

Methoden zur Bestimmung nichtionischer Tenside

Oliver Penz, Andreas Schaab, Karl Brunn

April 2002

Einleitung

Gestiegene Anforderungen an die Reinigungsqualität sowie die Standzeit und Beurteilung der Reinigungsbäder führten in den letzten Jahren zu intensiven Untersuchungen und Fortschritten auf dem Gebiet der Tensidbestimmung.

Besonderes Augenmerk wurde auf apparativ einfache aber sichere Methoden gelegt, die sich auch für einen Einsatz direkt am Reinigungsbad eignen. Eine Erweiterung der diskontinuierlichen in eine kontinuierliche Messung trägt den höheren Qualitätsstandards in der Reinigungstechnik Rechnung und ermöglicht eine permanente Kontrolle des Reinigungsbades.

Der vorliegende Technische Brief beschränkt sich auf die Beschreibung von Methoden, die in Labor und Praxis für die Konzentrationsbestimmung nichtionischer Tenside in sauren, neutralen und alkalischen Reinigungsbädern eingesetzt werden. Es sind dies hauptsächlich die nachfolgend aufgeführten Verfahren zur Bestimmung nichtionischer Tenside, da diese in der industriellen Teilereinigung den breitesten Einsatz finden.

- Chromatographische Methode
- Potentiometrische Titration
- Photometrische Methode
- Blasendrucktensiometrie

Weiterhin steht im Gegensatz zur klassischen Tensidanalytik nicht die stoffklassenspezifische Gehaltsbestimmung sondern die Erfassung der im Reinigungsbad vorliegenden oberflächenaktiven Substanzen im Mittelpunkt. Eine Darstellung aller in der Literatur¹ beschriebenen naßchemischen und spektroskopischen Labormethoden würde den Rahmen dieser Abhandlung sprengen - es sei hierzu auf die angegebenen Veröffentlichungen verwiesen.

¹ R. Wickbold: Die Analytik der Tenside, Chemische Werke Hüls AG, 2.Auflage, 1977
K. Kosswig, H. Stache: Die Tenside, Hanser Verlag, 1993

