

## **NEIONTOVÉ TENZIDY JAKO PRODUKTY OXYETHYLENACE GLYCEROLU – LC/MS ANALÝZA A POTENCIOMETRICKÉ TITRACE**

Eva Brandsteinová<sup>1,2</sup>, Petr Česla<sup>1</sup>, Tomáš Mikysek<sup>1</sup> a Karel Vytrás<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice*

<sup>2</sup>*BASF Stavební hmoty Česká republika s.r.o., K Májovu 1244, 537 01 Chrudim  
E-mail [eva.brandsteinova@basf.com](mailto:eva.brandsteinova@basf.com)*

### **Souhrn**

Tento příspěvek představuje předběžnou studii nových typů neiontových tenzidů, které byly připraveny oxyethylenací glycerolu. Vzorky byly podrobeny LC/MS analýze umožňující určení středních molárních hmotností a průměrného počtu oxyethylenových jednotek v molekule. Za přítomnosti přebytku barnatých iontů, které s dostatečně dlouhými oxypolyethylenovými řetězci mohou tvořit komplexní sloučeniny, byly potenciometricky titrovány tetrafenylboritanem sodným s využitím iontově-selektivních elektrod typu coated-wire. Ukázalo se, že stanovení je proveditelné pouze u dvou z těchto studovaných tenzidů.

### **Abstract**

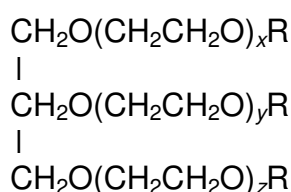
This contribution presents a preliminary study of new types of nonionic surfactants prepared by oxyethylenation of glycerol. Samples were subjected to LC/MS analysis allowing the determination of mean molar masses and average number of oxyethylene units in the molecule. In the presence of excess barium ions which can form complex compounds with sufficiently long oxypolyethylene chains, they were potentiometrically titrated against sodium tetraphenylborate using ion-selective coated-wire electrodes. It has been shown that the determination is only feasible for two of these surfactants studied.

### **1. Úvod**

Glycerol (systematicky propan-1,2,3-triol) se tvoří jako vedlejší produkt při zpracování přírodních tuků a olejů (výrobě mýdel působením alkalických hydroxidů). V minulosti se částečně vyráběl účelově i z propylenu. V současné době však vzniká velké množství glycerolu jako vedlejší produkt při transesterifikaci řepkového oleje, tzn. výrobě bionafty [1]. Kolena a Šimáček [2] se ve svém nedávném konferenčním příspěvku zabývali otázkou, zda jde o odpad nebo cenný meziprodukt. Pro chemické procesy je totiž použitelný pouze rafinovaný glycerol, zatímco v biotechnologiích se může uplatnit i glycerol technický.

Může být využit jako náhrada petrochemických produktů a monomerů pro plasty, jeho estery, ethery a cyklické acetaly jako aditiva do paliv, k výrobě epichlorhydrinu, propylenglykolu, dokonce i jako možná surovina pro výrobu vodíku a syntézního plynu.

Jednou ze zajímavých možností využití glycerolu je jeho oxyethylenace. Firma Kao Chemicals Europe tak přišla s produkcí velmi zvláštní skupiny neiontových tenzidů, které pojmenovala LEVENOL<sup>®</sup>. Jsou to polyoxyethylenestery, sloučeniny s různými stupni oxyethylenace a esterifikace, které se na trhu nabízejí v širokém rozsahu a nalézají různá aplikační použití [3]. Ve svých materiálech – technických listech – firma bohužel uvádí jen jejich předpokládané struktury (obr. 1).



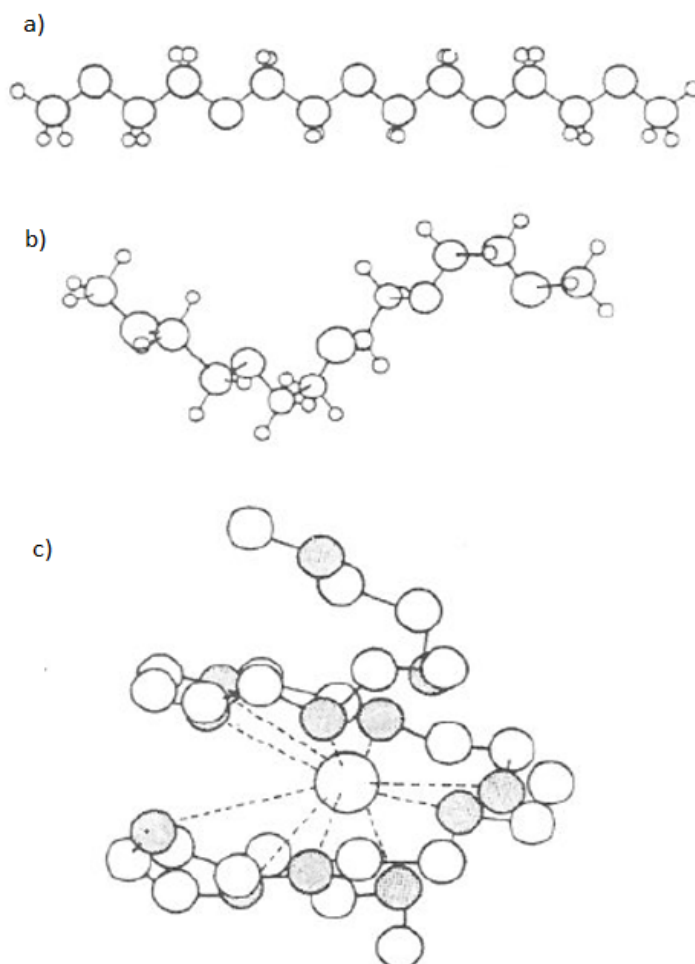
**Obr. 1.** Předpokládaná struktura oxyethylenovaných glycerolů.  
Levenol C-201,  $x + y + z = 17$ ; Levenol C-301,  $x + y + z = 7$ ; Levenol C-421,  $x + y + z = 2$ ;  
Levenol F-200,  $x + y + z = 6$ . R = H nebo R'-CO- (kokosový řetězec)

Ve skutečnosti se jedná o bohatou směs oligomerů, před stanovením jednotlivých vzorků jednoduchou metodou potenciometrické titrace jsme se tedy jejich složení snažili určit. Předběžné výsledky uvádíme v tomto sdělení.

