

Potenciometrijska titracija kationskih tenzida i etoksiliranih neionskih tenzida

Hajduković, Mateja

Undergraduate thesis / Završni rad

2010

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:182:950242>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-11**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Mateja Hajduković

POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA KATIONSКИH TENZIDA I ETOKSILIRANIH
NEIONSКИH TENZIDA

Završni rad

Mentor: izv. prof.dr.sc. Milan Sak-Bosnar

Osijek, 2010. godine

Sadržaj

Sažetak.....	III
Summary.....	IV
1. Uvod.....	1
2. Eksperimentalni dio	
2.1. Reagensi.....	6
2.2. Aparatura.....	7
2.3. Uvjeti titracije.....	8
3. Rezultati i rasprava	
3.1. Potenciometrijska titracija.....	9
3.1.1. Titracija smjesa čistih i tehničkih tenzida	10
3.1.2. Interferencije.....	16
3.1.2.1. Utjecaj ionske jakosti.....	16
3.1.2.2. Utjecaj pH.....	16
4. Zaključci.....	17
5. Literatura.....	18

Sažetak

Za određivanje kationskih i neionskih tenzida potenciometrijskom titracijom korišten je osjetljivi tenzidni senzor baziran na 1,3-didecil-2-metil-imidazolijevom kationu i tetrafenilboratnom (TPB) antagonist-ionu kao detektoru završne točke pri potenciometrijskoj titraciji. Natrijev tetrafenilborat upotrebljen je kao titrant.

Potenciometrijskom metodom titrirano je nekoliko kationskih (CS) i etoksiliranih neionskih tenzida (EONS), analitičke i tehničke čistoće, pojedinačno i u smjesi.

Senzor je pokazao zadovoljavajuće rezultate u rasponu pH 3-10, te zadovoljavajuću selektivnost za sve ispitivane kationske i neionske tenzide.

Ionska jakost nije bitno utjecala na titraciju, osim pri koncentraciji 0,1 M NaCl, gdje je došlo do manjeg izobličenja druge točke infleksije koja odgovara titraciji neionskog tenzida.

Različite kombinacije dvokomponentnih smjesa četiri kationska i tri etoksilirana neionska tenzida titrirane su potenciometrijski koristeći ranije navedeni senzor kao detektor završne točke.

Količine ispitivanih tenzida varirale su između 2 i 6 μ molova za kationski tenzid te 2,50 i 7,50 μ molova za etoksilirani neionski tenzid.

Veće pogreške javljale su se ako je odnos utrošaka titranta za svaku komponentu u smjesi premašilo vrijednost 3:1. Pogreške se mogu značajno smanjiti izvođenjem preliminarne titracije i naknadnim dodatkom poznate količine tenzida prisutnog u nižoj koncentraciji.

Ključne riječi: potenciometrijska titracija; kationski tenzid; neionski tenzid; PVC membrana; senzor

Summary

A sensitive potentiometric surfactant sensor based on a highly lipophilic 1,3-didecyl-2-methyl-imidazolium cation and a tetraphenylborate antagonist ion has been used as the end-point detector in ion-pair surfactant potentiometric titrations using sodium tetraphenylborate as titrant. Several analytical and technical grade cationic (CS) and ethoxylated nonionic surfactants (EONS), single and the mixtures of both were potentiometrically titrated.

The sensor showed satisfactory analytical performances within a pH range of three to ten, and exhibited satisfactory selectivity for both, CS and EONS investigated. The ionic strength didn't influence the titration except at 0.1 M NaCl, where a slight distortion of the second inflexion related to the nonionic surfactant was evidenced.

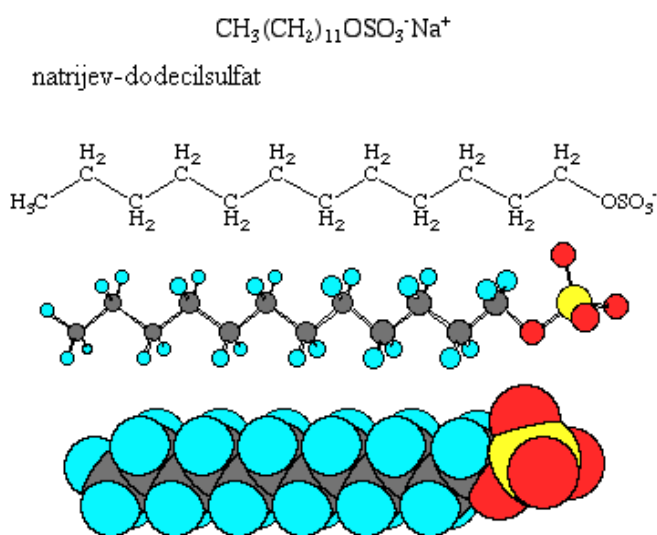
Any two-component combination of four CS and three EONS has been potentiometrically titrated using the sensor mentioned as the end-point detector. The quantities of the surfactants investigated varied between 2 and 6 μmol s for CS and 2,50 and 7,50 μmol s for EONS. The larger errors appeared if the ratio of titrant consumptions for each component in the mixture exceeds the value of 3:1 can be significantly reduced by performing a preliminary titration and a subsequent known addition of the surfactant present at lower concentration.

