



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 235 492 A1

4(51) G 01 N 13/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 01 N / 274 258 4	(22)	20.03.85	(44)	07.05.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD
(72)	Jacobasch, Hans-Jörg, Dr. sc. nat., DD; Gäbisch, Barbara, DD; Börner, Manfred, Dr. rer. nat., DD; Schurz, Josef, Prof. Dr., AT

(54)	Verfahren und Vorrichtung zur quantitativen maßanalytischen Bestimmung ionogener grenzflächenaktiver Stoffe
------	---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur quantitativen maßanalytischen Bestimmung ionogener grenzflächenaktiver Stoffe in den Prozessen ihrer Herstellung, Verarbeitung und Anwendung. Erfindungsgemäß wird ein elektrokinetisches Potential oder damit im Zusammenhang stehende elektrische Größe von hydrophoben organischen Polymeren in einer zu bestimmenden Tensidlösung gemessen, über eine Titriervorrichtung eine Tensidlösung bekannter Zusammensetzung, aber entgegengesetzter Ionogenität zugegeben und der Titriervorgang bei Vorzeichenumkehr der gemessenen Größen beendet.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur quantitativen maßanalytischen Bestimmung **ionogener** grenzflächenaktiver Stoffe, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein elektrokinetisches Potential oder damit im Zusammenhang stehende elektrische Größen von hydrophoben organischen Polymeren in einer zu bestimmenden Tensidlösung gemessen, über eine Titriervorrichtung eine Tensidlösung bekannter Zusammensetzung, aber entgegengesetzter Ionogenität zugegeben und der Titriervorgang bei Vorzeichenumkehr der gemessenen Größen beendet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zu bestimmende oder das in der Meßlösung befindliche Tensid eine Alkylkette mit mehr als 12 Kohlenstoffatomen enthält und das Molekulargewicht mehr als 250 beträgt und die zu bestimmende Tensidlösung ein Volumen bis zu 1 l besitzt.
3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen einem Meßflüssigkeits-Vorratsbehälter und einer Meßzelle ein Kreislumppe und ein 4-Wege-Hahn angeordnet sind, wobei sich zwischen dem Aus- und dem Eintritt der Meßzelle eine Differenzdruckaufnehmer befindet und über dem Vorratsbehälter eine Titriereinrichtung angeordnet ist.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die quantitative Bestimmung ionogener grenzflächenaktiver Stoffe in den Prozessen ihrer Herstellung, Verarbeitung und Anwendung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur quantitativen Bestimmung ionogener grenzflächenaktiver Stoffe in wäßrigen Lösungen werden allgemein die Zweiphasentitration, die Wechselstrompolarographie sowie kolorimetrische und spektroskopische Verfahren angewendet (Rosen, M. J.; Goldsmith, H. A.: Systematic Analysis of Surface-aktive Agents. New York: John Wiley & Sons 1972). Bei der Zweiphasentitration wird ein kationaktives mit einem anionaktiven bzw. ein anionaktives mit einem kationaktiven Tensid maßanalytisch bestimmt. Der Äquivalenzpunkt wird dadurch ermittelt, daß der zu untersuchenden wäßrigen Lösung ein oder mehrere ionische, in Wasser gut lösliche Farbstoffe zugegeben werden, die mit Tensidionen gefärbte Salze ergeben, die in einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel gut, dagegen in Wasser nur schwer löslich sind. Am Äquivalenzpunkt findet also eine Färbung bzw. Farbänderung des der zu titrierenden Lösung zugegebenen organischen Lösungsmittels, das mit Wasser nicht mischbar ist, statt. Diesem Verfahren haften die Nachteile an, daß gefärbte Lösungen nicht untersucht werden können, geringe Tensidkonzentrationen nicht erfaßt werden und oft nur eine ungenaue Erfassung des Äquivalenzpunktes möglich ist. Bei Serienanalysen entstehen weiterhin größere Mengen organischer Lösungsmittel als Abprodukte (vorwiegend Chloroform). Die visuelle Endpunkterkennung schließt außerdem eine Automatisierung des Verfahrens aus. Die übrigen genannten Verfahren beruhen auf der direkten spektroskopischen Bestimmung (IR-, UV-Spektroskopie), der kolorimetrischen Bestimmung gefärbter tensidhaltiger Komplexverbindungen oder der Bestimmung der Kapazitätsänderung im System Quecksilbertropfen-Tensidlösung. Alle diese Verfahren sind nicht universell für ionogene Tenside anwendbar, ihre Anwendbarkeit wird durch Verunreinigungen eingeschränkt. Sie erfordern die Durchführung von Eichmessungen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung eines einfachen, für eine Vielzahl von Klassen ionogener Tenside anwendbaren Verfahrens zur quantitativen Analyse anionaktiver und kationaktiver grenzflächenaktiver Stoffe in wäßrigen Lösungen. Das Verfahren soll automatisierbar und weitgehend unempfindlich gegen Verunreinigungen sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die quantitative maßanalytische Bestimmung ionogener grenzflächenaktiver Stoffe auf neuartige Weise zu lösen.

