

PŘEHLED METOD STANOVENÍ NEIONTOVÝCH TENZIDŮ V POVRCHOVÝCH A ODPADNÍCH VODÁCH

JANA JANDOVÁ a PETR SCHEJBAL

Ústav technologie vody a prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: jana.jandova@vscht.cz, petr.schejbal@vscht.cz

Došlo dne 2.V.2001

Klíčová slova: neiontové tensidy, ethoxylované uhlovodíky, BiAS, CTAS

Obsah

1. Úvod
2. Skupinové metody
 - 2.1. Titrační metody
 - 2.2. Fotometrické metody
 - 2.2.1. Absorpční spektrofotometrie s tetrathiokyanatokobaltnatanem amonným
 - 2.2.2. Metody založené na srážení tetrajodobismutitanem draselným
 - 2.3. Polarografie
 - 2.4. Elektroforéza
 - 2.5. Nespecifické metody
3. Chromatografické metody
 - 3.1. Plynová chromatografie
 - 3.2. Kapalinová chromatografie
 - 3.3. Chromatografie s mobilní fází v nadkritickém stavu
 - 3.4. Rovinná (planární) chromatografie
4. Metody stanovení struktury tensidů
 - 4.1. Infračervená spektroskopie
 - 4.2. Nukleární magnetická rezonance
5. Závěr

1. Úvod

Aniontové a neiontové tensidy jsou běžnou součástí detergentů. Nejvíce používaným typem neiontových tensidů jsou tensidy s oligo(oxyethylenovým) řetězcem. Po použití v domácnostech a průmyslu vstupují tyto látky do odpadních vod. Navzdory čištění odpadních vod a biologické rozložitelnosti dnes používaných typů tensidů se mohou dostat i do vod povrchových a zde nepříznivě ovlivnit kyslíkový režim (omezení přestupu kyslíku do vody) a toxicky působit na vodní organismy. Sledování koncentrací tensidů v přírodním prostředí vyžaduje analytickou metodu, která umožní specifické a citlivé stanovení jejich obsahu.

Ve vodách se běžně sledují koncentrace tensidů aniontových (AT), zatímco ostatní druhy zůstávají opomíjeny. Pro sumární stanovení kationtových tensidů (KT) se uvádějí nejčastěji dvě spektrofotometrické metody – s bromfenolovou nebo disulfínovou modří¹. Obě metody však podléhají ruši-

vým vlivům a jejich užití není příliš rozšířeno. Koncentrace KT v odpadních vodách nebývá vysoká, a proto se jejich stanovení nevěnuje taková pozornost. Pro stanovení AT se používá metoda s methylenovou modří podle aktuální ISO normy², případně podle dříve užívaného postupu¹. Tato metoda má dobrou reprodukovatelnost a postihuje řádově desítky $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, což jsou běžné hodnoty AT ve vodách³. Vzhledem k rostoucí spotřebě neiontových tensidů (NT) vzrůstá i jejich koncentrace v odpadních a povrchových vodách. Tato studie se věnuje různým postupům jejich stanovení.

V literatuře je popsána řada analytických metod skupinového stanovení neiontových tensidů, většina z nich je založena na vlastnostech poly(oxyethylen)ového (poly(oxal-kylen)ového) řetězce. Probíhající reakce však nejsou zcela specifické; stejnou reakci vykazují kationtové tensidy, třísliviny, alkaloidy, látky bílkovinného charakteru – u těch se pozitivní reakce projevuje nejvýznamněji. Je tedy zřejmé, že metody stanovení neiontových tensidů nelze použít bez předcházející separace. Byly vyvinuty postupy extrakční, subla- tační, chromatografické, pro potlačení vlivu ostatních druhů tensidů se používají iontoměniče.

Ke stanovení jednotlivých oligomerů neiontových tensidů se nejčastěji používají chromatografické metody.

