Određivanje anionskih tenzida u čistim sustavima novim potenciometrijskim senzorom

Čičak, Marijo

Undergraduate thesis / Završni rad

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:196581

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

ODREĐIVANJE ANIONSKIH TENZIDA U ČISTIM SUSTAVIMA NOVIM POTENCIOMETRIJSKIM SENZOROM

(Determination of anionic surfactants in pure systems by the new potentiometric sensor)

Završni rad

Napisao: Marijo Čičak

Mentor: doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredni voditelj: dr. sc. Olivera Galović

Osijek, 2014.

Sažetak:

Površinski aktivne tvari ili tenzidi su bifunkcionalne organske molekule koje se sastoje od hidrofilnog i hidrofobnog dijela. Dijele se u 4 grupe: anionske, kationske, neionske i amfolitske tenzide. Anionski tenzidi su najzastupljeniji i najčešće se koriste u obliku praškastih detergenata. Tenzide možemo analizirati različitim metodama kao što su titracijske, spektrofotometrijske i kromatografske metode. Za određivanje završne točke titracije i analizu tenzida najčešće se koriste potenciometrijske titracije koje koriste ionsko-selektivne elektrode. Ispitivali smo utjecaj koncentracije titransa na oblik titracijskih krivulja zbog određivanja najniže koncentracije titransa koji će davati još uvijek dovoljno izraženu i uporabivu točku infleksije, čime bi se omogućilo i određivanje vrlo niskih koncentracija anionskih tenzida. Kao titrans smo koristili standardne otopine cetilpiridinijeva klorida (CPC) različitih koncetracija (c=1 x 10^{-3} mol/dm^3, 1 x 10^{-4} mol/dm^3, 5 x 10^{-5} mol/dm^3), a kao analit su korištene otopine natrijeva dodecilsulfata (NaDDS) i otopine natrijeva dodecilbenzensulfonata (NaDBS) različitih koncetracija (c=1 x 10^{-3} mol/dm^3, 1 x 10^{-4} mol/dm^3, 5 x 10^{-5} mol/dm^3).

Ključne riječi: anionski tenzidi, potenciometrijske titracije, ion-selektivne elektrode, odziv elektrode

Abstract:

Surface active agents or surfanctants are organic bifunctional moleculs consisting of a hydrophilic and hydrophobic part. They are divided into 4 grups: anionic, cationic, nonionic and ampholytic surfactants. Anionic surfactants are the most common and most widely used in the form of powder detergents. Surfactants can be analyzed by various methods such as titration, spectrophotometric and chromatographic method. For determination of the equivalence point titration and analysis of surfactants are usually carried out by potentiometric titration using ion-selective electrode. We tested the influence of the concentration of titrant on shape of the titration curves to determine the lowest concentration of titrant that will still give sufficiently expressed and an usable inflection point, which should facilitate the determination of very low concentrations of anionic surfactants. Different concentrations of cetylpyridinium chloride (CPC, c=1 x 10^{-3} mol/dm^3, 1 x 10^{-4} mol/dm^3, 5 x 10^{-5} mol/dm^3) were used as titrans and a solutions of sodium dodecylbenzene sulfonate (NaDBS, c=1 x 10^{-3} mol/dm^3, 1 x 10^{-4} mol/dm^3, 5 x 10^{-5} mol/dm^3) and dodecylsulfate (NaDDS, c=1 x 10^{-3} mol/dm^3, 1 x 10^{-4} mol/dm^3, 5 x 10^{-5} mol/dm^3) were used as the analyte.

Keywords: anionic surfactant, potentiometric titration, ion-selective electrodes, response of the electrode

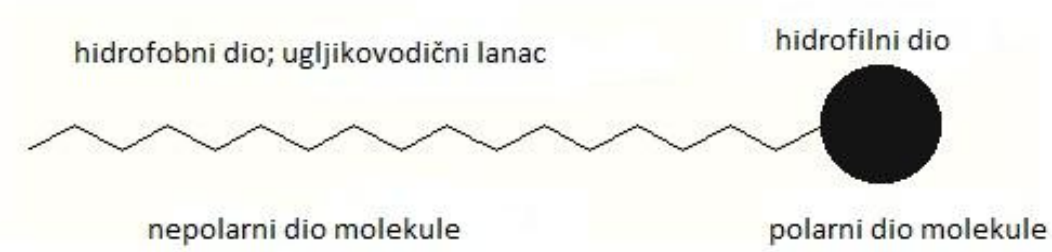
Sadržaj:

1.Uvod 1
1.1.Tenzidi 1
1.2. Anionski tenzidi 2
1.3. Metode za određivanje anionskih tenzida 3
1.4. Potenciometrijske titracije 4
1.4.1. Ionsko selektivne elektrode 6
1.5. Cilj rada 7
2.Eksperimentalni dio 7
2.1. Reagensi 7
2.2. Aparatura 8
2.3. Postupak i uvjeti titracije 9
3.Rezultati i rasprava 10
3.1.Titracije s CPC 1×10^{-3} mol/dm^3 10
3.2.Titracije s CPC 1×10^{-4} mol/dm^3 12
3.3. Titracije s CPC 5×10^{-5} mol/dm^3 14
3.4. Usporedba rezultata 16
4.Zaključak 19
5.Literatura 20

1.Uvod

1.1.Tenzidi

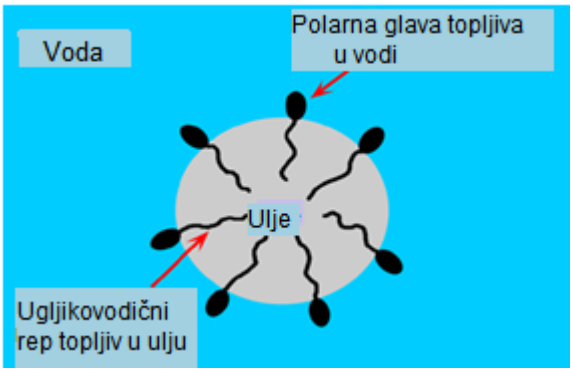
Tenzidi ili površinski aktivne tvari su bifunkcionalni organski spojevi koji se sastoje od hidrofilnog i hidrofobnog dijela. Hidrofilni dio se još naziva i glava, polarni je dio molekule i sklon je vodi, a hidrofobni dio se naziva rep, čini nepolarni dio mlekule i u pravilu je to dugi ugljikovodični lanac (8-20 ugljikovih atoma) koji odbija vodu (Slika 1).



Slika 1: Shema molekule tenzida

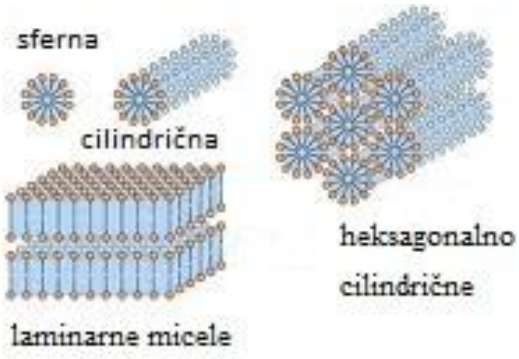
Zbog svoje molekulske strukture tenzidi imaju neke neuobičajene osobine koje se dijele u dvije kategorije: adsorpcija i molekulsko samoudruživanje.

