

Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za Kemiju

Preddiplomski studij kemije

Tomislav Perković

**Odabir titransa za određivanje anionskih tenzida novim potenciometrijskim  
senzorom**

(Titrant selection for anionic surfactant determination with the new potentiometric sensor)

Završni rad

Mentor: Doc.dr.sc. Mirela Samardžić

Neposredni voditelj: Dr. sc. Olivera Galović

Osijek, 2014. godina

## Sažetak:

Tenzidi ili površinske tvari su bifunkcionalni organski spojevi koji se sastoje od hidrofilnog i hidrofobnog dijela. Zbog tog svojstva imaju tendenciju skupljanja na granici dviju faza. Tenzidi se dijele na kationske, anionske, neionske i amfolitske. Anionski tenzidi su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju dajući negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Anionski tenzidi se mogu određivati pomoću titracijskih metoda, spektrofotometrijskih metoda, kromatografskih metoda, itd. Pri određivanju anionskih tenzida titracijskim metodama, danas se najčešće koriste ionsko-selektivne elektrode (ISE) kao potenciometrijski senzori. Pri potenciometrijskom određivanju anionskih tenzida koristili smo ionsko-selektivnu elektrodu čija je membrana sadržavala ionski par dimetildioktadecilamonijev-tetrafenilborat (DMDODA-TPB). Određivali smo utjecaj titransa na oblik titracijskih krivulja u cilju određivanja najpovoljnijeg titransa. Kao titranse smo koristili cetilpiridinijev klorid (CPC), 1,3-didecil-2-metilimidazolijev klorid (DMIC), Hyamine i heksadeciltrimetilamonijev bromid (CTAB) koncentracije  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Kao analiti su korištene otopine natrijeva dodecilsulfata (NaDDS) i natrijeva dodecilbensensulfonata (NaDBS) koncentracije  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ .

Ključne riječi: anionski tenzidi, potenciometrijske titracije, ionsko-selektivne elektrode

**Abstract:**

Surfactants or surface-active agents are bifunctional organic compounds consisting of hydrophilic and hydrophobic interactions. Due to that attribute they have a tendency of aggregating on the boundary of two phases. There are four types of surfactants: cationic, anionic, nonionic and ampholytic. Anionic surfactants are surface-active agents that have one or more functional groups that ionize in water solutions, giving negatively charged surface active organic ions. Anionic surfactants may be determined by means of titration method of analysis, spectrophotometric methods, chromatographical methods, etc. In determining anionic surfactants through applying the titration method of analysis, in the present day, ion-selective electrodes (ISE) are most frequently used as potentiometric sensors. For potentiometric determination of anionic surfactants, we applied an ion-selective electrode whose membrane had contained ion pair dimethyldioctadecylammonium-tetraphenylborate (DMDODA-TPB). We determined the impact of titrants on the titration curves in order to determine the most favorable titrant. As titrants we used cetylpyridinium chloride (CPC), 1,3-didecyl-2-methylimidazolium chloride (DMIC), Hyamin and hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) at concentration of  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Sodium dodecyl sulfate (NaDDS) and sodium dodecylbenzenesulfonate (NaDBS) at concentrations of  $4 \times 10^{-3} \text{ mol / dm}^3$  were used as analytes.

Key words: anionic surfactants, potentiometric titration, ion-selective electrode

## Sadržaj

1	Uvod.....	1
1.1	Tenzidi .....	1
1.2	Anionski tenzidi .....	2
1.3	Metode za određivanje anionskih tenzida.....	3
1.4	Potenciometrijska titracija .....	3
1.4.1	Ionsko selektivne elektrode .....	5
2	Eksperimentalni dio.....	6
2.1	Reagensi.....	6
2.2	Aparatura .....	7
2.3	Postupak i uvjeti titracije .....	8
3	Rezultati i rasprava.....	9
3.1	Titracija čistih sustava DMIC-om.....	9
3.2	Titracija čistih sustava CPC-om.....	11
3.3	Titracija čistih sustava Hyamine-om .....	13
3.4	Titracija čistih sustava CTAB-om .....	15
3.5	Usporedba ispitanih titransa.....	17
4	Zaključak.....	20
5	Literatura .....	21

# 1 Uvod

## 1.1 Tenzidi

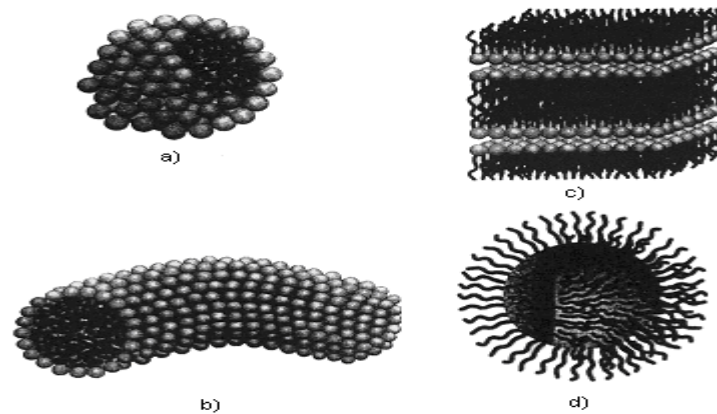
Tenzidi ili površinski aktivne tvari su bifunkcionalni organski spojevi koji se sastoje od hidrofilnog i hidrofobnog dijela. Zbog tog svojstva imaju tendenciju skupljanja na granici dviju faza.

Za tenzide se kaže da imaju glavu i rep (Slika 1.). Glava je hidrofilna (sklona je vodi). Hidrofilni ostaci su električni nabijeni ili su neutralne polarne skupine. Rep je hidrofoban (odbija vodu). Rep čini dugački ugljikovodični lanac, najčešće od 8 do 20 ugljikovih atoma. Tenzidi se odlikuju dvama važnim svojstvima: adsorpcija i molekulsko samoudruživanje. Tenzidi se dijele na kationske (kvaterne amonijeve soli), anionske (alkilbenzensulfonati), neionske (etoksilati masnih alkohola) i amfolitske (alkilbetaini) [1].



Slika 1. Shema molekule tenzida

Adsorpcija je tendencija molekula tenzida da se sakupljaju na granici dviju faza. Tenzidi se obično nalaze na granici uljne i vodene faze. Hidrofilni dio okrenut je vodi, a hidrofobni uljnoj fazi. Molekule tenzida imaju sposobnost molekulskog samoudruživanja, te se udružuju organizirane strukture (Slika 2.).



Slika 2. Prikaz oblika micela: a) i d) sferna, b) cilindrična i c) dvosloj

To uključuje stvaranje micela, dvosloja i tekućih kristala. Formiranje micela dopušta hidrofobnim dijelovima da budu izvan vode, hidrofилnim glavama da ostanu u vodi. Tenzidi egzistiraju kao monomeri do jedne granične koncentracije, koja se naziva kritična koncentracija za stvaranje micela (CMC). To je jedno od najvažnijih svojstava tenzida [3].

## 1.2 Anionski tenzidi

Anionski tenzidi su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju dajući negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Djelotvorniji su od ostalih vrsta tenzida, posebno za uklanjanje zaprljanja s prirodnih tkanina. Lako se raspršuju i kao takvi se koriste u praškastim detergentima. Prema kemijskoj strukturi lipofilnog dijela molekule, anionski tenzidi se dijele na: sapune, alkilbenzensulfonate, linearne alkilbenzensulfonate, alkilsulfati alkilsulfate masnih alkohola, sekundarne alkansulfonate, olefinsulfonate, metiletersulfonate. Alkilbenzensulfonati (ABS) je uobičajeni izraz za anionske tenzide s razgranatim alkilnim lancem. Teško se razgrađuju. Linearni alkilbenzensulfonati (LAS) se lako i brzo razgrađuju u aerobnim uvjetima [1].