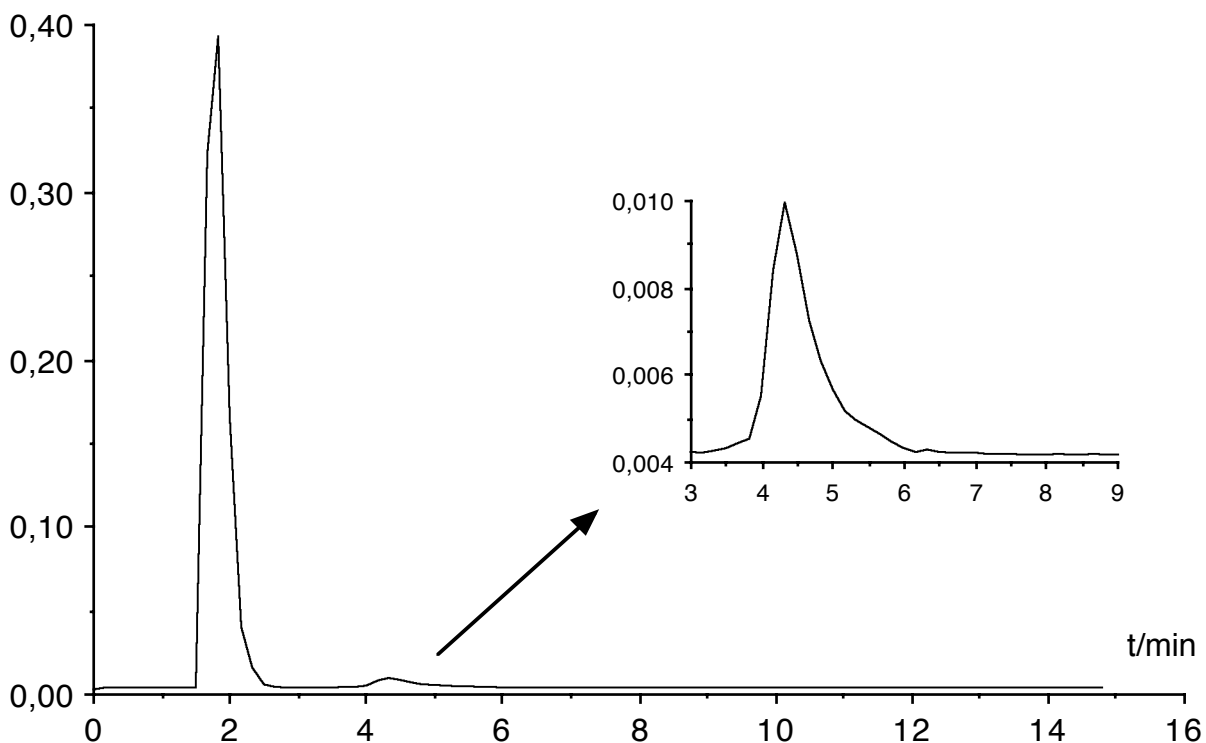
Chromatographische Methode

Für die Konzentrationsbestimmung nichtionischer Tenside mittels HPLC (**H**igh **P**erformance **L**iquid **C**hromatography) wird die zu analysierende Badprobe auf eine Trennsäule (organisch modifiziertes Silicagel) injiziert und mittels eines geeigneten Flußmittels (Eluent) von der Säule gespült.

Aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial und den damit verbundenen verschiedenen langen Verweilzeiten in der Säule, lassen sich die nichtionischen Tenside von den übrigen Lösungsbestandteilen (Builder, Emulgatoren etc.) trennen und anschließend selektiv detektieren. Die Detektion der Tenside bzw. Tensidgemische, z.B. Fettalkoholoxethylate, erfolgt durch Messung der Brechungsindexänderung mittels RI-Detektor im Vergleich zum reinen Eluenten.

Aus dem während der Laufzeit erhaltenen Chromatogramm kann durch Ausmessen der entsprechenden Peakfläche und Vergleich mit einem Standard, die Konzentration der Tensidkomponente der unbekanntenen Probe ermittelt werden. Eine Trennung nach unterschiedlichen EO-Gehalten ist mit dieser Methode nicht möglich, d.h. Gemische aus Fettalkoholoxethylaten gleichen Alkohols und unterschiedlicher Oxethylierungsgrade werden als Summenpeak ausgewertet.

Peakfläche in rel. Einheit



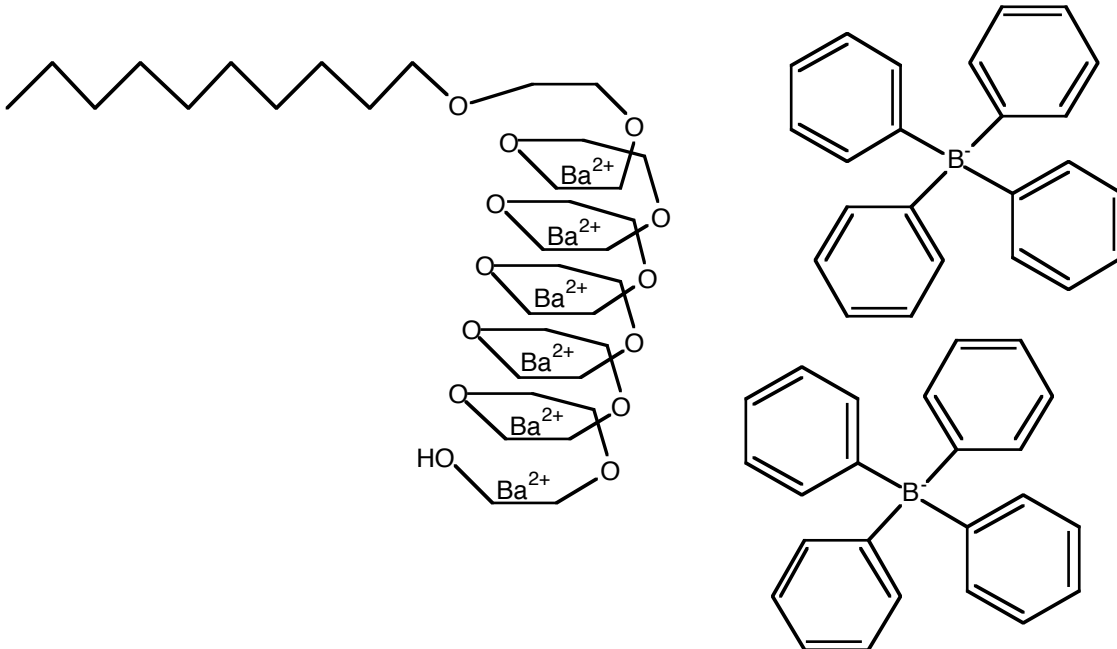
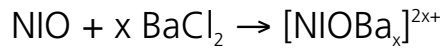
Säule: 250 mm x 4 mm ID
 Füllmaterial: RP-Säule 7 C18
 Druck: 150 bar
 Fluß: 1 ml/min

