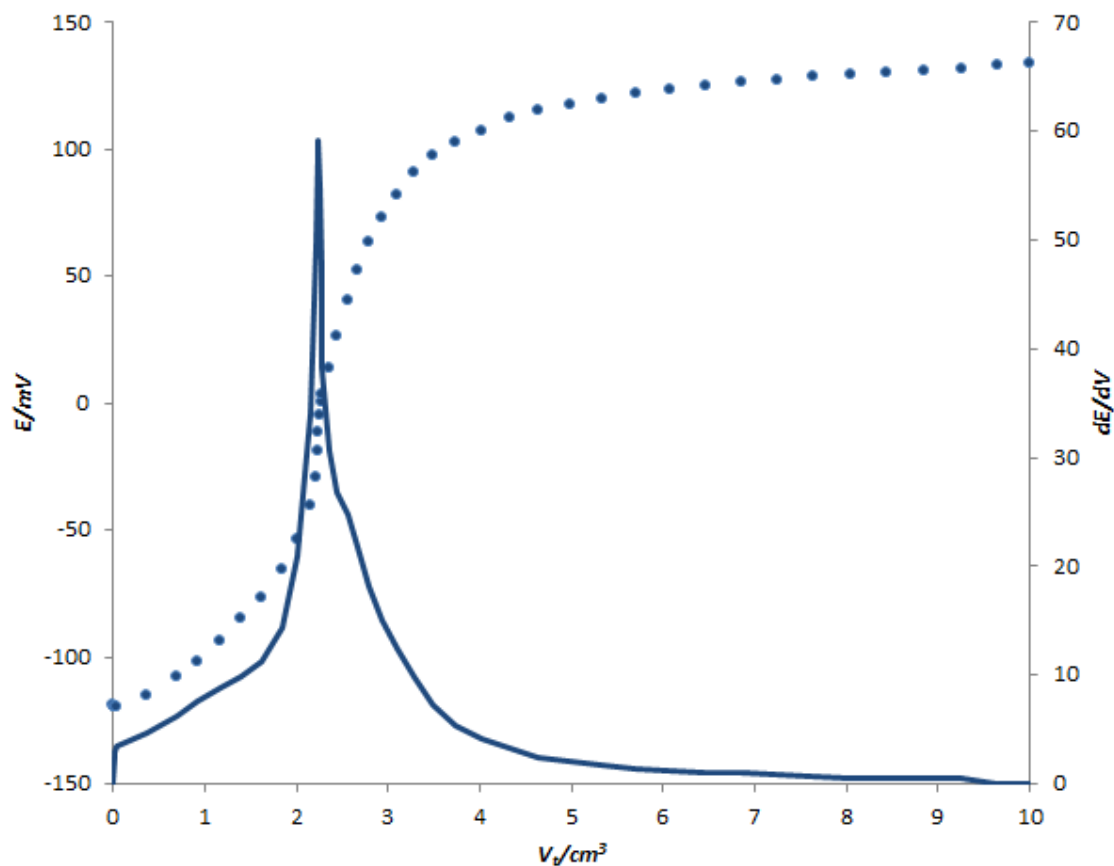
Titriran je komercijalni praškasti deterdžent (PD) Bioflower (BF) koji, prema deklaraciji, sadrži 5-15% anionskih tenzida. Standardna otopina CPC koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ korištena je kao titrans. pH je bio podešen na 3, uz pomoć HCl-a koncentracije $c = 1 \text{ mol/dm}^3$. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi koristeći magnetsku mješalicu. Za svaki uzorak napravljena je serija od 5 titracija. Ukupan volumen otopina korišten za sve titracije bio je 25 cm^3 .

Titracijske krivulje su konstruirane kao ovisnost elektrodnog potencijala o volumenu titransa pomoću programa Microsoft Office Excel 2007. Dobivene titracijske krivulje omogućuju pouzdanu detekciju završne točke i egzaktnu kvantifikaciju anionskih tenzida. Titrator je podešen za rad u DET modu (*dynamic titration*), uz pomak naponskog signala (*signal drift*) od 5 mV/min te vrijeme uspostavljanja ravnoteže 120 s.

