

## K otázce stanovení neionogenních tensidů (I)

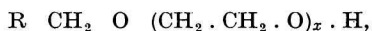
E. MICHALSKÁ-KOČKOVÁ

*Výzkumný ústav vodohospodářský, pracoviště Brno*

Z celé řady metod ke stanovení tensidů se nejvíce používá vázkové metody s komplexem baryum—heteropolykyselina—tensid. Tuto metodu se podařilo modifikovat pro sériovou práci. Rušivé vlivy síranů, které se do komplexu strhávají, podařilo se odstranit vypracováním nové rychlé metody stanovení neionogenních tensidů přímou titrací chelatonem III.

Saponáty jsou povrchově aktivní látky syntetického původu. Název saponát byl definován čs. komisí, která vypracovala v roce 1949 jednotné analytické metody pro tukový průmysl. Vzhledem k tomu, že se v zahraniční literatuře převážně užívá mezinárodního výrazu „tensid“, bylo tohoto výrazu použito i v této práci. (Slovo tensid má ovšem širší význam, poněvadž zahrnuje vedle povrchově aktivních syntetických látek vlastně také mýdla.)

U nás se převážně setkáváme s neionogenními tensidy, které jsou deriváty polyethylenglykolu. Z několika druhů, které tvoří celou rozsáhlou skupinu, jsou nejdůležitější kondenzační produkty ethylenoxidu s vyššími mastnými alkoholy nebo s vyššími mastnými kyselinami. V prvním případě tedy jde o alkylypolyglykolethery obecného vzorce



ve druhém případě o acylpolyglykolestery obecného vzorce



Z alkylypolyglykoletheru jsou u nás vyráběny například Slovasol O, Slovasol S, jako acylpolyglykolestery například Slovasol A, dále Slovasol EL atd. [1].

Metody používané ke stanovení těchto látek jsou vesměs komplikované [1] a použitelné pouze pro čisté systémy. Proto byla hledána spolehlivá metoda jednodušší, použitelná i za přítomnosti síranů, které vesměs v ostatních metodách ruší.

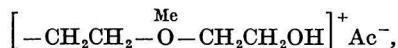
### Experimentální část

#### *Chemikálie*

1. kyselina chlorovodíková p. a., 10 % roztok,
2. chlorid barnatý, 10 % roztok,
3. kyselina fosfátowolframová p. a., 5 % roztok,
4. hydroxid sodný p. a., 2 N roztok, 33 % roztok,
5. chelaton III, 13,270 g do 1000 ml (1 ml odpovídá 1,43 mg Ca<sup>2+</sup>),
6. murexid p. a. pevný (purpuran amonný).

### Gravimetrické stanovení tensidů

Nejčastěji v praxi používaným způsobem stanovení neionogenních tensidů je vážková metoda. Je vhodná pro neionogenní tensidy polyoxyethylenového typu, tvořící v kyselém prostředí za přítomnosti kationtů těžkých kovů ( $\text{Ba}^{2+}$ ) nerozpustné komplexy s některými heteropolykyselinami, jako například s kyselinou fosfátomolybdenovou, fosfátowolframovou nebo silikowolframovou [2]:



kde Ac je anion některé z heteropolykyselin.

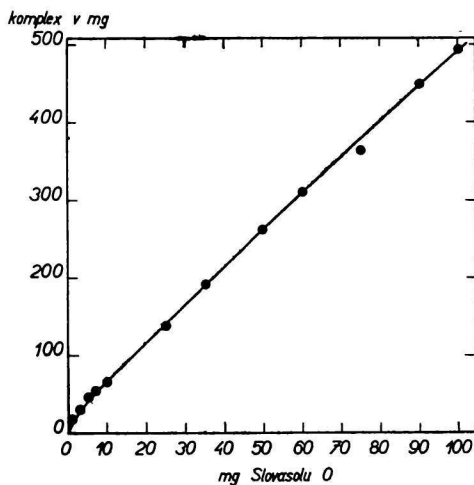
Pracovní postup uváděný P. Pittrem [2] byl při práci dodržován. Avšak vzhledem k tomu, že nebyly k dispozici vhodné skleněné filtrační kelímky, požadované původní metodou, byla zpočátku sraženina komplexu filtrována membránovými filtry, upevněnými v Seitzově filtrační aparatuře. Nevýhodou tohoto způsobu byla však ta skutečnost, že filtry se velmi trhaly, navíc pak při větším množství vysráženého tensidu bylo nutno Seitzův filtr otírat další jednou nebo více membránami. Nejen tento zdoluhavý postup práce, ale navíc vysoká cena membránových filtrů vedla k pokusům o zjednodušení a zlevnění způsobu filtrace. Po mnoha pokusech se ukázalo, že velmi výhodné bude použití kvantitativních filtrů „modrá páska“.