### 1.3 Metode za određivanje anionskih tenzida

Anionski tenzidi se mogu određivati pomoću titracijskih metoda (vizualne, potenciometrijske i turbidimetrijske titracije), spektrofotometrijskih metoda (MBAS-metoda), kromatografskih metoda i analizom injektiranjem u protok.

Titracijske metode su među prvima našle široku primjenu u kvantitativnoj analizi ionskih tenzida [1]. Zasnivaju se na stvaranju ionskih asocijata anionskih tenzida s kationskim titransima, najčešće velikim molekulama nekog kationskog tenzida (Jednadžba 1):



$\text{Cat}^+$ : veliki kationi

$\text{An}^-$ : anioni anionskih tenzida.

Određivanje završne točke može biti vizualno u prisustvu indikatora, ili instrumentalno uz odgovarajući senzor (potenciometrijski, turbidimetrijski, tenzidimetrijski, optički) [2].

### 1.4 Potenciometrijska titracija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala između referentne i indikatorske elektrode uz ravnotežne uvijete. Potenciometrijsko određivanje tenzida se zasniva na njihovoj sposobnosti formiranja ionskih asocijata s ionima suprotnog naboja (Jednadžba 1).

Ionski asocijati (ionski parovi) su obično netopljivi u vodi i mogu se ekstrahirati s nepolarnim otapalima. Pri mjerenju kroz sustav ne teče struja, odnosno struja je toliko mala da ne utječe na mjerljivo stanje ravnoteže na elektrodama. Mjereni potencijal proporcionalan je logaritmu aktiviteta analita [2]. Referentna elektroda je elektroda čiji je potencijal poznat i potpuno neovisan o koncentraciji analita. Kao referentne elektrode najčešće koriste kalomelova ili srebro/srebro klorid elektroda. One pri prolasku malih struja zadržavaju konstantan potencijal. Standardna vodikova elektroda je univerzalna referentna elektroda u odnosu na koju se izražavaju potencijali ostalih referentnih

elektroda. Dogovorom je određeno da je referentna elektroda uvijek anoda. Umjesto standardne vodikove elektrode, u praksi se, radi jednostavnosti, često koriste sekundarne referentne elektrode. Indikatorska elektroda je radna elektroda čiji potencijal ovisi o koncentraciji ispitivane vrste u otopini. Većina indikatorskih elektroda daje visoko selektivan odziv na ione analita, koji bi u idealnom slučaju trebao biti brz i reproducibilan. Indikatorske elektrode dijele se na metalne (djeluju prijelazom elektrona površinom kojom se dodiruju elektroda i otopina) i membranske (djeluju prijelazom iona s jedne strane membrane na drugu) [1]. Elektrode s tekućom membranom su podgrupa membranskih elektroda. Kod membranskih elektroda naboj prenose ioni između otopine analita i izmjenjivačke tvari u membrani. Potencijal nastaje kao posljedica razlike aktiviteta analita iz unutrašnje i vanjske otopine [2].

Potencijal indikatorske elektrode određen je Nernstovim izrazom (Jednadžba 2):

$$E = E^0 + \frac{2,303 \cdot RT}{nF} \log a \quad (2)$$

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,  $96500 \text{ C}$

$a$  = 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 unutar neidealnog sustava i predstavlja efektivnu koncentraciju iona, koja je obično manja od stvarne koncentracije [2].



### 1.4.1 Ionsko selektivne elektrode

Ionsko-selektivne elektrode (*ion-selective electrode*, ISE) su elektrokemijski senzori koji omogućavaju potenciometrijsko određivanje analita. Pokazuju selektivan odziv na neki od iona prisutnih u otopini. Potencijal takve elektrode logaritamski ovisi o aktivitetu iona na kojeg je elektroda selektivna [1].

Mjerenje ionsko-selektivnom elektrodom se izvodi u elektrokemijskoj mjernoj ćeliji koja se sastoji od dva galvanska polučlanka: ionsko-selektivne elektrode i referentne elektrode. Za osjetljivo i selektivno prepoznavanje određene ionske vrste odgovorna je membrana. Prema sastavu membrane, ionsko-selektivne elektrode se mogu podijeliti na elektrode sa čvrstom membranom i elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom.

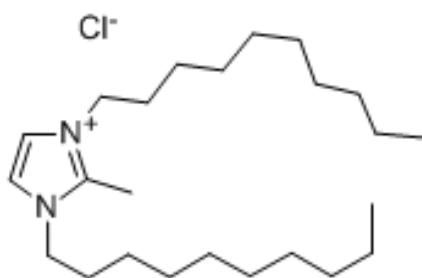
Elektrode sa čvrstom membranom su elektrode čija je membrana sastavljena od jedne ili više kristaličnih tvari. Potencijal takve membrane ovisan je o koncentraciji iona prenosioca naboja uz njenu površinu.

Elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom su elektrode čija membrana sadrži tvar koja posjeduje sposobnost izmjene iona. Ove elektrode 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 membrane određen je izmjenom iona iz otopine s ionima vezanim na izmjenjivačku tvar u membrani [4].

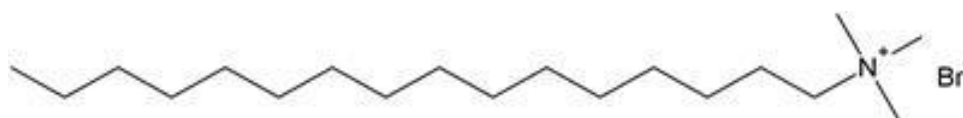
## 2 Eksperimentalni dio

### 2.1 Reagensi

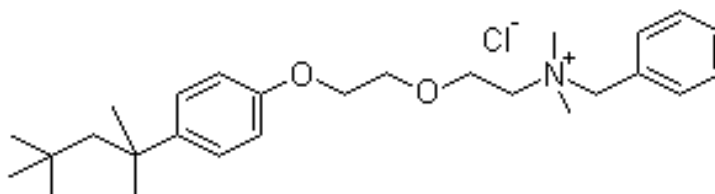
Otopine 1,3-didecil-2-metilimidazolijev klorid (DMIC, Fluka, Švicarska, Slika 3.), cetilpiridinijev klorid (CPC, Merck, Njemačka, Slika 4.), Hyamine 1622, (benzetonijski klorid, diizobutilfenoksietoksietildimetilbenzil-amonijev klorid), Fluka, Švicarska, Slika 5.), heksadeciltrimetilamonijev bromid (CTAB, Fluka, Švicarska, Slika 6.), koncentracija  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , su korištene kao titranti. Kao analiti su korištene otopine natrijeva dodecilsulfata (NaDDS) i natrijeva dodecilbensulfonata (NaDBS) koncentracija:  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Plastificirana PVC membrana ionsko selektivne elektrode sadrži (DMDODA-TPB) ionski par kao elektroaktivnu komponentu, *o*-nitrofeniloktiletar (*o*-NPOE) kao plastifikator i PVC (Slika 7.). Unutrašnji elektrolit ISE je NaCl, koncentracije  $3 \text{ mol/dm}^3$ .



