

~~~~~

***bepaling van anionische detergenten door meting van  
methyleenblauw actieve substanties***

~~~~~

INHOUD

1	TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	OPMERKINGEN.....	3
4	APPARATUUR EN MATERIAAL.....	4
4.1	APPARATUUR	4
4.2	MATERIAAL.....	4
5	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	4
5.1	REAGENTIA	4
5.2	OPLOSSINGEN	5
6	PROCEDURE	6
6.1	MONSTERVOORBEREIDING	6
6.2	BLANCO.....	6
6.3	EXTRACTIE	7
6.4	METING	7
7	KWALITEITSCONTROLE	7
8	REFERENTIES.....	8

1 TOEPASSINGSGEBIED

De bepaling van de methyleenblauwactieve stoffen (MBAS) laat een schatting toe van het anionisch detergentgehalte in water en afvalwater. Deze methode is bruikbaar voor drinkwater, oppervlaktewater en afvalwater.

De methode is opgesteld voor de bepaling van anionische detergenten van het sulfonaat- en het sulfaatype. Ze is bruikbaar voor MBAS-concentraties van 0,2 tot 2,0 mg/l. Bij hogere concentraties dient een geschikte verdunning te worden toegepast.

De detectielimiet bedraagt 0,05 mg/l MBAS, berekend als natriumlaurylsulfaat (LS).

Indien het gehalte de normwaarde (Vlarem II Bijlagen) overschrijdt, dan moet de specifieke LC-MS methode (WAC/IV/A/020) uitgevoerd worden ter bevestiging

2 PRINCIPE

De MBAS vormen met methyleenblauw, een kationische kleurstof, gekleurde complexen die extraheerbaar zijn met chloroform.

Dit gebeurt door ionpaarvorming van het MBAS-anion en het methyleenblauw-kation. De intensiteit van de resulterende blauwe kleur in de organische fase is een maat voor het gehalte aan anionische detergenten in het geanalyseerd watermonster.

Om storingen te vermijden worden de anionische stoffen na toevoeging van een neutrale methyleenblauwoplossing vanuit alkalisch milieu geëxtraheerd met chloroform. De bekomen chloroformfase wordt vervolgens met een zure methyleenblauwoplossing geschud. De afgescheiden organische fase wordt spectrofotometrisch gemeten bij 650 nm. De concentratie van de anionische detergenten wordt uitgedrukt in mg/l ten opzichte van natriumlaurylsulfaat (LS).

3 OPMERKINGEN

De te analyseren watermonsters mogen niet doorheen een schuimlaag genomen worden. Voor het bewaren gebruikt men zuiver glaswerk wat gespoeld is met methanol (5.1.10). Voor bewaring gedurende korte periode volstaat bewaren bij 4°C. Indien langer dan 24u bewaard, een conserveringsmiddel toevoegen. Toevoeging van 1% van een 40% formaldehydeoplossing is aan te raden voor periodes tot 4 dagen en chloroform (5.1.4) voor periodes tot 8 dagen.

De stalen dienen vrij te zijn van gesuspenderde deeltjes, dewelke verwijderd kunnen worden door vb. centrifugatie. Toch dient opgemerkt te worden dat ten gevolge van zo'n scheiding, surfactanten die geadsorbeerd zijn aan de gesuspenderde deeltjes bijgevolg niet meebepaald worden.

Zepen worden met de beschreven methode niet bepaald. Zepen, alkalische zouten van C₁₀₋₂₀ vetzuren (RCO₂)⁻Na⁺, zijn te zwak geïoniseerd om een extraheerbaar ionpaar te vormen.

Mogelijke negatieve interferenties worden veroorzaakt door de aanwezigheid van kationische detergenten en andere kationische materialen, zoals amines, omdat zij met methyleenblauw concurreren in het vormen van ionparen.

Mogelijke interferenties door niet-detergenten aanwezig in het te analyseren water kunnen optreden daar deze stoffen door vorming van chloroform oplosbare methyleenblauw-verbindingen te hoge waarden of door vorming van verbindingen met anionische detergenten te lage waarden geven.

Sulfides reageren met methyleenblauw met vorming van een kleurloos reductieproduct. Dit kan geëlimineerd worden door voorafgaande oxydatie met waterstofperoxide.

De verkregen anionische detergentgehalten wijken af indien ze in termen van gewicht worden uitgedrukt. Equimolaire hoeveelheden van 2 anionische detergenten met verschillende moleculaire gewichten geven gelijke kleuren in de chloroformlaag. Wanneer de resultaten moeten worden uitgedrukt in gewicht, dan moet het gemiddeld moleculair gewicht van het gemeten detergent gekend zijn of een kalibratiecurve gemaakt met die bepaalde component gebruikt worden. Omdat zulke gedetailleerde informatie gewoonlijk ontbreekt worden de resultaten gerapporteerd in termen van een geschikte standaardkalibratiecurve, vb. 0,65 mg MBAS/l (berekend als LS).