Po zhodnocení všech okolností, ovlivňujících rychlé a přesné stanovení neionogenních tensidů, byl vypracován a odzkoušen následující pracovní postup:

Určité množství (1, 5, 15, 25, 50 mg) techn. Slovasolu O bylo v kádince naředěno destilovanou vodou na objem asi 100 ml. Potom bylo přidáno 10 ml 10 % HCl, 10 ml 10 %  $\text{BaCl}_2$  a 10 ml 5 % kyseliny fosfátowolframové. Roztok se sraženinou byl zahřát asi na 40 °C a ponechán do vychladnutí stát. Sraženina byla sfiltrována přes předem zvážený kvantitativní filtr „modrá páska“, upevněný v nálevce. Filtrace byla prováděna za současného mírného odsávání vodní vývěvou. Potom byla sraženina na filtru několikrát promyta destilovanou vodou. Po vysušení při 105 °C do konstantní váhy byl

Tabulka 1

| Slovasol O<br>mg | Množství<br>komplexu<br>mg | Minerální<br>podíl<br>mg |
|------------------|----------------------------|--------------------------|
| 0,3              | 11,2                       | —                        |
| 0,5              | 12,4                       | —                        |
| 1,0              | 17,7                       | —                        |
| 3,0              | 29,5                       | —                        |
| 5,0              | 46,4                       | —                        |
| 7,0              | 53,5                       | —                        |
| 10,0             | 65,4                       | 61,4                     |
| 25,0             | 137,4                      | 122,9                    |
| 35,0             | 191,3                      | 166,2                    |
| 50,0             | 261,1                      | 218,6                    |
| 60,0             | 311,3                      | 261,7                    |
| 75,0             | 364,3                      | 306,8                    |
| 90,0             | 447,1                      | 370,0                    |
| 100,0            | 492,3                      | 407,3                    |



Obr. 1. Kalibrační křivka Slovasolu O.

komplex tensidu vážen (vážení je nutno provádět vždy ve váženec). Vzorky je možno dále žíhat při 600 °C a stanovit anorganický podíl (tab. 1, obr. 1).

Tento způsob stanovení je rychlý, ekonomicky výhodný a přesný. Nedostatkem tohoto pracovního postupu, který se však vyskytuje také u ostatních metod (například kolorimetrických), je skutečnost, že se do komplexu strhávají i ostatní látky organického, případně i anorganického původu. Tím se zvyšuje váha komplexu neúměrně množstvím tensidu. Z organických složek jde především o bílkoviny, z anorganických složek způsobují hlavní obtíže sírany, které se přidávkem chloridu barnatého z roztoku srážejí současně. Zvláště u systémů s vysokým obsahem síranů se dochází k hodnotám zcela zkresleným; například při vázkovém stanovení Slovasolu O bylo získáno z 25 mg Slovasolu 131,1 mg komplexu. Paralelně byl proveden vzorek, ke kterému bylo navíc přidáno 194,2 mg  $\text{SO}_4^{2-}$  iontů. Komplexu bylo stanoveno 630,8 mg, tj. o 499,7 mg více. Podle kalibrační křivky by toto množství komplexu vlastně odpovídalo více než 100 mg Slovasolu O.

Při zpracovávání systémů s vysokým obsahem síranů je tedy možno postupovat dvěma způsoby:

a) v původním vzorku vysrážet sírany, sraženinu odfiltrovat a ve filtrátu nově srážet tensid. Příklad: ke vzorku obsahujícímu 25 mg Slovasolu O bylo přidáno 180,2 mg síranových iontů, sírany byly vysráženy a bylo jich zpětně stanoveno 182,0 mg. Ve filtrátu byl stanoven saponát a nalezeno 142,7 mg komplexu. Souběžně stanovený vzorek bez síranů vytvořil 137,4 mg komplexu;

b) ve vzorku stanovit komplexně jak sírany, tak tensid dohromady a ve druhém podílu stanovit sírany. Z rozdílu obou hodnot potom stanovit obsah tensidu. ¶

Ani jeden z těchto pracovních postupů není zcela přesný a je vždy nutno hledat korekční faktor.