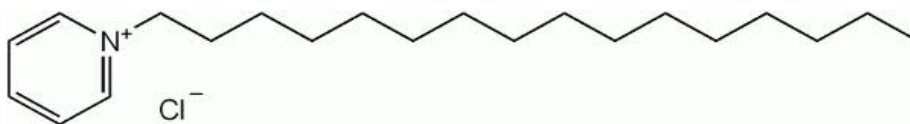
Slika 3. DMIC,  $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{ClN}_2$ ,  $M_r = 399,10$ ;  $w \geq 95,0\%$



Slika 4. CTAB,  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ ,  $M_r = 364,45$ ;  $w \geq 96,0\%$



Slika 5. Hyamine 1622,  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{ClNO}_2$ ,  $M_r = 448,08$ ;  $w \geq 96,0\%$



Slika 6. (CPC), C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>ClN, Mr = 358,00; w = 99,0 – 102,0%



Slika 7. Izrada membrane ionsko selektivne elektrode[1]

Svi korišteni kationski tenzidi bili su analitičke čistoće. Sve otopine priređene su u deioniziranoj vodi.

## 2.2 Aparatura

Za izvođenje potenciometrijskih titracija korišten je automatski univerzalni titrator (794 Basic Titrimo) uz pripadajuću izmjenjivu jedinicu za doziranje (806 Exchange unit) i magnetsku mješalicu (728 Stirer Titration Stirer). Uređaj je kontroliran komercijalnim programom Tiamo 1.1.. Sva aparatura korištena u eksperimentu je proizvodnje Metrohm, Švicarska (Slika 8.).



*Slika 8. Korištena aparatura*

Za mjerenje je korištena vlastito izrađena ionsko-selektivna elektroda s tekućom membranom. Kao senzorski materijal ionsko-selektivne elektrode korišten je DMDODA-TPB, a unutrašnji elektrolit bio je natrijev klorid koncentracije  $3 \text{ mol/dm}^3$ . Kao referentna elektroda, korištena je srebro/srebrov (I) klorid elektroda čiji je unutrašnji elektrolit bila otopina kalijeva klorida (KCl) koncentracije  $3 \text{ mol/dm}^3$ .

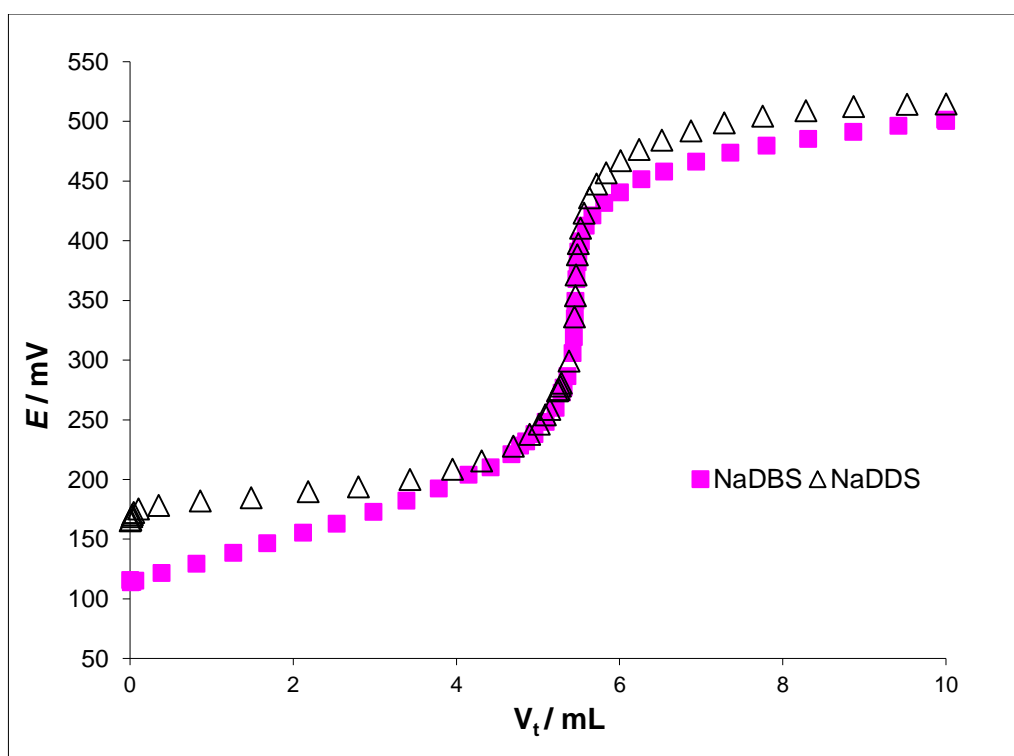
### **2.3 Postupak i uvjeti titracije**

Ispitali smo utjecaj titransa na određivanje anionskih tenzida u čistim sustavima s ionsko-selektivnom elektrodom koja sadrži DMDODA-TPB senzorski materijal. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi koristeći magnetsku mješalicu, bez podešavanja ionske jakosti i pH. Titracije su provedene tako da se u 5 mL NaDDS-a koncentracije  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  dodalo 20 mL destilirane vode. Kao titransi upotrebljene su otopine CPC-a, DMIC-a, Hyamine-a i CTAB-a koncentracija  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Isto je ponovljeno i s NaDBS-om kao analitom. Titracijske krivulje su konstruirane kao ovisnost elektrodnog potencijala o volumenu titranta pomoću programa Microsoft Office Excel 2007. Za svaki uzorak NaDDS-a i NaDBS-a napravljena je serija od 5 titracija. Titrator je podešen za rad u DET modu (*dynamic titration*), uz pomak naponskog signala (*signal drift*) od 5 i 10 mV/min. Vrijeme uspostavljanja ravnoteže je 120 s.

