

De bepaling van anion-actieve detergenten volgens de Azuurblauw-methode

Op het Rijks Instituut voor de Volksgezondheid werden de anion-actieve detergenten tot voor kort bepaald volgens de methode van Longwell en Maniece [1], zoals deze in de Nederlandse normen is opgenomen [2]. Hierbij wordt de kleur gemeten van het complex dat anion-actieve detergentia vormen met methyleenblauw, welk complex vervolgens met chloroform wordt uitgeschud.

In de praktijk is deze bepaling echter nogal tijdrovend, hetgeen vooral bij routine-onderzoek bezwaarlijk is. Een veel vlottere en minder tijdrovende methode menen wij gevonden te hebben in die welke door Steveninck en Riemersma [3] wordt beschreven.

Het beginsel daarvan vertoont weliswaar enige overeenkomst met die van Longwell en Maniece, want het lijkt of er niets anders gewijzigd is dan dat het methyleenblauw is vervangen door azuurblauw. Bij de praktische uitvoering blijkt de nieuwe methode echter veel eenvoudiger te zijn, zodat een reële tijdswinst wordt verkregen. Door het oorspronkelijke voorschrift op enige punten te wijzigen kan de methode aan de bestaande apparatuur worden aangepast.

Door ons werden vervolgens verschillende facetten van deze bepaling nader bekeken, ten einde de bruikbaarheid ervan nader te toetsen.

Eigen onderzoek

Nadat een ijkromme was gemaakt, waarbij tetrapropyleenbenzozulfaat (TBS) als standaardstof werd gebruikt, werden de volgende proeven uitgevoerd.

Reproduceerbaarheid

Zoals uit tabel 1 blijkt, is de reproduceerbaarheid ruim voldoende.

TABEL 1

Type water	terugggevonden mg detergenten			totaal
	mg detergenten reeds aanwezig	mg detergenten toegevoegd	van de toegevoegde hoeveelheid	
voorbezonden	0.059	0.020	0.020	0.079
oppervl.	0.059	0.020	0.021	0.080
voorbezonden	0.049	0.020	0.023	0.072
T.N.O. sloot	0.032	0.030	0.030	0.062
nabezonden	0.041	0.030	0.034	0.075
oppervl.	0.025	0.030	0.035	0.060
oppervl.	0.025	0.050	0.050	0.075
oppervl.	0.048	0.030	0.031	0.079
oppervl.	0.041	0.030	0.032	0.073
oppervl.	0.032	0.030	0.030	0.062
oppervl.	0.032	0.050	0.050	0.080
oppervl.	0.022	0.050	0.054	0.076

SUMMARY

The determination of anionic detergents by the azure-blue procedure

Often the determination of anionic detergents is carried out by the methylen blue procedure. A less time-consuming method is published by Steveninck and Riemersma, using azure-blue. This procedure has many advantages, indeed, and we give here the results of our investigations about the interferences and other practical problems concerned. At the end the method is described in detail.

Vergelijkbaarheid

Ter vergelijking met de methode van Longwell en Maniece werden verschillende monsters volgens beide methoden bepaald. De uitkomsten hiervan zijn weergegeven in tabel 2.

TABEL 2

Soort water	mg detergenten/l	
	vlgs Longwell methode	vlgs Azuurblauw methode
nabezonden	3.6	4.0
T.N.O. sloot	7.8	6.4
nabezonden	2.5	2.0
oppervlakte	0.4	0.2
nabezonden	2.5	2.3
voorbezonden	10.0	10.0
nabezonden	5.4	5.6
nabezonden	5.4	5.4
oppervlakte	1.5	1.8
nabezonden	7.5	7.3
pasveer	0.6	0.6

Extractie

In tegenstelling tot de methode van Longwell, worden de uitkomsten bij deze bepaling niet beïnvloed door het aantal keren uitschudden.

Telkens uitgaande van 0,3 mg TBS in 50 ml water werden de volgende resultaten verkregen.

- A. Uitgeschud met 1 x 20 ml chloroform - Extinctie 200
Uitgeschud met 1 x 15 en 1 x 10 ml chloroform - Extinctie 205
Uitgeschud met 2 x 10 en 1 x 5 ml chloroform - Extinctie 200

Volume water dat in behandeling wordt genomen

De grootte van het volume water heeft, binnen zeer ruime grenzen, geen invloed op de uitkomst van de bepaling. Een reeks bepalingen ingezet met 20 tot 100 ml water waarin eenzelfde hoeveelheid TBS, gaven geen aanwijsbare verschillen.

