



UMWELTANALYTIK- UND TECHNIK

Praktikum

Exposee

Praktikum an der Chemieschule Elhardt, Ludmillastr. In München

Alexander Voigts
alex.voigts01@gmail.com

SCRIPT ZUM PRAKTIKUM UMWELTANALYTIK UND -TECHNIK

INHALT:

Seite

1	Fehlergrenzen im Praktikum
2	Berechnung von Kalibrierkurven
4	Selbstgefertigte Teststreifen für klinische Untersuchungen
7	Bestimmung von Phenolen in Wasser nach Anreicherung und Farbstoffbildung
9	Quantitative Bestimmung von Phenol mittels Gibbs-Reagenz
10	Qualitative Bestimmung von Polycyclisch-aromatischen Kohlenwasserstoffen
12	Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (Mineralöl)
14	Untersuchung zu Waschmitteln/ photometrische Bestimmung kat. Tenside
17	Bestimmung von Cyanid-Spuren in Wasser
18	Turbidimetrische Bestimmung von Sulfat
19	Herstellung von Kohlenstoffmonooxid-Bestimmungsröhrchen
21	Stickoxide in Luft und Abgasen
23	Recycling von Metallen: Silber und Chrom
25	Messungen des Sauerstoffgehaltes
27	Untersuchungen zur Gütebeurteilung von Wasser und Abwasser
28	- pH-Wert / -spezifische elektrische Leitfähigkeit
29	- Trübung/Absetzverhalten / -Schlammparameter
30	- Mikroskopische Beurteilung des Belebtschlammes
32	- Kaliumpermanganat-Zahl
34	- Bestimmung von Fetten, Ölen, Seifen
35	Bodenuntersuchungen

Zusätzlich werden jeweils 2 Tage durchgeführt:

Radioanalytische Messungen in der Umwelt (bei WE)

Mikrobiologisches Praktikum (bei RM)

An einem Vormittag findet ein Besuch einer Kläranlage (o.ä.) statt.

Fehlergrenzen im Praktikum Umweltanalytik:

Im Praktikum kommt es häufiger zu Mißverständnissen hinsichtlich der Genauigkeit der Analyseergebnisse. Beim Quantitativen Praktikum sind Fehlergrenzen von 1 oder 2 % die Regel, hier jedoch liegen die Grenzen (je nach Versuch) mitunter deutlich höher!

Der Grund: erstens bestimmen wir Spuren von Wasserinhaltsstoffen (Fehler in der Versuchsdurchführung können sich vervielfachen), zweitens sind manche Stoffe schwer zu bestimmen oder das Verfahren ist zu ungenau.

Dazu ein paar Vergleiche: Nehmen wir an, an einer Wand brennt eine Glühlampe. Sie stehen mit einem guten, genauen Gewehr 10 m von der Wand entfernt und versuchen, die Glühlampe zu treffen. Treffen Sie genau den glühenden Draht in der Glühlampe, haben Sie "den wahren Wert der Analyse" gefunden. Treffen Sie "nur" den Glaskörper der Glühlampe, geht diese natürlich auch aus (der intakte Draht brennt nämlich durch), Sie haben den "wahren Wert" der Analyse innerhalb der Fehlergrenze von 1 - 2 % gefunden.

Diese Situation haben Sie im Quanti-Praktikum. Eine genaue Methode wie Titration oder Gravimetrie bei einer großen Analysenmenge (im Bereich 0,1 - 1 g) ergibt eine kleine Fehlergrenze. Ein "Danebenschießen" heißt dann z.B. Titrier- oder Wägefehler, der systematische Fehler der Verfahren ist gering.

Nun zur Umweltanalytik:

Bei manchen Bestimmungen (z.B. Nitrit und Aceton in der Analyse (klin.Chemie: Urin), verschiedene Phenole im Abwasser, Mineralöl im Wasser) sind die Konzentrationen nicht sehr niedrig: 10 mg Öl/l, einige Milligramm Phenole pro Liter, 0,1 - 5 % Aceton etc.

Zum einen ist nur eine qualitative Aussage gefragt, zum anderen nur halbquantitative Aussagen (Gehalt an Aceton oder Nitrit?). Die Bestimmungsmethoden sind daher dem Problem angepaßt, z.B. reicht eine ungefähre Angabe an Nitrit im Urin aus, um sagen zu können, es liegt beim Patienten eine bakterielle Entzündung vor oder nicht.

Vergleich: Sie stehen nun mit Pfeil und Bogen vor der Wand mit der Glühlampe (10 m entfernt). Ihr systematischer Fehler ist größer als mit dem genauen Gewehr. Trotzdem müssen Sie sorgfältig zielen (auch die halbquantitative Bestimmung ist genau durchzuführen!), um möglichst zu treffen. Die Fehlergrenze ist durchaus höher!

Andere Bestimmungen im Umweltanalytischen Praktikum sind Spurenbestimmungen (darauf muß nochmal deutlich hingewiesen werden!).

Dazu gehören die Bestimmung kationischer Tenside (1-10 mg/l), die Phenolbestimmung (10 - 100 µg/l) wie auch die Cyanid-Bestimmung. 10 µg/l entspricht übrigens der Konzentration von 1 Zuckerwürfel in rund 270000 Liter Wasser!

Die bei uns verwendeten photometrischen Bestimmungen sind bei sorgfältiger Durchführung sehr genau. Vergleich: Sie stehen mit einem Gewehr 100 m vor der Wand mit der Glühlampe. Ihr persönlicher "Zielfehler" (Zittern = Wägefehler, Ablesefehler, Pipettierfehler, Verdünnungsfehler) wirkt sich viel stärker aus, d.h. Sie haben eine größere Fehlergrenze.

Weiterhin gibt es Bestimmungen im Umweltpraktikum, die im unteren Spurenbereich angesiedelt sind (z.B. die Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, Bestimmung radioaktiver Teilchen). Hierbei sind wenige Nanogramm zu sehen (!) bzw. einzelne radioaktive Zerfälle sind meßbar.

Z.B. entspricht 10 ng PAH's in 100 g Fleisch 0,1 ppb (1 Zuckerwürfel in 27 Millionen Liter Wasser)!

Diese Bestimmung ist wie folgt zu vergleichen: Sie stehen 500 m von der Wand entfernt und es ist sogar Nebel aufgezogen. Der Nebel entspricht dem "Wust" von vielen verschiedenen Stoffen in der Extraktlösung, in der die Spur PAH's zu suchen ist. Hierbei können Sie nur noch den ungefähren Wert der Analyse finden!

Halten wir also fest: zum einen sind die Bestimmungsmethoden weniger genau als die, die Sie bis jetzt kennen. Zum anderen sind die zu bestimmenden Inhaltsstoffe in sehr geringen Mengen enthalten, also schwer zu finden. Daher die mitunter größeren Fehlergrenzen.

Man muß jedoch hier ganz klar sehen, daß viele der Umwelt-Bestimmungen gar nicht so exakt sein müssen.

Beispiel: 50 mg/l ist der Grenzwert an Nitrat im Trinkwasser. Wenn Sie nun einen Analysewert von 10 ± 2 mg/l Nitrat finden (20 % relat.Fehler, manche käuflichen Analysenverfahren sind durchaus so "ungenau"), so können Sie trotzdem sagen, daß das Wasser hinsichtlich des Nitratgehaltes Trinkwasserqualität hat.

Finden Sie einen Wert von 80 ± 2 mg/l (nur noch 2,5 % relat.Fehler), so liegt der Nitratgehalt über dem Grenzwert.

Probleme mit diesem Verfahren (2 mg/l Ungenauigkeit) haben Sie also nur dann, wenn die Analyse auf dem Grenzwert liegt.

Das gilt eigentlich für alle Wasserinhaltsstoffe, die in Untersuchungsämtern gemessen werden. Wundern Sie sich also **nicht** über größere Fehlertoleranzen, sondern eher immer **dann**, wenn jemand genau 62,3 mg/l gefunden hat, **ohne** den Fehler (plus/minus x mg/l) anzugeben.

Ein letzter Punkt: kann man manche Bestimmungsverfahren im Umweltpraktikum (z.B. die Dünnschichtchromatografie) nicht durch genauere Methoden ersetzen, bei denen der systematische Fehler kleiner ist? Selbstverständlich ja.

Aber: manche ungenauen Verfahren sind schnell und preiswert, eine höhere Genauigkeit ist auch gar nicht erforderlich. Wenn Sie mit dem billigen Pfeil und Bogen Ihr Ziel erreichen, ist ein teures Gewehr gar nicht nötig!

Allgemein läßt sich sagen: die Fehlermöglichkeiten (eigene wie systematische) nehmen überproportional zu, wenn die Konzentration des zu bestimmenden Stoffes in den Spurenbereich geht.

Versuchen Sie in Ihren Protokollen immer eine Fehlerbetrachtung durchzuführen und geben Sie keine zig Kommastellen im Analysenergebnis an, wenn der Fehler viel größer ist!

Berechnung von Kalibrierkurven

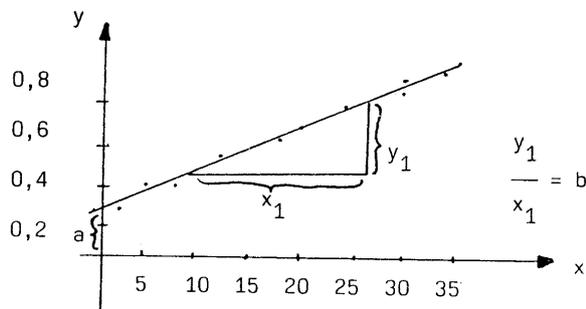
Wenn man eine Kalibrierkurve (z.B. Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration des zu bestimmenden Stoffes bei photometrischen Messungen) auf Millimeterpapier zeichnet, legt man die Gerade meist nach Augenmaß zwischen die Meßwerte, die ja nur im Idealfall auf der Geraden liegen.

Man kann jedoch die Kalibrierkurve auch mathematisch aus seinen Meßwerten berechnen, diese Gerade heißt dann Regressionsgerade.

Die allgemeine Gleichung einer Geraden ist: $y = a + b \cdot x$

(y-Achse, a= Achsenabschnitt (hier gleich Blindwert), b= Steigung der Geraden, x-Achse)

Bild:



Nun zur Berechnung:

In der Tabelle werden angegeben: die Konzentration x (z.B. in mg/l)
die Extinktion y (Zahlenwert)

Daraus werden verschiedene Werte berechnet, siehe nachfolgende Tabelle:

Konz. x	Extinktion y	x^2	x·y	$x-\bar{x}$	$(x-\bar{x})^2$	$y-\bar{y}$	$(y-\bar{y})^2$	$(x-\bar{x})\cdot(y-\bar{y})$
0	0,030	0	0	-15	225	-0,301	0,093	4,515
5	0,132	25	0,660	-10	100	-0,199	0,040	1,990
10	0,236	100	2,360	-5	25	-0,095	0,009	0,475
15	0,335	225	5,025	0	0	0,004	0	0
20	0,419	400	8,380	5	25	0,088	0,008	0,440
25	0,542	625	13,550	10	100	0,211	0,045	2,110
30	0,623	900	18,690	15	225	0,292	0,085	4,380
$\Sigma=105$	$\Sigma=2,317$	$\Sigma=2275$	$\Sigma=48,665$		$\Sigma=700$		$\Sigma=0,280$	$\Sigma=13,910$
$105/7$	$2,317/7$							
$\bar{x}=15$	$\bar{y}=0,331$							

Um die Tabelle auszufüllen, muß jeweils die Summe gebildet werden (z.B. werden die Konzentrationen zusammengezählt, Summe = 105), daraus bestimmt man dann z.B. \bar{x} . (Summe 105 geteilt durch die Anzahl der Konz. = 7).