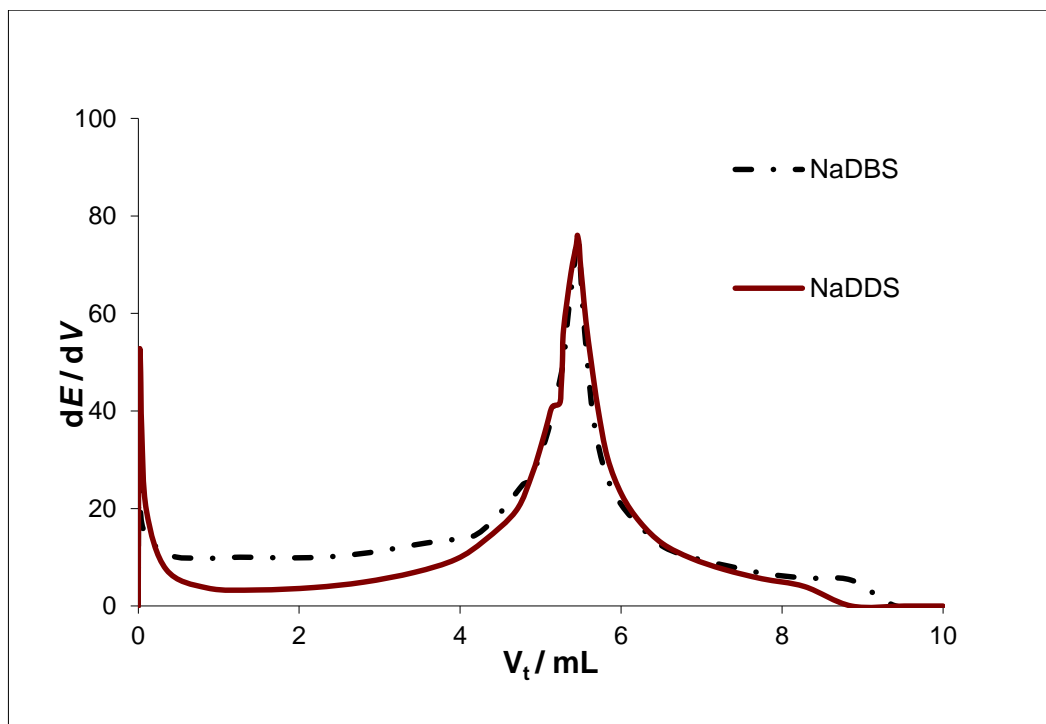
### 3 Rezultati i rasprava

#### 3.1 Titracija čistih sustava DMIC-om

Kao indikator točke ekvivalencije u potenciometrijskim titracijama korištena je DMDODA-TPB elektroda. Titrant je otopina DMIC-a koncentracije  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , dok su analiti bili NaDBS i NaDDS koncentracije  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Rezultati mjerenja prikazani su pomoću titracijskih i derivacijskih krivulja na slikama 9 i 10.



Slika 9. Titracijske krivulje dobivene korištenjem otopina NaDDS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  i NaDBS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  kao analita i otopine DMIC-a  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  kao titransa



Slika 10. Derivacijske krivulje ( $\Delta E / \Delta V$ ) za određivanje točke ekvivalencije pri potenciometrijskoj titraciji otopine NaDDS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  i NaDBS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  s otopinom DMIC-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

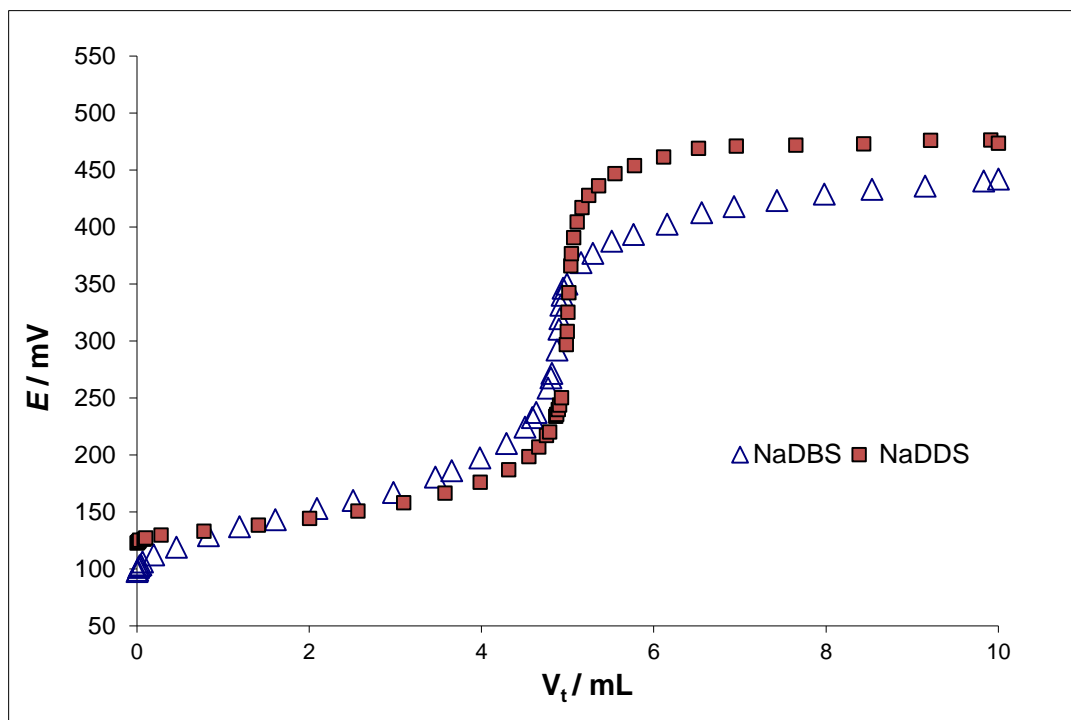
Rezultati mjerenja dani su u Tablici 1. Svi rezultati dobiveni su na temelju 5 mjerenja. Utrošak titransa u završnoj točki računat je iz derivacijske krivulje.

Tablica 1. Statistika vrijednosti dobivenih potenciometrijskim titracijama otopine NaDDS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  i NaDBS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  s otopinom DMIC-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

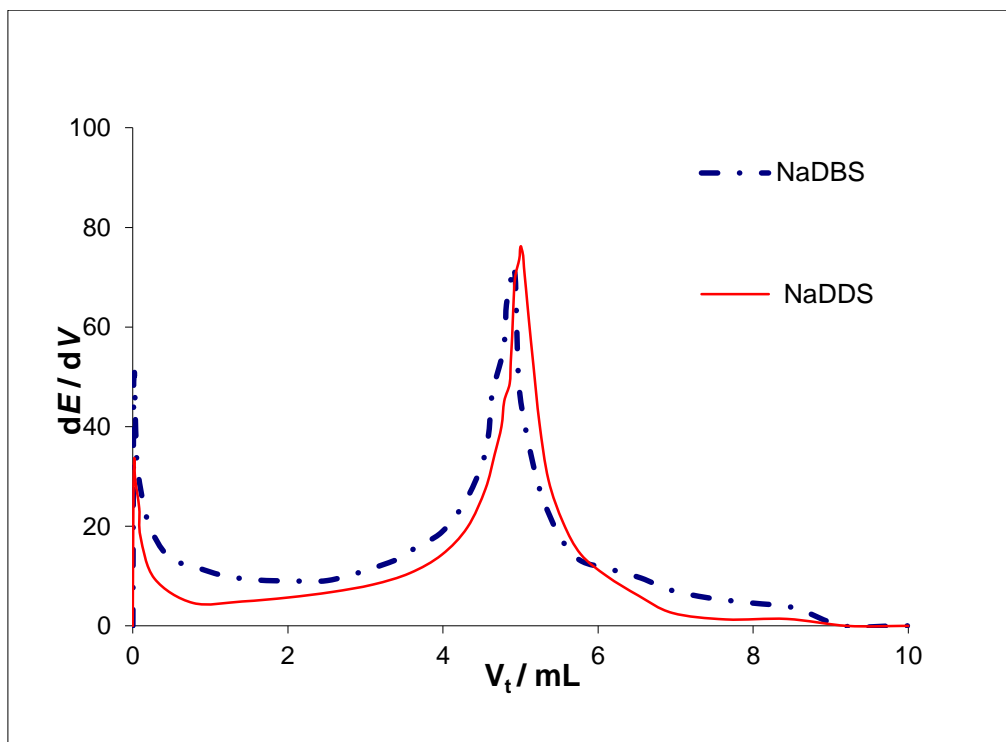
	NaDDS	NaDDS	NaDBS	NaDBS
	EP1/mL	E(EP1)/mV	EP1/mL	E(EP1)/mV
<b>Average</b>	<b>5,4260</b>	<b>336,740</b>	<b>5,4734</b>	<b>355,6600</b>
<b>SD</b>	<b>0,040772025</b>	<b>18,80287</b>	<b>0,013126805</b>	<b>10,19107</b>
<b>RSD (%)</b>	<b>0,75141401</b>	<b>5,583795</b>	<b>0,239827323</b>	<b>2,865398</b>
<b>Confidence (<math>\pm</math>)</b>	<b>0,035737599</b>	<b>16,48114</b>	<b>0,01150594</b>	<b>8,932707</b>

### 3.2 Titracija čistih sustava CPC-om

Kao indikator točke ekvivalencije u potenciometrijskim titracijama korištena je DMDODA-TPB elektroda. Titrans je otopina CPC koncentracije  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , dok su analiti bili NaDBS i NaDDS koncentracije  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Rezultati mjerenja prikazani su pomoću titracijskih i derivacijskih krivulja na slikama 11 i 12.