2. Skupinové metody

Neiontové tensidy se stanovují jako skupina a jejich obsah se vyjadřuje jako koncentrace zvoleného standardního tenzidu. Tyto metody mají však několik omezení:

- nízké koncentrace stanovovaných sloučenin, přítomnost interferujících látek – nutná separace tensidů ze vzorku, kdy dojde i k jejich zkoncentrování,
- nízká citlivost metod vůči málo ethoxylovaným tensidům (počet molů ethylenoxidu menší než 3),
- neposkytují informace o struktuře a délce hydrofobních a hydrofilních řetězců analyzovaných sloučenin.

Naprostá většina těchto postupů je založena na reakci hydrofilního poly(oxyethylen)ového řetězce, kdy etherově vázané atomy kyslíku reagují za daných podmínek jako polyoxoniové sloučeniny, které v kyselém prostředí vystupují jako zásady. Dochází k protonaci atomu kyslíku ve vazbě $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ za tvorby oxoniové soli, jež podléhá nukleofilní substituci vhodným aniontem za vzniku komplexní sloučeniny. Polyoxoniové vazby však tvoří jen některé oxyethylenové skupiny a jejich počet se udává tzv. stupněm oxoniace. Jedna oxoniová skupina připadá asi na 3 oxyethylenové jednotky⁴. Proto citlivost reakcí založených na tomto principu vzrůstá úměrně s délkou poly(oxyethylen)ového řetězce⁵. Stanovit nelze adukty, jejichž hydrofilní řetězec má méně než 3 oxyethylenové skupiny.

Pro tvorbu polyoxoniové struktury je nutná přítomnost elektrolytu a volné kyseliny. Jako kyselina se obvykle používá HCl, lze však použít H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , H_3PO_4 nebo i kyseliny organické (např. benzoová, ftalová, octová, mra- venčí, salicylová). Jako oxoniační elektrolyt působí kromě

často používaného BaCl_2 také řada jiných sloučenin, např. NaCl , NaF , Na_2SO_4 , octan sodný, NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a do určité míry též aniontové tenzidy⁶.

Podle Crosse⁴ se k vlastnímu srážení používají heteropolykyseliny (kyselina wolframatofosforečná, molybdatofosforečná, wolframatokřemičitá), kyanoželeznatan draselný, tetrafenylboritan sodný, jodobismutitan draselný, jodortufnatan draselný, tetrathiokyanatokobaltnatán amonný aj. Existují také sloučeniny, které jednak převádějí polyethylenglykoly na příslušné polyoxoniové sloučeniny a současně působí jako srážecí anionty (kyselina trichloroctová, jodobismutitan draselný, fenoláty, trijodid draselný, tribromid draselný)⁶.

Vzniklý komplex se izoluje z roztoku a různým způsobem se stanoví obsah příslušného kovu. Mezi první metody stanovení oxyethylenátů patří gravimetrie, kdy byla vážena zfiltrovaná sráženina wolframatokřemičitanu s polyethylenglykolem⁴.

2.1. Titrací metody

Neiontové tenzidy lze stanovit titrací s tetrakis(4-fluorofenyl)borátem⁷. Ovšem v přítomnosti aniontových tenzidů nelze stanovit obsah tenzidů neiontových, protože ion kovu tvoří iontový pár s aniontovým tenzidem. Zde se potom využívá dvoufázové titrace, kdy neiontové tenzidy přestupují do dichlorethanu, zatímco aniontové tenzidy zůstávají ve vodné fázi. Barevný přechod indikátoru (Victoria Blue), který probíhá v organické fázi, není však příliš ostrý.

Neostrý barevný přechod u titrace lze vyřešit použitím jiné indikace bodu ekvivalence, nejčastěji se používá potenciometrická titrace neiontových tenzidů, založená na tvorbě komplexů mezi tenzidem a dvojmocným kationtem (např. Ba^{2+} nebo Ca^{2+}), jehož koncentrace je sledována selektivními elektrodami. Například Turmine a spol.⁸ titrovali oxyethylenové neiontové tenzidy kationtovým tenzidem (dodecyltrimethylamoniovou solí – DTA^+) s pomocí DTA^+ selektivní elektrody (tvořena PVC membránou, nosičem je dodecyltrimethylamoniumtetrafenylborátová sůl) spojené s Br^- selektivní elektrodou. Titrace je založena na chování směsných micel a na interakcích mezi neiontovými a iontovými tenzidy. Základem procesu je udržování konstantního chemického potenciálu titračního činidla, protože potom se nemění složení micel a koncentrace volných tenzidů.