Pro určení struktury tenzidů a stanovení jejich klíčových charakteristik jako je stupeň oxyethylenace, distribuce a délka alifatických řetězců, či průměrná molekulová hmotnost se osvědčila metoda spojení kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (LC/MS) [4]. Separaci založenou na hydrofobních interakcích, která souvisí s délkou alifatických řetězců v molekule tenzidu, lze snadno provést v systému s obrácenými fázemi. Určení počtu oxyethylenových jednotek (EOU) je v tomto systému obtížné vzhledem k vyšší polaritě těchto strukturních jednotek ve srovnání např. s oxypropylenovými jednotkami [5]. Distribuce EOU však poskytuje charakteristické série signálů v hmotnostním spektru, na jehož základě je možné určit také průměrnou molekulovou hmotnost tenzidu. Pro komplexní charakterizaci složitých vzorků je pak výhodné použití vícerozměrných separací [6]. V našem případě bylo prvním krokem studie využití LC/MS k určení výše zmíněných charakteristik studovaných tenzidů.

Výběr potenciometrických titračních metod pro stanovení neiontových tenzidů je omezen malou reaktivitou polyoxyalkylenového řetězce. Při analýzách neiontových tenzidů se využívá tvorby ternárních komplexů polyoxyethylenových řetězců s bivalentními kationty

vhodného iontového průměru, jako titrační činidlo se používá tetrafenylboritan sodný nebo jeho derivát tetrakis(4-fluorofenyl)boritan [7-10]. Polyoxyalkylenový řetězec se chová jako neutrální ligand obklopující kovový ion (viz obr. 2), vzniklé adukty nesou náboj tohoto středového kationtu a srážejí se téměř všemi činidly, které se používají pro srážení kationtových tenzidů. Ukázalo se, že titrační křivky s největšími potenciálovými skoky lze získat za přítomnosti přebytku barnatých iontů, a že stanovit lze pouze sloučeniny, které v řetězci obsahují přinejmenším 5 oxyethylenových jednotek. Jako oxoniační elektrolyt působí kromě často používané barnaté soli také řada dalších, jako soli  $Pb^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  a další, snižující se poloměr kationtu ovšem vede ke snížení strmosti i napětového rozsahu skoků příslušných potenciometrických titračních křivek [7].



**Obr. 2.** Molekulové uspořádání polyethylenglykolu a jeho komplexu s kationtem  
a) rozvětvená struktura se čtyřmi oxyethylenovými jednotkami; b) šroubovitá truktura;  
c) komplex s kovovým iontem (šedé kuličky znázorňují atomy kyslíku) [11]

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  $\text{Ba}^{2+}$  ion je obklopen 10,4 oxyethylenovými jednotkami [7]. Za zmínku také stojí stanovení neiontových 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 v tomto případě odpovídá jednomu tetrafenylboritanu průměrně 6,2 oxypropylenových jednotek, jeden  $\text{Ba}^{2+}$  ion je tedy obklopen 12,4 oxypropylenovými jednotkami [8].

## 2. Experimentální část

### 2.1. Použité chemikálie a roztoky

Pro analýzy byly použity vzorky tenzidů Levenol® C-201, C-301, C-421, F-200 (Kao Corp., Španělsko; viz obr. 1). Zásobní roztoky byly připraveny navážením 0,5 g vzorku, převedením do 100 ml odměrné baňky a doplněním redestilovanou vodou po rysku. Odměrný ca. 0,01 M roztok tetrafenylboritanu sodného ( $\text{NaBPh}_4$ ) byl připraven z navážky 0,8555 g substance do 250 ml vody a byl standardizován potenciometrickou titrací roztoku dusičnanu thallného [12, 13]. Roztok  $\text{BaCl}_2$  ( $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ) byl připraven z 6,109 g dihydrátu chloridu barnatého do 250 ml odměrky.

Pro analýzy kapalinovou chromatografií byl použit acetonitril (Sigma-Aldrich, Německo) a redestilovaná voda pro přípravu mobilní fáze.

### 2.2. Přístrojové vybavení

Analýzy kapalinovou chromatografií ve spojení s hmotnostní spektrometrií byly prováděny na kapalinovém chromatografu Shimadzu XR sestávajícího z čerpadel LC-20ADXR, 180  $\mu\text{l}$  směšovače, autosampleru SIL-20ADXR (Shimadzu, Japonsko) a kolonového termostatu LCO 102 (ECOM, Česká republika). Kapalinový chromatograf byl připojen k hmotnostnímu spektrometru QTRAP 4500 (AB Sciex, USA) s ionizací elektrosprejem.

Potenciometrické titrace byly sledovány pomocí uhlíkové pastové elektrody nebo elektrody typu „coated-wire“ (CWE). Pasta byla připravena smíšením 1 g grafitového prášku se 400  $\mu\text{l}$  2-nitrofenyloktyletheru (NPOE), membrána CWE nanášením polymerní vrstvy ze směsi 200 mg PVC, 20 mg uhlíku CR5, 400  $\mu\text{l}$  NPOE a 4 ml tetrahydrofuranu na odkrytou

část izolovaného hliníkového vodiče. Měrný článek byl doplněn referentní chloridostříbrnou elektrodou. Napětí článku bylo měřeno přenosným pH metrem CPH 52. Titrace byly prováděny manuálně, titrant byl dávkován běžnou desetimililitrovou byretou.

