

**Univerzita Pardubice**  
**Fakulta chemicko-technologická**

**Potenciometrické titrace neiontových tenzidů indikované  
iontově-selektivními elektrodami typu coated-wire**

**Bc. Eva Brandsteinová**

**Diplomová práce**

**2018**

**University of Pardubice**  
**Faculty of chemical technology**

**Potentiometric titrations of non-ionic surfactants indicated by  
ion-selective electrodes of the coated-wire type**

**Bc. Eva Brandsteinová**

**Thesis**

**2018**

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2017/2018

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Eva Brandsteinová**  
Osobní číslo: **C17513**  
Studijní program: **N1407 Chemie**  
Studijní obor: **Analytická chemie**  
Název tématu: **Potenciometrické titrace neiontových tenzidů indikované iontově-selektivními elektrodami typu coated-wire**  
Zadávající katedra: **Katedra analytické chemie**

### Z á š a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se s vlastnostmi tenzidů a s jejich klasifikací.
2. Seznamte se s experimentálními postupy stanovení tenzidů metodou potenciometrické titrace, které byly v odborné literatuře dosud popsány. Pozornost věnujte zejména stanovením neiontových tenzidů s polyoxyethylenovými řetězci.
3. Procvičte si přípravu iontově-selektivních elektrod typu "coated-wire".
4. Experimentálně ověřte možnosti stanovení některých nových typů komerčně dostupných preparátů obsahujících neiontové sloučeniny výše uvedeného charakteru.

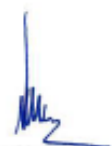
Rozsah grafických prací:  
Rozsah pracovní zprávy:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**  
Seznam odborné literatury:  
**Podle pokynů vedoucího práce.**

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Karel Vytřas, DrSc.**  
Katedra analytické chemie  
Konzultant diplomové práce: **Ing. Tomáš Mikysek, Ph.D.**  
Katedra analytické chemie  
Datum zadání diplomové práce: **20. února 2018**  
Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Karel Ventura, CSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2018

## **Prohlášení autora**

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 11. 5. 2018

Bc. Eva Brandsteinová

## **Poděkování**

Na tomto místě bych ráda poděkovala prof. Ing. Karlu Vytřasovi, DrSc., za odborné vedení, připomínky a poskytnutí materiálových podkladů, které mi pomohly zpracovat tuto diplomovou práci.

Dále bych chtěla poděkovat Ing. Tomáši Mikyskovi, Ph.D., za ochotu a pomoc, kterou mi poskytoval v průběhu prováděných experimentů.

A v neposlední řadě patří velké díky i doc. Ing. Petru Česlovi, Ph.D., za určení středních molárních hmotností a středního počtu oxyethylenových jednotek nově studovaných sloučenin.

## **ANOTACE**

Tato diplomová práce se zabývá zejména potenciometrickým stanovení neiontových tenzidů. Teoretická část je věnována vlastnostem tenzidů a jejich rozdělení na základě schopnosti se disociovat. Jsou zde také podrobně popsány postupy při potenciometrických titracích všech typů tenzidů. V závěru teoretické práce jsou shrnuty další metody stanovení neiontových tenzidů. V experimentální části je popsána příprava vzorků, titračních činidel a uhlíkových elektrod. Dále jsou zde shrnuty poznatky a vyhodnocení z titračních stanovení známých i neznámých sloučenin.

**KLÍČOVÁ SLOVA:** neiontové tenzidy, potenciometrická titrace, tetrafenylboritan sodný, coated-wire elektroda

## **ANNOTATION**

This thesis mainly deals with potentiometric determination of non-ionic surfactants. The theoretical part describes the properties of surfactants and their distribution on the basis of the ability to dissociate. There are also detailed procedures for potentiometric titrations of all types of surfactants. At the end of the theoretical part, there are summarized other methods of determination of non-ionic surfactants. The experimental part describes the preparation of samples, titrants and carbon electrodes. Further, there is a summary of the knowledge and evaluation of titrations of known and unknown compounds.

**KEYWORDS:** non-ionic surfactants, potentiometric titrations, sodium tetraphenylborate, coated-wire electrode



**Obsah**

ÚVOD .....	10
1. Tenzidy .....	11
1.1. Klasifikace tenzidů .....	11
1.2. Vlastnosti tenzidů a jejich využití .....	13
2. Potenciometrické titrace tenzidů .....	15
2.1. Titrace kationtových tenzidů .....	15
2.2. Titrace aniontových tenzidů .....	16
2.3. Titrace amfolytických tenzidů .....	17
2.4. Titrace neiontových tenzidů .....	17
3. Elektrody používané při potenciometrických titracích .....	20
4. Další možnosti stanovení tenzidů .....	22
<i>Polarografie</i> .....	22
<i>Fotometrické metody</i> .....	22
<i>Plynová chromatografie</i> .....	22
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	23
5. Chemikálie a spotřební materiál .....	23
5.1. Příprava titračních činidel .....	24
5.2. Příprava vzorků .....	25
6. Přístroje a zařízení .....	27
6.1. Příprava elektrod .....	27
6.2. Použité postupy a techniky .....	28
7. Výsledky a diskuze .....	30
7.1. Úvodní experimenty .....	30
7.2. Titrace neznámých vzorků .....	40
ZÁVĚR .....	52
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	54
SEZNAM ZKRATEK .....	57
PŘÍLOHY .....	58
PŘÍLOHA I: Technické listy vzorků .....	58
PŘÍLOHA II: Výsledky analýz LC/MS .....	65

## ÚVOD

S rozvojem průmyslu nepochybně vrůstá i spotřeba povrchově aktivních látek. Běžné komerčně dostupné povrchově aktivní látky jsou levné, ale jejich nevýhodou je často toxicita a velmi pomalá biodegradabilita, čím se stávají nevyhovujícími látkami pro stále přísnější legislativu. Koncentrace tenzidů v prostředí během posledních let vzrostla vzhledem k obrovskému nárůstu jejich produkce a spotřebě jak v průmyslu, tak v domácnostech. Dříve na trhu značně dominovaly tenzidy aniontové, dnes se dostávají značnou měrou do popředí i tenzidy neiontové. Díky svým specifickým fyzikálně chemickým vlastnostem nacházejí uplatnění v průmyslu a výrobních technologiích, jejich hlavní využití samozřejmě spočívá v detergentech.

Problematice stanovení obsahu neiontových tenzidů v průmyslových produktech, detergentech, přípravcích pro povrchové úpravy, v odpadních vodách je už několik let věnována velká pozornost. V neiontových tenzidech totiž tvoří hydrofilní část polyoxyethylenový řetězec, a proto je většina metod používajících se k jejich stanovení založena na reakci oxyethylenových skupin s reakčním činidlem.

Tato diplomovaná práce shrnuje dosavadní poznatky o potenciometrickém stanovení všech druhů tenzidů, ovšem největší část je věnovaná látkám neiontového charakteru.

## 1. Tenzidy

Tenzid (nebo povrchově aktivní látka) je organická sloučenina, která obsahuje alespoň jednu hydrofilní (polární) a jednu lipofilní (nepolární) skupinu v molekule. Nepolární část molekuly tvoří obvykle dlouhý uhlovodíkový řetěz a polární skupinou bývá nejčastěji např. karboxylová skupina (-COOH), sulfonová skupina (-SO<sub>3</sub>H) aj.

### 1.1. Klasifikace tenzidů

Podle charakteru účinné složky se tenzidy klasifikují [1] jako

- iontové – aniontové, kationtové, amfolytické
- neiontové

#### 1.1.1. Iontové tenzidy

Tato skupina tenzidů obsahuje funkční skupiny, které ve vodném roztoku disociují za vzniku záporných či kladně nabitých iontů, nebo je jejich náboj závislý na pH prostředí.

##### 1.1.1.1. Aniontové tenzidy

Tyto tenzidy se řadí mezi nejdůležitější a jejich světová produkce tvoří okolo 60 %. Jejich molekulu tvoří nejčastěji funkční skupiny -COOH, -SO<sub>3</sub>H apod. Zástupcem této hojně vyráběné skupiny je dodecylsírán sodný (SDS), který nachází velké využití nejen při výrobě mycích a pracích přípravků, ale i v analytické chemii. Nejstarším a nejdéle používaným aniontovým tenzidem je mýdlo. Jedná se o sodnou sůl vyšších karboxylových kyselin. Výhodou je jeho původ z přírodních a obnovitelných surovin. Důležitou environmentální vlastností je poměrně rychlý biologický rozklad za aerobních podmínek.

Výchozími surovinami pro výrobu syntetických anionaktivních tenzidů jsou jednosytné alkoholy s delšími uhlíkovými řetězci, mastné kyseliny, nenasyčené uhlovodíky (C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>), benzen, naftalen a fenol. Jako sulfatační činidla se používají kyselina sírová, oleum, kyselina chlorsulfonová či oxid sírový [1, 9].

### 1.1.1.2. Kationtové tenzidy

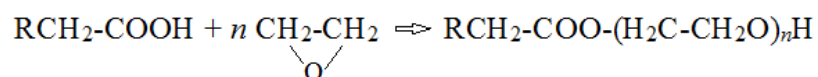
Jedná se o sloučeniny, jejíž strukturu tvoří jedna nebo více funkčních skupin. Tyto skupiny ve vodném prostředí disociují a vnikají kladně nabitě ionty [8]. Oproti aniontovým tenzidům se vyrábějí v menším rozsahu, jejich význam spočívá především v dezinfekčních a antiseptických účincích. Jako zástupce této skupiny můžeme jmenovat organické kvartérní amoniové soli, které jsou produkovány z vyšších jednosytných alkoholů a halogenkarboxylových kyselin nebo jejich esterů.

### 1.1.1.3. Amfolytické tenzidy

Tyto tenzidy obsahují v nedisociované části své molekuly jak záporný, tak kladný náboj, čímž je dána jejich unikátní vlastnost – možnost je kombinovat v recepturách s kationtovými i s aniontovými tenzidy. Jejich charakter kationtového či aniontového tenzidu je závislý na pH prostředí. Mezi hlavní typy amfolytických tenzidů patří alkylobetainy, sulfobetainy a alkylaminokarboxylové kyseliny. Hlavní oblastí jejich využití je kosmetika, a to výroba vlasových i tělových šampónů, sprchových gelů či koupelových pěn [1, 8].

### 1.1.2. Neiontové tenzidy

Tato skupina tenzidů obsahuje polární nedisociovanou funkční skupinu, jako je např. skupina hydroxylová -OH, etherická -O-, aminoskupina -NH<sub>2</sub>, atd. Mezi neiontové tenzidy na bázi obnovitelných zdrojů surovin patří oxyethylenované mastné kyseliny, oxyethylenované methylestery a alkylpolyglykosidy. Jejich hydrofilní částí bývá polyoxyethylen s různou délkou řetězce. Ve své molekule nenesou žádný náboj. Přítomnost funkčních skupin v molekule, které mají silnou afinitu k vodě, umožňuje jejich dobrou rozpustnost. Základním substrátem pro jejich produkci jsou vyšší mastné kyseliny, vyšší alkoholy a alkylfenoly, které s oxiranem poskytují acylpolyglykoethery, alkylpolyglykoethery či alkylfenolpolyglykoethery podle této obecné rovnice:



Obecně lze říci, že se jedná o složitější směs s širší distribucí alkylů a oxyethylenových jednotek vzhledem k nižším čistotám alkoholů používaných při výrobě těchto látek. Při výrobě neiontových tenzidů se také využívá kondenzační reakce vyšších mastných kyselin s aminoalkoholy, při nichž vznikají hydroxyalkylamidy těchto kyselin [1, 8].

Další skupinou neiontových tenzidů jsou tenzidy obsahující v molekule atomy dusíku, které se používají jako stabilizátory pěny v šampónech a koupelových pěnách. Jako zástupce této grupy můžeme uvést aminosydy a deriváty alkanolaminů.

Díky svým specifickým fyzikálně-chemickým vlastnostem nacházejí uplatnění v průmyslu a výrobních technologiích, jejich hlavní využití spočívá v detergentech. Ve srovnání s předchozími druhy tenzidů jsou méně toxické, nejsou tedy klasifikovány jako nebezpečné látky [1, 8].

Oxyethylované estery mastných kyselin řepkového oleje představují nový typ neiontových tenzidů, jejichž hydrofobní část je z přírodně obnovujících zdrojů se snadnou biologickou odbouratelností. Množství glycerolu, vznikajícího při výrobě bionafty z řepkového oleje, činí 10 – 12 %hm na vyrobenou bionaftu. V současné době může glycerol nahrazovat suroviny petrochemického původu anebo sloužit jako surovina pro komponenty do paliv. Etery glycerolu a nižších alkenů mají vysoký obsah kyslíku a je možné je použít pro zlepšení vlastností bionafty či klasické motorové nafty [27].

Z derivátu glycerolu si pozornost zaslouží i jeho derivát glycidol (2,3-epoxy-1-propanol), který se připravuje účinkem hydroxidu draselného na glycerol-monochlorhydrin. Glycidol je výborným stabilizátorem chlorovaných uhlovodíků, ale také slouží na přípravu neiontových tenzidů, zejména na přípravu glyceridů mastných kyselin s velkým obsahem monoglyceridů [8].

## 1.2. Vlastnosti tenzidů a jejich využití

Tyto organické sloučeniny mají schopnost se hromadit při nízké koncentraci na fázovém rozhraní a tím mohou snižovat mezifázovou energii soustavy. Důvodem tohoto jevu je jejich amfipatická stavba molekuly. Hydrofilní polární skupina je orientována k molekule vody, druhá nepolární část tenzidu směrem k nepolární části smáčeného povrchu [9].

Kromě povrchové aktivity se vyznačují i specifickou nebo inhibiční účinností. Jsou schopny katalyzovat kyselou i alkalickou hydrolyzu přírodních tuků, vosků a jiných esterů. Další výhodou těchto látek je snadná difundovatelnost do polymerů, čímž umožňují jejich katalytické štěpení. Tenzidy se také uplatňují jako stabilizátory disperzních systémů, což se velmi uplatňuje ve zkušebnictví.

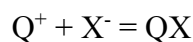
Tenzidy jsou také schopny převádět nečistotu z pevného povrchu (substrátu) do roztoku nebo disperze. Této schopnosti se říká detergence. Pokud je pevným substrátem tkanina, proces detergence se označuje jako praní. V případě hladkého pevného povrchu, např. skla, se proces označuje jako mytí nebo čištění. Detergence je velmi složitý fyzikální proces, který zahrnuje řadu dějů, probíhajících následně nebo paralelně. Tyto děje lze rozdělit do několika fází: rozpuštění detergentu, smočení praného či mytého substrátu roztokem detergentu, interakce složek detergentu a vody s nečistotou, odstranění nečistoty z povrchu a udržení nečistoty v roztoku detergentu [8, 26].

Další schopností tenzidů je vytváření pěny ve vodném prostředí. Obecně nízkou pěnivost vykazují neiontové tenzidy. Tenzidy o vysoké pěnicí schopnosti by se neměly dostávat ve velkém množství do vodních toků, protože pěna způsobuje nedostatečný styk na fázovém rozhraní povrchu vody a vzduchu, v důsledku čehož se snižuje obsah rozpustného kyslíku ve vodě; následkem je zadušení ryb [8].

Aniontové tenzidy nacházejí uplatnění zejména v mycích a pracích přípravcích, jakož i při formulaci kosmetických preparátů. Totéž se týká neiontových tenzidů. Naproti tomu některé kationtové tenzidy (Septonex, Ajatin) jsou součástí desinfekčních prostředků [2].

## 2. Potenciometrické titrace tenzidů

Titrační stanovení tenzidů jsou nejčastěji založena na tvorbě iontových párů mezi determinantem, který obsahuje buď lipofilní anion nebo lipofilní kation, a titrantem s lipofilním protiiontem. Průběh tohoto stanovení je obvykle doprovázen tvorbou ve vodě omezeně rozpustných iontových asociátů, což lze vyjádřit rovnicí:



Při analýze iontových tenzidů bývá obvykle aplikována metoda tzv. dvoufázová titrace, při níž je stanovení ukončeno v okamžiku, kdy do organické fáze přejde extrahovatelný iontový pár titrantu a vhodného barevného indikátoru. Na obdobném principu je založeno i stanovení neiontových tenzidů na bázi polyoxyalkylenových sloučenin, které s kationty vhodného poloměru vytvářejí nabitě komplexy, srážející se aniontovými činidly. Po vhodné úpravě reakčního prostředí lze stanovit i sloučeniny amfolytického charakteru [2].

### 2.1. Titrace kationtových tenzidů

K titracím kationtových tenzidů mohou být využita různá aniontová činidla. Nejvhodnějším a velmi často používaným je tetrafenylboritan sodný (NaBPh<sub>4</sub>), který při analýze poskytuje titrační křivky se strmým a vysokým potenciálovým skokem. Se zvyšující se hmotností kationtů obecně klesá rozpustnost jejich iontových párů s tetrafenylboritanovým iontem a potenciálový skok se zvýrazňuje. Protože komerčně dostupné preparáty tohoto činidla mohou obsahovat nečistoty, je při přípravě tohoto činidla doporučováno navážku rozpustit a doplnit vodou do poloviny požadovaného objemu, vzniklý roztok protřepat s přídavkem oxidu hlinitého jako adsorbentu, po odstání přefiltrovat, upravit pH a doplnit na celkový objem. Tento proces je důležitý také kvůli stálosti titru; nejstabilnější roztoky se získají, je-li pH regulováno přídavkem hydroxidu sodného mezi 6 až 9 [10].

Protože preparáty NaBPh<sub>4</sub> nelze považovat za standardní látku, je nutné provést standardizaci. Existuje mnoho standardizačních postupů, např. pomocí gravimetrického stanovení či potenciometrickou titrací, která se provádí proti dusičnanu thallnému. Tato sůl je dostupná jako velmi čistá a pokud ne, lze provést snadnou rekrystalizaci [23, 24].

Stanovení mohou být dále ovlivněna přítomností dalších funkčních skupin v molekule tenzidu. V případě, že by kation obsahoval hydrofilní skupinu (-OH, -COOH) může být titrační stanovení úplně znemožněno.

Dalším vhodným odměrným roztokem, který se při titracích uplatňuje, je laurylsíran sodný, který se obvykle považuje za standardní, což se také projevuje v ceně tohoto preparátu [10, 11, 15].

## 2.2. Titrace aniontových tenzidů

Při stanovení aniontových tenzidů není volba titračního činidla tak jednoznačná jako u titrací kationtových tenzidů. K analýze se doporučuje jako titrační činidlo (diisobutylfenoxyetoxyetyl)dimethylbenzylamonium chlorid (Hyamine 1622) či 1-(ethoxykarbonyl)pentadecyltrimethylamonium bromid (Septonex). Zmíněná kationtová činidla jsou dobře rozpustná ve vodě a tvoří poměrně stabilní roztoky. Strmý průběh potenciometrických titračních křivek poskytují jiné titranty, např. soli cetylpyridinia nebo cetyltrimethylamonia.

Byla provedena srovnávací studie stanovení obsahu aniontových tenzidů s použitím pěti titrantů, Hyaminu 1622 (HYA), chloridu cetylpyridinia (CPC), bromidu cetyltrimethylamonia (CTAB), chloridu trioktylmethylamonia (TOMAC) a chloridu 1,3-didecyl-2-methylimidazolia (DDMIC). Všechna studovaná odměrná činidla byla pro stanovení vhodná a poskytla uspokojivé výsledky a podle strmosti titračního skoku byla seřazena v tomto pořadí

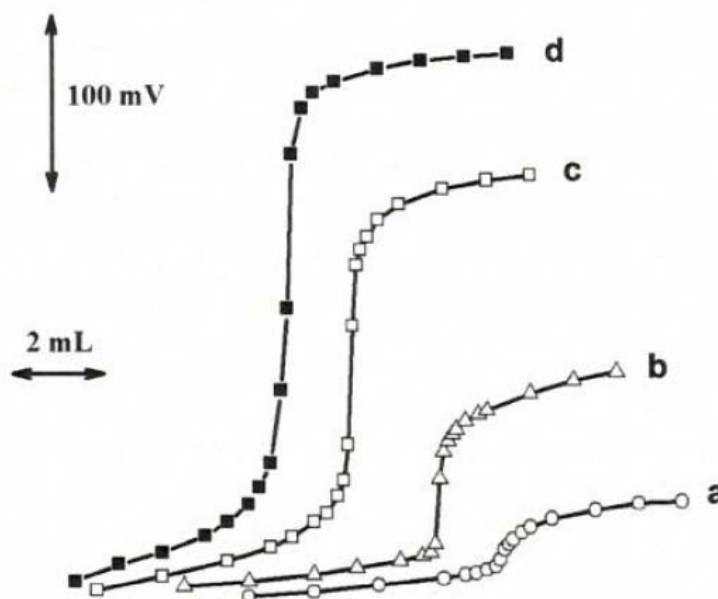
$$\text{DDMIC} \geq \text{TOMAC} > \text{CTAB} \geq \text{CPC} > \text{HYA}$$

Na základě této studie projevila firma Metrohm zájem o nejúspěšnější titrant (DDMIC) a uvedla ho na trh pod obchodním názvem TEGOtrant A100 [13].

Nedávno bylo testováno další titrační činidlo – chlorid didecyldimethylamonium (DDAC) [14], které překvapivě poskytlo titrační křivky s ještě vyššími potenciálovými skoky. Ve srovnání s již zmiňovanými sloučeninami se skoky zvyšovaly v pořadí

$$\text{HYA} (57 \text{ mV}) < \text{CPC} (126 \text{ mV}) < \text{DDMIC} (242 \text{ mV}) < \text{DDAC} (310 \text{ mV})$$





Obr. 1. Potenciometrické titrační křivky vzorku obsahujícího aniontový tenzid (SDS), titrovaného 0,01M roztoky HYA (a), CPC (b), DDMIC (c), DDAC (d)  
(převzato z citovaného sdělení [14])

### 2.3. Titrace amfolytických tenzidů

Stanovení spočívá v tom, že amfolytický tenzid je jednoduchou úpravou pH (okyselením nebo zalkalizováním) převeden na formu kationtovou nebo aniontovou. Podle toho se následně volí vhodné titrační činidlo. Potenciometricky indikovaná titrace umožňuje odlišit oba druhy tenzidů [11].

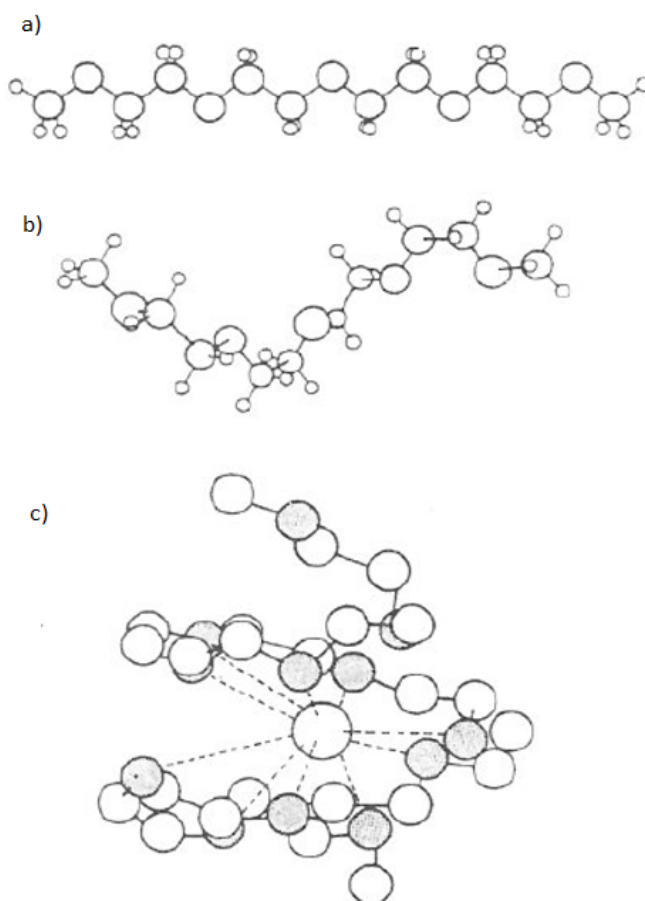
### 2.4. Titrace neiontových tenzidů

Výběr potenciometrických titračních metod pro stanovení neiontových tenzidů je omezen malou reaktivitou polyoxyalkylenového řetězce. Stanovit lze pouze sloučeniny, které v řetězci obsahují přinejmenším 5 oxyethylenových jednotek. Při analýzách neiontových tenzidů se využívá tvorby ternárních komplexů polyoxyethylenových řetězců s barnatými ionty, kdy jako titrační činidlo se používá tetrafenylboritan sodný nebo jeho derivát tetrakis(4-fluorofenyl)boritan. Polyoxyalkylenový řetězec se chová jako neutrální

ligand obklopující kovový ion, vzniklé adukty nesou náboj tohoto středového kationtu a srážejí se téměř všemi činidly, které se používají pro srážení kationtových tenzidů [20].

Nutnou podmínkou pro toto stanovení je přítomnost dvojmocného kationtu v přebytečné koncentraci. Jako oxoniační elektrolyt působí kromě často používané barnaté soli také řada dalších, jako je např.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  a další. Snižující se poloměr kovového iontu vede ke snížení strmosti i napět'ového rozsahu skoků příslušných potenciometrických titračních křivek, což znesnadňuje jejich spolehlivé vyhodnocení [3, 22, 25].

U neiontových tenzidů se nedá očekávat stabilní konfigurace oxyethylenových jednotek, daleko pravděpodobnější je, že komplexy kovových iontů s lineárními polyoxyethylenovými sloučeninami mají strukturu analogickou Pedersenově aproximaci sendvičových komplexů nebo podobu jakési spirály, která omotává centrální kation [21].



Obr. 2. Molekulové uspořádání polyethylenglykolu a jeho komplexu s kationtem

- a) rozvětvená struktura se čtyřmi oxyethylenovými jednotkami;  
 b) šroubovitá struktura; c) komplex s kovovým iontem (šedé kuličky znázorňují atomy kyslíku) [19]

Statistické vyhodnocení výsledků potenciometrických titrací řady sloučenin obsahujících polyoxyethylenové řetězce vedlo k závěru, že na jeden tetrafenylboritan se stechiometricky průměrně vztahuje 5,2 oxyethylenových jednotek, což odpovídá tomu, že jeden  $Ba^{2+}$  ion je obklopen 10,4 oxyethylenovými jednotkami [25].

Za zmínku také stojí stanovení sloučenin, které obsahují polyoxypropylenové řetězce. Při titracích polypropylenglykolů byl pozorován menší potenciálový skok v bodě ekvivalence, což svědčí o menší stabilitě tvořících se komplexů. Liší se také stechiometrické složení vznikajících aduktů, což lze vysvětlit stínícím efektem přítomné methylové skupiny. Ukázalo se, že jednomu tetrafenylboritanu odpovídá průměrně 6,2 oxypropylenových jednotek, jeden  $Ba^{2+}$  ion je tedy obklopen 12,4 oxypropylenovými jednotkami [18].

V praxi se této metody využívá ke stanovení tenzidů v odpadních vodách, odmašťovacích lázních apod., kdy se analýzou standardního vzorku empiricky určí titrační stechiometrie [18, 22].

### 3. Elektrody používané při potenciometrických titracích

Elektrody, které se ke stanovení tenzidů používají, jsou obvykle založeny na kapalinových/polymerních membránách, které oddělují dvě kapalná média, což představuje třífázový systém

*vnitřní elektrolyt | membrána | vnější elektrolyt (analyzovaný roztok)*

Článek je pak sestaven dvěma referentními elektrodami, první vnitřní (která je součástí ISE) a druhé, která je ponořena ve zkoumaném roztoku; měří se výsledné napětí takto zkompletovaného článku. Měrné iontově selektivní elektrody pak klasifikujeme obvykle podle druhu membrány. Pevné membrány jsou tvořeny neporézními materiály, které jsou prakticky nerozpustné v elektrolytech. Kapalinové membrány jsou založeny na organických kapalinách nemísitelných s vodou, které jsou zakotveny na vhodném nosiči a obsahují elektroaktivní látku. Elektrody s plastickými membránami obsahují vysokomolekulární polyvinylchlorid (PVC), plastifikátor a elektroaktivní látku. Všechny potřebné složky se rozpustí v tetrahydrofuranu a rozpouštědlo se nechá volně odpařit. Vzniklá membrána se zafixuje na konec trubičky a ta se nakonec naplní vnitřním elektrolytem, do něhož se vloží vnitřní referentní elektroda, nejčastěji Ag|AgCl. Jako plastifikátor se může použít 2-nitrofenyloxyethyl ether (NPOE) a jako elektroaktivní látka tetrafenylboritan cetylpyridinia či tetrakis[3, 5-bis(trifluoromethyl)fenyl]boritan sodný [11, 17].

Daleko jednodušší je ale příprava elektrod typu „coated-wire“ (CWE), které se mohou velmi snadno připravit namáčením primárního vodiče do směsi PVC a vhodného rozpouštědla. Po vytěkání je vodič pokryt měkčenou polymerní membránou, která těsně doléhá na kovový kontakt. Jako primární vodič může být použit i velmi levný a snadno dostupný hliníkový drát, který je potažen plastickým izolačním obalem. Z 10 až 12 cm dlouhého vodiče se na obou koncích odřízne cca 1 cm izolace a oba se mírně zabrousí pilníkem. Jedna strana odhaleného vodiče bude sloužit k nanesení membrány, druhý konec se propojí s měřicím zařízením. Membrána musí být částečně nanášena i na plastickou izolaci, aby při měření nedocházelo k proniknutí proměřovaného elektrolytu k centrálnímu vodiči (obr. 3) [6, 16].

Výše uvedená čidla mají přes nesporné výhody jednu nežádoucí vlastnost, a to je vysoký ohmický odpor. Jednou z možností, jak se těmto nepříjemnostem vyhnout, je použití uhlíkových pastových elektrod (CPE), jejíž příprava spočívá v důkladném promíšení

uhlíkového prášku a vhodného pojiva. Vhodné jsou grafitové prášky s vysokou uniformitou distribuce částic velikosti cca 5  $\mu\text{m}$ . Jako pastové kapaliny se nejčastěji používají chemicky inertní, elektrochemicky inaktivní a málo těkavé látky, jako je např. benzen, silikonové či parafinové oleje, difenylether a další. Další výhodou těchto elektrod je také rychlé ustalování rovnovážného potenciálu, což je příznivě oceňováno při stanoveních prováděných v automatickém titračním režimu [4, 7]. Nicméně ale manipulace s uhlíkovými pastovými elektrodami (včetně přípravy vhodných past) vyžaduje poněkud náročnější přístup a experimentální zkušenost. Jak bylo nedávno prokázáno, výhody obou čidel (CWE a CPE) lze sloučit jednoduchým trikem – do směsi pro nanášení polymerní membrány na kovový vodič se přidá vhodné množství práškového uhlíku, čímž se výrazně sníží její ohmický odpor [14]. I když takto připravená elektroda nebude zrovna příznivý estetický dojem (viz obr. 3), lze ji v laboratorních podmínkách úspěšně a dlouhodobě využívat.



Obr. 3. Coated-wire elektroda

Je třeba poznamenat, že v posledních letech se na trhu nabízejí i komerční surfaktantové elektrody. Nejúspěšněji se uplatily výrobky společností Orion Research (Model 93-42, #9342BN surfactant electrode), Metrohm («High Sense» surfactant electrode) a Radiometer America Inc. [11, 12]. Za vysoké ceny si je pořizují ti, kteří si jednoduché CWE připravit nedokáží.

## 4. Další možnosti stanovení tenzidů

### Polarografie

Touto metodou lze detekovat tenzidy jako skupinu, protože se shromažďují na rozhraní voda-rtuť rtuťových kapek v polarografu s výslednými změnami v elektrických vlastnostech. Odezva je závislá na hmotnostní koncentraci, bez ohledu na to, zda se jedná o tenzidy aniontové, kationtové nebo neiontové. Jelikož tenzidy nereagují na klasickou polarografickou reakci, musí být nejdříve nitrací převedeny na redukční deriváty [5].

### Fotometrické metody

U této analýzy se měří intenzita zbarvení či zákalu vzniklého komplexu. Při reakci neiontových tenzidů s tetrajodobismutitanem draselným vznikají žluté nerozpustné komplexní sloučeniny, kdy se jako elektrolyt používá chlorid vápenatý. Další možností je srážení pomocí Dragendorffova činidla ( $\text{KBiI}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ ), kdy se vzniklá sráženina oddělí a obsažený bismut analyticky stanoví. Koncentrace bismutu odpovídá ekvivalentní koncentraci tenzidu [5].

### Plynová chromatografie

Důležitou podmínkou této metody je dostatečná těkavost analyzovaných tenzidů. Těkavost ethoxylovaných neiontových tenzidů je téměř na hraně hodnot potřebné pro plynovou chromatografii. Přímo lze stanovit tenzidy s nízkým stupněm ethoxylace, vysoce ethoxylované musejí být podrobeny deprivatizaci, např. na acetáty či methylestery. Detekce je nejčastěji prováděna pomocí plamenově ionizačního detektoru nebo hmotnostní spektrometrie [5].