Danach ergibt sich a und b zu:

$$b = \frac{\sum(x \cdot y) - \sum x \cdot \sum y / n}{\sum x^2 - (\sum x)^2 / n} \quad n = \text{Zahl der Meßwerte}$$

und $a = \bar{y} - b \cdot \bar{x}$ Hier also $b = 0,01987$ und $a = 0,033$

Aus den Werten läßt sich der Korrelationskoeffizient berechnen, der angibt, wie "nahe" die Meßwerte an der Regressionsgeraden liegen (je näher an 1, desto besser):

$$r = \frac{\sum(x-\bar{x}) \cdot (y-\bar{y})}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2 \cdot \sum(y-\bar{y})^2}} \quad \text{Hier: } r = 0,9936$$

Zu den nachfolgenden Versuchsbeschreibungen:

Wichtig ! Kontrollieren Sie den Schrankinhalt auf Vollständigkeit anhand der Liste !

1. SELBSTGEFERTIGTE TESTSTREIFEN FÜR KLINISCHE UNTERSUCHUNGEN

Viele Erkrankungen des Menschen bewirken eine Änderung des chemischen Haushaltes in den Körperflüssigkeiten, z.B. im Blut oder im Urin. Eine bekannte Tatsache ist z.B., daß Zuckerkrankte (Diabetiker) erhöhte Blutzuckerwerte haben (Glucosegehalt des Blutes) und daß ein Teil der Glucose mit dem Urin ausgeschieden wird.

In den Apotheken kann man Teststreifen kaufen, die bei Verfärbung mit dem Urin anzeigen, daß man Diabetes (Zuckerkrankheit) hat. Genauere Werte erhält der Arzt bei der Glucose-Analyse des Blutes im Labor. Zur Selbstüberprüfung reichen jedoch die Teststreifen völlig aus.

Zwei weitere Krankheiten, die sich durch Substanzen im Urin bemerkbar machen, sind die Nierenentzündung (dabei produzieren Bakterien, die von außen in die Niere gelangt sind, Nitrit) und die Phenylketonurie (dabei findet man ein Keton im Urin).

Nitrit-, **Aceton-** und **Glucose-**Teststreifen werden im folgenden hergestellt und überprüft (bei Nitrit und Aceton wird der Gehalt einer unbekanntes Analyse ermittelt).

DURCHFÜHRUNG:

Nitrit-Teststreifen: Zunächst werden 250 mg 1-Naphthylamin (Vorsicht, nicht auf die Haut bringen!) in einem 25 ml Meßkölbchen mit Eisessig in Lösung gebracht (ergibt eine rosafarbene Lösung).

Aus dem Fließpapier schneidet man 5 Streifen von 2 x 10 cm. Die Streifen werden in die Lösung (in einer Petrischale) getaucht (mit Pinzette!, nicht mit den Fingern anfassen) und im Abzug mittels Reagenzglasklammern zum Trocknen aufgehängt.

Als zweites Reagenz wird nun 250 mg Sulfanilsäure in ca. 20 ml bidest. Wasser in einem Bechergläschen in Lösung gebracht (dabei muß man vorsichtig erwärmen, bis alles in Lösung ist), danach in das zweite 25 ml Meßkölbchen überführt und nach Zusatz von 5 Tr. Eisessig mit bidest. Wasser auf 25 ml aufgefüllt.

Nachdem das mit 1-Naphthylaminlösung getränkte Papier trocken ist (ca. nach 1/2 Std.), trinkt man es mit der Sulfanilsäurelösung (auch hier nie mit den Fingern anfassen!) und trocknet im Abzug (dauert ca. 2 Stunden, in dieser Zeit kann man die anderen Teststreifen herstellen). Man erhält ein tiefrosa gefärbtes Testpapier.

Aceton-Teststreifen: Dafür werden zunächst jeweils 10 ml der folgenden Substanzen benötigt:

1. Eisessig 2. 25% Natronlauge (ansetzen) 3. konzentrierte Lösung an Dinatriumpentacyanonitrosylferrat(II) = $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ("Natriumnitroprussid").
Dazu spatelweise die Substanz in 10 ml bidest. Wasser unter Schütteln auflösen, bis sich eine tiefrote Lösung gebildet hat.

Nun werden von 9 Streifen Fließpapier (2 x 10 cm) jeweils drei in den Eisessig, drei in die Natronlauge und drei in die Komplexsalzlösung getaucht (nicht zusammenbringen!). Die überschüssige Flüssigkeit wird am Becherglasrand abgestreift und die Papiere werden in 3 Petrischalen getrennt im Trockenschrank getrocknet. Dabei darf das Natronlauge-Fließpapier nur schwach gelb werden, zwischendurch kontrollieren und rechtzeitig rausnehmen!

Während die Papiere trocknen, schneidet man sich die Trägerfolienstreifen zurecht (16 Stücke zu 2 x 7 cm).

Ansetzen der Verdünnungsreihen:

- Nitrit :** 750 mg Natriumnitrit, NaNO_2 , werden in einem 100 ml Meßkolben mit bidest. Wasser in Lösung gebracht. Wieviel mg NO_2^- pro l enthält diese Lösung?
Von dieser Stammlösung stellt man weitere Verdünnungen her mit folgenden Konzentrationen an Nitrit: 2500 mg NO_2^- /l, 500 mg/l, 250 mg/l, 50 mg/l.
Diese Lösungen werden in Bechergläser gefüllt.

2. **Aceton** : 5 ml Aceton (rein) werden im 100 ml Meßkolben mit normalem deionisierten Wasser aufgefüllt. Die 5 % Stammlösung wird zu folgenden Konzentrationen verdünnt: 2,5 % (also 1 Teil Stammlösung plus 1 Teil deion. Wasser), 1,25 %, 0,625 % und 0,312 %. Für die stärkste Verdünnung von 0,1 % werden 0,1 ml Aceton (Kolbenhubpipette) auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt.

Die Verdünnungen werden ebenfalls in Bechergläsern zur Messung bereitgehalten.

Fertigstellen der Teststreifen:

Die inzwischen getrockneten Reagenzstreifen (für die Aceton-Bestimmung also Essigsäure-, Natronlauge- und Komplexsalz-Streifen) werden in 2 x 2 cm große Stücke geschnitten (nicht mit den Fingern anfassen).

Nun legt man auf das untere Ende eines Folienstreifens ein Essigsäure-, auf dieses ein Natronlauge- und darauf ein Komplexsalz-Reagenzpapier und heftet das "Paket" mit 4 Heftklammern (im Quadrat) fest. Insgesamt stellt man 10 Aceton-Teststreifen her.

Für die Nitrit-Teststreifen (die restlichen 6 Folienstreifen) geht man ebenso vor, wobei zuerst ein unbehandeltes Stück Fließpapier und dann das rosafarbene Reagenzpapier auf die Folie geheftet wird. Restliches Testpapier aufheben!

ANALYSE:

Aceton-Bestimmung: Stellen Sie die Stammlösung und die Verdünnungsreihe auf und die unbekannte Analyse (angenommen eine Urinprobe) in einem Becherglas daneben. In die 7 Lösungen wird nun je 1 Teststreifen kurz eingetaucht und die Farbentwicklung 1 Minute abgewartet*. Die Farbe des Analyse-Teststreifens wird nun eingereicht, die Analysenkonzentration im Protokoll angegeben: zwischen x und y % oder näher bei z %.

Die übrigen Aceton-Teststreifen dienen als Ersatz (nur begrenzte Haltbarkeit, trocken aufbewahren).

Nitrit-Bestimmung: Auch hier werden die Stammlösung, die Verdünnungen und die unbekannte Analyse mit den Teststreifen vermessen. Angabe der Analyse wie oben!

Etwas genauere Aussagen als die Einschätzung mit dem Auge lassen sich mit einem "Teststreifen-Farblesegerät" erzielen. Hierbei wird Licht bestimmter Wellenlänge auf das gefärbte Testpapier geschickt, und das unterschiedlich reflektierte Licht mit einem Detektor vermessen. Das vorliegende Gerät dient zur Glucose-Messung in Blut (in kleinen Arztpraxen bzw. auch schon für Diabetiker für den Hausgebrauch erhältlich).

Um Nitrit zu bestimmen, müssen wir eine eigene Meßscheibe herstellen, kalibrieren und die Analyse dann vermessen. Zunächst wird aus dem Fließpapier eine Scheibe in der gleichen Größe der Glucosemeßscheibe geschnitten. Die Reagenzpapiere werden so in Streifen geschnitten, daß sie in das Gerät passen und dabei das Meßfeld voll bedecken.

Nun zur Kalibrierung:

Einstellen des Maximalwertes: ein Teststreifen wird für 2 Sekunden in die Stammlösung gehalten, kurz mit Krepppapier getrocknet und auf das Meßfeld gebracht, Deckel schließen! Meßscheibe bis zum Anschlag nach rechts drehen (Δ), mit dem rechten Knopf (drücken und drehen) den Zeiger auf Mittelstellung bringen. Messung sollte rasch erfolgen!

Einstellen des Minimalwertes (Blindwert): dasselbe mit bidest. Wasser, Meßscheibe dabei nach links bis zum Anschlag (λ), mit dem linken Knopf Zeiger auf Mitte bringen.

Nun die Verdünnungen der Reihe nach vermessen, dabei jeweils mit der Meßscheibe den Zeiger auf Mitte bringen und die jeweilige Konzentration auf der Meßscheibe anzeichnen. Bei Unklarheiten bitte fragen!

Meßkammer bitte zwischendurch immer auswischen!

*

Dabei die 3 Schichten mit einem Spatel kräftig zusammenpressen, um die entstehende Farbe nach oben zu transportieren.

Teststreifen auf Glucose im Urin:

Zur Herstellung dieser Teststreifen werden Enzyme eingesetzt, die ebenfalls chemische Reaktionen ermöglichen, welche zu Farbstoffbildungen führen. Getestet werden können wässrige Lösungen von Glucose (Traubenzucker), also z.B. Urin von Diabetikern. Es sollten dabei Konzentrationen von 0,5 - 2 % an Glucose erreicht werden.

Hierbei laufen folgende Reaktionen ab:

- die Glucoseoxidase katalysiert die Oxidation von Glucose mit Luftsauerstoff zu Gluconsäurelacton, wobei der Sauerstoff zu H_2O_2 reagiert.
- das Wasserstoffperoxid wandelt (katalysiert durch die Peroxidase) o-Tolidin in einen blauen Farbstoff um.

DURCHFÜHRUNG:

Puffer: 444 mg $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$ werden in einen 100 ml Meßkolben eingewogen sowie 3,12 g $NaH_2PO_4 \cdot 2 H_2O$. Auffüllen mit deion. Wasser.

Farbstofflösung: 20 mg o-Tolidin werden in 10 ml Ethanol gelöst (Becherglas).

Enzymlösung: 400 U (Units, hier 0,8 mg) Peroxidase und 200 U (hier 3,6 mg) Glucoseoxidase werden in 10 ml des obigen Puffers gelöst (Becherglas).

Vorsicht! Enzyme sind im Kühlschrank aufbewahrt, vor dem Abwiegen erst auf Raumtemperatur bringen; obige Mengen sind nur wenige "Krümel"!

Herstellung Reagenzpapier:

Das Fließpapier (3 Streifen) wird zunächst mit der Farbstofflösung bis zur Sättigung getränkt, kurz im Trockenschrank getrocknet, nach dem Abkühlen mit der Enzymlösung getränkt und, falls eine Aufbewahrung erfolgen soll, im Exsiccator getrocknet.

Für unsere Bestimmungen kann es auch im feuchten Zustand verwendet werden.

ANALYSE:

Zunächst werden Glucoselösungen mit folgenden Konzentrationen angesetzt:

0,5% , 1% , 2% .

Nun werden die 3 Teststreifen eingetaucht und die Farbstoffentwicklung abgewartet. Es entsteht eine türkise Verfärbung, je konzentrierter die Lösung, umso schneller.

Apothekenteststreifen:

Im Schrank befinden sich Teststreifen, die in Apotheken erhältlich sind und die auf mehrere mögliche Krankheiten hinweisen:

Leukozyten (weiße Blutkörperchen), Eiweiß, Urobilinogen, Bilirubin, Blut bzw. Hämoglobin (bei verschiedenen Nierenschäden); Nitrit (s.o.), Glucose (s.o.), Keton (s.o.).