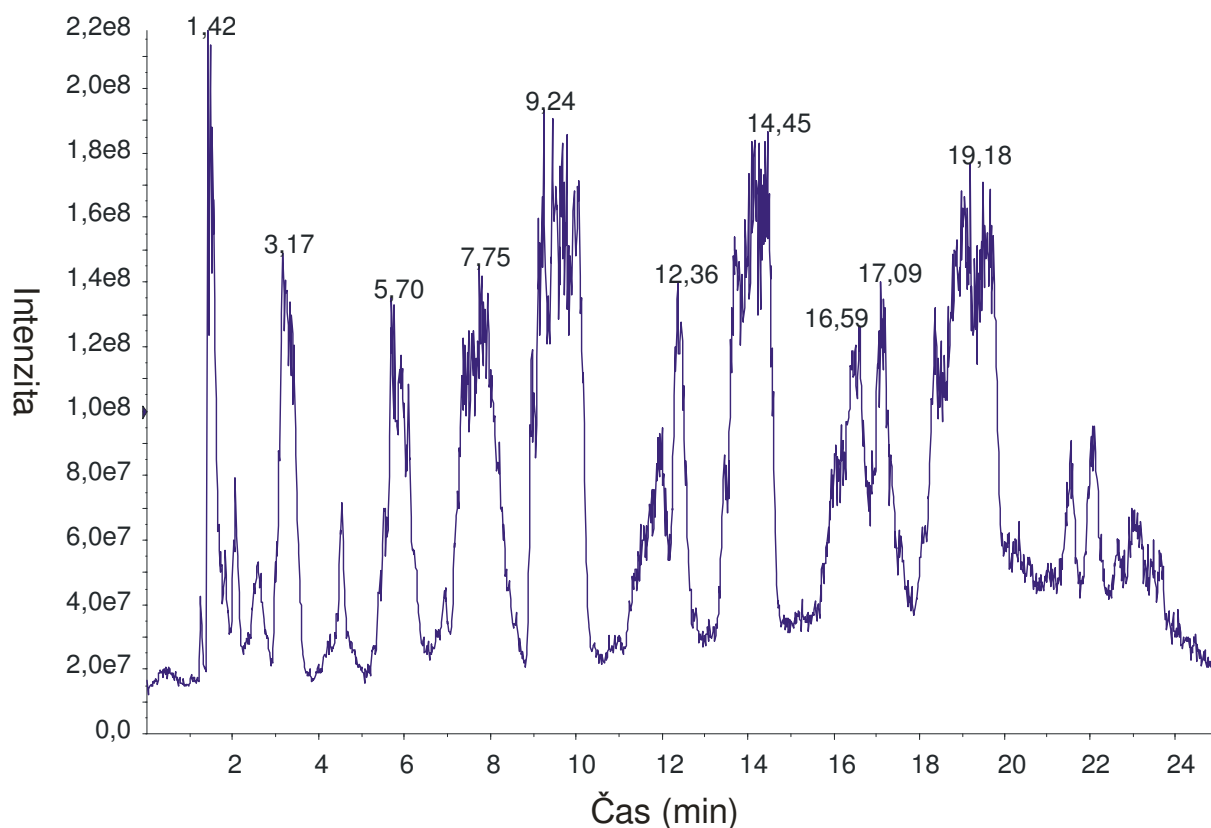
### 2.3. Podmínky LC/MS analýz

Při analýzách tenzidů ve spojení LC/MS byly použity následující podmínky. Byla zvolena kolona Ascentis Express C18 s rozměry 150 x 3,0 mm a velikostí částic 2,7  $\mu\text{m}$ . Průtok mobilní fáze činil 0,4 ml/min, teplota kolony 30 °C a dávkování vzorku 1  $\mu\text{l}$ . Analýza probíhala s gradientovou elucí mobilní fází acetonitril/voda s profilem gradientu (v objemových procentech) 0 min – 40 % acetonitrilu, 20 min – 100 % acetonitrilu, 27 min – 100 % acetonitrilu, 28 min – 40 % acetonitrilu. Hmotnostní spektra byla zaznamenávána v čase 0 – 25 min v pozitivním módu v režimu „*Enhanced MS*“ (měření s lineární iontovou pastí). Skenovací rychlost činila 10 000 Da/s v rozsahu m/z 50-1500 Da. Další podmínky MS analýzy zahrnovaly dynamické plnění pasti, napětí na zdroji 4 500 V, teplota 200 °C, deklasterační potenciál 70 V, vstupní potenciál 10 V, kolizní energie 10 V, tlak plynů „*Curtain gas*“ 207 kPa, „*Gas 1*“ 275 kPa, „*Gas 2*“ 345 kPa.

## 3. Výsledky a diskuze

Podle specifikace výrobce obsahovaly vzorky neiontových tenzidů typu LEVENOL C-201, C-301, C-421 a F-200 oxyethylenovaný glycerol, případně jeho ester s mastnými kyselinami přítomnými v kokosovém oleji. V kokosovém oleji jsou zpravidla přítomny nasycené mastné kyseliny s délkou alkylového řetězce od 8 do 18 uhlíků [7]. Při LC/MS analýze jsme se tedy zaměřili na hledání charakteristických signálů příslušejících těmto strukturám. Na příkladu tenzidu LEVENOL C-421 (dle specifikace výrobce obsahujícího dva moly EO jednotek) bude v následujícím textu prezentován postup identifikace struktury tenzidu.