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 5. Chemikálie a spotřební materiál

Tetrafenylboritan sodný – Merck Chemicals GmbH, Darmstadt, Germany

Dodecylsíran sodný – Sigma-Aldrich, Stenheim, Německo

Chlorid hexadecylpyridinium – Sigma-Aldrich, Stenheim, Německo

Dusičnan thallný – Sigma-Aldrich, Stenheim, Německo

Polyethylenglykol 600 (PEG 600) – Sigma-Aldrich, Stenheim, Německo

Triton X-100 – Sigma-Aldrich, Stenheim, Německo

Chlorid barnatý – Penta, Chrudim, Česká republika

Levenol<sup>®</sup> C-201 – Kao Corporation, S.A, Barcelona, Španělsko

Levenol<sup>®</sup> C-301 – Kao Corporation, S.A, Barcelona, Španělsko

Levenol<sup>®</sup> C-421 – Kao Corporation, S.A, Barcelona, Španělsko

Levenol<sup>®</sup> F-200 – Kao Corporation, S.A, Barcelona, Španělsko

Berol 185 – AkzoNobel, Stenungsund, Švédsko

Berol SurfBoost AD 15 – AkzoNobel, Stenungsund, Švédsko

Ampholak YJH-40 – AkzoNobel, Stenungsund, Švédsko

Uhlíkový prášek CR-5 – MAZIVA Týn, spol. s.r.o., Týn nad Vltavou, Česká republika

2-nitrofenyloktylether – Sigma-Aldrich, Stenheim, Německo

Polyvinylchlorid – Sigma-Aldrich, Stenheim, Německo

Tetrafuran – Sigma-Aldrich, Stenheim, Německo

## 5.1. Příprava titračních činidel

Pro toto experimentální titrační stanovení jsem si celkem připravila dvě titrační činidla: dodecylsírán sodný, který se nejvíce využívá pro titrace kationtových tenzidů a tetrafenylboritan sodný, kterým jsem stanovovala neiontové tenzidy.

### 5.1.1. Příprava 0,01 M dodecylsíránu sodného (SDS)

Do 100 ml baňky jsem si odvážila na analytických vahách 0,2886 g dodecylsíránu sodného a doplnila redestilovanou vodou po rysku. Navážka byla zjištěna dle výpočtu.

*Výpočet teoretické navážky:*

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,01 \cdot 0,1 \cdot 288,38 = 0,2884 \text{ g SDS}$$

### 5.1.2. Příprava 0,01 M tetrafenylboritanu sodného

Tohoto titračního činidla jsem měla velmi velkou spotřebu, že jsem si ho musela připravovat hned třikrát. Do 250 ml baňky jsem si odvážila 0,8555 g tetrafenylboritanu sodného (NaBPh<sub>4</sub>) a doplnila po rysku redestilovanou vodou. Poté jsem si již tento roztok připravovala do 500 ml, kdy první navážka činidla 1,7110 g a druhá 1,7115 g NaBPh<sub>4</sub>.

*Výpočet teoretické navážky:*

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,01 \cdot 0,25 \cdot 342,23 = 0,8556 \text{ g NaBPh}_4$$

### 5.1.3. Příprava 0,01 M dusičnanu thallného

Do 100 ml baňky jsem si odvážila na analytických vahách 0,2667 g dusičnanu thallného a doplnila redestilovanou vodou po rysku. TlNO<sub>3</sub> jsem nejvíce využila při standardizacích tetrafenylboritanu sodného a v závěru měření také při stanovení amfolytického tenzidu, kdy sloužil jako titrant.

*Výpočet teoretické navážky:*

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,01 \cdot 0,1 \cdot 266,38 = 0,2664 \text{ g TlNO}_3$$



#### 5.1.4. Příprava 0,1 M chloridu barnatého

Do 250 ml baňky jsem si odvážila na analytických vahách 6,109 g dihydrátu chloridu barnatého a doplnila redestilovanou vodou po rysku. Tento roztok jsem používala při titračních stanoveních neiontových tenzidů.

*Výpočet teoretické navážky:*

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,1 \cdot 0,25 \cdot 244,31 = 6,1078 \text{ g BaCl}_2$$

### 5.2. Příprava vzorků

Během měření jsem otestovala celkem jedenáct různých tenzidů. První čtyři stanovení byly víceméně na otestování mnou vytvořených elektrod. Jednalo se o tenzidy v minulosti již ověřované. Zbývajících sedm tenzidů byly vzorky neznáme, tudíž jejich chování bylo nejasné. I přesto, že je moje práce zaměřená hlavně na tenzidy neiontové, vyzkoušela jsem si i titraci kationtového a amfolytického tenzidu. Vzorky byly vždy dávkovány pomocí automatických pipet.

#### 5.2.1. Příprava roztoku kationtového tenzidu

Do 100 ml baňky jsem si odvážila na analytických vahách 0,359 g chlorid hexadecylpyridinia (CPC) a doplnila redestilovanou vodou po rysku, aby mi vznikl 0,01 M roztok. Při měření jsem tento vzorek dávkovala o objemu 5 ml do pracovní nádoby s přídavkem 50 ml redestilované vody.

*Výpočet teoretické navážky:*

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,01 \cdot 0,1 \cdot 358 = 0,358 \text{ g CPC}$$

#### 5.2.2. Příprava roztoků neiontových tenzidů

Všechny vzorky neiontových tenzidů byly připravovány do 100 ml baněk. 0,5 g vzorku byl převeden do baňky a doplněn redestilovanou vodou po rysku. Celkem jsem připravovala 8

vzorků neiontových tenzidu a to: PEG 600, Triton X-100, všechny typy Levenolů a Berolů. Při titracích jsem tento typ tenzidu pipetovala do nádoby vždy s přídavkem 15 ml  $\text{BaCl}_2$  a 30 ml redestilované vody.

### **5.2.3. Příprava roztoku amfolytického tenzidu**

0,5 g tenzidu Ampholak YJH-40 bylo převedeno do 100 ml baňky a doplněno po rysku redestilovanou vodou. Do pracovní nádoby bylo nadávkováno 2,5 ml takto připraveného Ampholaku YJH-40. Aby mohlo dojít k měření, nejprve jsem tento vzorek okyselila 0,5 ml  $\text{HCl}$ , poté přidala 4 ml  $\text{NaBPh}_4$  a začala titrovat dusičnanem thallným.

## 6. Přístroje a zařízení

Uhlíková pastová elektroda

Coated wire elektroda

Chloridostříbrná elektroda (Ag | AgCl | 3 M KCl) – Metrohm Česká republika s.r.o.

Přenosný pH metr CPH 52 – Eleca, Trutnov, Česká republika

Magnetická míchačka IKA Color

Desetimililitrové byrety

Automatické pipety

Odměrné válce

### 6.1. Příprava elektrod

Pro tento experiment bylo nejdříve potřeba vytvořit si měrné elektrody. Během titračních stanovení jsem požívala 2 typy elektrod.

#### *a) příprava uhlíkové pastové elektrody (CPE)*

Pro přípravu této elektrody jsem si musela na analytických vahách odvážit 1 g grafitového prášku, který jsem ve třecí misce smísila se 400  $\mu$ l 2-nitrofenyloktyletheru (NPOE). Poté pomocí tloučku a špachtle homogenizovala, dokud nebylo dokonale spojeno. Takto vzniklou směs jsem napěchovala do plastového těla elektrody.



Obr. 4. Uhlíková pastová elektroda

### ***b) příprava coated wire elektrody (CWE)***

Do skleněné lékovky s míchadélkem jsem navázila 200 mg PVC a 20 mg uhlíku CR5, poté přidala 400  $\mu$ l NPOE a 4 ml tetrafuranu. Aby došlo k dokonalému promísení všech komponent, bylo zapotřebí použít magnetickou míchačku. Nakonec jsem takto připravenou směs opakovaně nanášela na hliníkový drát a na část plastické izolace, dokud nebyl zcela pokryt membránou, viz. obr. 3. Tuto elektrodu jsem použila až druhý den, kdy bylo rozpouštědlo zcela vytěkáno.

## **6.2. Použité postupy a techniky**

### **Přímá potenciometrická titrace**

Touto metodou jsem proměřovala tenzidy kationtového a neiontového charakteru. Při potenciometrických titracích se měří změny napětí článku v závislosti na přidaném titračním činidle. Výběr titračního činidla byl závislý na typu tenzidu, SDS pro kationtový tenzid, NABPh<sub>4</sub> pro tenzidy neiontové, kationtové a amfolytické. Potenciometrický článek tvoří srovnávací (referentní) elektroda se stálým potenciálem a měrná (indikační) elektroda s proměnným potenciálem. Jako srovnávací elektrodu jsem použila chloridostříbrnou elektrodu od firmy Metrohm a jako pracovní jsem využila mnou vytvořené – pastovou uhlíkovou a coated-wire elektrodu. Jako elektrolyt sloužil náš titrovaný vzorek s přidávkou chloridu barnatého a redestilované vody. V případě sloučenin kationtového charakteru není třeba přítomnost barnaté soli. Po přidávcích titrantu z byrety jsem zapisovala hodnoty změn napětí měrné elektrody, které mi vyhodnocoval přenosný pH metr CPH 52. Vynesením závislosti objemu titrantu na změně napětí jsem získala potenciometrickou titrační křivku, kde konec titrace je inflexní bod v oblasti potenciálového skoku. Inflexní bod (bod ekvivalence) je možné vyhodnotit několika způsoby. Já se při vyhodnocení titračních křivek přiklonila k metodě první derivace, kdy bod ekvivalence značí maximální hodnota.



Obr. 5. Aparatura pro potenciometrické titrace – zleva: pH metr CPH 52,  
10 ml byrety, referentní a indikační elektrody, pracovní nádoba  
a magnetické míchadlo

### Nepřímá potenciometrická titrace

Tuto metodu jsem využila při titraci amfolytického tenzidu, kdy jako titrant jsem zvolila dusičnan thallný. Jako elektrolyt nám posloužil stanovovaný tenzid, známý přídatek  $\text{NaBPh}_4$  a 1M HCl. Jako měrnou elektrodu jsem musela zvolit pouze CPE, protože amfolytické tenzidy pronikají až na hliníkový drát CWE, tudíž stanovení není možné. Přímou titrací lze také tento typ tenzidů stanovit, ale potenciálový skok je příliš malý v porovnání se zpětnou titrací. Titrační křivky jsem poté vyhodnocovala stejně jako u přímé titrace.

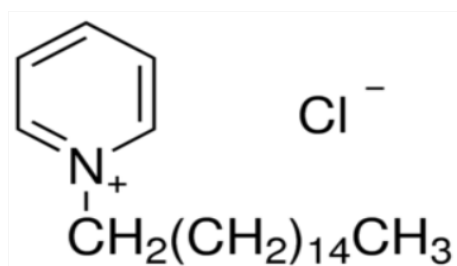
## 7. Výsledky a diskuze

### 7.1. Úvodní experimenty

Na úvod jsem provedla několik experimentů, abych si ověřila správnou funkčnost mnou vytvořených elektrod. Jednalo se o titrace již v minulosti zkoumaných tenzidů, tudíž jsem mohla tušit, kde by se mohl bod ekvivalence pohybovat a vyhodnocení bylo pro mě snadnější.

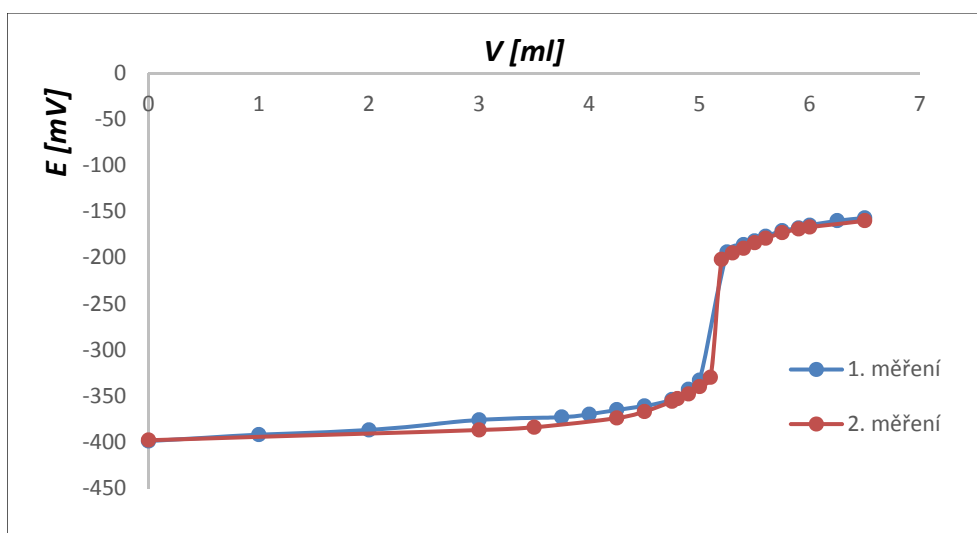
#### Titrace CPC pomocí 0,01 M roztokem dodecylsíranu sodného

Chemická struktura:

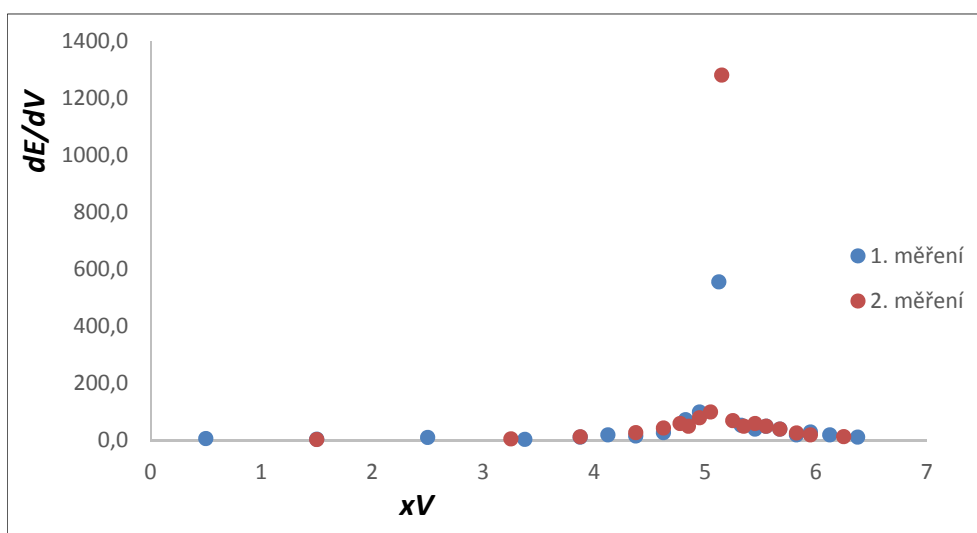


Postup:

Do měrné nádoby jsem pipetou nadávkovala 5 ml CPC a pomocí odměrného válce přidala cca 50 ml redestilované vody. Poté jsme do roztoku, za stálého míchání na magnetické míchače, vložila elektrody. Po ustálení potenciálu jsem začala po malých dávkách přidávat SDS z byrety. Toto měření jsem prováděla třikrát s pastovou uhlíkovou elektrodou, a však první měření jsem do grafu nezohlednila, protože titrační křivka nebyla ideální. Při prvních titracích dochází k naadsorbování tenzidu na membránu elektrody, tudíž křivky neodpovídají realitě. Na obr. 5 vidíme dvě téměř totožné titrační křivky. Z obr. 6 je patrné, že bod ekvivalence odpovídá 5,14 ml SDS na 5 ml CPC. Na základě tohoto stanovení lze usuzovat, že připravené elektrody jsou spolehlivé, tudíž byly použity pro další následující měření.



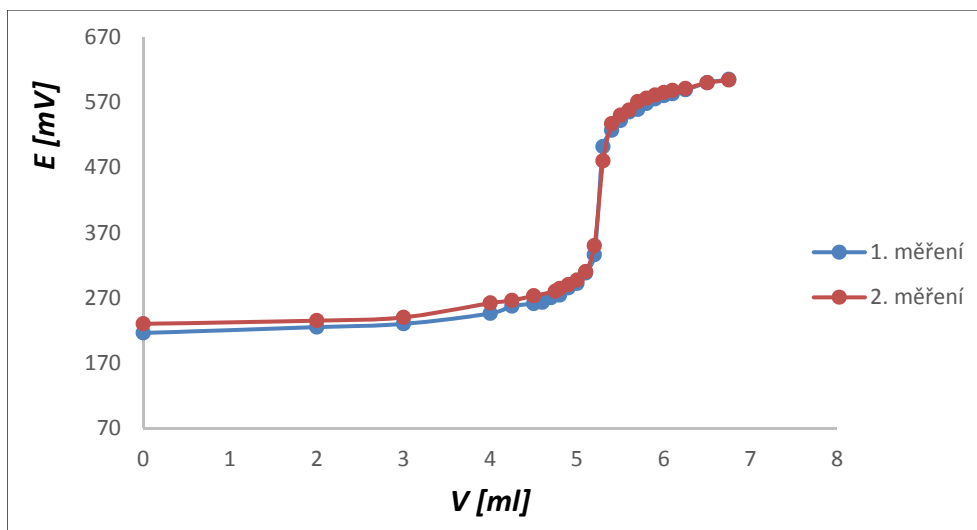
Obr. 6. Titrací křivka vzorku CPC titrovaného 0,01 M roztokem SDS

Obr. 7. Vyhodnocení titrační křivky vzorku CPC titrovaného  
0,01 M roztokem SDS pomocí první derivace

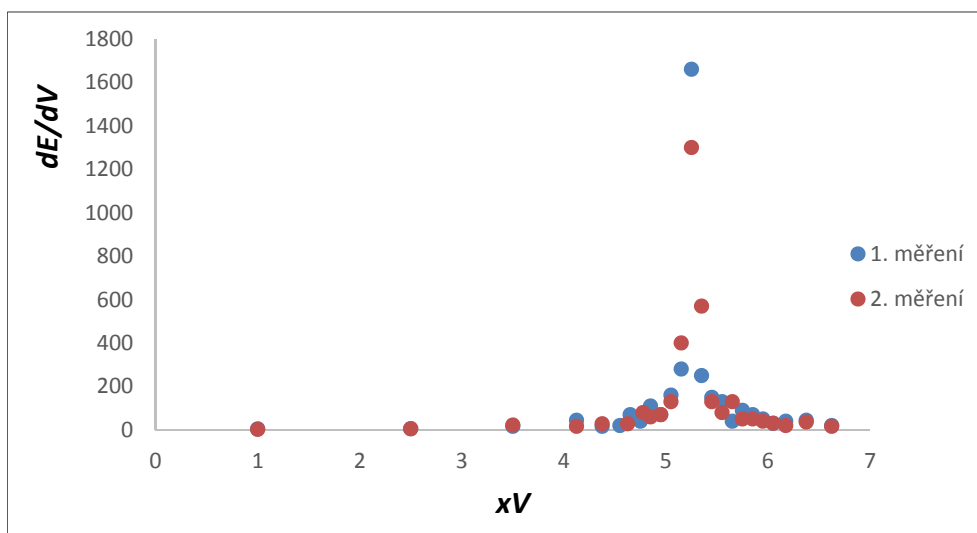
## 1. Standardizace – titrace $\text{TlNO}_3$ roztokem 0,01 M tetrafenylboritanu sodného

### Postup:

Jak už bylo několikrát řečeno, tetrafenylboritan sodný nelze považovat za standardní látku, musíme ho tedy nejprve standardizovat, než ho budeme používat při příštích titracích jako činidlo. Do měrné nádoby jsem napipetovala 5 ml 0,01008 M roztoku dusičnanu thallného a přidala cca 50 ml redestilované vody. Titrace jsem proměřovala s CPE i CWE.



Obr. 8. Standardizace tetrafenylboritanu sodného thallnou solí (měřeno CWE)



Obr. 9. Vyhodnocení titrační křivky standardizace tetrafenylboritanu sodného thallnou solí (měřeno CWE)

Výpočet přesné koncentrace NaBPh<sub>4</sub>:

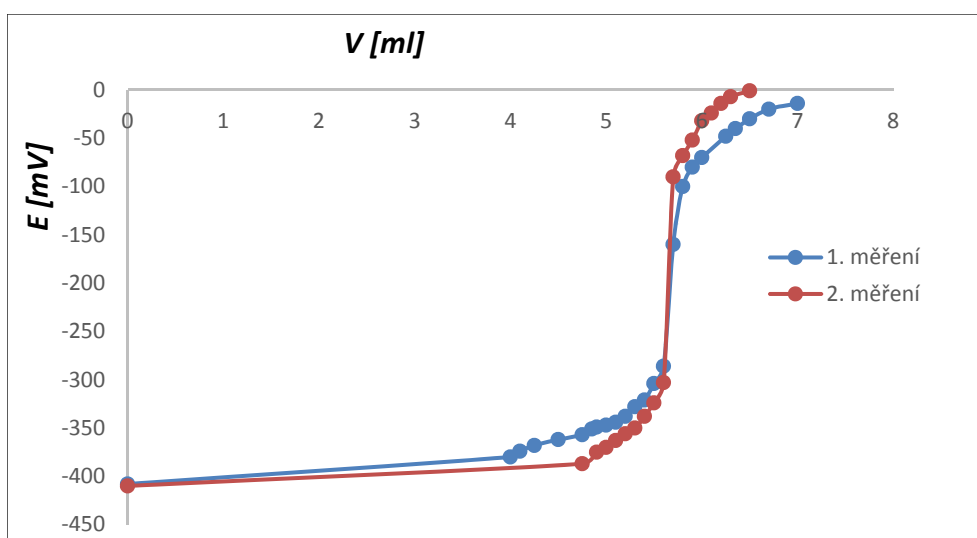
$$c(\text{BPh}_4^-) = \frac{c(\text{Tl}^+) \cdot V(\text{Tl}^+)}{V(\text{BPh}_4^-)} = \frac{0,01008 \cdot 5}{5,25} = 0,0096 \text{ mol/l}$$



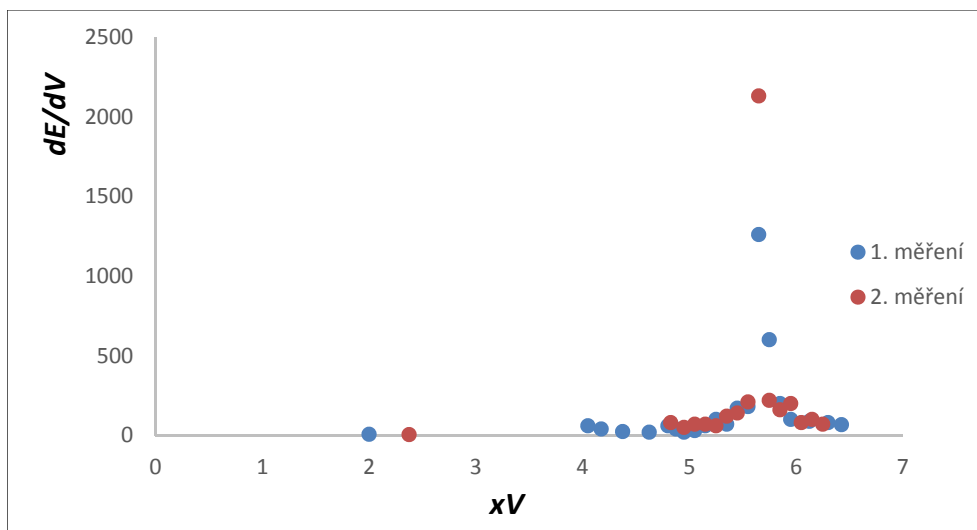
## Titrace CPC 0,01 M roztokem tetrafenylboritanu sodného

### Postup:

Do měrné nádoby jsem pipetou nadávkovala 5 ml CPC a pomocí odměrného válce přidala cca 50 ml redestilované vody, jako titrační činidlo jsem nyní použila  $\text{NaBPh}_4$ . Titrace jsem provedla dvakrát s CPE a dvakrát s CWE, tím jsem měla možnost porovnat, jak se budou lišit body ekvivalence při použití různých typů elektrod. Z obr. 10 a 11 je jednoznačné, že bod ekvivalence odpovídá 5,65 ml  $\text{BPh}_4^-$  na 5 ml vzorku. Při změně elektrody na CWE se nám bod ekvivalence понížil cca 0,52 ml, tzn. 5,13 ml  $\text{BPh}_4^-$  na 5 ml, jak je možno vidět na obrázcích 12. a 13. Tento rozdíl mohl být zapříčiněn rozdílnou citlivostí elektrod, anebo lidským faktorem, jako je nepřesné dávkování titrantu z byrety.



Obr. 10. Titrační křivka vzorku CPC titrovaného 0,01 M roztokem  $\text{NaBPh}_4$   
pomocí CPE



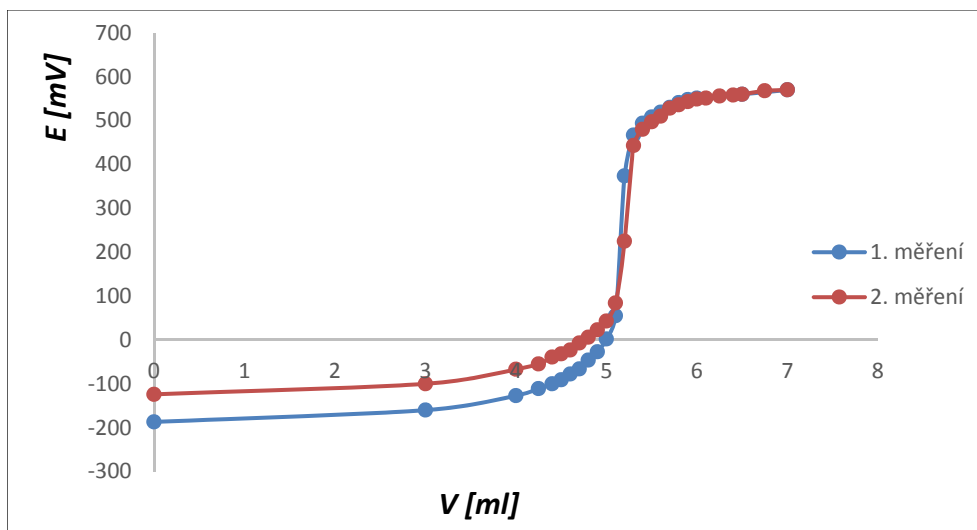
Obr. 11. Vyhodnocení titrační křivky vzorku CPC titrovaného  
0,01 M roztokem NaBPh<sub>4</sub> pomocí první derivace

Vyhodnocení:

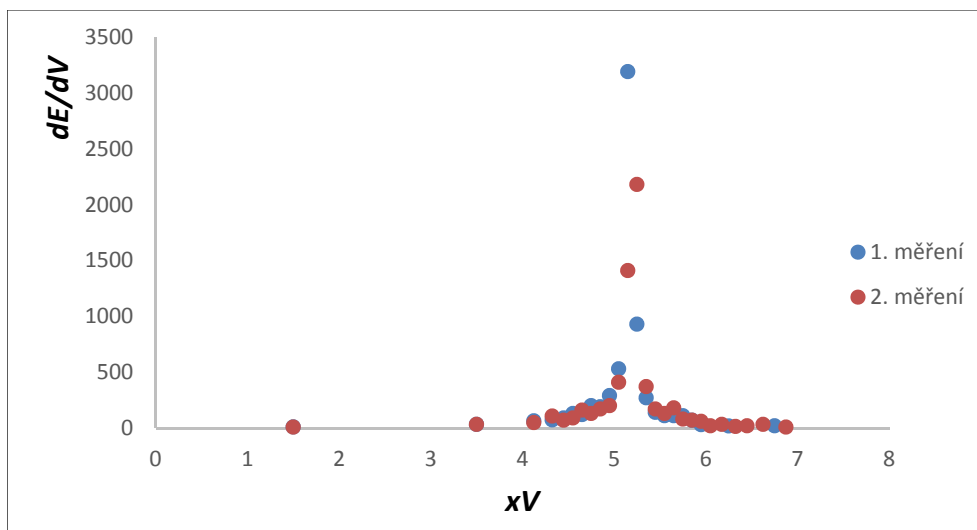
$M(\text{CPC}) = 358 \text{ g/mol}$

titrace:  $m(\text{CPC}) = 17,9 \text{ mg}$

$n(\text{NaBPh}_4) = 0,0542 \text{ mmol}$



Obr. 12. Titrační křivka vzorku CPC titrovaného 0,01 M roztokem NaBPh<sub>4</sub>  
pomocí CWE



Obr. 13. Vyhodnocení titrační křivky vzorku CPC titrovaného  
0,01 M roztokem NaBPh<sub>4</sub> pomocí CWE

Vyhodnocení:

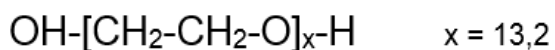
$M(\text{CPC}) = 358 \text{ g/mol}$

titrace:  $m(\text{CPC}) = 17,9 \text{ mg}$

$n(\text{NaBPh}_4) = 0,0499 \text{ mmol}$

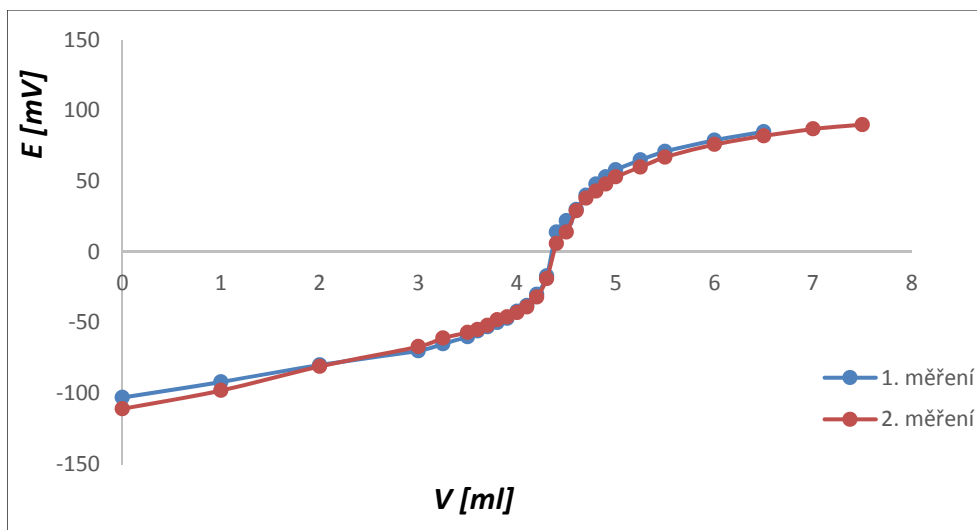
**Titrace PEG 600 0,01 M roztokem tetrafenylboritanu sodného**

Chemická struktura:

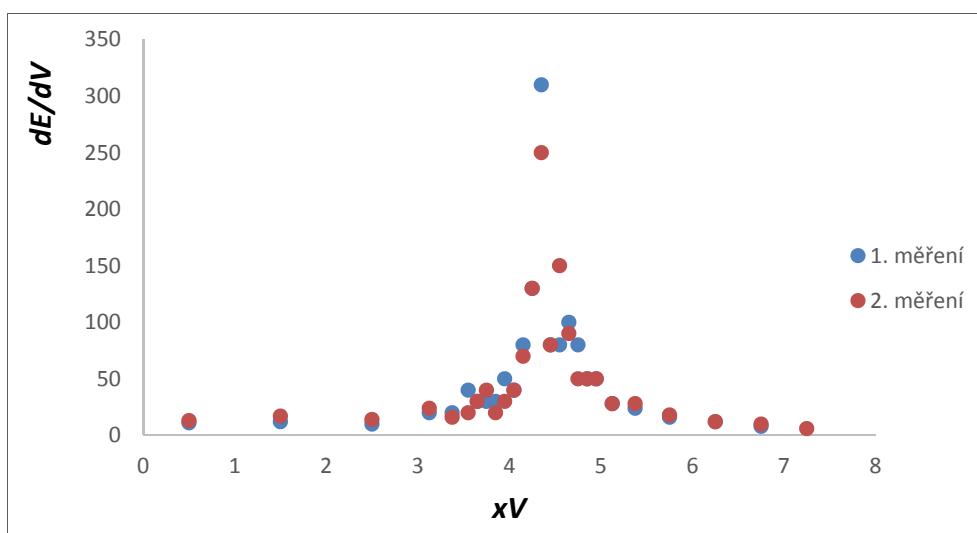


Postup:

Do měrné nádoby jsem napipetovala 2 ml PEG 600 a přidala odměrným válcem 15 ml BaCl<sub>2</sub> a 30 ml redestilované vody. Tento tenzid jsem titrovala tetrafenylboritanem a to celkem 4x (dvakrát s CPE a dvakrát s CWE). Na obr. 15 a 17 můžeme vidět, že body ekvivalence jsou téměř stejné, rozdíl je zde cca o 0,25 ml NaBPh<sub>4</sub>. Tato odchylka byla pravděpodobně způsobena nepřesným dávkováním titrantu.