3. Rezultati i rasprava

3.1. Titracija čistog deterdženta Bioflower

Kao titrans korištena je otopina CPC-a $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, dok je uzorak bila vodena otopina deterdženta BF. Podaci su prikazani grafički pomoću titracijske (ovisnost E/mV o V_t/cm^3) i derivacijske (dE/dV o V_t/cm^3) krivulje na slici 10.



Slika 10. Titracijska krivulja (E/mV) dobivena titracijom otopine deterdženta otopinom CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (• čisti deterdžent) i derivacijska krivulja (dE/dV) za određivanje točke ekvivalencije pri toj titraciji (— čisti deterdžent)

Rezultati mjerenja dani su u tablici 1. Svi rezultati dobiveni su na temelju 5 ponavljanja. Utrošak titransa u završnoj točki računat je iz derivacijske krivulje.

Srednja vrijednost (engl. *average*, \bar{x}) je zbroj svih podataka mjerenja podijeljen s ukupnim brojem podataka mjerenja, a računa se prema jednadžbi (5):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + \dots + x_n}{n} \quad (5)$$

Standardno odstupanje (engl. *standard deviation*, s) je mjerilo preciznosti, tj. raspršivanja podataka, a računa se prema jednadžbi (6):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (6)$$

Relativno standardno odstupanje (engl. *relative standard deviation*, RSD) je omjer standardnog odstupanja i srednje vrijednosti, a računa se prema jednadžbi (7):

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \quad (7)$$

Ako se računa u postocima, RSD postaje koeficijent varijacije (engl. *coefficient of variation*, CV), a računa se prema jednadžbi (8):

$$CV (\%) = RSD \cdot 100\% = \left(\frac{s}{\bar{x}}\right) \cdot 100\% \quad (8)$$

Granice vjerodostojnosti (engl. *confidence limits*, μ) su krajnje vrijednosti intervala vjerodostojnosti koje definiraju područje u kojem se očekuje da će se naći stvarna vrijednost mjerene veličine. Za mali broj uzoraka ($n < 30$) granice vjerodostojnosti mogu se izraziti sljedećom jednadžbom (9):

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (9)$$

Tablica 1. Statistika vrijednosti dobivenih potenciometrijskim titracijama otopine deterdženta otopinom CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ kao titransa