Neiontové tenzidy, konkrétně nonylfenylethoxyláty s 8 jednotkami EO, je také možné stanovovat potenciometrickou titrací s tetrafenylborátem sodným s pomocí tenzidové elektrody⁹. Nonylfenylethoxylát tvoří za přítomnosti chloridu barnatého s titračním činidlem sráženinu.

Potenciometricky indikoval bod ekvivalence i Wickbold¹⁰ při titraci neiontových tenzidů pyrrolidinem dithiokarbamátu (viz dále Metody založené na srážení tetrajodobismutitanem draselným).

2.2. Fotometrické metody

Velmi častým způsobem stanovení vzniklého komplexu je měření intenzity jeho zabarvení nebo zákalu. Např. polyethylenglykoly a jejich deriváty, vysrážené kyselinou molybdatofosforečnou za přítomnosti BaCl_2 , se rozpustí v koncentrované kyselině sírové a po zředění a neutralizaci se určuje obsah molybdenu kolorimetrickou metodou s použitím fenyldiazinsulfátu¹¹. Stevenson¹² určoval obsah molybdenu také kolo-

rimetricky, avšak s rhodanidem amonným a chloridem cínatým. Pokud se tenzidy sráží kyselinou wolframatofosforečnou v přebytku vápníku, lze v izolované sráženině spektrofotometricky stanovit obsah wolframu po reakci s hydrochinonem v prostředí koncentrované kyseliny sírové¹³.

Výše uvedené metody patří spíše historii, dnes se používají především metody se srážením tetrathiokyanatokobaltnatán amonným nebo tetrajodobismutitanem draselným.

2.2.1. Absorpční spektrofotometrie s tetrathiokyanatokobaltnatán amonným

Jako srážecí činidlo se používá thiokyanatan amonný a dusičnan kobaltnatý, které spolu s poly(oxyethylen)ovými sloučeninami vytvářejí modré komplexy (jako oxoniační kation působí amonné ionty a vzniklá polyoxoniová sloučenina reaguje s aniontem $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$). Vzniklé sloučeniny jsou extrahovatelné do organického rozpouštědla a zde měřeny spektrofotometricky.

Brown a Hayes¹⁴ extrahovali vysrážené tenzidy do chloroformu, intenzitu modrého zabarvení měřili spektrofotometricky ve viditelné (620 nm) a ultrafialové (318,5 nm) oblasti spektra. Tito autoři došli k závěrům, že tato metoda má několik nevýhod:

- je málo citlivá (minimální stanovitelná koncentrace $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$),
- vybarvování závisí na teplotě,
- vyžaduje vícenásobnou extrakci,
- je nutno pracovat s přebytkem činidla.

Greff a spol.¹⁵ vzniklý komplex extrahovali do benzenu a hodnotu absorpce měřili v ultrafialové oblasti spektra (318 nm), čímž dosáhli zvýšení citlivosti metody bez předcházející separace (možnost stanovení řádově jednotek $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

Morgan¹⁶ odpařil benzenový extrakt do sucha, a potom kolorimetricky nitroso-R-solí stanovil množství Co.

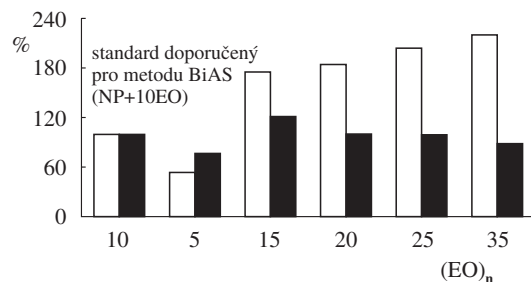
Pitter a Šulcová-Banovičová¹⁷ vzniklý komplex extrahovali do 1,2-dichlorethanu. Upozorňují však na nízkou citlivost této metody, pokud je měření prováděno ve viditelné oblasti spektra (620 nm); citlivost je mnohonásobně vyšší při měření absorpce v UV oblasti při 318 nm.