Temperatur: Raumtemperatur
 mobile Phase: Methanol/Wasser 85/15
 Detektion: Brechungsindex (RI)

Abb.: Chromatogramm

Potentiometrische Titration

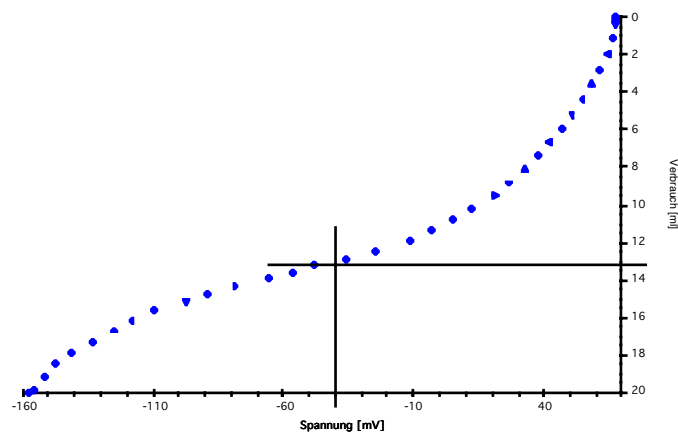
Durch Reaktion mit BaCl_2 lassen sich nichtionische Tenside (NIO) in einen pseudoionischen Komplex überführen.



Der gebildete Komplex kann durch Zugabe von Natriumtetraphenylborat (NaTPB) ausgefällt werden, wobei der Endpunkt der Fällungsreaktion (Potentialsprung) mit einer ionensensitiven Elektrode (z.B. von Metrohm AG) bestimmt wird².

Die Berechnung der Tensidkonzentration kann nicht direkt erfolgen, da nichtionische Tenside keine einheitlichen Substanzen sind und die Fällung mit NaTPB nicht streng stöchiometrisch erfolgt. Daher muß vor der eigentlichen Bestimmung zuerst ein Kalibrierfaktor ermittelt werden.

Abb.: Beispiel einer Titrationskurve



² Die tensidsensitive Elektrode besteht aus einer PVC-Membran, in die Ionophore (makrozyklische Verbindungen z.B. Kronenether oder offenkettige Polyether) eingelagert sind, durch die Ionen die sonst undurchlässige Membran passieren können.

Das Potential resultiert aus der Wechselwirkung von Ionophor in der Membran und dem Analyten in der Probenlösung und wird gegen eine Ag/AgCl -Referenzelektrode stromlos gemessen (Firmenschrift Metrohm).

Photometrische Methode

Mit Hilfe von Küvettentests lassen sich bei modernen Photometern (z.B. von Dr. Bruno Lange GmbH, Merck KGaA etc.) schnell und unkompliziert Konzentrationsbestimmungen verschiedenster Substanzen durchführen.

Hierbei wird die Lichtabsorption (monochromatische Strahlung) durch die in einer Küvette befindlichen Lösung gemessen. Absorbiert die Lösung Strahlung im sichtbaren Wellenlängenbereich, ist sie farbig und erscheint in der Komplementärfarbe des absorbierten Lichtes. Die Konzentration des gesuchten Stoffes korreliert mit der Intensität der Färbung und kann anhand einer erstellten Eichkurve ermittelt oder direkt am Photometer abgelesen werden.

Getestet wurde der Küvettentest LCK 334 (von Dr. Lange GmbH) zur Bestimmung nicht-ionischer Tenside, welcher durch seinen Meßbereich (0,01-2 % Standardtensid) zur Untersuchung von Reinigungsbädern geeignet ist.