Keywords: surfactant sensor, PVC membrane, cationic surfactant, ethoxylated nonionic surfactant, potentiometric titration

1. Uvod

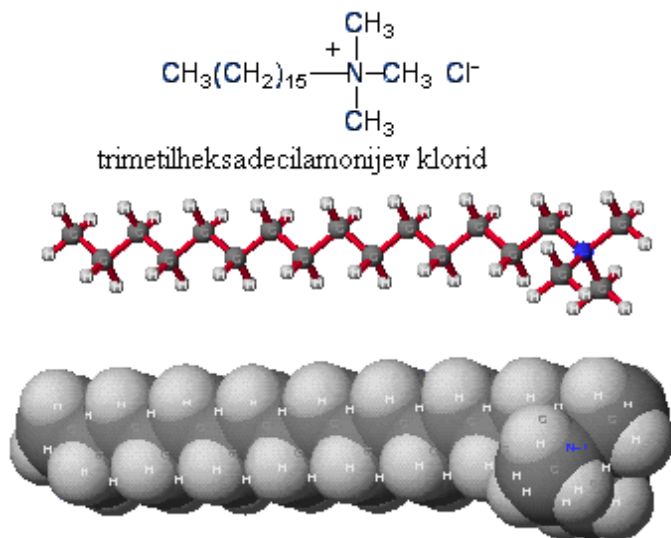
Tenzidi su tvari koje snižavaju površinsku napetost u odnosu na graničnu površinu druge tvari, u otopini se rasporede tako da je njihova koncentracija na graničnoj površini veća od koncentracije u unutrašnjosti otopine. Tu pojavu omogućava njihova struktura koja se sastoji od hidrofobnog i hidrofilnog dijela molekule. Hidrofobni dio molekule je alifatski ugljikovodični lanac (ravan ili razgranat), a hidrofilni dio molekule ima afinitet prema vodi. Prema hidrofilnom dijelu molekule i njihovom elektrokemijskom ponašanju tenzidi se svrstavaju u četiri glavne kategorije:

- a) anionski tenzidi (slika 1.) su površinske aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju na negativno nabijene površinski aktivne organske ione,



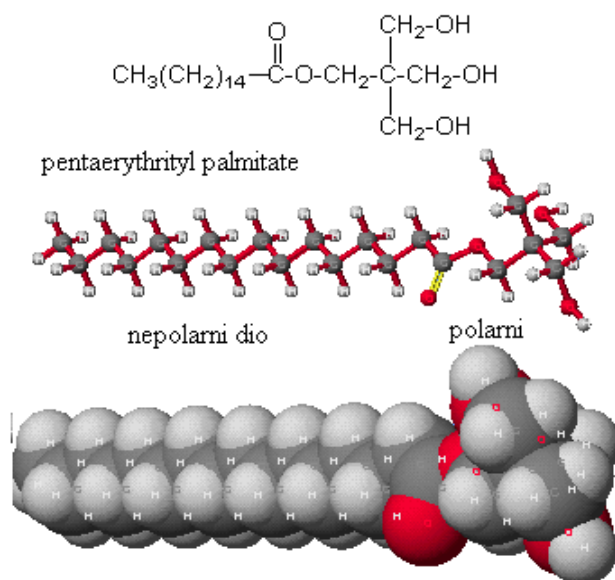
Slika 1. Strukturni prikaz anionskog tenzida

- b) kationski tenzidi (slika 2.) su površinske aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju na pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione,



Slika 2. Strukturni prikaz kationskog tenzida

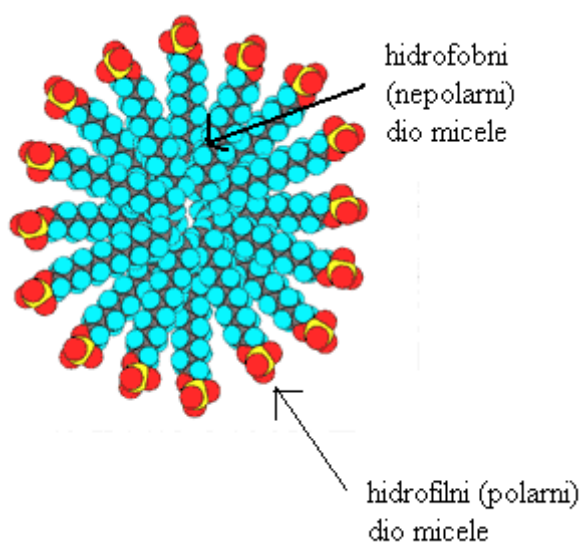
c) neionski tenzidi (slika 3.) su površinske aktivne tvari koje ne disociraju u vodenoj otopini. Topljivost neionskih tenzida u vodi potječe od funkcionalnih grupa u njihovoj strukturi s jakim afinitetom prema vodi,



Slika 3. Strukturni prikaz neionskog tenzida

d) amfolitski tenzidi su površinske 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.

Pri povećanoj koncentraciji tenzida dolazi do formiranja submikroskopskih čestica (micele) u unutrašnjosti otopine. Micele (slika 4.) su električno nabijene koloidne čestice sastavljene od nakupina velikih molekula tenzida. U vodenim su otopinama hidrofilni krajevi ovakvih molekula na površini micelle, dok se hidrofobni kraj (obično ugljikovodikov lanac) usmjerava prema središtu.



