

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen
 (Gruppe H)
 Bestimmung der methylenblauaktiven und der
 bismutaktiven Substanzen (H 23)

DIN
38 409
 Teil 23

German standards methods for the examination of water, waste water and sludge; general measures of effects and substances (group H); determination of methylen blue active and bismut active substances (H 23)

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterungen).

1 Allgemeine Angaben

Als methylenblauaktive (MBAS) bzw. bismutaktive (BiAS) Substanzen werden grenzflächenaktive Stoffe bezeichnet, die in Wasch- und Reinigungsmitteln als synthetische, waschaktive Substanzen enthalten sind. Sie können auch in Abwässern aus der Textil- und Lederindustrie und der Metalloberflächenbehandlung vorkommen. Im folgenden Text werden diese Stoffe insgesamt als Tenside bezeichnet.

2 Quantitative Bestimmung

2.1 Bestimmung anionischer Tenside mittels Methylenblau (methylenblauaktive Substanz MBAS) (1)

2.1.1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist anwendbar zur Bestimmung geringer Gehalte anionischer Tenside vom Typ der Sulfonate und Sulfate (saure Schwefelsäureester) bei der Prüfung der biologischen Abbaubarkeit in Zu- und Abläufen von Kläranlagen sowie in Abwasser und Oberflächenwasser.

2.1.2 Grundlagen des Verfahrens

Das Verfahren beruht darauf, daß der kationische Farbstoff Methylenblau mit anionischen Substanzen blaue Salze bildet, die mit Chloroform extrahierbar sind. Zur Ausschaltung von Störungen werden die anionischen Stoffe zunächst aus alkalischer Lösung extrahiert; der Extrakt wird dann mit saurer Methylenblau-Lösung geschüttelt. Die abgetrennte organische Phase wird im Absorptionsmaximum bei 650 nm photometriert. Zur Auswertung der Messung bedarf es einer Eichkurve. Die dazu benötigte Eichlösung wird aus der Standardsubstanz Dodecylbenzolsulfonsäuremethylester (Tetrapropylentyp, MG 340) nach Verseifen zum Natriumsalz hergestellt. Die MBAS wird üblicherweise als Natriumdodecylbenzolsulfonat angegeben. Die im Abschnitt 2.1.7.2 angegebene Gleichung berücksichtigt dies.

2.1.3 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung der methylenblauaktiven anionischen Substanzen (H 23 - 1):

Verfahren DIN 38 409 - H 23 - 1

Fortsetzung Seite 2 bis 12
 Erläuterungen Seite 13

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

2.1.4 Störungen

Sind in dem Wasser außer anionischen auch kationische Tenside enthalten, so können sich äquivalente Mengen schwerlösliche Niederschläge bilden; sie entziehen sich dem analytischen Nachweis mit Methylblau.

Andere Inhaltsstoffe des Wassers können durch Bildung chloroformlöslicher Methylblau-Verbindungen zu hohe oder durch Bildung von Verbindungen mit den anionischen Detergentien zu niedrige Werte an anionischen Detergentien vortäuschen. Diese Störung läßt sich im allgemeinen ausschalten, wenn vor der analytischen Bestimmung die Tenside durch Ausblasen aus der Wasserprobe in eine Essigsäureethylester-Phase übergeführt und so von nicht grenzflächenaktiven Inhaltsstoffen getrennt werden. Die Ausblas-technik ist im Abschnitt 2.2.7.1 beschrieben.

Sulfid-Ionen werden durch Zusatz von Wasserstoffperoxid-Lösung unschädlich gemacht.