Im Falle höherer Tensidgehalte wird die Lösung entsprechend vorverdünnt, für niedrigere Konzentrationen sowie für stärker verunreinigte Proben, welche höher verdünnt werden müssen, stehen empfindlichere Tests (z.B. LCK 333 mit einem Meßbereich von 0,003-0,2 % Standardtensid) zur Verfügung.

Die einzelnen Teströhrchen bestehen aus vorbereiteten Glasküvetten, welche bereits alle benötigten Reagenzien beinhalten und nur noch mit einem definierten Volumen Probelösung versetzt werden müssen.

Meßprinzip (am Beispiel von LCK 334):

Der Test beinhaltet zwei Phasen, wobei nicht-ionische Tenside (Oxethylate mit 3-20 Etherbrücken) zuerst in der wäßrigen Phase mit Cobaltthiocyanat unter Bildung farbiger Komplexe reagieren, die dann in Chloroform extrahiert werden.

Der gebildete Komplex absorbiert Strahlung der Wellenlänge von 620 nm (orange), die Chloroform-Unterphase erscheint dann in der Komplementärfarbe (blau) und kann im Photometer ausgewertet werden.

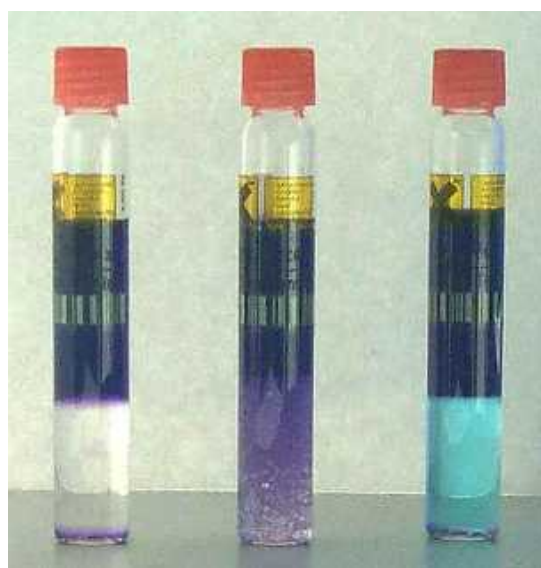


Abb.: Küvettentest LCK 334

(von links: Probe zupettiert, durchmischt, nach Extraktion -> farbiger Komplex in Unterphase)

Blasendrucktensiometrie

Bei der Blasendrucktensiometrie wird die Konzentration der Tenside über die Herabsetzung der Oberflächenspannung (σ) bestimmt.

Die Blasendrucktensiometrie ist ein dynamisches Verfahren, bei dem permanent neue Grenzflächen erzeugt werden (Blasen), an denen sich die grenzflächenaktiven Reinigerbestandteile anlagern. Die Oberflächenspannung ergibt sich aus dem zeitlichen Anlageungsvermögen, abhängig von der chemischen Struktur der oberflächenaktiven Substanz und ihrer Konzentration.

Eine Kapillare wird in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht (Reinigungsbad) und Luft eingeleitet. Durch den entstehenden Gasdruck bildet sich eine Blase an der Kapillare, deren Radius sich kontinuierlich verkleinert.

Wenn der Blasenradius gleich dem der Kapillare ist, erreicht der Gasdruck sein Maximum.