### *Přímé titrační stanovení*

Přidáním chloridu barnatého dochází v kyselém prostředí ke kvantitativnímu vysrážení síranů, což se potom projeví v celkovém množství vysráženého komplexu baryum—heteropolykyselina—tensid. Na základě této skutečnosti a na podkladě teoretických předpokladů bylo vyzkoušeno použití chloridu vápenatého namísto chloridu barnatého. Při orientačním pokusu byl tensid vysrážen v prostředí kyseliny chlorovodíkové chloridem vápenatým a kyselinou fosfátowolframovou. Sraženina komplexu byla rozpuštěna louhem (komplex je rozpustný v konc. kyselinách a loužích), roztok zředěn destilovanou vodou a vápník obsažený v komplexu titrován chelatonem III na murexid jako indikátor.

Tabulka 2

| Slovasol O<br>mg | Komplex s $\text{BaCl}_2$<br>mg<br>mírné zahřátí<br>(asi 40 °C) | Komplex s $\text{CaCl}_2$<br>mg<br>mírné zahřátí<br>(asi 40 °C) | Komplex s $\text{CaCl}_2$<br>mg<br>zahřátí k varu |
|------------------|---|---|---|
| 1,0              | 0,5   | 2,4   | —   |
| 5,0              | 18,7  | 15,2  | 12,4  |
| 10,0             | 49,3  | 40,7  | —   |
| 25,0             | 131,1   | 104,9   | 106,7   |
| 50,0             | 246,8   | 219,7   | 217,2   |
| 75,0             | 316,0   | 284,1   | 276,1   |
| 100,0            | 317,7   | 296,6   | 299,7   |

Změna zbarvení indikátoru (z červené do fialové) je způsobena odčerpáním vápníkových iontů ze slabšího Ca-komplexu indikátoru do silnějšího Ca-komplexu chelatonu III. Na základě toho je zřejmé, že:

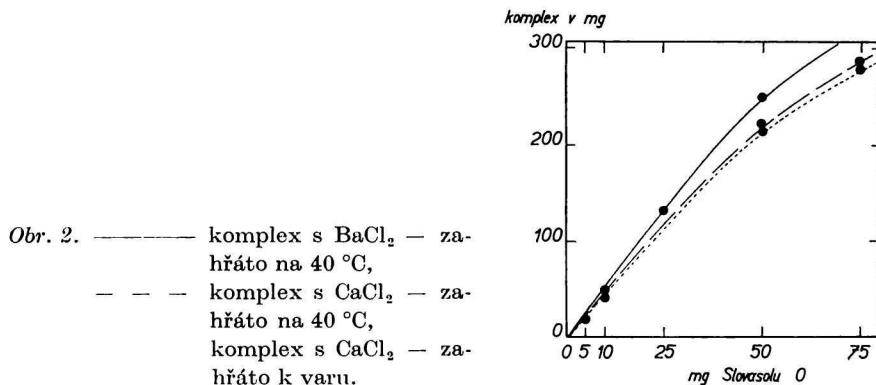
a) sírany ve vzorku neruší (do 200 mg/l);

b) na celkovém obsahu vápníku ve vzorku samém nezáleží, poněvadž jen jeho ekvivalentní část se váže na tensidový komplex (přebytečný vápník se ze sraženiny vymyje destilovanou vodou);

c) odpadá vážení filtrů před filtrací i vážení vysráženého komplexu;

d) vyvstává možnost vypracování přímé titrační metody stanovení neionogenních tensidů.

Pro ověření změny v množství vytvořeného komplexu (při použití chloridu barnatého nebo chloridu vápenatého, jakož i pro ověření nutnosti zahřívání sraženiny k varu) byla sestrojena nová kalibrační křivka pro čistý Slovasol O (tab. 2, obr. 2). (Vzhledem k tomu, že bylo pracováno s čistým Slovasolem O, lze vysvětlit i rozdílná množství vytvořeného komplexu, zvláště při vyšších koncentracích tensidů, oproti hodnotám uvedeným v kalibrační křivce na obr. 1.)\*



Pro obě kalibrační křivky, tj. s použitím chloridu vápenatého i chloridu barnatého, byly metodou nejmenších čtverců propočteny rovnice přímek [14], a to pro koncentraci Slovasolu O 0–75 mg a 0–50 mg. Výše hodnot korelačních koeficientů potvrzuje rovněž správnost dosažených výsledků.

Rovnice přímky pro pracovní postup s chloridem barnatým zní:

$$Y = -0,3 + 0,22 \cdot x,$$

pro postup s chloridem vápenatým:

$$Y = -0,1 + 0,25$$

kde  $x$  je množství komplexu v mg.