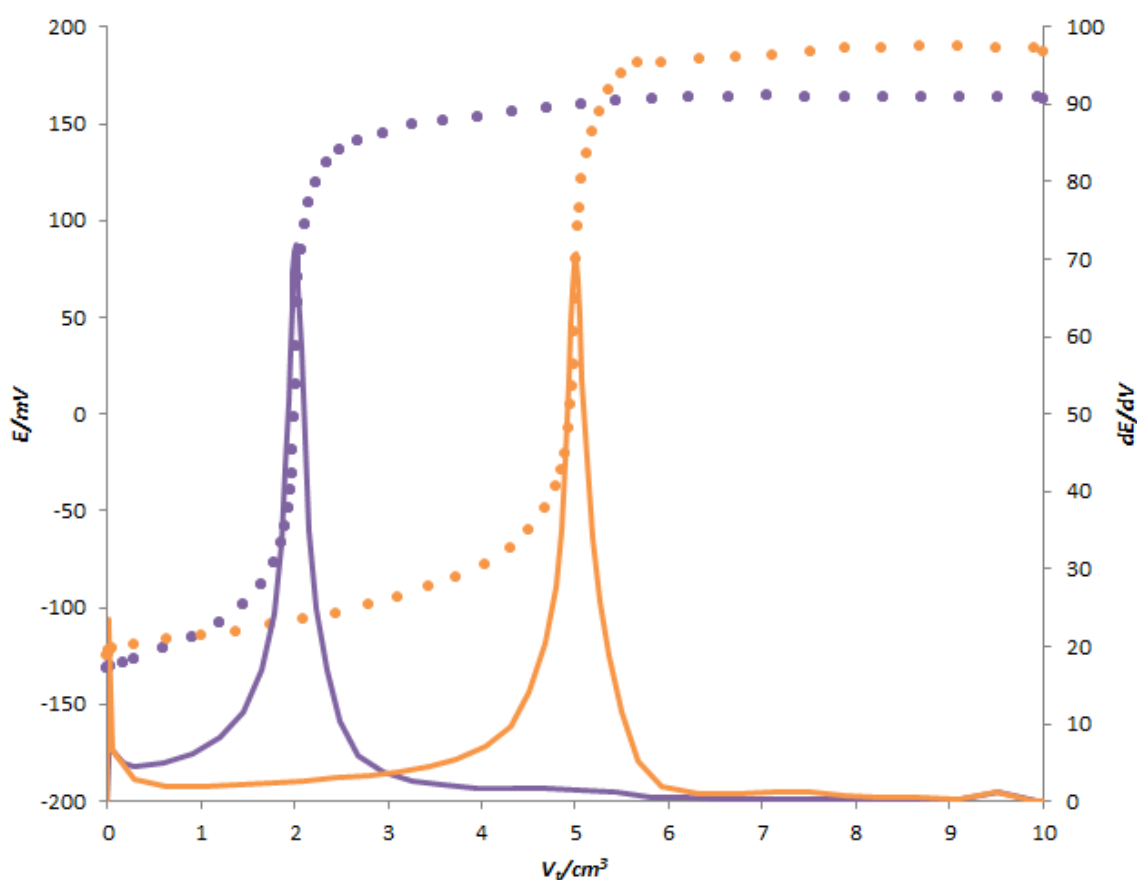
	CPC	
	EP1/cm ³	E(EP1)/mV
\bar{x}	2,2708	-45,8800
s	0,06252222	41,581991
RSD (%)	2,753360991	-90,632065
$\mu (\pm)$	0,054802135	36,447553

3.2. Metoda standardnog dodatka

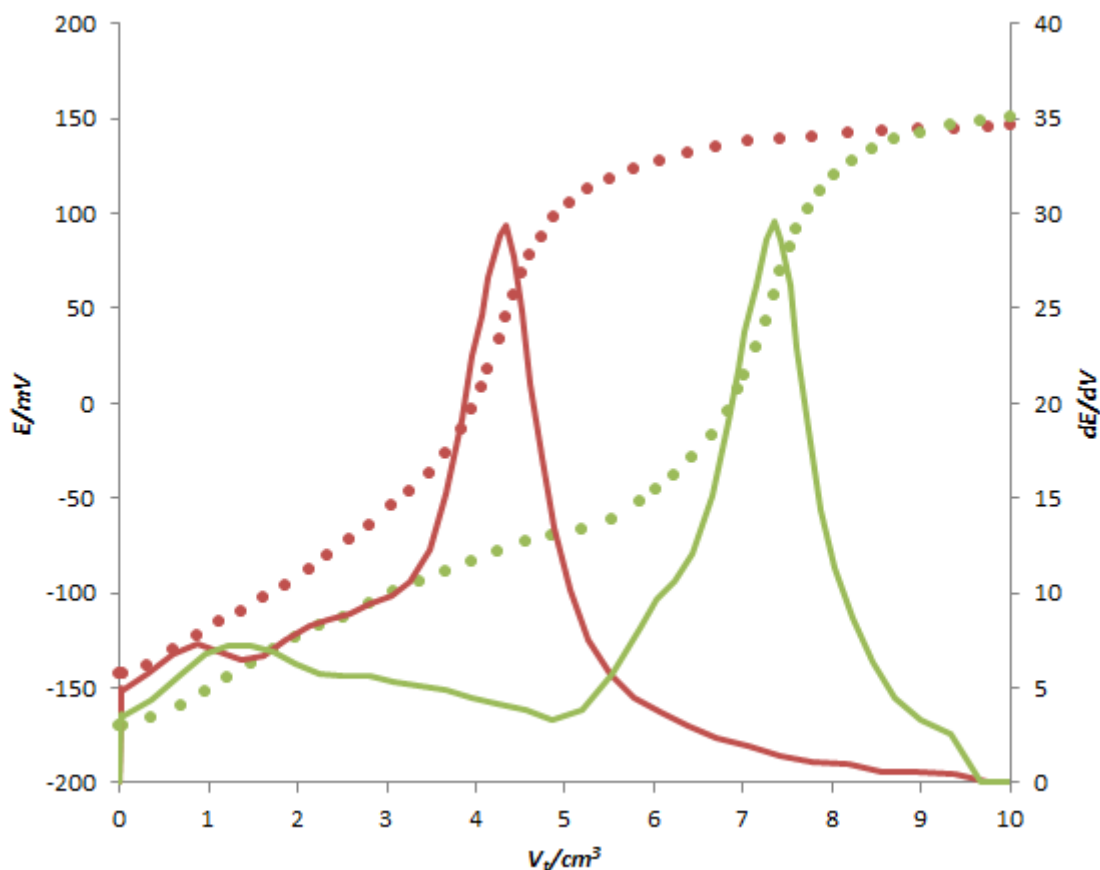
Za određivanje točnosti i preciznosti mjerenja korištena je metoda standardnog dodatka, pri čemu su otopini deterdženta dodavane poznate koncentracije DDS-a ($c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$).