Slika 4. Strukturni prikaz micelle u vodenoj otopini

Proizvodnja kationskih tenzida u današnje vrijeme zauzima 5 do 6 % ukupne proizvodnje tenzida. Njihova primjena u industriji je široka. Upotrebljavaju se kao sredstva za dezinfekciju, za čišćenje, koriste kao ljekarski i kozmetički preparati zbog svojih antibakterijskih, antikorozijskih, antistatičkih, omekšavajućih i emulzijskih svojstava [1]. Poznato je da su kationski tenzidi onečišćivači okoliša [2]. Budući da se svakodnevno proizvode velike količine kationskih tenzida od velike je važnosti točno određivanje njihove

koncentracije. Određivanje se uobičajeno provodi titracijom u dvije faze[3], ali ta metoda ima mnoge nedostatke: nemogućnost primjene na jako obojene i zamućene uzorke, korištenje otrovnih i kancerogenih otapala i dr.

Upotreba elektroda osjetljivih na tenzide, kao indikatora završne točke pri potencimetrijskoj titraciji tenzida, nadilazi ta ograničenja. Potencimetrijske titracije uključuju reakciju s ionom suprotnog naboja (stvaranje ionskog para). Posljednih godina zbog povećanja uporabe kationskih tenzida primjećen je povećani interes za primjenu elektroda osjetljivih na kationske tenzide [4-9].

Neionski tenzidi su na drugom mjestu po uporabi u svijetu, a na njih otpada 35% od ukupne proizvodnje tenzida. Oni posjeduju specifična fizička i kemijska svojstva koja im omogućavaju primjenu na mnogim poljima tehnologije i istraživanja.

Kao površinske aktivne tvari imaju široku primjenu u kućanstvu nalaze se u sredstvima za čišćenje, pranje rublja i posuđa, sredstvima za osobnu higijenu [10]. Imaju izrazito važnu primjenu u preparatima za čišćenje i dezinfekciju koji kao dezinficijens sadrže kationske tenzide. Kako ih je zbog svojih svojstava vrlo lako pronaći bilo gdje u okolišu, vrlo je važno točno odrediti njihovu prisutnost.

Potencimetrijsko određivanje etoksiliranih neionskih tenzida se temelji na stvaranju tetrafenilboratnih soli pseudokationskog kompleksa neionskog tenzida sa nekim metalnim kationom (npr. barij, Ba^{2+}). Ti se kompleksi često koriste kao senzorski materijal za izradu elektroda osjetljivih na etoksilirane neionske tenzide [11-16]. Senzori za određivanje neionskih tenzida mogu se modificirati pomoću PVC-molekularnih sita te tako omogućiti odvojeno određivanje homolognih polietoksiliranih nonifenola [17-19].

Za određivanje etoksiliranih neionskih tenzida također se koristi i potencimetrijska analiza injektiranjem u protok (FIA) [20-21].

Dobro je poznato da mješani sustavi tenzida poput kationskih i neionskih tenzida imaju u primjeni mnogo bolje rezultate s obzirom na sustave s jednom vrstom tenzida [22]. Tako da većina proizvoda, osobito onih visoke kvalitete sadrže više vrsta tenzida.

Smjese kationskih i neionskih tenzida se uglavnom određuju pomoću kromatografskih metoda, za koje je dobro poznato da su vrlo komplicirane [23-30]. Problem je razviti

kromatografsku tehniku kojom bi se učinkovito odvajale smjese tenzida različitih vrsta, kao i osjetljive metode detekcije za svaki od različitih tipova tenzida.

Osim kromatografskim metodama smjese kationskih i neionskih tenzida mogu se odrediti i drugim tehnikama. Glavni tenzidni sastojci u šamponima i tekućim sapunima određuju se direktno i brzo u nerazrijeđenim uzorcima pomoću ATR-FTIR spektroskopije u srednjem infracrvenom području u kombinaciji s jednostavnom kemometrijom [31].

Smjese kationskih i neionskih tenzida koje se apsorbiraju u UV spektru mogu se kvantitavno odrediti pomoću kapilarne elektroforeze i dvostupanjske titracije uz stvaranje ionskih asocijata [33].

2. Eksperimentalni dio

2.1. Reagensi

Korišteni su sljedeći tenzidi:

a) tenzidi analitičke čistoće:

Triton X-100, oktilfenol dekaetilenglikol eter, $C_8 E_{10}$, $M_r = 647$, 10 EO skupina (Merck, Njemačka), 1,3-didecil-2-metilimidazolijev klorid (DMIC, Fluka, Švicarska), Heksadeciltrimetilamonijev bromid (CTAB, Fluka, Švicarska), Hyamine 1622 (benzetonijev klorid, diizobutilfenoksietildimetilbenzilamonijev klorid, Fluka, Švicarska), Cetilpiridinijev klorid (CPC, Merck, Njemačka).

b) neionski tenzidi tehničke čistoće: Genapol T 080, polietilenglikol masnih alkohola, C_{16}/C_{18} , $M_r = 613$, 8 EO skupina, Genapol T 110, polietilenglikol masnih alkohola, C_{16}/C_{18} , $M_r = 745$, 11 EO grupa (svi iz tvrtke Clariant, Njemačka).

Natrijev tetrafenilborat (TPB, Fluka, Švicarska), $c = 2,5 \times 10^{-3}$ M korišten je kao titrant.

Otopina barijevog klorida (Fluka, Švicarska), $c = 0,5$ M, korištena je za stvaranje pseudokationskog kompleksa u potenciometrijskoj titraciji.

Sve vodene otopine su pripremljene sa solima visoke čistoće i deioniziranom vodom.

2.2. Aparatura

Za doziranje titranta pri potenciometrijskoj titraciji korišten je univerzalni titrator 808 Titrand (Metrohm, Švicarska) (slika 5.), u kombinaciji sa izmjenjivom jedinicom tip 806 Metrohm (Metrohm, Švicarska). Tijekom titracije otopine su se mješale kontinuirano pomoću magnetske mješalice sa stalkom tip 801 (Metrohm, Švicarska).