Adsorpcija je tendencija molekula tenzida da se skupljaju na granici dviju faza (Slika 2). Obično se nalaze na granici uljne i vodene faze. Ta molekulska osobina rezultira makroskopskim svojstvima kao što su kvašenje, pjenjenje, emulgiranje itd. Adsorbiraju se tako da je hidrofilni dio okrenut vodi, a hidrofobni uljnoj fazi [1].



Slika 2: Shema adsorpcije tenzida

Molekulsko samoudruživanje je tendencija molekula tenzida da se organiziraju u organizirane strukture. To uključuje formiranje micela, dvosloja i tekućih kristala (Slika 3). Formiranje micela dopušta hidrofobnim repovima da budu izvan vode, a hidrofilnim glavama da ostanu u vodi. U jednoj miceli obično se nalazi nekoliko desetina do nekoliko stotina molekula tenzida, a mogu poprimiti rezličite oblike: kuglaste, cilindrične, heksagonalno cilindrične i laminarne [1].



Slika 3: Oblici micela

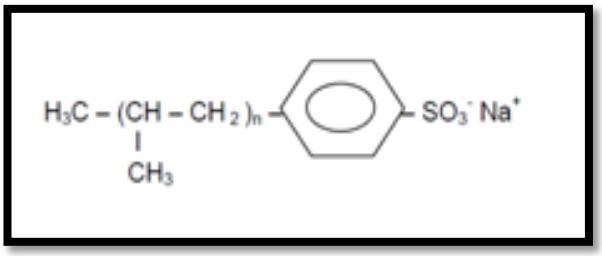
Kritična koncentracija za stvaranje micela (CMC) je granična koncentracije do koje tenzidi postoje samo kao monomeri, a kada koncetracija tenzida pređe tu graničnu koncetraciju prisutne su i micele koje su u ravnoteži sa monomerima [1].

Prema hidrofilnim skupinama u strukturi molekula tenzida i njihovom elektrokemijskom ponašanju, tenzide možemo razvrstati u četiri kategorije: anionske (alkilbenzensulfonati), kationske (kvarterne amonijeve soli), neionske (etoksilati masnih alkohola) i amfolitske tenzide (alkilbetaini). Tenzidi su sastavni dio proizvoda za čišćenje, kozmetičkih i farmaceutskih proizvoda, omekšivača tkanina u tekstilnoj industriji [3].

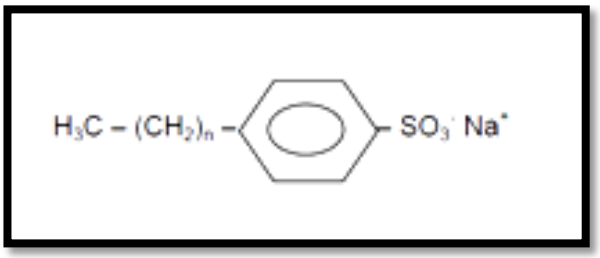
1.2. Anionski tenzidi

Anionski tenzidi su visoko pjeneće površinski aktivne tvari. Djelotvorniji su od ostalih vrsta tenzida za uklanjanje zaprljanja s prirodnih tkanina. Lako se raspršuju i kao takvi koriste se u praškastim deterđentima. Osjetljivi su na tvrdoću vode, te se iz tog razloga tvrdoj vodi dodaju tvari za kompleksiranje kalcija i magnezija. Alkilbenzensulfonati (ABS) su anionski tenzidi koji imaju razgranati alkilni lanac (Slika 4). Teško se razgrađuju pa je njihova

primjena ograničena i strogo kontrolirana da ne bi došlo do zagađenja prirodnih vodotoka. Za razliku od njih, linearni alkilbenzensulfonati (LAS) imaju ravni alkilni lanac i vrlo lako su razgradivi u aerobnim uvijetima, te imaju vrlo prihvatljivu cijenu pa se koriste u cijelom svijetu (Slika 5). Postoji veliki broj različitih anionskih tenzida kao što su: alkilaril sulfonati, sulfati masnih alkohola, olefin sulfati i sulfonati, sulfatirani monogliceridi, sulfatirani eteri, sulfo (fosilne) smole, alkan sulfonati, fosfatni esteri, alkilizotionati, saharozni esteri, fluor tenzidi [2].



Slika 4: Prikaz razgranatog alkilbenzensulfonata



Slika 5: Prikaz linearnog alkilbenzensulfonata

1.3. Metode za određivanje anionskih tenzida

Najčešće metode za određivanje tenzida su titracijske metode (vizualne titracije, potenciometrijske titracije, turbidimetrijske titracije), spektrofotometrijske metode, kromatografske metode i metode injektiranjem u protok.

Spektrofotometrijske metode su metode vrlo visoke osjetljivosti. Spektrofotometrija u ultraljubičastom i vidljivom području se koristi za kvantitativna određivanja anionskih tenzida.

MBAS – metoda (Methylene Blue Active Substances) se koristi kao standardna metoda za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama. To je spektrofotometrijska metoda u kojoj se kao kationska boja koristi metilensko plavilo (MB). Ova metoda je brza i jednostavna, a može se i automatizirati u tehniku s injektiranjem u protok (FIA-Flow Injection Analysis) koja se također koristi za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama.

Pri određivanju anionskih tenzida titracijskim metodama, završna točka može se odrediti vizualno (u prisusutvu indikatora) ili instrumentalno uz odgovarajući senzor (potenciometrijski, turbidimetrijski, tenzidimetrijski, optički). Vizualnu titraciju anionskog tenzida su prvi puta opisali Hartley i Runnicles 1938. godine pri titraciji alkansulfonata s cetilpiridinijevim kloridom uz bromfenol plavo kao indikator.
1948. godine Epton je predstavio novu titrimetrijsku metodu za brzo određivanje anionskih tenzida, u kojoj je iskoristio različitu topljivost anionskog tenzida i ionskog asocijata anionskog tenzida i metilenskog plavila (indikator), u vodi i organskom otapalu (diklormetanu). Kao titrans je upotrijebio *Hyamine 1622* (diizobutil-fenoksietoksi-etil-dimetil-benzil-amonijev klorid). Kasnije se uvodi miješani indikator disulfin plavo-diimidijev bromid koji se sastoji od anionske (disulfin plavo, Na^+DB^-) i kationske (diimidijev bromid, Dm^+Br^-) boje, a sama titracija se odvija u kiseloj sredini, u nekoliko reakcija otapanja i kompleksiranja. U suvišku anionskog tenzida kloroformni sloj je obojen ružičasto, a u suvišku kationskog tenzida se oboji plavo. Danas se najčešće koriste potenciometrijske titracije gdje se kao indikator završne točke koriste ionsko-selekivne elektrode (ISE) jer su brze i pouzdane.

Titracijske metode se zasnivaju na stvaranju ionskih asocijata između anionskog i kationskog tenzida (Jednadžba 1):

$$Cat^+ + An^- \rightarrow CatAn \qquad (1)$$

Cat^+: veliki kationi
An^-: anioni anionskih tenzida.

1.4. Potenciometrijske titracije

Važno svojstvo koje se koristi u potenciometrijskom određivanju tenzida je njihova sposobnost da formiraju ionske asocijate s ionima suprotnog naboja (Jednadžba 1).

Potenciometrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala između referentne i indikatorske elektrode uz ravnotežne uvjete. Pri mjerenju kroz sustav ne teče

struja, odnosno struja je toliko mala da ne utječe na mjerljivo stanje ravnoteže na elektrodama. Mjereni potecijal proporcionalan je logaritmu aktiviteta analita [4].

Referentne elektrode su elektrode čiji je potencijal točno poznat, te ne ovisi o koncentraciji analita i drugih iona prisutnih u otopini. 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. Umjesto standardne vodikove elektrode u praksi se, radi jednostavnosti, često koriste sekundarne referentne elektrode, npr. kalomelova elektroda ili srebro/srebrov klorid elektroda.

Indikatorske elektrode su elektrode čiji potencijal ovisi o aktivitetu analita. Većina indikatorskih elektroda daje visoko selektivan odziv na ione analita, koji bi u idealnom slučaju trebao biti brz i reproduktivan. 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).

Elektrode s tekućom membranom su podgrupa membranskih elektroda. Njihov potencijal nastaje na membrani, odnosno dodirnoj površini otopine koja sadrži analit i tekućeg ionskog izmjenjivača koji selektivno veže ione analita. Dakle, potencijal nastaje kao posljedica razlike aktiviteta analita iz unutrašnje i vanjske otopine [1].

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

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

gdje je:

E = izmjereni potencijal

E^0 = standardni elektrodni potencijal

R = plinska konstanta, 8,314 J K^{-1} 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 unutar neidealnog sustava i predstavlja efektivnu koncentraciju iona, koja je obično manja od stvarne koncentracije. U vezi je s molarnom koncentracijom preko koeficijenta aktiviteta (Jednadžba 3) [4]:

$$a = c \cdot f \qquad (3)$$

gdje je:

a = aktivitet jedinke

c = molarna koncentracija jedinke

f = koeficijent aktiviteta.

1.4.1. Ionsko selektivne elektrode

Ionsko-selektivne elektrode (ISE) su elektrokemijski senzori koji omogućuju potenciometrijsko određivanje analita. Potencijal takve elektrode logaritamski ovisi o aktivitetu iona 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. 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. Membrane današnjih ISE se sastoje od plastifikatora, PVC matrice i ionskog para (ionofor – osigurava selektivan odziv na ciljani ion) [1].

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].

ISE su jeftini i jednostavni uređaji koji lako mogu biti minijaturizirani, te omogućuju *on-line* i *in-situ* mjerenja. Potrošnja kemikalija za ovakva mjerenja je mala i obično nije potrebno prethodno pripremanje uzorka. Pojava tenzidno-selektivnih elektroda s ionsko-izmjenjivačkom membranom predstavlja jedan od najznačajnijih napredaka u analitici tenzida [4].

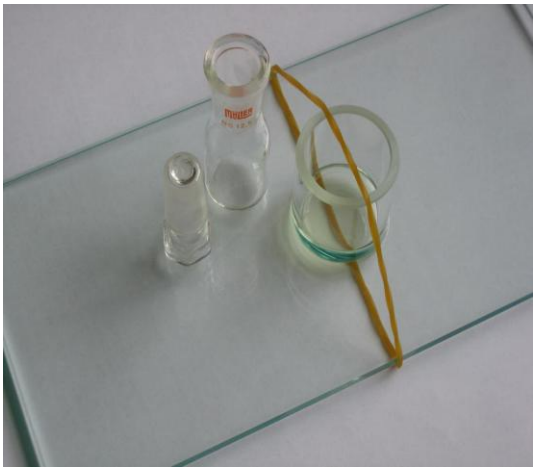
1.5. Cilj rada

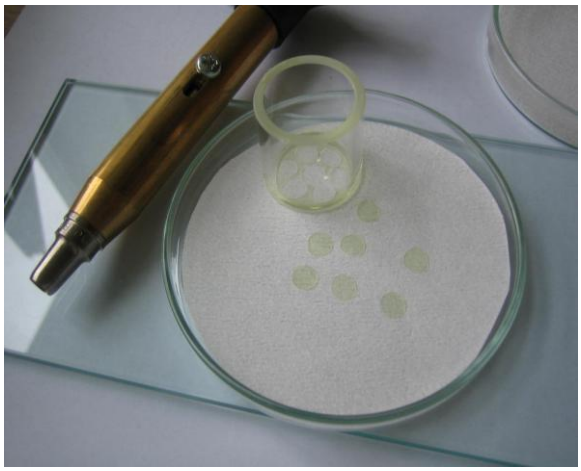
Cilj ovog rada je točno određivanje anionskih tenzida u čistim sustavima novim potenciometrijskim senzorom te ispitivanje utjecaja koncentracije titransa na oblik titracijskih krivulja zbog određivanja najniže koncentracije titransa koji će davati još uvijek dovoljno izraženu i uporabivu točku infleksije, čime bi se omogućilo i određivanje vrlo niskih koncentracija anionskih tenzida. NaDDS i NaDBS su izabrani kao analiti budući da su često prisutni u detergentskim formulacijama, a NaDBS se koristi i kao standard pri određivanju anionskih tenzida.

2.Eksperimentalni dio

2.1. Reagensi

Otopine CPC-a koncentracija: c=1 x 10^{-3} mol/dm^3, c=1 x 10^{-4} mol/dm^3, c=5 x 10^{-5} mol/dm^3 su upotrijebljene kao titrans, a kao analit su upotrebljene otopine NaDDS-a i NaDBS-a koncetracija: c=1 x 10^{-3} mol/dm^3, c=1 x 10^{-4} mol/dm^3, c=5 x 10^{-5} mol/dm^3. Plastificirana PVC membrana ionsko-selektivne elektrode (Slika 6) sadrži DMDODA - TPB ionski par kao elektroaktivnu komponentu, *o* - nitrofeniloktileter (*o* – NPOE) kao plastifikator i PVC. Unutrašnji elektrolit je NaCl, koncentracije 3 mol/dm^3.





Slika 6: Prikaz izrade membrane ionsko selektivne elektrode

2.2. Aparatura

Za izvođenje potenciometrijskih titracija korišten je automatski univerzalni titrator (808 Titrando) 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 (Slika 7).



Slika 7: Prikaz korištene aparature

Izvor : http://www.ga.gov.au/webtemp/image_cache/GA18466.jpg

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 (NaCl), koncentracije 3 mol/dm^3. Referentna elektroda je bila srebro/srebrov (I) klorid elektroda. Unutrašnji elektrolit je otopina kalijeva klorida (KCl) koncentracije 3 mol/dm^3.