Tento princip stanovení je dnes uváděn v amerických standardních metodách pro analýzu vod¹⁸ jako metoda CTAS. Látky označované jako CTAS (Cobalt Thiocyanate Active Substances) jsou ty, které reagují s vodným roztokem thiokyanatokobaltnatanu. Modrý komplex je zde extrahován do dichlormethanu a absorpce je měřena ve viditelné části spektra (620 nm). Tímto způsobem Schmitt a spol.¹⁹ stanovovali ethoxyláty alkoholu v odpadních vodách. Před vlastním měřením absorpce organickou fází odstředili a případného zákalu se zbavili zahřáním zkumavky v ruce nebo lampou.

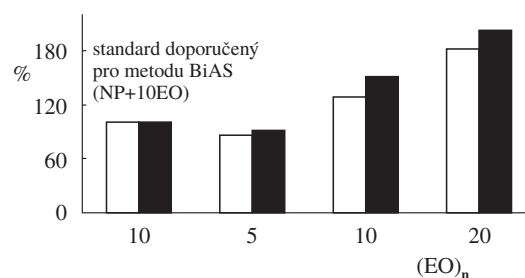
2.2.2. Metody založené na srážení tetrajodobismutitanem draselným

Při reakci neiontových tenzidů s aniontem BiI_4^- vznikají žluté málo rozpustné komplexní sloučeniny, jejichž koloidní roztok lze turbidimetricky vyhodnotit. Jako elektrolyt se zde používá chlorid vápenatý²⁰.

Jiné postupy využívají srážení neiontových tenzidů tzv. Dragendorffovým činidlem ($\text{KBiI}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$). Vzniklá sráženina se oddělí, obsažený bismut se stanoví analyticky; jeho koncentrace je ekvivalentní koncentraci neiontových tenzidů.



Obr. 1. Odezva jednotlivých aduktů nonylfenolu (NP) s ethylenoxidem na metodu CTAS a BiAS (vyjádřeno jako % vzhledem ke směrnici doporučeného standardu), n = průměrný počet molů ethylenoxidu, ■ CTAS, □ BiAS



Obr. 2. Odezva jednotlivých aduktů mastného alkoholu C12–15 s ethylenoxidem na metodu CTAS a BiAS (vyjádřeno jako % vzhledem ke směrnici doporučeného standardu), n = průměrný počet molů ethylenoxidu, ■ CTAS, □ BiAS

Bürgerova metoda²¹ zahrnuje prvotní extrakci neiontových tenzidů do butanonu, která zanechává všechny polyglykoly ve vodné fázi. Citlivost metody je srovnatelná s CTAS metodou.

Wickbold¹⁰ Bürgerovu metodu modifikoval zavedením extrakce z vodného roztoku HCl s *n*-butanonem, aby separoval ethoxyláty od polyglykolů a množství sraženiny jodidu bismutitého měřil kolorimetrickou reakcí bismutu s pyrrolidinem dithiokarbamátu. Dalšími pokusy Wickbold vyvinul metodu obecně známou jako Wickboldova metoda²², kde klíčovými operacemi jsou zakoncentrování tenzidů v ethylacetátu, srážení Dragendorffovým činidlem a potenciometrická titrace bismutu obsaženého ve sraženině roztokem pyrrolidinu-1-yl dithiokarboxylanu sodného (po rozpuštění sraženiny ve vinanu amonném). Tato metoda je také známá jako metoda BiAS (Bismuth Active Substances).

Z tohoto postupu vychází i norma ČSN ISO 7875-2 (cit.²³) pro stanovení neiontových tenzidů. Alternativními metodami koncového stanovení iontů bismutu jsou atomová absorpční spektrometrie a spektrofotometrie v ultrafialové oblasti spektra.

2.3. Polarografie

Polarografickou metodou lze detegovat tenzidy jako skupinu, protože se shromažďují na rozhraní voda–rtuť rtuťových kapek v polarografu s výslednými změnami v elektrických vlastnostech. Odezva je závislá spíše na hmotnostní koncentraci než na molekulární, bez ohledu na to, jestli se jedná o tenzidy aniontové, kationtové nebo neiontové. Ačkoli tenzidy nereagují na klasickou polarografickou reakci, mohou být převedeny na reduktivní deriváty, např. nitratací analytického vzorku²⁴.