Wenn bei einer routinemäßigen Urinuntersuchung positive Resultate vorliegen, kann danach gezielt weiter untersucht werden.

17.9.90

1. Selbstgefertigte Teststreifen für klinische Untersuchungen

Mit Hilfe von den herzustellenden Teststreifen können krankheitsspezifische Ausscheidungsgastoffe aus dem Urin nachgewiesen werden. Die Wirksamkeit dieser wird mit Hilfe von Analysen- und Vergleichsproben nachgewiesen. Es werden Teststreifen auf Nitrit, Aceton und Glucose hergestellt.

NO₂⁻

(bei Nierenentzündung)

Fließpapier wird mit Naphthylamin-Lsg. (250 mg / 25 ml) ^{eisessig} und nach Trocknen mit Sulfanilsäure (250 µg / 20 ml bidest. H₂O) getränkt, und nochmals 2 Stunden getrocknet.

Verdünnungsreihe:

Es werden NO₂⁻-Lösungen verschiedener Konzentrationen hergestellt. Es sollen zunächst 750 mg NaNO₂ in 100 ml bidest. H₂O im Meßkolben gelöst werden

Ben.: $n(\text{NO}_2^-) = n(\text{NaNO}_2) \cdot z(\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^-)$ (Rel. Gg. $\text{Na} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NaNO}_2$)
 \Rightarrow Rel. W. $z(\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^-) = 1$)

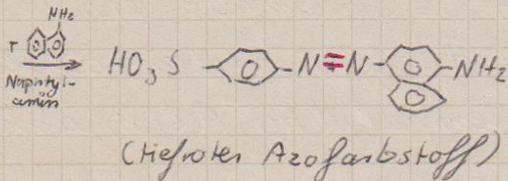
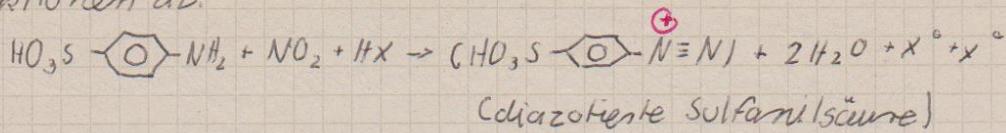
$$m(\text{NO}_2^-) = \frac{m(\text{NaNO}_2) \cdot M(\text{NO}_2^-) \cdot z(\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^-)}{M(\text{NaNO}_2)}$$
$$= \frac{750 \text{ mg} \cdot 46,006 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1}{68,995 \text{ g/mol}} \approx 500 \text{ mg (in 100 ml)}$$

Weitere Verdünnungskonzentrationen: 2500 mg/l; 500 mg/l; 250 mg/l; 50 mg/l

Analyse:

Man taucht in jede Lösung der Verdünnungsreihe so, wie einer Analysenlösung, die jeweils 1 Teststreifen (getränktes Fließpapier auf Trägerfolie befestigt). Letztere färben sich je nach Konzentration verschieden dunkel von

rosa nach rotbraun. Dabei laufen folgende chemische Reaktionen ab.



Der Teststreifen der Analyse zeigte die selbe Färbung, wie der, der auf einer Konzentration von $c(\text{NO}_2^-) = 2,5 \text{ g/l}$ hinweist.

für 1295 ml ✓

Eine genauere Möglichkeit den Wert der Analyse festzustellen, gibt das „Teststreifen-Farblesegerät“ schon das Eichen des Meßgeräts (Herstellung einer Skala durch Markierung von Blindproben- und Vergleichsprobenwert) mißlang, da die Ablesung der Werte nicht einwandfrei möglich war.

Aceton:

(bei Phenylketonurie)

Man tränkt 7 Filterpapier mit Eisessig, 25% NaOH-Lsg., konz. Natriumthiocyanid ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) (jeweils 10ml). Die entstandenen Streifen werden separat getrocknet. (Trachenschrank) (NaOH-Papier soll nur schwach gelb werden)

Verdünnungsreihe:

Es werden eine 5% (Stammlösung); 2,5%; 1,25%; 0,625%; 0,312% ^(weiter verdünnt) und 0,1% (mit Kolbenhubpipette)

Analyse:

Es werden wieder die Teststreifen (Trägerfolie mit übereinander angeordneten Einzelkomponentenpapieren) in Analysen-

und Verdünnungsreihenflüssigkeiten gehalten und nach den Färbungen der Analysen im Vergleich zur Verdünnungsreihe der Wert festgestellt.

$s(\text{Aceton}) = 1,25\%$ \checkmark hier 1%

Glucose

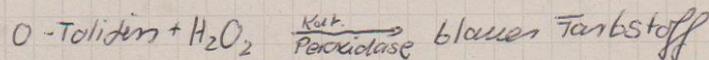
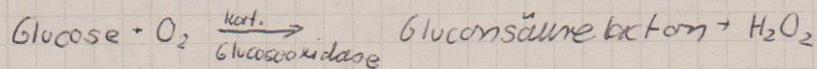
(bei Diabetes)

Es werden Fließpapierstreifen mit einer Farbstofflösung (20mg o-Tolidin in 10ml Ethanol) getränkt, getrocknet und mit einem zuvor hergestellten mit $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (444mg) und NaH_2PO_4 (3,12g) (in 100ml) gepufferten Enzymlösung (400 U/ml Peroxidase und 200 U/ml Glucoseoxidase (auf der Waage, wegen der geringen Masse, schwer einzuwiegen)) getränkt.

Analyse:

Es werden die Teststreifen in 0,5%; 1%- und 2%-ige Glucose-Lösung getaucht und die verschiedenen schnelle und intensive Türkisfärbung beobachtet.

Chemie:



2. BESTIMMUNG VON PHENOLEN IN WASSER NACH ANREICHERUNG UND FARBSTOFF-BILDUNG MITTELS DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE

Die chemische Substanzgruppe der Aromaten mit Hydroxygruppen am Benzolkern, also das Phenol und dessen Derivate, ist in erster Linie in industriellen Abwässern von z.B. Gaswerken, Kokereien oder chemischen Industrien (Phenole sind dort Ausgangsstoffe für Arzneimittel, Kunststoffe, Kosmetika und Farbstoffe) zu finden.

Phenolkörper sind aber auch natürliche Bestandteile von Pflanzen (z.B. im Lignin des Holzes) und können aus Zellstoffabläugen oder infolge Holzzersetzung in Oberflächenwässer einfließen.

Phenole sind in sehr unterschiedlichem Maße biologisch abbaubar. Sie haben in den meisten Fällen eine giftige (toxische) Wirkung auf Wasserlebewesen, reichern sich in Fischen an und führen zu einem unangenehmen Geschmack des Fischfleisches.

Geringe Mengen an Phenolen (vor allem das Phenol selbst und dessen Chloride) sind oft schon am Geruch zu erkennen. Einige Bakterienstämme sind phenolresistent und bauen diese ursprünglichen Bakteriengifte in der Kläranlage biologisch ab.

Aufgrund der sehr unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften und biologischen Wirkungen lassen sich eindeutige und differenzierte Aussagen über die Belastung an Phenolen nur bei Kenntnis der einzelnen Phenolkörper machen, d.h. analytisch nach einer Auftrennung und Einzelidentifizierung.

Konzentrationen von 0,1 - 1 mg/l an Phenolen sind am Geschmack und Geruch erkennbar. Der Grenzwert im Trinkwasser beträgt nach den EG-Richtlinien 0,5 µg/l bezogen auf das Phenol.

Prinzip: Die in Wasser in geringen Mengen gelösten Phenole werden zunächst angereichert (es erfolgt eine Adsorption der Phenole an einer hydrophoben Phase); nach Elution erfolgt in der nun konzentrierten Lösung eine Kupplung der Phenole mit einem aromatischen Diazoniumsalz und es bilden sich intensiv gefärbte Phenylazofarbstoffe. Die gebildeten Azofarbstoffe werden mittels Dünnschichtchromatografie getrennt und anhand ihrer Farbe bzw. ihrer Laufstrecke (R_f -Wert) durch Vergleichssubstanzen identifiziert.

DURCHFÜHRUNG:

Zunächst werden die Dünnschicht-Chromatografieplatten beschichtet. Dazu wird die alte Schicht heruntergeschabt (fließend Wasser) und die Glasplatten werden sorgfältig gesäubert (fettfrei mit Aceton!). Nun legt man 2 Glasplatten in das Beschichtungsgerät (bei Unklarheiten bitte fragen!). In einem Becherglas werden zu 30 g pulverförmigem Kieselgel 80 ml deion. Wasser gegeben und die Mischung wird gut gerührt, so daß sich die Klumpen auflösen, jedoch möglichst wenig Luft eingerührt wird.

Den Brei gießt man in den vorgesehenen Raum zwischen den senkrechten Metallplatten und schiebt die Glasplatten langsam aber stetig durch. Je gleichmäßiger die Schicht ist, desto besser die Trennleistung der DC-Platte. Die Platten werden im Plattenhalter bei Raumtemperatur getrocknet (damit der Gips abbinden kann, ca. 1/2 - 1 Std.) und durch anschließendes Erhitzen im Trockenschrank aktiviert.

Anreicherung der unbekanntenen Phenole aus der Wasserprobe:

Die Phenolkörper sind aufgrund des Aromaten deutlich hydrophob. Läßt man die Lösung mit den Phenolen über einen Feststoff (Kieselgel) laufen, der hydrophobe Reste enthält (chemisch gebundene Octadecylreste am Kieselgel), so werden die Phenole adsorbiert, das Wasser und andere hydrophile Stoffe laufen durch.

In unserem Fall verwenden wir das BondElut-System von Baker, wobei das Durchsaugen der wässrigen Phase über eine kleine Säule mittels Vakuum beschleunigt wird.

Säulenvorbehandlung: Um die Säule zu aktivieren (die hydrophoben Reste stellen sich auf wie die Haare einer Bürste!), wird zuerst 10 ml Methanol, anschließend 10 ml Wasser durch die Säule gesaugt.

Die Analyse in der Schliffflasche wird in einen Tropftrichter überführt, der so an ein Stativ gespannt wird, daß bei Öffnen des Hahnes die Analyse über einen Trichter in das Festphasenröhrchen tropfen kann.

Der Kasten mit aufgesetzter Säule, aber ohne Inhalt (Metallständer) wird an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen und die Analyse wird über die Säule gesaugt.

ACHTUNG: die Tropfgeschwindigkeit so wählen, daß die Säule weder trocken- noch überläuft!

Nach Beendigung wird kurz trockengesaugt und das Vakuum abgestellt. Der Behälter wird entleert und der Metallständer mit einem Reagenzglaschen hineingestellt. Das Gläschen muß natürlich an der Stelle sein, über der die Säule im Deckel steckt! Nun werden die adsorbierten Phenole zweimal mit je 3 ml Diethylether und zweimal mit je 3 ml Ethanol eluiert (Reagenzglas zwischendurch in ein Becherglas entleeren!).

Die gesammelten 12 ml organische Phase im Abzug eindunsten lassen oder zur Beschleunigung mit dem Fön einengen; nicht zu heiß machen!

Herstellung der Phenylazofarbstoffe:

Von den im Platz befindlichen 6 Phenolderivaten werden jeweils ca. 5 mg Substanz in ein Becherglas eingewogen und in 1 ml deion. Wasser in Lösung gebracht (event. etwas erwärmen, mitunter nicht alles löslich). Im 7. Becherglas wird 1 ml Wasser zur trockenen Analyse gegeben.

In der Zwischenzeit löst man 50 mg Echtrotsalz A 1 (= Anthrachinon-1-diazoniumchlorid, steht im Kühlschrank, erst kurz vor Gebrauch abholen und einwiegen) in ca. 20 ml deion. Wasser im 25 ml Meßkölbchen auf. Schwaches Erwärmen ist möglich, jedoch nicht zu stark, da Diazoniumsalze bei höherer Temp. zerfallen. Auffüllen auf 25 ml mit Wasser.