2.3. Postupak i uvjeti titracije

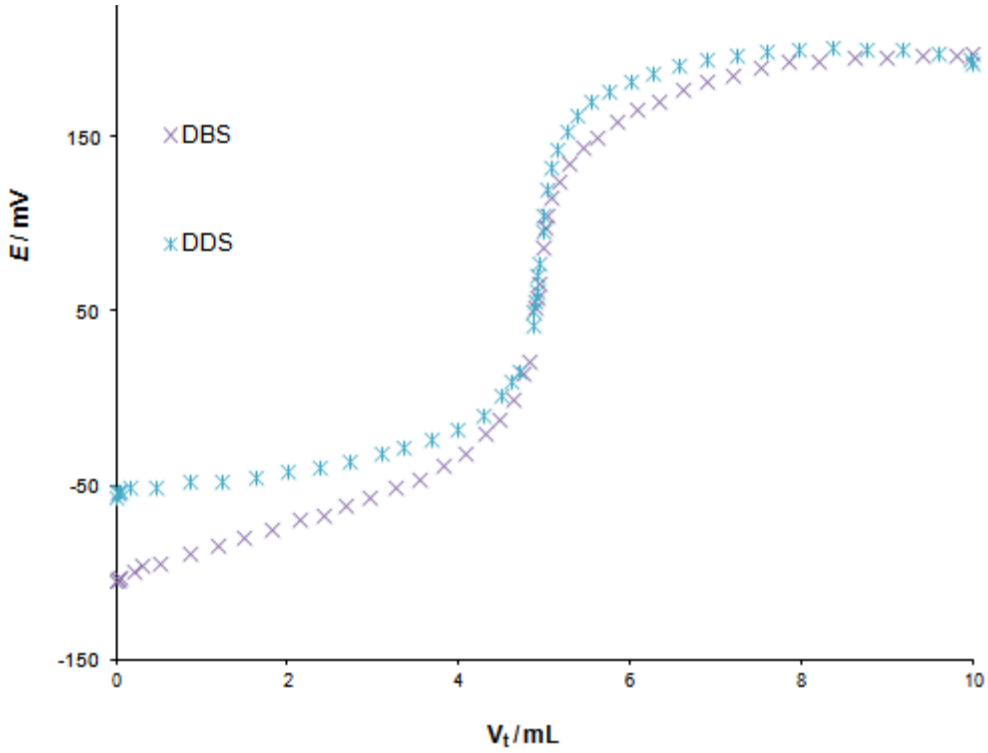
Ispitivali smo utjecaj koncentracije titransa na oblik potenciometrijskih titracijskih krivulja u cilju određivanja najniže koncentracije titransa koji će davati još uvijek dovoljno izraženu i uporabivu točku infleksije, čime bi se omogućilo i određivanje vrlo niskih koncentracija anionskih tenzida. Titracije su provođene tako da se se u 5 mL otopine NaDDS-a različitih koncetracija (c = 1 x 10^{-3} mol/dm^3 , c = 1 x 10^{-4} mol/dm^3, c = 5 x 10^{-5} mol/dm^3) dodalo 20 mL destilirane vode. Kao titrans upotrebljena je otopina CPC-a koncetracija (c= 1 x 10^{-3} mol/dm^3, c = 1 x 10^{-4} mol/dm^3, c = 5 x 10^{-5} mol/dm^3). Također smo napravili i titracije gdje su u 5 mL otopine NaDBS-a različitih koncetracija (c = 1 x 10^{-3} mol/dm^3 , c = 1 x 10^{-4} mol/dm^3, c = 5 x 10^{-5} mol/dm^3) dodalo 20 mL destilirane vode, a titrans je ostao isti (CPC). Titracijske krivulje su konstruirane kao ovisnost elektrodnog potecijala o volumenu titransa pomoću programa Microsoft Office Excel 2007. Za svaki uzorak NaDDS-a i NaDBS-a odgovarajučih koncetracija napravljena je serija od 5 titracija. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi koristeći magnetsku mješalicu, bez podešavanja ionske jakosti i pH.

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. Završnu točku smo odredili računanjem prve ili druge derivacije ($\Delta E/\Delta V$, $\Delta pH/\Delta V$). Princip određivanja se sastoji od toga da se iz krivulje odredi područje s najvećom promjenom potencijala.

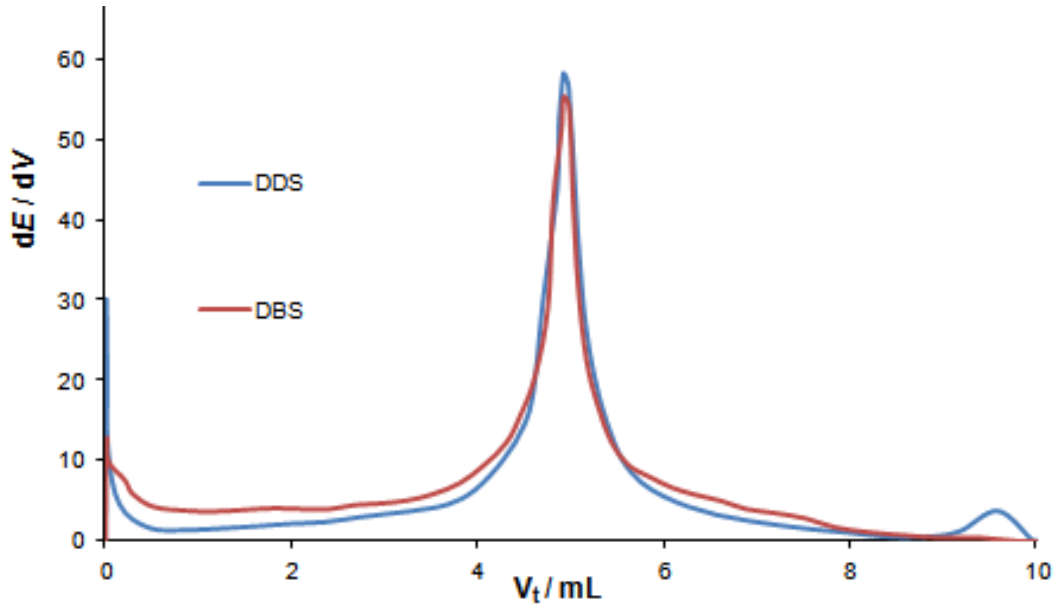
3.Rezultati i rasprava

3.1.Titracije s CPC 1 x 10^{-3} mol/dm^3

Kao titrans korištena je otopina CPC-a, c= 1 x 10^{-3} mol/dm^3, a kao analit smo imali dvije različite otopine: otopina NaDDS-a, c = 1 x 10^{-3} mol/dm^3 i otopina NaDBS-a, c= 1 x 10^{-3} mol/dm^3. Podatke smo prikazali gračkI pomoću titracijske i derivacijske krivulje (Δ E / Δ V) na slikama 8 i 9.



Slika 8: Titracijske krivulje dobivene korištenjem otopina NaDDS-a, c= 1 x 10^{-3} mol/dm^3 i NaDBS-a, c=1 x 10^{-3} mol/dm^3 kao analita i otopine CPC-a, c= 1 x 10^{-3} mol/dm^3 kao titransa



Slika 9: Derivacijske krivulje (Δ E / Δ V) za određivanje točke ekvivalencije pri potenciometrijskoj titraciji otopine NaDDS-a , c=1 x 10^{-3} mol/dm^3 i NaDBS-a, c=1 x 10^{-3} mol/dm^3 s otopinom CPC-a, c=1 x 10^{-3} mol/dm^3