Hodnota korelačního koeficientu je v prvním případě 0,968, ve druhém případě 0,975 (obr. 3).

Uvažujeme-li pouze koncentraci Slovasolu do 50 mg, pak rovnice přímek zní:

$$Y = 1,3 + 0,19 \cdot x$$

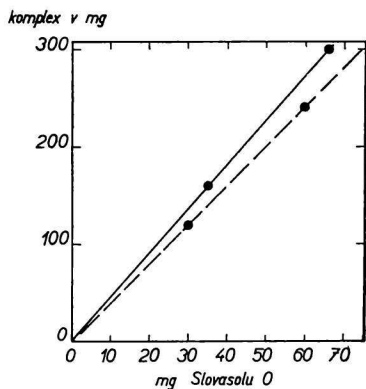
\* Z toho vyplývá, že ke každému preparátu je nutno sestrojiti novou kalibrační křivku.

pro práci s chloridem barnatým,

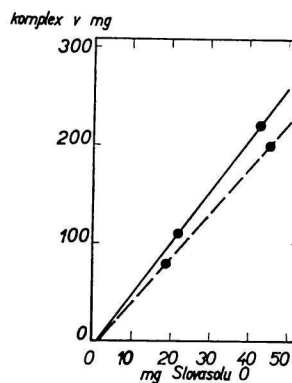
$$Y = 1,4 + 0,22 \cdot x$$

pro pracovní postup s chloridem vápenatým.

Korelační koeficienty jsou pak 0,950 v prvním případě a 0,968 ve druhém případě (obr. 4).



Obr. 3. ————— BaCl<sub>2</sub>,  
- - - - - CaCl<sub>2</sub>.



Obr. 4. ————— BaCl<sub>2</sub>,  
- - - - - CaCl<sub>2</sub>.

Dále byl sledován vliv síranů na vážkové stanovení, a to jak při použití chloridu barnatého, tak i chloridu vápenatého. Stanovení byla prováděna u Slovasolu O, Slovasolu OS a Apretaru RV (tab. 3).

Tabulka 3

| Tensid         | mg | Komplex s BaCl <sub>2</sub><br>mg |           | Komplex s CaCl <sub>2</sub><br>mg |           |
|----------------|----|-----------------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|
|                |    | bez síranů                        | se sírany | bez síranů                        | se sírany |
| Slovasol<br>O  | 5  | 18,5                              |           | 15,0                              |           |
|                | 15 | 78,4                              | 391,8*    | 64,4                              | 66,3*     |
|                | 25 | 131,1                             | 630,8**   | 104,9                             | 107,0**   |
|                | 30 | 150,3                             |           | 132,4                             |           |
| Slovasol<br>OS | 5  | 39,8                              |           | 23,4                              |           |
|                | 15 | 91,9                              | 400,7*    | 68,0                              | 69,0*     |
|                | 30 | 143,2                             |           | 129,0                             |           |
| Apretar<br>RV  | 5  | 39,6                              |           | 20,1                              |           |
|                | 15 | 87,3                              | 420,2*    | 70,0                              | 72,2*     |
|                | 30 | 179,1                             |           | 146,7                             |           |

Přídavek síranů: \* 129,0 mg,

\*\* 194,9 mg.

Získané výsledky zcela jasně potvrzují, že použitím chloridu vápenatého se při tvorbě tensidového komplexu vliv síranů téměř vůbec neprojevuje. Tento poznatek dává dalekosáhlé předpoklady pro využití takto upravené metody v praxi.

Pro orientaci uvádíme přibližné složení použitých tensidů (pokud bylo dostupné), kterých bylo použito pro vypracování a ověření metodiky (tab. 4).

Tabulka 4

|             |   |
|-------------|---|
| Slovasol O  | neionogenní ethylenoxidový adukt vyšších mastných alkoholů  |
| Slovasol OS | vysokoethoxylovaný ester vyššího mastného alkoholu          |
| Slovasol SF | nízkoethoxylovaná směs vyšších mastných alkoholů            |
| Apretar RV  | nezjištěno  |
| Slovasol S  | kondensát laurylalkoholu s ethylenoxidem                    |
| Slovasol H  | nezjištěno  |
| Slovasol EL | ethoxylovaná nenasycená mastná kyselina                     |
| Slovaton Cr | ethylenoxidový adukt nenasycených vyšších mastných alkoholů |

### Pracovní postup

Odpipetováno přesné množství neionogenních tensidů a objem doplněn destilovanou vodou na 100 ml. Postupně přidáno 10 ml 10 % HCl, 10 ml 10 % CaCl<sub>2</sub> a 10 ml 5 % kyseliny fosfátowolframové. Vzniklá sraženina zahřáta asi na 40 °C, tj. tolik, co stačí k jejímu „sbalení“. Vzorek ponechán do druhého dne stát (není podmínkou, dobu stání je možno zkrátit na 3 hod.). Provedena filtrace sraženiny kvantitativním filtrem „modrá páska“ za současného slabého odsávání vodní vývěvou. Sraženina dobře promyta destilovanou vodou až do negativní reakce filtrátu na vápník.