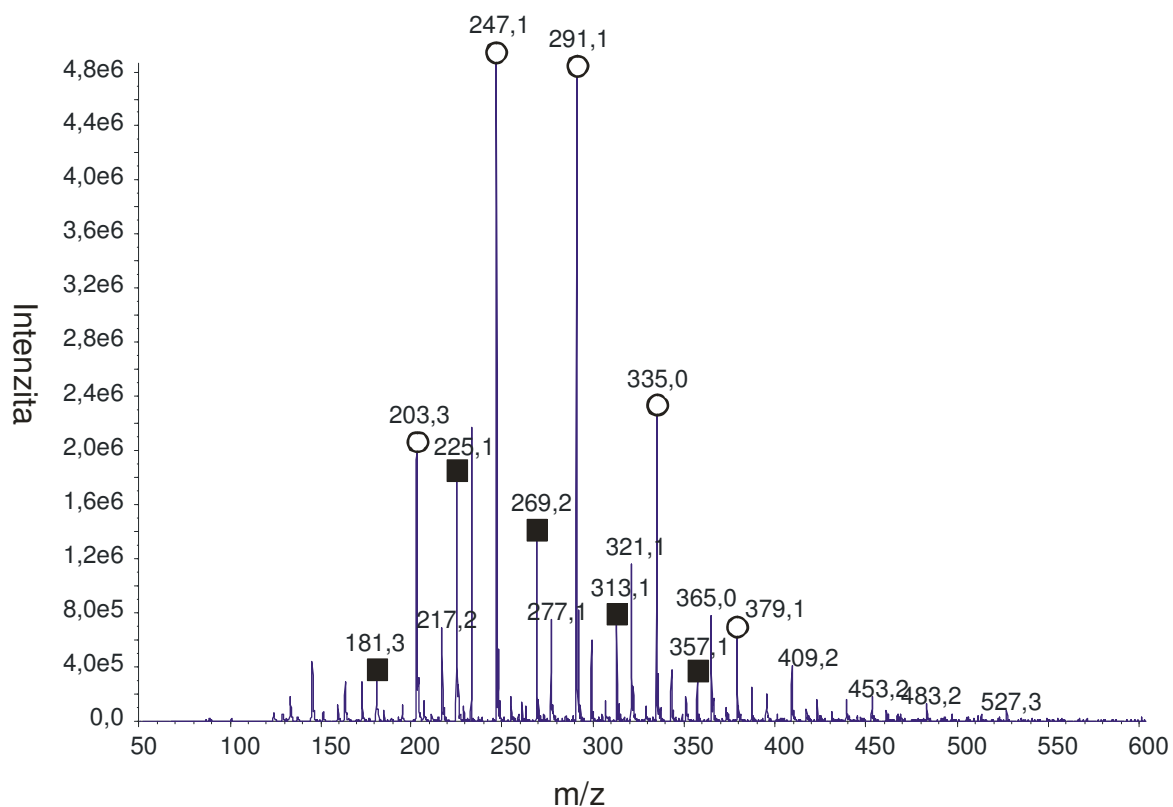
Vzorek tenzidu byl analyzován v systému s obrácenými fázemi, u kterého lze předpokládat dělení na základě rozdílných délek hydrofobních alkylových řetězců v molekule tenzidu, zatímco jednotlivé oligomery s různými počty EO jednotek koeluuují. Při použitém profilu gradientu je na záznamu celkového iontového proudu tenzidu C-421 patrných několik intenzivních píků (obr. 3). U těchto píků byla odečtena a interpretována hmotnostní spektra.



**Obr. 3.** LC/MS separace vzorku LEVENOL C-421, záznam celkového iontového proudu.

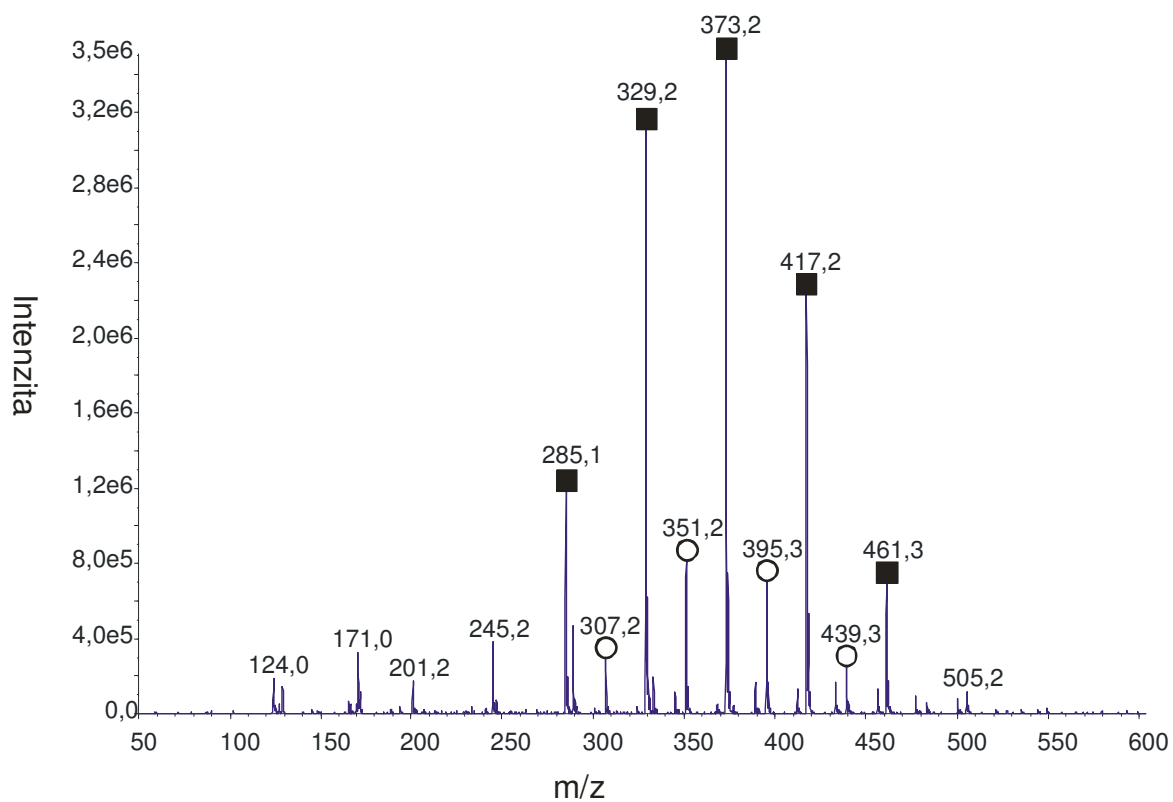
První série spekter odpovídající retenčnímu času 1,42 min je uvedena na obr. 4. V uvedeném spektru byly nalezeny série signálů s rozdílem  $Dm/z = 44$ , příslušejícím oligomerům s různým počtem EO jednotek. Série označená na obr. 2 symbolem čtverce s hodnotami  $m/z = 181,3 / 225,1 / 269,2 / 313,1 / 357,1$  odpovídá protonovaným molekulárním iontům glycerolu  $[M+H]^+$  se dvěma až šesti EO jednotkami. Série signálů označená symbolem kruhu poté koresponduje s adukty těchto oligomerů se sodnými ionty  $[M+Na]^+$ . Na základě výše uvedených informací byla následně ověřena přítomnost oxyethylenovaného glycerolu pomocí rekonstrukce iontových chromatogramů jednotlivých oligomerů. Shoda rekonstruovaných iontových chromatogramů s obalovou křivkou celkového iontového proudu potvrdila přítomnost oxyethylenovaného glycerolu v píku s retenčním časem 1,42 min. Uvedeným postupem byly následně zpracovány i další píky zobrazené na obr. 3.