Obr. 14. Titrací křivka vzorku PEG 600 titrovaného 0,01 M roztokem NaBPh<sub>4</sub> pomocí CPE



Obr. 15. Vyhodnocení titrační křivky vzorku PEG 600 titrovaného 0,01 M roztokem NaBPh<sub>4</sub> pomocí CPE

Vyhodnocení:

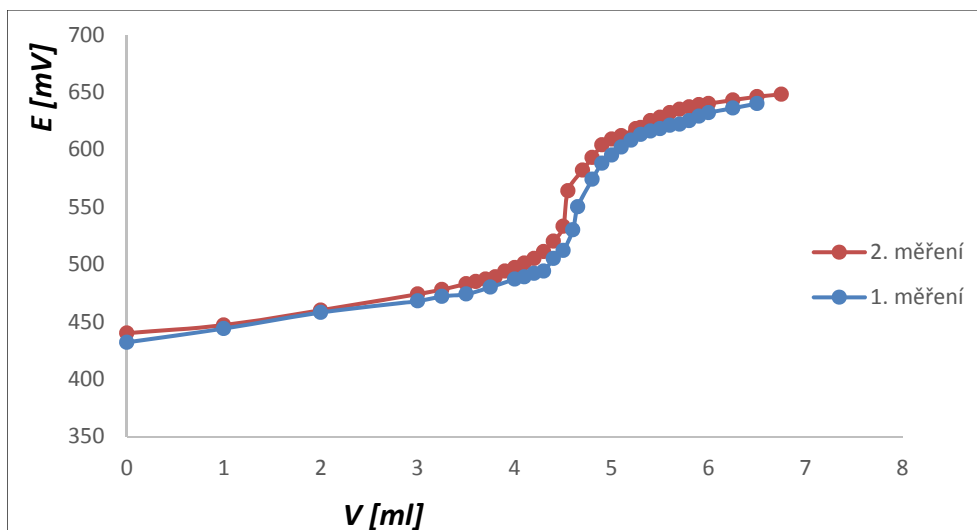
$M$  (PEG 600) = 600 g/mol

počet OEU = 13,2

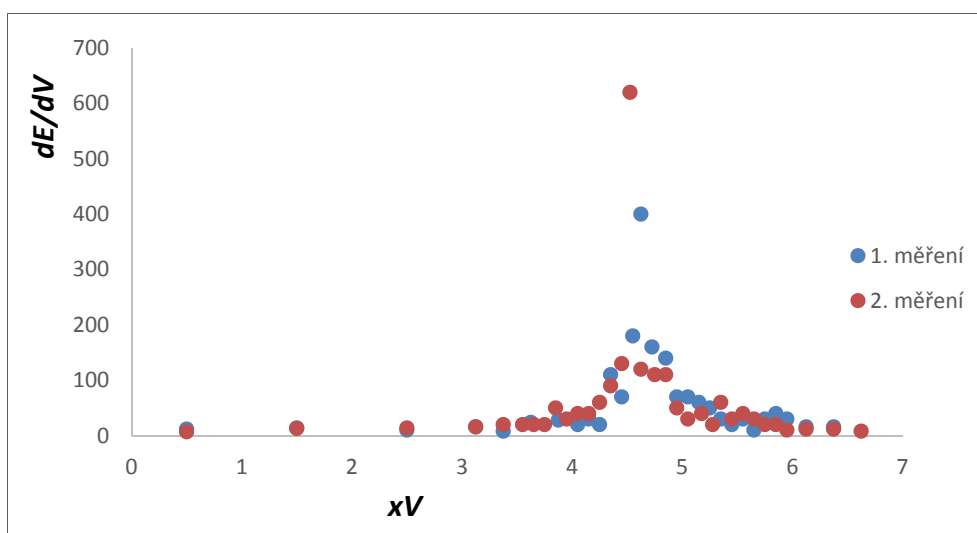
titrace:  $m$  (PEG 600) = 10,06 mg

$n$  (OEU) = 0,221 mmol

$n$  (NaBPh<sub>4</sub>) = 0,0418 mmol



Obr. 16. Titrační křivka vzorku PEG 600 titrovaného 0,01 M roztokem NaBPh<sub>4</sub> pomocí CWE



Obr. 17. Vyhodnocení titrační křivky vzorku PEG 600 titrovaného 0,01 M roztokem NaBPh<sub>4</sub> pomocí CWE

Vyhodnocení:

$M$  (PEG 600) = 600 g/mol

počet OEU = 13,2

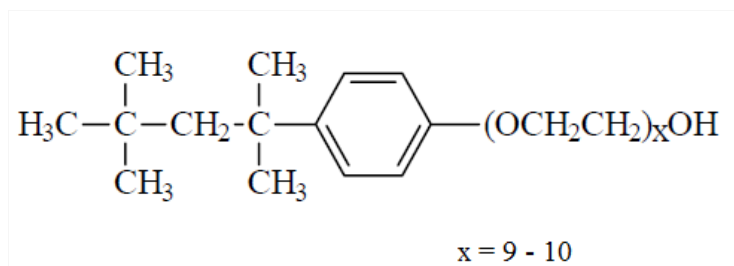
titrace:  $m$  (PEG 600) = 10,06 mg

$n$  (OEU) = 0,221 mmol

$n$  (NaBPh<sub>4</sub>) = 0,0439 mmol

## Titrace Triton X-100 0,01 M roztokem tetrafenylboritanu sodného

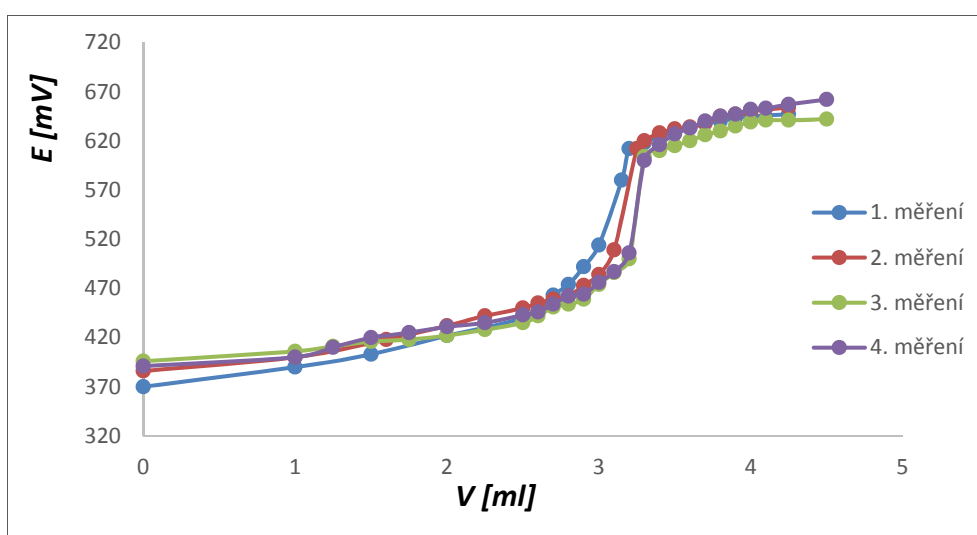
Chemická struktura:



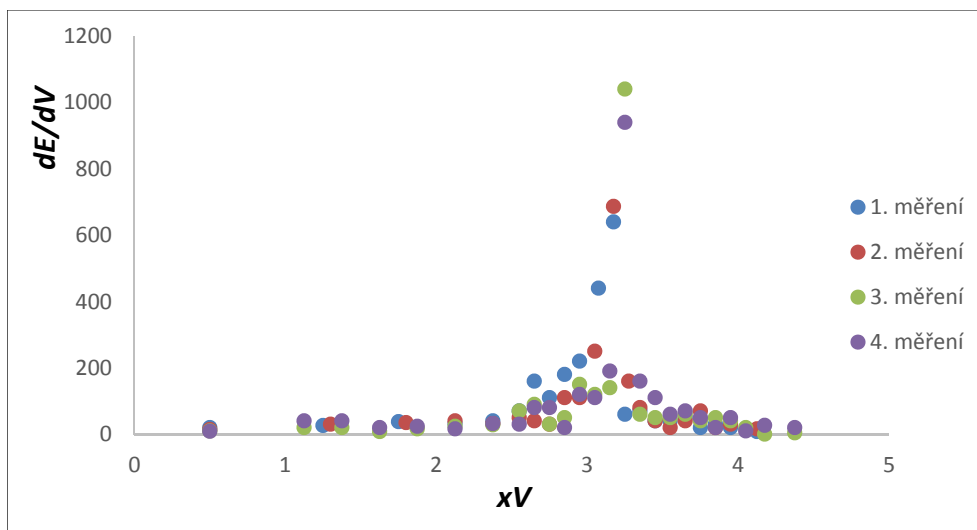
Postup:

Tento neiontový tenzid jsem nadávkovala do měrné nádoby po 2 ml, poté jsem přidala 15 ml  $\text{BaCl}_2$  a 30 ml redestilované vody. Tento vzorek jsem již titrovala pouze CWE, a to celkem 4x. Z vyhodnocených titračních křivek jsem zjistila, že inflexní bod se pohybuje v rozmezí 3,18 až 3,25 ml  $\text{NaBPh}_4$  na 10,12 mg vzorku.

Tato sloučenina na bázi oktylfenol ethoxylátu nachází uplatnění jako detergent, má efektivní výkon v širokém rozsahu teplot, funguje jako vynikající smáčedlo a dispergátor. Mezi další výhody patří i snadná biologická odbouratelnost. Dále je dobře rozpustný ve vodě a nerozpustný v roztoku alifatických uhlovodíků.



Obr. 18. Titrační křivka tenzidu Triton X-100 titrovaného 0,01 M roztokem  $\text{NaBPh}_4$  pomocí CWE



Obr. 19. Vyhodnocení titrační křivky tenzidu Triton X-100 titrovaného 0,01 M roztokem NaBPh<sub>4</sub> pomocí CWE

Vyhodnocení:

$M$  (Triton X-100) = 625 g/mol

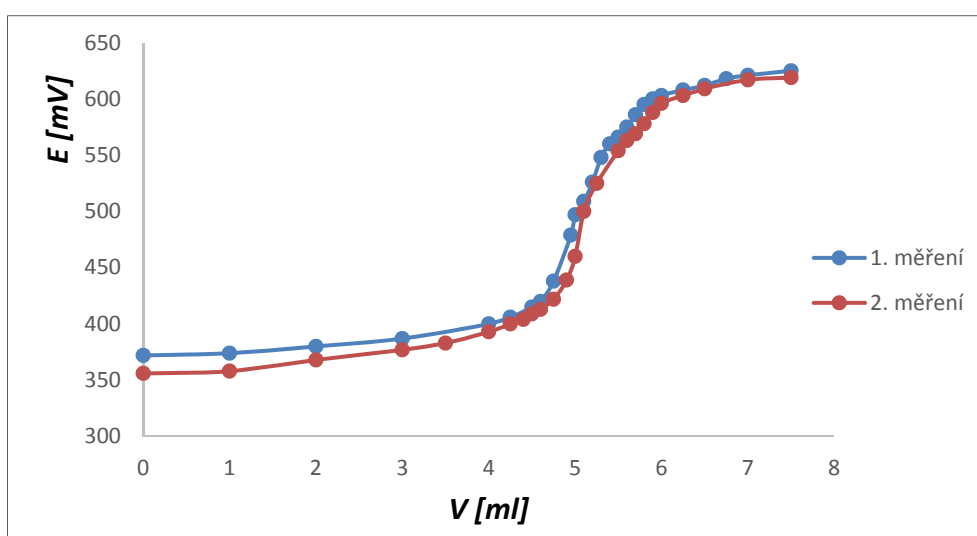
počet OEU = 9,5

titrace:  $m$  (Triton X-100) = 10,12 mg

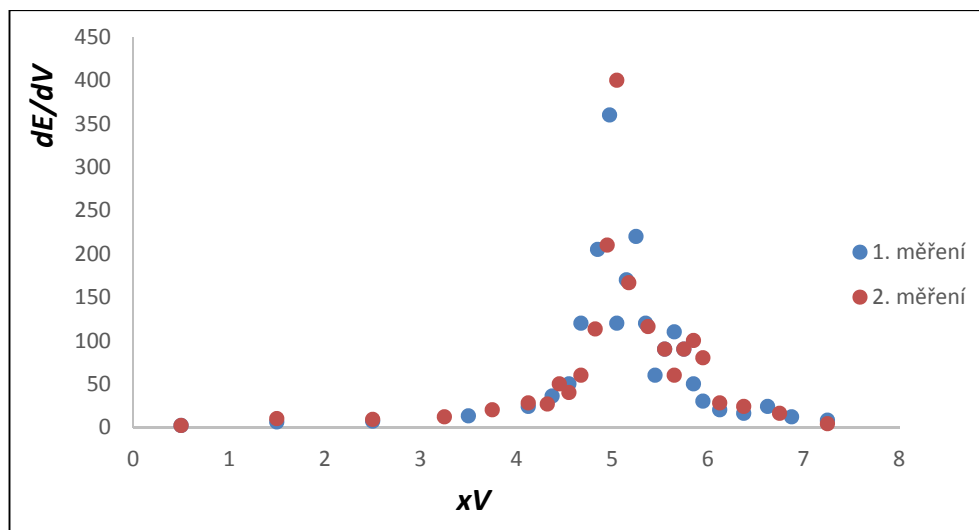
$n$  (OEU) = 0,154 mmol

$n$  (NaBPh<sub>4</sub>) = 0,0306 mmol

**2. Standardizace – titrace TlNO<sub>3</sub> 0,01 M roztokem tetrafenylboritanu sodného**



Obr. 20. Standardizace tetrafenylboritanu sodného titrací thallné soli (měřeno CWE)



Obr. 21. Vyhodnocení titrační křivky standardizace tetrafenylboritanu sodného thallnou solí (měřeno CWE)

Výpočet přesné koncentrace NaBPh<sub>4</sub>:

$$c(\text{BPh}_4^-) = \frac{c(\text{Tl}^+) \cdot V(\text{Tl}^+)}{V(\text{BPh}_4^-)} = \frac{0,01008 \cdot 5}{5,013} = 0,01005 \text{ mol/l}$$

## 7.2. Titrace neznámých vzorků

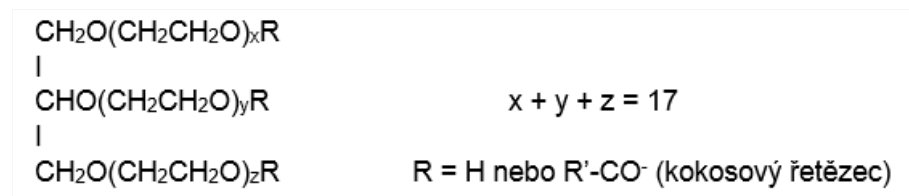
V druhé části měření, jsem se zaměřila na 5 neznámých neiontových tenzidů, kdy jsem musela experimentovat s dávkou vzorku, abych našla optimální podmínky pro titraci. Poté jsem proměřovala vzorek kationtového tenzidu, který jsem titrovala stejně jako tenzidy neiontové i bez přídavku barnaté soli. Na konec experimentu jsem si zkusila stanovit amfolytický tenzid pomocí zpětné titrace.

Pro kvantitativní popis těchto tenzidů, bylo potřeba neznámé vzorky proměřit pomocí LC/MS, abych získala hodnoty střední molární hmotnosti a středního počtu oxyethylenových jednotek, protože ne všechny byly výrobcem deklarovány. O toto měření se postaral doc. Ing. Petr Česla, Ph.D.



## Titrace neiontového tenzidu Levenol C-201 pomocí 0,01 M roztoku tetrafenylboritanu sodného

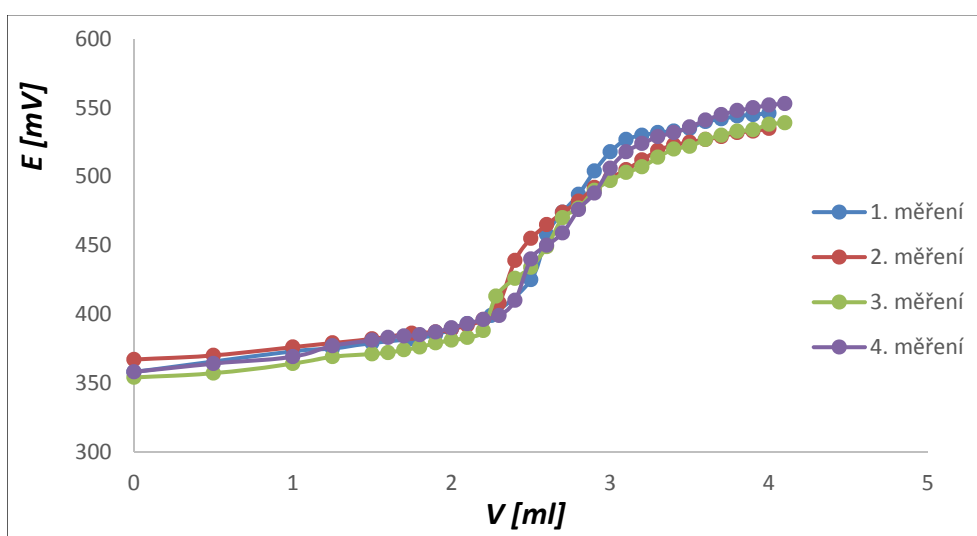
### Chemická struktura:



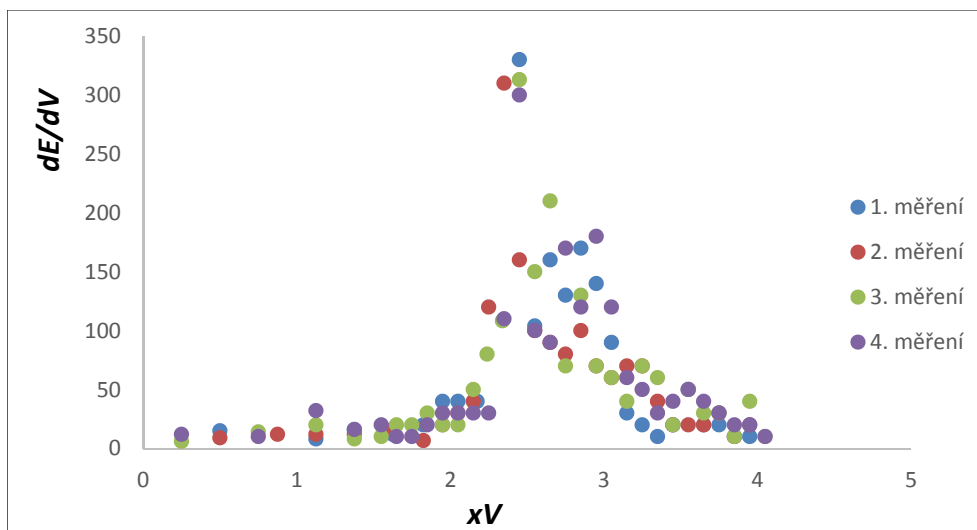
### Postup:

Tento vzorek jsem nadávkovala po 2 ml do měrné nádoby, poté jsem přidala přídavek  $\text{BaCl}_2$  a 30 ml redestilované vody. Tuto titraci jsem prováděla celkem 5x, kdy první měření jsem opět zanedbala a do vyhodnocení nezahrnula. Při první titraci dochází vždy k naadsorbování tenzidu na povrch membrány elektrody a výsledná titrační křivka není optimální. Dle poskytnutého technické listu jsem věděla, že výrobce deklaruje až 17 oxyethylenových jednotek (EOU), tak se dalo předpokládat, že půjde titračně stanovit, což je patrné na obr. 21. Výsledky z analýzy LC/MS ukázaly, že tento tenzid obsahuje 9-17 EOU. Na obr. 22 můžeme vidět, že bod ekvivalence se pohybuje v rozmezí 2,24 – 2,55 ml  $\text{NaBPh}_4$  na 2 ml vzorku.

Tento neiontový tenzid je rostlinného původu a nachází využití jako detergent v mycích prostředcích. Je biologicky snadno odbouratelný a nevykazuje vodní toxicitu.



Obr. 22. Titrační křivka tenzidu Levenol C-201 titrovaného 0,01 M roztokem  $\text{NaBPh}_4$  pomocí CWE



Obr. 23. Vyhodnocení titrační křivky tenzidu Levenol C-201  
titrovaného 0,01 M roztokem NaBPh<sub>4</sub> pomocí CWE

Vyhodnocení:

$M$  (Levenol C-201) = 846,5 g/mol

počet OEU = 17

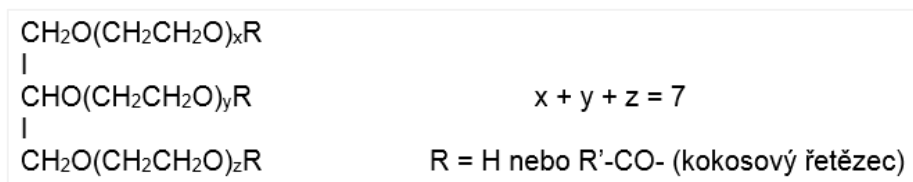
titrace:  $m$  (Levenol C-201) = 10,17 mg

$n$  (OEU) = 0,204 mmol

$n$  (NaBPh<sub>4</sub>) = 0,0244 mmol

**Titrace neiontového tenzidu Levenol C-301 pomocí 0,01 M roztoku tetrafenylboritanu sodného**

Chemická struktura:

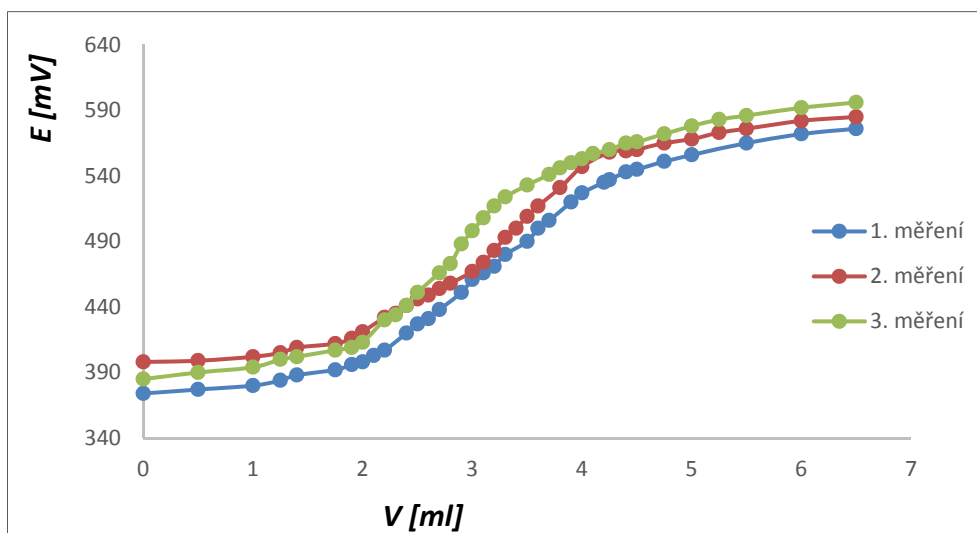


Postup:

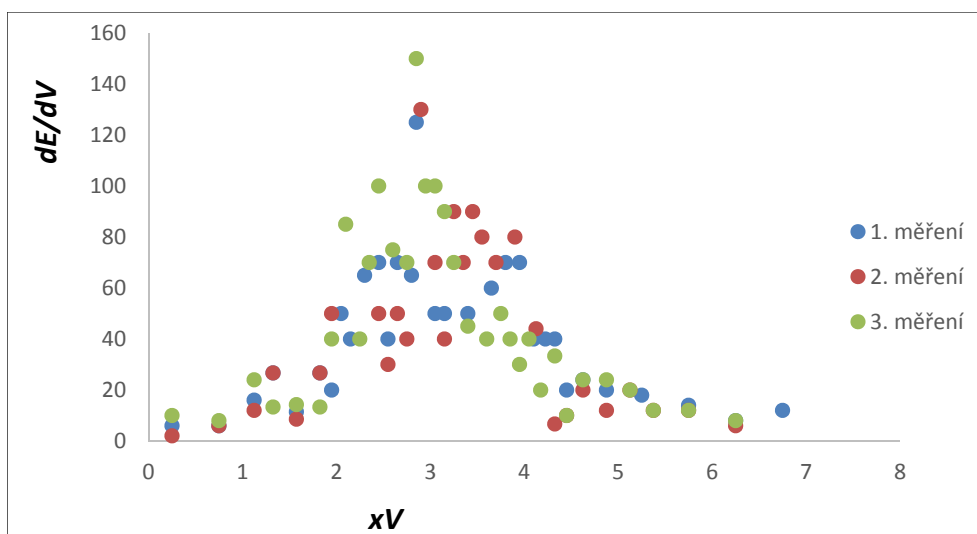
Jako u předchozího měření, jsem tento vzorek dávkovala po 2 ml do měrné nádoby s přídatkem Ba<sup>2+</sup> soli a redestilované vody. Ke zjištění bodu ekvivalence jsem titrovala tento tenzid celkem 3x, a to za pomoci coated-wire elektrody. Z naměřených hodnot jsem sestrojila titrační křivky, kde je patrné, že bod ekvivalence se pohybuje v rozmezí 2,85 až

2,9 ml NaBPh<sub>4</sub> na 2 ml vzorku. Dle technického listu obsahuje tento tenzid 7 EOU, tak se dalo předpokládat, že půjde titračně stanovit. Dle výsledků z LC/MS obsahuje tento tenzid 5-12 EOU, ale pro střední počet 7 EOU odpovídá molární hmotnost 582,4 g/mol.

Díky své vysoké povrchové aktivitě a nízké toxicitě je součástí mycích a pracích prostředků. Jako předešlý vzorek, má tento tenzid také rostlinný původ a snadnou biologickou degradaci.



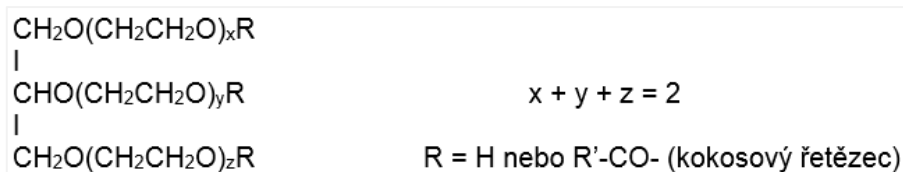
Obr. 24. Titrační křivka tenzidu Levenol C-301 titrovaného 0,01 M roztokem NaBPh<sub>4</sub> pomocí CWE



Obr. 25. Vyhodnocení titrační křivky tenzidu Levenol C301 titrovaného 0,01 M roztokem NaBPh<sub>4</sub> pomocí CWE

Vyhodnocení: $M$  (Levenol C-301) = 582,4 g/mol

počet OEU = 7

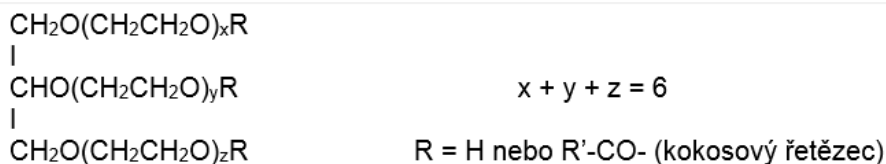
titrace:  $m$  (Levenol C-301) = 10,02 mg $n$  (OEU) = 0,120 mmol $n$  (NaBPh<sub>4</sub>) = 0,0288 mmol**Titrace neiontového tenzidu Levenol C-421 pomocí 0,01 M roztoku tetrafenylboritanu sodného**Chemická struktura:Postup:

Tento vzorek jsem proměřovala několikrát s různou dávkou vzorku (2 ml, 4ml, 8 ml, 12ml), ale potenciál se nechtěl ustálit anebo ukazoval nesmyslné hodnoty. Výsledná křivka se ani zdaleka nepodobala potenciometrické křivce. Důvodem, proč bylo titrační stanovení nerealizovatelné je, že tato povrchově aktivní látka obsahuje pouze 2 oxyethylenové jednotky (OEU). Aby byla tato sloučenina stanovitelná potenciometrickou titrací, je nutné, aby v jednom řetězci bylo minimálně 5 OEU. Analýza LC/MS poskytla pro střední hodnotu 2 EOU střední molární hmotnost 362,3 g/mol.

Tento neiontový tenzid rostlinného původu se vykazuje vysokou pěnivostí, a proto se používá jako "posilovač" a stabilizátor pěny. Také může působit jako středně silné zahušťovadlo pro zvýšení viskozity.

## Titrace neiontového tenzidu Levenol F-200 pomocí 0,01 M roztoku tetrafenylboritanu sodného

### Chemická struktura:



### Postup:

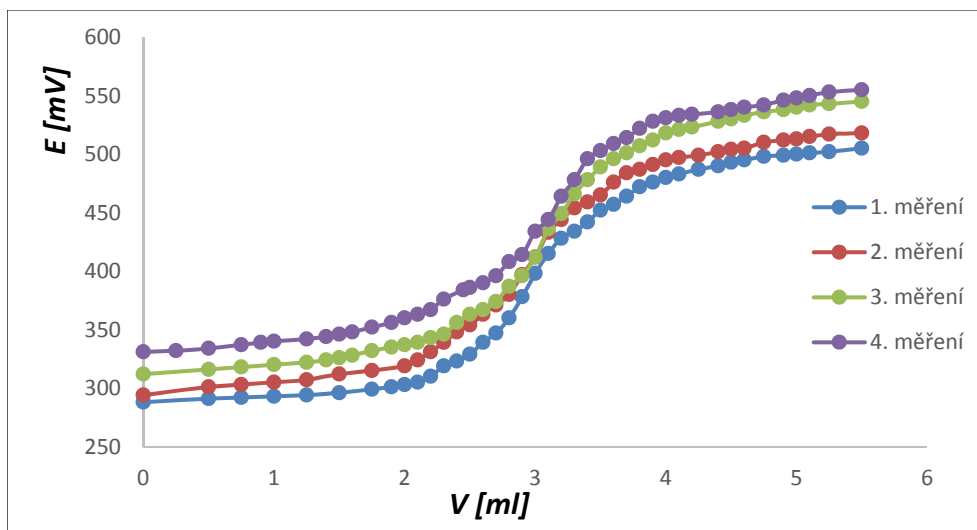
Vzorek jsem dávkovala a proměřovala v různých množstvích, jako u předešlého vzorku, ale hodnoty potenciálu se také nechtěly ustálit. Naměřené hodnoty byly irelevantní. I přesto, že ve své struktuře obsahuje 6 oxyethylenových jednotek (OEU), nebylo možné tento tenzid stanovit. Důvodem bylo, že těch 6 OEU je rozděleno do 3 řetězců, viz. struktura. Podmínkou pro stanovení je, aby v jednom řetězci bylo obsaženo minimálně 5 OEU. Z dat vyhodnocených LC/MS se střední molární hmotnost pohybuje kolem 509,3 g/mol a počet oxyethylenových jednotek hodnotě 6, přesně jak deklaruje výrobce.

Levenol F-200 je ekologický příznivý, protože nevykazuje žádnou toxicitu pro vodní organismy. Používá se jako emulgátor a také je součástí mycích prostředků.

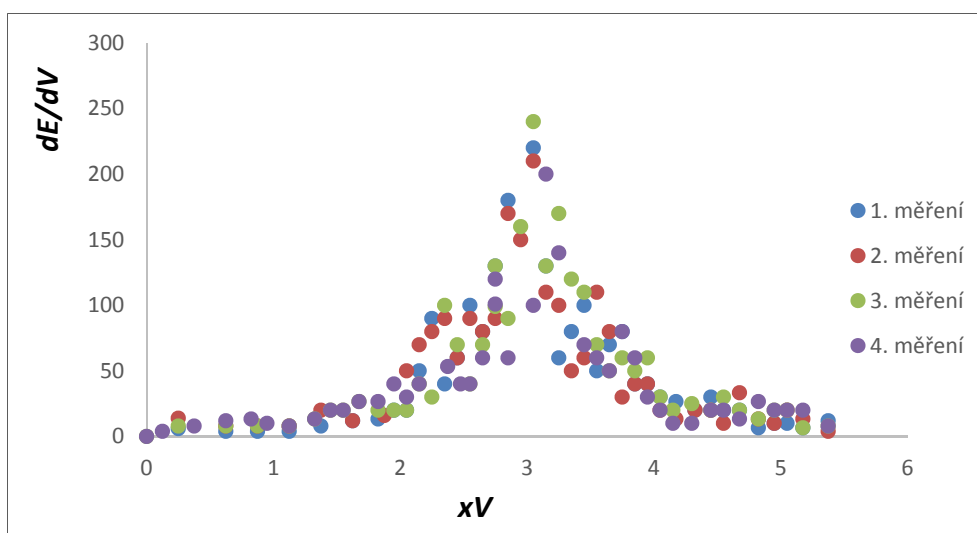
## Titrace neiontového tenzidu Berol 185 pomocí 0,01 M roztoku tetrafenylboritanu sodného

### Postup:

Tento vzorek jsem nadávkovala po 2 ml do měrné nádoby, poté jsem přidala 15 ml BaCl<sub>2</sub> a 30 ml redestilované vody. Tuto titraci jsem prováděla celkem 4x. Z naměřených dat jsem sestrojila titrační křivky, které si jsou velmi podobné a po jejich vyhodnocení jsem zjistila, že bod ekvivalence odpovídá cca 3,05 ml NaBPh<sub>4</sub> na 2 ml vzorku. Ze spekter byly identifikovány oligomery s 7-15 EOU, ale při průměru 11 EOU činila střední molární hmotnost 613,4 g/mol.