Slika 5. Prikaz aparature koja se koristila tijekom istraživanja

2.3. Uvjeti titracije

Volumen otopine za titraciju je varirao između 20 do 80 mL, ovisno o prirodi uzorka i očekivanoj koncentraciji tenzida. Korišteni su različite količine otopina kationskih i etoksiliranih neionskih tenzida i 0,5 mL otopine barijevog klorida ($c=0,5\text{ M}$).

Sva mjerenja i titriranja su provedena pri sobnoj temperaturi pomoću magnetske mješalice bez podešavanja ionske jakosti i pH. Titrator je programiran za rad u DET (Dynamic Ekvivalent point Titration) modu sa driftom signala 5 mV/min i ravnotežnim vremenom 120 sekundi. Vrijeme čekanja prije početka titracije variralo je između 10 i 30 sekundi, ovisno o prirodi uzorka i koncentraciji tenzida.

3. Rezultati i rasprava

3.1. Potenciometrijska titracija

Titracija je provedena u jednom koraku.

Prvo slijedi reakcija gdje TPB^- , kao anion, reagira s kationskim tenzidom (CS):



zatim nastaje pseudokationski kompleks etoksiliranog neionskog tenzida i barijevog iona dodatkom barijevog klorida u otopinu, što označava početak potenciometrijske titracije:



vrijednost x varira u ovisnosti o broju etoksi (EO) jedinica u molekuli etoksiliranih neionskih tenzida.

Prethodna jednadžba se može napisati na jednostavniji način:



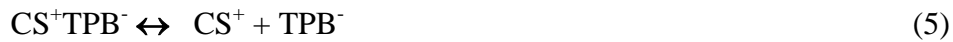
Membrana senzora sadrži teško topljivi pseudokationski tetrafenilboratni ionsko-izmjenjivački kompleks kao senzorski materijal, koji se dobiva reakcijom tetrafenilboratnog iona (TPB^-) s pseudokationskim kompleksom (BaL_x^{2+}):



Razlika u produktu topljivosti, između 3 do 4 pK_s, između iona TPB^- prisutnim u prvoj i četvrtoj jednadžbi preduvjet su za pojavu dvaju različitih infleksija na titracijskoj krivulji. Prva točka infleksije odnosi se na ion koji tvori ionski par sa TPB^- koji je manje topljiv, a to je u pravilu kationski tenzid.

3.1.1. Titracija smjesa čistih i tehničkih tenzida

U titraciji se koristi TPB kao titrant koji reagira sa kationskim tenzidom (CS^+) formirajući ionski par CS^+TPB^- (1:1) koji je netopljiv u vodi, disocijacija tog nastalog ionskog para se može napisati na sljedeći način:



Za gore navedenu ravnotežu produkt topljivosti ionskog para CS^+TPB^- možemo izraziti kao:

$$K_{S1} = a_{CS^+} \cdot a_{TPB^-} \quad (6)$$

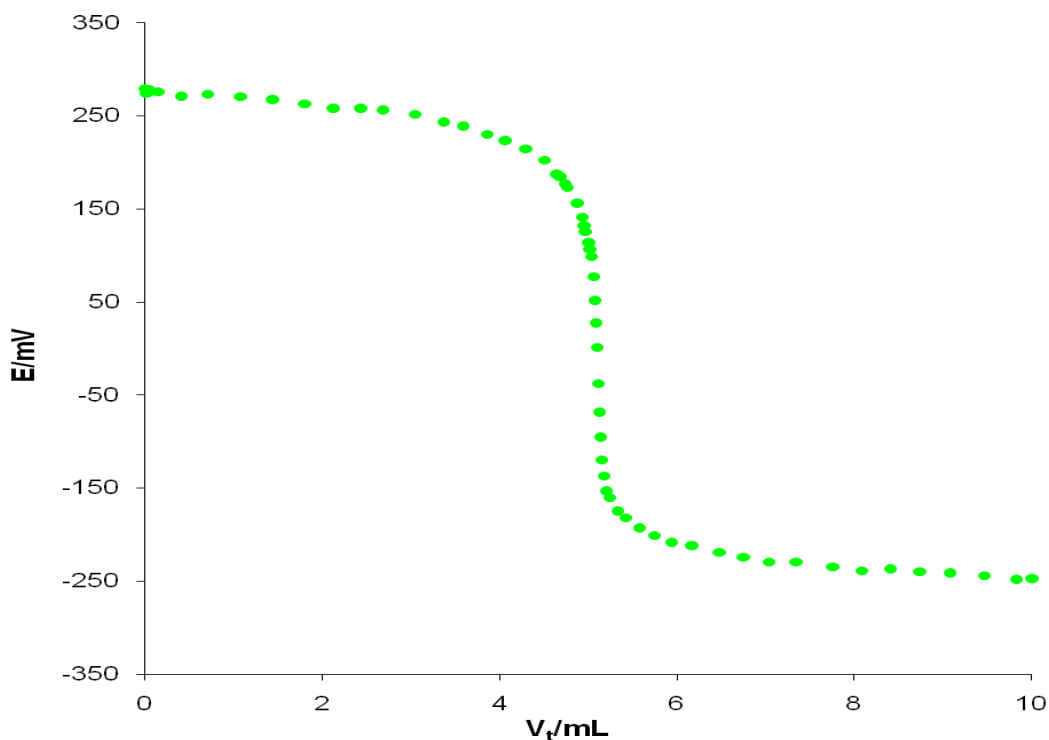
gdje a_{CS^+} i a_{TPB^-} označavamo aktivite prethodno navedenih iona.