Spektra uvedená na obr. 5 – 8 ukazují přítomnost série signálů příslušejících oxyethylenovanému monoesteru glycerolu s délkou alkylu osm, deset, dvanáct a čtrnáct uhlíků. Podobně jako u obr. 4, i zde je naznačen symbolem čtverce protonovaný molekulární iont a symbolem kruhu adukt se sodnými ionty. Počet EO jednotek ve struktuře tenzidu pak odpovídá dvěma až šesti, shodně s oxyethylenovaným glycerolem uvedeným na obr. 4.



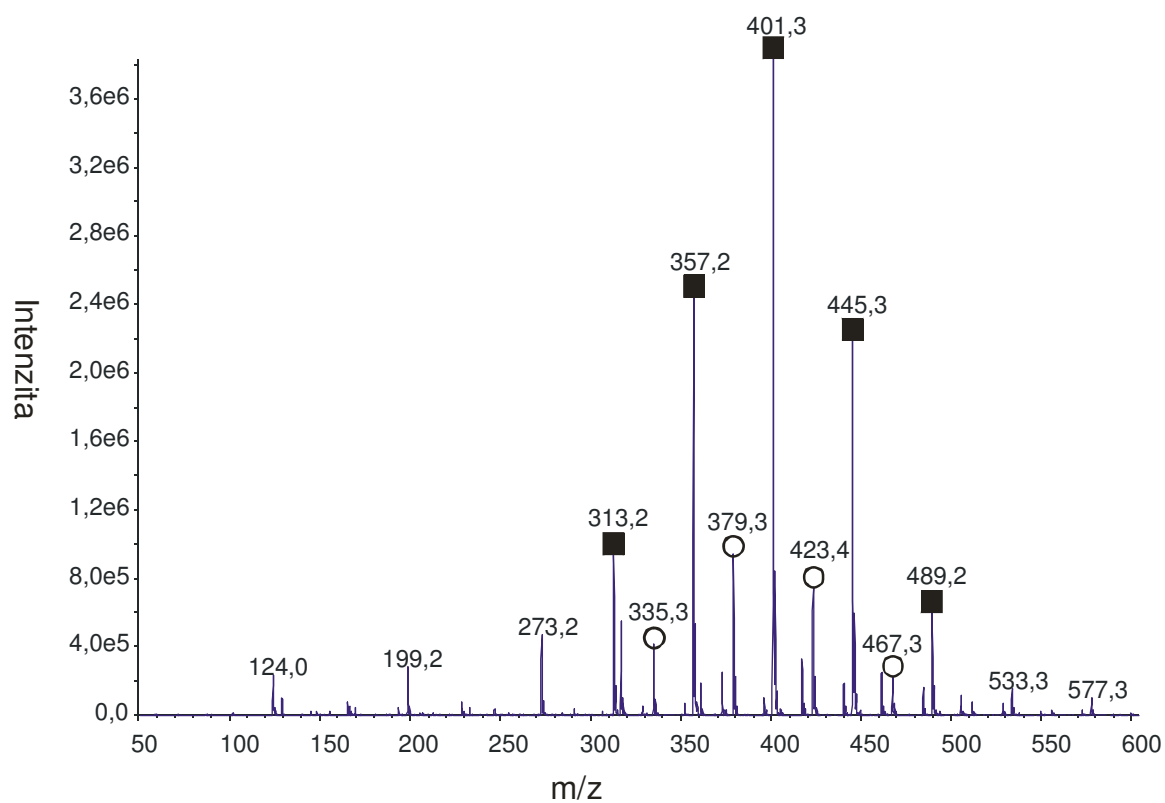
**Obr. 4.** Hmotnostní spektra píku s retenčním časem 1,42 min pro analýzu tenzidu LEVENOL C-421.

Symbol ■ odpovídá  $[M+H]^+$  sérii, symbol ○ odpovídá  $[M+Na]^+$  sérii.



