



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 288 889 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 01 N 13/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD G 01 N / 334 247 2	(22)	06. 11. 89	(44)	11. 04. 91
------	-----------------------	------	------------	------	------------

- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE
(72) Jacobasch, Hans-Jörg, Prof. Dr. sc. nat.; Gäbisch, Barbara; Henne, Heidrun; Neumann, Gerlinde; Berger, Ursula; Simon, Frank, Dipl.-Chem., DE
(73) Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Technologie der Polymere, O - 8012 Dresden; Friedrich-Schiller-Universität, O - 6900 Jena, DE
(74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Technologie der Polymere, Patentbüro, Postschließfach 411, O - 8012 Dresden, DE
-

(54) Verfahren zur quantitativen Bestimmung nichtionogener Tenside

(55) nichtionogene Tenside; Zeta-Potential-Messung; kationaktive Tenside; Bezugssubstanz; Festkörper; Meßmethode

(57) Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung nichtionogener Tenside durch Zeta-Potential-Messungen. Dabei werden einer in wäßriger Lösung kationaktiver Tenside befindlichen Bezugssubstanz, die ein schwach negatives Zeta-Potential aufweist, eine wäßrige Lösung des zu untersuchenden Tensids zugegeben und das Zeta-Potential beider Lösungen bestimmt. Dieses Verfahren stellt eine neuartige Methode zur quantitativen Bestimmung nichtionogener Tenside dar, wodurch der Bestimmungsaufwand gegenüber bekannten Methoden beträchtlich gesenkt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur quantitativen Bestimmung nichtionogener Tenside im Konzentrationsbereich von 0,1 mg/l bis 10 mg/l durch Zeta-Potential-Messungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß einer ohne Zusatz nichtionogener Tenside ein schwach negatives Zeta-Potential aufweisenden, in wäßrigen Lösungen kationaktiver Tenside befindlichen organischen oder anorganischen Bezugssubstanz eine wäßrige Lösung des zu untersuchenden Tensids zugegeben und das Zeta-Potential oder damit im Zusammenhang stehenden Größen der Mischung beider Lösungen als Funktion der Konzentration an nichtionogenem Tensid bestimmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß nichtionogene Tenside mit einer Alkylkettenlänge C_{18} bis C_{12} und einem Ethoxylierungsgrad von 7 bis 10 zugegeben werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß Alkylphenolpolyglykolether oder Oxoalkoholpolyglykolether mit einer Alkylkettenlänge C_8 bis C_{12} und einem Ethoxylierungsgrad von 7 bis 10 zugegeben werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Bezugssubstanz eine Festsubstanz verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit Lösungen bekannten Gehaltes an nichtionogenem Tensid eine Eichgerade aufgenommen und das Zeta-Potential einer Lösung mit zu bestimmendem Gehalt an nichtionogenem Tensid mit der Eichkurve verglichen wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung nichtionogener Tenside mittels der relativ einfachen Zeta-Potential-Messung. Die bisher üblichen Methoden der quantitativen Bestimmung nichtionogener Tenside in wäßriger Lösung, wie wechselstrompolarographische Analyse, Ausfällung oder kalorimetrische Messung nach Komplexbildung, erfordern einen hohen zeitlichen Aufwand. Die Bestimmung mittels der Zeta-Potential-Messung senkt diesen Aufwand beträchtlich.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Nach Untersuchungen wird das Zeta-Potential textiler Faserstoffe in destilliertem Wasser durch die Zugabe nichtionogener Tenside nicht verändert (Kolloid-Zeitschrift 135 [1954] 67–80, Acta Polymerica 31 [1980] 510–517). Demgegenüber wurden Meßergebnisse publiziert (Colloid Interface Sci. 56 [1976] 426), wonach das Zeta-Potential eines polaren Polystyrol-Latex in Natriumchlorid den Zusatz von Fettalkoholpolyglykolethern mit Ethoxylierungsgraden von 10 bis 60 verändert wird. Im Falle von NaCl und DTAB wird das Zeta-Potential zu negativeren, im Falle von NaDS zu weniger negativen Zeta-Potential-Werten geführt, wobei die Höhe des Effektes vom Ethoxylierungsgrad abhängt. Vor. Kayes wird die Veränderung des Zeta-Potentials auf die Verschiebung der Scherebene im elektrokinetischen Experiment durch den Aufbau einer Adsorptionsschicht des nichtionogenen Tensids zurückgeführt. Es ist keine eindeutige Abhängigkeit des Zeta-Potentials von der Konzentration an nichtionogenem Tensid erkennbar.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die bisherigen aufwendigen Bestimmungsmethoden zu vereinfachen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, nichtionogene Tenside mittels der Zeta-Potential-Messung quantitativ zu bestimmen.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß das Zeta-Potential organischer oder anorganischer Bezugssubstanzen, vorzugsweiser Festkörper in Lösungen kationaktiver Tenside, die ohne Zusatz nichtionogener Tenside ein schwach negatives Zeta-Potential aufweisen, durch den Zusatz von nichtionogenen Tensiden, vorzugsweise von nichtionogenen Tensiden mit einer Alkylkettenlänge C_8 bis C_{12} und einem Ethoxylierungsgrad von 7 bis 10, insbesondere von Alkylphenolpolyglykolether oder Oxoalkoholpolyglykolether der Alkylkettenlänge C_8 bis C_{12} und des Ethoxylierungsgrades von 7 bis 10, zu positiven Zeta-Potential-Werten geführt wird. Dabei wird in Konzentrationsbereichen von 0,1 mg/l bis 10 g/l an nichtionogenem Tensid eine lineare Abhängigkeit des Zeta-Potentials von der Konzentration an nichtionogenem Tensid festgestellt, die eine quantitative Bestimmung durch Messung des Zeta-Potentials ermöglicht.