V Polsku je rozšířena modifikace kombinující princip metody BiAS s nepřímým tenzometrickým stanovením tenzidů²⁵. U první metody – nepřímá tenzometrická metoda (Indirect Tensammetric Method – ITM) je analyzovaný vzorek extrahován do ethylacetátu, poté je extrakt (nebo část jeho podíl) odpařen a zbytek rozpuštěn v 1,5 ml ethylacetátu a v nosném elektrolytu. Nakonec je měřen tenzometrický pík ethylacetátu. Tato metoda je jednoduchá, citlivá, selektivní, avšak je rušena přítomností chlorofylu.

Druhá kombinovaná metoda BiAS – ITM zahrnuje stejné jako první separaci tenzidů do ethylacetátu. Tenzidy jsou poté vysráženy Dragendorffovým činidlem a nakonec stanoveny v rozpuštěné sraženině ITM technikou. Tento postup je náročnější na čas, na druhou stranu je citlivější a není rušen přítomností chlorofylu.

2.4. Elektroforéza

Molekuly nebo komplexy s nábojem mohou být separovány od ostatních migrací pod vlivem elektrického pole. Tři třídy tenzidů jsou separovány jedna od druhé: aniontové tenzidy se pohybují směrem k zápornému pólu, kationtové ke kladnému a neiontové se nepohybují²⁴. Složitost směsí neiontových tenzidů a to, že jsou bez náboje, vede ale k nedostatečnému rozlišení píků a vysokým detekčním limitům²⁶.

2.5. Nespecifické metody

Ne vždy je k dispozici specifická analytická metoda ke stanovení obsahu tenzidů či k určení typu tenzidu. Většinou jde o sledování biologického rozkladu tenzidů a jejich meziproduktů. Zde je možno využít metody měření změn vlastností roztoku či měření obsahu organických látek. V prvním případě jde např. o měření povrchového napětí²⁴, ve druhém případě lze sledovat chemickou spotřebu kyslíku nebo celkový organický uhlík. Biologické metody stanovení obsahu organických látek spočívají především v biochemické spotřebě kyslíku či v různých respirometrických metodách.

3. Chromatografické metody

3.1. Plynová chromatografie

Plynová chromatografie (GC) je účinná technika, která je však limitována nárokem na dostatečnou těkavost analyzovaných sloučenin a značným překryvem píků odlišných homologů a oligomerů. Těkavost ethoxylovaných neiontových tenzidů je na hranici hodnot potřebných pro GC. Neiontové tenzidy s nízkým stupněm ethoxylace lze tedy přímo stanovit, vysoce ethoxylované musejí být předem derivatizovány a tak převedeny na těkavější sloučeniny – např. acetáty²⁷, trimethylsilyl deriváty^{28,29}, methylestery³⁰.

Detekce se provádí nejčastěji plamenově ionizačním detektorem^{31,32}, vzrůstá také využití hmotnostní spektrometrie^{26,33} (GC/MS). Např. při stanovení alkylpoly(ethylenglykolu)³⁴ (APOEG) šlo konkrétně o použití skleněné kapilární kolony s imobilizovanou stacionární fází. Jako nosný plyn bylo použito helium.

Další možností stanovení neiontových ethoxylátů metodou GC je rozštěpení jejich molekuly většinou pomocí HBr.

Vzniklé reakční produkty (alkylbromidy) jsou separovány nezávisle na délce oligo(oxyethylen)ového řetězce. Detekce se provádí buď plamenově ionizačním detektorem, nebo detektorem elektronového záhytu³⁵.

3.2. Kapalinová chromatografie

Kapalinová chromatografie (LC) dává přímou informaci o rozložení délek řetězců neiontových tenzidů. Výhoda chromatografie také spočívá v tom, že dokáže zakoncentrovat sledované složky a díky programovatelnému složení eluentu lze od sebe jednotlivé složky také separovat. Např. lineární alkylbenzensulfonany (LAS) lze oddělit od nonylfenylethoxylátů (NPEO) na koloně naplněné GCB (Grafitized Carbon Black) materiálem; NPEO se potom vymyjí směsí fosfátového pufru (pH 6,5) s tetraethylamoniumchloridem a methanolem³⁶.