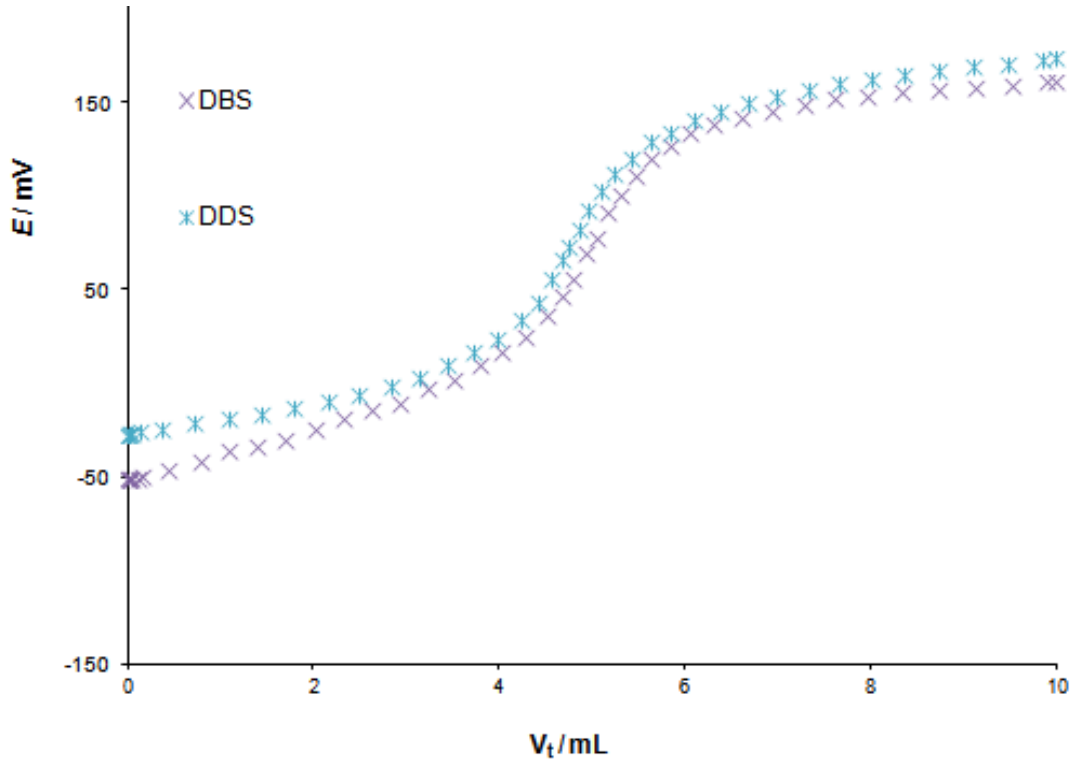
Rezultati mjerenja dani su u tablici 1. Svi rezultati dobiveni su na temelju 5 ponavljanja. Utrošak titransa u završnoj točki računat je iz derivacijske krivulje.

Tablica 1: Statistika vrijednosti dobivenih potenciometrijskim titracijama otopine NaDDS-a, c=1 x 10^{-3} mol/dm^3 i NaDBS-a, c=1 x 10^{-3} mol/dm^3, otopinom CPC-a, c=1 x 10^{-3} mol/dm^3

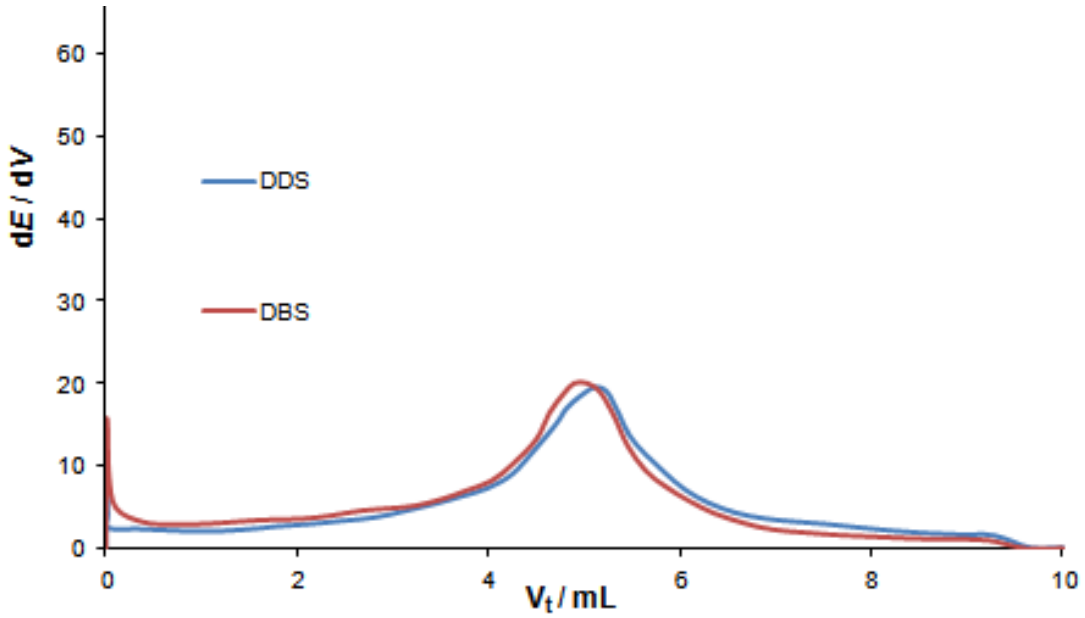
	DDS	DDS	DBS	DBS
	EP1/mL	E(EP1)/mV	EP1/mL	E(EP1)/mV
Average	**4,9357**	**75,5800**	**4,9275**	**70,7800**
SD	**0,014834015**	**7,3991216**	**0,022957**	**2,864786205**
RSD (%)	**0,300542876**	**9,7897877**	**0,465894**	**4,047451547**
Confidence (±)	**0,013002348**	**6,4854968**	**0,020122**	**2,5220496832**

3.2.Titracije s CPC 1 x 10^{-4} mol/dm^3

Kao titrans korištena je otopina CPC-a, c= 1 x 10^{-4} mol/dm^3, a kao analit smo imali dvije različite otopine: otopina NaDDS-a, c = 1 x 10^{-4} mol/dm^3 i otopina NaDBS, c= 1 x 10^{-4} mol/dm^3. Podatke smo prikazali grački pomoću titracijske i derivacijske krivulje (Δ E / Δ V) na slikama 10 i 11.



Slika 10 : Titracijske krivulje dobivene korištenjem otopina NaDDS-a, c= 1 x 10^{-4} mol/dm^3 i NaDBS-a, c=1 x 10^{-4} mol/dm^3 kao analita i otopine CPC-a, c= 1 x 10^{-4} mol/dm^3 kao titransa



Slika 11: Derivacijske krivulje (Δ E / Δ V) za određivanje točke ekvivalencije pri potenciometrijskoj titraciji otopine NaDDS-a , c=1 x 10^{-4} mol/dm^3 i NaDBS-a, c=1 x 10^{-4} mol/dm^3 s otopinom CPC-a, c=1 x 10^{-4} mol/dm^3