Die quantitative Bestimmung erfolgt in der Weise, daß mit Lösungen bekannten Gehaltes an nichtionogenem Tensid eine Eichgerade aufgenommen und durch Vergleich der Zeta-Potentiale einer Lösung mit zu bestimmendem Gehalt an nichtionogenem Tensid mit den Werten der Eichgerade auf den Gehalt der zu untersuchenden Lösung geschlossen wird.

Die Messung des Zeta-Potentials erfolgt in bekannter Weise durch elektrophoretische, elektroosmotische oder Strömungspotential-Messungen. Dabei ist es nicht erforderlich, das Zeta-Potential explizit zu berechnen, sondern es genügt die Bestimmung der mit dem Zeta-Potential im Zusammenhang stehenden Größen, wie der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit, der elektroosmotischen Flüssigkeitsüberführung oder des Strömungspotentials.

Ausführungsbeispiele

Nachstehend soll die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert werden. In der zugehörigen Zeichnung zeigen in $1 \cdot 10^{-4}$ m Dodecylpyridiniumchloridlösung mit variierten Zusätzen an nichtionogenen Tensiden Fig. 1 das Zeta-Potential von PAN-Fasern, Fig. 2 von Viskose-Fasern und Fig. 3 von Kieselgel KG 60.

Beispiel 1

Es wird das Zeta-Potential von handelsüblichen Polyacrylnitrilfasern in einer $1 \cdot 10^{-4}$ m Lösung von Dodecylpyridiniumchlorid mit Hilfe einer Strömungspotential-Apparatur gemessen. Dabei wird ein Wert von -12 ± 3 mV erhalten (Fig. 1). Werden der Meßlösung steigende Mengen eines Alkylphenolpolyglykolethers mit 7 Ethylenoxidgruppen zugesetzt, dann tritt bis zu einer Tensidkonzentration von 25 mg/l eine lineare Änderung des Zeta-Potentials ein. Höhere Konzentrationen verursachen keine weitere Veränderung des Zeta-Potentials.

Ähnliche Änderungen des Zeta-Potentials der PAN-Fasern treten auch ein, wenn der Dodecylpyridiniumchloridlösung höher oxethylierte Alkylphenolpolyglykolether oder Oxoalkoholpolyglykolether zugesetzt werden.