Elektromotorna sila koja je uspostavljena na membrani senzora uronjenog u otopinu kationskog tenzida definirana je Nernstovim izrazom:

$$E_{CS^+} = E_{CS^+}^0 + S_{CS^+} \cdot \log a_{CS^+} \quad (7)$$

gdje $E_{CS^+}^0$ označavamo standardni elektrodni potencijal, S_{CS^+} označavamo senzorski nagib ili Nernst-ov nagib i a_{CS^+} označavamo aktivitet kationskog tenzida.

Na slici 6 prikazana je titracijska krivulja kationskog tenzida (CPC) koristeći kao titrant standardnu otopinu NaTPB, $c=5 \cdot 10^{-3}M$.



Slika 6. Titracijska krivulja kationskog tenzida (CPC) standardnom otopinom NaTPB, $c=5 \cdot 10^{-3}$ M.

Prije prve točke ekvivalencije, razlika (pad) potencijala senzora odgovara razlici (padu) koncentracije kationskog tenzida kao što je prikazano u jednadžbi (7).

Iz jednadžbe (6) slijedi $a_{cs+} = K_{S1} / a_{TPB-}$ te nakon uvrštenja u jednadžbu (7), dobiva se sljedeći izraz za odziv elektrode :

$$E_{cs+} = E^0_{cs+} - S_{cs+} \cdot \log a_{TPB-} \quad (8)$$

koji nakon preuređenja daje:

$$E_{cs+} = \text{const}_{cs+} - S_{cs+} \cdot \log a_{TPB-} \quad (9)$$

gdje je $\text{const}_{cs+} = E^0_{cs+} + S_{cs+} \cdot \log K_{S1}$

Nakon prve točke ekvivalencije (svi kationski tenzidi su istaloženi), titrant TPB reagira sa pseudokationskim kompleksom BaL_x^{2+} , te produkt topljivosti izražavano na sljedeći način:

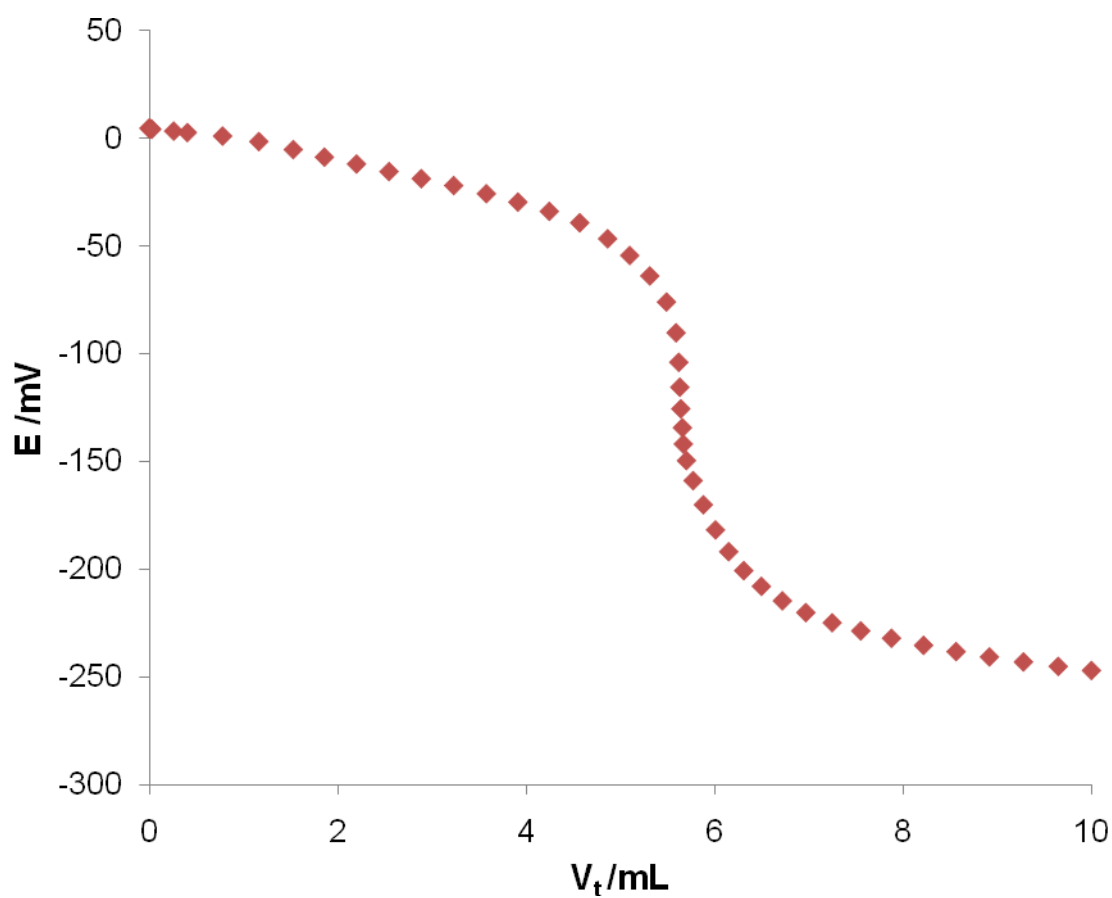
$$K_{S2} = a_{BaL_x^{2+}} \cdot (a_{TPB-})^2 \quad (10)$$

Tetrafenilboratni ion je komponenta ionsko-izmjenjivačkog kompleksa te senzor pokazuje odziv na TPB^- i na BaL_x^{2+} ione prema Nernst-ovoj jednadžbi:

$$E_{\text{TPB}^-} = E^0_{\text{TPB}^-} - S_{\text{TPB}^-} \cdot \log a_{\text{TPB}^-} \quad (11)$$

gdje je $E^0_{\text{TPB}^-}$ standardni elektrodni potencijal, S_{TPB^-} je Nernst-ovski nagib i a_{TPB^-} je aktivitet tetrafenilboratnog iona.