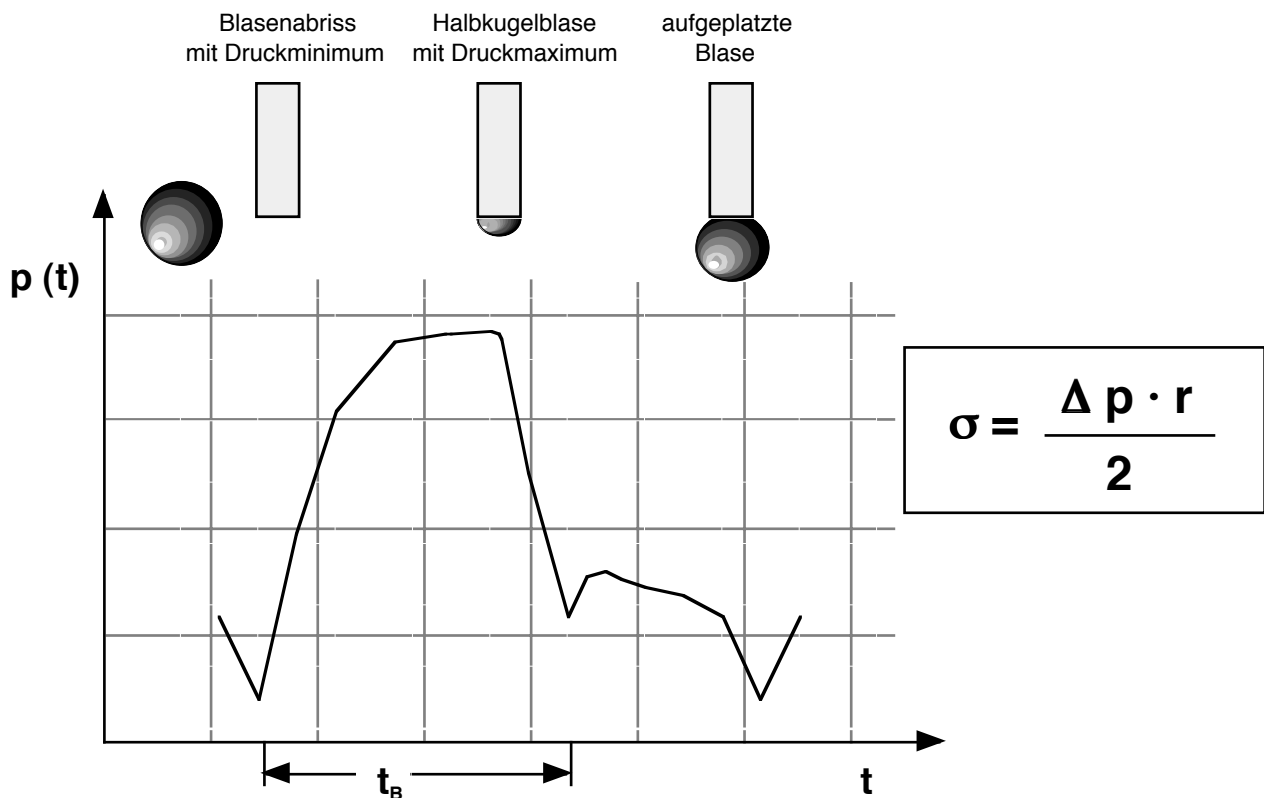


Abb.: Prinzip der Blasendrucktensiometrie

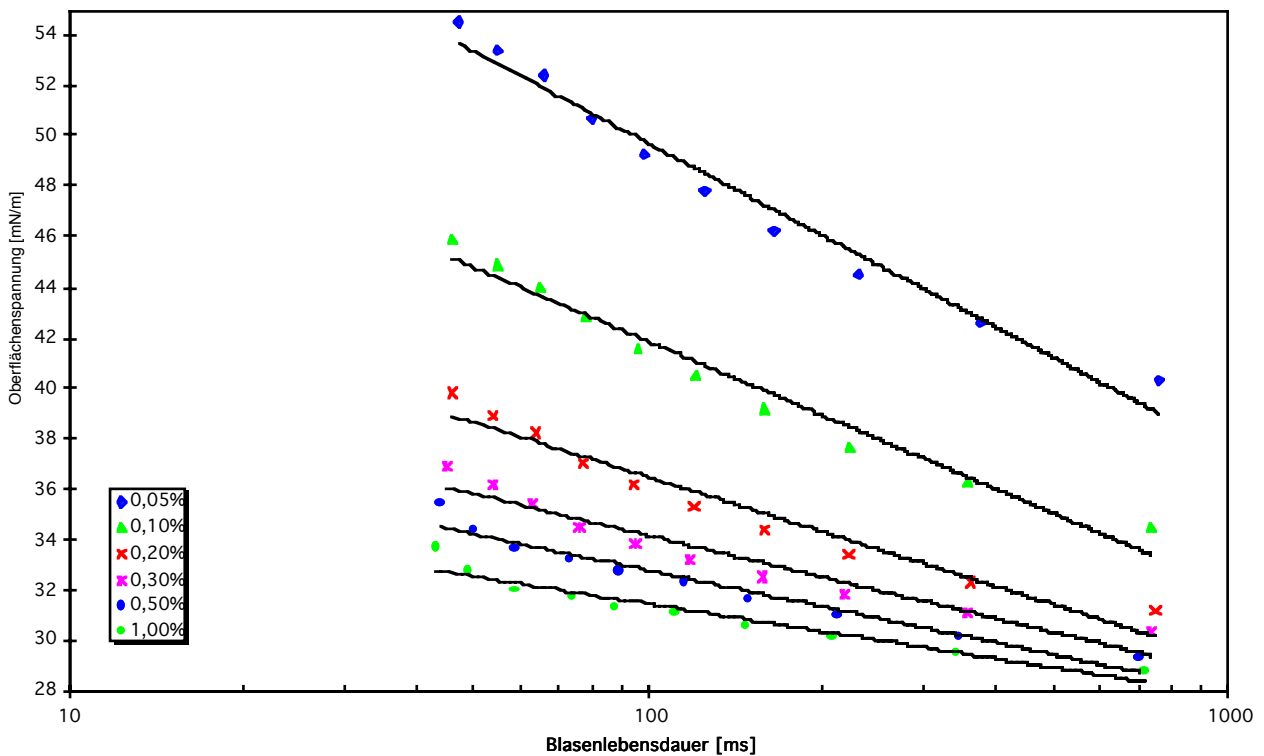


Abb.: Oberflächenspannung von SurTec 089 in Abhängigkeit von der Konzentration sowie der Blasenlebensdauer

Das bei den Untersuchungen verwendete Blasendrucktensiometer F10 der Firma SITA Meßtechnik GmbH eignet sich besonders für den mobilen Einsatz. Mittels direkter Bypass-Installation an Reinigungsbädern sind so auch automatisierte Messungen während des Prozesses und damit eine kontinuierliche Konzentrationsbestimmung der Tenside möglich (*Online-Messung*).

Abb.: Meßstandprototyp mit Blasendrucktensiometer SITA F10 und Meßzelle für Bypass-Betrieb



Messungen

In Reinigungsbädern werden nichtionische Tenside unterschiedlicher Strukturen (Grundgerüst, Kettenlänge, Oxethylierungsgrad, offen bzw. endgruppenverschlossen) und damit auch unterschiedlicher Eigenschaften eingesetzt. Daher ist es nicht generell möglich, Ergebnisse eines bestimmten Tensides auf eine ganze Gruppe anzuwenden.

Die in der Praxis eingesetzten Konzentrationen der untersuchten Tensidblends SurTec 089 sowie SurTec 086 liegen bei 0,2-1,0 Vol%. Durch Verbrauch und Verschleppung können geringere, durch Überdosierung höhere Konzentrationen auftreten, sodaß ein Meßbereich von 0-1,5 Vol% angestrebt wird.

Da die ermittelte Tensidkonzentration als Grundlage zur Badpflege und damit zur Berechnung der zur Nachdosierung benötigten Tensidmenge dient, ist eine Angabe der Meßergebnisse bis auf die erste Nachkommastelle ausreichend.

Um Aussagen über die Reproduzierbarkeit bei Einfluß möglicher Störgrößen zu erhalten (Gegenwart von alkalischen Buildern, Ölen, Emulsionen etc.), sind die nachfolgend aufgeführten Analysenergebnisse der vier verschiedenen Methoden entsprechend detaillierter dargestellt (inkl. Fehlerbetrachtung bei Mehrfachmessung sowie Tendenz zu Mehr- bzw. Minderbefunden).