Werden Lösungen mit unbekannter Konzentration an den aufgeführten nichtionogenen Tensiden untersucht, dann kann unter der Voraussetzung, daß die Konzentration der Meßlösung < 25 mg/l ist, aus der Veränderung des Zeta-Potentials leicht die Konzentration der Lösung bestimmt werden.

Beispiel 2

Untersuchungen analog zu Beispiel 1 wurden in der Weise durchgeführt, daß der Quotient von Strömungspotentialänderung und Druckänderung von Viskose-Fasern in $1 \cdot 10^{-4}$ m Dodecylpyridiniumchloridlösung als Funktion des Gehaltes der Lösung an den o. a. nichtionogenen Tensiden bestimmt wurde (Fig. 2). Auch hier tritt in bestimmten Konzentrationsbereichen eine signifikante Veränderung des mit dem Zeta-Potential korrelierenden Quotienten

$\frac{dU}{dP}$ ein, die eine quantitative Bestimmung des Zeta-Potentials an Hand einer Eichkurve oder aus der Funktion

$$\left(\frac{dU}{dP} \right) = f(\text{nichtionogenes Tensid}) \text{ möglich macht.}$$

Beispiel 3

Das Zeta-Potential von Kieselgel in einer $1 \cdot 10^{-4}$ m Dodecylpyridiniumchloridlösung wird mit Hilfe einer handelsüblichen Mikro-Elektrophorese-Apparatur gemessen und zu $16 \pm 0,5$ mV bestimmt (Fig. 3). Durch den Zusatz von Alkylphenol- oder Oxoalkoholpolyglykolethern zur Meßlösung tritt je nach Struktur und Konzentration des nichtionogenen Tensids eine deutliche Änderung des Zeta-Potentials ein. Aus der Konzentrationsabhängigkeit des Zeta-Potentials läßt sich in bekannter Weise die Konzentration an nichtionogenem Tensid in Lösungen von unbekannter Konzentration bestimmen. Wird die Oberfläche des Kieselgels durch Umsetzung mit Cyclopentadien hydrophobiert, dann tritt im Vergleich mit unmodifiziertem Kieselgel die Veränderung des Zeta-Potentials durch nichtionogene Tenside bereits bei wesentlich niedrigeren Konzentrationen ein. Durch die Veränderung der Oberflächeneigenschaften der für die Untersuchungen eingesetzten Festkörper läßt sich also der Konzentrationsbereich, in dem eine quantitative Bestimmung nichtionogener Tenside möglich ist, in weiten Grenzen variieren. Das vorgeschlagene Verfahren stellt eine neuartige Methode zur quantitativen Bestimmung nichtionogener Tenside in wäßriger Lösung dar. Sie beruht darauf, daß die Veränderung des Zeta-Potentials eines Festkörpers in der Lösung eines kationaktiven Modelltensids als Funktion der Konzentration eines nichtionogenen Tensids ermittelt wird. Aus der Analogie der Abhängigkeit von Zeta-Potential und sorbierter Tensidmenge von der Konzentration an nichtionogenem Tensid sowie dem Verlauf der ζ - C_{Nonionic} -Funktion ergibt sich die Folgerung, daß die Änderung des Zeta-Potentials auf die Sorption von nichtionogenen Tensiden an der Phasengrenze fest/flüssig zurückzuführen ist.

Mit der Methode läßt sich sowohl das Sorptionsverhalten von Festkörpern als auch die Sorbierbarkeit nichtionogener Tenside qualitativ charakterisieren. Bezüglich des Festkörpers gilt, daß die Sorptionsenergie mit steigender Hydrophobie zunimmt, in bezug auf das Tensid können deutliche Abhängigkeiten des Verlaufs der ζ -c-Kurve von der Struktur des hydrophilen und des hydrophoben Molekülteils nachgewiesen werden.