Velmi rozšířeným chromatografickým způsobem stanovení neiontových tenzidů je vysokoúčinná kapalinová chromatografie^{37–43} (HPLC). V této proceduře se používají užší kolony, jemnější média, přesné vysokotlaké pumpy programovatelné na kontinuální a regulovanou změnu složení eluentu, detektory a zapisovače pro okamžité sledování vymývací kapaliny vystupující z kolony. Nejběžněji používané detektory využívají takových vlastností jako je index lomu, UV absorpce nebo fluorescence vystupujícího proudu. Jejich nevýhodou je to, že refraktometrický detektor je sice univerzální, ovšem málo citlivý; UV detektor se hodí pouze pro sloučeniny absorbující v UV oblasti spektra a fluorescenční detektor pro fluoreskující látky. Poslední dvě podmínky nesplňují molekuly ethoxylovaných mastných alkoholů, proto je třeba vnést do jejich struktury chromoforový kruh – např. reakcí s fenylisokyanátem³⁵ pro detekci v UV oblasti nebo s fluoreskujícím 1-naftylisokyanátem⁴⁴.

Stejně jako u plynné chromatografie se i v chromatografii kapalinové rozšiřuje její spojení s hmotnostním spektrometrem, který usnadňuje identifikaci jednotlivých oligomerů a homologů^{45–47}.

3.3. Chromatografie s mobilní fází v nadkritickém stavu

Chromatografie s mobilní fází v nadkritickém stavu (SFC) spojuje výhody HPLC a GC. K separaci analytů na běžné HPLC koloně se používá jako mobilní fáze plyn v nadkritickém stavu. Látka není třeba převádět na jiné deriváty; k detekci se využívá plamenově ionizační detektor²⁶.

3.4. Rovinná (planární) chromatografie

Postupy chromatografie na tenké vrstvě a historicky starší papírové chromatografie⁴⁸ jsou také užívané pro stanovení neiontových tenzidů, ačkoli vyhodnocování kvantity není zcela bez problémů. Vzorky jsou obvykle zakoncentrovány vhodným způsobem v rozpouštědle tak, aby se ukládaly na jednom konci chromatografického média, kde jsou vysušeny.

Na použité metodě tenkovrstvé chromatografie (TLC) závisí složení vyvíjecího činidla – např. směs ethylacetátu, kyseliny octové a vody⁴⁹, směs butanolu a vody nebo, směs chloroformu, methanolu a vody⁵⁰, směs chloroformu a methanolu⁵¹ atd., materiál desek – nejčastěji používaný silika-gel^{49,52}, Al₂O₃ (cit.⁵¹) a způsob detekce (vizualizace skvrn) –

Dragendorffovo činidlo⁵⁴, páry jodu⁵¹, případně modernější techniky jako je např. autoradiografie⁵².

4. Metody stanovení struktury tenzidů

4.1. Infračervená spektroskopie

Tenzidy ve svých IR spektrech vykazují detaily, ze kterých může být odhadnuto množství přítomného alifatického a aromatického etherového kyslíku, hydroxylové a karboxylové skupiny⁴. Kvalitativní analýza se pak provádí srovnáním IR spekter izolovaných frakcí se spektry standardních sloučenin s ohledem na charakteristické vazby²⁶.

4.2. Nukleární magnetická rezonance

NMR je velmi vhodná metoda pro určování molekulární struktury nebo ke stanovení druhu funkčních skupin přítomných v daném systému. Avšak pro NMR je potřeba relativně vysoké množství analytu, proto se hodí spíše pro charakterizaci čistých sloučenin než pro analýzu přírodních vzorků⁵³.

5. Závěr

Jak je patrné z uvedeného přehledu analytických metod pro stanovení neiontových tenzidů ve vodách, není výběr vhodné metody pro konkrétní případ jednoduchý. Při výběru nelze také opomenout přítomnost rušivých látek v matici vzorku.

