

SUMMARY

The determination of Polyoxyethylene detergents in water

The determination of polyoxyethylene detergents in water can be carried out as follows. P.N.D. is extracted out of the waterphase with chloroform; after evaporation a blue coloured complex is made by adding ammoniumthiocyanide. The colour is measured spectrophotometrically.

De bepaling van polyoxiethyleen, niet ionogene, detergenten in water

Inleiding

De meeste huishoudelijke wasmiddelen bevatten als werkzaam bestanddeel een anionactieve stof. Daarnaast vinden voor speciale doeleinden ook kationactieve stoffen toepassing; in vele gevallen hebben zij, naast een reinigende, ook een bactericide werking.

Naast deze ionogene detergenten bestaat er nog een groep van niet-ionogene stoffen, waarvan de polyoxiethyleenderivaten de belangrijkste zijn. Zij worden gefabriceerd door toevoeging van ethyleenoxide aan een alcohol, amine of alkylfenolverbinding. Vooral de combinatie van gecondenseerde ethyleenoxide-groepen met gesulfateerde of gesulfoneerde alkylfenolverbindingen, komt vaak voor bij dit type van detergenten. Het aantal ethyleen-oxidegroepen kan variëren van 3 tot 15 (soms ook meer), met een gemiddelde van 9 per detergent.

Deze Polyoxiethyleen Niet-ionogene Detergenten (verder aan te duiden als P.N.D.) staan bekend om hun bestendigheid tegen biologische afbraak. Dit betekent dat zij een afvalwaterzuiveringsinstallatie ongehinderd passeren en dat zij in het oppervlaktewater lange tijd stand kunnen houden. Aangezien dit tot bezwaren aanleiding kan geven is het van belang om de afbreekbaarheid van P.N.D. in een actief-slibinstallatie te bestuderen, hetgeen ook op kleine schaal, als laboratoriumproef, kan gebeuren. Er is dan een bepalingsmethode voor P.N.D. nodig met een gevoeligheid van enkele milligrammen per liter.

N. T. Crabb en H. E. Persinger¹⁾ publiceerden in 1964 een methode, waarbij P.N.D., na voorafgaande extractie, wordt bepaald door middel van de complexvorming van de ethyleen-oxidegroepen met cobaltthiocyanide, gevolgd door meting van het blauwgekleurde Cobalt-P.N.D.-complex. Zij extraheerden het P.N.D. uit het water door middel van een 3 uur durende etherperforatie.

S. J. Patterson *ea.*²⁾ ontwikkelden een chromatografische bepaling voor P.N.D. in gezuiverd rioolwater en oppervlaktewater. Na uitvoerig onderzoek van verschillende extractiemogelijkheden komen zij tot de conclusie dat voor de kwantitatieve extractie van P.N.D. uit water, toevoeging van magnesiumsulfaat (uitzouting) en herhaald uitschudden met chloroform noodzakelijk is.

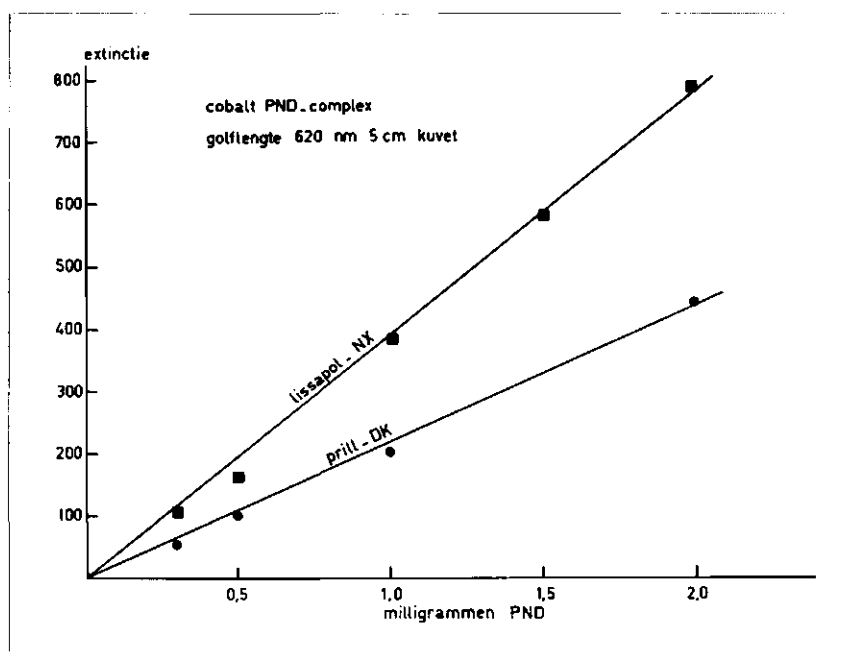
Bovengenoemde publikaties vormden het uitgangspunt voor ons onderzoek, dat leidde tot het opstellen van een bepalingsmethode voor P.N.D. in water. Voor routinebepalingen in een actief-slib-proef is de grote bewerkelijkheid van de chromatografische bepaling volgens Patterson *ea.* bezwaarlijk. Hetzelfde geldt voor de lange duur van de etherperforatie in de methode van Crabb en Persinger.