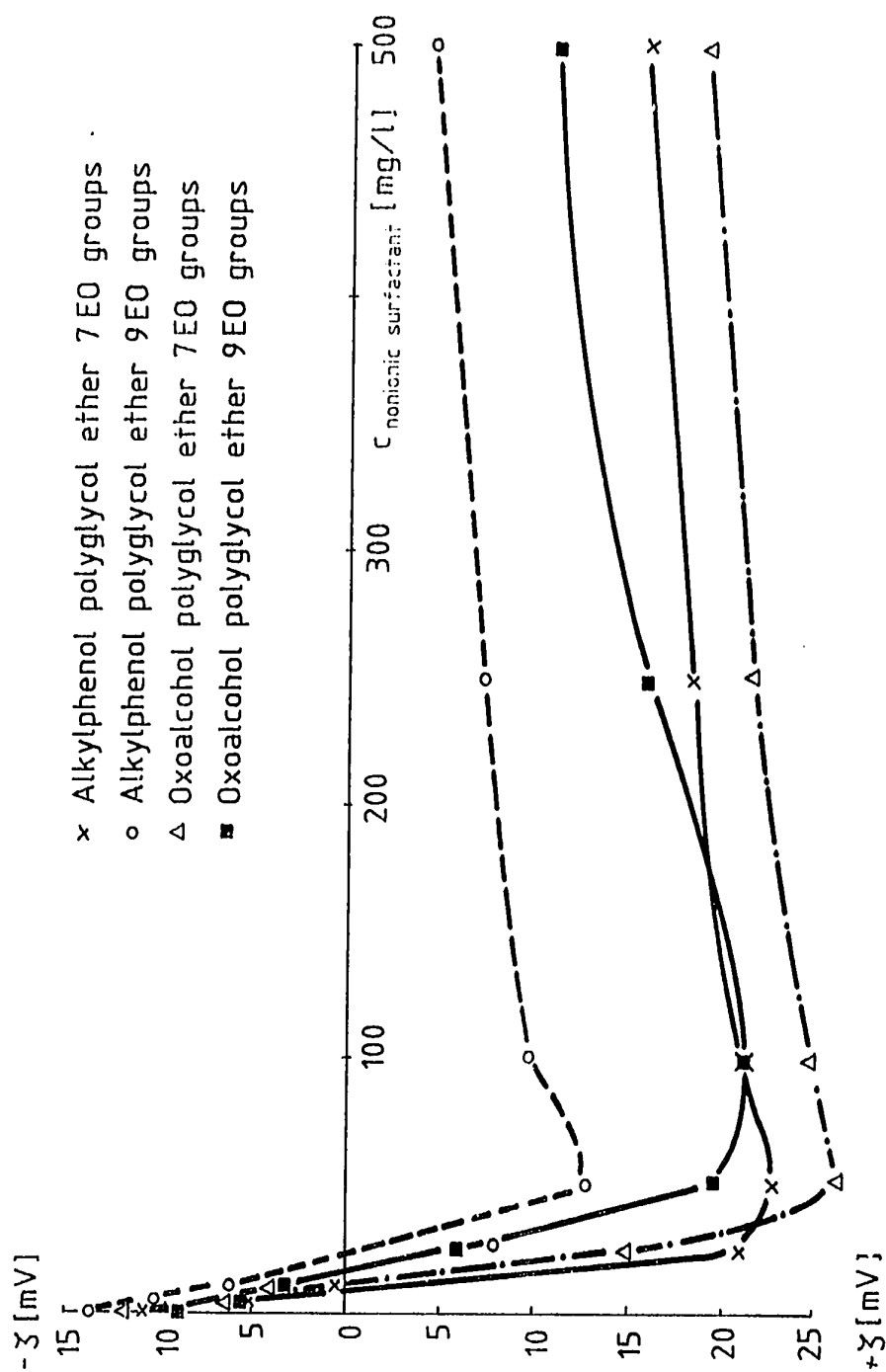


Fig.1

x Alkylphenol polyglycol ether 7 EO groups
 o Alkylphenol polyglycol ether 9 EO groups
 Δ Oxoalcohol polyglycol ether 7 EO groups
 ■ Oxoalcohol polyglycol ether 9 EO groups
 ● Oxoalcohol polyglycol ether 10EO groups