Slika 11. Titracijske krivulje dobivene korištenjem otopina NaDDS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  i NaDBS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  kao analita i otopine CPC-a  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  kao titransa



Slika 12. Derivacijske krivulje ( $\Delta E / \Delta V$ ) za određivanje točke ekvivalencije pri potenciometrijskoj titraciji otopine NaDDS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  i NaDBS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  s otopinom CPC-a  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

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

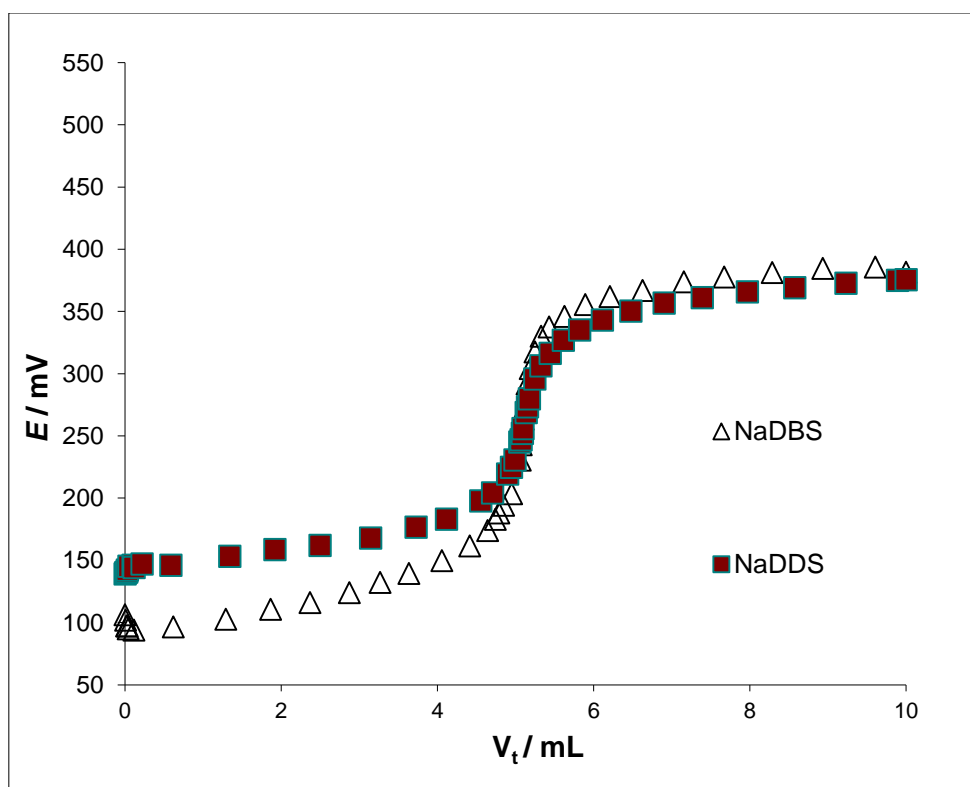
Tablica 2. Statistika vrijednosti dobivenih potenciometrijskim titracijama otopine NaDDS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  i NaDBS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  s otopinom CPC-a  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

	NaDDS	NaDDS	NaDBS	NaDBS
	EP1/mL	E(EP1)/mV	EP1/mL	E(EP1)/mV
<b>Average</b>	<b>4,9906</b>	<b>311,9200</b>	<b>4,9240</b>	<b>352,9800</b>
<b>SD</b>	<b>0,014875315</b>	<b>12,67466</b>	<b>0,023881018</b>	<b>28,68217</b>
<b>RSD (%)</b>	<b>0,298066668</b>	<b>4,063433</b>	<b>0,484988293</b>	<b>8,125722</b>
<b>Confidence (±)</b>	<b>0,013038549</b>	<b>11,10962</b>	<b>0,02093225</b>	<b>25,14057</b>

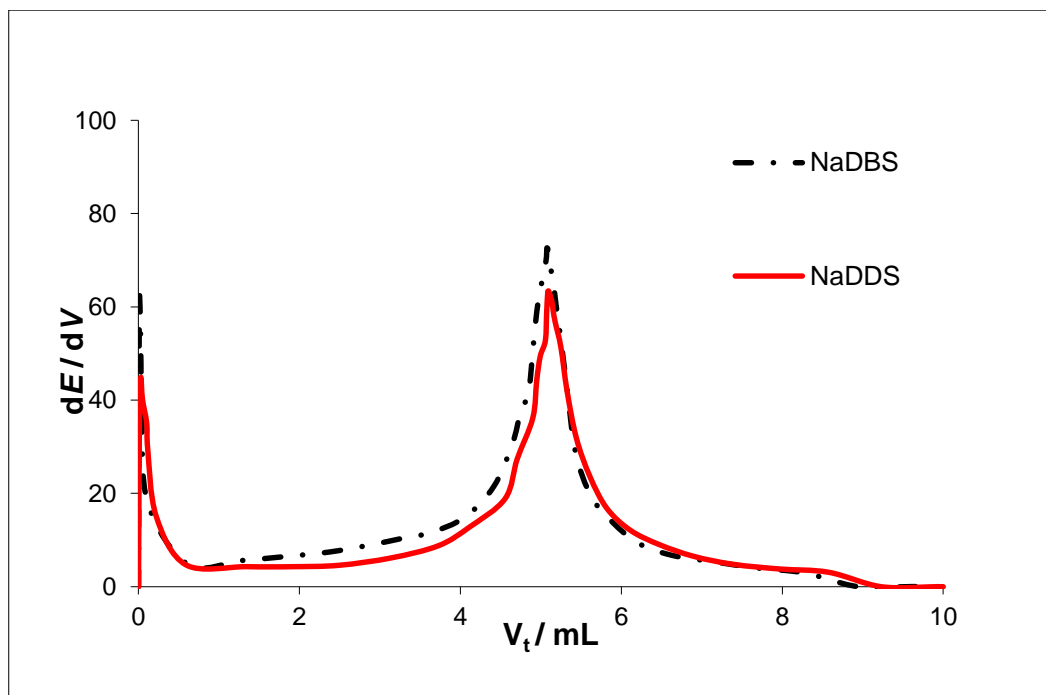


### 3.3 Titracija čistih sustava Hyamine-om

Kao indikator točke ekvivalencije u potenciometrijskim titracijama korištena je DMDODA-TPB elektroda. Titrans je otopina Hyamine koncentracije  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , dok su analiti bili NaDBS i NaDDS koncentracije  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Rezultati mjerenja prikazani su pomoću titracijskih i derivacijskih krivulja na slikama 13 i 14.