Zu den obigen 7 Phenollösungen gibt man nun je 1 ml Echtrotsalzlösung und je 1 ml einer 0,05 M NaOH (selbst ansetzen). Gut umschwenken und die Farbstoffentwicklung 10 Minuten abwarten.

Nun werden die Lösungen mit 0,5 ml einer 1 M Salzsäure angesäuert (die gebildeten Farbstoffe fallen dabei aus). Im kleinen Schütteltrichter werden die Farbstofflösungen anschließend mit je 5 ml Ether ausgeschüttelt, man erhält intensiv rot / orange gefärbte organische Phasen. Diese werden möglichst wasserfrei in Bechergläsern gesammelt (sauber arbeiten, nicht mischen, Schütteltrichter zwischendurch reinigen!) und der Ether wird im Abzug mit dem Fön soweit abgedampft, daß nur noch einige Tropfen der tiefrot gefärbten org. Phase übrigbleiben.

Dünnschichtchromatografische Trennung:

Die getrocknete, aktivierte DC-Platte wird markiert: 1,5 cm vom unteren Rand werden Punkte mittels Bleistift gesetzt (Schicht möglichst wenig zerkratzen). Insgesamt sind auf die Breite der DC-Platte 8 Proben aufzutragen: 6 Vergleichsproben und 2 x die Analyse.

Mittels einer Kapillare werden nun möglichst kleine Punkte (nur kurz auf tippen, Ether abdampfen lassen, erneut auf tippen) der Farbstofflösungen aufgetragen. Der Fleck muß intensiv gefärbt sein, aber nur einen Durchmesser von max. 5 mm haben. Bei der Analyse sollte man 2 verschieden große Mengen aufbringen. Schicht nicht zerkratzen!

Notieren Sie im Protokoll, welcher Farbfleck zu welchem Azofarbstoff gehört!

Entwicklung des Chromatogramms:

In die saubere, trockene (!) DC-Kammer wird eine Mischung aus 50 ml Chloroform und genau 1 ml Methanol gegossen und die DC-Platte wird vorsichtig hineingestellt. Das Laufmittel schon einige Zeit vorher in die Kammer füllen, um die dortige Luft zu sättigen. Beim Aufsteigen des Laufmittels werden die Farbstoffe unterschiedlich weit mitgenommen. Die Trennung ist beendet, wenn die Laufmittelfront ca. 2/3 der Platte erreicht hat.

Auswertung:

Platte der DC-Kammer entnehmen, Laufmittelfront mit Bleistift markieren und Laufmittel im Abzug verdampfen lassen. Farbflecken anzeichnen. Berechnung des R_F -Wertes: Laufstrecke eines Farbflecks (Mitte des Flecks) in cm geteilt durch die gesamte Laufstrecke des Laufmittels in cm ist der R_F -Wert für diese Substanz.

Welche zwei Phenolderivate befinden sich anhand des gleichen R_F -Wertes bzw. der gleichen Farbe in der Analyse?

3. QUANTITATIVE PHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG VON PHENOL MITTELS GIBBS-REAGENZ

Nach der qualitativen Bestimmung von Phenolen im letzten Versuch kann zur quantitativen Bestimmung des Phenols die Bildung intensiv gefärbter Indophenole aus Phenol und dem GIBBS-Reagenz (2,6-Dibromchinon-4-chlorimid) herangezogen werden. Die Farbintensität wird im Verhältnis zu einer Vergleichsreihe photometrisch vermessen.

Bei diesem Versuch können geringste Mengen an Phenol nachgewiesen werden (10 - 100 µg/l entspricht 10 - 100 ppb). So konnten z.B. kleine Mengen an Phenol im Abwasserbecken unserer Schule gefunden werden, nachdem am selben Tag im Organisch-präparativen Praktikum Phenol hergestellt wurde (aus Waschwässern etc.).

DURCHFÜHRUNG:

Zunächst werden folgende Lösungen angesetzt:

1 M Natronlauge: in einem 100 ml Meßkolben

Boratpuffer : 3,1 g Borsäure, 3,5 g Kaliumchlorid und 32 ml der 1 M NaOH werden zu 1000 ml mit deion. Wasser im Meßkolben aufgefüllt. Nun wird der pH-Wert einer Verdünnung (aus 5 ml des Puffers auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt) mit der pH-Glaselektrode (bei Unklarheit fragen!) überprüft: er muß zwischen 9,2 und 9,6 liegen.

GIBBS-Reagenz: 200 mg 2,6-Dibromchinon-4-chlorimid werden im 50 ml Meßkolben mit Ethanol in Lösung gebracht (einige Tage stabil). Für die Analysen werden 4,5 ml dieser Lösung auf 100 ml mit Ethanol verdünnt, diese Lösung ist nur am selben Tag zu verwenden.

Phenol-Stammlösung: Genau 100 mg Phenol werden im 100 ml Meßkolben mit deion. Wasser gelöst.

Phenol-Verdünnung: Genau 1 ml der Stammlösung wird im 1000 ml Meßkolben mit deion. Wasser verdünnt. 1 ml dieser Verdünnung enthält dann:µg Phenol.

Verdünnungsreihe: Es werden nun in die Schließflasken jeweils 100 ml eingefüllt (Verdünnungen im Meßkolben ansetzen und umfüllen):

	1. 100 ml deionisiertes Wasser als Blindwert		
selber errechnen, bei Unklarheit fragen!	2. 100 ml einer Verdünnung mit Phenolkonzentration	10 µg/l	
	3. 100 ml	"-"	20 µg/l
	4. 100 ml	"-"	50 µg/l
	5. 100 ml	"-"	100 µg/l
	6. 100 ml der unbekanntnen Analyse		
	7. 100 ml des "Chemieschul-Abwassers"		
	8. 100 ml Leitungswasser		
	9. 100 ml Bach- oder Isarwasser (mit Schöpfgerät holen).		

In jede Wasserprobe kommen nun je 10 ml Borat-Puffer und je 2 ml GIBBS-Verdünnung. Nach Umschütteln muß die Farbstoffentwicklung mindestens 2 Stunden abgewartet werden.

Nun wird der gebildete blaue Farbstoff im Schütteltrichter mit 24 ml n-Butanol während 3 Minuten ausgeschüttelt (zur Butanol-Messung das "Festfix"-Gerät auf die Butanolfflasche schrauben, siehe Gebrauchsanleitung). Die organische Phase wird in ein Becherglas abgelassen und mit Natriumsulfat wasserfrei gemacht (Menge je nach Bedarf, ca. 3 - 5 g).

MESSUNG: Die Extinktionsmessungen erfolgen bei 660 nm. Bedienungsanleitung des Photometers am Gerät.

Die ermittelten Extinktionen und die dazugehörigen Konzentrationen werden ins Meßwert-Heft übertragen. Die Auswertung erfolgt auf Millimeterpapier. Angabe der gesuchten Phenolkonzentrationen in µg/l.

Ansetzen eines Puffers mit pH 9,2 zur Eichung des pH-Meters:

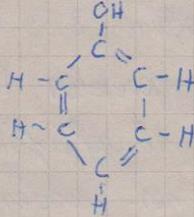
Man löst genau 1,920 g Natriumtetraborat in 100 ml deion. Wasser (Meßkolben).

pH 6,88: Man löst 0,895 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und 0,340 g KH_2PO_4 in 100 ml Wasser.

9.10.90 Quantitative Photometrische Bestimmung von Phenol
mittels Gibbs-Reagenz

Phenole sind aromatische Verbindungen, bei denen Hydroxygruppen am dem Benzolkern angelagert sind.

chemische Formel:



Vorkommen/Nutzen: Sie ~~kommen~~^{sind ein Bestandteil} im Lignin des Holzes. Aus ihnen können Arzneimittel, Kunststoffe, Kosmetika und Farbstoffe hergestellt werden.

Gefahren: Da sie nicht oft biologisch abbaubar sind und zum Teil im Abwasser vorkommen, können sie durch ihre toxische Wirkung auf Fische diese töten. Es gibt jedoch einige Phenolverbindungen, die Natur und alle Lebewesen in erheblichem Maße schädigen können (Pentachlorphenol, Dioxin)

Maßnahmen: Der kleinste Geruch (intensiv) oder Geschmack (in Fischfleisch) sollte den Menschen darauf aufmerksam zu machen, daß eine Gefahr droht. (ab $0,1 \text{ mg/l}$ erkennbar) (Grenzwert im Trinkwasser $0,5 \text{ µg/l}$) Phenole können durch resistente Bakterienfämme in Kläranlagen biologisch abgebaut werden.

Ziel des Versuchs: Um den Phenolgehalt im Wasser zu kontrollieren, kann er quantitativ per Dünnschichtchromatografie ermittelt werden. Photometrie ermittelt werden. Durch das zuzugebende Gibbs-Reagens bildet sich ein blauer Farbstoff

Durchführung: Aus 3,1g Bor säure, 3,5g Kaliumchlorid und 32 ml vorher angesetzter 1M Natriumlauge, was alles auf 1000 ml aufgefüllt wird, stellt man einen Puffer her. Dessen pH-Wert wurde mit einer pH-Glaselektrode überprüft. Er lag zwischen den geforderten Grenzwerten 9,2 und 9,6. Darauf stellt man durch Einwiegen und Verdünnen im Meßkolben eine ethanologische Lösung von 2,6-Dibromchinon-4-chlorid der Massenkonzentration 0,36g/l her. (Das Gibbs-Reagens) ^{erst nach} ~~Durch~~ ^{um} ~~mehrfaches~~ ^{vor} Verdünnen wird eine Vergleichsphenollösung von der ~~Massenkonzentration~~ Verdünnungshergestellt. ~~reihe~~ hergestellt. Zusätzlich werden eine unbekannte Analyse, Chemieschulabwasser (von Tag an dem im organisch präparativen Praktikum Phenol hergestellt wurde), Leitungswasser und mit einem Schöpfgerät aus der Jod entnommenem Wasser. Zu jeder Probe wurden 10 ml Borat-Puffer und 2 ml GIBBS-Verdünnung gegeben. Nun mußte 2 Stunden auf die Farbstoffentwicklung gewartet werden.

Danach wurde jede Probe 3 Minuten lang mit je 24ml n-Butanol ausgeschüttelt. Durch das „Festfix“-Gerät konnte n-Butanol in abgemessenen Mengen automatisch, wie in einem Spender, dazugegeben werden. Im Rechzglas wurde die abgetrennte Butanol-Phase mit Na_2SO_4 wasserfrei gemacht. Zuletzt wurden die Extinktionen der Proben photometrisch bei 660nm ausgemessen (Blindwert deionisiertes Wasser)