-4-

288889

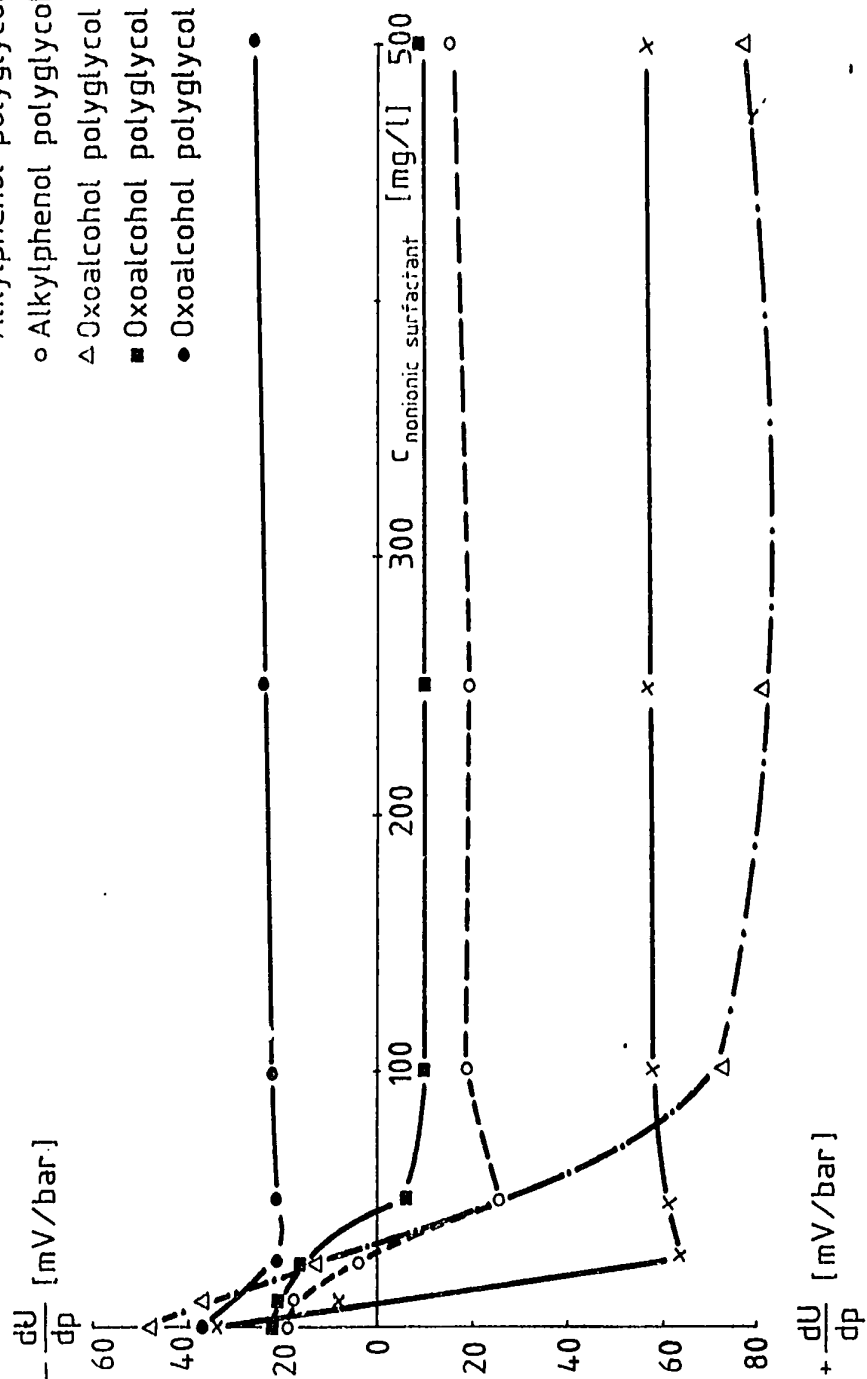