Slika 13. Titracijske krivulje dobivene korištenjem otopina NaDDS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  i NaDBS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  kao analita i otopine Hyamine  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  kao titransa



Slika 14. Derivacijske krivulje ( $\Delta E / \Delta V$ ) za određivanje točke ekvivalencije pri potenciometrijskoj titraciji otopine NaDDS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  i NaDBS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  s otopinom Hyamine  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

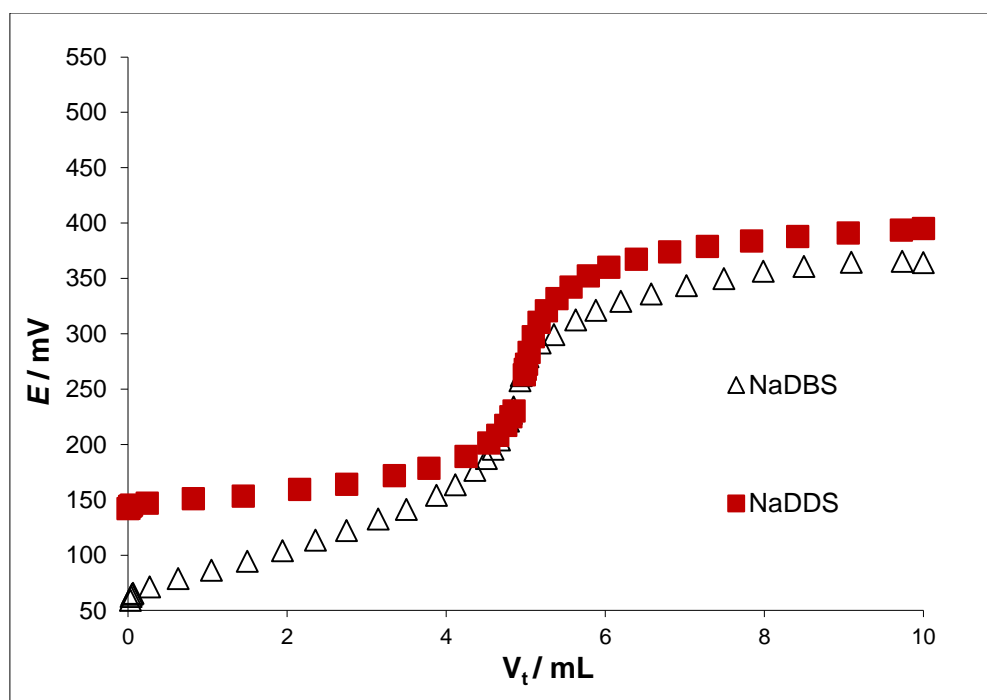
Rezultati mjerenja dani su u Tablici 3. Svi rezultati dobiveni su na temelju 5 mjerenja. Utrošak titransa u završnoj točki računat je iz derivacijske krivulje.

Tablica 3. Statistika vrijednosti dobivenih potenciometrijskim titracijama otopine NaDDS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  i NaDBS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  s otopinom Hyamine  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

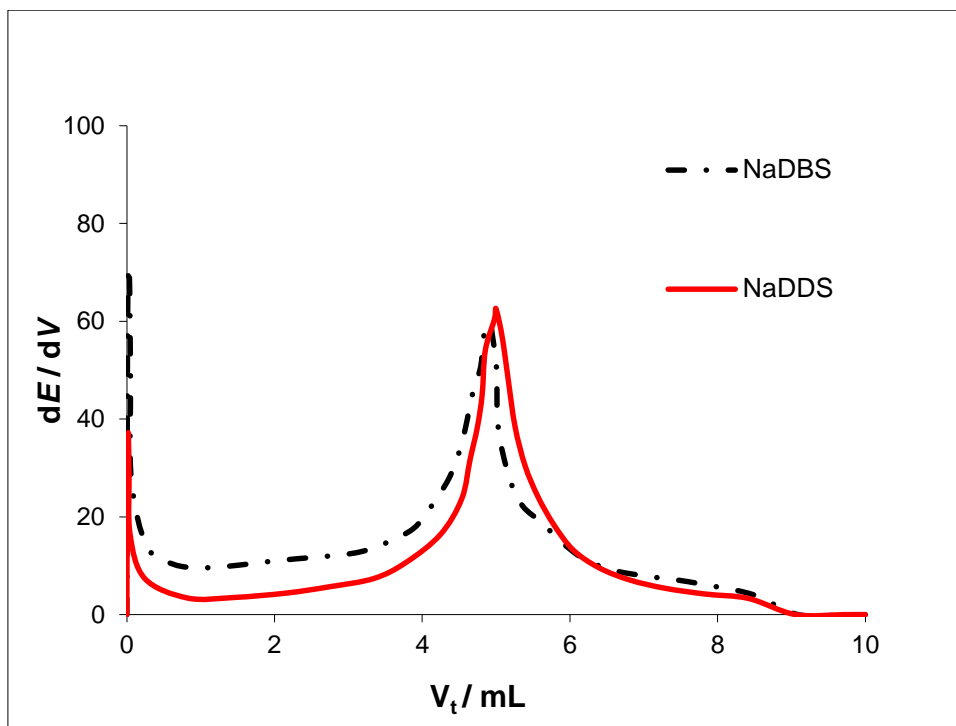
	NaDDS	NaDDS	NaDBS	NaDBS
	EP1/mL	E(EP1)/mV	EP1/mL	E(EP1)/mV
<b>Average</b>	<b>5,0800</b>	<b>258,0750</b>	<b>5,0715</b>	<b>276,1400</b>
<b>SD</b>	<b>0,017502286</b>	<b>3,950844</b>	<b>0,012008455</b>	<b>27,41283</b>
<b>RSD (%)</b>	<b>0,34453318</b>	<b>1,53089</b>	<b>0,236784976</b>	<b>9,927148</b>
<b>Confidence (<math>\pm</math>)</b>	<b>0,015341148</b>	<b>3,463004</b>	<b>0,010525682</b>	<b>24,02796</b>

### 3.4 Titracija čistih sustava CTAB-om

Kao indikator točke ekvivalencije u potenciometrijskim titracijama korištena je DMDODA-TPB elektroda. Titrans je otopina CTAB koncentracije  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , dok su analiti bili NaDBS i NaDDS koncentracije  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Rezultati mjerenja prikazani su pomoću titracijskih i derivacijskih krivulja na slikama 15 i 16.