Filtrační papír se sraženinou rozložen na stěně kádinky a sraženina silným proudem destilované vody ze stříčky spláchnuta na dno. Filtr ponechán ulpělý na stěně kádinky a zbylá sraženina pokápnuta zředěným louhem sodným (2 N-NaOH). Tím zbytek sraženiny z filtračního papíru uvolněn a lehce destilovanou vodou spláchnut. Ke sraženině pak přidáván 33 % loup sodný, až všechna sraženina přešla do roztoku. Potom roztok zředěn destilovanou vodou, přidán pevný murexid a přítomný vápník titrován chelátorem III do změny zbarvení indikátoru. K titraci používán roztok o koncentraci odpovídající 1 ml = 1,43 mg vápníku (tab. 5).

O reprodukovatelnosti výsledků svědčí hodnoty uvedené v tab. 6.

Tabulka 5

Vztah mezi obsahem neionogenního tensidu a vápníkem v mg, vázaným v komplexu kalcium—heteropolykyselina—tensid

| Tensid v mg        | 5,0                      | 10,0 | 15,0 | 25,0 | 30,0 | 40,0  |
|--------------------|--------------------------|------|------|------|------|-------|
|                    | váže mg Ca <sup>2+</sup> |      |      |      |      |       |
| Slovasol O         | 0,34                     | 0,55 | 0,93 | 1,64 | 2,06 | 2,68  |
| Slovasol OS        | 0,44                     | 0,62 | 0,78 | 1,11 | 1,32 | 1,75  |
| Slovasol SF        | 0,40                     | 0,50 | 0,68 | 0,87 | 1,08 | 1,28  |
| Apretar RV         | 0,35                     | 0,62 | 1,00 | 1,54 | 1,80 | 2,35  |
| Slovasol S         | 0,42                     | 0,65 | 0,85 | 1,22 | 1,63 | 1,94  |
| Slovasol H         | 0,37                     | 0,74 | 1,05 | 1,80 | 2,20 | 3,03  |
| Slovasol EL        | 0,42                     | 0,65 | 0,85 | 1,32 | 1,68 | 2,08* |
| Slovaton Cr        | 0,48                     | 0,57 | 0,66 | 0,83 | 1,00 | 1,20  |
| aritmetický průměr | 0,40                     | 0,61 | 0,85 | 1,29 | 1,59 | 2,03  |

\* Slovasol EL se pomalu rozpouštěl a zanechával velmi jemný koloidní zbytek.

Tabulka 6

| Slovasol O mg | Spotřeba chelatonu III ml | Odpovídá mg Ca <sup>2+</sup> | mg Ca <sup>2+</sup> (aritmetický průměr) |
|---------------|---------------------------|------------------------------|--|
| 5,0           | 0,26                      | 0,3718                       | 0,3432                                   |
|               | 0,24                      | 0,3432                       |  |
|               | 0,22                      | 0,3146                       |  |
| 15,0          | 0,66                      | 0,9438                       | 0,9366                                   |
|               | 0,65                      | 0,9295                       |  |
| 25,0          | 1,20                      | 1,7160                       | 1,6492                                   |
|               | 1,16                      | 1,6588                       |  |
|               | 1,10                      | 1,5730                       |  |

## Diskuse a závěr

Pro kalibrační křivky jednotlivých sledovaných tensidů i pro jejich aritmetický průměr byly propočteny rovnice přímek a korelační koeficienty (tab. 7).

Vzhledem k vysoké hodnotě korelačních koeficientů nelze předpokládat, že by závislost vápníku na tensidu byla jiná než lineární.