Chromatographische Methode:

0,5 Vol% Tauchtensid SurTec 089			
	Ergebnis [Vol%]	Fehler [Vol%]	Tendenz
Lösung in VE-Wasser	0,50	±0,01	o
+ 3 Vol% alk. Builder	0,48	±0,02	-
+ 1 Vol% Mineralöl	0,50	±0,01	o
+ 2 Vol% Emulgator	0,50	±0,01	o
0,5 Vol% Spritztensid SurTec 086			
	Ergebnis [Vol%]	Fehler [Vol%]	Tendenz
Lösung in VE-Wasser	0,50	±0,01	o
+ 3 Vol% alk. Builder	0,40	±0,05	--
+ 1 Vol% Mineralöl	0,50	±0,01	o
+ 2 Vol% Emulgator	0,50	±0,01	o

Bei Gegenwart von Buildern kam es zu aufgesetzten, nicht genau auswertbaren Peaks, wodurch i. allg. ein Minderbefund an nichtionischem Tensid auftrat.

Die zugegebenen Mengen an Mineralöl sowie an Emulsion zeigten keinen Einfluß bei der Messung mittels HPLC. Dies bedeutet jedoch, daß die Qualität eines Bades bei zusätzlicher Ölbelastung nicht allein durch die Messung per HPLC beschrieben werden kann, da die Reinigungswirkung eines ölbelasteten Bades im Vergleich zu einem ölfreien Bad gleicher Tensidkonzentration niedriger ist.

Potentiometrische Titration:

0,5 Vol% Tauchtensid SurTec 089			
	Ergebnis [Vol%]	Fehler [Vol%]	Tendenz
Lösung in VE-Wasser	0,50	±0,02	o
+ 3 Vol% alk. Builder	0,50	±0,02	o
+ 1 Vol% Mineralöl	0,48	±0,02	-
+ 2 Vol% Emulgator	0,53	±0,02	+

0,5 Vol% Spritztensid SurTec 086			
	Ergebnis [Vol%]	Fehler [Vol%]	Tendenz
Lösung in VE-Wasser	0,50	±0,02	o
+ 3 Vol% alk. Builder	0,52	±0,03	+
+ 1 Vol% Mineralöl	0,49	±0,02	o
+ 2 Vol% Emulgator	0,53	±0,02	+

Insbesondere bei phosphathaltigen Buildern konnte beobachtet werden, daß es bereits bei Zugabe des BaCl₂-Reagenz zu Fällungen von Bariumphosphat kommt. Das ausgefällte Barium steht dann zur Bildung des Ba-Tensid-Komplexes nicht mehr zur Verfügung. Es empfiehlt sich im Falle phosphathaltiger Builder, deren Konzentration vor der Tensidbestimmung zu ermitteln und die zuzugebene BaCl₂ Menge entsprechend zu steigern.

Ähnlich der chromatographischen Methode zeigten Mineralöle keinen nennenswerten Einfluß auf die Meßergebnisse. Es ist eine quantitative Bestimmung der Ölkonzentration zu empfehlen, um die Reinigungswirkung eines Bades beurteilen zu können.

Emulgatoren (z.B. anionische Tenside aus Emulsionen) führten zu leichten Mehrbefunden. In der mit Emulgator versetzten Probe kommt es nach Zugabe von BaCl₂ zu einer Fällung. Bei weiterer Erhöhung der Emulgatorkonzentration stieg die Viskosität der Vorlage durch Fällungsprodukte so stark an, daß keine Messung mehr möglich war.

Photometrische Methode, Küvettentest LCK 334:

0,5 Vol% Tauchtensid SurTec 089			
	Ergebnis [Vol%]	Fehler [Vol%]	Tendenz
Lösung in VE-Wasser	0,50	±0,01	o
+ 3 Vol% alk. Builder	0,50	±0,01	o
+ 1 Vol% Mineralöl	0,53	±0,02	+
+ 2 Vol% Emulgator	0,46	±0,02	-

0,5 Vol% Spritztensid SurTec 086			
	Ergebnis [Vol%]	Fehler [Vol%]	Tendenz
Lösung in VE-Wasser	0,50	±0,01	o
+ 3 Vol% alk. Builder	0,50	±0,01	o
+ 1 Vol% Mineralöl	0,54	±0,02	+
+ 2 Vol% Emulgator	0,41	±0,02	--

Bei Zugabe von Mineralöl war ein leichter Mehrbefund feststellbar, welcher jedoch nicht mit der zugegebenen Ölmenge korrelierte, sondern auf die an der Küvetteninnenseite anhaftenden Öltropfen zurückzuführen war.