Bij volumina boven de 100 ml worden echter te lage uitkomsten gevonden. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat te veel van het gevormde chloroform-complex in de waterige laag achterblijft.

Invloed van de hoeveelheid Azuurblauw

Een reeks bepalingen, uitgevoerd met resp. 0,5 - 1 en 2 ml azuurblauw, doch met constant volume en gelijke hoeveelheden TBS, gaven dezelfde uitkomsten.

Invloed van de pH

Het milieu, waarbij de bepaling wordt verricht, dient zuur te zijn. Men bereikt dit door aan de hoeveelheid monsters,

zonodig aangevuld tot 50 ml, 5 ml 0,1 M H₂SO₄ toe te voegen.

De resultaten van een serie bepalingen, waarbij de pH varieerde van 1,9 tot 12, maar steeds met een constante hoeveelheid TBS, zijn weergegeven in tabel 3.

TABEL 3

pH van de bepaling	Extinctie	Kleur
pH 12.—	760 - 760	paars
pH 7.1	500 - 500	blauw-paars
pH 6.0	395 - 385	blauw
pH 5.0	365 - 350	blauw
pH 4.0	340 - 340	blauw
pH 3.0	295 - 320	blauw
pH 2.4 (5 ml H ₂ SO ₄ 0.1 M)	295 - 290	blauw
pH 2.1 (10 ml H ₂ SO ₄ 0.1 M)	285 - 280	blauw
pH 1.9 (20 ml H ₂ SO ₄ 0.1 M)	275 - 280	blauw

In het oogspringend bij tabel 3, zijn de hogere extinctiewaarden, die bij hogere pH gevonden worden. Hier staat echter tegenover dat bij het verhogen van de pH, de blanco extinctiewaarden ook aanzienlijk stijgen, terwijl bovendien NO₃ gaat storen, zoals uit speciaal daarop gerichte proeven is gebleken.

Daar bij een pH < 3, de uitkomsten bij geringe pH-afwijkingen geen verschillen meer te zien geven, en de gevoeligheid dan nog groot genoeg is, verdient het de voorkeur in dit zure milieu te werken.

De invloed van NO₃⁻

Zoals uit tabel 3 blijkt heeft het NO₃-ion geen storende invloed op de bepaling.

TABEL 4

Hoeveelheid TBS in mg	Toegevoegde hoeveelheid NO ₃ ⁻ per liter	Extinctie
0.065	0	370
0.065	50	365
0.065	100	380
0.065	200	365
0.065	400	370
0.065	500	370
0.110	0	575 - 590
0.110	20	585
0.110	40	585 - 575
0.110	200	590 - 585

De invloed van NO₂⁻

Zoals uit tabel 4 blijkt, veroorzaakte het NO₂-ion aanvankelijk wel storing.

TABEL 5

Hoeveelheid TBS in mg	Toegevoegde hoeveelheid	Extinctie
0.03	0	175 - 180
0.03	5	165 - 150
0.03	10	135 - 155
0.03	20	130 - 125
0.03	50	100 - 90
0.03	30	180 - 180
0.03	100	170 - 180

De hier optredende storingen zijn onregelmatig en niet evenredig met de toegevoegde hoeveelheden NO₂. Tijdens deze serie bepalingen bleek dat na het uitschudden, en wanneer de chloroformlaag niet direct afgelaten werd, zowel de kleur van de waterige laag als die van de chloroformlaag zich ging verdiepen.

Hierop werd een reeks ingezet, waarbij de tijd, liggende

tussen uitschudden en aflaten, gevarieerd werd van 0 tot 30 minuten. De resultaten hiervan zijn weergegeven in tabel 6.

Conclusie

NO₂⁻ stoort niet indien tussen uitschudden en aflaten een wachttijd wordt aangehouden van minstens 25 minuten.