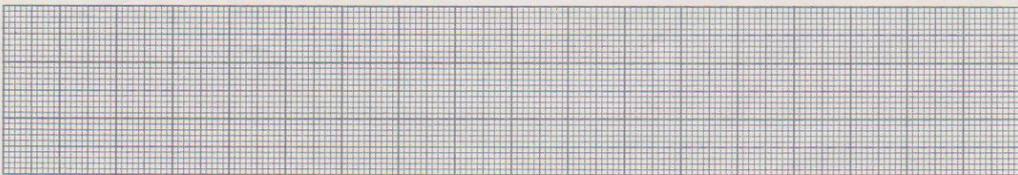
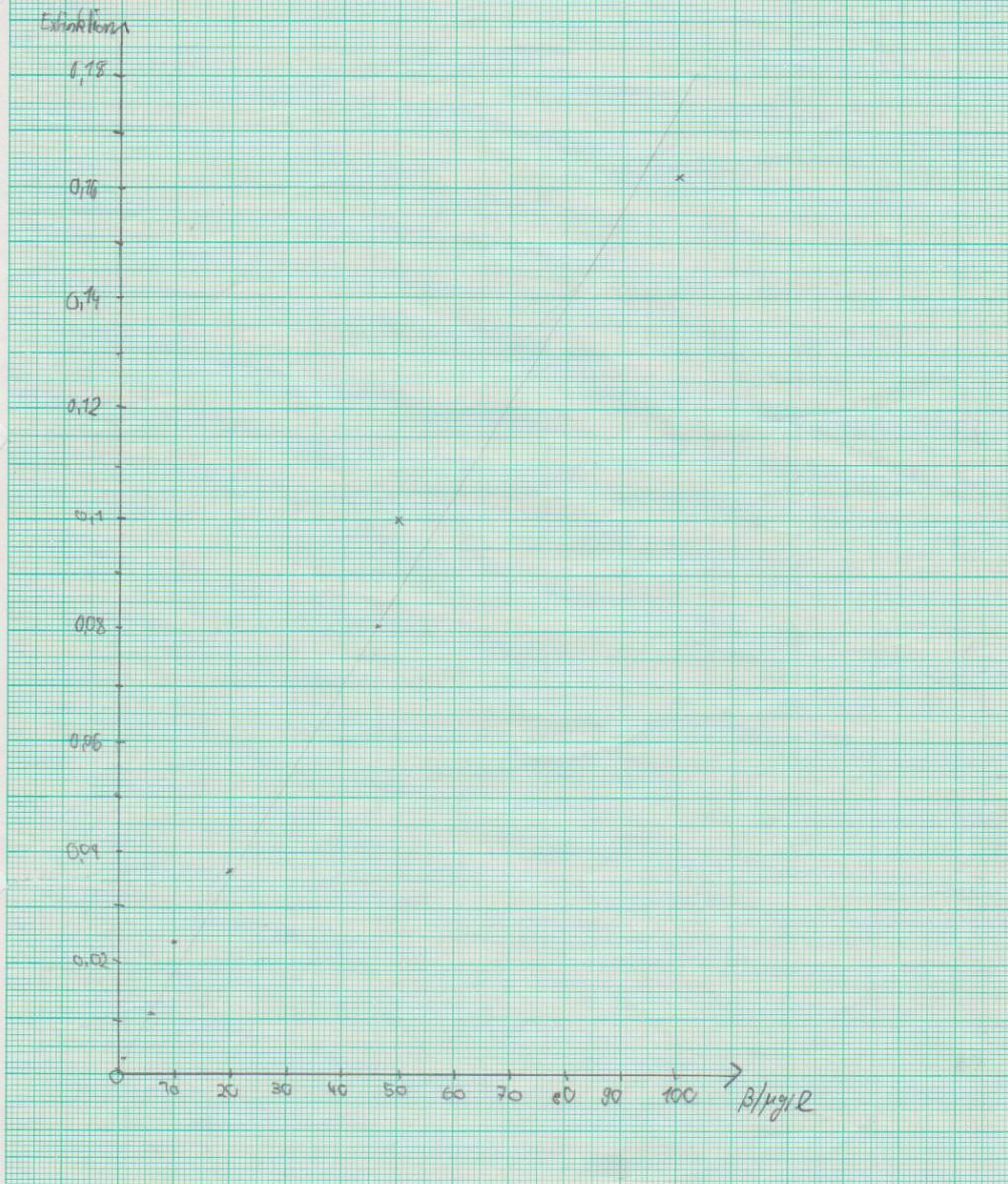
<u>Messwerte:</u>	<u>Lösung:</u>	<u>Extinktion</u>
	Analyse	0,081
	Chemieschulabwasser	0,011
	Leitungswasser	0,003
	deion. Wasser	0
	Phenol Lsg. $\beta = 100 \mu\text{g/l}$	0,162
	$\beta = 50 \mu\text{g/l}$	0,10
	$\beta = 20 \mu\text{g/l}$	0,037
	$\beta = 10 \mu\text{g/l}$	0,024

Graphische Auswertung:

Die Analyse enthält $46,5 \mu\text{g/l}$, das ^{stinkt} Chemieschulabwasser $6 \mu\text{g/l}$ und Mönchener Leitungswasser $1 \mu\text{g/l}$.

in Rot leeren

Extinktion in Abhängigkeit der Masse Phenol



4. QUALITATIVE BESTIMMUNG VON POLYCYCLISCH-AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN

Polycyclisch-aromatische Kohlenwasserstoffe (deutsche Abkürzung: PCA, gebräuchlicher ist die englische Abkürzung PAH von "polycyclic-aromatic hydrocarbon") kommen im Steinkohlenteer und im Ruß vor. Sie entstehen auch bei unvollständigen Verbrennungen und Verschwelungen, so z.B. im Dieselabgas, wo sie an Rußteilchen gebunden sind, oder bei der Verkohlung organischer Substanzen, z.B. beim Grillen von Fleisch (besonders bei runtertropfendem Fett und Brennstoffen wie Tannenzapfen). Natürlich findet man PAH's auch im Kondensat von Tabakrauch und im Straßenstaub (durch Dieselruß etc. bedingt).

Zu den PAH's gehören: Anthracen, Phenanthren, Pyren, Fluoranthren, Benzperylen, Chrysen, Coronen und, am bekanntesten, die Benzpyrene (1,2-Benzpyren, 3,4-Benzpyren).

PAH's finden sich in vielen Umweltproben. Aus Tierversuchen und statistischen Erhebungen ergeben sich deutliche Anhaltspunkte für die cancerogene (krebserzeugende) Wirkung der PAH's, vor allem der Benzpyrene, die Haut- und Lungenkrebs hervorrufen. Bei Bepinselung der Haut von Mäusen mit derartigen PAH'-Extrakten entstehen Hauttumore schon mit geringen Dosen.

In 1000 m³ Stadtluft lassen sich z.B. Mengen von 20 - 200 µg an Benzpyren feststellen. Für Trinkwasser wurde ein Grenzwert von 0,25 µg/l festgesetzt. Zur Bestimmung von PAH's aus der Luft, wo sie insbesondere an Staubpartikel gebunden sind, werden mindestens 100 m³ Luft durch ein spezielles Filter gesaugt. Diese Messung ist zeitlich und apparativ aufwendig.

In unserem Versuch werden zur Vereinfachung daher von vornherein Staubproben zur Untersuchung herangezogen. Ebenfalls wird Dieselruß direkt eingesetzt; außerdem wird Fleisch von einem Holzkohlengrill untersucht. Bei diesen 3 Proben werden die hydrophoben PAH's mittels Aceton in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert und nach einer Anreicherung auf DC-Platten aufgetragen. Es erfolgt eine Abtrennung der PAH-Spuren und eine Identifizierung durch Betrachtung unter UV-Licht, da die PAH's charakteristisch fluoreszieren.

Die PAH's im Tabakkondensat werden aus Chloroform, durch das Tabakrauch gezogen wurde, isoliert und ebenfalls auf DC-Platten getrennt.

WICHTIG: es handelt sich bei den Versuchen um **Spuren** an PAH's (10 - 500 ng!).

Durchführung:

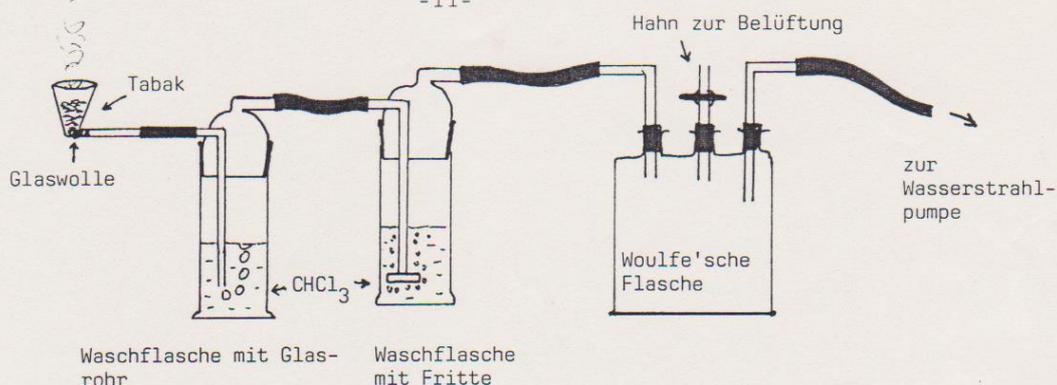
Zunächst werden die 3 Soxhlet-Apparaturen zusammengebaut: Heizplatte, Rundkolben 250 ml, Soxhlet-Aufsatz mit Papier-Extraktionshülse, Rückflußkühler. In die Rundkolben gibt man jeweils 150 ml Aceton und einen Siedestein, verbindet die Rückflußkühler untereinander mit Schläuchen und mit der Wasserleitung (Luftblasen vermeiden, sonst Fließrichtung umkehren). Heizplatten auf Stufe 2 stellen, auf guten Kühlwasserdurchlauf achten (Kontrolle nach einigen Minuten!), nach beginnendem Sieden wird die Apparatur 1 Stunde laufengelassen, um die Hülsen plus die Apparatur gut vorzuspülen. Nach Abkühlen wird das verwendete Aceton ins Spülaceton gegeben.

In der Zwischenzeit können die Proben vorbereitet bzw. gesammelt werden:

1. an einer vielbefahrenen Straße (besonders geeignet: Unterführung) werden 10 - 20 g Staub gesammelt (Schaufel und Besen).
2. aus einem Auspuff eines Dieselfahrzeugs werden 1 - 3 g Ruß gekratzt (Spatel, Reagenzglas).
3. mindestens 50 g Fleisch werden auf einem Holzkohlengrill zubereitet (bei schlechtem Wetter unter der Schule auf der Rückseite des Gebäudes), entweder so, daß man es noch essen kann (dann findet man meist keine PAH's) oder etwas ankohlen lassen (dann sind eher PAH's zu finden). Auch andere Brennstoffe können ausprobiert werden. Holzkohle immer mit den handelsüblichen Anzündern anbrennen lassen, **nie mit brennbaren Flüssigkeiten** wie Alkohol o.ä.!

Nun werden die 3 Proben in die Extraktionshülsen gegeben, 150 ml frisches Aceton in jeden Rundkolben gefüllt und 1 Stunde extrahiert (Stufe 2, Kühlung!).

Das Tabakkondensat wird in der nachstehend gezeichneten Apparatur gewonnen:



5 g Tabak werden in eine mit etwas Glaswolle versehene Glaspfeife gebracht und an obige Apparatur angeschlossen. Man stellt die Wasserstrahlpumpe an, schließt den Belüftungshahn und entzündet den Tabak am besten mit einem brennenden Holzspan. Wenn der Tabak brennt, wird der Belüftungshahn wieder geöffnet; man schließt nun jeweils für 3-4 sec (Rauch wird durch das Chloroform gezogen) und öffnet für 15 sec, um den Rauchvorgang nachzuahmen.

Wenn der Tabak abgebrannt ist, werden die beiden Chloroformphasen in den 500 ml Rundkolben gegeben und die Apparatur wird gereinigt (am besten mit Natronlauge).

Die erhaltenen Lösungen werden in den 4 Rundkolben (3 x Aceton, 1 x Chloroform) zunächst unter UV-Licht (366 nm) in der Dunkelkammer im Vergleich zu reinem Aceton betrachtet. Es sind deutliche Fluoreszenzen festzustellen, die jedoch auch von anderen Stoffen herühren können und nicht nur aufgrund der PAH's.

Anschließend engt man die Extrakte am Vakuumrotationsverdampfer auf ein Volumen unter 5 ml ein (Bedienung des Rotationsverdampfers erklären lassen!), wobei das abdestillierte Chloroform in den org. Rückstand muß, das Aceton jedoch ins Spülaceton kommt. Das Wasserbad am Rotationsverdampfer nur auf ca. 40° C aufheizen, da PAH's etwas flüchtig sind.

Die Extrakte werden in 4 Reagenzgläser gefüllt und auf 5 ml mit Aceton aufgefüllt. Unter UV-Licht sind jetzt sehr starke Fluoreszenzen zu sehen, jedoch kann mitunter der Ruß so viel Licht absorbieren, daß man die Fluoreszenz kaum erkennt.