Emulgatoren beeinflussten die Messung erheblich und verursachten einen Minderbefund an nichtionischem Tensid. Mit steigender Emulgatorzugabe (>> 2 %) stieg zudem die Zeit der Phasentrennung des Küvettentests an, bis selbst nach Stunden keine Trennung mehr beobachtet werden konnte und somit keine Messung möglich war.

Blasendrucktensiometrie:

0,5 Vol% Tauchtensid SurTec 089 (20 °C)			
	Ergebnis [Vol%]	Fehler [Vol%]	Tendenz
Lösung in VE-Wasser	0,50	±0,01	o
+ 3 Vol% alk. Builder	0,50	±0,01	o
+ 1 Vol% Mineralöl	0,45	±0,02	--
+ 2 Vol% Emulgator	0,80	±0,10	+++
0,5 Vol% Spritztensid SurTec 086 (20°C)			
	Ergebnis [Vol%]	Fehler [Vol%]	Tendenz
Lösung in VE-Wasser	0,50	±0,03	o
+ 3 Vol% alk. Builder	0,50	±0,03	o
+ 1 Vol% Mineralöl	0,46	±0,02	--
+ 2 Vol% Emulgator	1,00	±0,20	+++
0,5 Vol% Tauchtensid SurTec 089 (70 °C)			
	Ergebnis [Vol%]	Fehler [Vol%]	Tendenz
Lösung in VE-Wasser	0,50	±0,05	o
+ 3 Vol% alk. Builder	0,50	±0,05	o
+ 1 Vol% Mineralöl	0,45	±0,05	-
+ 2 Vol% Emulgator	1,10	±0,25	+++
0,5 Vol% Spritztensid SurTec 086 (70°C)			
	Ergebnis [Vol%]	Fehler [Vol%]	Tendenz
Lösung in VE-Wasser	0,40	±0,10	-
+ 3 Vol% alk. Builder	0,40	±0,10	-
+ 1 Vol% Mineralöl	0,30	±0,10	--
+ 2 Vol% Emulgator	1,20	±0,25	+++

Da sich die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur ändert, ist es wichtig, diese während der Messung konstant zu halten. Werden Eichkurven erstellt, können Badproben anhand dieser Kurven nur bei gleicher Temperatur vermessen werden. Sollen Tensidbestimmungen direkt in der Anlage vorgenommen werden, müssen zuvor Eichkurven für die betreffende Temperatur erstellt werden.

Bei Temperaturen > 60 °C sowie bei stärkerer Badbewegung wird die Blasenbildung durch immer stärker werdende Konvektion bzw. durch die höhere Turbulenz beeinflusst, woraus ungenaue Meßwerte und damit deutliche Schwankungen in den Kurven resultieren.

Mineralöle erhöhen die Oberflächenspannung in den Probelösungen und verursachen Tensidminderbefunde, da das ölgebundene Tensid zur Verringerung der Oberflächenspannung nicht mehr zur Verfügung steht. Diese Beeinflussung ermöglicht im Gegensatz zu den vorangegangenen drei Methoden die Beurteilung eines Bades hinsichtlich der Reinigungsqualität. Emulgatoren erniedrigen die Oberflächenspannung und verursachen einen Tensidmehrbefund.

Zusammenfassung

Alle vorgestellten Methoden eignen sich zur Überwachung der Tensidkonzentration in Reinigungsbädern.

Die photometrische Methode sowie die potentiometrische Titration stellen durch ihre einfache Handhabung praktikable diskontinuierliche Alternativen zur Tensidbestimmung mittels HPLC dar, wobei das photometrische Verfahren aufgrund seines relativ geringen apparativen Aufwandes mit den niedrigsten Kosten verbunden ist.

Durch Messung der Oberflächenspannung mittels Blasendrucktensiometrie ist es möglich, kontinuierliche Tensidbestimmungen im Bypass zu Reinigungsbädern durchzuführen. Wegen des großen Einflusses aller oberflächenaktiven Substanzen auf die Messung, muß die Methode in Vorversuchen³ jeweils auf den spezifischen Prozeß (Reiniger, Verschmutzung, Anlagenparameter) angepaßt werden.

³ K. Brunn: Verfahrenssicherheit in der wäßrigen Reinigung, www.SurTec.com/Publikationen.html