Obr. 26. Titrační křivka tenzidu Berol 185 titrovaného 0,01 M roztokem NaBPh<sub>4</sub> pomocí CWE



Obr. 27. Vyhodnocení titrační křivky tenzidu Berol 185 titrovaného 0,01 M roztokem NaBPh<sub>4</sub> pomocí CWE

Vyhodnocení:

$M$  (Berol 185) = 613,4 g/mol

počet OEU = 11

titrace:  $m$  (Berol 185) = 10,03 mg

$n$  (OEU) = 0,180 mmol

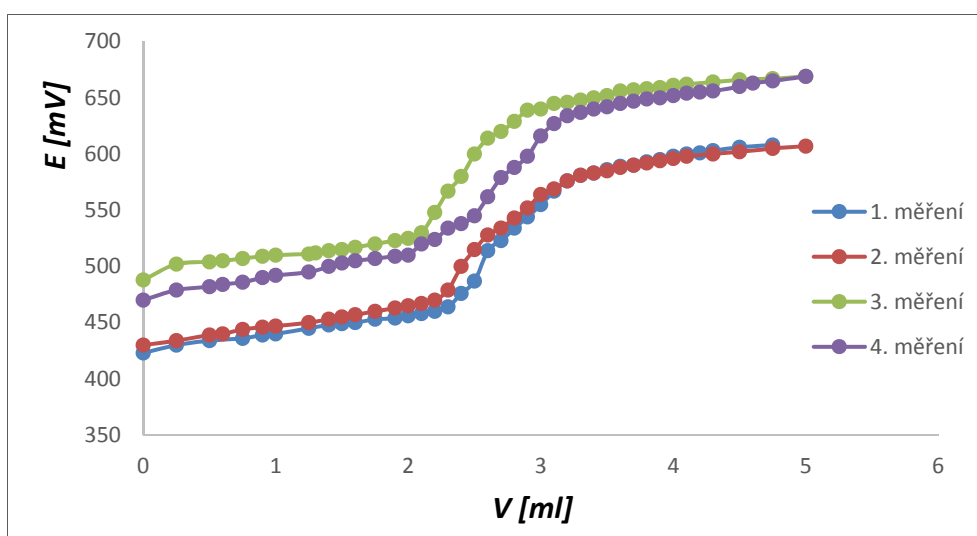
$n$  (NaBPh<sub>4</sub>) = 0,0309 mmol

## Titrace kationtového tenzidu Berol SurfBoost AD15 pomocí 0,01 M roztoku tetrafenylboritanu sodného

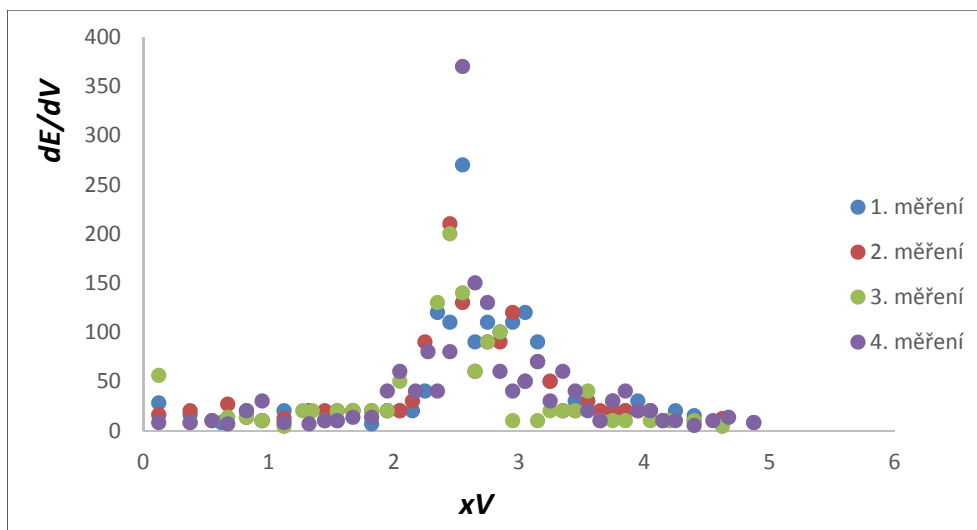
### Postup:

Vzorek Berolu AD15 jsem dávkovala stejně jako při měřeních neiontových tenzidů, tzn. 2 ml do měrné nádoby s přidavkem 15 ml  $\text{Ba}^{2+}$  soli a 30 ml redestilované vody. Tuto titraci jsem prováděla celkem 4x s pomocí CWE. Zde se uplatnil vliv oxyethylenových jednotek a barnaté soli za vzniku ternárních komplexů. Z obr. 29 můžeme vyčíst, že bod ekvivalence se pohybuje v rozmezí 2,45 – 2,55 ml  $\text{NaBPh}_4$  na 2 ml vzorku.

Jelikož se jedná o tenzid kationtového charakteru, měl by jít stanovit i bez přidavku chloridu barnatého. Toto stanovení bylo bohužel nerealizovatelné. Ani po okyselení 0,1M HCl nebylo možné tento tenzid stanovit.



Obr. 28. Titrační křivka tenzidu Berol SurfBoost AD15 titrovaného 0,01 M roztokem  $\text{NaBPh}_4$  pomocí CWE



Obr. 29. Vyhodnocení titrační křivky tenzidu Berol SurfBoost AD 15  
titrovaného 0,01 M roztokem NaBPh<sub>4</sub> pomocí CWE

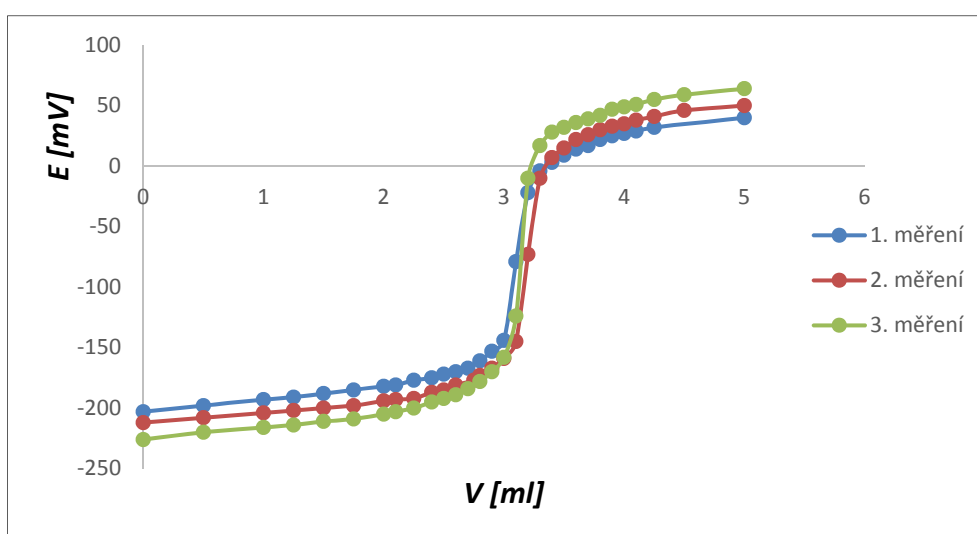
Vyhodnocení:

$M$  (Berol SurfBoost AD 15) = ? g/mol                      počet OEU = ?

titrace:  $m$  (Berol SurfBoost AD 15) = 10,02 mg       $n$  (OEU) = ? mmol

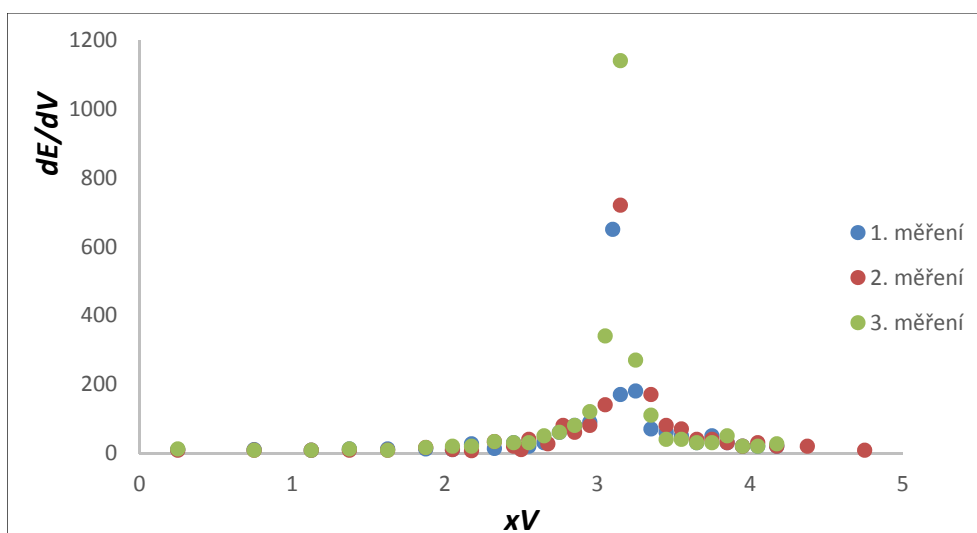
$n$  (NaBPh<sub>4</sub>) = 0,0251 mmol

**3. Standardizace – titrace TlNO<sub>3</sub> pomocí 0,01 M tetrafenylboritanu sodného**



Obr. 30. Standardizace tetrafenylboritanu sodného thallnou solí (měřeno CPE)





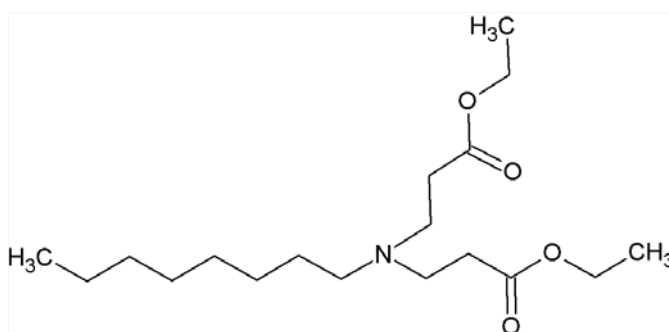
Obr. 31. Vyhodnocení titrační křivky standardizace tetrafenylboritanu sodného thallnou solí (měřeno CPE)

Výpočet přesné koncentrace NaBPh<sub>4</sub>:

$$c(\text{BPh}_4^-) = \frac{c(\text{Tl}^+) \cdot V(\text{Tl}^+)}{V(\text{BPh}_4^-)} = \frac{0,01001 \cdot 3}{3,133} = 0,0096 \text{ mol/l}$$

**Titrace amfolytického tenzidu Ampholak YJH-40 odměrným 0,01 M roztokem TlNO<sub>3</sub>**

Chemická struktura:



Postup:

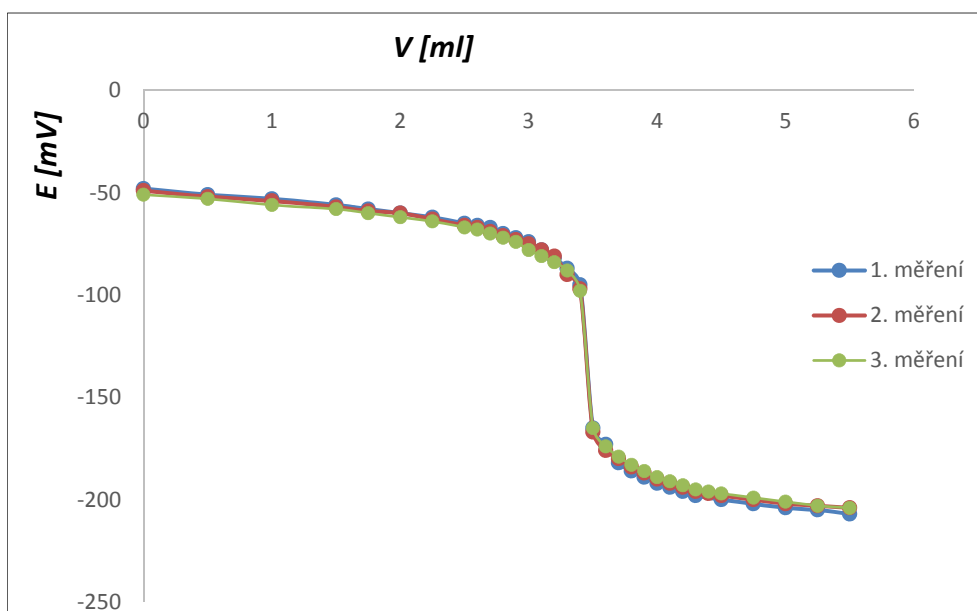
Do měrné nádoby jsem napipetovala 2,5 ml vzorku, okyselila jsem 0,5 ml HCl, poté 4 ml NaBPh<sub>4</sub> a nakonec přidala cca 30 ml redestilované vody. Touto úpravou pH nám vznikne kationtový tenzid. Po ustálení potenciálu jsem začala titrovat odměrným roztokem thallné

solí. Tuto zpětnou titraci jsem prováděla celkem 3x s pomocí CPE. Použití coated-wire elektrody není vhodné, protože uhlík v membráně podporuje transport kyselého roztoku až na povrch hliníkového drátu.

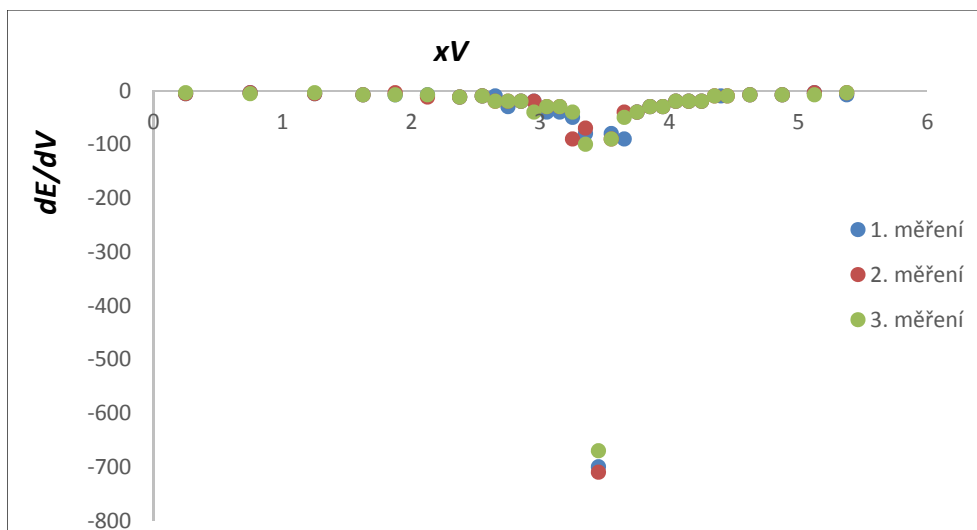
Tato látka vykazuje velmi nízkou pěnivost a může nacházet využití i jako odpěňovač. Je ideální pro použití v automyčkách.

Z dat LC/MS bylo patrné, že vzorek obsahuje oktyliminodipropanovou kyselinu, resp. její sodnou sůl, přesně jak deklaroval výrobce. Ve spektrech byly vidět obě formy, ale sodná sůl může vznikat i jako adukt z analýzy LC/MS

Z níže vyhodnocených titračních křivek je patrné, že bod ekvivalence odpovídá 3,45 ml  $\text{Tl}^+$  na 2,5 ml vzorku (obr. 33.).



Obr. 32. Stanovení tenzidu Ampholak YJH-40 zpětnou titrací přebytečného  $\text{NaBPh}_4$  0,01 M roztokem  $\text{TlNO}_3$  (měřeno CPE)



Obr. 33. Vyhodnocení titrační křivky tenzidu Ampholak YJH-40  
(měřeno CPE)

Vyhodnocení:

$M$  (Ampholak YJH-40) = 474,3 g/mol

titrace:  $m$  (Ampholak YJH-40) = 12,73 mg

$n$  (TINO<sub>3</sub>) = 0,0346 mmol

## ZÁVĚR

Tato diplomová práce je zaměřena hlavně na potenciometrické titrace neznámých neiontových tenzidů. Cílem bylo zjistit, zda je možné tyto sloučeniny titračně stanovit a následně vypočítat, kolik mmolů titrantu odpovídá mmolům oxyethylenových jednotek, viz. Tab. 1. Počáteční experimenty, které jsem prováděla se známými tenzidy a vytvořenými elektrodami, se po vyhodnocení zdály reálné. Výsledky těchto měření jsem si mohla ověřit ze starších prací, které mi byly poskytnuty.

Z předložených neznámých vzorků nebylo možné stanovit Levenol C-421 a Levenol F-200. Jednalo se o neiontové tenzidy, které ve své struktuře obsahovaly nízký počet oxyethylenových jednotek a s bariem nevytvářely dostatečně stabilní komplexy. Podmínkou pro stanovení je, aby jeden řetězec obsahoval minimálně 5 oxyethylenových jednotek.

Při hledání informací k neznámým vzorkům jsem zjistila, že jeden předložený vzorek není neiontového charakteru, jak jsem předpokládala. Berol SurfBoost AD 15 je kationtová sloučenina, proto na závěr měření jsem se pokusila tento vzorek stanovit i bez přídavku barnaté soli. Stanovení nebylo ovšem možné ani po okyselení vzorku. Tento vzorek má velmi složitou strukturu, tak se bohužel nepodařilo zjistit střední molární hmotnost a střední počet OEU.

Ostatní neiontové sloučeniny byly titračně stanoveny a výsledky analýz jsou shrnuty v Tab. 1.

Na závěr experimentální části jsem zpětnou titrací stanovovala i amfolytický tenzid – Ampholak YJH-40.

Vzorek		$M$ (g/mol)	Počet OEU	Titrace			
				$m$ vzorek (mg)	$n$ OEU (mmol)	$n$ NaBPh <sub>4</sub> (mmol)	Stechiometrický poměr,* $n$ OEU/ $n$ BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Neiontové	PEG 600	600	13,2	10,06	0,221	0,0418 (CPE)	4,35
						0,0439 (CWE)	$4,58 \pm 0,64$
	Triton X-100	625	9,5	10,12	0,154	0,0306 (CWE)	$3,21 \pm 0,05$
	Levenol C-201	846,5	17	10,17	0,204	0,0244 (CWE)	$2,43 \pm 0,07$
	Levenol C-301	582,4	7	10,02	0,120	0,0288 (CWE)	$2,87 \pm 0,07$
	Berol 185	613,4	11	10,03	0,180	0,0309 (CWE)	$3,08 \pm 0,07$
Kationtové	Berol SurfBoost AD 15	?	?	10,02	?	0,0251 (CWE)	$2,50 \pm 0,07$

Tab.1. Výsledky potenciometrických titrací

\* Stechiometrické poměry jsou uvedeny jako interval spolehlivosti  $\bar{x} \pm u_0 R$ , kde  $\bar{x}$  je aritmetický průměr,  $R$  je rozpětí ( $x_{max.} - x_{min.}$ ) a  $u_0$  kritická hodnota pro daný počet stanovení na hladině významnosti 0,05 (95% pravděpodobnost).

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Šmidrkal, J.: Tenzidy a detergenty dnes, Chem. Listy 93, str. 421-427, 1999
- [2] Vytřas K., Ježková J., Kalous J., Švancara I.: Nízkoohmické čidlo pro potenciometrické titrace tenzidů, in XXVIII. Seminář o tenzidoch a detergitech, str. 35-48, Sloveca spol. s.r.o., Nováky 1994
- [3] Jones D. L., Moody G. J., Thomas J. D. R., Birch B. J.: Barium-polyethoxylate complexes as potentiometric sensors and their application to the determination of non-ionic surfactants, Analyst 106(1266), pp. 974-984, 1981
- [4] Ježková J., Musilová J., Vytřas K.: Potentiometry with perchlorate and fluoroborate ion-selective carbon paste electrodes, Electroanalysis, 9(18), pp. 1433-1436, 1997
- [5] Jandová J., Schejbal P.: Přehled metod stanovení neiontových tenzidů v povrchových a odpadních vodách, Chem. Listy 95, str. 387-391, 2001
- [6] Vytřas K., Remeš M., Kubešová-Svobodová H.: Coated-wire organic ion-selective electrodes in titrations based on ion-pair formation: determination of arenediazonium salts with sodium tetraphenylborate, Anal. Chim. Acta, 124(1), pp. 91-98, 1981
- [7] Vytřas K., Mikysek T., Muratoglu S., Demirel O. A.: Advances in potentiometric ion-pair formation-based titrations of surfactant, in Vytřas K., Šmidrkal J. (Eds.): XLVIII. Seminář o tenzidech a detergitech, Sb. před., str. 79-84, Univerzita Pardubice, Pardubice 2015
- [8] Blažej A. a kolektiv: Tenzidy, Alfa, Bratislava, 1977
- [9] Kizlink, J., Technologie chemických látek II, Vysoké učení technické, Brno, 2001
- [10] Vytřas K.: Aktuální poznámky k potenciometrickým titracím neiontových tenzidů, in Kalous J., Vytřas K. (Eds.): XXXV. Seminář o tenzidech a detergitech, Sb. předn., str. 101-110, Česká společnost chemická, Lázně Bohdaneč, 2001
- [11] Buschmann, N., Schulz, R.: Comparison of different ion sensitive electrodes for the titrimetric determination of ionic surfactants. Tenside, Surfactants, Detergents, 30(1), pp. 18-23, 1993

- [12] Calsin D. H.: An automated method for determination of anionic surfactants in personal-care products, *Amer. Lab.* 25 (15) pp. 44, 1993
- [13] Schulz, R., Gerhards R.: A new titrant for the potentiometric titration of anionic surfactants; *Tenside, Surfactants, Detergents* 32, pp. 6-11, 1995
- [14] Mikysek T., Stočes M., Vytřas K.: Two novelties in ion-pair formation-based potentiometric titrations of anionic surfactants; *Electroanalysis* 28, pp. 2688-2691, 2016
- [15] Gloss, G. H., Olson B.: Stability of solutions of sodium tetraphenylboron, *Chemist Analyst* 43, pp. 70-71, 1954
- [16] Vytřas K., Dajková M., Mach V.: Coated-wire organic ion-selective electrodes in titrations based on ion-pair formation: Part 2. Determination of ionic surfactants, *Anal. Chim. Acta* 127, pp. 165-172, 1981
- [17] Buschmann N., Schulz R.: Determination of cationic and zwitterionic surfactants using ion selective electrodes; *Tenside, Surfactants, Detergents*, 29(2), pp. 128-130, 1992
- [18] Vytřas K., Varmužová I., Kalous J.: A potentiometric study and determination of compounds containing poly (oxypropylene) chains, *Electrochim. Acta* 40(18), pp. 3015-3020, 1995
- [19] Okada T.: Complexation of poly (oxyethylene) in analytical chemistry. A review, *Analyst* 118(8), pp. 959-971, 1993
- [20] Martínez-Barrachina S., Alonso J., Matia L., Prats R., del Valle M.: All-solid-state potentiometric sensors sensitive to nonionic surfactants based on ionophores containing ethoxylate units, *Talanta*, 54(5), pp. 811-820, 2001
- [21] Pedersen C. J.: Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.* 89(26), pp. 7017-7036, 1967
- [22] Sugawara M., Nagasawa S., Ohashi N.: Potentiometric sensors based on tetraphenylborates of calcium and barium complexes with poly (oxyethylene) mono (6-methylheptyl) phenyl ether for the determination of nonionic surfactants, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, 176(1-2), pp. 183-194, 1984

- [23] Vytřas K., Říha V., Kotrlý S.: Titrační stanovení univaletních kovů s potenciometrickou indikací pomocí  $K^+$ -iontově selektivní elektrody Crytur, Sb. Ved. Pr., Vys. Sk. Chemickotechnol., Pardubice, 35, str. 41-56, 1976
- [24] Vytřas K.: Ion-selective electrodes in titrations using tetraphenylborate, Amer. Lab., 11 (2), pp. 93-105, 1979
- [25] Vytřas K., Dvořáková V., Zeman I.: Titrations of non-ionic surfactants with sodium tetraphenylborate using simple potentiometric sensors. Analyst 18, pp. 1435-1441, 1989
- [26] Bareš M., Zajíc J.: Chemie a technologie tensidů a detergentů, VŠCHT, Praha, 1982
- [27] Kolena J., Šimáček P.: Glycerin – odpad z výroby FAME, nebo cenný meziprodukt? [http://www.petroleum.cz/upload/aprochem2009\\_190.pdf](http://www.petroleum.cz/upload/aprochem2009_190.pdf) [cit. 2018-04-29]




**SEZNAM ZKRATEK**

SDS	dodecylsíran sodný
PVC	polyvinylchlorid
CWE	coated-wire elektroda
CPE	uhlíková pastová elektroda
NaBPh <sub>4</sub>	tetrafenylboritan sodný
DDAC	chlorid didecyldimethylamonium
HYA	Hyaminu 1622
CTAB	bromid cetyltrimethylamonium
TOMAC	chlorid trioktylmethylamonium
DDMIC	chlorid 1,3-didecyl-2-methylimidazolium
NPOE	2-nitrofenyloktylether
ISE	iontově-selektivní elektroda
OEU	počet oxyethylenových jednotek
LC/MS	kapalinová chromatografie s hmotností detekcí

## PŘÍLOHY

## PŘÍLOHA I: Technické listy vzorků

Technical Data Sheet		
<b>Kao Corporation, S.A</b> Member of <i>Kao Chemicals Europe</i> Pulg dels Tudons, 10 -E-08210 Barberà del Vallès		
Phone : +34 93 739 93 00	E-mail : <a href="mailto:marketing@kao.es">marketing@kao.es</a>	
Fax : +34 93 739 93 77	Web : <a href="http://www.kaochemicals-eu.com">www.kaochemicals-eu.com</a>	
<b>LEVENOL® C-201</b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Non-Ionic liquid surfactant</li> <li>• Eco-toxicologically friendly</li> <li>• Vegetable origin</li> <li>• Extracts and fragrances solubilizer</li> <li>• Emulsifier and detergent</li> </ul>		
<b>CHEMICAL IDENTIFICATION</b>		
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{R} \\    \\  \text{CHO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{R} \\    \\  \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{R}  \end{array}  $		
		$x + y + z = 17$
		R = H o R'-CO' (Coconut chain)
INCI Name :	Glycereth -17 Coccoate	
CAS Number :	68201-46-7	
<b>TECHNICAL SPECIFICATIONS</b>		
		<b>Kao Method</b>
APPEARANCE (20°C) :	Transparent or slightly hazy liquid	KCSA-258
ODOUR :	Weak characteristic	KCSA-267
COLOUR (Gardner) :	2 max	KCSA-222
HYDROXYL VALUE (mg KOH/g) :	50 - 61	KCSA-029
SAPONIFICATION VALUE (mg KOH/g) :	89 - 99	KCSA-023
pH (5% in Water) :	5.0 - 7.0	KCSA-014

## Technical Data Sheet


**Kao Corporation, S.A**
*Member of Kao Chemicals Europe*

Puig dels Tudons, 10 - E-08210 Barberà del Vallès

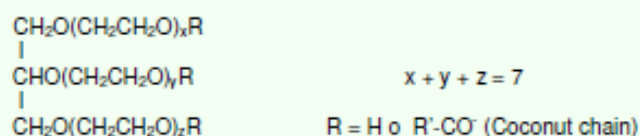
Phone : +34 93 739 93 00

 E-mail : [marketing@kao.es](mailto:marketing@kao.es)

Fax : +34 93 739 93 77

 Web : [www.kaochemicals-eu.com](http://www.kaochemicals-eu.com)
**LEVENOL® C-301**

- Non-ionic liquid surfactant
- Eco-toxicologically friendly
- Vegetable origin
- Emulsifier and detergent

**CHEMICAL IDENTIFICATION**


INCI Name : Glycereth -7 Cocoate

CAS Number : 68201-46-7

**TECHNICAL SPECIFICATIONS**

		<b>Kao Method</b>
APPEARANCE (20°C) :	Transparent or slightly hazy liquid	KCSA-258
COLOUR (Apha) :	200 max.	KCSA-207
HYDROXYL VALUE (mg KOH/g) :	208 - 218	KCSA-029
SAPONIFICATION VALUE (mg KOH/g) :	77 - 86	KCSA-023
pH (5% in Water) :	5.0 - 7.0	KCSA-014

## Technical Data Sheet


**Kao Corporation, S.A**

*Member of Kao Chemicals Europe*  
Puig dels Tudons, 10 - E-08210 Barberà del Vallès

Phone : +34 93 739 93 00

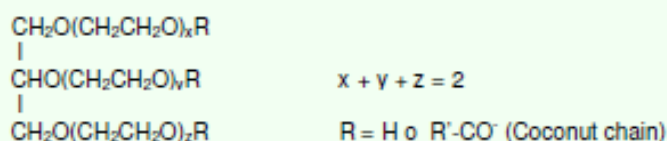
E-mail : [marketing@kao.es](mailto:marketing@kao.es)

Fax : +34 93 739 93 77

Web : [www.kaochemicals.eu.com](http://www.kaochemicals.eu.com)

**LEVENOL® C-421**

- Non-ionic liquid surfactant
- Eco-toxicologically friendly
- Mild co-surfactant
- Vegetable origin
- Emulsifier and detergent
- Foaming booster & thickener

**CHEMICAL IDENTIFICATION**


INCI Name : Glycereth -2 Cocoate

CAS Number : 68201-46-7

**TECHNICAL SPECIFICATION**

		<b>Kao Method</b>
APPEARANCE (20°C) :	Transparent or slightly hazy liquid	KCSA-258
ODOUR :	Weak characteristic	KCSA-267
COLOUR (Apha) :	350 max	KCSA-207
HYDROXYL VALUE (mg KOH/g) :	420 – 490	KCSA-029
SAPONIFICATION VALUE (mg KOH/g) :	94 – 124	KCSA-023
pH (5% in Water) :	6.0 – 8.0	KCSA-014

## Technical Data Sheet


**Kao Corporation, S.A**
**Member of Kao Chemicals Europe**

Puig dels Tudons, 10 - E-08210 Barberà del Vallès

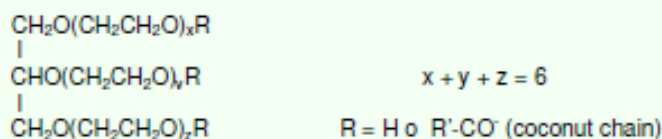
Phone : +34 93 739 93 00

 E-mail : [marketing@kao.es](mailto:marketing@kao.es)

Fax : +34 93 739 93 77

 Web : [www.kaochemicals.eu.com](http://www.kaochemicals.eu.com)
**LEVENOL® F-200**

- Non-ionic liquid surfactant
- Eco-toxicologically friendly
- Vegetable origin
- Extracts and fragrances solubilizer
- Emulsifier and detergent

**CHEMICAL IDENTIFICATION**


INCI Name : Glycereth -6 Cocoate

CAS Number : 68201-46-7

**TECHNICAL SPECIFICATIONS**

		<b>Kao Method</b>
APPEARANCE (20°C) :	Liquid	KCSA-258
ODOUR :	Standard	KCSA-267
COLOUR (APHA) :	120 max.	KCSA-207
HYDROXYL VALUE (mg KOH/g) :	285 - 305	KCSA-029
SAPONIFICATION VALUE (mg KOH/g) :	57 - 67	KCSA-023
pH (5% in Water) :	5.0 - 7.0	KCSA-014

## Berol 185

Berol 185 is a non-ionic surfactant based on a synthetic primary alcohol. It has a hydrophilic (water soluble) character.

### Specifications

Parameter	Limits	Method
Cloud Point	64-70°C, 1% in water	AB-46-1202
Colour	max 100 Hazen	AB-46-1201
pH	5-7 (1% in water)	AB-46-1206
Water content	10%	AB-46-1208

### Typical Data

Chemical and Physical Data	Typical Value
Active content	90%
Appearance	clear liquid
Clear point	5°C
Density	1020 kg/m <sup>3</sup> at 20°C
Flash point	>100°C
Pour point	0°C
Viscosity	100 mPa s at 20°C

Solubility	Typical Value
The solubility of Berol 185 is as follows:	
Ethanol	soluble
Low aromatic solvent	dispersible
Propylene glycol	soluble
Water	soluble
White spirit	dispersible
Xylene	dispersible
2-propanol	soluble

Surface Active Characteristics	Typical Value
Foam height according to Ross-Miles, 50°C, 0.05%	immediately: 110 mm after 5 min: 20 mm
HLB value	13,5
Surface Tension according to Du Noüy, 25°C, 0.1% DIN 53914	30 mN/m
Wetting power according to Draves, 25°C, 0.1%	10 sec

Typical Data are based on our own measurements or derived from the literature. They do not constitute part of the delivery specification.

## Berol SurfBoost AD15

Berol SurfBoost AD15 is an amide ethoxylate.

### Specification

Parameter	Limits	Method
Appearance	clear liquid at 20°C	AB-46-1200
Colour	max 9 Gardner	AB-46-1201
Cloud Point	min 61°C (1 g in 100 ml 10% (m/m)NaCl aq. solution)	AB-46-1202
pH	7-9 (1% in water)	AB-46-1206
Water content	34-36%	AB-46-1305

### Typical Data

Chemical and Physical Data	Typical Value
Viscosity	120 cps at 25°C (Spindle 2, rpm 50)
Density	1076 kg/m <sup>3</sup> at 20°C
Pour point	-10°C
Clear point	-5°C
Active content	65%

Solubility	Typical Value
The solubility of 5% Berol SurfBoost AD15 is as follows:	
Water	soluble
Butyl diglycol	soluble
Propylene glycol	soluble
Isopropyl alcohol	soluble
Ethanol	soluble

Surface Active Characteristics	Typical Value
Surface Tension according to Du Noüy, 25°C, 0.1% DIN 53914	32 mN/m
Wetting power according to Draves, 25°C, 0.1%	>5 min
Foam Height according to Ross-Miles	50°C, 0,05%, immediately:30 mm, after 5 min:10 mm
Foam Height according to Ross-Miles	25°C, 0,05%, immediately:52 mm, after 5 min:35 mm

Typical Data are based on our own measurements or derived from the literature. They do not constitute part of the delivery specification.

## Ampholak YJH-40

Ampholak YJH-40 is a salt-free octyliminodipropionate.