Auf die Konzentrierungszone einer speziellen DC-Platte (bitte zusammen mit der PAH-Vergleichslösung abholen!) werden nun jeweils 100 µl der 4 Extrakte mittels Kolbenhubpipette aufgetragen und 10 µl der PAH-Vergleichslösung (enthält pro 1 µl 20 ng PAH-Gemisch) mittels GC-Spritze. Die 10 µl können auf einmal aufgetragen werden, die 100 µl müssen jedoch auf einige Male aufgetropft werden (zwischen durch Lösemittel verdunsten lassen), da die Tropfen sehr weit auseinanderlaufen. Nicht über die Konzentrierungszone laufen lassen!

Das Chromatogramm wird in einer DC-Kammer mit dem Laufmittelgemisch Hexan/Toluol (45 ml Hexan, 5 ml Toluol) entwickelt, an der Luft im Abzug getrocknet und unter UV-Licht ausgewertet.

BERECHNUNG: Die Helligkeit der Flecken unter UV-Licht ist ein Maß für die Masse an PAH's. Die Vergleichssubstanz enthält 200 ng an PAH-Gemisch. Schätzen Sie die anderen Massen dementsprechend ab und berechnen Sie die Gesamtmasse an PAH's im Extrakt (es wurden ja nur 100 µl genommen). Im Protokoll wird neben den R_f -Werten dann die Masse an PAH's pro g der Probe angegeben.

Zur Reinigung der Kolben kann Mucosal-Lösung verwendet werden (über Nacht stehen lassen).

5. BESTIMMUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN (MINERALÖL) NACH ANREICHERUNG DURCH KANAL-DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE

Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sind die Hauptbestandteile von Benzin und Mineralölen. Die einzelnen KW sind in Wasser unterschiedlich löslich, z.B. Benzol 1680 mg/l, Hexan 50 mg/l, Toluol 511 mg/l. Die Wasserlöslichkeit ist bei Anwesenheit von Detergentien wesentlich erhöht.

Das Einbringen von KW in Oberflächenwasser (Fluß, See, Meer) sollte vermieden werden, da Trinkwasser schon bei sehr geringen Mengen an diesen Substanzen im Geschmack erheblich beeinflusst wird.

Aufgrund der Flüchtigkeit und Verdampfbarkeit wird zwischen Benzin (hohe Flüchtigkeit), Ölen (mittlere Fl.) und hochsiedenden Ölrückständen (geringe Fl.) unterschieden.

Nur bei einer bestimmten Schichtdicke (0,3 - 3 µm) erkennt man KW, die auf Wasseroberflächen schwimmen, als bunt schillernde Ölflecken. Kleinere und größere Mengen an KW sind im Wasser mit dem Auge nicht erkennbar. Eine qualitative Analyse kann mit Öltestpapier erfolgen, eine quantitative, insbesondere die einzelnen Bestandteile untersuchende Analyse erfolgt nach Extraktion der Probe mit Tetrachlorkohlenstoff oder Pentan und anschließender Kapillar-Gaschromatographie (erheblicher Arbeitsaufwand).

In unserem Fall werden Mineralölbestandteile aus Wasser auf 2 Arten herausgeholt: zum einen werden die hydrophoben KW mit einem hydrophoben Lösungsmittel ausgeschüttelt (CHCl₃), zum anderen (wie im Versuch bei den Phenolen) an einer Festphase adsorbiert.

Mit Hilfe einer speziellen Entwicklungstechnik der Dünnschicht-Chromatographie, der sog. Kanal-DC, werden ebenfalls extrahierte, jedoch sauerstoffhaltige Wasserinhaltsstoffe infolge stärkerer Adsorption abgetrennt. Im oberen Teil der Laufzone können die KW gemeinsam erfaßt und in der Größenordnung quantitativ ermittelt werden.

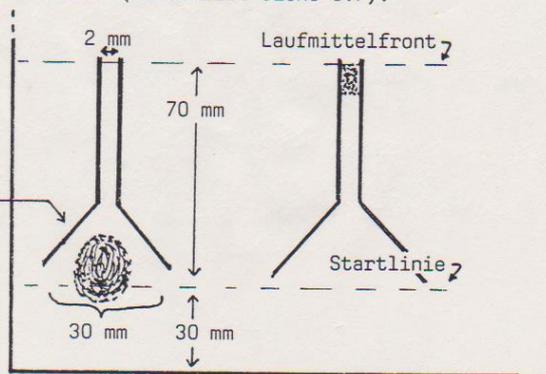
DURCHFÜHRUNG:

Zunächst müssen 2 DC-Platten beschichtet werden (Vorschrift siehe S.7).

Die fertigen Platten werden wie folgt vorbereitet:

Mit einem Spatel o.ä. werden pro Platte je 5 trichterförmige Kanäle von 2 mm Breite und ca. 70 mm Länge nach nebenstehendem Bild in die Schicht geritzt (an diesen Stellen die Schicht bis zur Glasplatte entfernen!).

Je sauberer gearbeitet wird, desto genauer die quantitative Aussage!



Substanzfleck vor und nach dem Lauf

Ansetzen der Standardlösung:

100 mg Heizöl werden in 25 ml Chloroform (im Meßkölbchen) gelöst. 1 µl dieser Lösung enthält dann 4 µg Heizöl (bei anderer Einwaage entsprechend umrechnen).

Bestimmung:

250 ml der verdächtigen Wasserprobe (Analyse in der Schliffflasche) werden nach Zugabe von 5 g NaCl mit 4 ml Chloroform im Schütteltrichter etwa 5 Minuten kräftig geschüttelt. Man läßt die org. Phase absitzen (ev. mit Glasstab rühren) und sammelt sie in ein Reagenzglas.

Zur Festphasenextraktion wird die Festphasensäule auf das SUPELCO-Gerät aufgesetzt und die Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Zunächst werden 10 ml Methanol, dann 10 ml Wasser durchgesaugt (Säule nicht trocken laufen lassen), um die hydrophoben Reste am Kieselgel zu aktivieren.

Danach werden 250 ml der Analyse über einen Schütteltrichter und einen kleinen Trichter direkt in die Säule getropft und durchgesaugt. (Bei Unklarheit bitte nachfragen).

Nachdem die gesamte Analyse über die Festphasensäule gesaugt wurde, werden die hydrophoben Mineralölbestandteile mit 2 ml Chloroform in das Reagenzglas im jetzt eingesetzten Ständer gebracht (langsam saugen!).

Auf die DC-Platte werden nun der Reihe nach (wie auf der Abb.) mit Eppendorfpipetten aufgebracht: 100 µl Chloroform-Phase Probe 1 (ausgeschüttelte Probe), 100 µl Chloroform-Phase Probe 2 (Festphasen-Probe), 25 µl Standardlösung (enthält µg Mineralöl) und, zur Sicherheit, nochmal je 100 µl Probe 1 und 2.

Nach dem Verdunsten des Chloroforms (nicht verblasen, da sonst auch leichtflüchtige Anteile des Öls verdampfen!) wird die Platte in der DC-Kammer mit Chloroform (50 ml) als Laufmittel solange entwickelt, bis im "schnellsten" Kanal die Laufmittelfront am Kanalende angelangt ist (nicht drüberlaufen lassen!).

Nach Abdampfen des Chloroforms im Abzug prüft man unter der UV-Lampe auf Fluoreszenzen aromatischer Kohlenwasserstoffe (nur qualitativ).

Danach wird die DC-Platte für einige Minuten in die mit Ioddampf gesättigte DC-Kammer (= Iodkammer) gestellt und herausgenommen, wenn braune Flecken an den Kanalenden deutlich zu erkennen sind.

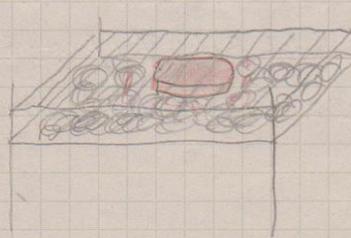
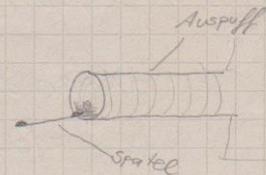
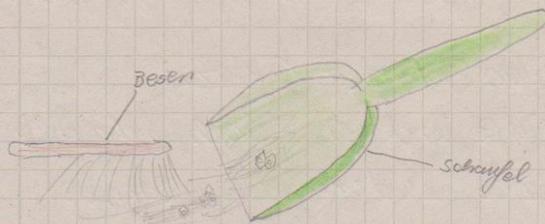
Die Mineralölmenge aus der Standardlösung beträgt..... µg. Die Fläche der Flecken ist proportional zur aufgetragenen Menge. Man kann daher die anderen Flecken ausmessen (Rechtecke mit ... mm², rasch messen, da Ioddampf wieder verfliegt) und die Menge an Mineralöl in der Analyse berechnen (berücksichtigen Sie dabei die aufgetragenen µl-Mengen und die eingesetzten Probevolumina, je nach Extraktionsverfahren!).

2.10.90

Qualitative Bestimmung von Polycyclisch-Aromatischen Kohlenwasserstoffen

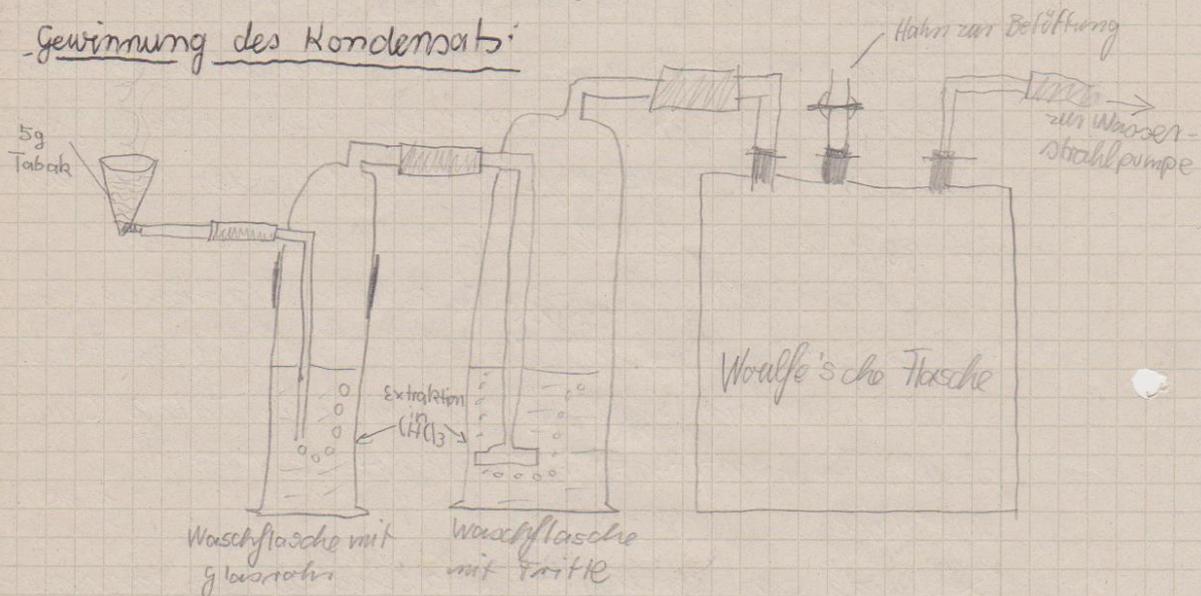
An diesem Praktikumstag sollen polycyclisch-aromatische Kohlenwasserstoffe (enge. Abkürz. PAH's) nachgewiesen werden. Zu diesen krebserregenden Stoffen zählen unter anderem verschiedene Benzpyrene, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Fluoranthren, Benzperylen, Chrysen oder Caronen. Sie können bei unvollständigen Verbrennungen und Verschwelungen oder Verkohlen organischer Substanzen entstehen. (z.B. Grillen von fettigem Fleisch, Dieselverbrennung im Auto, Kondensat im Tabak, Straßenstaub) Der Grenzwert im Trinkwasser liegt bei $0,25 \mu\text{g}/\text{l}$.

Dazu ~~es~~ wurde am Landplatz Straßenstaub gesammelt, aus einem alten Mercedes ^{der} Ruß im Auspuff weggekratzt und ein ~~klein~~ ~~hiefendes~~ Stück Wammert auf einem Holzofengrill extra verkohlet.