Merkmale der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das elektrokinetische Potential oder damit im Zusammenhang stehende Größen, wie Strömungspotential oder Strömungsstrom, von hydrophoben organischen Polymeren in der zu bestimmenden wäßrigen Tensidlösung gemessen und daß über eine Titriervorrichtung soviel einer Tensidlösung bekannter Zusammensetzung aber entgegengesetzter Ionogenität zugegeben wird, daß eine Vorzeichenumkehr der gemessenen o. a. elektrischen Größen eintritt. Vorzugsweise sollte das zu bestimmende oder das in der Maßlösung befindliche Tensid eine Alkylkette mit mindestens

Volumen bis zu einem Liter besitzen. Die zur Titration verwendete molare Tensidmenge bei gleicher Ladungszahl entspricht mit allgemein genügender Genauigkeit der gleichen molaren Menge des zu untersuchenden Tensids und entgegengesetztem Ladungsvorzeichen. Weiterhin sieht die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens vor. Die Vorrichtung besteht aus einem Vorratsgefäß, aus dem über eine steuerbare Kreislumppe die zu untersuchende Flüssigkeit im Kreislauf durch eine Meßzelle, in der zwei Platten oder Folien aus hydrophoben organischen Polymeren einen Spalt bilden, gedrückt wird. Mittels eines piezoresistiven Differenzdruckmessers wird die Druckdifferenz zwischen Einström- und Ausströmseite der Meßzelle in ein analoges elektrisches Signal überführt. Das in der Meßzelle auftretende Strömungspotential bzw. der Strömungsstrom wird über zwei Silber/Silberchloridelektroden und einen Operationsverstärker erfaßt. Strömungsstrom bzw. -potential können als Funktion des Differenzdruckes mit einem x-y-Schreiber registriert werden. Vorzeichen und Höhe des elektrischen Signals können auch mit einem Prozeßrechner bzw. bei Verzicht auf die Bestimmung der Druckabhängigkeit mit einem Röhren- oder Digitalvoltmeter bestimmt werden.

Die Tensid-Maßlösung wird mit einer Bürette tropfenweise zur Meßlösung in das Vorratsgefäß gegeben, wobei die Flüssigkeitsströmung für eine Durchmischung sorgt. Bei automatischen Titriereinrichtungen kann die in der Nähe des Äquivalenzpunktes auftretende Vorzeichenänderung der gemessenen elektrischen Größe zum Schließen der Bürette verwendet werden. Mittels dieses Verfahrens und dieser Vorrichtung ist eine quantitative maßanalytische Bestimmung ionogener grenzflächenaktiver Stoffe auf einfachem Wege möglich. Je länger die Kettenlänge der Alkylkette des verwendeten oder zu bestimmenden Tensids ist und je hydrophober das in der Meßzelle verwendete Polymere, um so geringer ist der Meßfehler.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll an Hand einiger Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

Die Meßzelle gemäß Fig. 1 wird mit zwei Folien aus Polyethylenterephthalat (PETP) von 0,1 mm Dicke bestückt. Mittels einer ausgeschnittenen Polytetrafluorethylenfolie von 0,2 mm Dicke wird zwischen den PETP-Folien ein Spalt erzeugt, in dem die Strömung der Flüssigkeit vor sich geht.

In den Vorratsbehälter werden 200 ml einer $1 \cdot 10^{-4}$ molaren wäßrigen Lösung von Hexadecylpyridiniumchlorid gegeben und das Strömungspotential der PETP-Folien in dieser Lösung wird bei variiertem Differenzdruck mit einem x-y-Schreiber registriert. Bei umlaufender Tensidlösung wird aus einer Bürette tropfenweise eine $1 \cdot 10^{-2}$ molare wäßrige Lösung von Natriumdodecylsulfat gegeben, wobei ständig das Vorzeichen der Strömungspotential-Druck-Funktion bestimmt wird. Die zur Vorzeichenumkehr von positiv nach negativ erforderliche Menge an Natriumdodecylsulfatlösung wird an der Bürette abgelesen. Sie beträgt 2,01 ml; der theoretische Wert 2,00 ml.

Nach dem Ablassen der Flüssigkeit und dem Spülen mit destilliertem Wasser kann die Meßzelle einschließlich der verwendeten Folien für weitere Titrationen verwendet werden.