Kao titrans korištena je otopina CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

Prvo su titrirane otopine čistog DDS-a (2 i 5 cm^3 pojedinačno, Slika 11), a zatim je titrirana otopina deterdženta uz dodatak 2 i 5 cm^3 čistog DDS-a (Slika 12). Volumeni utrošenog titransa odgovarali su zbroju volumena titransa utrošenog za pojedinačne titracije čistog deterdženta i čistog DDS-a.



Slika 11. Titracijske krivulje (E/mV) dobivene titracijom vodene otopine NaDDS-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ otopinom CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (\bullet 2 cm^3 NaDDS + 23 cm^3 H_2O , \bullet 5 cm^3 NaDDS + 20 cm^3 H_2O) i derivacijske krivulje (dE/dV) za određivanje točke ekvivalencije pri tim titracijama (— 2 cm^3 NaDDS + 23 cm^3 H_2O , — 5 cm^3 NaDDS + 20 cm^3 H_2O)



Slika 12. Titracijske krivulje dobivene titracijom vodene otopine deterdženta i NaDDS-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (\bullet $10 \text{ cm}^3 \text{ BF} + 2 \text{ cm}^3 \text{ NaDDS} + 13 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, \bullet $10 \text{ cm}^3 \text{ BF} + 5 \text{ cm}^3 \text{ NaDDS} + 10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$) otopinom CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ i derivacijske krivulje za određivanje točke ekvivalencije pri tim titracijama (— $10 \text{ cm}^3 \text{ BF} + 2 \text{ cm}^3 \text{ NaDDS} + 13 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, — $10 \text{ cm}^3 \text{ BF} + 5 \text{ cm}^3 \text{ NaDDS} + 10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$)

Rezultati mjerenja dani su u tablicama 2 i 3. Svi rezultati dobiveni su na temelju 5 ponavljanja. Utrošak titransa u završnoj točki računat je iz derivacijske krivulje.

Tablica 2. Statistika vrijednosti dobivenih potenciometrijskim titracijama vodene otopine NaDDS-a ($2 \text{ cm}^3 \text{ NaDDS} + 23 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, $5 \text{ cm}^3 \text{ NaDDS} + 20 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$) koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ otopinom CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