TABEL 6

Hoeveelheid TBS in mg	Hoeveelheid NO ₂ ⁻ /liter	Tijd tussen 2 bewerkingen	Extinctie
0.03	0	0 min	185 - 180
0.03	25	0 min	135 - 140
0.03	25	15 min	170 - 185
0.03	25	30 min	186 - 180
0.03	50	2 min	155 - 160
0.03	50	10 min	160 - 165
0.03	50	25 min	184 - 180

De invloed van SO₃⁻

Zoals uit tabel 7 blijkt stoort het SO₃-ion niet.

TABEL 7

Hoeveelheid TBS in mg	Hoeveelheid SO ₃ ⁻ /liter	Extinctie
0.03	0	185 - 185
0.03	20	195 - 190
0.03	50	195 - 185
0.03	100	180 - 195

De invloed van Cl₂ (vrij chloor)

Zoals uit tabel 8 blijkt heeft vrij chloor geen storende invloed.

TABEL 8

Hoeveelheid TBS in mg	Hoeveelheid Cl ₂ in mg/l	Extinctie
0.03	0	190 - 200
0.03	0.05	200 - 200
0.03	0.10	190 - 205
0.03	0.20	200 - 190
0.03	0.50	195 - 190
0.03	1.0	190 - 195
0.03	2.0	185 - 195
0.03	5.0	185 - 190

De invloed van S⁻²

Zoals uit tabel 9 blijkt heeft het sulfide-ion geen storende invloed.

TABEL 9

Hoeveelheid TBS in mg	Hoeveelheid sulfide mg/l	Extinctie
0.03	0	195 - 195
0.03	5	190 - 195
0.03	10	190 - 200
0.03	25	195 - 190
0.03	50	195 - 200

Voorschrift voor de bepaling van anion-actieve detergents in oppervlakte- en afvalwater volgens de azuurblauw methode

1. Beginsel

In zuur milieu vormen anion-actieve detergents met azuurblauw een complex, dat door middel van chloroform ge-

extraheerd wordt. De kleur van de chloroform-oplossing wordt spectrofotometrisch vergeleken met die van een overeenkomstig behandelde standaardoplossing (tetrapropyleenbenzolsulfonaat).

2. Reagentia

Azuurblauwoplossing Los 40 mg kleurstof (Azur A- fabriek George Gurr Lt, London S.W. 6) op in 100 ml gedestilleerd water, waaraan 5 ml 0.1 M H_2SO_4 is toegevoegd.

Zwavelzuur 0.1 M.

Chloroform.

3. Standaardcurve

Maak een standaardcurve door uit een 5 % tetrapropyleenbenzolsulfonaat-oplossing een serie oplossingen te bereiden die 0.01 tot 0.15 mg in 50 ml water bevatten.

Behandel deze oplossingen volgens de aangegeven werkwijze, meet de extincties en zet de gevonden waarden uit tegen de concentraties op een grafiek.

4. Hoeveelheid monster

Neem afhankelijk van het type water en de vervuilingsgraad tot maximaal 50 ml van het te onderzoeken monster in bewerking en vul zo nodig met gedestilleerd water aan tot 50 ml.

5. Werkwijze

Breng de gekozen hoeveelheid monster in een scheitrechter van 200 ml en voeg, na eventueel aanvullen tot 50 ml, 5 ml 0.1 M H_2SO_4 toe. Voeg na mengen 1 ml azuurblauw-oplossing toe en meng wederom. Na toevoegen van ongeveer 15 ml chloroform wordt 3 min krachtig geschud. Laat na ontmengen (wachtijd ongeveer 25 min) de chloroformlaag af in een droge maatkolf van 25 ml via een kleine trechter, voorzien van een wattenpropje.

Schud nogmaals gedurende 3 min met 10 ml chloroform en laat ook deze chloroformlaag na ontmengen af in het maatkolfje. Vul de maatkolf via het wattenpropje aan met chloroform en meet de adsorptie van het gevormde complex in een 1 cm cuvette bij een golflengte van 655 nanometer.

6. Berekening

Lees, met inachtneming van de hoeveelheid in onderzoek genomen water, het gehalte aan anion-actieve detergenten van de ijklijn af. Geef de uitkomst op tot 0.1 mg/l nauwkeurig.

Literatuur

1. *Analyst*, march 1955.
2. *Methoden voor het fysisch en chemisch onderzoek van drinkwater*; NEN 1056 (VI, 9).
3. *Analyt. Chemistry* 38 (1966) 1251.