### Specification

Parameter	Limits	Method
Colour	max 500 Hazen, 20% in water	AB-46-1201
pH	8.5-9.5 (20% in water)	AB-46-1206
Solids	38-42%	AB-46-1208
Viscosity	max 100 mPa s at 20°C	AB-46-1589

### Typical Data

Chemical and Physical Data	Typical Value
Appearance	clear liquid
Clear point	-4°C
Density	1081 kg/m <sup>3</sup> at 20°C
Pour point	-8°C
Water content	61%

Solubility	Typical Value
The solubility of 5% Ampholak YJH-40 is as follows.	
Xylene	insoluble
2-propanol	dispersible
Ethanol	insoluble
Low aromatic solvent	insoluble
Propylene glycol	soluble
Water	soluble
White spirit	insoluble

Surface Active Characteristics	Typical Value
Foam height according to Ross-Miles, 50°C, 0.05%	immediately: 15mm after 5 min: 0mm
Surface Tension according to Du Noüy, 25°C, 0.1% DIN 53914	64 mN/m
Wetting power according to Draves, 25°C, 0.1%	20 sec

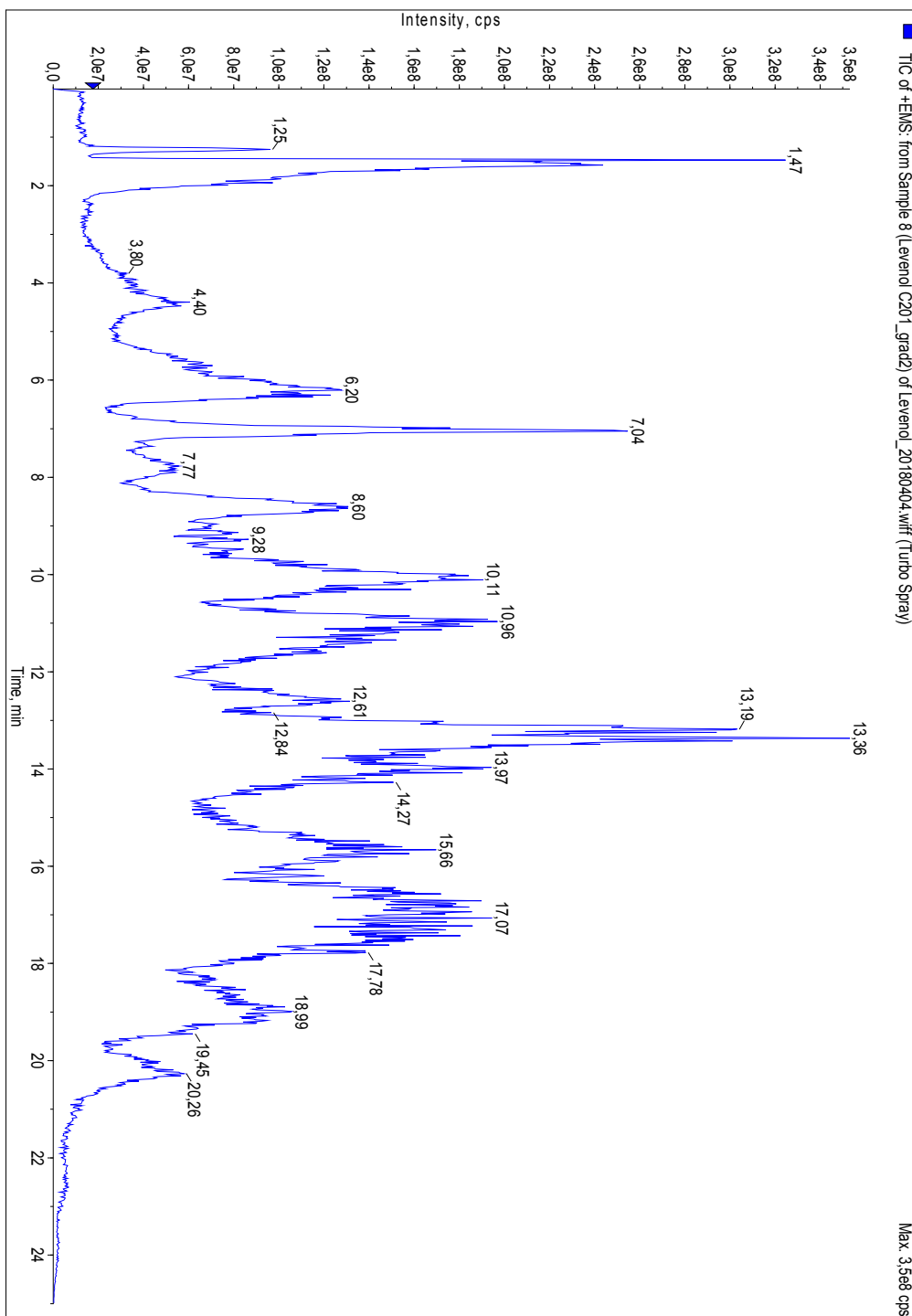
Typical Data are based on our own measurements or derived from the literature. They do not constitute part of the delivery specification.



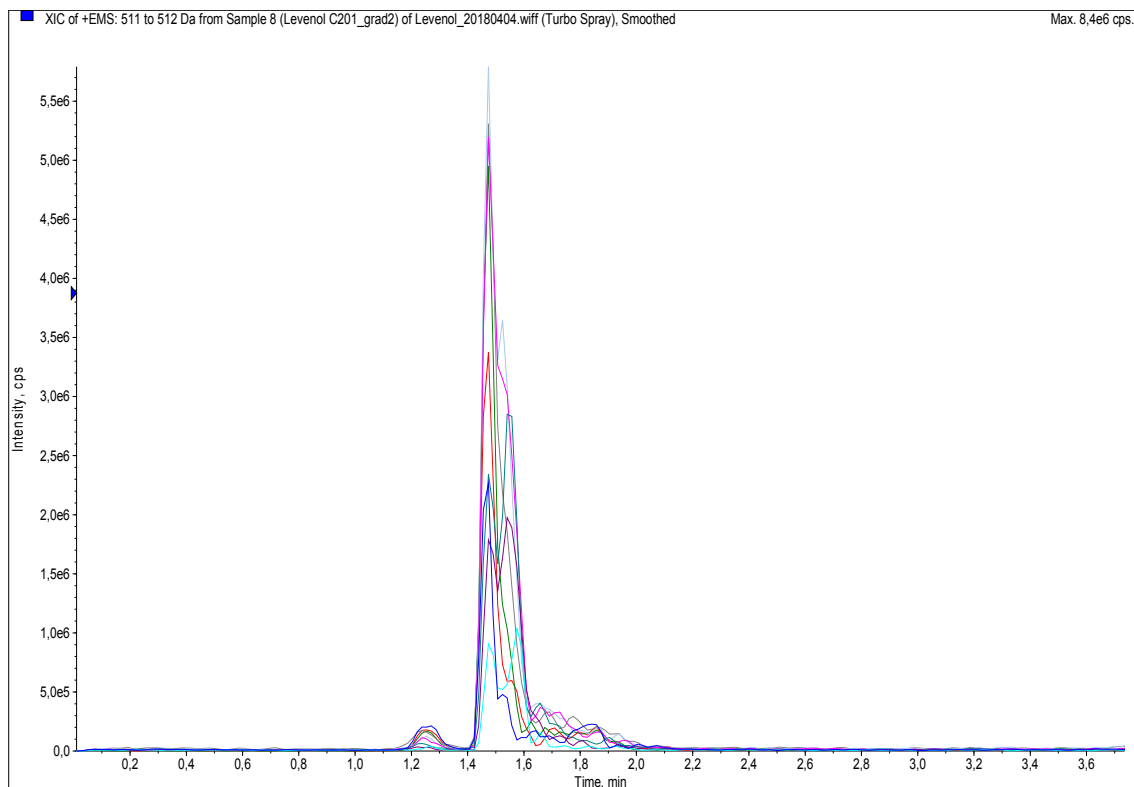
## PŘÍLOHA II: Výsledky analýz LC/MS

Levenol C-201

LC/MS záznam – celkový iontový proud:

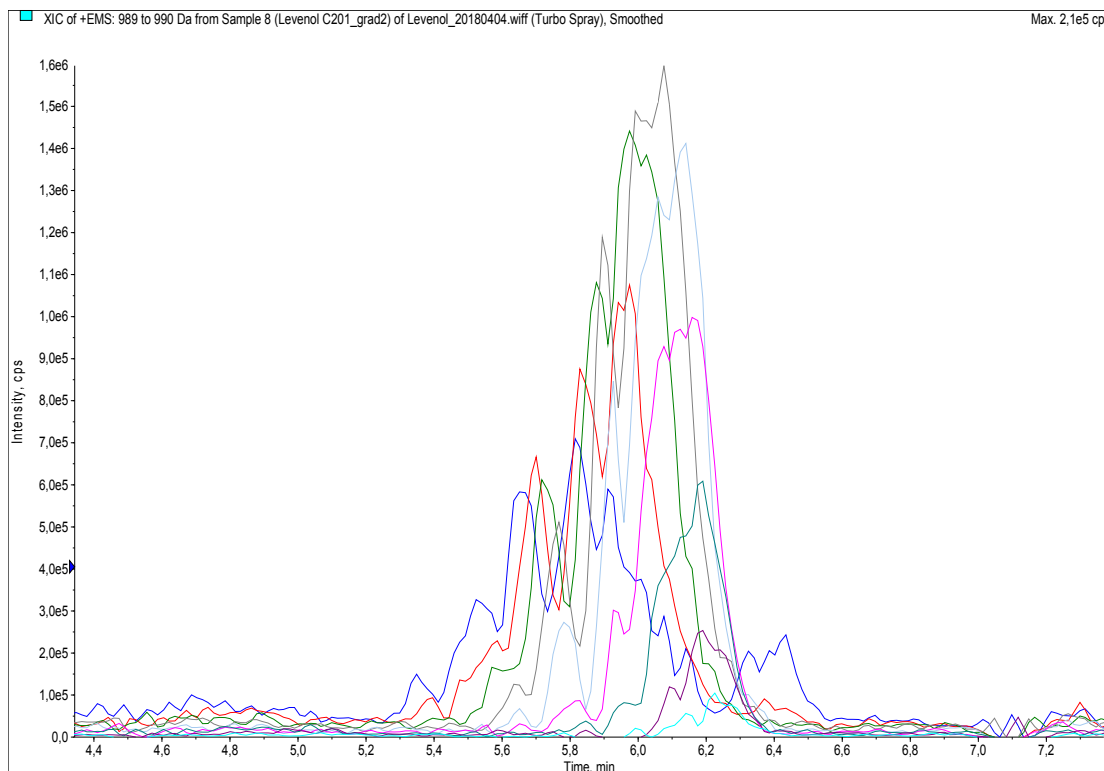


Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+Na]^+$  oxyethylenovaného glycerolu):

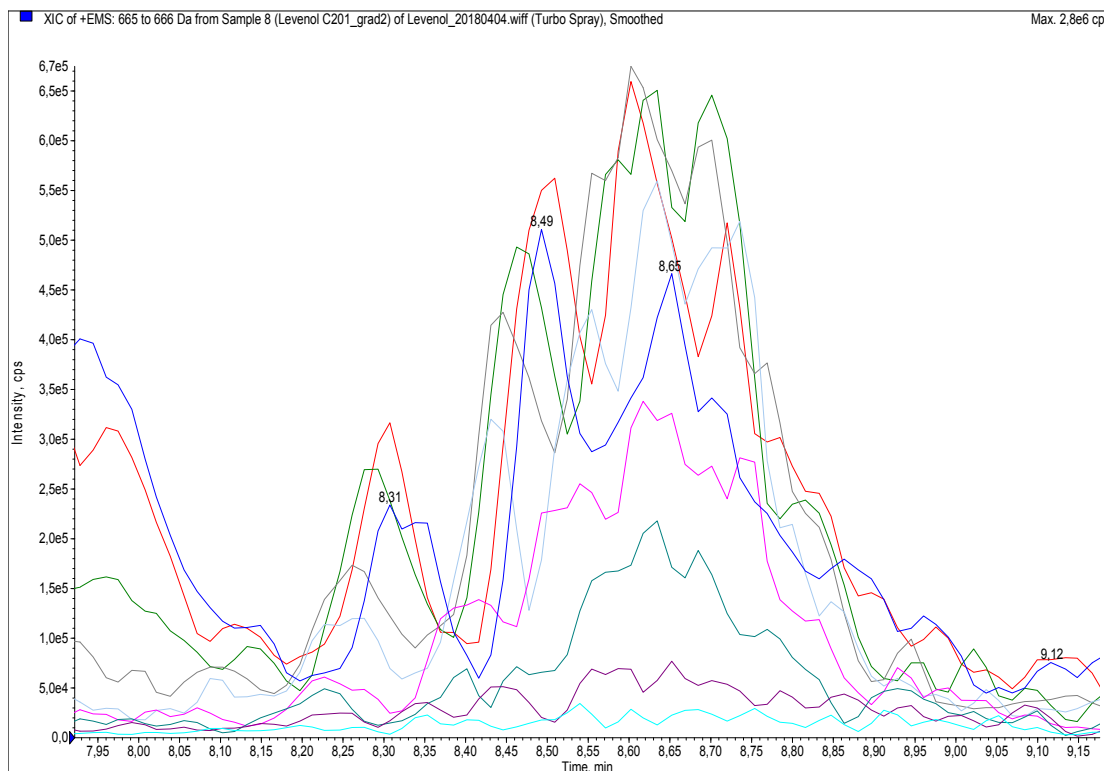


Legenda: modrá čára  $m/z$  511,3 = 9 EO jednotek, červená čára  $m/z$  555,3 = 10 EO jednotek, zelená čára  $m/z$  599,3 = 11 EO jednotek, tmavě šedá čára  $m/z$  643,3 = 12 EO jednotek, světle šedá čára  $m/z$  687,3 = 13 EO jednotek, světle fialová  $m/z$  731,3 = 14 EO jednotek, šedozeleň  $m/z$  775,3 = 15 EO jednotek, tmavě fialová  $m/z$  819,4 = 16 EO jednotek, tyrkysová čára  $m/z$  863,4 = 17 EO jednotek

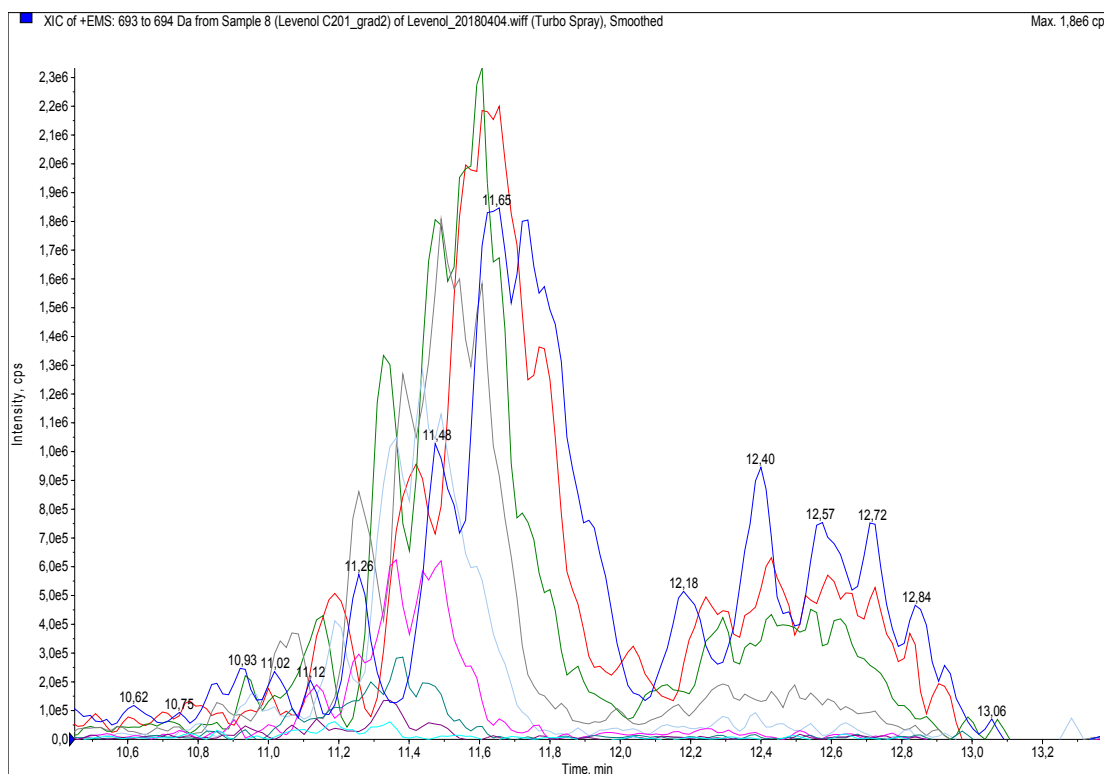
Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+Na]^+$  oxyethylenovaného glycerol – monoester s alkylem C8):



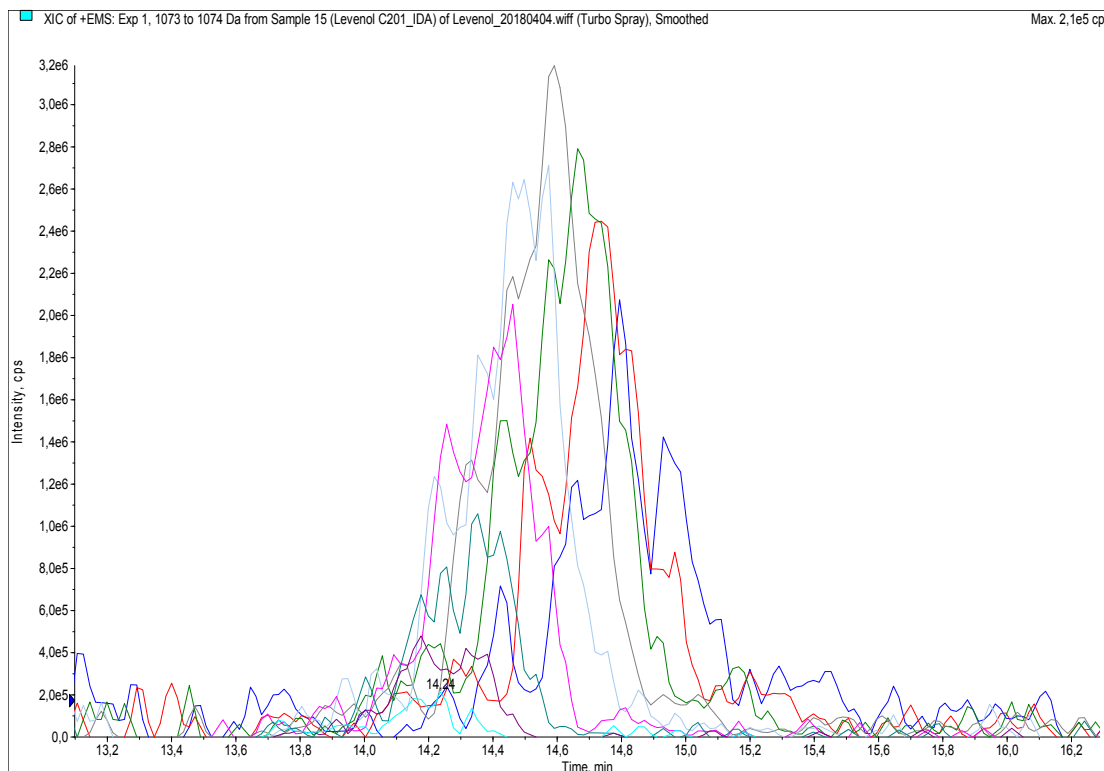
Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+Na]^+$  oxyethylenovaného glycerol – monoester s alkylem C10):



Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+Na]^+$  oxyethylenovaného glycerol – monoester s alkylem C12):



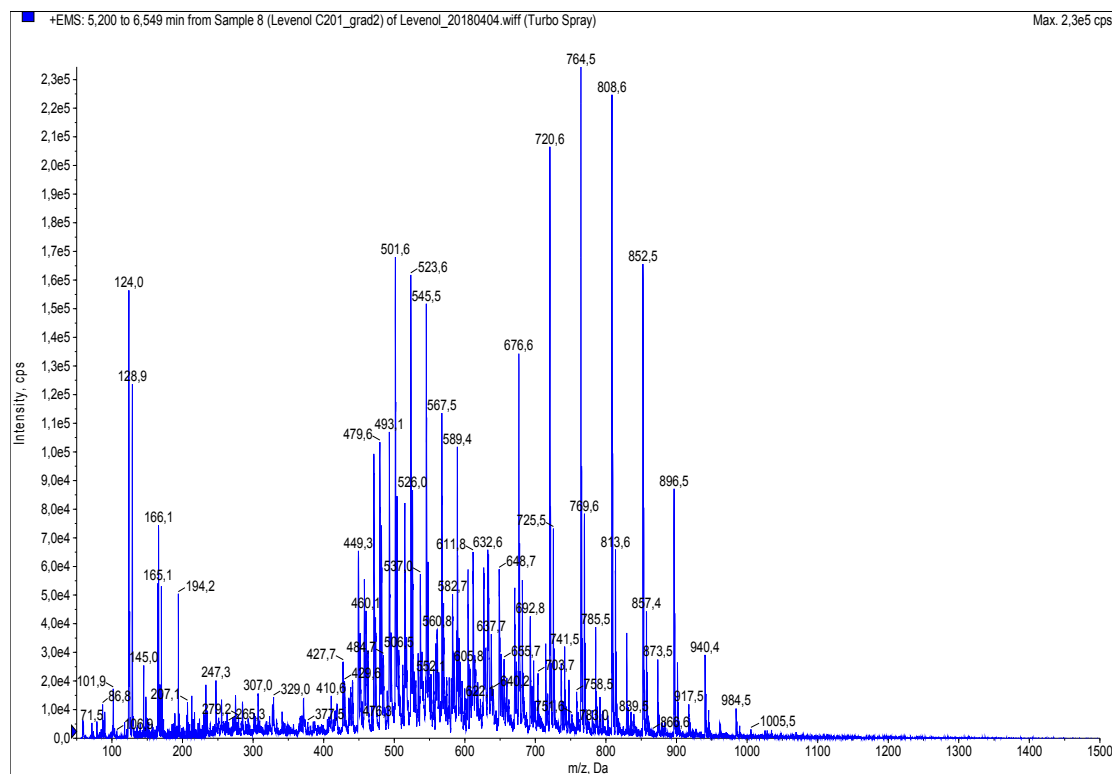
Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+Na]^+$  oxyethylenovaného glycerol – monoester s alkylem C14):

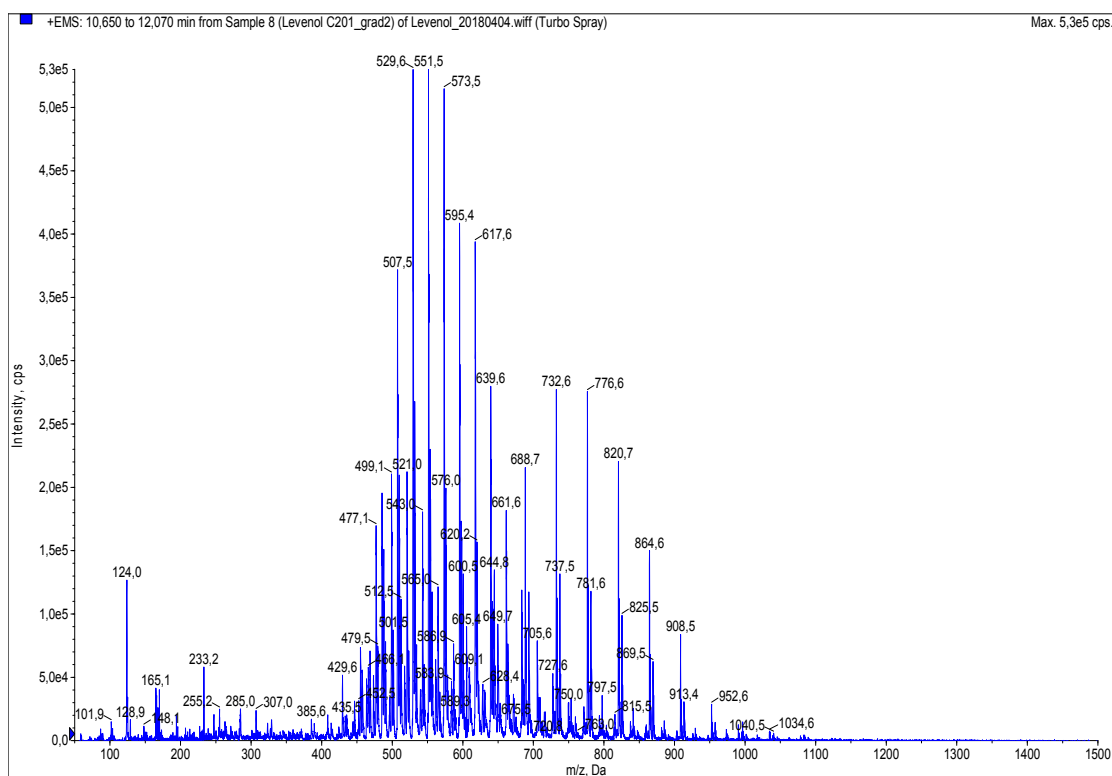
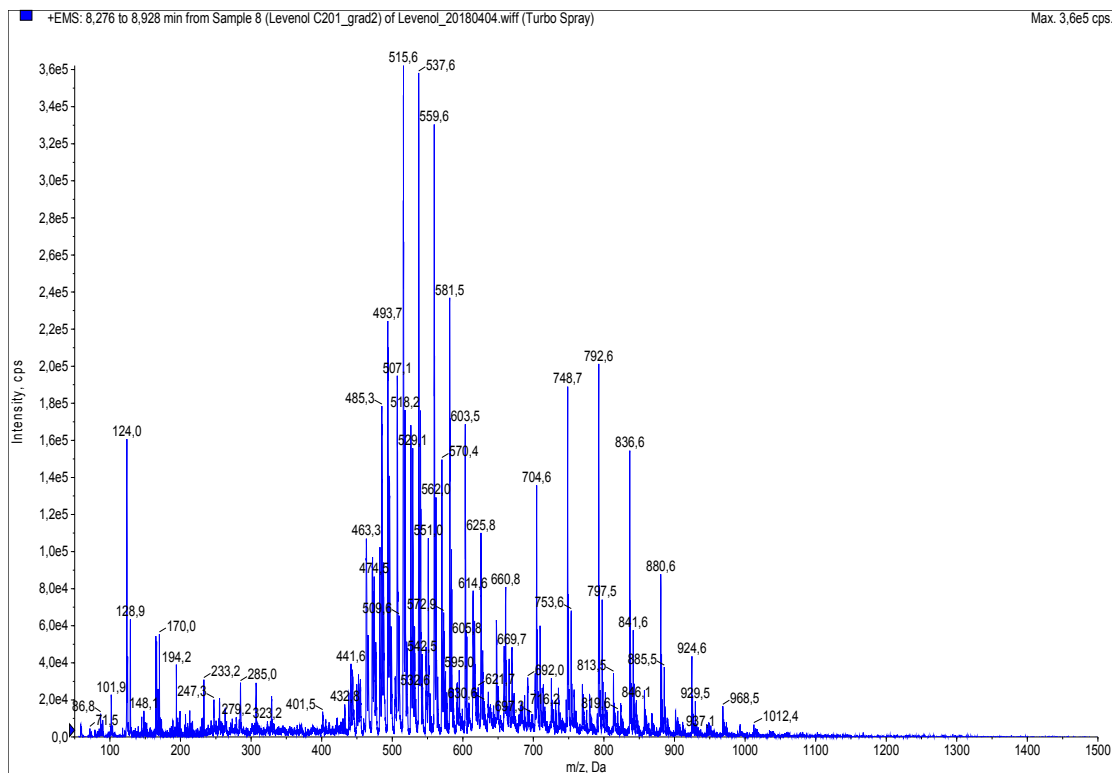


Tabulka korespondujících molekulových hmotností k nalezeným hodnotám  $m/z$  pro  $[M+Na]^+$ , zobrazených v rekonstruovaných chromatogramech:

Počet EO jednotek	Délka alkylového řetězce (počet uhlíků v alkyly)			
	8	10	12	14
9	637.40	665.43	693.46	721.49
10	681.42	709.45	737.48	765.52
11	725.45	753.48	781.51	809.54
12	769.47	797.51	825.54	853.57
13	813.50	841.53	869.56	897.59
14	857.53	885.56	913.59	941.62
15	901.55	929.58	957.62	985.65
16	945.58	973.61	1001.64	1029.67
17	989.61	1017.64	1045.67	1073.70

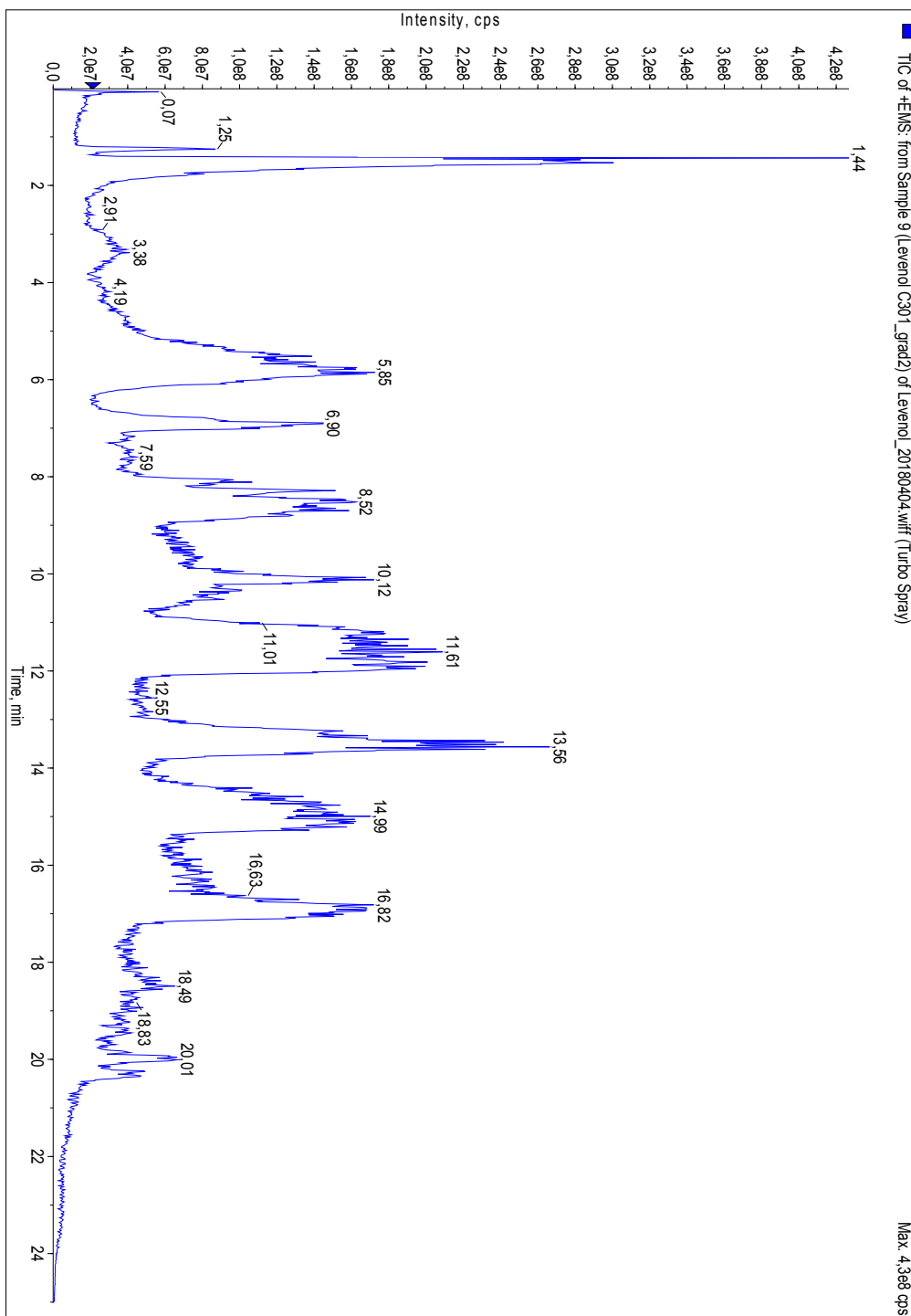
Průměrná spektra pro danou skupinu s různými počty EO o stejné délce alkyly:



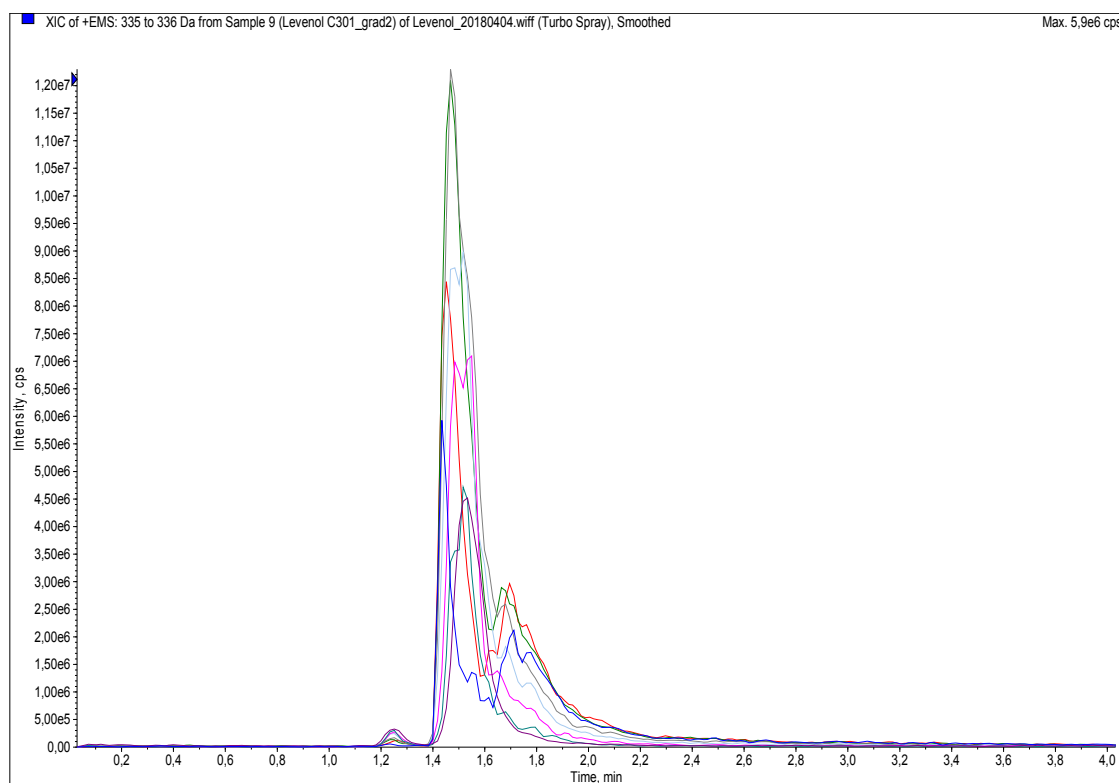


**Levenol C-301**

LC/MS záznam – celkový iontový proud:



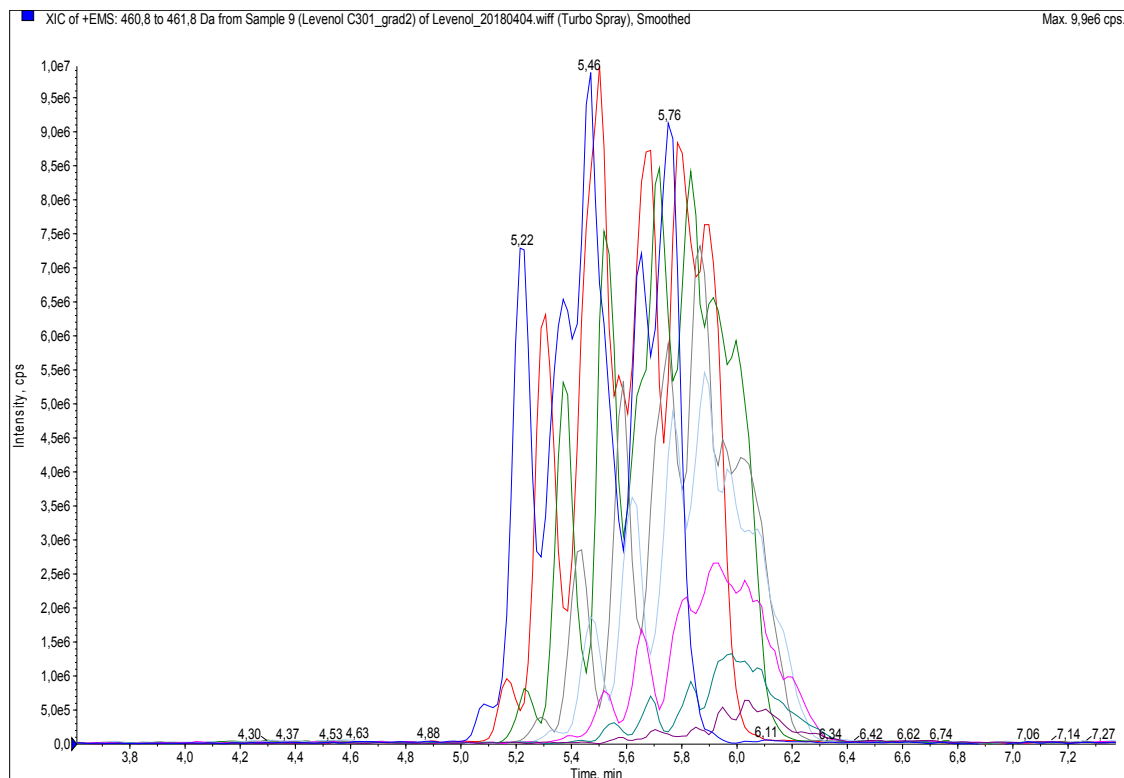
Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+Na]^+$  oxyethylenovaného glycerolu):



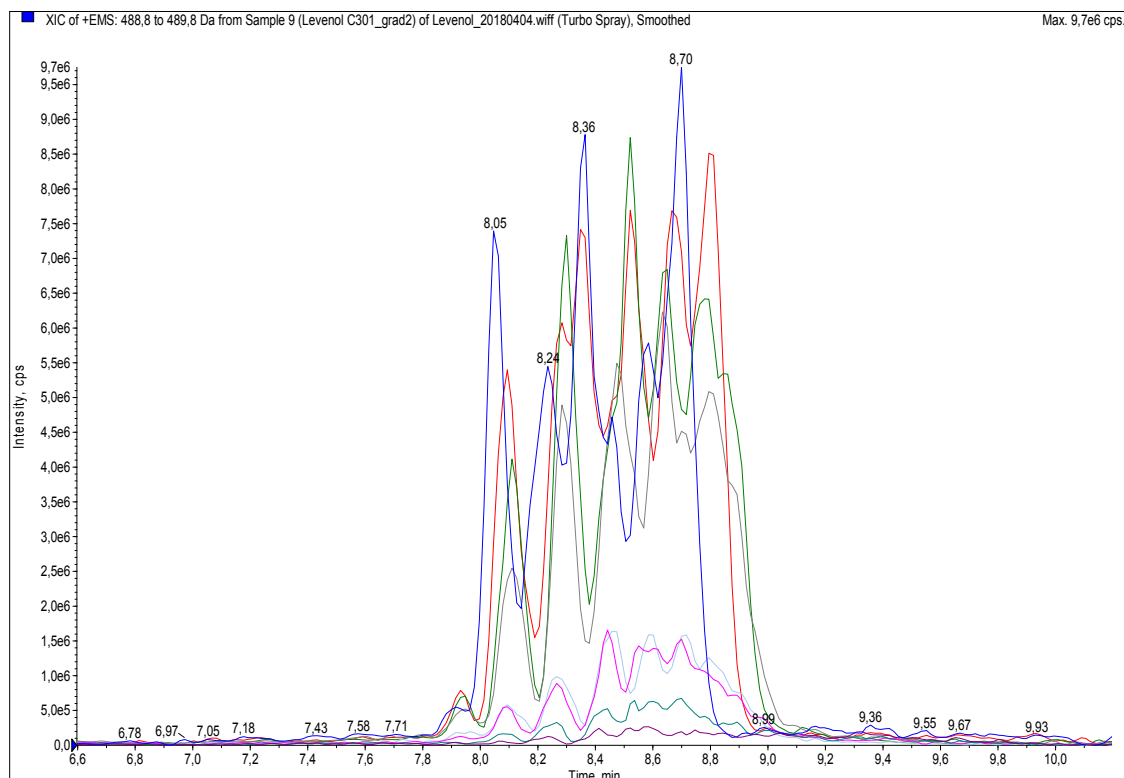
Legenda: modrá čára  $m/z$  335,3 = 5 EO jednotek, červená čára  $m/z$  379,2 = 6 EO jednotek, zelená čára  $m/z$  423,2 = 7 EO jednotek, tmavě šedá čára  $m/z$  467,2 = 8 EO jednotek, světle šedá čára  $m/z$  511,2 = 9 EO jednotek, světle fialová  $m/z$  555,2 = 10 EO jednotek, šedozeleň  $m/z$  599,2 = 11 EO jednotek, tmavě fialová  $m/z$  643,2 = 12 EO jednotek



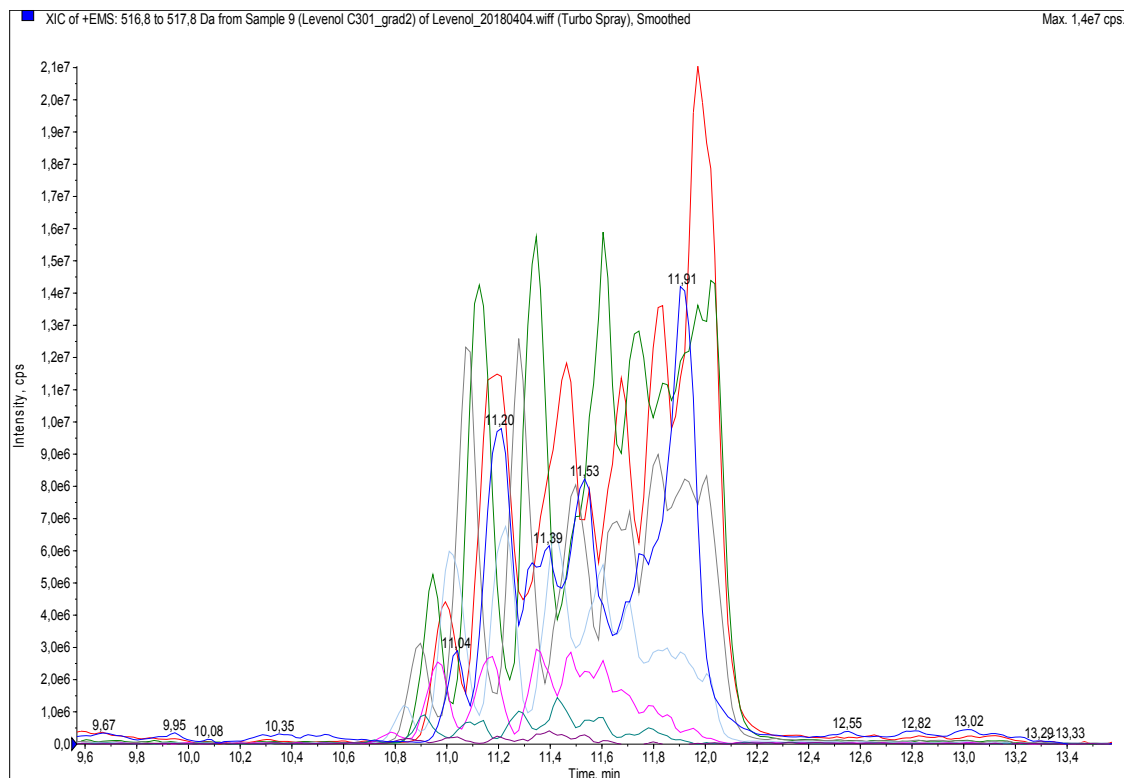
Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+Na]^+$  oxyethylenovaného glycerol – monoester s alkylem C8):



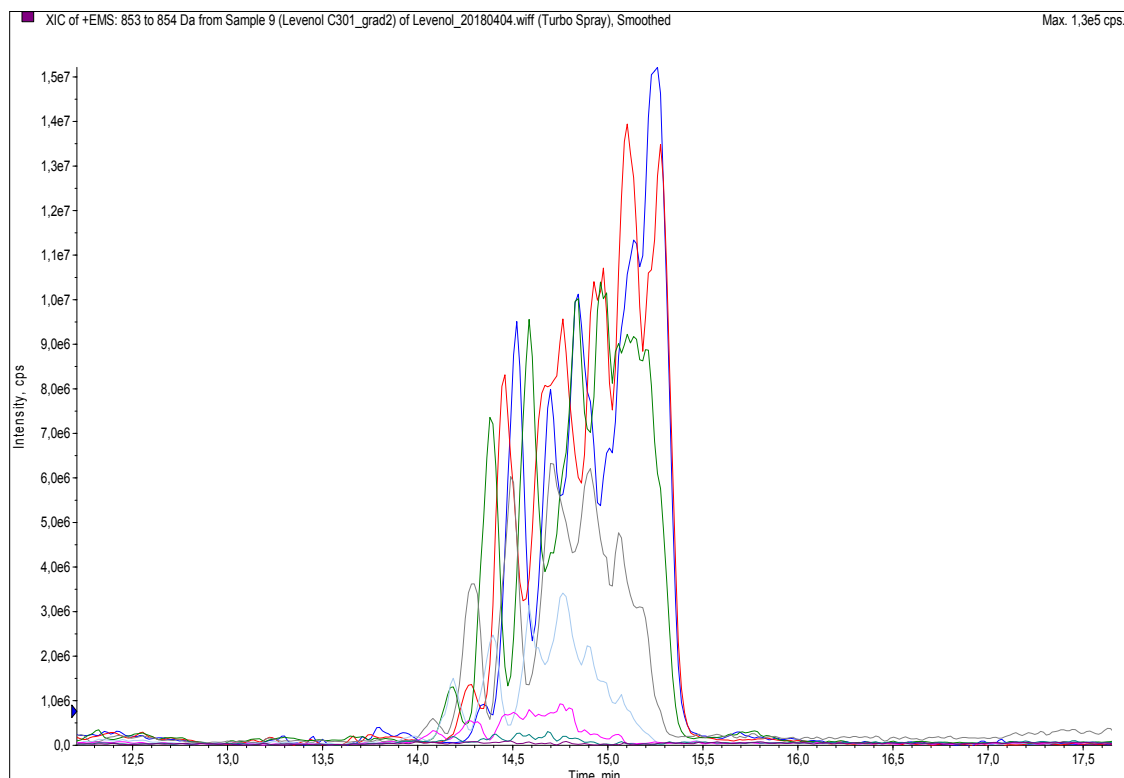
Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+Na]^+$  oxyethylenovaného glycerol – monoester s alkylem C10):



Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+Na]^+$  oxyethylenovaného glycerol – monoester s alkylem C12):



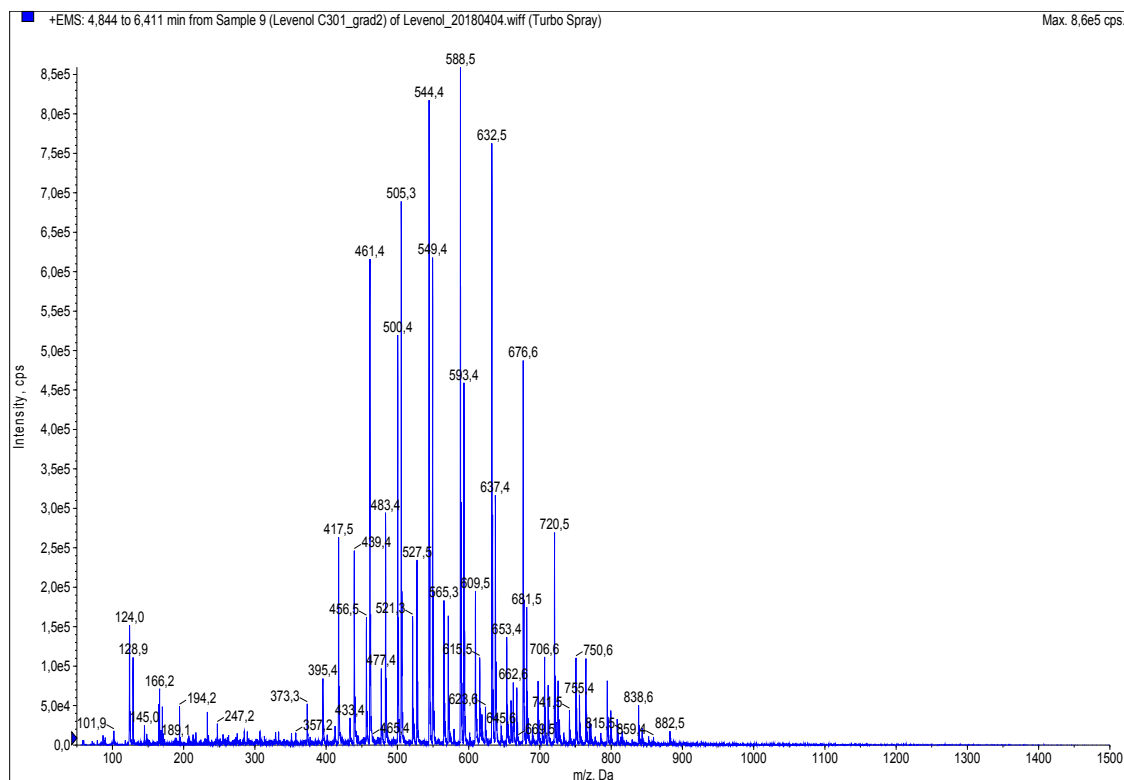
Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+Na]^+$  oxyethylenovaného glycerol – monoester s alkylem C14):

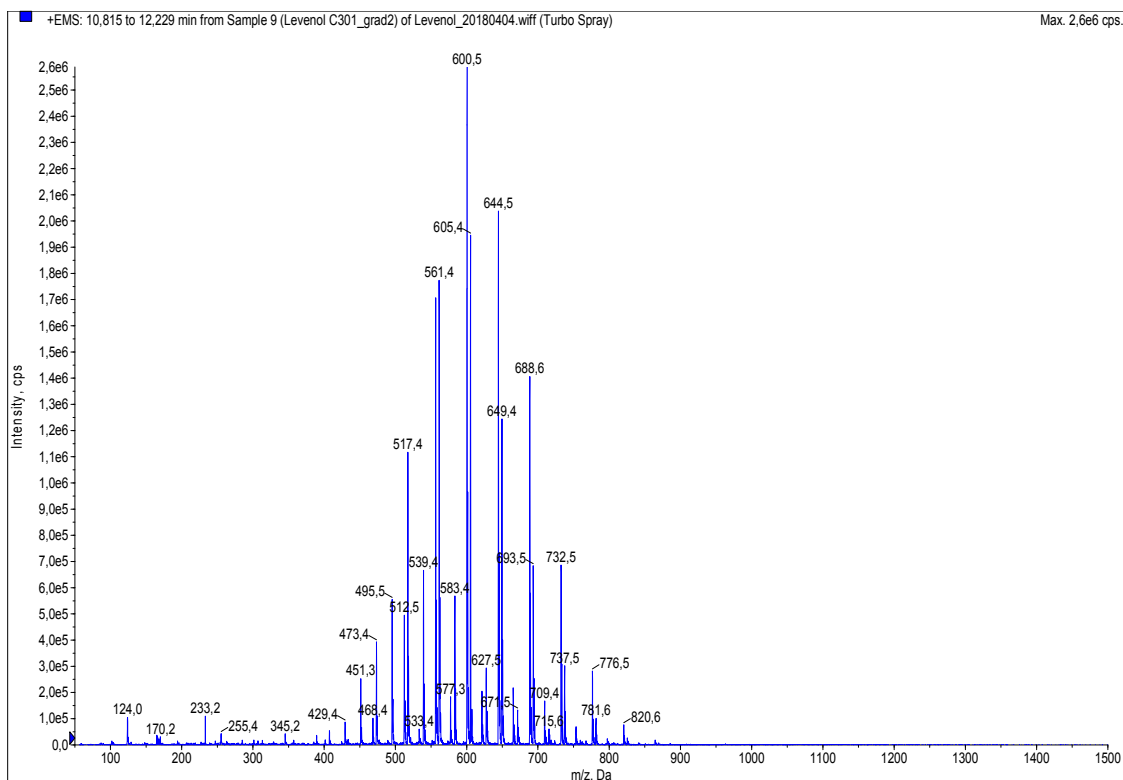
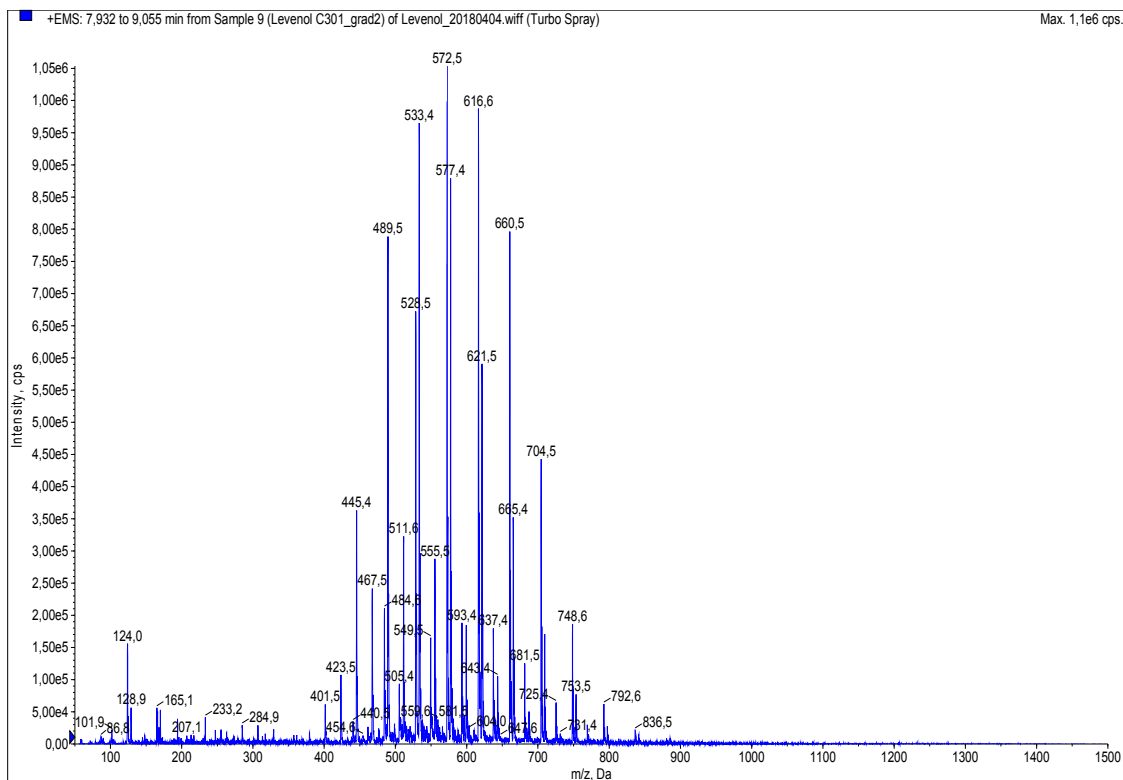


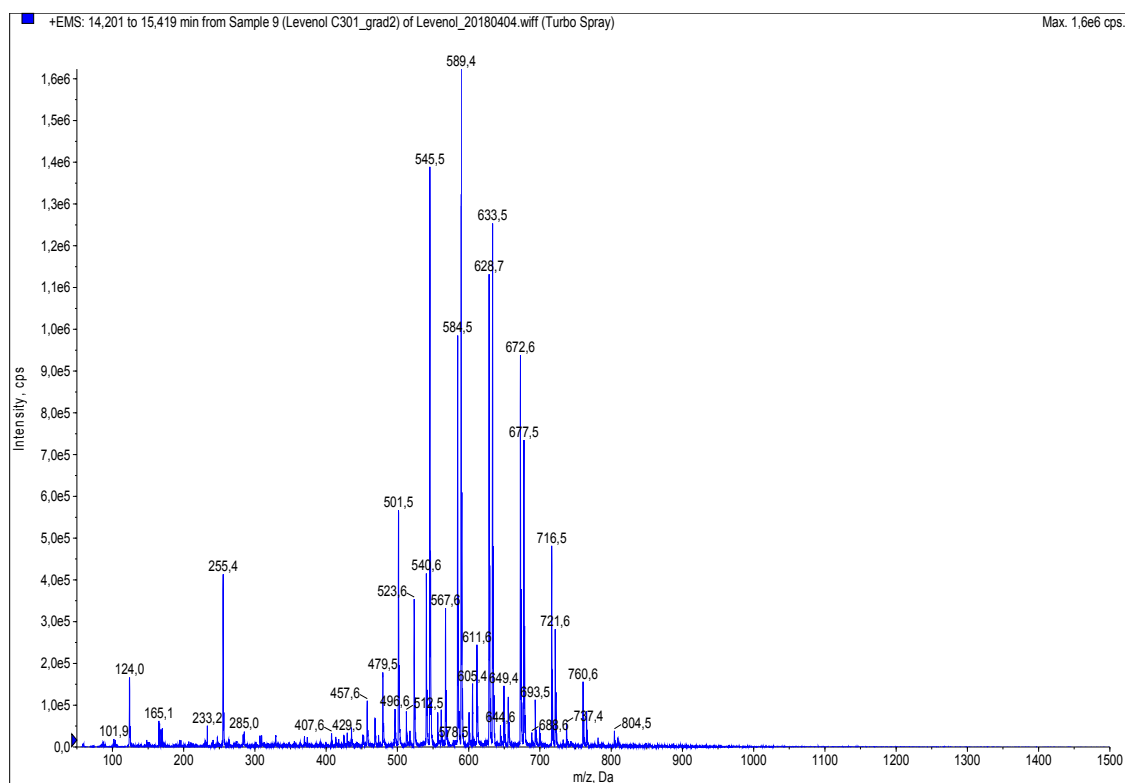
Tabulka korespondujících molekulových hmotností k nalezeným hodnotám  $m/z$  pro  $[M+Na]^+$ , zobrazených v rekonstruovaných chromatogramech:

Počet EO jednotek	Délka alkylového řetězce (počet uhlíků v alkyly)			
	8	10	12	14
5	461.29	489.32	517.35	545.39
6	505.32	533.35	561.38	589.41
7	549.34	577.37	605.41	633.44
8	593.37	621.40	649.43	677.46
9	637.40	665.43	693.46	721.49
10	681.42	709.45	737.48	765.52
11	725.45	753.48	781.51	809.54
12	769.47	797.51	825.54	853.57

Průměrná spektra pro danou skupinu s různými počty EO o stejné délce alkyly:

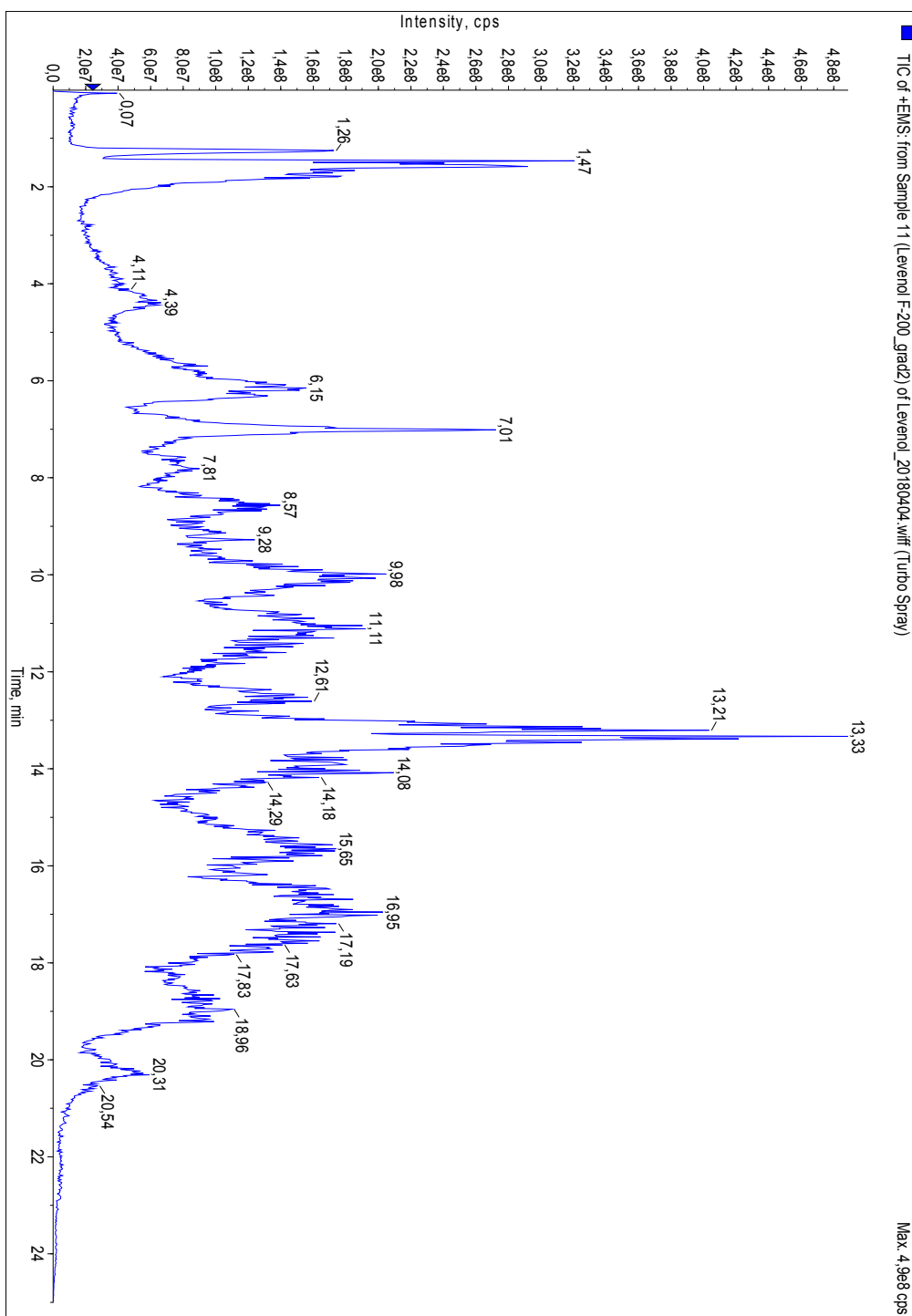




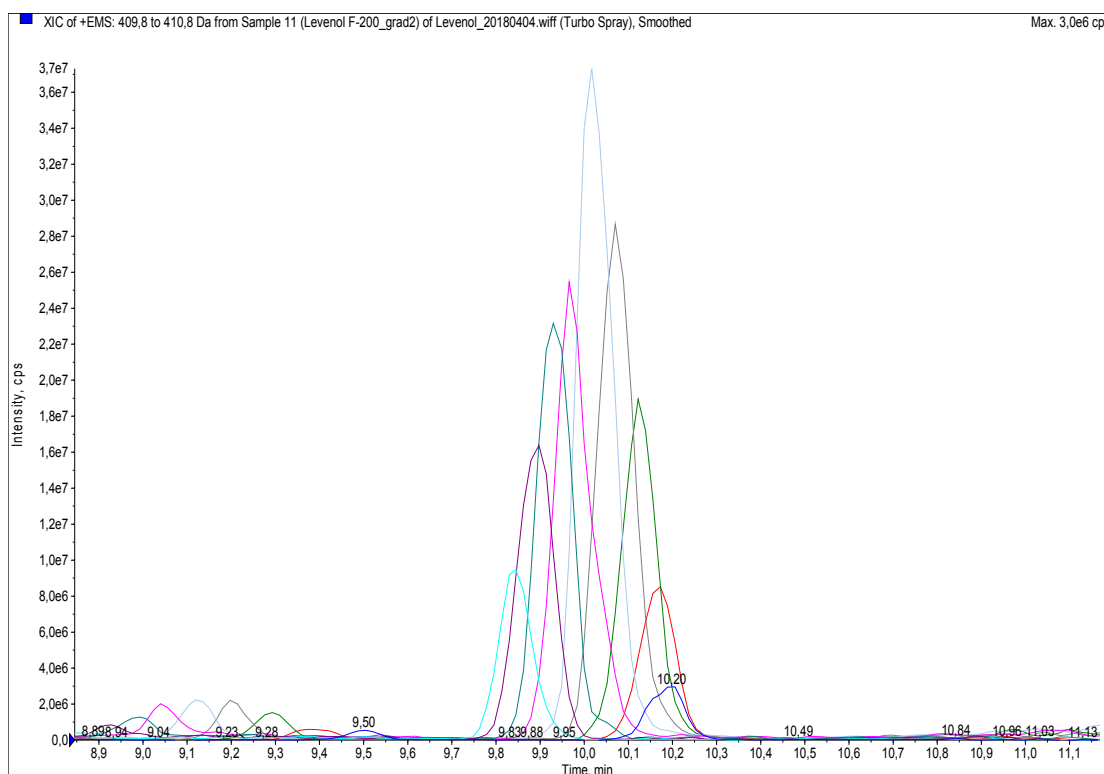


**Levenol F-200**

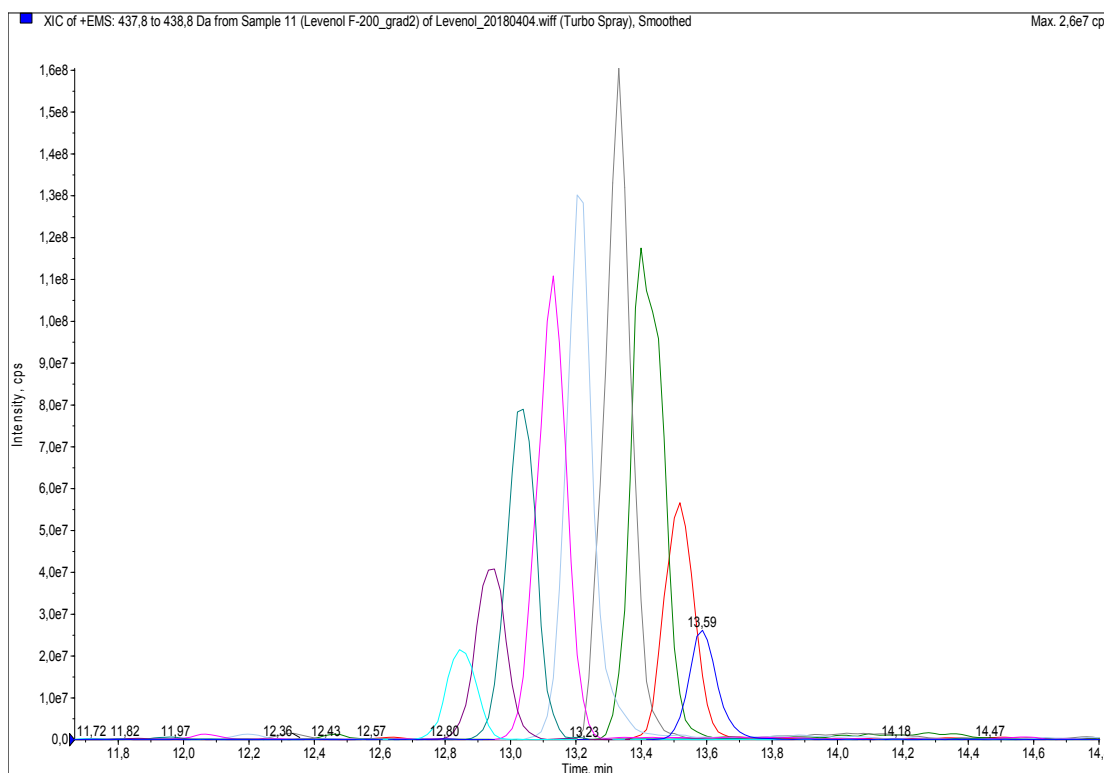
LC/MS záznam – celkový iontový proud:



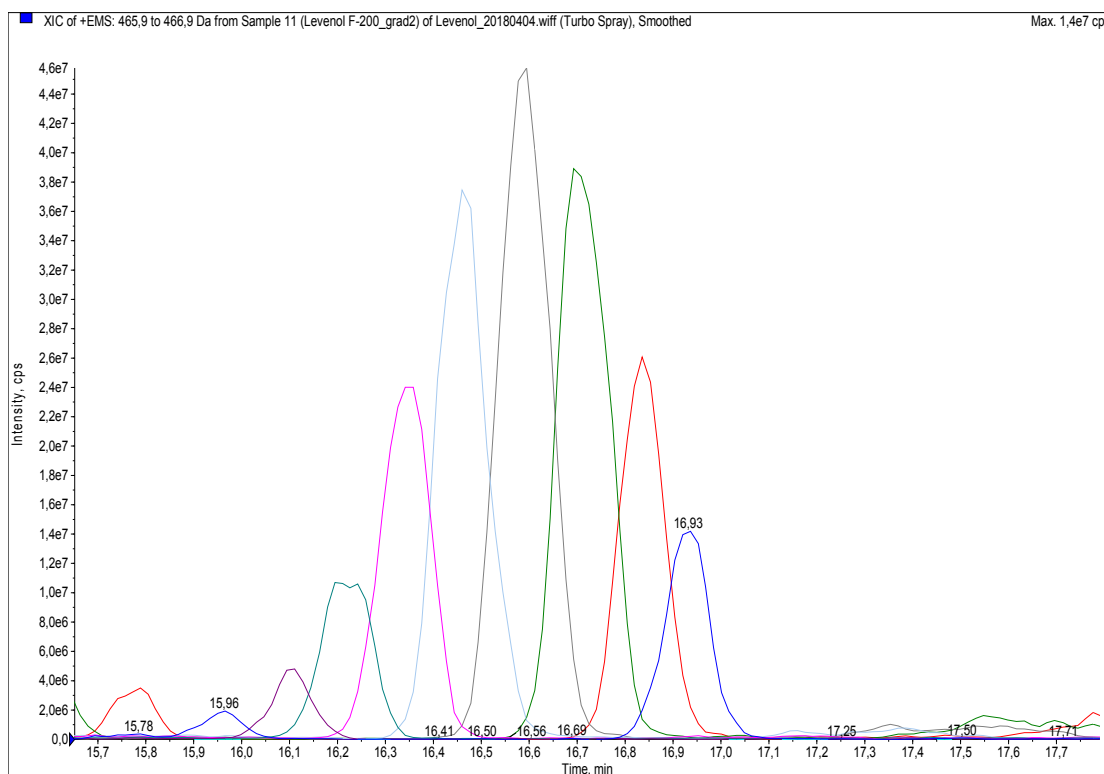
Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+H]^+$  oxyethylenovaného glycerol – monoamid s alkylem C8):



Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+H]^+$  oxyethylenovaného glycerol – monoamid s alkylem C10):



Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+H]^+$  oxyethylenovaného glycerol – monoamid s alkylem C12):

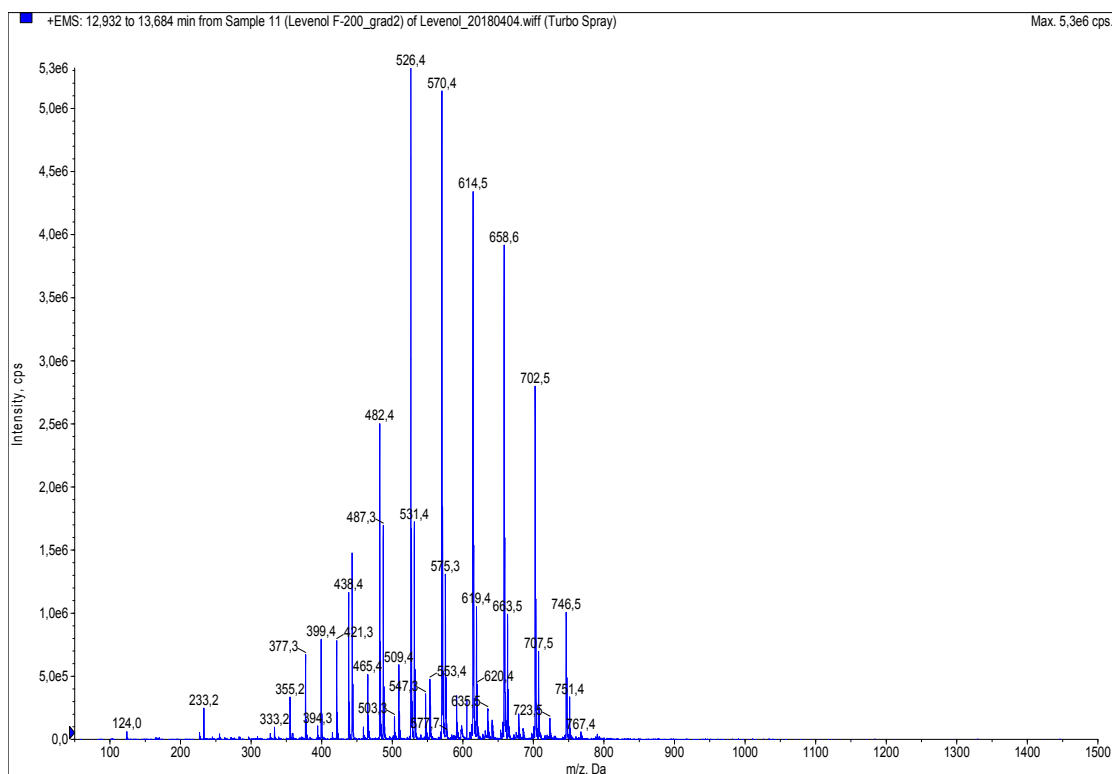
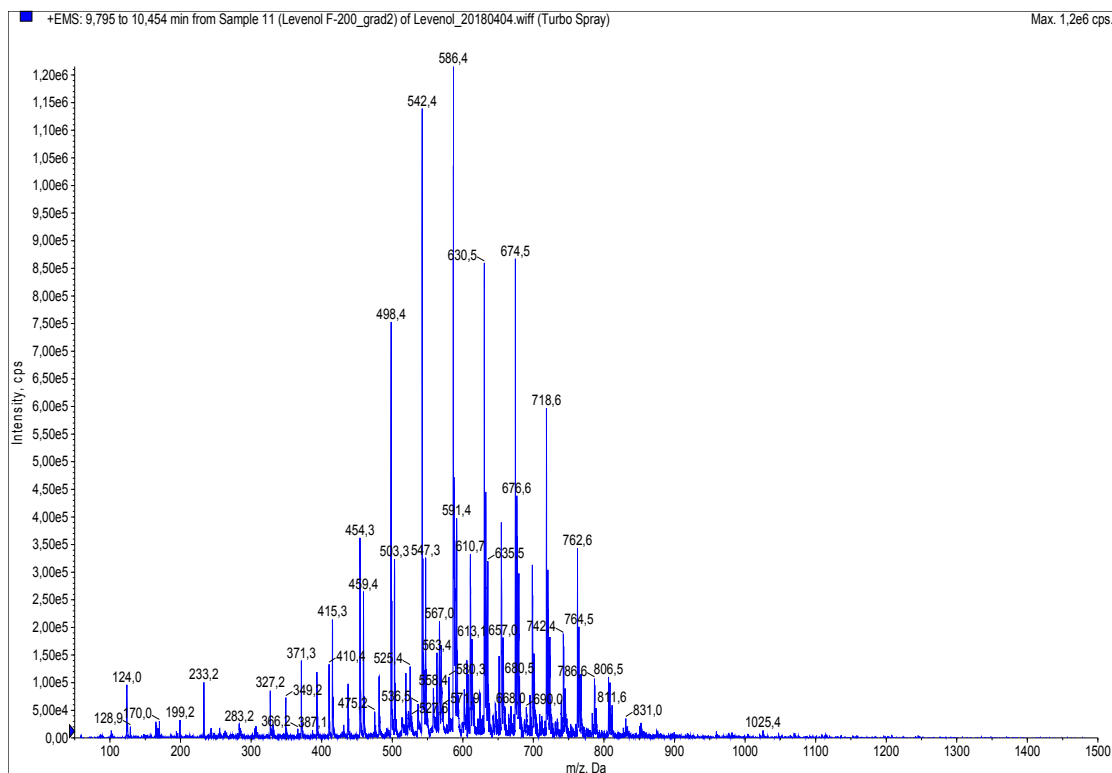


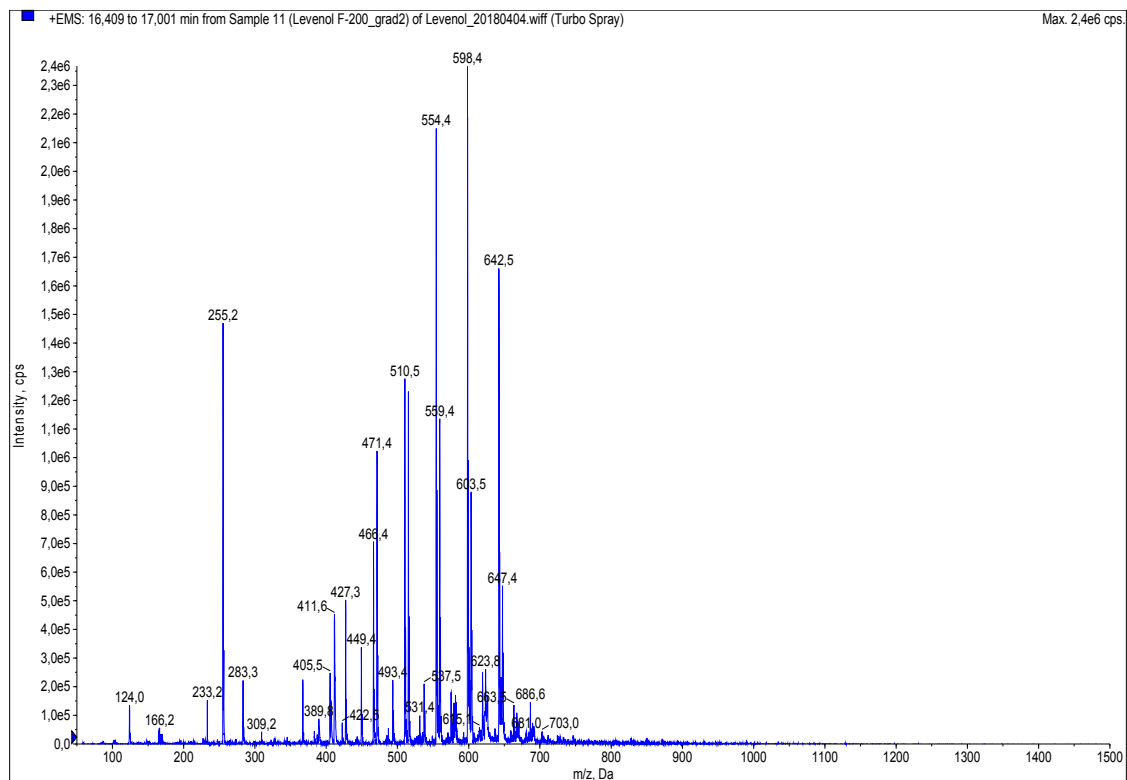
Tabulka korespondujících molekulových hmotností k nalezeným hodnotám  $m/z$  pro  $[M+H]^+$ , zobrazených v rekonstruovaných chromatogramech:

Počet EO jednotek	Délka alkylového řetězce (počet uhlíků v alkyly)		
	8	10	12
4	410.28	438.31	466.34
5	454.30	482.33	510.36
6	498.33	526.36	554.39
7	542.35	570.39	598.42
8	586.38	614.41	642.44
9	630.41	658.44	686.47
10	674.43	702.46	730.50
11	718.46	746.49	774.52
12	762.49	790.52	818.55



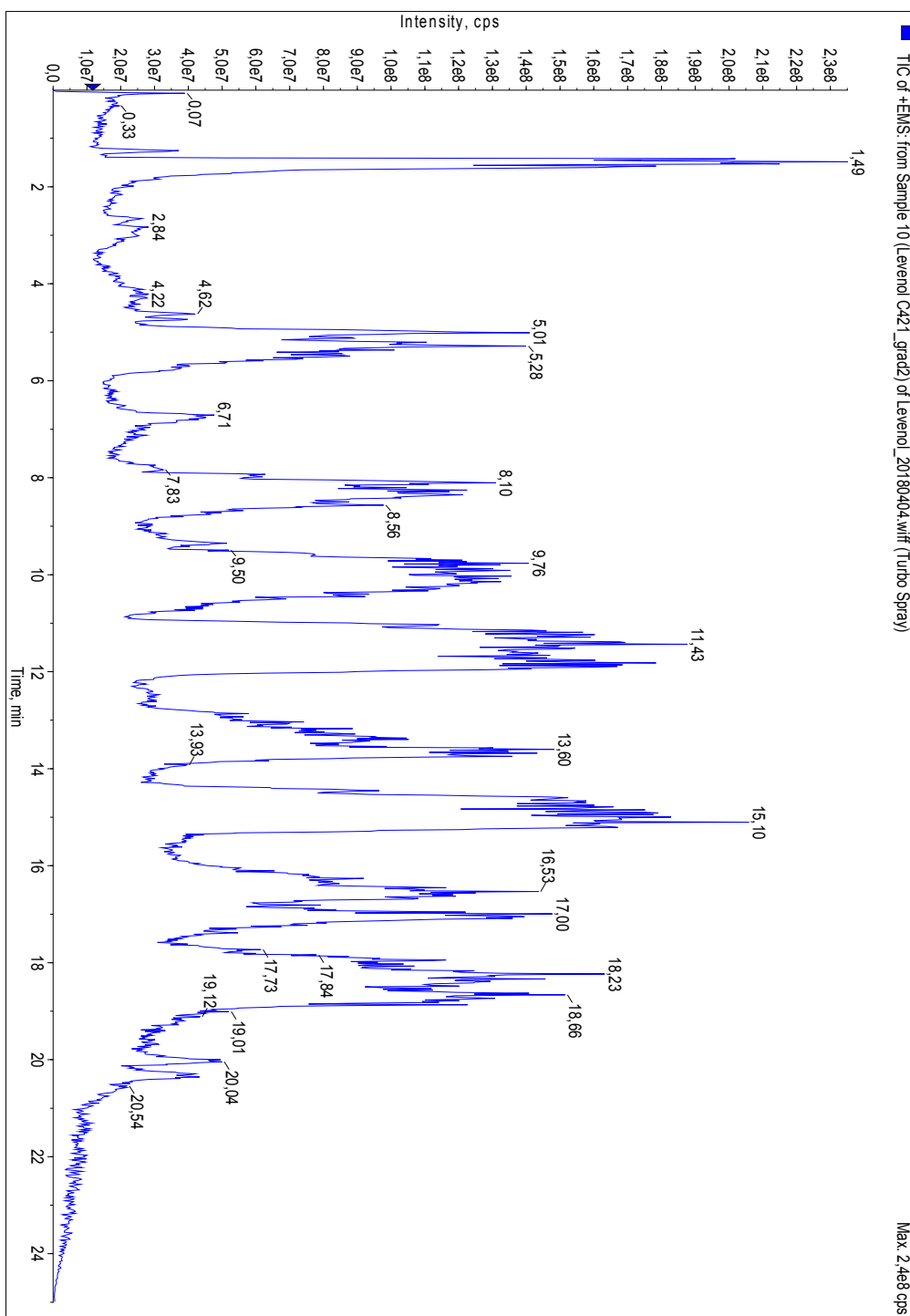
Průměrná spektra pro danou skupinu s různými počty EO o stejné délce alkyly:



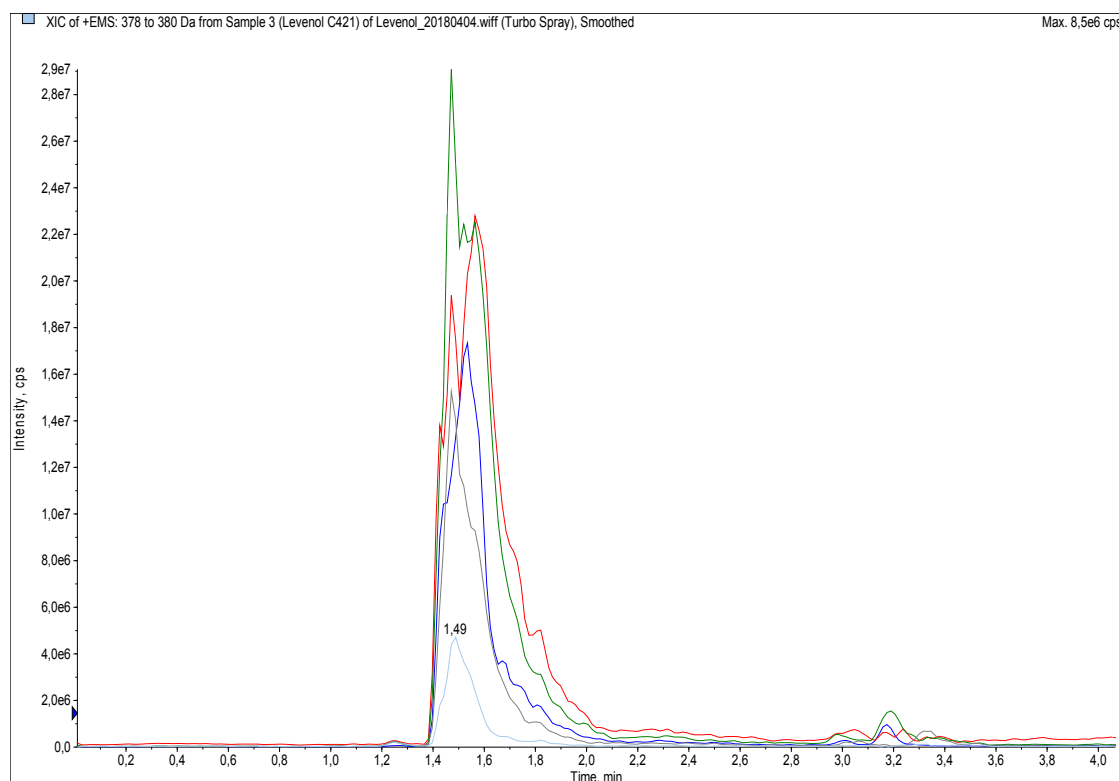


**Levenol C-421**

LC/MS záznam – celkový iontový proud:

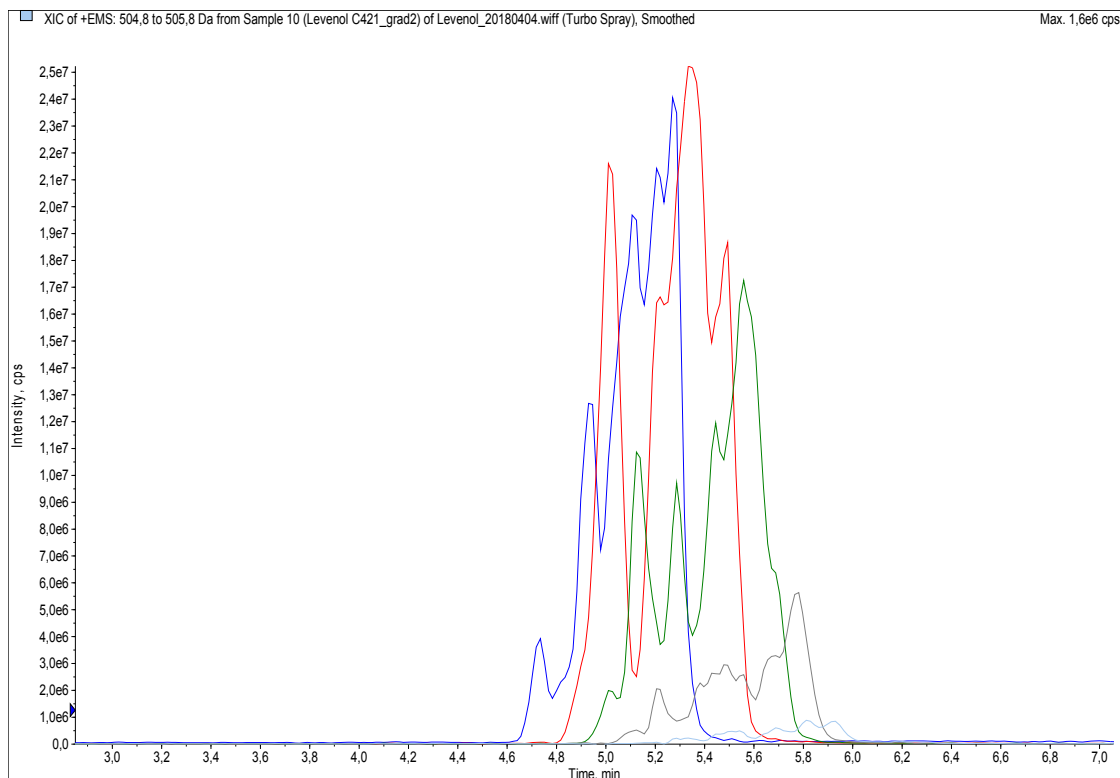


Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+Na]^+$  oxyethylenovaného glycerolu):

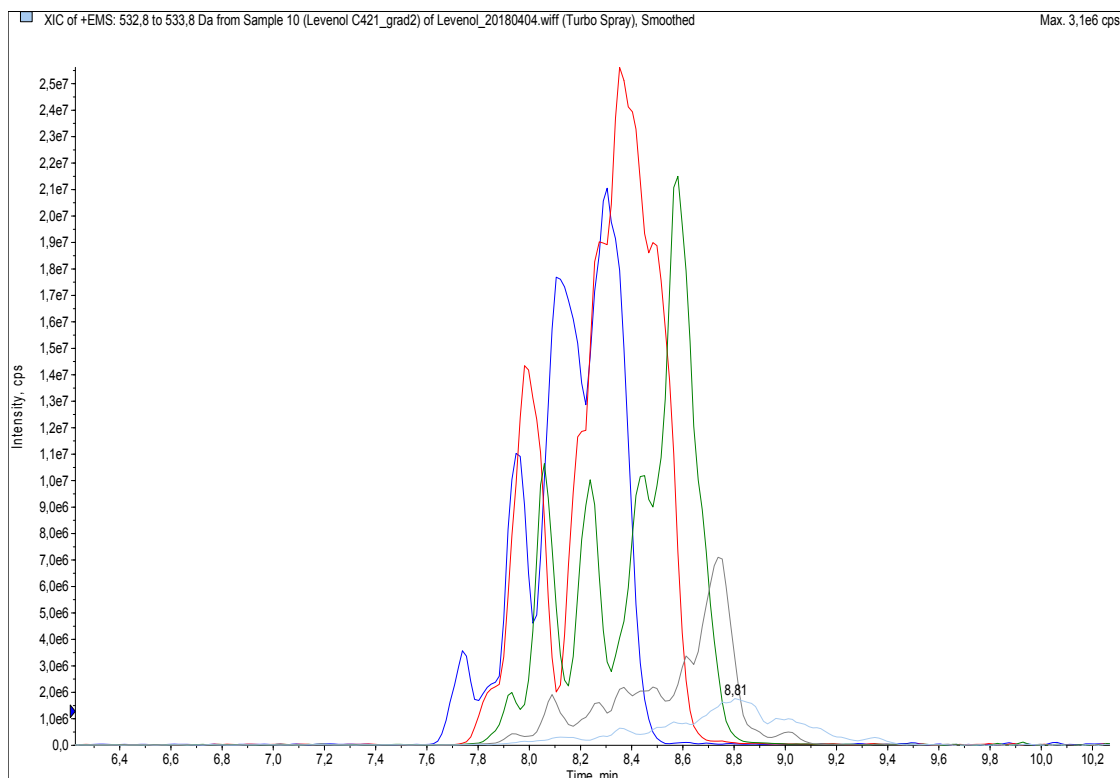


Legenda: modrá čára  $m/z$  203,3 = 2 EO jednotky, červená čára  $m/z$  247,1 = 3 EO jednotky, zelená čára  $m/z$  291,1 = 4 EO jednotky, tmavě šedá čára  $m/z$  335,0 = 5 EO jednotek, světle šedá čára  $m/z$  379,1 = 6 EO jednotek

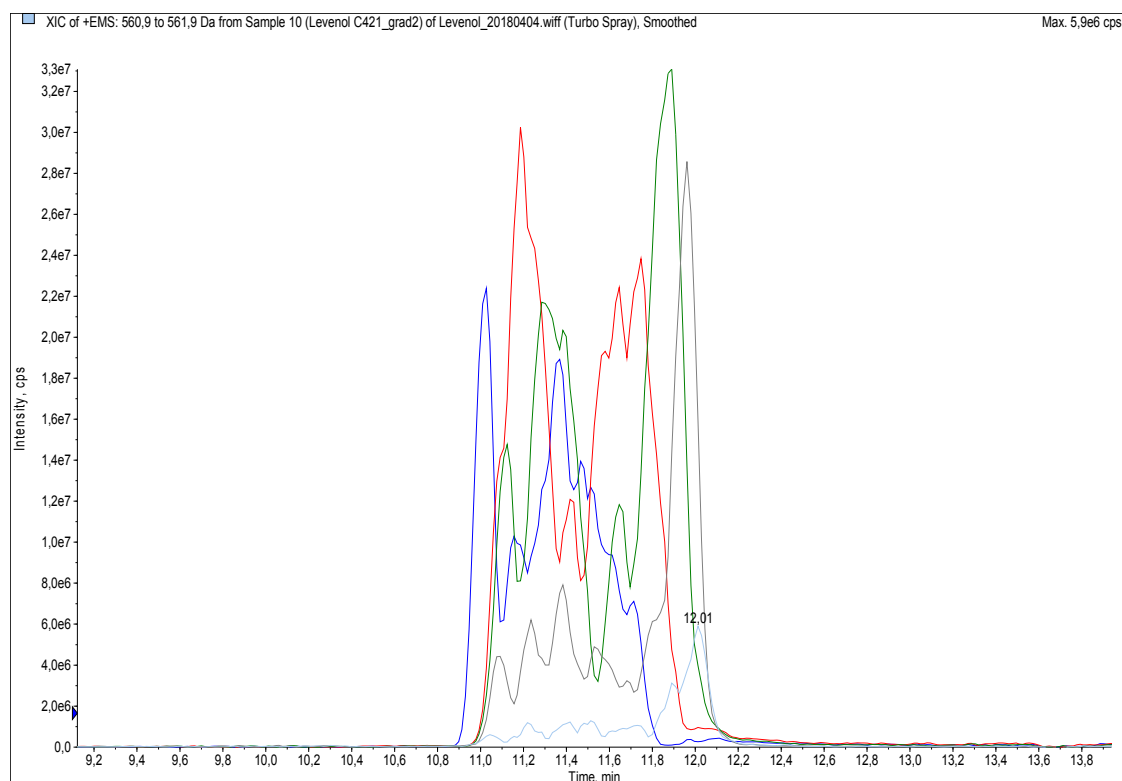
Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+Na]^+$  oxyethylenovaného glycerol – monoester s alkylem C8):



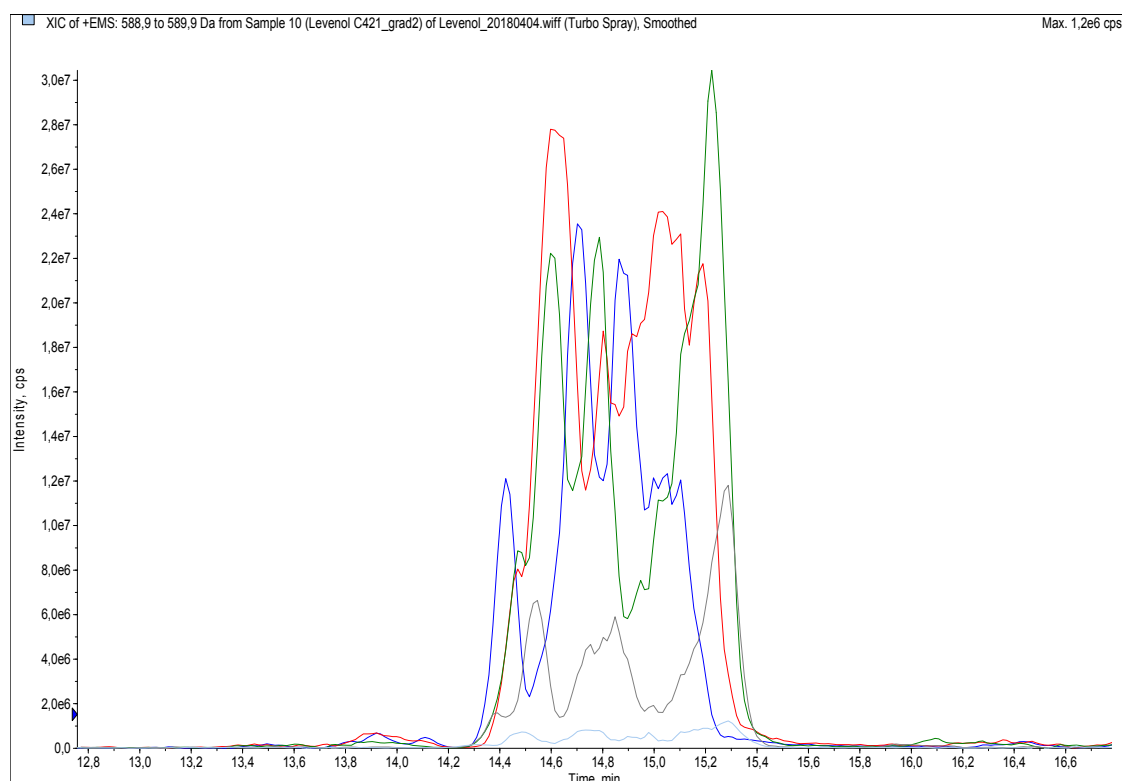
Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+Na]^+$  oxyethylenovaného glycerol – monoester s alkylem C10):



Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+Na]^+$  oxyethylenovaného glycerol – monoester s alkylem C12):



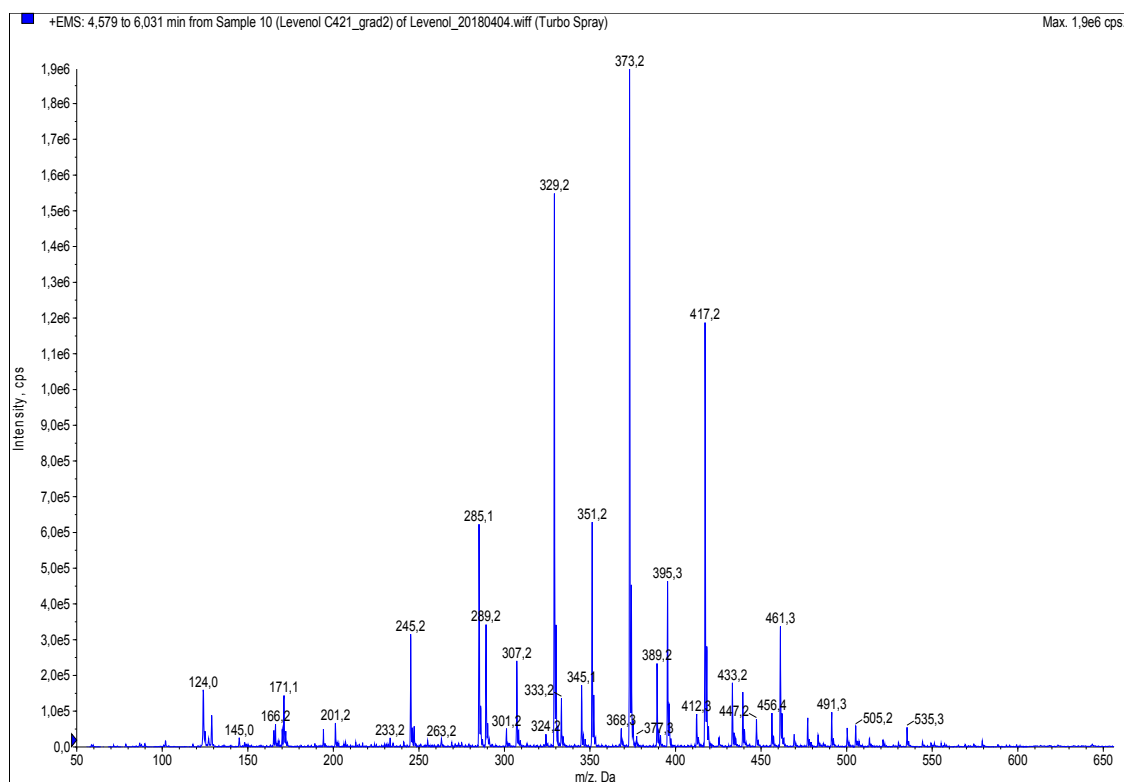
Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+Na]^+$  oxyethylenovaného glycerol – monoester s alkylem C14):