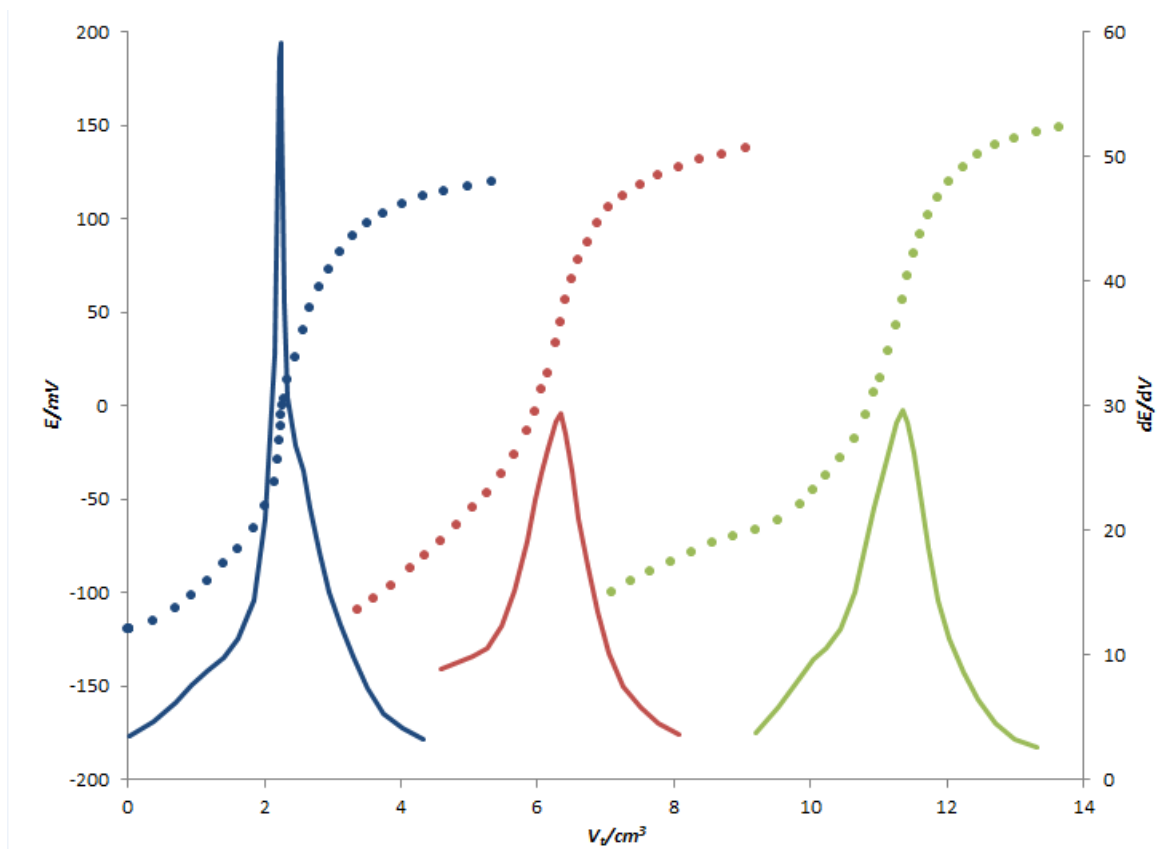
	NaDDS			
	2 cm^3		5 cm^3	
	EP1/ cm^3	E(EP1)/mV	EP1/ cm^3	E(EP1)/mV
\bar{x}	2,0126	19,8200	5,0000	38,5600
s	0,009595155	4,5620171	0,018455704	19,617288
RSD (%)	0,476749462	23,017241	0,369117027	50,87471
$\mu (\pm)$	0,00841037	3,9987108	0,01617684	17,194995

Tablica 3. Statistika vrijednosti dobivenih potenciometrijskim titracijama vodene otopine deterđženta i NaDDS-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ($10 \text{ cm}^3 \text{ BF} + 2 \text{ cm}^3 \text{ NaDDS} + 13 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, $10 \text{ cm}^3 \text{ BF} + 5 \text{ cm}^3 \text{ NaDDS} + 10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$) otopinom CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

	BF + NaDDS			
	$2 \text{ cm}^3 \text{ NaDDS} + 13 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$		$5 \text{ cm}^3 \text{ NaDDS} + 10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$	
	EP2/ cm^3	E(EP2)/mV	EP2/ cm^3	E(EP2)/mV
\bar{x}	4,3565	48,5000	7,3753	56,4800
s	0,040528175	10,03369324	0,03108009	4,220426519
RSD (%)	0,93028356	20,6880273	0,421406666	7,472426556
$\mu (\pm)$	0,035523859	8,794758289	0,0272424	3,699298975

3.3. Usporedba rezultata

Slika 13 prikazuje usporedbe svih krivulja potenciometrijskih titracija ispitivanog deterđženta s istom koncentracijom titransa, CPC-a ($c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), te usporedbe dobivenih derivacijskih krivulja. Može se vidjeti da su na sve tri titracijske krivulje točke infleksije dobro definirane, te da su skokovi potencijala zadovoljavajuće visine.