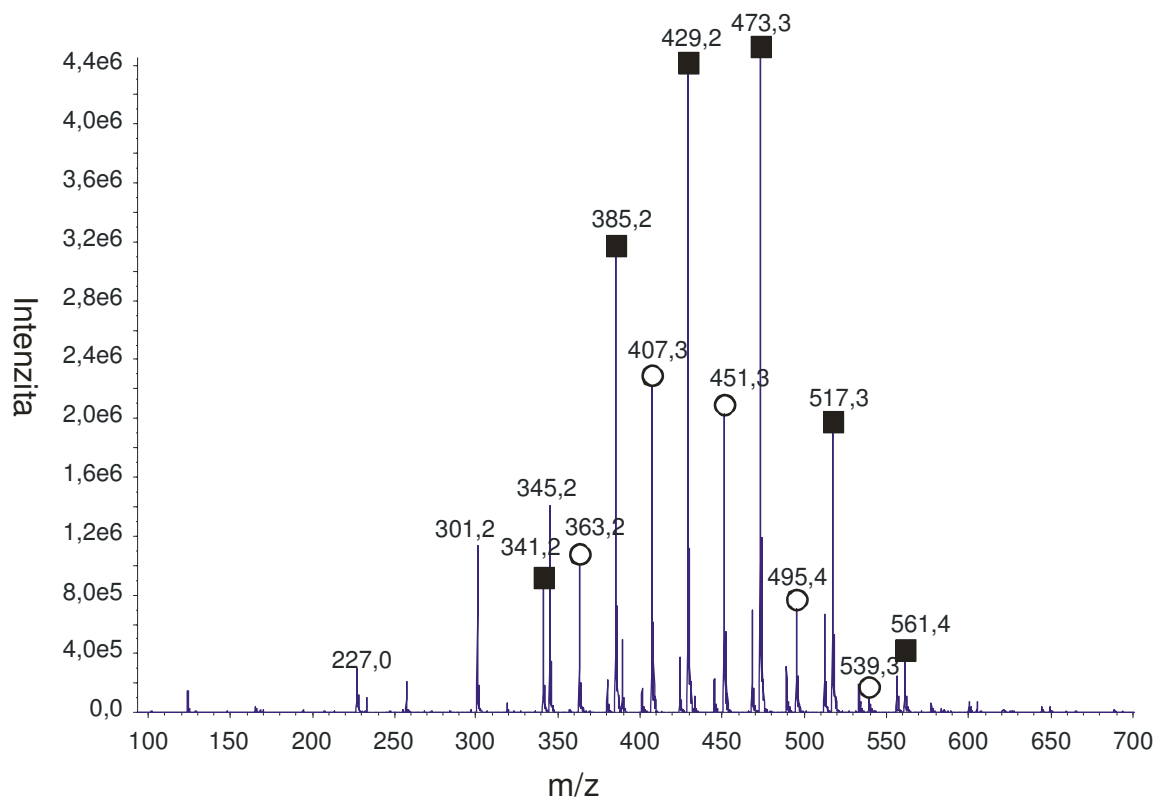
**Obr. 5.** Hmotnostní spektra píku s retenčním časem 3,17 min pro analýzu tenzidu LEVENOL C-421.

Symbol ■ odpovídá  $[M+H]^+$  sérii, symbol ○ odpovídá  $[M+Na]^+$  sérii.



**Obr. 6.** Hmotnostní spektra píku s retenčním časem 5,70 min pro analýzu tenzidu LEVENOL C-421.

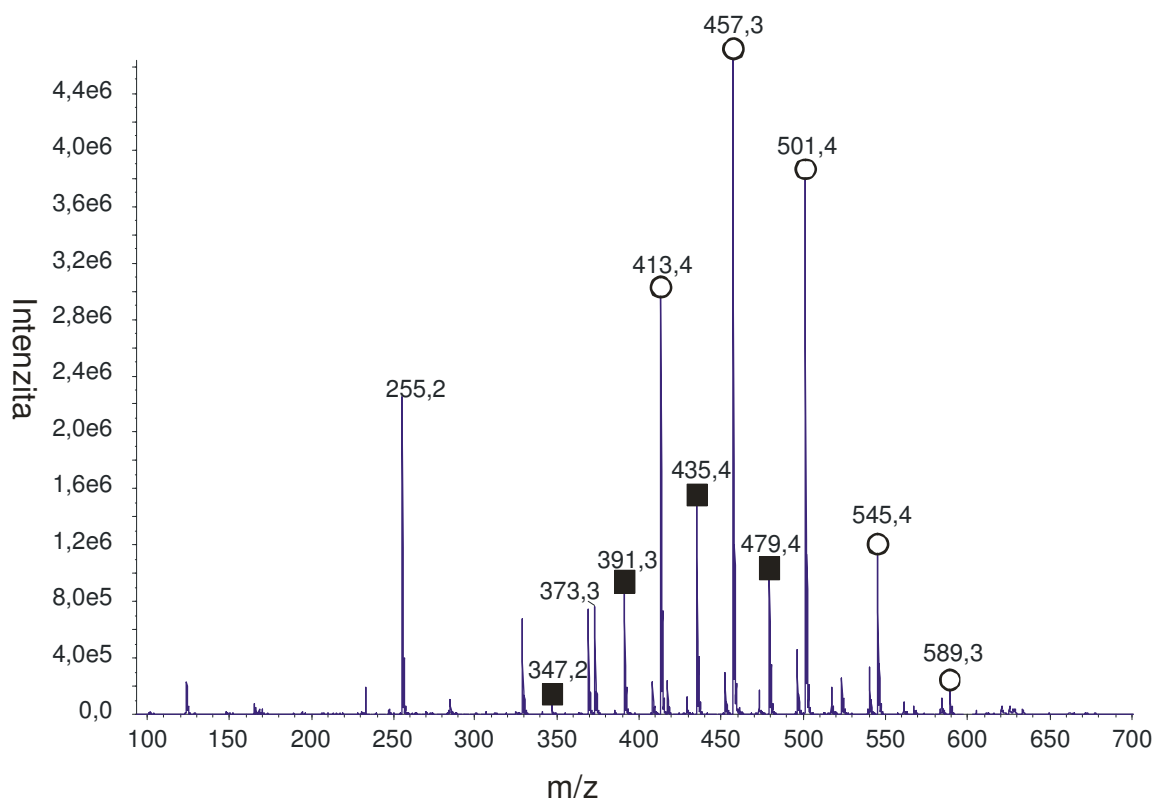
Symbol ■ odpovídá  $[M+H]^+$  sérii, symbol ○ odpovídá  $[M+Na]^+$  sérii.



**Obr. 7.** Hmotnostní spektra píku s retenčním časem 9,24 min pro analýzu tenzidu LEVENOL C-421.

Symbol ■ odpovídá  $[M+H]^+$  sérii, symbol ○ odpovídá  $[M+Na]^+$  sérii.





**Obr. 8.** Hmotnostní spektra píku s retenčním časem 14,45 min pro analýzu tenzidu LEVENOL C-421. Symbol ■ odpovídá  $[M+H]^+$  sérii, symbol ○ odpovídá  $[M+Na]^+$  sérii.