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 Apparatuur

- 4.1.1. spectrofotometer geschikt voor het uitvoeren van metingen bij een golflengte van 650 nm, lichtpad van 10 tot 50 mm
- 4.1.2. glascuvetten van 10 tot 50 mm

4.2 Materiaal

- 4.2.1. scheidtrechters 250 ml
- 4.2.2. statieven en klemmen
- 4.2.3. maatkolven 25, 50 en 1000 ml
- 4.2.4. maatcilinders 10, 100 ml
- 4.2.5. geïndiepte pipet van 10 ml
- 4.2.6. volpipetten 5, 10 ml
- 4.2.7. eppendorfpipetten
- 4.2.8. balans 0,01 g
- 4.2.9. analytische balans (0,1 mg)
- 4.2.10. trechters
- 4.2.11. watten

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

5.1 Reagentia

- 5.1.1. ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan $0,1 \text{ mS m}^{-1}$, equivalent met een weerstand groter dan $0,01 \text{ M}\Omega \text{ m}$ bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan $0,18 \text{ M}\Omega \text{ m}$ (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).
- 5.1.2. Natriumwaterstofcarbonaat, NaHCO_3
- 5.1.3. Natriumcarbonaat, Na_2CO_3
- 5.1.4. Chloroform, CHCl_3
- 5.1.5. Methyleenblauw, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot n\text{H}_2\text{O}$

- 5.1.6. Zwavelzuur, H_2SO_4 , 95%
- 5.1.7. ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 95%
- 5.1.8. natriumchloride, NaCl
- 5.1.9. ethylacetaat, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$
- 5.1.10. methanol, CH_3OH
- 5.1.11. natriumhydroxide, NaOH
- 5.1.12. Natriumlaurylsulfaat, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$
- 5.1.13. Dinatriumtetraboraat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- 5.1.14. fenolftaleïne
- 5.1.15. dodecylbenzeen sulfonic acid methyl ester, $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{S}$

5.2 Oplossingen

5.2.1. ethanolisch NaOH , 0.1M: los 4 g NaOH (5.1.11.) op in ethanol (5.1.7.) en verdun tot 1l met ethanol

5.2.2. Neutrale methyleenblauwoplossing: Breng 0,35g methyleenblauw (5.1.5.) over in een maatkolf van 1l, los op in ultra puur water en leng aan tot de maatstreep.
De oplossing minstens 24u op voorhand aanmaken. Ze is minstens 2 weken stabiel.

5.2.3. Zure methyleenblauwoplossing: breng 0,35g methyleenblauw (5.1.5.) over in een maatkolf van 1l, los op in $\pm 500\text{ml}$ ultra puur water, voeg 6,5 ml zwavelzuur toe (5.1.6.). Leng aan met ultra puur water tot 1l.
De oplossing minstens 24u op voorhand aanmaken.

5.2.4. Bufferoplossing, $\text{pH}=10$: Breng 24g natriumwaterstofcarbonaat (5.1.2.) en 27g natriumcarbonaat (5.1.3.) in een maatkolf van 1l. Los op in ultra puur water en leng aan met ultra puur water tot 1l.

5.2.4.a Als alternatief, vooral bij zeer hard water kan volgende buffer (5.2.4.3.) aangemaakt worden

5.2.4.1. Dinatriumtetraboraat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 0.05M

Los 19 g dinatriumtetraboraat (5.1.13) op in 1000 ml ultra puur water.

Deze oplossing is minstens 2 weken stabiel indien bewaard in glazen fles.

5.2.4.2. Natriumhydroxide (NaOH), 0.1M

Los 4g NaOH (5.1.11) op in 1l ultra puur water.

Deze oplossing is minstens 2 weken stabiel indien bewaard in glazen fles

5.2.4.3. Boraat, base oplossing:

meng gelijk volumes van tetraboraatoplossing (5.2.4.1) en de natriumhydroxide oplossing (5.2.4.2.)

de oplossing is minstens 1 weken stabiel indien bewaard in glazen fles.

5.2.5. dodecylbenzeen sulfonic zuur methyl ester (tetrapropyleentype), stock standaardoplossing:

weeg 400 tot 450 mg tot op 0.1mg nauwkeurig van docdecylbenzeen solfonic acid methyl ester (5.1.15.) in een rondbodemkolf en voeg 50ml van de ethanol NaOHoplossing (5.2.1.) en enkele kooksteentjes toe.Sluit de refluxcondenser aan en kook gedurende 1 uur. Spoel de condenser na afkoeling met 30 ml ethanol (5.1.7.) en voeg toe aan de inhoud van de kolf. Neutraliseer de oplossing met zwavelzuur (5.1.6.) tov phenolftaleine (5.2.6) tot kleurloos. Breng over in een 1l kolf en leng aan met ultra puur water. Deze standaard is minstens 6 maanden stabiel.

Opmerking: niettegenstaande dat bovenstaande standaard de voorkeur krijgt omdat het een niet hygroscopische standaard is mag ook een commercieel product gebruikt worden, vb. natriumlaurylsulfaat (5.1.12). In deze methode wordt gewerkt met deze laatste standaard. Het wordt aanbevolen om van de gebruikte standaard het watergehalte te bepalen en hiermee rekening te houden bij de berekening.