Izgled potenciometrijske titracijske krivulje pseudikationskog kompleksa Tritona X-100 i barija uz korištenje standardne otopine NaTPB, $c=5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ kao titranta prikazan je na slici 7.



Slika 7. Titracijska krivulja pseudikationskog kompleksa Tritona X-100 i barija standardnom otopinom NaTPB, $c=5 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

Iz jednadžbe (11) slijedi:

$$a_{\text{TPB}^-} = (K_{\text{S2}} / a_{\text{BaLx2}^+})^{1/2} \quad (12)$$

te nakon uvođenja jednadžbe (13) u jednadžbu (12), dobiva se sljedeći izraz za Nernst-ov odziv:

$$E_{\text{TPB}^-} = E^0_{\text{TPB}^-} - S_{\text{TPB}^-} \cdot \log(K_{\text{S2}} / a_{\text{BaLx2}^+})^{1/2} \quad (13)$$

te nakon preuređenja jednadžbe slijedi:

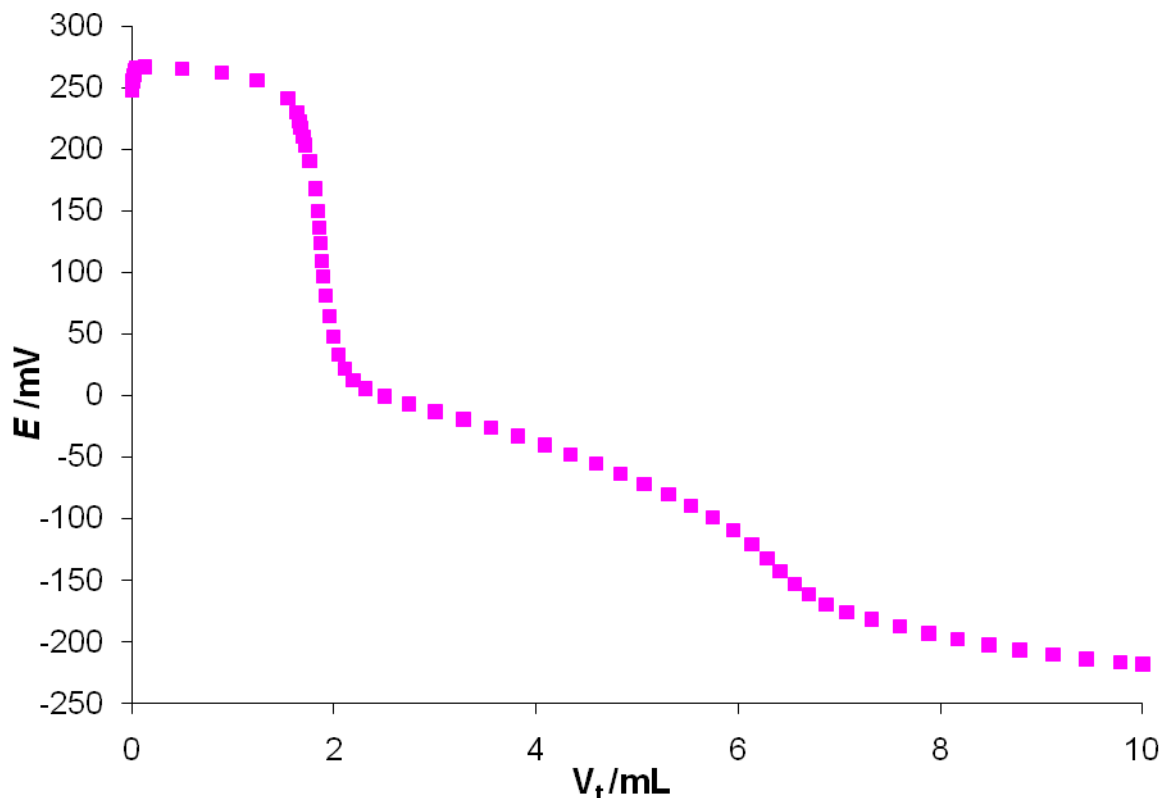
$$E_{\text{TPB}^-} = \text{const}_{\text{TPB}^-} + S_{\text{TPB}^-} \cdot \log(a_{\text{BaLx2}^+})^{1/2} \quad (14)$$

gdje je $\text{const}_{\text{TPB}^-} = E^0_{\text{TPB}^-} - S_{\text{TPB}^-} \cdot \log(K_{\text{S2}})^{1/2}$.

Iz jednadžbe (14) slijedi da nakon prve točke ekvivalencije i reakcije TPB-a sa pseudokationskim kompleksom dolazi do smanjenja koncentracije što rezultira i daljnjim smanjenjem elektrodnog potencijala senzora.

Nakon druge točke ekvivalencije (sav pseudokationski kompleks se istaložio), daljnje dodavanje titranta TPB uzrokuje daljnje smanjenje elektrodnog potencijala, što se može vidjeti iz jednadžbe (11).