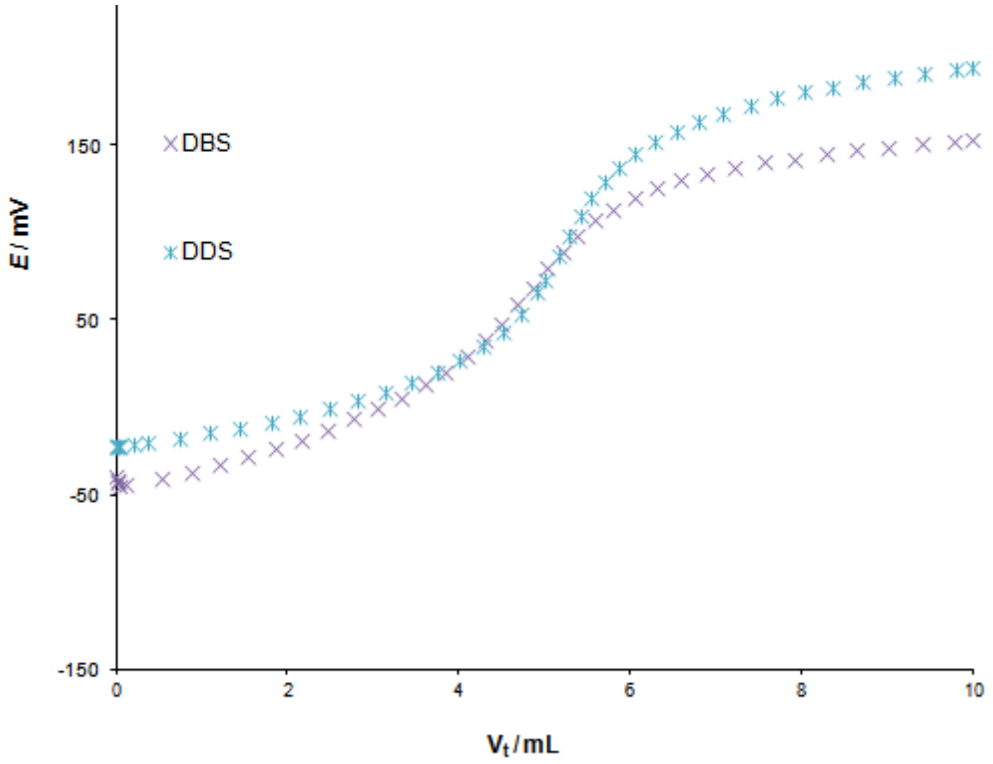
Rezultati mjerenja dani su u tablici 2. Svi rezultati dobiveni su na temelju 5 ponavljanja. Utrošak titransa u završnoj točki računat je iz derivacijske krivulje.

Tablica 2: Statistika vrijednosti dobivenih potenciometrijskim titracijama otopine NaDDS-a, c=1 x 10^{-4} mol/dm^3 i NaDBS-a, c=1 x 10^{-4} mol/dm^3, otopinom CPC-a, c=1 x 10^{-4} mol/dm^3

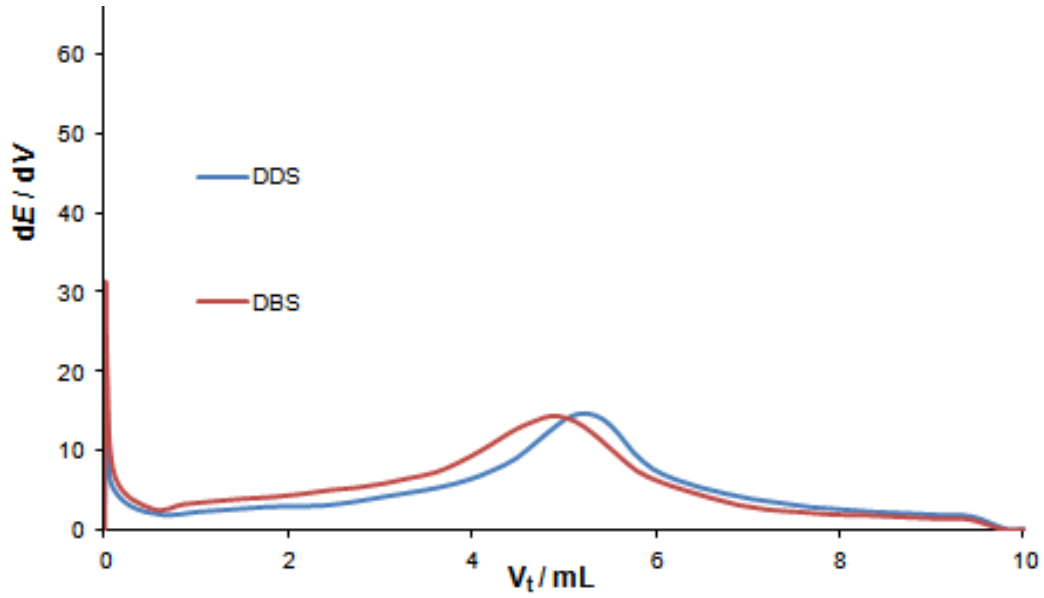
	DDS	DDS	DBS	DBS
	EP1/mL	E(EP1)/mV	EP1/mL	E(EP1)/mV
Average	**4,9856**	**80,3200**	**5,0062**	**79,4600**
SD	**0,058199888**	**22,473332**	**0,029329934**	**6,7825511**
RSD (%)	**1,16735508**	**27,979746**	**0,585872189**	**8,5358056**
Confidence (±)	**0,051013514**	**19,698382**	**0,025708348**	**5,945059**

3.3. Titracije s CPC 5 x 10^{-5} mol/dm^3

Kao titrans korištena je otopina CPC-a, c= 5 x 10^{-5} mol/dm^3, a kao analit smo imali dvije različite otopine: otopina NaDDS-a, c = 5 x 10^{-5} mol/dm^3 i otopina NaDBS-a, c= 5 x 10^{-5} mol/dm^3. Podatke smo prikazali grački pomoću titracijske i derivacijske krivulje (Δ E / Δ V) na slikama 12 i 13.



Slika 12: Titracijske krivulje dobivene korištenjem otopina NaDDS-a, c= 5 x 10^{-5} mol/dm^3 i NaDBS-a, c=5 x 10^{-5} mol/dm^3 kao analita i otopine CPC-a, c= 5 x 10^{-5} mol/dm^3 kao titransa



Slika 13: Derivacijske krivulje (Δ E / Δ V) za određivanje točke ekvivalencije pri potenciometrijskoj titraciji otopine NaDDS-a, c=5 x 10^{-5} mol/dm^3 i NaDBS, c=5 x 10^{-5} mol/dm^3 s otopinom CPC-a, c=5 x 10^{-5} mol/dm^3