Tabulka 7

| Tensid             | Rovnice přímky<br>$Y =$ | Korelační<br>koeficient |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|
| Slovasol O         | $1,2 + 14,47 \cdot x$   | 0,9911                  |
| Slovasol OS        | $-5,2 + 26,0 \cdot x$   | 0,9724                  |
| Slovasol SF        | $-7,92 + 35,9 \cdot x$  | 0,9477                  |
| Apretar RV         | $-1,04 + 17,2 \cdot x$  | 0,9873                  |
| Slovasol S         | $-3,28 + 21,7 \cdot x$  | 0,9699                  |
| Slovasol H         | $0,61 + 13,2 \cdot x$   | 0,9873                  |
| Slovasol EL        | $-2,63 + 20,2 \cdot x$  | 0,9877                  |
| Slovaton Cr        | $-12,2 + 41,8 \cdot x$  | 0,9321                  |
| aritmetický průměr | $-2,49 + 20,8 \cdot x$  | 0,9835                  |

Hodnotou  $x$  rozumíme mg vápníku stanovené titrací chelatonem III (obr. 5).

Pro jednotlivé koncentrace všech osmi sledovaných tensidů byly dále propočteny odchylky od průměru a střední chyby (tab. 8).

Běžně používané metody jsou vypracovány převážně na malá množství čistých systémů. Z celé řady metod je nejvíce používána vážková metoda stanovení komplexu baryum—heteropolykyselina—tensid.

Tuto metodu se podařilo zlepšit úpravou filtrace, která byla prováděna přes papírový kvantitativní filtr za slabého odsávání vodní vývěvou.

Značné potíže při stanovení způsobují jednak organické látky, které se do komplexu strhávají, navíc pak hlavně sírany, které se srážejí chloridem barnatým. Tyto okolnosti vedly k vypracování nové rychlé metody stanovení neionogenních tensidů přímou titrací chelatonem III. Vzhledem k tomu, že se při tomto způsobu stanovení používá chloridu vápenatého namísto chloridu barnatého při srážení, nedochází k rušivým vlivům síranových iontů, obsažených ve vzorku.

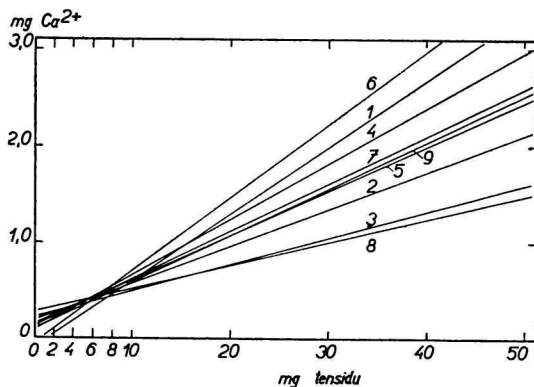
Jedná-li se o systém, kde víme, ze kterých neionogenních tensidů je složen, je možno pro sledování jejich množství postupovat tak, že vypracujeme kalibrační křivky pro všechny tensidy v systému obsažené a koncentraci vztahujeme na jejich průměrnou hodnotu. V případě, že se jedná o neznámý systém, lze vztahovat obsah tensidů ke kalibrační křivce Slovasolu O, který je jedním