Potenciometrijska titracija smjese kationskog tenzida (DMIC) i pseudokationskog kompleksa Tritona X-100 i barija, koristeći standardnu otopinu NaTPB, $c=5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ kao titranta prikazana je na slici 8.



Slika 8. Titracijska krivulja smjese kationskog tenzida (DMIC) i pseudokationskog kompleksa Tritona X-100 i barija, standardnom otopinom NaTPB, $c=5 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

Također se može zaključiti iz jednadžbe (9) i (14) da povećavanje infleksije ekvivalentne točke je ovisno o produktu topljivosti ionskog para koji je formiran, niža K_{sp} označava veću razliku potencijala u ekvivalentnoj točki, što rezultira osjetljivijim određivanjem tenzida.

Standardna otopina tetrafenilborata (TPB) je rabljena kao titrant za titraciju kationskih tenzida (CS) i etoksiliranih neionskih tenzida (EONS) tvoreći u vodi netopive (1:1) komplekse. U ovome istraživanju korištene su četiri vrste kationskih tenzida (Hyamine, CPC, CTPB i DMIC) i jedan etoksilirani neionski tenzid (Triton X-100).

Dvokomponentna smjesa kationskog i etoksiliranog neionskog tenzida potencimetrijski je titrirana korištenjem senzora koji je baziran na 1,3-didecil-2-metilimidazolijevom kationu i tetrafenilboratnom (TPB) antagonist-ionu kao detektoru završne točke pri potencimetrijskoj titraciji. Krivulje titracija obaju tenzidnih smjesa na bazi Genapola sa svakim ispitivanim kationskim tenzidom ispoljile su dobro razdvojene infleksije, omogućivši točno određivanje završne točke titracije. Krivulja titracije smjese Tritona X-100

s ispitivanim kationskim tenzidom ispoljila je jaku infleksiju za svaki titrirani kationski tenzid (prva infleksija). Veličina druge točke infleksije (odnosi se na Triton X-100) varirala je ovisno o prirodi kationskog tenzida. Titracija smjese Tritona X-100 i Hyamine-a pokazala je dobro izraženu infleksiju, dok su ostale titracije smjese Tritona X-100 sa preostala tri kationska tenzida pokazale slabije izražene infleksije.

Količine ispitivanih tenzida varirale su između 2,50 i 7,50 μ molova za kationske tenzide i 2 do 6 μ molova za etoksilirane neionske tenzide. Veće pogreške redovno su se javljale ako je razina potrošnje titranta za svaku komponentu u smjesi premašila vrijednost 3:1. Pogreške se mogu značajno smanjiti izvođenjem preliminarne titracije i naknadnim dodatkom poznate količine tenzida prisutnog u nižoj koncentraciji kako bi volumen utrošenog titranta bio od 4 do 5 ml za svaku komponentu u smjesi.

3.1.2. Interferencije

3.1.2.1. Utjecaj ionske jakosti

Da bi se vidio učinak ionske jakosti na oblik titracijske krivulje titrirana je smjesa kationskog tenzida CPC i neionskog tenzida Genapol T080 koji su sadržavali različite koncentracije natrijevog klorida ($c = 0,01 \text{ M}, 0,02 \text{ M}, 0,05 \text{ M}, 0,1 \text{ M}$). Nisu uočena izobličenja infleksija titracijskih krivulja, kao i značajni pomaci volumena završne točke titracije pri koncentraciji NaCl od 0,01, 0,02 i 0,05 M. Blago izobličenje druge infleksije (neionski tenzid) pojavilo se pri koncentraciji od 0,1M NaCl, tj. pri molarnoj koncentraciji NaCl većoj od 750 puta u odnosu na koncentraciju ispitivanog neionskog tenzida.

3.1.2.2. Utjecaj pH

Stabilnost odziva senzora ispitivana je u širokom rasponu pH vrijednosti u cilju simulacije praktičnih uvjeta titracije različitih formulacija proizvoda, različite kiselosti i bazičnosti.

Ispitivanja su provedena u otopinama koje sadrže CPC kao kationski tenzid i Genapol T080 kao neionski tenzid. Vrijednosti pH podešene su sa otopinama NaOH i H_2SO_4 ($c = 1 \text{ M}, 0,1 \text{ M}$ i $0,01 \text{ M}$). Nije bilo značajnih promjena oblika titracijskih krivulja u rasponu pH 3 do 10, što ukazuje na primjenjivost senzora u jako kiselim i u jako alkalnim uvjetima.

4. Zaključci

Standardna otopina tetrafenilborata (TPB) je rabljena kao titrant za titraciju kationskih tenzida (CS) i etoksiliranih neionskih tenzida (EONS) tvoreći u vodi netopive (1:1) komplekse. U ovome istraživanju korištene su četiri vrste kationskih tenzida (Hyamine, CPC, CTPB i DMIC) i jedan etoksilirani neionski tenzid (Triton X-100).

Dvokomponentna smjesa kationskog i etoksiliranog neionskog tenzida potencimetrijski je titrirana korištenjem senzora koji je baziran na 1,3-didecil-2-metilimidazolijevom kationu i tetrafenilboratnom (TPB) antagonist-ionu kao detektoru završne točke pri potencimetrijskoj titraciji. Krivulje titracija obaju tenzidnih smjesa na bazi Genapola sa svakim ispitivanim kationskim tenzidom ispoljile su dobro razdvojene infleksije, omogućivši točno određivanje završne točke titracije. Krivulja titracije smjese Tritona X-100 s ispitivanim kationskim tenzidom ispoljila je jaku infleksiju za svaki titrirani kationski tenzid (prva infleksija). Veličina druge točke infleksije (odnosi se na Triton X-100) varirala je ovisno o prirodi kationskog tenzida. Titracija smjese Tritona X-100 i Hyamine-a pokazala je dobro izraženu infleksiju, dok su ostale titracije smjese Tritona X-100 sa preostala tri kationska tenzida pokazale slabije izražene infleksije.