Wij combineerden beide methoden, door het P.N.D., na uitzouting, met chloroform te extraheren, het extractiemiddel vervolgens te verdampen en daarna de cobalt-kleurreactie toe te passen. Dit leidde tot een bruikbare methode.

Experimenteel

Wij voerden onze proeven uit met *Lissapol NX*, een ethyleenoxide-alkylfenolverbinding waarin 8 tot 10 ethyleenoxidegroepen voorkomen. Hoeveelheden, variërende van 0,5 mg tot 3,0 mg P.N.D. per 50 ml gedestilleerd water worden, na toevoeging van $MgSO_4$ -oplossing, geëxtraheerd met chloroform. De chloroform-extracten worden verzameld in een bekersglas, waarna de chloroform wordt verdampt. De indamprest wordt met cobaltreagens gemengd, waarna de inhoud

Grafiek 1 - Extinctiewaarden voor Lissapol NX en Prill D.K.



van het bekglas wordt overgebracht in een scheidrecther. Het gevormde cobalt-P.N.D.-complex wordt uitgeschud met chloroform waarna de extinctie wordt gemeten.

De verkregen reeks vertoont grote onregelmatigheid (tabel 1). Op deze wijze werkende werden dus nog geen goede resultaten verkregen, hetgeen wordt veroorzaakt doordat het cobalt-P.N.D.-complex een neerslag vormt, dat op de bodem achterblijft als de inhoud van het bekglas in de scheidrecther wordt gegoten. Bij naspoelen van het bekglas met chloroform trekt de kleur in de chloroform maar verdwijnt in de waterfase zodra de gekleurde chloroform aan de scheidrecther wordt toegevoegd. Kennelijk is het cobalt-P.N.D.-complex daarna nog slechts gedeeltelijk extraheerbaar.

Wij verwachtten daarom dat een rechtstreekse kleurextractie van het neerslag, onder vermijding van contact met water een vollediger extractie zou moeten opleveren.

Dit bleek inderdaad juist te zijn, hetgeen kan worden bevestigd door de cijfers van tabel 1. *Kolom A* geeft de extinctiewaarden van het met chloroform geëxtraheerde reagensafgietsel; *kolom B* die van de directe kleurextractie van het afgegoten neerslag.

Tabel 1

hoeveelheid Lissapol NX	extinctie	
	A	B
blanko	0	0
0,3 mg	0	110
0,5 mg	0	185
1,0 mg	0	390

In tabel 2, en in grafiek 1 zijn de extinctiewaarden weergegeven voor *Lissapol NX* en *Prill D.K.* (een P.N.D. dat we voor onderzoek naar biologische afbreekbaarheid voorhanden hadden), verkregen volgens de manier van rechtstreekse kleurextractie van het neerslag.

Tabel 2

hoeveelheid	extinctie	
	Lissapol NX	Prill DK
duplo 0,3 mg	105-115	55- 60
duplo 0,5 mg	185-190	112- 90
duplo 1,0 mg	390-390	208-200
duplo 1,5 mg	575-600	
duplo 2,0 mg	785-805	380-390
duplo 2,5 mg	935-945	
duplo 3,0 mg	1145-1145	

Samenvatting

P.N.D. kan in water worden bepaald door, na toevoeging van magnesiumsulfaat, te extraheren met chloroform. Na verdamping van het extractiemiddel wordt de indamprest met cobaltreagens gemengd, waardoor een blauw gekleurd cobalt-P.N.D.-complex wordt gevormd. Na afgieten van de overmaat reagens wordt uitgetrokken met chloroform, waarna de blauwe kleur spectrofotometrisch wordt bepaald.