Vycházíme-li z platné ČSN ISO normy²³, pak bychom tuto skupinu látek měli stanovovat sumárně po reakci s Dragendorffovým činidlem. Jako standard je doporučen adukt nonylfenolu s 10 oxyethylenovými jednotkami. Tuto metodu jsme na našem pracovišti úspěšně zavedli, a to včetně separace a případného zakoncentrování tenzidů do ethylacetátu. Ověřili jsme možnost použití všech tří doporučených koncových stanovení iontů bismutu. Nejspolehlivější výsledky jsme získali měřením obsahu Bi atomovou absorpční spektrometrií. Sledovali jsme pomocí této metody obsah neiontových tenzidů na přítocích a odtocích vybraných čistíren odpadních vod⁵. Také jsme ověřili metodu CTAS, která poskytuje srovnatelné výsledky⁵.

Kromě metody je také důležité správně zvolit i srovnávací standard pro neiontové tenzidy jako skupinu. Obecně platí, že různé typy tenzidů reagují odlišně a současně se i odlišně projevují z hlediska fyzikálně-chemických vlastností sledovaného vzorku. Na obrázcích uvádíme pro srovnání odezvy standardních roztoků tenzidů s aromatickým a s alifatickým uhlíkovým řetězcem (použili jsme tenzidy z produkce slovenské společnosti CONDEA Sloveca, Nováky, dodávané pod obchodními názvy Slovafo 9xx a Slovasol 25xx, kde xx označuje příslušný počet EO jednotek v molekule) při použití různých metod stanovení neiontových tenzidů, konkrétně BiAS a CTAS, jak byly popsány ve vlastním textu. Z uvedených obrázků je patrné, že metoda CTAS je citlivá na alifatické i aromatické řetězce a v obou případech potvrzuje závislost odezvy použité metody na počet EO jednotek v molekule tenzidu, zatímco v případě použití metody BiAS u tenzidů s aromatickým řetězcem (konkrétně nonylfenolů) se tato závislost neprojevila.

V případě sledování koncentrace konkrétního tenzidu, stejně jako při charakterizaci produktů metabolismu těchto látek je však výhodnější použít některou z uvedených chromatografických metod.