Količine ispitivanih tenzida varirale su između 2,50 i 7,50 μ molova za kationske tenzide i 2 do 6 μ molova za etoksilirane neionske tenzide. Veće pogreške redovno su se javljale ako je razina potrošnje titranta za svaku komponentu u smjesi premašila vrijednost 3:1. Pogreške se mogu značajno smanjiti izvođenjem preliminarne titracije i naknadnim dodatkom poznate količine tenzida prisutnog u nižoj koncentraciji kako bi volumen utrošenog titranta bio od 4 do 5 ml za svaku komponentu u smjesi.

Ionska jakost nije bitno utjecala na oblik titracijskih krivulja, osim kod koncentracije NaCl od 0,1 M, gdje je uočeno slabo izobličenje druge infleksije, a koja se odnosi na neionski tenzid.

Smjese tenzida uspješno su titrirane u pH rasponu od 3 do 10.

5. Literatura:

- [1] J. Cross, in: J. Cross, E. J. Singer Ed., Cationic surfactants: Analytical and Biological Evaluation, Marcel Dekker Inc., New York, 1994.
- [2] G. Nalez-Jawecki, E. Grabinska-Sota, P. Narkiewicz, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 54 (2003) 87.
- [3] V. W. Reid, G. F. Longman, E. Heinerth, *Tenside* 4 (1967) 292.
- [4] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J. Baro-Roma, J. Sanchez, M. del Valle, *Analyst* 119 (1994) 2319.
- [5] M. Gerlache, Z. Sentürk, J. C. Vire, J. M. Kauffmann, *Anal. Chim. Acta* 349 (1997) 59.
- [6] R. Matešić-Puač, M. Sak-Bosnar, M. Bilić, B. S. Grabarić, *Electroanalysis* 16 (2004) 843.
- [7] M. A. Plesha, B. J. Van Wie, J. M. Mullin, D.A. Kidwell, *Anal. Chim. Acta* 570 (2006) 186.
- [8] D. Madunić-Čačić, M. Sak-Bosnar, O. Galović, N. Sakač, R. Matešić-Puač, *Talanta* 76 (2008) 259.
- [9] Y.-Y. Luo, Z.-P. Du, Y.-H. Lu, B.-X. Liu, *Tenside Surf. Det.* 46 (2009) 175.
- [10] M. J. Schick, *Nonionic surfactants: Physical chemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, 1987.
- [11] R. D. Gallegos, *Analyst* 118 (1993) 1137.
- [12] K. Vytras, J. Varmuzova, J. Kalous, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 3015.
- [13] M. Sak-Bosnar, D. Madunić-Čačić, R. Matešić-Puač, Z. Grabarić, *Anal. Chim. Acta* 581 (2007) 355.
- [14] M. Sak-Bosnar, D. Madunić-Čačić, N. Sakač, O. Galović, M. Samardžić, Z. Grabarić, *Electrochim. Acta* 55 (2009) 528.

- [15] G. J. Moody, J. D. R. Thomas, J. L. F. C. Lima, A. A. S. C. Machado, *Analyst* 113 (1988) 1023.
- [16] K. Vytras, V. Dvorakova, I. Zeman, *Analyst* 114 (1989) 1435.
- [17] A. I. Kulapin, R. K. Chernova, E. G. Kulapina, *J. Anal. Chem.* 57 (2002) 638.
- [18] A. I. Kulapin, R. K. Chernova, E. G. Kulapina, N. M. Mikhaleva, *Talanta* 66 (2005) 619.
- [19] N. M. Mikhaleva, E. G. Kulapina, *J. Anal. Chem.* 60 (2005) 573.
- [20] S. Martinez-Barrachina, M. del Valle, L. Matia, R. Prats, J. Alonso, *Anal. Chim. Acta* 438 (2001) 305.
- [21] S. Martinez-Barrachina, M. del Valle, L. Matia, R. Prats, J. Alonso, *Anal. Chim. Acta* 454 (2002) 217.
- [22] R. M. Hill, in: K. Ogino, M. Abe (Ed.), *Mixed Surfactant Systems*, Marcel Dekker Inc., New York, 1993.
- [23] H. S. Park, H. R. Ryu, C. K. Rhee, *Talanta* 70 (2006) 481.
- [24] S. H. Im, Y. H. Jeong, J. J. Ryoo, *Anal. Chim. Acta* 619 (2008) 129.
- [25] L. H. Chen, C. E. Price, A. Goerke, A. L. Lee, P. A. DePhillips, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 40 (2006) 964.
- [26] O. P. Haefliger, *Anal. Chem.* 75 (2003) 371.
- [27] A. Mohammad, H. Shahab, *Acta Chromatographica* 17 (2006) 272.
- [28] M. Shahab, H. Shahab, *Tenside Surf. Det.* 44 (2007) 82.
- [29] A. Mohammad, R. Gupta, *Ind. J. Chem. Technol.* 15 (2008) 271.
- [30] J. Hübner, R. Taheri, D. Melchior, H.-W. Kling, S. Gäb, O. J. Schmitz, *Anal. Bioanal. Chem.* (2007) 1755.