Voorschrift

Reagentia

1) *Ammonium-cobalt-thiocyanide*, te bereiden door 7,5 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 50 g NH_4SCN in 250 ml gedestilleerd water op te lossen.

2) *Chloroform p.a.*

3) *Magnesiumsulfaat* Los 300 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a. in 500 ml gedestilleerd water op en was de oplossing tweemaal met telkens 80 ml chloroform door gedurende 1 min krachtig schudden. Verwijder de chloroform.

4) *Standaard P.N.D.-oplossing* Weeg nauwkeurig 1 g P.N.D. af en los dit in gedestilleerd water op tot 1000 ml. Verdun 20 ml van deze oplossing tot 200 ml met gedestilleerd water (1 ml = 0,1 P.N.D.). Behandel hoeveelheden van 5, 10, 15 en 20 ml, aangevuld met gedestilleerd water tot 50 ml in duplo, volgens onderstaande werkwijze. Zet de extinctiewaarden uit tegen de concentratie op grafiekpapier.

Werkwijze

Neem 50 ml water in bewerking. Breng deze hoeveelheid in een scheidrecther van 250 ml en voeg 50 ml magnesiumsulfaat toe. Extraheer driemaal met drie porties, ieder van 10 ml chloroform, door telkens gedurende 1 min krachtig te schudden. Verzamel de chloroformextracten in een bekglas van 100 ml. Spoel de scheidrecther telkens na met enkele ml chloroform.

Literatuur

- Crabb, N. F. en Persinger, H. E., „*The Determination of Polyoxyethylene Nonionic Surfactants in Water at Parts per Million Level*” *Journal American Oil Chem. Soc.* 1964 (41, 11) 752-755.
- Patterson, S. J. e.a., „*The Determination of Commonly Used Nonionic Detergents in Sewage Effluents and River Waters by a Thin-layer Chromatographic Method*” *Journ. Proc. Inst. Sew. Purif.* 1966, 2, 190-198.
- Rosen, J. M. en Goldsmith, H. A.; *Systematic Analysis of Surface Active Agents*” blz. 31.2.10 Interscience Publ. Inc. New York 1960.

Verdamp de chloroform op een kokend waterbad. Voeg aan de droogrest in het bekglas 3 ml cobaltreagens toe en meng door omzwenken. Giet het reagens volledig af en schud de achterblijvende druppels zoveel mogelijk uit het bekglas. Voeg 10 ml chloroform toe, meng en giet de chloroform via een trechttertje met kleine wattenprop in een buis. Herhaal de hierboven met 10 ml chloroform beschreven bewerking, doch nu met 7 ml.

Vul zonodig aan met chloroform tot 16 ml. Meet tenslotte de extinctie van het cobalt-P.N.D.-complex bij 620 nanometer in een 5 cm kuwet. Lees de P.N.D.-concentratie af op de ijkcurve.

Opmerkingen

Voor elke P.N.D.-verbinding dient een afzonderlijke ijkcurve te worden gemaakt. De kleurintensiteit van het cobalt-P.N.D.-complex is nl. niet alleen afhankelijk van de concentratie doch ook van de aard van de verbinding en met name van het aantal ethyleenoxidegroepen. De intensiteit neemt toe met de lengte van de ethyleenoxideketen. Een minimum van 6 ethyleenoxidegroepen is noodzakelijk voor een goede kleurvorming.

De lengte van een ethyleenoxideketen kan ruwweg worden bepaald door middel van een verhittingsproef³⁾.

De complexvorming met cobaltreagens is *niet* specifiek. Onder meer geven quaternaire ammoniumverbindingen (kationactieve detergenten) eenzelfde reactie.

Om deze reden en om zijn relatief geringe gevoeligheid, is de methode niet geschikt voor de bepaling van P.N.D. in effluenten en oppervlaktewater. Voor de bestudering van de biologische afbreekbaarheid van P.N.D.-verbindingen in actief-slib- of „die-away”-proeven is de bepalingsmethode goed bruikbaar.

De gevoeligheid van de bepalingen kan worden vergroot door uit te gaan van meer water en dit in te dampen tot 50 ml.