Slika 13. Titracijske (E/mV) krivulje dobivene titracijama otopine deterdženta otopinom CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (• čisti deterdžent, • deterdžent + 2 cm^3 NaDDS, • deterdžent + 5 cm^3 NaDDS) i derivacijske krivulje (dE/dV) za određivanje točke ekvivalencije pri tim titracijama (— čisti deterdžent, — deterdžent + 2 cm^3 NaDDS, — deterdžent + 5 cm^3 NaDDS).
Neke krivulje su horizontalno pomaknute radi jasnijeg prikaza.

Rezultati dobiveni potenciometrijskim titracijama ispitivanog deterdženta korištenjem CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ kao titransa prikazani su u tablici 4. Na temelju dobivenih vrijednosti možemo zaključiti da je korišteni DDA-TPB senzor vrlo točan i precizan.

Tablica 4. Rezultati potenciometrijskih titracija deterdženta korištenjem CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ kao titransa

		BF	
	AS nađeno (M)	$9,08 \cdot 10^{-4}$	
NaDDS		2 cm ³	5 cm ³
	Dodano (mol)	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
	Nađeno (mol)	$8,34 \cdot 10^{-6}$	$2,04 \cdot 10^{-5}$
	Iskorištenje (%)	104,3	102,0

4. Zaključak

Određivanje anionskih tenzida u realnom sustavu provedeno je koristeći nov, jednostavan i precizan potenciometrijski senzor koji je konstruiran od ionskog para DDA-TPB kao elektroaktivne komponente te *o*-NPOE kao plastifikatora uklopljenog u PVC membranu.

Kao analit pri potenciometrijskim titracijama korišten je praškasti deterdžent BF čime je ispitana primjenjivost senzora za određivanje AS u realnim sustavima. CPC ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³) je korišten kao titrans u svim titracijama. Poznate količine NaDDS-a dodane su u otopinu deterdženta kako bi se ispitao utjecaj ostalih sastojaka deterdženta na određivanje AS. Dobivene titracijske krivulje za otopine uzoraka korištenjem potenciometrijskog senzora (ionsko-selektivne elektrode s DDA-TPB senzorskim materijalom) kao detektora završne točke, pokazuju visok skok potencijala dajući pouzdanu završnu točku dobivenu metodom prve derivacije. Točke infleksije su oštre i dobro definirane za sve titracijske krivulje.

Na temelju dobivenih rezultata možemo zaključiti da je korišten DDA-TPB senzor vrlo točan i precizan i može se uspješno koristiti za određivanje anionskih tenzida u realnim sustavima.

5. Literatura

1. M. Sak-Bosnar, Odabrana poglavlja analitičke kemije, http://kemija.unios.hr/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/ODABRANA_POGLAVLJA_ANALITICKE_KEMIJE.ppt (29.9.2014.)
2. M. Sak-Bosnar, Analitička kemija 2, http://kemija.unios.hr/nastava/nastavni_materijali/analiticka_kemija_1_2_studij_kemije/poglavlje_15_elektroanalitičke_metode.ppt (29.9.2014.)
3. D. A. Skoog, F. J. Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
4. M. Sak-Bosnar, Analitička kemija 1, Poglavlje 3 Uzimanje uzoraka i obrada analitičkih podataka [PPT]
5. M. Sak-Bosnar, Analitička kemija 1, Poglavlje 6 Aktivitet i koncentracija [PPT], Poglavlje 7 Ravnoteža kiselina i baza [PPT]
6. http://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (29.9.2014.)
7. O. Galović, M. Samardžić, S. Petrušić, M. Sak-Bosnar, A New Sensing Material for the Potentiometric Determination of Anionic Surfactants in Commercial Products, Int. J. Electrochem. Sci., 9 (2014) 3802 – 3818