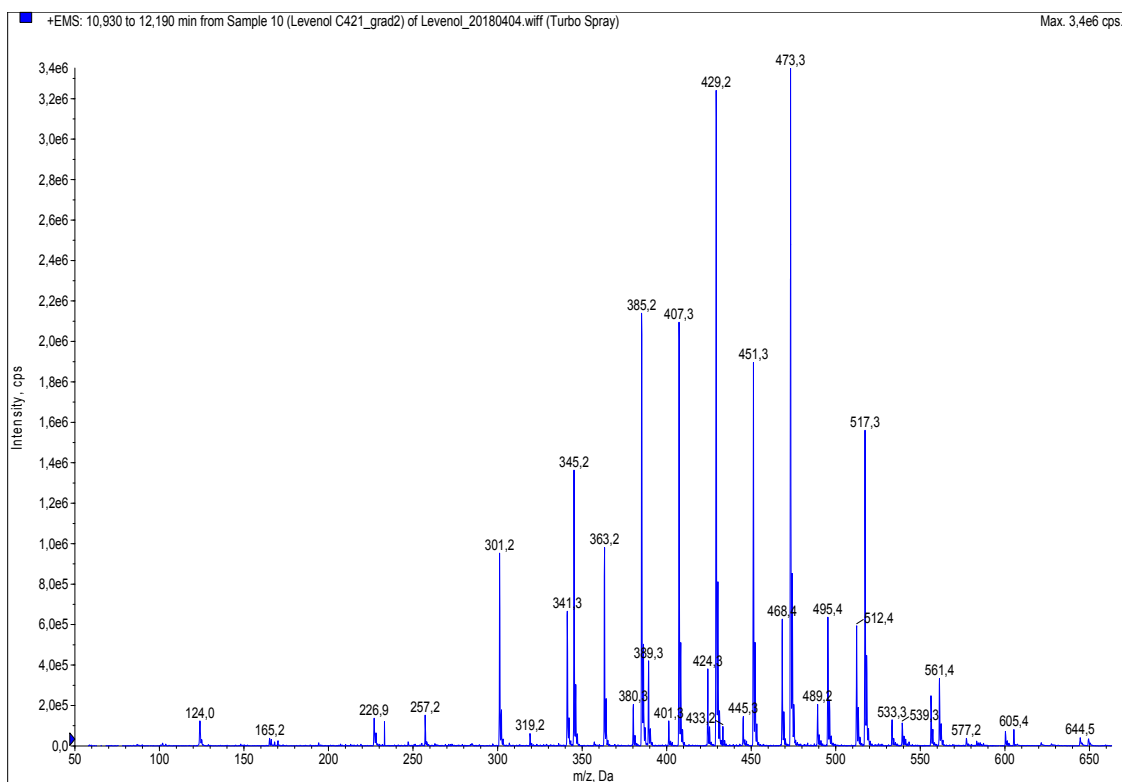
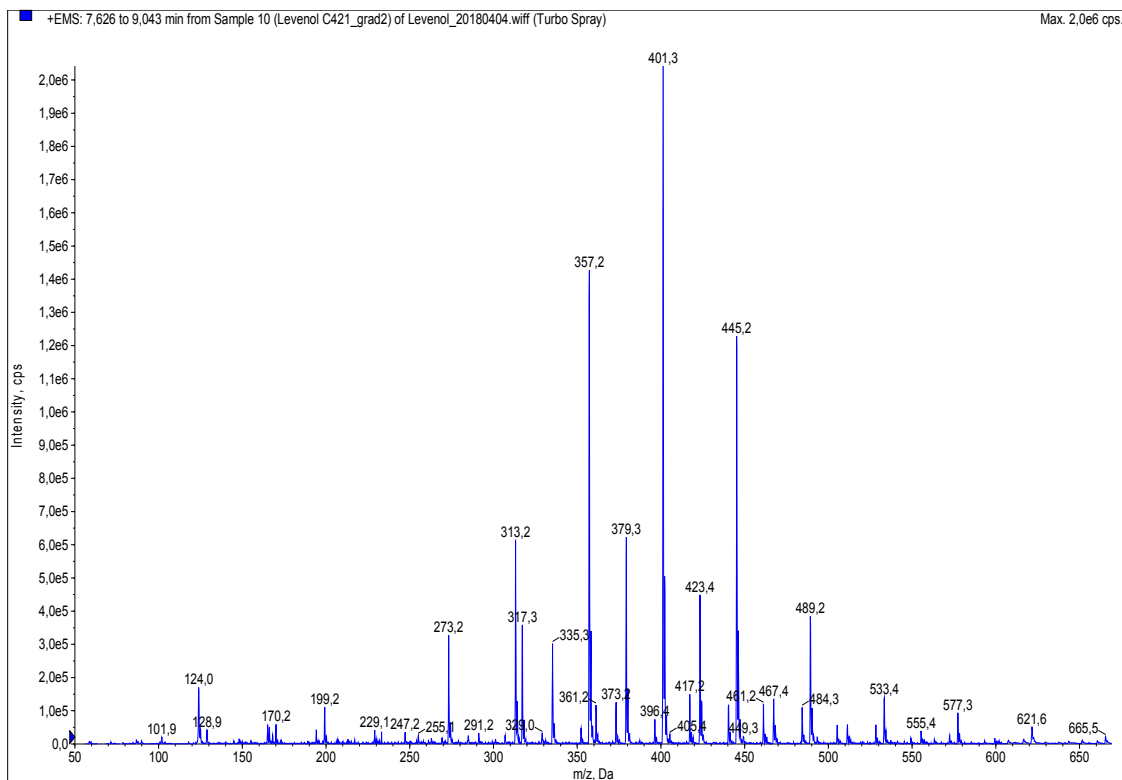


Tabulka korespondujících molekulových hmotností k nalezeným hodnotám  $m/z$  pro  $[M+Na]^+$ , zobrazených v rekonstruovaných chromatogramech:

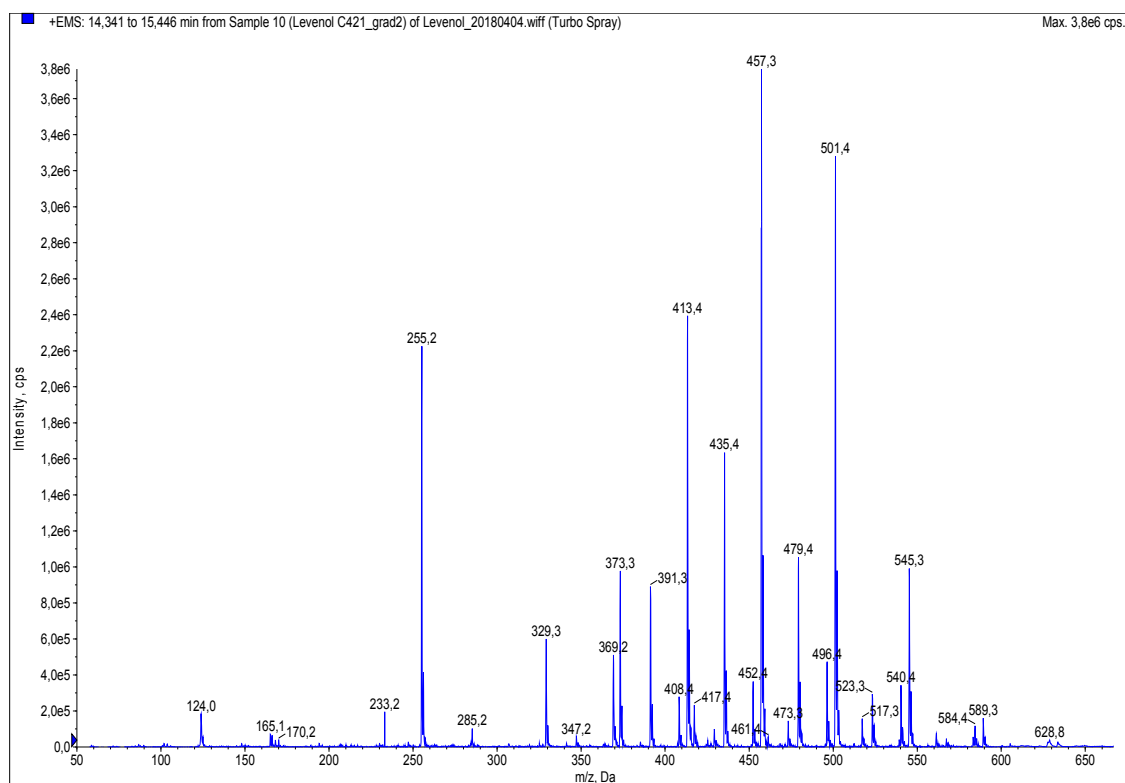
Počet EO jednotek	Délka alkylového řetězce (počet uhlíků v alkyly)			
	8	10	12	14
2	329.21	357.24	385.28	413.31
3	373.24	401.27	429.30	457.33
4	417.26	445.30	473.33	501.36
5	461.29	489.32	517.35	545.39
6	505.32	533.35	561.38	589.41

Průměrná spektra pro danou skupinu s různými počty EO o stejné délce alkyly:



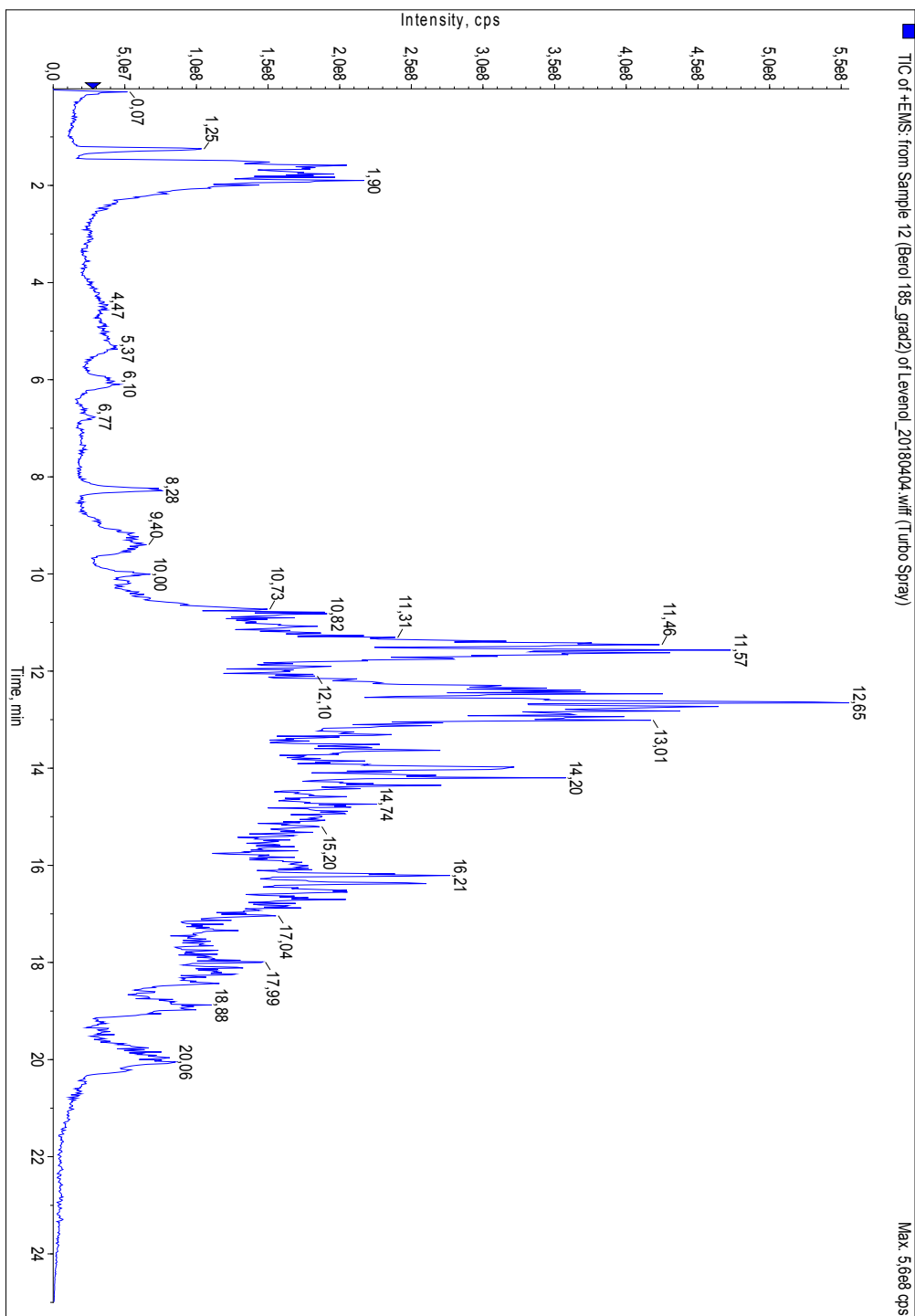




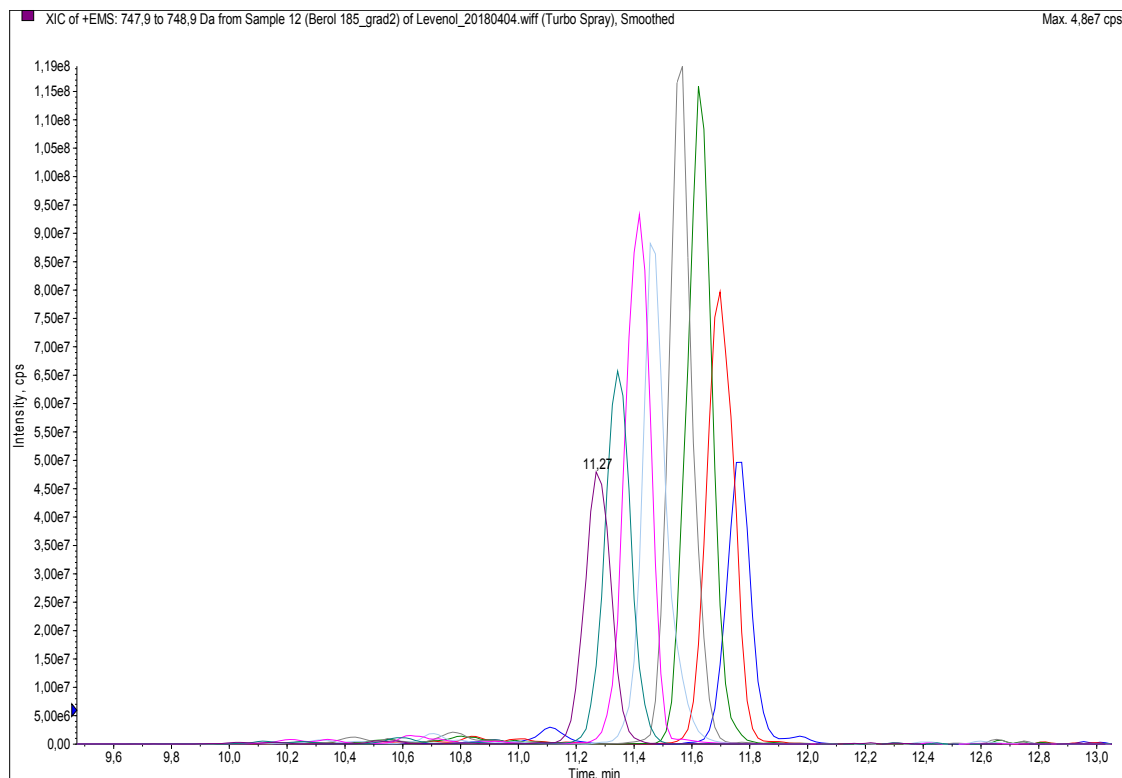


**Berol 185**

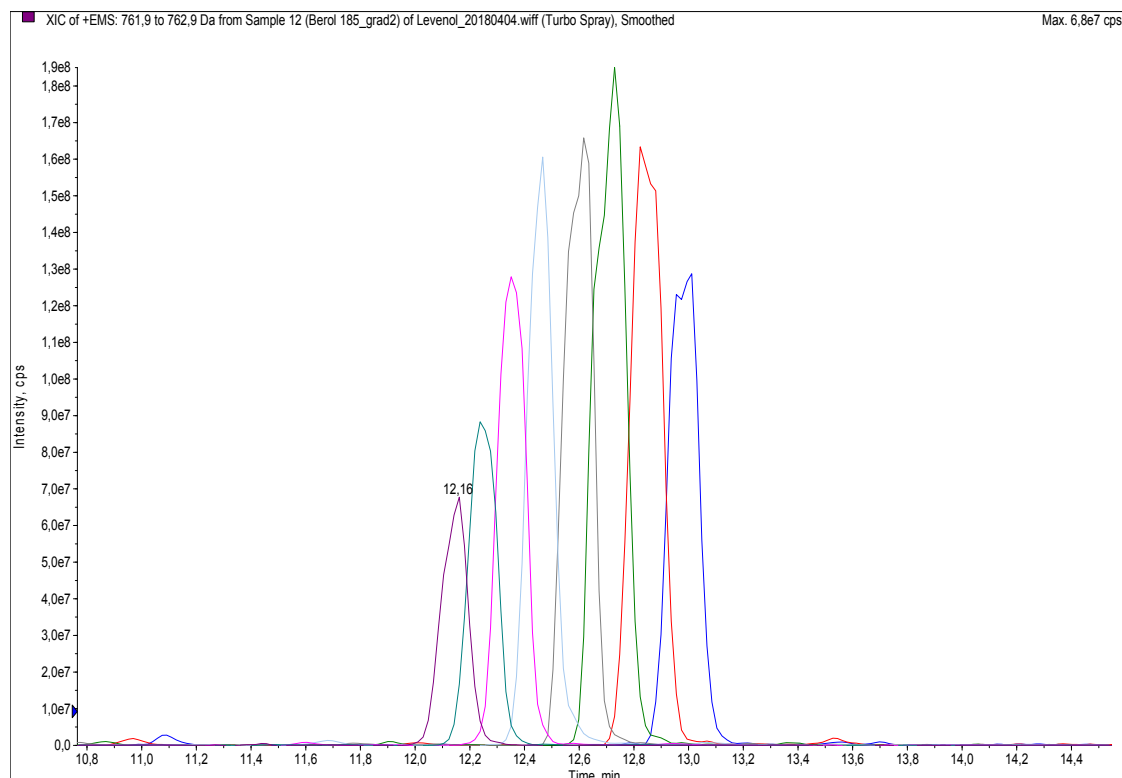
LC/MS záznam – celkový iontový proud:



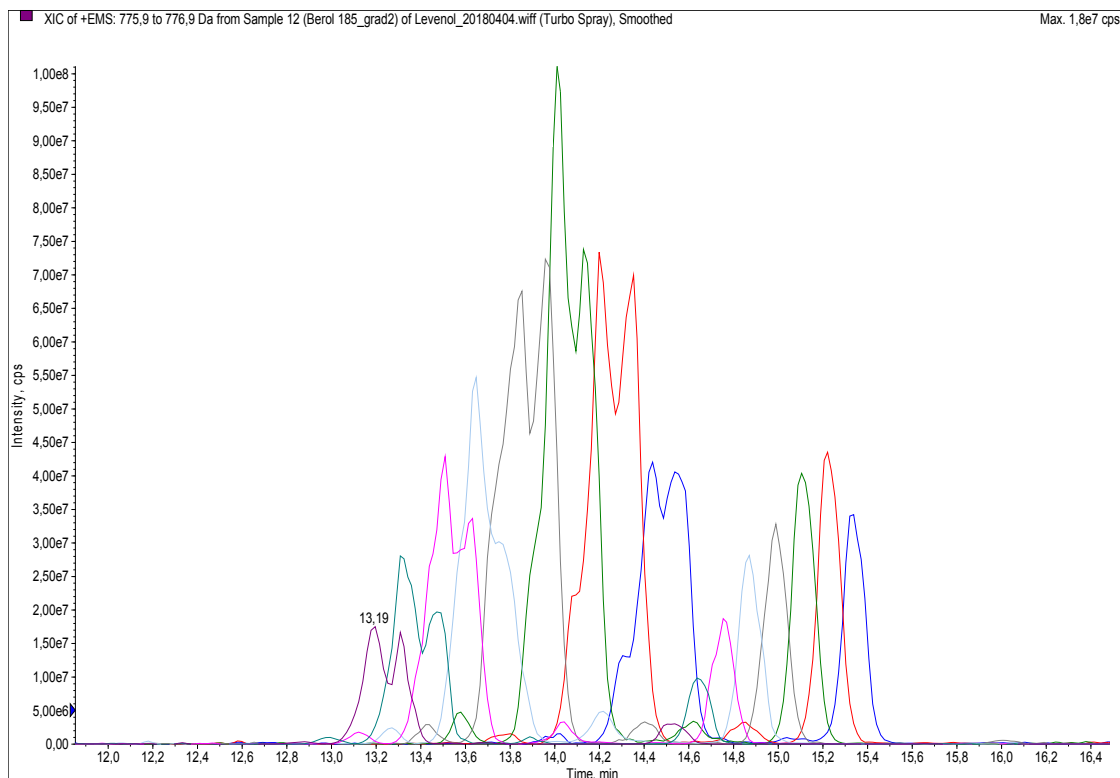
Rekonstruovaný iontový chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  ( $[M+H]^+$  oxyethylenovaného amidu se třemi uhlíky v alkyly):



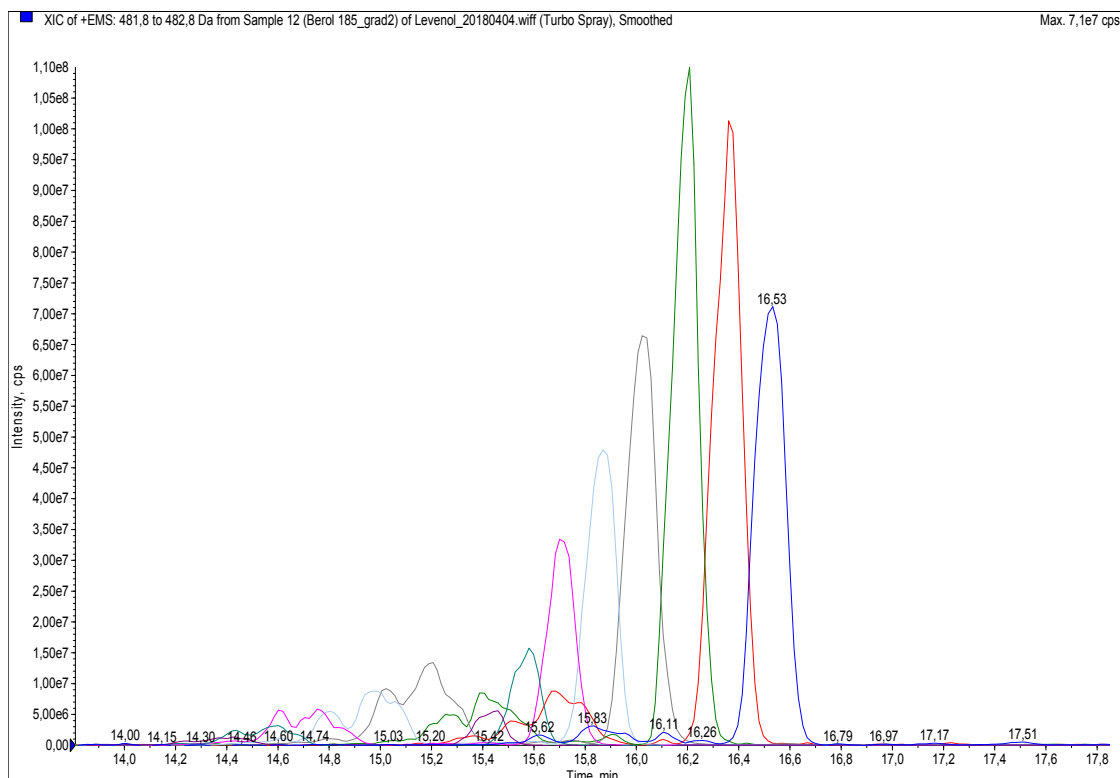
Rekonstruovaný iontový chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  ( $[M+H]^+$  oxyethylenovaného amidu se čtyřmi uhlíky v alkyly):



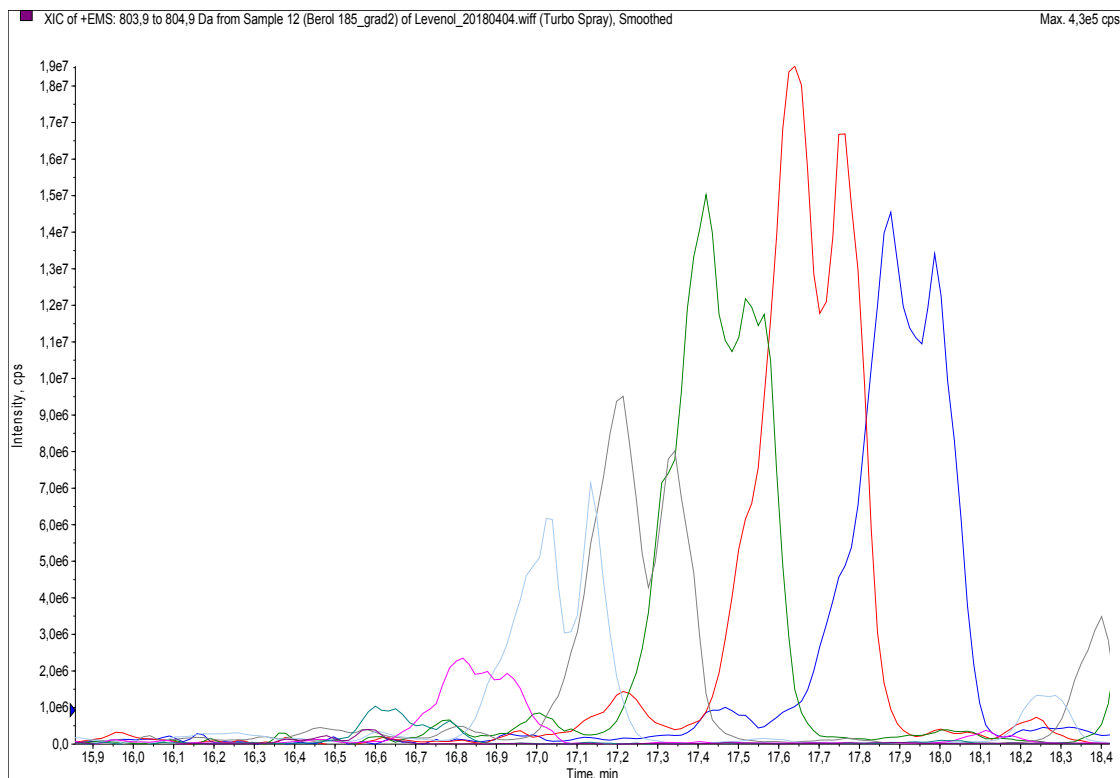
Rekonstruovaný iontový chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  ( $[M+H]^+$  oxyethylenovaného amidu s pěti uhlíky v alkyly):



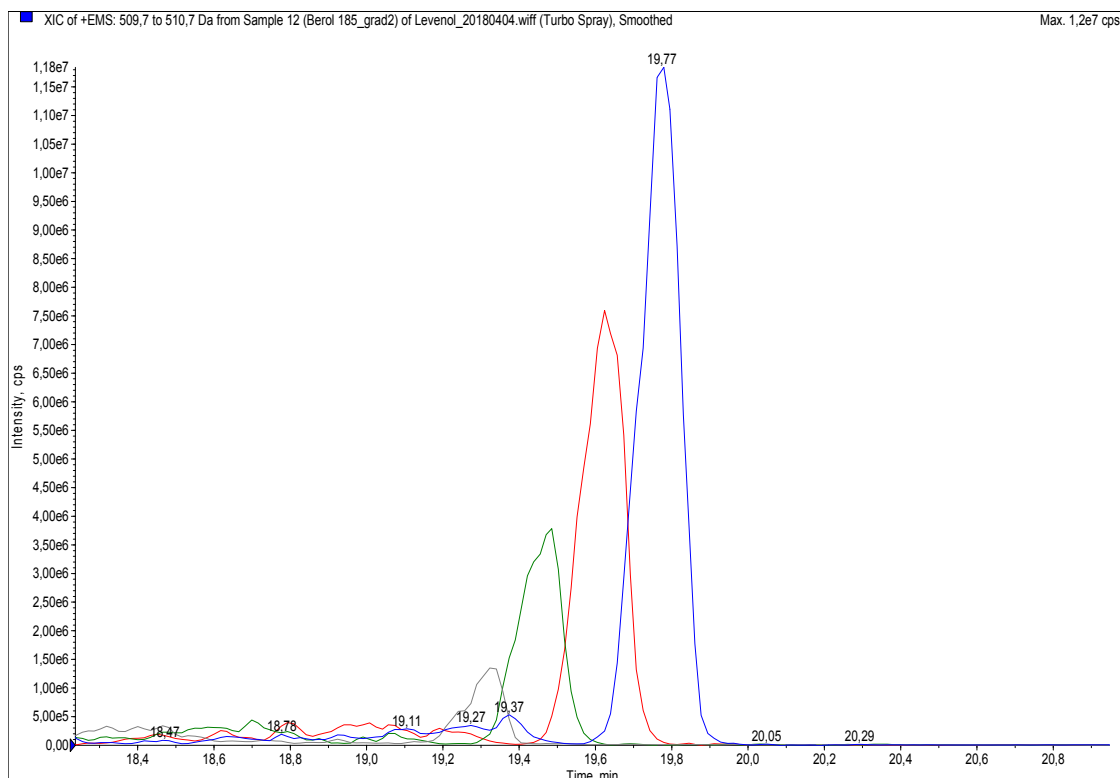
Rekonstruovaný iontový chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  ( $[M+H]^+$  oxyethylenovaného amidu se šesti uhlíky v alkyly):



Rekonstruovaný iontový chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  ( $[M+H]^+$  oxyethylenovaného amidu se sedmi uhlíky v alkyly):



Rekonstruovaný iontový chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  ( $[M+H]^+$  oxyethylenovaného amidu s osmi uhlíky v alkyly):

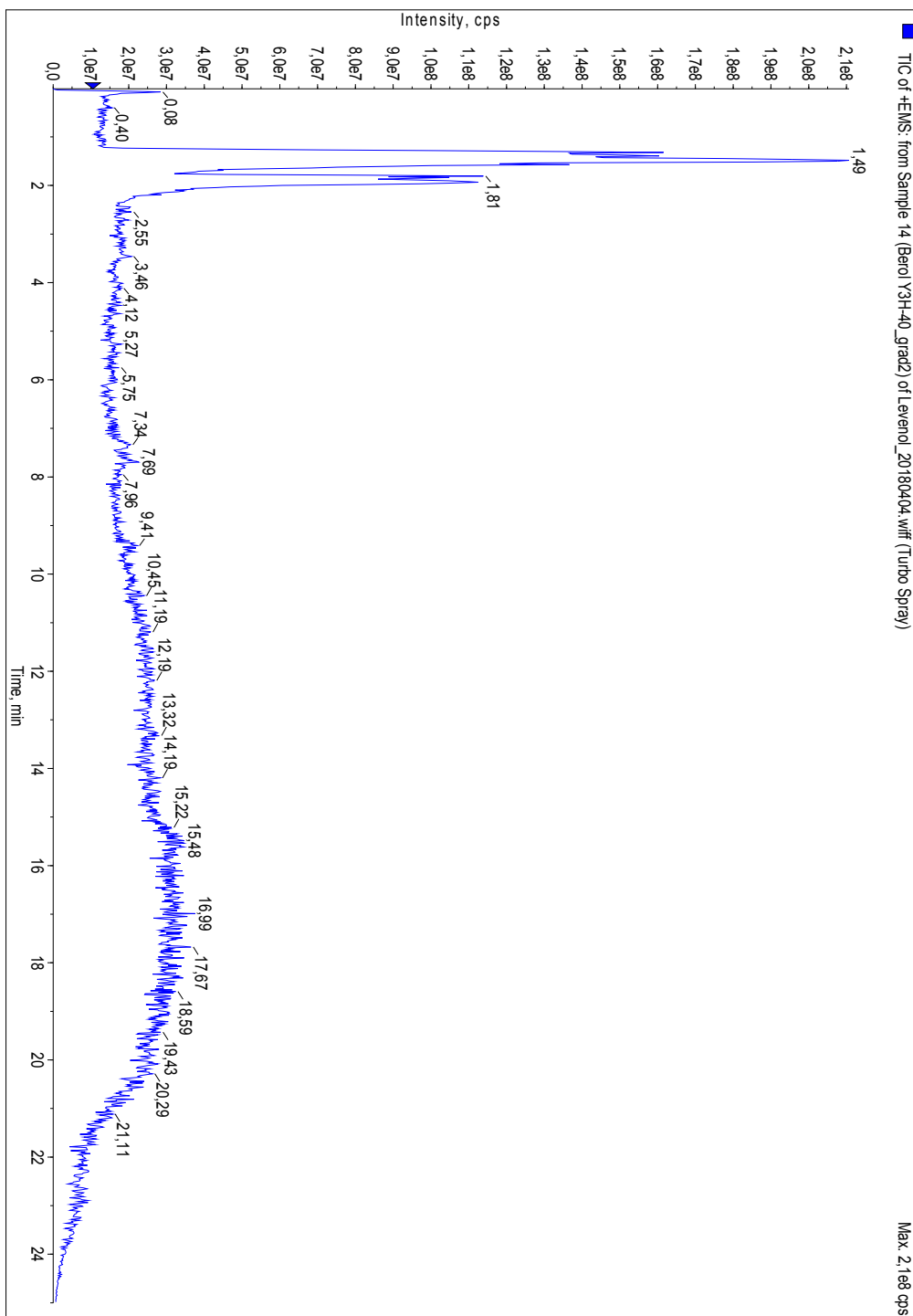


Tabulka korespondujících molekulových hmotností k nalezeným hodnotám  $m/z$  pro  $[M+H]^+$ , zobrazených v rekonstruovaných chromatogramech:

Počet EO jednotek	Délka alkylového řetězce (počet uhlíků v alkylu)					
	3	4	5	6	7	8
8	439.28	453.29	467.31	481.33	495.34	509.36
9	483.30	497.32	511.34	525.35	539.37	553.38
10	527.33	541.35	555.36	569.38	583.39	597.41
11	571.36	585.37	599.39	613.40	627.42	641.44
12	615.38	629.40	643.41	657.43	671.45	
13	659.41	673.42	687.44	701.46	715.47	
14	703.44	717.45	731.47	745.48	759.50	
15	747.46	761.48	775.49	789.51	803.52	

**Ampholak YJH-40**

LC/MS záznam – celkový iontový proud:



Rekonstruovaný chromatogram pro vybrané hodnoty  $m/z$  (ionty  $[M+H]^+$  oktyliminodipropionové kyseliny 274,2 – modrá čára a propenyliminodipropionové kyseliny 202,1 – červená čára):