Slika 15. Titracijske krivulje dobivene korištenjem otopina NaDDS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  i NaDBS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  kao analita i otopine CTAB-a  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  kao titransa



Slika 16. Derivacijske krivulje ( $\Delta E / \Delta V$ ) za određivanje točke ekvivalencije pri potenciometrijskoj titraciji otopine NaDDS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  i NaDBS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  s otopinom CTAB-a  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

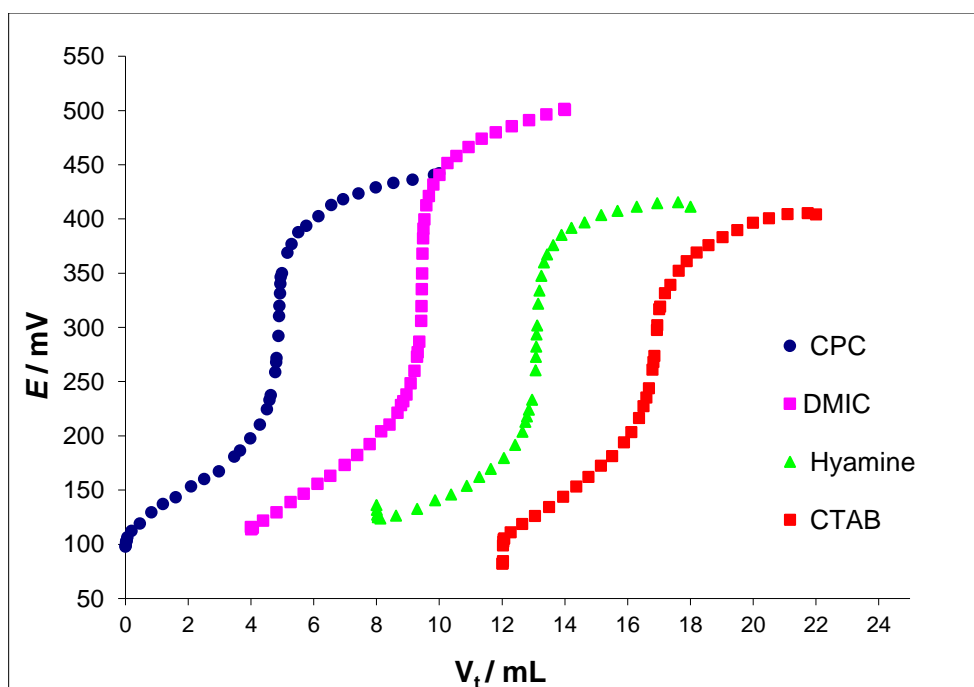
Rezultati mjerenja dani su u Tablici 4. Svi rezultati dobiveni su na temelju 5 mjerenja. Utrošak titransa u završnoj točki računat je iz derivacijske krivulje.

Tablica 4. Statistika vrijednosti dobivenih potenciometrijskim titracijama otopine NaDDS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  i NaDBS-a,  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  s otopinom CTAB  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

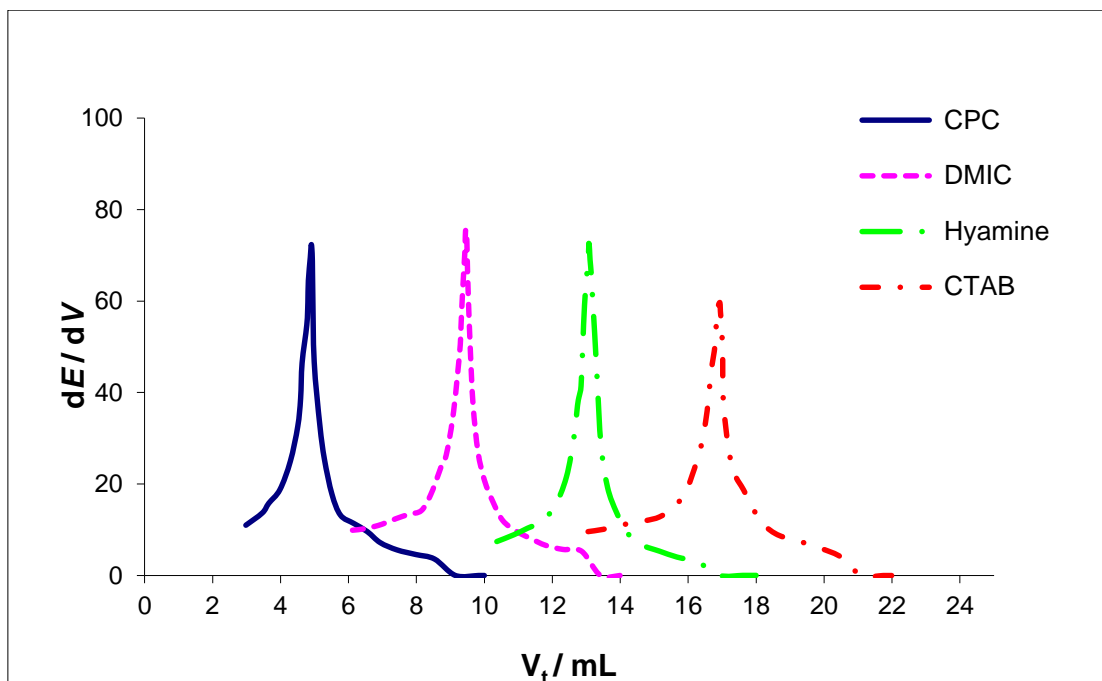
	NaDDS	NaDDS	NaDBS	NaDBS
	EP1/mL	E(EP1)/mV	EP1/mL	E(EP1)/mV
<b>Average</b>	<b>4,9925</b>	<b>263,300</b>	<b>4,9056</b>	<b>248,9800</b>
<b>SD</b>	<b>0,020187818</b>	<b>4,288356</b>	<b>0,051506456</b>	<b>14,48075</b>
<b>RSD (%)</b>	<b>0,404366146</b>	<b>1,628696</b>	<b>1,049952216</b>	<b>5,816028</b>
<b>Confidence (<math>\pm</math>)</b>	<b>0,017695078</b>	<b>3,758841</b>	<b>0,04514657</b>	<b>12,6927</b>

### 3.5 Usporedba ispitanih titransa

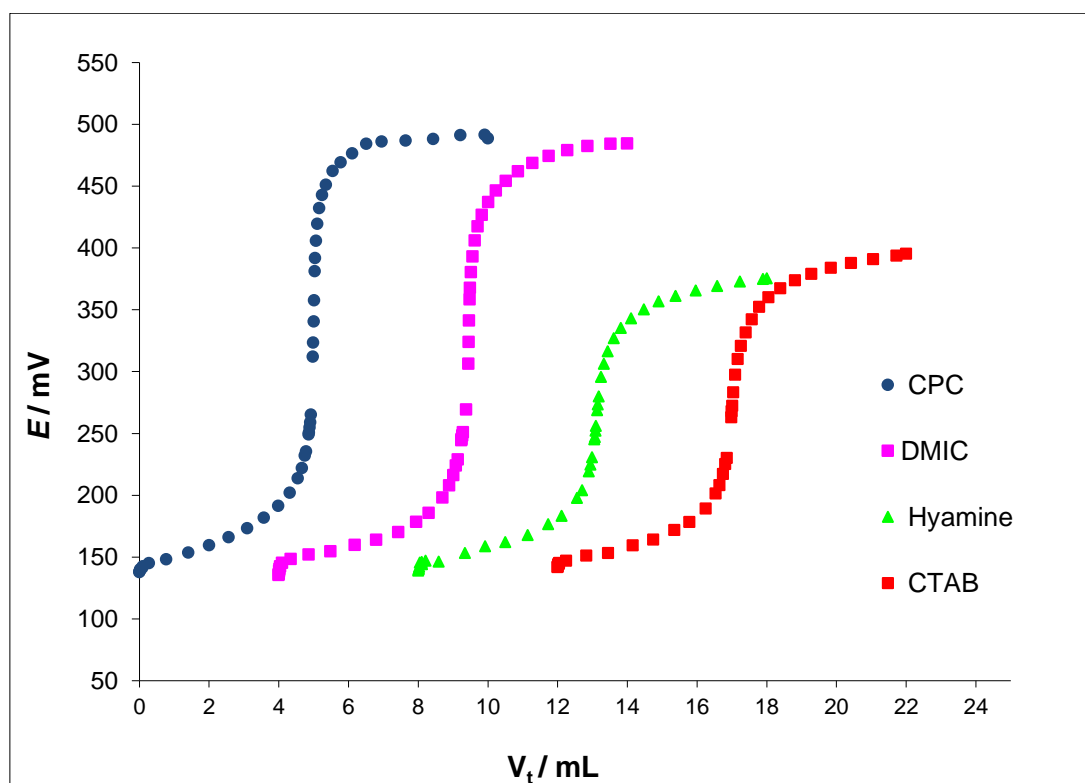
Slike 17, 18, 19 i 20 prikazuju usporedbe svih krivulja potenciometrijskih titracija ispitanih anionskih tenzida s različitim titransima iste koncentracije, te usporedbe dobivenih derivacijskih krivulja. Titracijske krivulje NaDBS pokazale su oštre i dobro definirane infleksije u završnim točkama za korištenu koncentraciju. Skokovi potencijala su bili u području od 240 do 180 mV. Od četiri titransa koja smo koristili CPC je pokazao odlične karakteristike, slične kao i DMIC, ali zbog visoke cijene odabrali smo CPC kao najbolji titrans. Titransi su poredani po opadajućim vrijednostima skoka potencijala u završnim točkama: DMIC > CPC > Hyamine > CTAB. Također pri titraciji NaDDS dobivene su približno iste titracijske krivulje s oštrim infleksijama u završnim točkama. Skokovi potencijala su bili u području od 270 do 200 mV. Titransi su poredani prema opadajućim vrijednostima skokova potencijala u završnim točkama: CPC > DMIC > CTAB > Hyamine.