Shrnutí informací získaných při analýze tenzidu LEVENOL C-421 je uvedeno v tabulce 1. Při srovnání intenzit signálů v hmotnostním spektru lze uvést, že pravděpodobné průměrné složení tohoto vzorku tedy přibližně odpovídá informacím deklarovaným výrobcem tenzidu. Obdobným způsobem byla provedena analýza dalších vzorků tenzidů typu LEVENOL.

Vzorek tenzidu C-301 obsahoval dle deklarace výrobce oxyethylenovaný glycerol s průměrným počtem sedmi EO jednotek a ester oxyethylenovaného glycerolu s mastnými kyselinami z kokosového oleje. V tomto vzorku byly pomocí LC/MS techniky nalezeny signály odpovídající oxyethylenovanému glycerolu s pěti až jedenácti EO jednotkami a dále oxyethylenovaný monoester s alkyly délky osm, deset, dvanáct a čtrnáct uhlíků. Shrnutí nalezených hodnot m/z pro protonované molekuly je uveden v tabulce 2.

Mírně komplikovanější spektra byla získána pro vzorek tenzidu C-201. Tento vzorek dle výrobce obsahuje 17 molů EO jednotek, přičemž pro samotný oxyethylenovaný glycerol byly ve spektrech nalezeny signály odpovídající devíti až sedmnácti jednotkám. Značně komplikovanější rekonstruované iontové chromatogramy pak opět potvrdily přítomnost esterů s alkyly mastných kyselin o osmi až čtrnácti uhlících (tabulka 3).

**Tabulka 1.** Nalezené signály  $[M+H]^+$  v hmotnostních spektrech pro vzorek tenzidu LEVENOL C-421

Počet jednotek	EO	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

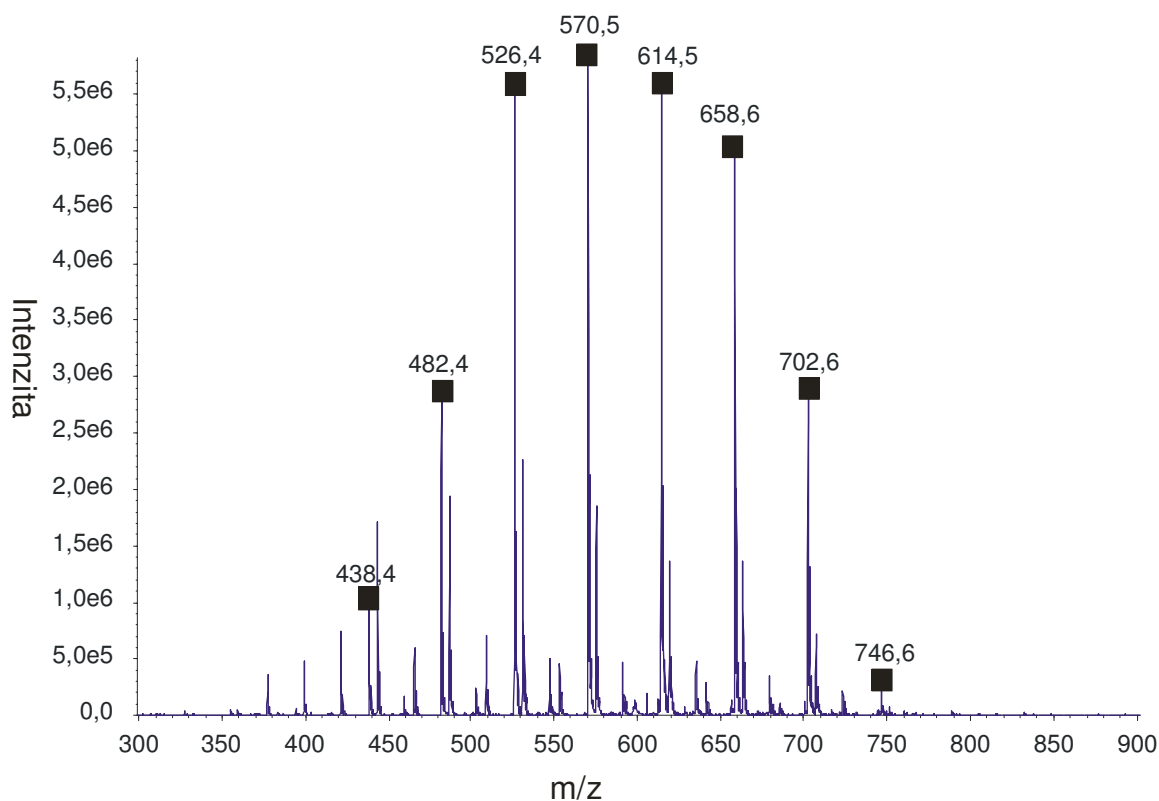
**Tabulka 2.** Nalezené signály  $[M+H]^+$  v hmotnostních spektrech pro vzorek tenzidu LEVENOL C-301

Počet jednotek	EO	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

**Tabulka 3.** Nalezené signály  $[M+H]^+$  v hmotnostních spektrech pro vzorek tenzidu LEVENOL C-201

Počet jednotek	EO	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

U tenzidu LEVENOL F-200 výrobce deklaroval obdobné složení jako u předchozích tří tenzidů, tentokrát s průměrným počtem šesti OEU. Při analýzách však bylo zjištěno, že spektra na rozdíl od předchozích tří tenzidů obsahují sudé hodnoty  $m/z$  pro protonovaný molekulární ion, což může indikovat přítomnost dusíku v molekule tenzidu. Příklad takového spektra je uveden na obr. 9. Z porovnání naměřených signálů s teoretickými hodnotami  $m/z$  vypočtenými na základě navržené struktury tedy spektra odpovídají spíše oxyethylenovanému monoamidu s počtem OEU v rozmezí 4 – 12 a s délkou alkyly mastné kyseliny osm, deset a dvanáct uhlíků. Nalezené hodnoty  $m/z$  jsou opět prezentovány v tabelární formě v tabulce 4.