2.1.5 Geräte

- Scheidetrichter, Nennvolumen 250 ml, z. B. Scheidetrichter DIN 12 451 – L 250
- Meßkolben, Nennvolumen 50, 500 und 1000 ml, z. B. Kolben MS A 50, bzw. 500, 1000 DIN 12 664
- Meßzylinder, Nennvolumen 50 und 100 ml, z. B. Meßzylinder ME 50, bzw. 100 DIN 12 680
- Wägepipette, Nennvolumen 10 ml
- Vollpipette, Nennvolumen 25 ml, z. B. Pipette VP AS 25 DIN 12 691
- Rundkolben, Nennvolumen 250 ml, z. B. Kolben RANS 250-25 DIN 12 348
- Rückflußkühler, z. B. Kühler K 250-29 DIN 12 581
- pH-Meter
- Photometer mit Meßmöglichkeit bei $\nu = 650$ nm und Küvetten, Schichtdicke 1 bis 5 cm, z. B. nach DIN 58 963 Teil 2

Die für die Untersuchungen vorgesehenen Geräte sind nach gründlicher Reinigung mit Wasser mit alkoholischer Salzsäure, $w(\text{HCl}) = 10\%$, und anschließend noch einmal mit destilliertem Wasser intensiv zu spülen.

2.1.6 Chemikalien

2.1.6.1 Pufferlösung, pH-Wert 10:

24 g Natriumhydrogencarbonat, NaHCO_3 , zur Analyse, und 27 g Natriumcarbonat, Na_2CO_3 , zur Analyse, werden in destilliertem Wasser gelöst; die Lösung wird mit destilliertem Wasser im Meßkolben auf 1 l aufgefüllt.

2.1.6.2 Neutrale Methylblau-Lösung:

0,35 g Methylblau nach DAB 7 werden in 1 l destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung muß mindestens 24 Stunden vor Aufstellung der Eichkurve zubereitet worden sein. Das spektrale Absorptionsmaß (Extinktion) der Chloroformphase der Blindprobe, gemessen gegen Chloroform, darf bei 1 cm Schichtdicke den Wert von 0,02 nicht übersteigen.

2.1.6.3 Saure Methylenblau-Lösung:

0,35 g Methylenblau nach DAB 7 werden in 500 ml destilliertem Wasser gelöst; der Lösung werden 6,5 ml Schwefelsäure, H_2SO_4 , zur Analyse, $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$, zugesetzt. Danach wird die Lösung mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt. Die frisch angesetzte Lösung muß mindestens 24 Stunden vor der Aufstellung der Eichkurve zubereitet worden sein. Das spektrale Absorptionsmaß der Chloroformphase der Blindprobe, gemessen gegen Chloroform, darf bei 1 cm Schichtdicke den Wert von 0,02 nicht übersteigen.

2.1.6.4 Chloroform, CHCl_3 , zur Analyse, über eine Aluminiumoxid-Säule gereinigt

2.1.6.5 Dodecylbenzolsulfonsäuremethylester (Ester), $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{S}$

2.1.6.6 Ethanolische Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$

2.1.6.7 Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, rein

2.1.6.8 Schwefelsäure, $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$

2.1.6.9 Phenolphthalein-Lösung:

1 g Phenolphthalein wird in 50 ml Ethanol gelöst; der Lösung werden unter ständigem Rühren 50 ml destilliertes Wasser zugefügt. Ein etwa auftretender Niederschlag wird abfiltriert.

2.1.7 Durchführung

Die Wasserproben dürfen nicht durch eine Schaumschicht hindurch entnommen werden. Das zu untersuchende Wasser wird unmittelbar nach der Probenahme filtriert. Die ersten 100 ml des Filtrats werden verworfen. In einen Scheidetrichter wird ein abgemessenes Volumen der – soweit erforderlich – filtrierten neutralisierten Probe gegeben, deren Masse an MBAS zwischen 20 und $150 \mu\text{g}$ liegen soll. Bei einem geringen Gehalt an MBAS können bis zu 100 ml der Probe verwendet werden. Werden bei einem höheren Gehalt weniger als 100 ml eingesetzt, so wird die Probe mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Der Probe sind 10 ml Pufferlösung (2.1.6.1), 5 ml neutrale Methylenblau-Lösung (2.1.6.2) und 15 ml Chloroform (2.1.6.4) zuzusetzen. Die Mischung wird gleichmäßig und nicht zu heftig eine Minute geschüttelt. Die klare Chloroformschicht wird in einen zweiten Scheidetrichter abgelassen, der 110 ml destilliertes Wasser und 5 ml saure Methylenblau-Lösung (2.1.6.3) enthält. Die Mischung wird gleichmäßig und nicht zu heftig eine Minute geschüttelt. Die Chloroformschicht wird durch ein mit Chloroform angefeuchtetes Wattefilter in einen Meßkolben von 50 ml Nennvolumen filtriert.