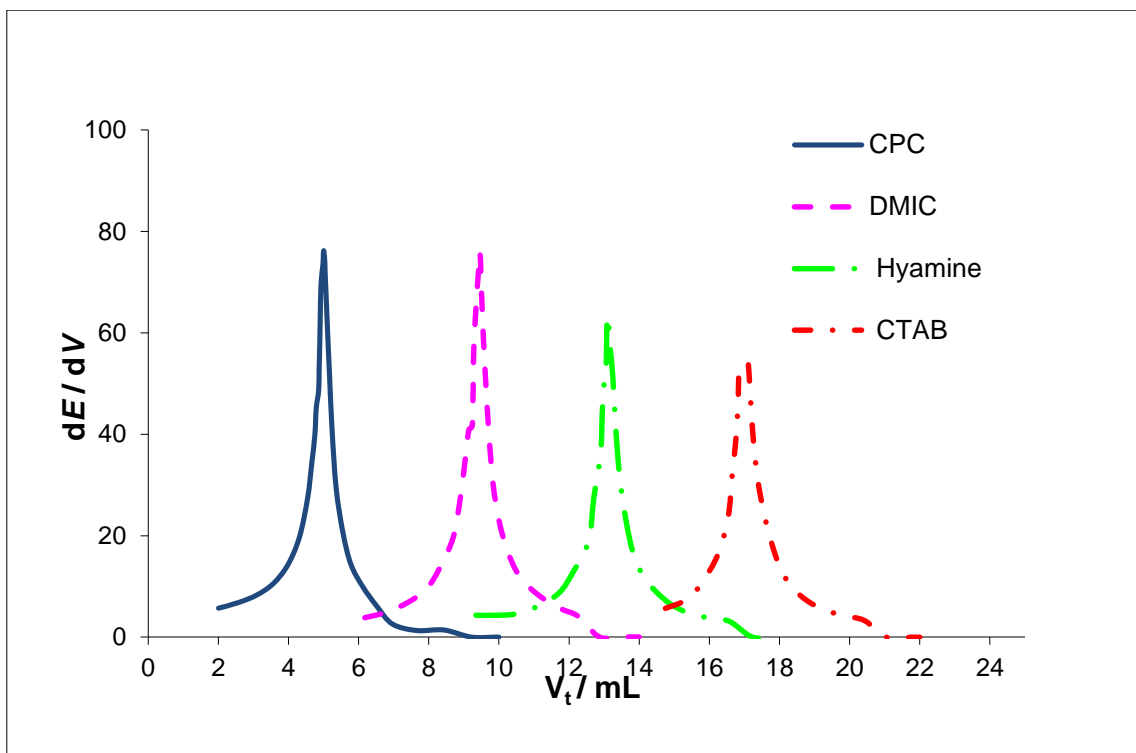
Slika 17. Titracijske krivulje NaDBS-a dobivene koristeći CPC, DMIC, Hyamine i CTAB koncentracije:  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  kao titranse



Slika 18. Derivacijske krivulje ( $\Delta E / \Delta V$ ) za određivanje točke ekvivalencije pri potenciometrijskoj titraciji otopina NaDBS-a dobivene koristeći CPC, DMIC, Hyamine i CTAB koncentracije:  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  kao titranse



Slika 19. Titracijske krivulje NaDDS-a dobivene koristeći CPC, DMIC, Hyamine i CTAB koncentracije:  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  kao titranse



Slika 20. Derivacijske krivulje ( $\Delta E / \Delta V$ ) za određivanje točke ekvivalencije pri potenciometrijskoj titraciji otopina NaDDS-a dobivene koristeći CPC, DMIC, Hyamine i CTAB koncentracije:  $c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  kao titranse

## 4 Zaključak

Ispitali smo utjecaj različitih titransa iste koncentracije na određivanje anionskih tenzida potenciometrijskom titracijom koristeći ISE s novosintetiziranim senzorskim materijalom (DMDODA-TPB). Radili smo paralelne titracije otopina NaDDS i NaDBS koncentracije  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , s otopinama CPC, DMIC, Hyamine i CTAB koncentracije  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Titracijske krivulje NaDDS i NaDBS sa svim ispitanim titransima pokazale su oštre infleksije u završnim točkama. Visine skokova potencijala u točkama ekvivalencije za NaDBS su bile u području od 240 do 180 mV, dok su za NaDDS bile u području od 270 do 200 mV. Kao najbolji titrans izabran je CPC budući da je pri titracijama NaDDS davao najbolje skokove potencijala u točki ekvivalencije. Pri titracijama NaDBS, DMIC je davao nešto veće skokove potencijala u točki ekvivalencije od CPC, no zbog svoje visoke cijene nije izabran kao najbolji titrans.

Na temelju dobivenih eksperimentalnih rezultata za korišteni potenciometrijski senzor (ISE s DMDODA-TPB senzorskim materijom) kao detektor završne točke titracije pri potenciometrijskom određivanju anionskih tenzida, najpovoljniji titrans je CPC.



## 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](http://kemija.unios.hr/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/ODABRANA_POGLAVLJA_ANALITICKE_KEMIJE.ppt) (5.10.2013.)
2. D. A. Skoog, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
3. S. Papić, *Površinski aktivne tvari ili tenzidi*,  
<http://www.fkit.unizg.hr/download/repository/TENZIDI.pdf> (5.9.2013.)
4. R.J. Farn, *Chemistry and technology of surfactants*, Blackwell publishing, Oxford, 2006.
5. Dubravka Madunić-Čačić, Ružica Matešić-Puač, Milan Sak-Bosnar, Z. Grabarić, Determination of Anionic Surfactants in Real Systems Using 1,3-Didecyl-2-Methyl-Imidazolium-Tetraphenylborate as Sensing Material, *Sensor Lett.* 6 (2008) 339-346.
6. Holmberg, Krister *Novel Surfactants Preparation Applications And Biodegradability*, Second Edition, Revised And Expanded 2003.