**Obr. 9.** Hmotnostní spektra píku s retenčním časem 11,81 min pro analýzu tenzidu LEVENOL F-200. Symbol ■ odpovídá  $[M+H]^+$  sérii.

**Tabulka 4.** Nalezené signály  $[M+H]^+$  v hmotnostních spektrech pro vzorek tenzidu LEVENOL F-200

Počet jednotek EO	Délka alkylového řetězce (počet uhlíků v alkylu)		
	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

Pokud jde o stanovení studovaných vzorků metodou potenciometrické titrace s iontově-selektivními elektrodami, ukázalo se, že úvahy o složení aduktů s barnatými ionty, diskutované v úvodní části, zde nemohou být zcela adaptovány. Řetězce s oxyethylenovými jednotkami jsou totiž navázány na tři různá místa molekuly glycerolu, a tak ne vždy je splněna podmínka o minimálním počtu pěti OEU v jedné řadě. V této předběžné studii, realizované v průběhu diplomové práce E. B. na jaře tohoto roku, se tedy zdálo, že jen dvě ze studovaných sloučenin mohou být spolehlivě stanoveny, a to Levenol C-201 s deklarovaným

počtem OEU 17 a Levenol C-301 se 7 OEU. U obou byly zaznamenány potenciometrické titrační křivky s potenciálovým skokem kolem 200 mV, na nichž inflexní body (spotřeby činidla v předpokládané ekvivalenci) mohly být spolehlivě vyhodnoceny. Jak ovšem vyplývá s vypočtených poměrů  $n(\text{OEU})/n(\text{BPh}_4^-)$ , výsledky jsou na hony vzdáleny od publikovaných a předpokládaných hodnot získaných při experimentálním studiu sloučenin, v nichž jsou OEU součástí jednoho řetězce (tabulka 5).

**Tabulka 5.** Výpočet stechiometrického poměru  $n(\text{OEU})/n(\text{BPh}_4^-)$  pro stanovitelné vzorky

Vzorek	M g mol <sup>-1</sup>	Počet OEU	Titrace			
			m(vz.) mg	n(OEU) mmol	n (NaBPh <sub>4</sub> ) mmol	Stechiometrický poměr, $n(\text{OEU})/n(\text{BPh}_4^-)$
Levenol C-201	846,5	17	10,17	0,204	0,0244	2,43 ± 0,07
Levenol C-301	582,4	7	10,02	0,120	0,0288	2,87 ± 0,07

#### 4. Závěr

Analýza ve spojení kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií ukázala, jak složité směsi představují studované neiontové tenzidy na bázi oxyethylenovaných glycerolů. Ze studovaných vzorků pouze dva mohly být spolehlivě stanoveny metodou potenciometrické titrace. Nutno však podotknout, že se v tomto případě jednalo o předběžnou studii. Poněkud příznivější výsledky přináší příspěvek [15], uveřejněný v tomto sborníku.

#### Poděkování

Tato práce byla podpořena grantovým projektem 18-14893S Grantové Agentury České republiky. Autoři jsou také vděční za podporu v rámci projektu SGS-2018-001 Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice. Za poskytnutí vzorků tenzidů děkují autoři Ing. Terezii Šestákové (Biesterfield Silcom s.r.o., Praha).

#### Literatura

- [1] [http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka\\_cinnost\\_bionafta.htm](http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka_cinnost_bionafta.htm); Jun 25, 2018.
- [2] Kolena J., Šimáček P.: Glycerin – odpad z výroby FAME nebo cenný meziprodukt?, in: APROCHEM 2009, Sb. předn. 18. konference Chemické technologie, materiály, petrochemie, polymery, ropa, legislativa, prostředí, bezpečnost, Milovy 20. – 22. 4. 2009; Odpadové forum, 4. ročník Česko-slovenského symposia Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství, Milovy 22. – 24. 4. 2009, str. 1367-1374.

- [3] [http://www.kaochemicals-eu.com/sites/default/files/related\\_files/basic\\_page/levenol\\_laundry\\_2011\\_eng\\_a4\\_2011-03.pdf](http://www.kaochemicals-eu.com/sites/default/files/related_files/basic_page/levenol_laundry_2011_eng_a4_2011-03.pdf); Jun 25, 2018.
- [4] Česla P., Česlová L., Fischer J.: Analýza tenzidů pomocí kapalinové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií, in Vytřas K., Šmidrkal J. (Ed.): XLV. seminář o tenzidech a detergentech, Sb. předn., str. 37-44. Univerzita Pardubice, Pardubice 2012.
- [5] Česlová L., Jandera P., Česla P.: J. Chromatogr. A 1247 (2012) 89-98.
- [6] Jandera P., Fischer J., Lahovská H., Novotná K., Česla P., Kolářová L.: J. Chromatogr. A 1119 (2006) 3-10.
- [7] Vytřas K., Dvořáková V., Zeman I.: Analyst 18 (1989) 1435-1441.
- [8] Vytřas K., Varmužová I., Kalous J.: Electrochim. Acta 40 (1995) 3015-3020.
- [9] Martínez-Barrachina S., Alonso J., Matia L., Prats R., del Valle M.: Talanta 54 (2001) 811-820.
- [10] Buschmann, N., Schulz, R.: Tenside, Surfactants, Detergents 30 (1993) 18-23.
- [11] Okada T.: Analyst 118 (1993) 959-971.
- [12] Vytřas K., Říha V., Kotrlý S.: Sb. Ved. Pr., Vys. Sk. Chemickotechnol., Pardubice 35 (1976) 41-56.
- [13] Vytřas K.: Amer. Lab., 11(2) (1979) 93-105.
- [14] Bezard J., Bugaut M., Clement G.: J. Am. Oil Chem. Soc. 48 (1971) 134-139.
- [15] Kormalı Ertürün H. E., Mikysek T., Vytřas K.: Evaluation of empirical titration equivalents of certain types of industrial surfactants determinable by potentiometric titration with sodium tetraphenylborate. Tento sborník, str. 15-21.