Nebenbei wurden die Soxhlet-Apparaturen zusammengebaut und darin $3 \times 750 \text{ ml}$ Aceton 1 h erhitzt. Zusätzlich sollte neben den anderen Stoffen der Kondensat aus Tabak untersucht werden.

Gewinnung des Kondensats:

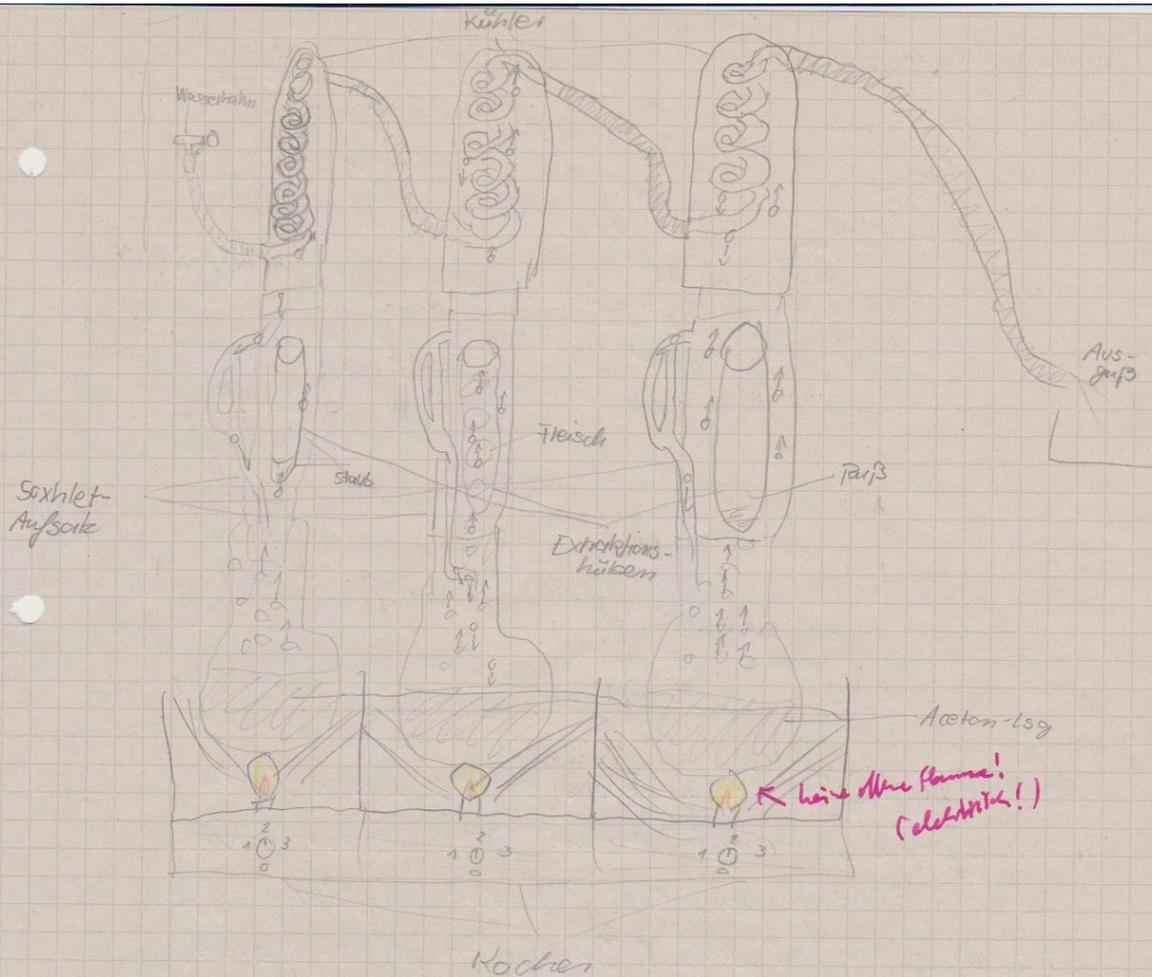


(Nachahmung des Rauchvorgangs durch Durchziehen des Rauches (3-4 sec) und Anhalten (15 sec).)

Die Chloroformphasen werden in einem 500 ml Rundkolben gegeben und die Anlage mit Natronlauge gereinigt.

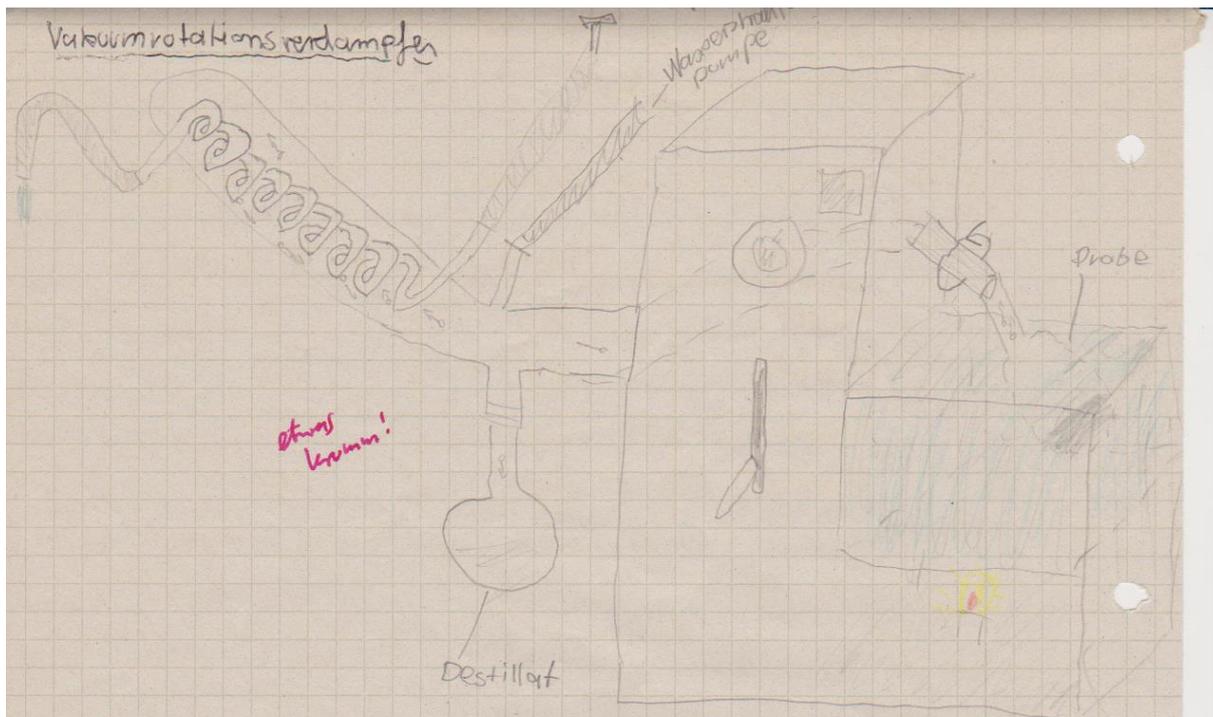
Extraktion der gesammelten Proben in Aceton:

20 g Straßenstaub, 3g Ruß und 30g Fleisch (mehr fette nicht in die Extraktionshülse) wurden in den Soxhlet-Apparat in jeweils 150 ml Aceton^{1h} extrahiert. Dabei verdampfte jedoch das Aceton des Rußes vollkommen (Aufsatzschiff undicht Schiffaufsatz undicht), was dem später erhaltenen kleinen Wert am PAHs erklärt.



Die nun erhaltenen Lösungen werden mit einer Aceton-Blindprobe in der Dunkelkammer unter UV-Licht (366 nm) beobachtet. Bei allen Proben ist eine ^{auch} auf PAH's hinweisende Fluoreszenz zu erkennen.

Genauere Hinweise gibt erst eine chromatografische Trennung. Dazu müssen die Proben allerdings erst eingedunstet werden. Dieses geschieht im Rotationsverdampfer.



Nun können die Gehalte an PAH's mittels Dünnschicht-
 chromatografie bestimmt werden. Dabei werden jeweils
 100 ml der Extrakte und 10 μ l PAH-Vergleichslösung aufge-
 tragen. Laufmittelgemisch (mobile Phase) ist Hexan(45ml)
 /Toluol (5ml)

Chromatogramm:



Auswertung: In der PAH-Vergleichslösung waren 200 ng PAH's enthalten.

Daher kann man auf folgende PAH-Werte schließen

Art	Masse	m (PAH's) / ng
Fleisch	30g	0
Tabak	5g	500
Staub	20g	2500
Dieselruß	3g	200

Berechnung?

bei Ruß z.B. 200 ng PAH's auf DC-Platte

(da nur 100 µl aus 5000 µl Extrakt)

→ Wert mal 50 nehmen

→ 10 µg

in 3g Ruß → 3,3 µg / g Ruß

uvm.

6. UNTERSUCHUNGEN ZU WASCHMITTELN / PHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG KATIONISCHER

TENSIDE MIT BROMPHENOLBLAU

Das Waschen von Kleidung, aber auch von Haut und Haaren ist ein Grundbedürfnis der Menschheit. Da nur 1/3 des Schmutzes aus wasserlöslichen Substanzen, wie Salz, Zucker, Harnstoff etc. besteht, 2/3 jedoch aus wasserunlöslichen Stoffen, wie Ruß, Staub, Metallabrieb, Hautfett, Speisefett, Öle, Blut, Nahrungsbestandteile, Farbstoffe aus Pflanzen usw., wurde schon im Altertum nach Wasch"mitteln" gesucht, die dem Wasser zugesetzt werden und die Reinigungskraft erhöhen. Die Ägypter kochten schon Soda und Fette zusammen und erhielten **Seife**. Die Römer übernahmen von den Galliern ähnliche Seiferezepte. Im Mittelalter entwickelte sich die hohe Kunst des "Seifensiedens".

Anfang des Jahrhunderts (1907) wurde das 1. Waschmodell auf den Markt gebracht: eine Mischung aus Soda, Seife, **Perborat** und **Silicat** = Persil. Die Nachteile der Seife (s.u.) konnte man durch die Entwicklung waschaktiver Stoffe ("Tenside") in den zwanziger Jahren beseitigen; weitere Zusatzstoffe wurden entwickelt (die auch negative Nebenwirkungen in den Gewässern bewirkten): neben den anionischen, kationischen und nicht-ionischen Tensiden sind es Wasserenthärtungsmittel, wie Phosphate und Silicate; Komplexbildner, wie Nitrilotriacetat, Natriumcitrat; Bleichmittel, wie Perborat und Percarbonat; Weißtöner und optische Aufheller, wie Styrol- und Stilbenderivate; Enzyme, wie Proteasen; Vergrauungsinhibitoren, wie die Carboxymethylcellulose; Schaumbremsen, Stellmittel, Füllmittel, Geruchsverbesserer, Farbstoffe, Duftstoffe.

Im folgenden sollen einige Inhaltsstoffe sowohl qualitativ wie auch quantitativ (kat. Tenside) nachgewiesen werden, sowie die Eigenschaften verschiedener Waschmodell erprobt werden.

DURCHFÜHRUNG:

1 Grenzflächenverhalten von Wasser und Seifenlösung:

Eine Glasscheibe wird mit Aceton entfettet, mit deion. Wasser abgewaschen und mit einem Papier getrocknet. Zur Hälfte bestreicht man die Platte hauchdünn mit Öl. Mit einer Pipette tropft man deion. Wasser auf beide Flächen; dasselbe macht man mit einer Seifenlösung (etwas Seife abschaben und im Reagenzglas mit deion. Wasser kräftig schütteln). Beobachtungen und Erklärungen?

2 Oberflächenspannung / Löslichkeit:

Zunächst gibt man 3 Spatelspitzen Seifenflocken (von der Seife abgeschabt) in 3 Reagenzgläser, füllt einige ml n-Hexan ins erste, deion. Wasser ins zweite und Ethanol ins dritte Reagenzglas. Schütteln und beobachten Sie, ob und wieviel sich die Seife löst! Erklärung? Lösungen aufheben!