Fig. 2

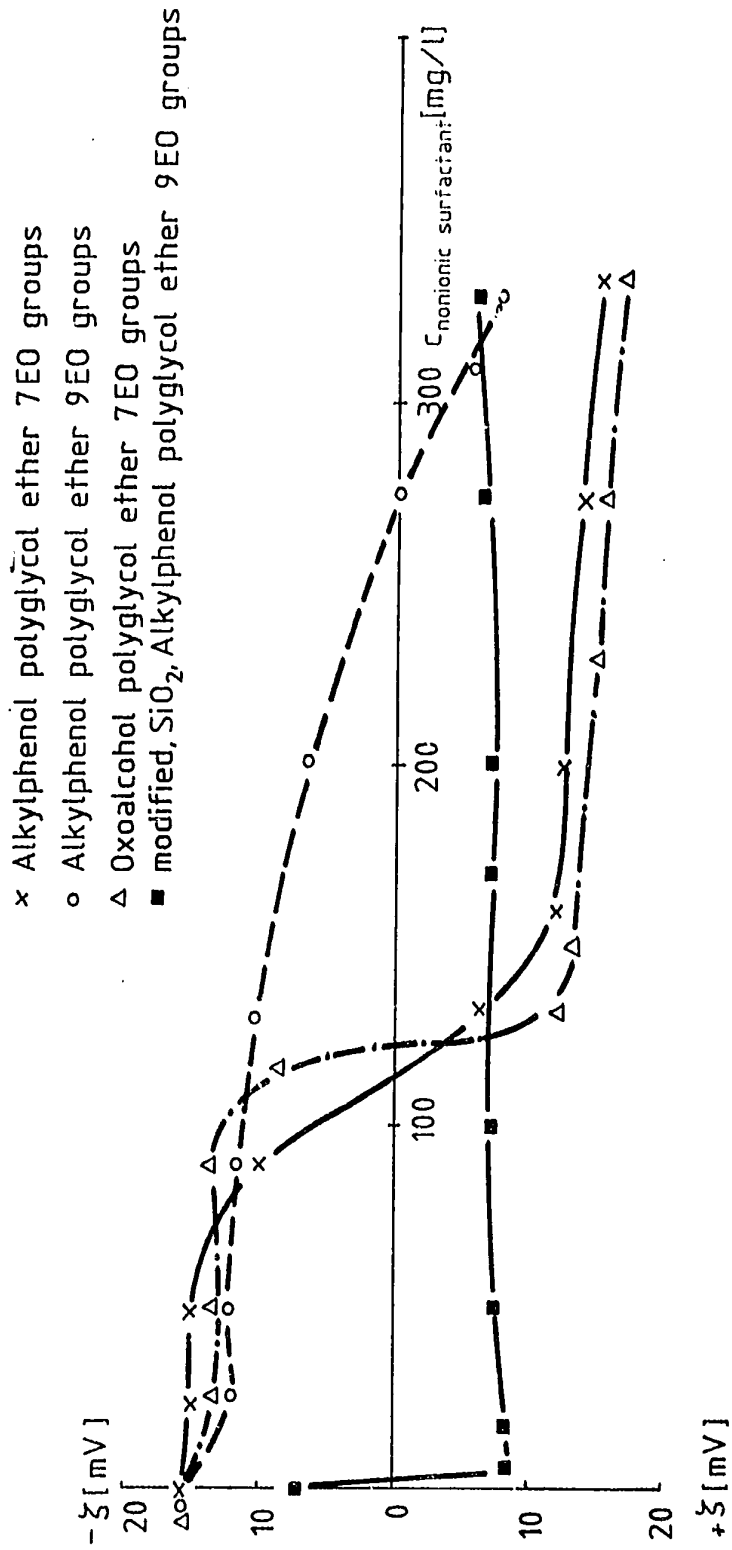


Fig. 3