5.2.6. Phenolftaleine indicator: los 1,0 g phenolftaleine (5.1.14) op in 50 ml ethanol (5.1.7.) en voeg al roerend 50ml ultra puur water toe. Filtreer eventueel gevormde neerslag af.

5.2.7. Stock standaardoplossing natriumlaurylsulfaat (LS), 1000 mg/l(oplA): los 1000 mg natriumlaurylsulfaat (5.1.12) op in 800 ml ultra puur water en leng aan tot 1l.

5.2.8.standaard natriumlaurylsulfaat (LS) oplossing, 100 mg/l (oplB): pipetteer 2,5 ml uit de stockoplossing (5.2.7) in een maatkolf van 25 ml en leng aan met ultra puur water.

5.2.9.kalibratieoplossingen: bereid de werkstandaarden rechtstreeks in de scheitrechters:

- 0,2 mg LS/l:

pipetteer 200 µl uit oplB (5.2.8) in een scheitrechter en voeg 100ml ultra puur water toe.

- 0,5 mg LS/l:

pipetteer 500 µl uit oplB (5.2.8) in een scheitrechter en voeg 100 ml ultra puur water toe.

- 1 mg LS/l:

pipetteer 1ml uit oplB (5.2.8) in een scheitrechter en voeg 99 ml ultra puur water toe.

- 2 mg LS/l:

pipetteer 2 ml uit oplB (5.2.8) in een scheitrechter en voeg 98 ml ultra puur water toe.

6 PROCEDURE

6.1 Monstervoorbereiding

In een scheitrechter wordt een gekend volume van het watermonster gebracht. Bij een MBAS concentratie van 0,2 tot 2,0 mg/l wordt 100 ml monster genomen. Bij een MBAS-concentratie groter dan 2 mg/l wordt minder dan 100ml genomen en aangelengd tot 100ml.

6.2 Blanco

Bij elk reeks van stalen wordt een blanco mee geëxtraheerd.
Hierbij wordt het staal vervangen door 100 ml ultra puur water.

6.3 extractie

Per monster zijn er 2 scheitrechters nodig.

*1ste scheitrechter (extractie in alkalische oplossing):

Voeg aan het staal (6.1.), blanco of controlestandaard met een totaal volume van 100ml, 10 ml bufferoplossing (5.2.4), 5 ml neutrale methyleenblauwoplossing (5.2.2.) en 15 ml chloroform (5.1.4.). Extraheer, indien mogelijk horizontaal, gedurende 1 minuut.

Opmerking : het mengsel gelijkmatig en niet te hevig omschudden en de druk regelmatig via het kraantje aflaten.

Wacht tot volledige scheiding en draai lichtjes met de scheidtrechter tot alle druppeltjes op de wand in de oplossing verdwijnen, dit duurt ongeveer 2 minuten.

*2de scheitrechter (extractie in zure oplossing):

Voeg 110 ml ultra puur water en 5 ml zure methyleenblauwoplossing (5.2.3.) toe. Laat de heldere chloroformlaag (= de onderste laag) uit de 1ste scheitrechter hierin af. Extraheer gedurende 1 minuut (ook druk aflaten). Filtreer de chloroformlaag uit de 2de scheitrechter over een katoenen- of glaswol filter welke bevochtigd is met chloroform (5.1.4) in een 50ml kolf..

Herhaal de extractie in alkalische en zure oplossing tweemaal, maar met 10 ml ipv chloroform. Laat de chloroformfractie over dezelfde filter in de 50 ml kolf en leng nadien aan tot aan de maatstreep.

6.4 Meting

Meet de absorptie van de kalibratieoplossingen bij 650nm in cellen met een optische padlengte van 10 tot 50 mm tov chloroform en stel een kalibratiecurve op.

Indien de absorptie van de stalen bij een padlengte van 10mm kleiner is dan 0,1, worden de standaarden, blanco en stalen gemeten in 40 en 50mm cels .

Meet vervolgens de blanco's, stalen en controlestandaarden.

Het is niet noodzakelijk om bij elk reeks stalen ook een hele ijkreeks (5.2.9) mee te extraheren, wel wordt bij elke reeks een blanco en een willekeurige controlestandaard mee geëxtraheerd.

7 KWALITEITSCONTROLE

De waarde van de blanco mag niet hoger zijn dan 0,02 per 10 mm optische padlengte, anders zijn de reagentia of het glaswerk gecontamineerd.

Indien de waarde van de controlestandaard die geëxtraheerd is met een reeks stalen significant verschilt met de kalibratiewaarde voor die standaard dienen alle stalen, samen met een volledige reeks kalibratiestandaarden opnieuw geëxtraheerd te worden.

8 REFERENTIES

- ASTM:1998; Standard methods for the examination of water and wastewater, 20 th edition: 5540C: Anionic surfactants as MBAS p 5-47 tem 5-49
- DIN EN903: 1994;H24: Bestimmung von anionischen oberflächen aktiven stoffen durch Messung des Methylenbau-Index MBAS
- ISO 7875-1:1996 (E); Water quality, determination of anionic surfactants – part 1: determination of anionic surfactants by measurement of the methylene blue index (MBAS)