Tabulka 8

| Tensid<br>mg | Vápník<br>mg | Odchylka<br>od průměru<br>$\Delta$ | $\Delta^2$ | Aritmetický<br>průměr | Střední chyba<br>$\delta = \pm \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-1}}$ | Střední<br>chyba<br>$\pm \%$ |
|--------------|--------------|------------------------------------|------------|-----------------------|--|------------------------------|
| 5,0          | 0,34         | -0,06                              | 0,0036     | 0,40                  | 0,0469   | 11,7                         |
|              | 0,44         | +0,04                              | 0,0016     |                       |  |                              |
|              | 0,40         | $\pm 0,00$                         | 0,0000     |                       |  |                              |
|              | 0,35         | -0,05                              | 0,0025     |                       |  |                              |
|              | 0,42         | +0,02                              | 0,0004     |                       |  |                              |
|              | 0,37         | -0,03                              | 0,0009     |                       |  |                              |
|              | 0,42         | +0,02                              | 0,0004     |                       |  |                              |
|              | 0,48         | +0,08                              | 0,0064     |                       |  |                              |
| 10,0         | 0,55         | -0,06                              | 0,0036     | 0,61                  | 0,0871   | 14,3                         |
|              | 0,62         | +0,01                              | 0,0100     |                       |  |                              |
|              | 0,50         | -0,09                              | 0,0081     |                       |  |                              |
|              | 0,62         | +0,01                              | 0,0100     |                       |  |                              |
|              | 0,65         | +0,04                              | 0,0016     |                       |  |                              |
|              | 0,74         | +0,13                              | 0,0169     |                       |  |                              |
|              | 0,65         | +0,04                              | 0,0016     |                       |  |                              |
|              | 0,57         | -0,04                              | 0,0016     |                       |  |                              |
| 15,0         | 0,93         | +0,08                              | 0,0064     | 0,85                  | 0,1411   | 16,6                         |
|              | 0,78         | -0,07                              | 0,0049     |                       |  |                              |
|              | 0,68         | -0,17                              | 0,0289     |                       |  |                              |
|              | 1,00         | +0,15                              | 0,0225     |                       |  |                              |
|              | 0,85         | $\pm 0,00$                         | 0,0000     |                       |  |                              |
|              | 1,05         | +0,20                              | 0,0400     |                       |  |                              |
|              | 0,85         | $\pm 0,00$                         | 0,0000     |                       |  |                              |
|              | 0,66         | -0,19                              | 0,0361     |                       |  |                              |
| 25,0         | 1,64         | +0,35                              | 0,1225     | 1,29                  | 0,3521   | 27,3                         |
|              | 1,11         | -0,18                              | 0,0324     |                       |  |                              |
|              | 0,87         | -0,42                              | 0,1764     |                       |  |                              |
|              | 1,54         | +0,25                              | 0,0625     |                       |  |                              |
|              | 1,22         | -0,07                              | 0,0049     |                       |  |                              |
|              | 1,80         | +0,51                              | 0,2601     |                       |  |                              |
|              | 1,32         | +0,03                              | 0,0009     |                       |  |                              |
|              | 0,83         | -0,46                              | 0,2116     |                       |  |                              |
| 30,0         | 2,06         | +0,47                              | 0,2209     | 1,59                  | 0,4347   | 27,3                         |
|              | 1,32         | -0,27                              | 0,0729     |                       |  |                              |
|              | 1,08         | -0,51                              | 0,2601     |                       |  |                              |
|              | 1,80         | +0,21                              | 0,0441     |                       |  |                              |
|              | 1,63         | +0,04                              | 0,0016     |                       |  |                              |
|              | 2,20         | +0,61                              | 0,3721     |                       |  |                              |
|              | 1,68         | +0,09                              | 0,0081     |                       |  |                              |
|              | 1,00         | -0,59                              | 0,3481     |                       |  |                              |
| 40,0         | 2,68         | +0,65                              | 0,4225     | 2,03                  | 0,6395   | 31,2                         |
|              | 1,75         | -0,28                              | 0,0784     |                       |  |                              |
|              | 1,28         | -0,75                              | 0,5625     |                       |  |                              |
|              | 2,35         | +0,32                              | 0,1024     |                       |  |                              |
|              | 1,94         | -0,09                              | 0,0081     |                       |  |                              |
|              | 3,03         | +1,00                              | 1,0000     |                       |  |                              |
|              | 2,08         | +0,05                              | 0,0025     |                       |  |                              |
|              | 1,20         | -0,83                              | 0,6889     |                       |  |                              |

z nejpoužívanějších, nebo Slovasolu S, jehož hodnoty se téměř shodovaly s průměrem. Jak však vyplývá z rovnic přímek vynesných v obr. 5, může zvláště ve vyšších koncentracích docházet k velkým chybám oproti skutečnosti (především u neznámých systémů). Naopak však jasnou předností nové metody je, že obsah vázaného vápníku byl u všech sledovaných tensidů stejný



Obr. 5.

1. Slovasol O; 2. Slovasol OS; 3. Slovasol SF; 4. Apretar RV; 5. Slovasol S; 6. Slovasol H; 7. Slovasol EL; 8. Slovaton Cr; 9. aritmetický průměr.

v rozmezí 7,5—9,5 mg tensidu. Znamená to, že při analýze roztoku tensidů neznámého složení je třeba provádět dvoustupňové stanovení. Prvním orientačním stanovením zjistit přibližnou koncentraci tensidů a vhodné ředění vzorku tak, aby pro druhé stanovení koncentrace tensidů odpovídala přibližně rozmezí 7,5—9,5 mg v objemu. Pak je zcela eliminována chyba vyplývající z neznalosti složení daného systému, eventuálně z rozdílnosti kalibračních křivek jednotlivých tensidů ve vyšších koncentracích. Další pracovní postup, eliminující vliv organického znečištění, bude uveřejněn po dokončení série ověřovacích pokusů.

## ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ НЕИОНОГЕННЫХ ТЕНЗИДОВ (I)

Э. Михалска-Кочкова

Научно-исследовательский институт водного хозяйства, Брно

Гравиметрический метод определения неионогенных тензидов (сапонатов) в виде комплекса барий—гетерополиоксида—тензид был видоизменен улучшением процесса фильтрации. Использование количественных фильтров вместо мембранных ускорило метод и удешевило его.