Die Extraktion in alkalischer und saurer Lösung ist je dreimal auszuführen, wobei für die zweite und dritte Extraktion je 10 ml Chloroform anzuwenden sind. Die durch dieselbe Watte filtrierten und vereinigten Chloroformextrakte werden in dem Meßkolben mit Chloroform bis zur Marke aufgefüllt. Die hierfür notwendige Menge Chloroform muß zum Nachwaschen der Watte benutzt werden. Die Farbintensität wird mit einem Photometer bei 650 nm mit Küvetten von 1 bis 5 cm Schichtdicke gegen Chloroform als Vergleichslösung gemessen.

2.1.7.1 Blindprobe

Eine Blindprobe mit 100 ml destilliertem Wasser statt der Probelösung wird, wie im Abschnitt 2.1.7 angegeben, mit untersucht; der ermittelte Meßwert E_0 wird vom spektralen Absorptionsmaß E der Analysenprobe abgezogen. Unter den angegebenen Meßbedingungen soll das spektrale Absorptionsmaß E_0 der Blindprobe bei 1 cm Schichtdicke den Wert 0,02 nicht übersteigen; andernfalls sind die verwendeten Geräte und Chemikalien sorgfältig auf Verunreinigungen zu prüfen.

2.1.7.2 Aufstellen einer Eichkurve

Man wägt aus einer Wägepipette 400 bis 450 mg Ester (2.1.6.5) auf 0,1 mg in einen Rundkolben ein und fügt 50 ml ethanolische Natronlauge (2.1.6.6) und einige Siedeperlen hinzu. Nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers wird die Lösung eine Stunde lang gekocht. Nach dem Erkalten spült man Kühler und Schliff mit etwa 30 ml Ethanol und gibt diese Spülflüssigkeit zum Kolbeninhalt.

Anschließend neutralisiert man die Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthalein-Lösung mit Schwefelsäure (2.1.6.8), überführt die neutrale Lösung in einen Meßkolben, von Nennvolumen 1000 ml, und füllt sie mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf.

Von dieser Tensid-Stammlösung wird eine weitere Verdünnung hergestellt: Mittels einer Vollpipette werden 25 ml in einen 500 ml-Meßkolben übergeführt und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Die Massenkonzentration der Eichlösung ergibt sich aus der Gleichung:

$$\varrho = \frac{m \cdot f_1}{V}$$

Hierin bedeuten:

ϱ Massenkonzentration der Eichlösung an MBAS, in mg/ml

m Einwaage an MBAS, in mg

f_1 Faktor zur Umrechnung von Ester in MBAS: 1,0233

V Volumenkorrekturfaktor: 20 000 ml

Für die Eichkurve werden 1, 2, 4, 6, 8 ml Eichlösung entnommen und im Scheidetrichter mit destilliertem Wasser jeweils auf 100 ml aufgefüllt. Dann verfährt man weiter wie in Abschnitt 2.1.7 angegeben.

Eine Blindprobe ohne Vergleichssubstanz (Ester) wird gleichlaufend mit angesetzt und deren spektrales Absorptionsmaß E_0 jeweils von dem der Eichlösung abgezogen.

Die Eichkurve kann auch unter Verwendung des im Handel erhältlichen Natriumsalzes der Dodecan-1-sulfonsäure ($C_{12}H_{25}NaO_3S$) aufgestellt werden.

2.1.8 Auswertung

Die Auswertung wird nach folgender Gleichung vorgenommen:

$$\varrho = \frac{(E - E_0) \cdot f_2}{V}$$