LITERATURA

- Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. SNTL a ALFA, Praha 1989.
- ČSN ISO 7875 – 1: *Stanovení aniontových PAL methylenovou modří* (1996).
- Jandová J., Schejbal P.: *3rd International Conference of ACE ČR Wastewater '99*, Teplice 1999.
- Cross J.: *Nonionic Surfactant. Chemical Analysis*. Marcel Dekker, New York 1987.
- Jandová J., Schejbal P.: *XXXIII. Seminář o tenzidech a detergentech*, Seč 1999.
- Pitter P.: *Sborník VŠCHT Praha F12*. VŠCHT, Praha 1967.
- Tsubouchi M., Yamasaki N., Yanagisawa K.: *Anal. Chem.* 57, 783 (1985).
- Turmine M., Macé C., Millot F., Letellier P.: *Anal. Chem.* 71, 196 (1999).
- Metrohm: *Aplikační list Potentiometric Titration Application Note T-50*.
- Wickbold R.: *Tenside Det.* 9, 143 (1972).
- Shaffer C. B., Critchfield F. H.: *Anal. Chem.* 19, 32 (1947).
- Stevenson D. G.: *Analyst* 79, 504 (1954).
- Pitter P.: *Hydrochemia* 1968, 99.
- Brown E. G., Hayes T. J.: *Analyst* 80, 755 (1955).
- Greff R. A., Setzkorn E. A., Leslie W. D.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 42, 180 (1965).
- Morgan D. J.: *Analyst* 87, 233 (1962).
- Pitter P., Šulcová-Banovičová J.: *Sborník VŠCHT Praha F24*. VŠCHT, Praha 1981.
- AWWA, WEF, APHA: *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 20. vyd. (1998).
- Schmitt T., M., Allen M. C., Brain D. K., Guin K. F., Lemmel D. E., Osburn Q. W.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 67, 103 (1990).
- Pitter P.: *Hydrochémia* 1973, 205.
- Bürger K.: *Z. Anal. Chem.* 196, 251 (1963).
- Wickbold R.: *Tenside Det.* 10, 148 (1973).
- ČSN ISO 7875–2: *Stanovení neiontových PAL Drogen-dorffovým činidlem* (1996).
- Swisher R. D.: *Surfactant Biodegradation*. Marcel Dekker, New York 1987.
- Wyrwas B., Szymanski A., Lukaszewski Z.: *Talanta* 47, 325 (1998).
- Thiele B., Günther K., Schwuger M. J.: *Tenside Surf. Det.* 36, 8 (1999).
- Komárek K., Pitthard V., Kostrubaničová E., Škvarenina S., Hoffmann J.: *J. Chromatogr.* 773, 219 (1997).
- Komárek K., Richter P., Hoffmann J.: *J. Chromatogr.* 800, 305 (1998).
- Peng C. T., Yang Z. C., Maltby D.: *J. Chromatogr.* 586, 113 (1994).
- Hušek P.: *J. Chromatogr.* 630, 429 (1993).
- Hušek P.: *J. Chromatogr.* 547, 307 (1991).
- Tulyupa F. M., Golovko N. V.: *Khim. Tekhnol. Vod.* 11, 723 (1989).
- Milyukin M. V.: *J. Water Chem. Technol.* 19, 6 (1997).
- Komárek K., Minář J., Škvarenina S.: *J. Chromatogr., A* 727, 131 (1996).
- Fendinger N. J., Begley W. M. M., Cavoy D. C., Eckhoff W. S.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 856 (1995).
- Di Corcia A., Samperi R., Marcomini A.: *Environ. Sci. Technol.* 28(5), 850 (1994).
- Lux J. A., Schmitt M. A.: *Henkel – Referate* 33, 103 (1997).
- Heinig K., Vogt C., Werner G.: *J. Chromatogr., A* 745, 281 (1996).
- Fytianos K., Pegiadou S., Raikos N., Eleftheriadis I., Tsoukali H.: *Chemosphere* 35, 1423 (1997).
- Heinig K., Vogt C.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 359, 202 (1997).
- Jandera P., Holčápek M., Theodoridis G.: *J. Chromatogr., A* 813, 299 (1998).
- Heinig K., Vogt C., Werner G.: *Anal. Chem.* 70, 1885 (1998).
- Cretier G., Podevin C., Rocca J.-L.: *J. Chromatogr., A* 874, 305 (2000).
- Marcomini A., Pojana G., Patrolecco L., Capri S.: *Analysis* 26, 64 (1998).
- Shang D. Y., Ikonomou M. G., Macdonald R. W.: *J. Chromatogr., A* 849, 467 (1999).
- Takino M., Daishima S., Yamaguchi K.: *J. Chromatogr., A* 904, 65 (2000).
- Castillo M., Penuela G., Barceló D.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 369, 620 (2001).
- Ginn M. E., Church C. L., Harris J. C.: *Anal. Chem.* 33, 143 (1961).
- Popl M., Fähhnrich J.: *Analytická chemie životního prostředí*. VŠCHT, Praha 1995.
- Thoma K., Rombach R., Ullman E.: *Arch. Pharm.* 298, 19 (1965).
- Yudina N. M., Cherkasskii A. A.: *Zavod. Lab.* 40, 642 (1974).
- Tidswell E. C., Russell N. J., White G. F.: *Microbiology* 142, 1123 (1996).
- Sherrard K. B., Marriott P. J., Amiet R. G., McCormick M. J., Colton R., Millington K.: *Chemosphere* 33, 1921 (1996).

J. Jandová and P. Schejbal (*Department of Water Technology and Environmental Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Review on Methods of Determination of Nonionic Surfactants in Surface and Waste Waters**

The review summarizes the literature and principles of analysis of nonionic surfactants in water matrices. The methods are arranged according to the principles and corresponding instrumentation. The recently used methods, BiAS and CTAS, and practical experience with them are described in more detail. For the determination of nonionic surfactant concentrations by the methods, the choice of a standard compound is of critical importance. The topic is discussed in detail.