Beispiel 2

Es wird die in Beispiel 1 benutzte Vorrichtung verwendet, wobei anstelle der PETP-Folien Polyethylenplatten von 1 mm Dicke eingesetzt werden. Es werden 100 ml einer $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung des Natriumsalzes der Hexadecylbenzolsulfonsäure mit einer $5 \cdot 10^{-2}$ molaren Lösung von N-Cetyl-Hexadecylbenzolsulfonsäure analog zu Beispiel 1 titriert. Die zur Vorzeichenumkehr von negativ zu positiv benötigte Menge an Kationensid beträgt 10,01 ml. Die theoretisch zur Kompensation der Ladungen benötigte Menge an $5 \cdot 10^{-2}$ molarer Menge beträgt 10,00 ml.

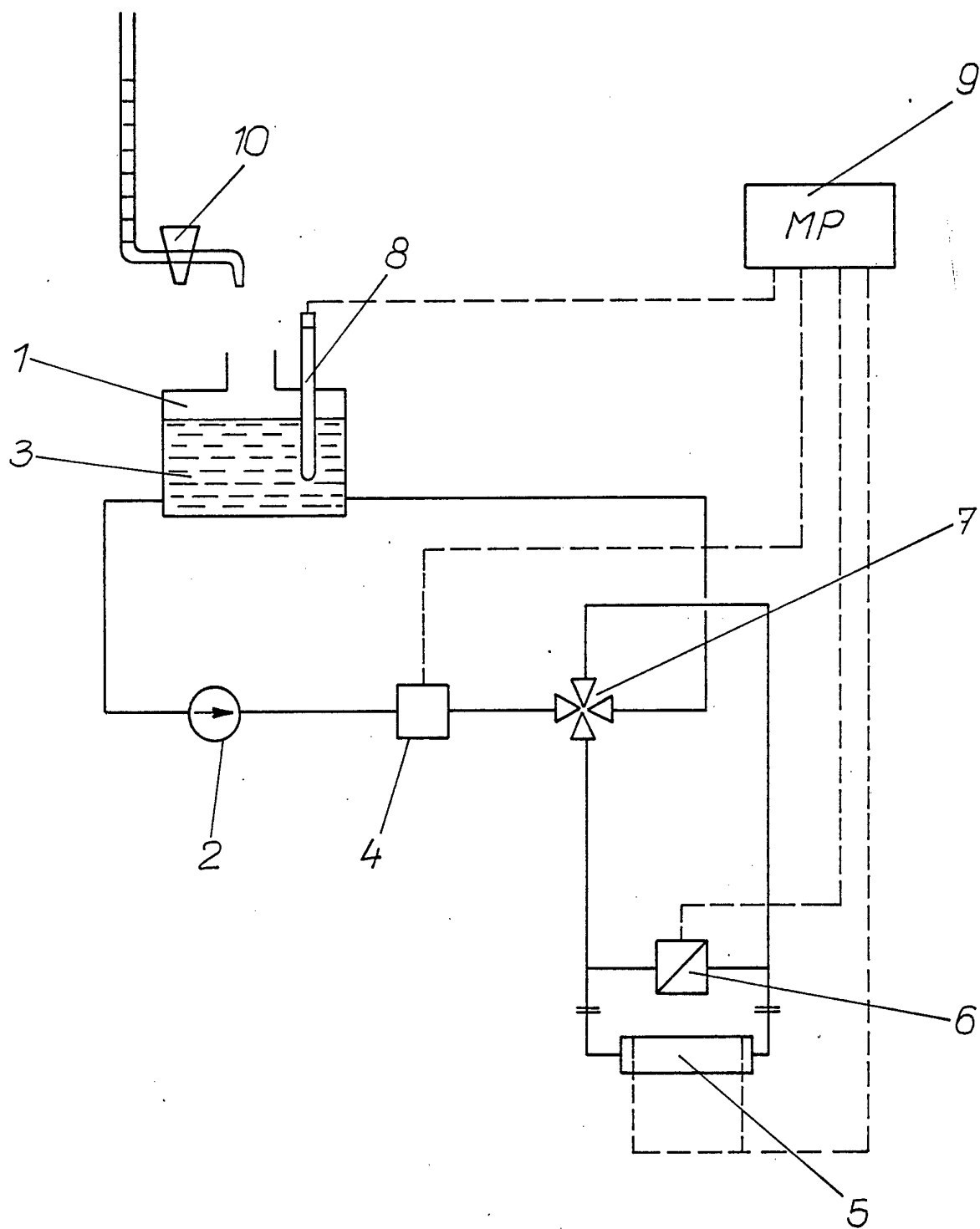


Fig. 1