Одновременно был разработан порядок проведения опыта, исключая отрицательное влияние сульфатных ионов. При использовании хлорида кальция вместо хлорида бария не происходит осаждение сульфатных ионов вместе с тензидом в виде комплекса, количество которого потом не соответствует собственному содержанию тензида.

На основе этого факта был разработан и с восемью иными тензидами проверен новый хелатометрический титрационный метод определения неионогенных тензидов титрованием кальция, связанного в комплекс кальций—гетерополикислота—тензид.

Новый метод является точным, воспроизводимым, быстрым и применимым практически для всех неионогенных тензидов. Была найдена концентрация, при которой все изучаемые тензиды связывали в комплекс одинаковые количества кальция. Этот факт придает методу неограниченную применимость.

*Preložila T. Dillingarová*

## ZUM PROBLEM DER BESTIMMUNG VON NICHTIONOGENEN TENSIDEN (I)

E. Michalská-Kořková

Forschungsinstitut für Wasserwirtschaft, Arbeitsstätte, Brno

Die gravimetrische Methode der Bestimmung von nichtionogenen Tensiden in Form des Komplexes Barium—Heteropolysäure—Tensid wurde durch eine Verbesserung des Filtrationsverfahrens modifiziert. Durch die Verwendung von Quantitativfiltern anstatt Membranfiltern wurde die Methode beschleunigt und in erheblichem Maße verbilligt.

Gleichzeitig wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das den störenden Einfluß von Sulfationen eliminiert. Durch die Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  anstatt  $\text{BaCl}_2$  erfolgt nicht die Fällung der Sulfate gemeinsam mit dem Tensid in Form eines Komplexes (dessen Menge dem Tensidgehalt nicht entsprechen würde). Auf Grund dieser Feststellung wurde eine neue chelatometrische Titrationsmethode zur Bestimmung nichtionogener Tenside ausgearbeitet, u. zw. mittels der Titration des im Komplex Kalzium—Heteropolysäure—Tensid gebundenen Kalziums. Diese Methode wurde an acht Arten von Tensiden nachgeprüft.

Die neue Methode ist exakt, reproduzierbar, schnell und praktisch für alle nichtionogenen Tenside anwendbar. Es wurde die Konzentration bestimmt, bei der durch alle untersuchten Tenside derselbe Kalziumgehalt im Komplex gebunden ist. Diese Tatsache erlaubt eine unbeschränkte Anwendung der Methode.

*Preložil M. Liška*

## LITERATURA

1. Kopecký A., *Chem. listy* **11**, 1153 (1963).
2. Pitter P., *Sborník Vysoké školy chemickotechnologické*, 547, Praha 1962.
3. Vrbík J., *Průmyslové pomocné přípravky*, Praha 1962.
4. Metz K., Matáš M. a spol., *Technologie saponátů*, Praha 1956.
5. Eckschlager K., *Chyby chemických rozborů*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1961.
6. Rath H., *Lehrbuch der Textilchemie*, 2. vyd. Springer-Verlag, Berlin 1963.
7. Becher P., *Emulsion, Theory and Practice*, 2. vyd. Reinhold Publishing Corp., New York 1965.
8. Pavlovič L., *Kvantitativne rozdelenie PAL vyrábaných v CHZWP Nováky* (nepublikovaný elaborát, 1963).
9. Kubias J., *Směrnice pro chemický rozbor a hodnocení novodobých pracích prostředků atd.*, Praha 1949.

10. Pohl B., *Saponáty ve vodním hospodářství*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1964.
11. Culková H., Úředníčková R., Pohl B., *Způsob stanovení neionogenních saponátů typu Slovasol S v odpadních vodách z výroby polystyrenu*, Kaučuk, n. p., Kralupy (nepublikovaný elaborát 1965).
12. Tomíček O., *Kvantitativní analýza*, Praha 1954.
13. Sborník *Synthetické detergenty a jejich vliv na vodní hospodářství*. ČsVTS, Praha 1960 (interní publikace).
14. Hanč O., *Chemická laboratorní příručka*. Průmyslové vydavatelství, Praha 1951.

Do redakcie došlo 20. 7. 1965  
V revidovanej podobe 5. 1. 1966

*Adresa autorky:*

*Prom. chem. Eva Michalská-Kočková, Výzkumný ústav vodohospodářský, pracoviště Brno, Dřevařská 12.*