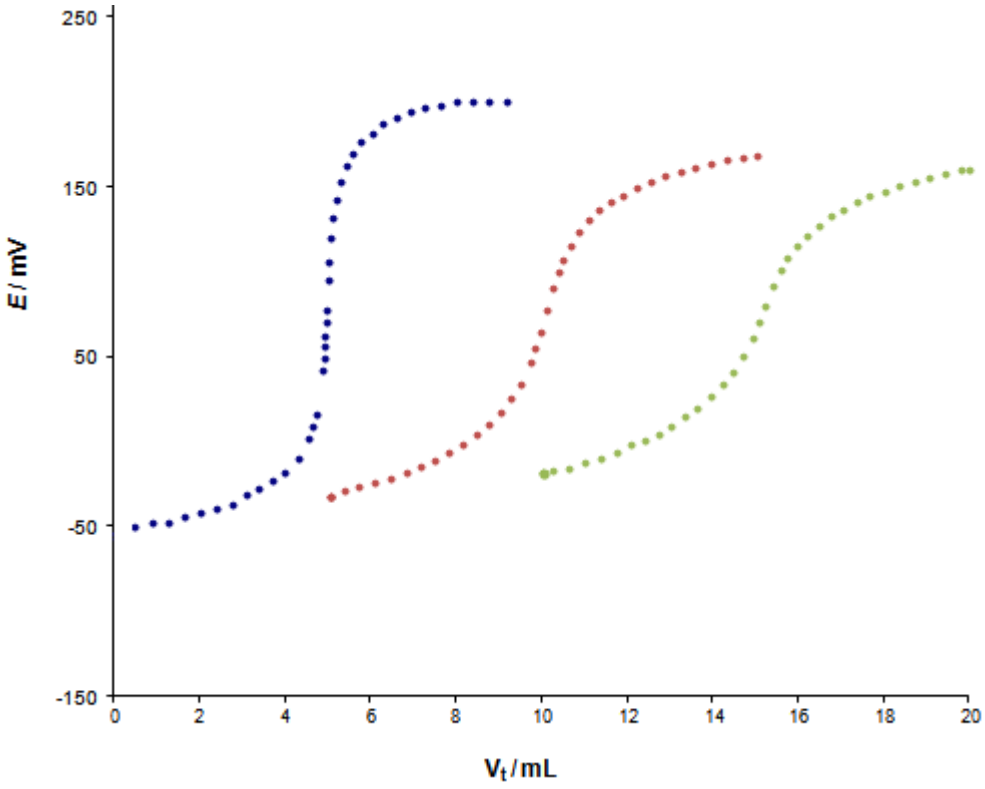
Rezultati mjerenja dani su u tablici 3. Svi rezultati dobiveni su na temelju 5 ponavljanja. Utrošak titransa u završnoj točki računat je iz derivacijske krivulje.

Tablica 3: Statistika vrijednosti dobivenih potenciometrijskim titracijama otopine NaDDS-a, c=5 x 10^{-5} mol/dm^3 i NaDBS-a, c=5 x 10^{-5} mol/dm^3, otopinom CPC-a, c=5 x 10^{-5} mol/dm^3

	DDS	DDS	DBS	DBS
	EP1/mL	E(EP1)/mV	EP1/mL	E(EP1)/mV
Average	**5,2068**	**82,8600**	**4,8957**	**75,6400**
SD	**0,070339406**	**7,8484393**	**0,052384969**	**10,301602**
RSD (%)	**1,350919488**	**9,4719278**	**1,070020002**	**13,619251**
Confidence (±)	**0,061654075**	**6,879334**	**0,045916606**	**9,0295862**

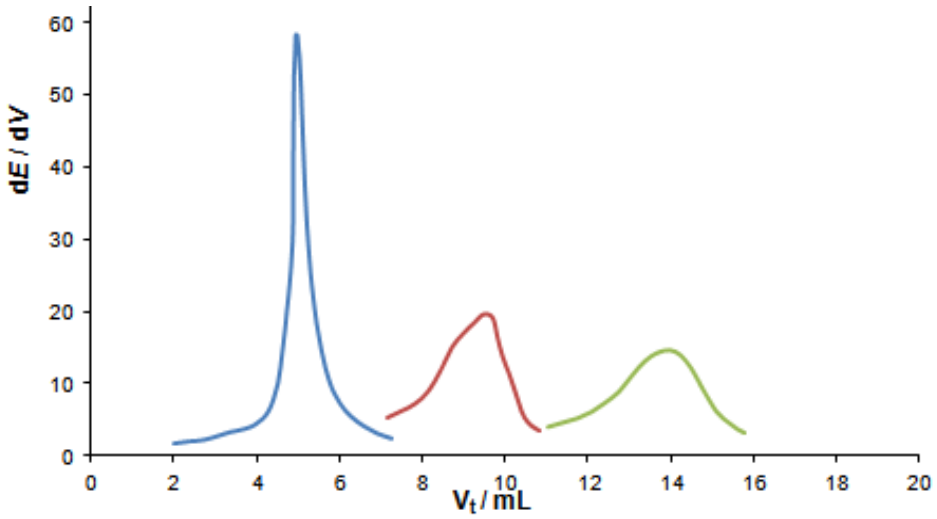
3.4. Usporedba rezultata

Slike 14, 15, 16 i 17 prikazuju usporedbe svih krivulja potenciometrijskih titracija ispitanih anionskih tenzida s različitim koncentracijama istog titransa (CPC), te usporedbe dobivenih derivacijskih krivulja. Vidljivo je da se skok potencijala u točki ekvivalencije smanjuje smanjivanjem koncentracija analita i titransa, ali u sva tri slučaja skok je dovoljno visok, a točka infleksije dobro definirana, oštra, analitički uporabiva i pouzdana. Visine skokova potencijala pri titraciji NaDDS kreću se u intervalu od 220 mV za 1 x 10^{-3} mol/dm^3 CPC do 120 mV za 5 x 10^{-5} mol/dm^3 CPC (Slika 15), dok se pri titraciji NaDBS kreću u intervalu od 220 mV za 1 x 10^{-3} mol/dm^3 CPC do 130 mV za 5 x 10^{-5} mol/dm^3 CPC (Slika 17).

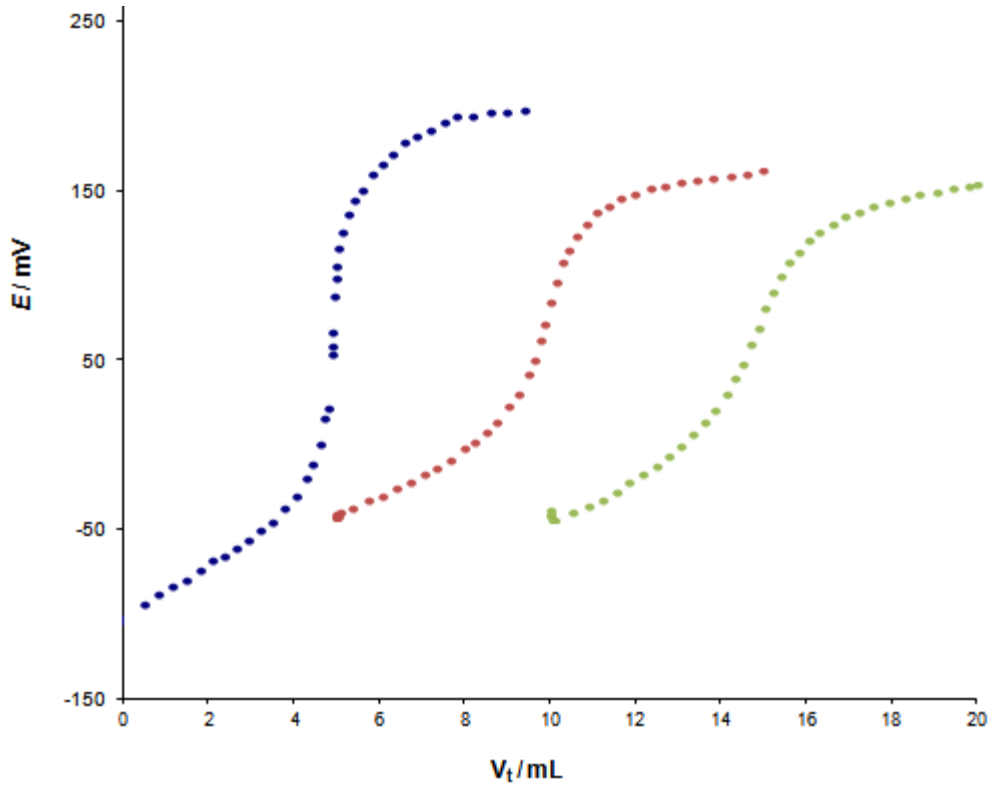


Slika 14: Titracijske krivulje NaDDS-a dobivene koristeći CPC sljedećih koncentracija:

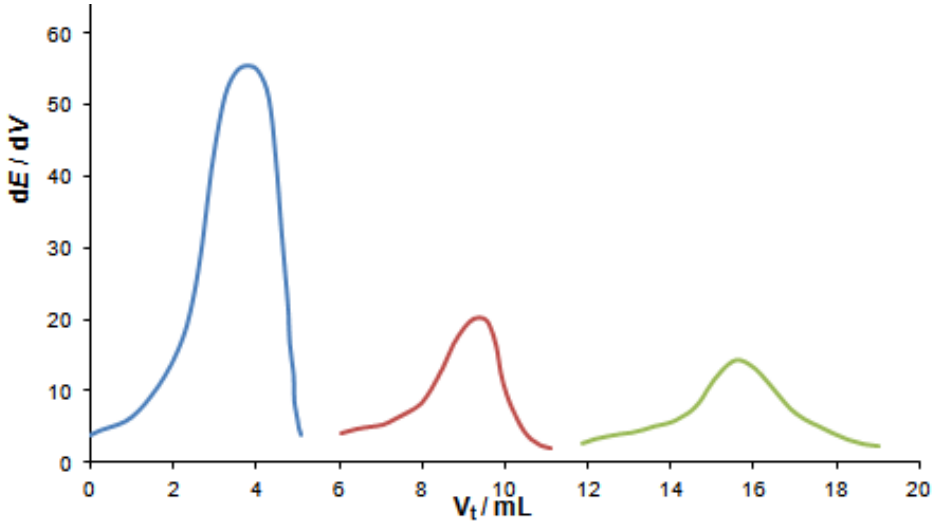
● 1 x 10^{-3} mol/dm^3, ● 1 x 10^{-4} mol/dm^3, ● 5 x 10^{-5} mol/dm^3 kao titrans



Slika 15: Derivacijske krivulje (Δ E / Δ V) za određivanje točke ekvivalencije pri potenciometrijskoj titraciji otopina NaDDS-a dobivene koristeći CPC sljedećih koncentracija: — 1 x 10^{-3} mol/dm^3, — 1 x 10^{-4} mol/dm^3, — 5 x 10^{-5} mol/dm^3 kao titrans



Slika 16: Titracijske krivulje NaDBS-a dobivene koristeći CPC sljedećih koncentracija: ● 1 x 10^{-3} mol/dm^3, ● 1 x 10^{-4} mol/dm^3, ● 5 x 10^{-5} mol/dm^3 kao titrans



Slika 15: Derivacijske krivulje (Δ E / Δ V) za određivanje točke ekvivalencije pri potenciometrijskoj titraciji otopina NaDBS-a dobivene koristeći CPC sljedećih koncentracija: — 1 x 10^{-3} mol/dm^3, — 1 x 10^{-4} mol/dm^3, — 5 x 10^{-5} mol/dm^3 kao titrans

Rezultati dobiveni potenciometrijskim titracijama ispitivanih anionskih tenzida korištenjem različitih koncentracija CPC kao titransa prikazani su u tablici 4. Na temelju dobivenih vrijednosti možemo zaključiti da je korišteni DMDODA-TPB senzor vrlo točan.

Tablica 4: Rezultati potenciometrijskih titracija anionskih tenzida korištenjem CPC kao titransa

CPC	**NaDDS**			**NaDBS**		
c (mol/dm^3)	**Dodano** (mol)	**Nađeno** (mol)	**Iskorištenje** (%)	**Dodano** (mol)	**Nađeno** (mol)	**Iskorištenje** (%)
$1 \cdot 10^{-3}$	**$5 \cdot 10^{-6}$**	**$4{,}94 \cdot 10^{-6}$**	**98,8**	**$5 \cdot 10^{-6}$**	**$4{,}93 \cdot 10^{-6}$**	**98,6**
$1 \cdot 10^{-4}$	**$5 \cdot 10^{-7}$**	**$4{,}98 \cdot 10^{-7}$**	**99,6**	**$5 \cdot 10^{-7}$**	**$5{,}01 \cdot 10^{-7}$**	**100,2**
$5 \cdot 10^{-5}$	**$2{,}5 \cdot 10^{-7}$**	**$2{,}60 \cdot 10^{-7}$**	**104,0**	**$2{,}5 \cdot 10^{-7}$**	**$2{,}45 \cdot 10^{-7}$**	**97,9**

4.Zaključak:

Ispitivali smo utjecaj koncentracije titransa na oblik potenciometrijskih titracijskih krivulja u cilju određivanja najniže koncentracije titransa koji će davati još uvijek dovoljno izraženu točku infleksije. Radili smo paralelne titracije otopina NaDDS koncetracija: c = 1 x 10^{-3} mol/dm^3 , c = 1 x 10^{-4} mol/dm^3, c = 5 x 10^{-5} mol/dm^3 i NaDBS koncetracija: c = 1 x 10^{-3} mol/dm^3 , c = 1 x 10^{-4} mol/dm^3, c = 5 x 10^{-5} mol/dm^3 s otopinama CPC koncetracija: c= 1 x 10^{-3} mol/dm^3 , c = 1 x 10^{-4} mol/dm^3, c = 5 x 10^{-5} mol/dm^3. Dobivene titracijske krivulje za otopine NaDDS i NaDBS, korištenjem potenciometrijskog senzora (ionsko-selektivne elektrode s DMDODA - TPB senzorskim materijom) kao detektora završne točke, pokazuju visok skok potencijala u završnoj točki. Točke infleksije su oštre i dobro definirane za sve korištene koncentracije. Visine skokova potencijala pri titraciji NaDDS kreću se u intervalu od 220 mV za 1 x 10^{-3} mol/dm^3 CPC do 120 mV za 5 x 10^{-5} mol/dm^3 CPC, dok se pri titraciji NaDBS kreću se u intervalu od 220 mV za 1 x 10^{-3} mol/dm^3 CPC do 130 mV za 5 x 10^{-5} mol/dm^3 CPC.

Na temelju svih rezultata vidljivo je da je korišteni DMDODA-TPB senzor vrlo točan i precizan i pri vrlo niskim koncentracijama analita i titransa. Može se očekivati uspješno korištenje ispitanog senzora i u realnim sustavima s malim koncentracijama anionskih tenzida (otpadne vode).

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 (5.10.2014.)

2. S. Papić, *Površinski aktivne tvari ili tenzidi,* http://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/TENZIDI.pdf (13.08.2013.)

3. R.J. Farn, *Chemistry and technology of surfactants*, Blackwell publishing, Oxford, 2006.

4. D. A. Skoog, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije,* Školska knjiga, Zagreb, 1999.

5. J. Sadadinović: *Organska tehnologija*, Knjiga 1, Hemijska industrija, Tehnološki fakultet, Tuzla, 1999.

6. Ružica Matešić-Puač, Milan Sak-Bosnar, Mate Bilić, Božidar S. Grabarić, *Sensors and Actuators B,* 106 (2005) 221–228.