Auf die Wasseroberfläche in einem großen Becherglas legt man vorsichtig eine eingefettete Nähnadel, die trotz der erheblich höheren Dichte von Stahl schwimmt (ausprobieren, klappt nicht immer).

Nun werden einige Tropfen wässrige Seifenlösung mit einer Pipette neben die schwimmende Nadel getropft; was passiert? Erklärungen!

3 Grenzflächenspannung Öl / Wasser:

In den Minierlenmeyerk. füllt man Sonnenblumenöl bis zum Rand und versenkt den Kolben in einem mit Wasser gefüllten Becherglas, so daß die Kolbenöffnung unterhalb der Wasseroberfläche ist. Beobachtung, Erklärung?

Man taucht man eine mit wässriger Seifenlösung gefüllte Pipette so in das Glas ein, sich die Pipettenspitze 1 - 2 cm über der Kolbenöffnung befindet. Dann läßt man die Seifenlösung auslaufen. Was passiert? (Wenn nichts passiert, statt der Seifenlösung die Tensidlösung nehmen). Erklärung!

4 **Belegung einer Wasseroberfläche durch Seifenanionen:**

Die Glaswanne wird halb mit Wasser gefüllt und auf die ruhige Wasseroberfläche wird mit einem Sieb etwas Schwefelpulver gestreut (gleichmäßig über die Oberfläche verteilen). Nun taucht man in der Mitte der Wanne ein Seifenstück mit einer Ecke kurz in das Wasser. Beobachtung, Erklärung?

5 **Vergleich echte und kolloide Lösung:**

Die alkoholische und die wässrige Seifenlösung werden in den Lichtstrahl eines Diaprojektors gehalten und von der Seite betrachtet. Die echte Lösung erscheint klar, die kolloide Lösung zeigt den Tyndall-Effekt, d.h. man erkennt eine deutliche Trübung, da die suspendierten Teilchen so groß sind, daß das Licht an ihnen gestreut wird.

6 **Protolyse einer wäßrigen Seifenlösung:**

Man mißt den pH-Wert einer Seifenlösung. Gibt man zur Seifenlösung etwas verdünnte Salzsäure und schüttelt, so trübt sich die Lösung und schäumt nicht mehr. Was ist mit den Seifenanionen passiert?

7 **Suspendier- und Emulgiervermögen einer Seifenlösung:**

Etwas Aktivkohle wird mit einer Seifenlösung verrieben. Gießt man die trübe Suspension durch ein Filter, läuft die Aktivkohle zum Teil durch (graue Färbung der Lösung); ohne Seifenlösung läuft die Kohle nicht durch, da die Teilchen zu groß sind. In 2 Reagenzgläser gibt man je 1-2 ml Öl und 10 ml deion. Wasser bzw. Seifenlösung. Man schüttelt kräftig und läßt absitzen. Beobachtung, Erklärung?

8 **Reaktionen von Seife/synth.Tensid mit hartem Wasser/Salzlösung:**

In 3 Reagenzgläser gibt man deion. Wasser, Leitungswasser und Leitungswasser plus je 1 Spatelspitze CaCl_2 und MgSO_4 . Nun tropft man 3 Tropfen Seifenlösung zu und schüttelt. Beobachtungen, Erklärung? Dasselbe wiederholt man mit synth.Tensidlösung. In 4 Reagenzgläsern fügt man zu je 10 ml deion. Wasser 0,5 ml alkoholische Seifenlösung und 0,5/ 1,0/ 1,5 und 2,0 ml konz. Kochsalzlösung. Beobachtung, Erklärung?

Auch hier werden die Versuche mit der Lösung eines synthet. Tensids wiederholt.

9 **Nachweis und Wirkungsweise von Enthärtern:**

In einem Reagenzglas werden einige ml Waschmittellösung mit der gleichen Menge Salpetersäure aufgeköcht. Die Lösung wird anschließend langsam in eine salpetersaure Ammoniummolybdatlösung getropft. Erklärung?

Man stellt zunächst eine FeCl_3 -Lösung her (etwa 0,5 g FeCl_3 auf 100 ml Wasser, einige Tropfen Salzsäure zugeben) und eine NH_4SCN -Lösung (1g auf 10 ml Wasser). Zu rund 200 ml Wasser in einem Becherglas gibt man einige ml der beiden Lösungen (Farbe?) und setzt dann 1-2 Spatelspitzen Sasil (Natriumaluminiumsilicat) hinzu bzw. Waschmittel mit Phosphat. Beobachtung und Erklärung?

10 **Nachweis und Wirkungsweise von Bleichmitteln:**

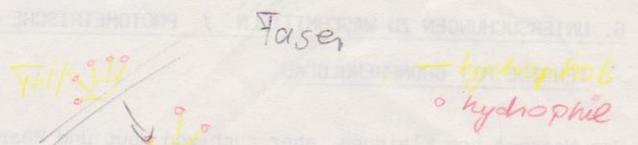
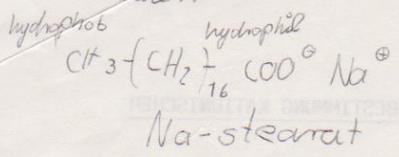
In einem Reagenzglas übergießt man etwas perborathaltiges Waschmittel mit 4 ml Methanol und 2 ml konz. Schwefelsäure (Schutzbrille!). Man erwärmt und entzündet die entweichenden Dämpfe. Erklärung?

In 4 Reagenzgläser gibt man 2 x verdünnte Bromphenolblaulösung sowie 2 x blaue Tinte. Nach Zusatz von Waschmittel bzw. Percarbonat wird je 1 Reagenzglas erhitzt. Bleichwirkung bei RT bzw. in der Hitze?

In einem Becherglas löst man Percarbonat und hängt ein Stück mit Tinte gefärbtes Papier hinein. Eventuell erwärmen.

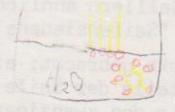
In ein Reagenzglas gibt man einige Gramm Percarbonat plus Wasser, eine Spatelspitze FeCl_3 und erwärmt. Das entweichende Gas wird mit der Glimmspanprobe getestet.

Fett $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ Kochen Na-Salze der Fettsäuren / Glycerin



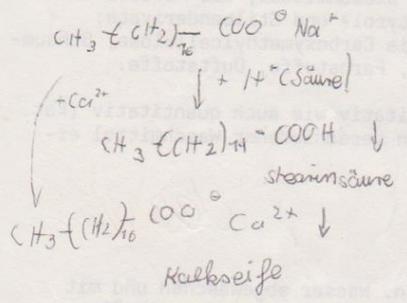
Seifenblase

Tenside bewirken Schaum



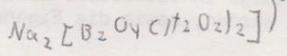
stört Oberflächenspannung des Wassers

bei zu wenig Waschmittel (Fettläuse)



Sassil (Entkärter)

Na-perborat



(Bleichmittel)

Untersuchungen zu Waschmitteln / Photometrische Bestimmung kationischer Tenside mit Bromphenolblau

1. Allgemeines über Waschmittel

1.a) Was sind Waschmittel

Es ist ein Grundbedürfnis des Menschen, Körper und Kleidung reinzuhalten. So entwickelten sich im Laufe der Zeit immer fortgeschrittenere Methoden Kleidung, Haut und Haare zu säubern. Schon die Ägypter setzten dem Waschwasser, welches nur $\frac{1}{3}$ des Schmutzstoffes, wie Salz, Zucker oder Harzstoff löst, mit Soda zusammengekochte Fette (-seife) zu. Ein Ziel ist es auch wasserunlösliche Stoffe, wie Ruß, Staub, Metallabrieb, Hautfett, Speisefett, Öle, Blut, Nahrungsbestandteile oder Farbstoffe aus Pflanzen zu lösen. Im Laufe der Zeit wurden immer raffiniertere Rezepturen zur Anwendung gebracht.

b) Bestandteile und Wirkungen

Folgende Wirkstoffe ^{werden} sind in den meisten, heutigen Waschmitteln verwendet.

α Tenside

Tenside sind wasserlösliche, grenzflächenaktive Stoffe, die sowohl hydrophile als auch hydrophobe Gruppen enthalten. (Urtenoid ist die Seife). Sie verteilen sich nicht gleichmäßig im Wasser, sondern reichern sich an Grenz- oder Oberflächen an. So wird die Grenz- bzw. Oberflächenspannung des Wassers herabgesetzt. Sie lösen den Schmutz und erschweren

dessen Neufestsetzung. So vereinfachen sie zeit- und kräftezehrende Wasch- und Reinigungs-Verfahren

- Kation-Tenside: Sie verleihen der Wäsche Weichheit und verhindern die Trockenstarre

Bsp.: Distearyl dimethyl ammoniumchlorid, Stearyl-N-alkoxyethyl-N-methylimidazoliumchlorid, Dodecyl dimethyl benzyl ammoniumchlorid

Außerdem gibt es ~~an~~^{(un)ionische} Tenside, wie Alkyloenzolsulfate, Alkylsulfonate, Olefinsulfonate, Fettalkoholsulfate oder Fettalkoholpolyglykolsulfat; nichtionische Tenside, z.B. Fettalkoholpolyglykolether; oder zwitterionische Tenside z.B. Stearyl-N-dimethylpropylcarboxylat

B) Builder

Hartes Wasser stört durch die Bildung von Kalkseifen den Wachsvergang. (d.h. das Wachsmittel reagiert mit den Härte-härte hervorrufendem Ionen des Leitungswasser anstatt den Schmutz zu lösen). Um das zu verhindern werden wasserlösliche Komplexliganden dem Wachsmittel beigemischt. Sie bilden Komplexe mit den störenden Härteionen (z.B. Ca^{2+} , Mg^{2+}). Zu ihnen gehören das

umstrittene Pentamatrium triphosphat oder SASIL ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), Natriumcitrat oder Natriumtriacetat.

γ) Bleichmittel

Bleichmittel können Flecken entfärben. Das kann z.B. durch einen ^{Angriff} ~~Zerlegung~~ einer Doppelbindung mit Hilfe einer Peroxogruppe geschehen.

Es gibt Natriumperborat oder Tetraacetyl-
diamin... *Perborat - Verstärker, kein synthetisches Weichmittel*

d) Additive:

Weiterhin können Weißtönen (4, 4'-Bis(4-
-2-2'-disulfonsäuren), Vergräumungsinhi-
bitoren (Carboxymethylcellulose) ...

c) Gefahren und Maßnahmen

Wachsmittel haben jedoch auch oft umwelt-
schädigende Eigenschaften. Viele sind biologisch
nicht abbaubar und werden, weil eine Klärung
nicht immer möglich ist, in natürliche Gewässer
geleitet, wo sie beträchtliche Schäden anrichten
können.

Pentatriumtriphosphat ^(PNT) führt zu einer Eutro-
phierung von Gewässern. Es wachsen immer mehr
Algen. Es entsteht CO_2 anstelle von O_2 . *kein Verbrauch der O_2* Fische und
andere Wassertiere sterben. Das Gewässer „kippt um“.
Aus ~~einem~~ lebenspendendem Wasser entsteht ein
stinkendes Morastloch.

Auch Tenside, die auf der Wasseroberfläche Schaum bilden,
behindern den Sauerstoffaustausch und wirken toxisch
auf gewisse bestimmte Wasserlebewesen.

Ein Ziel der Wachsmittelentwicklung muß auch sein,
die Umwelt zu schonen. So wurde z.B. das rela-
tiv umweltverträgliche SASIL als Alternative zum
PNT gefunden.

2. Versuchs durchführungen

2.1. Ziel

In den folgenden Versuchen sollen die Inhaltsstoffe der Waschmittel untersucht und nachgewiesen werden.

2.2. Erprobung von Eigenschaften und qualitative Nachweise

2.2.1. Grenzflächenverhalten von Wasser und Seifenlösung:

Auf eine gereinigte und entfettete Glasscheibe wurde eine hauchdünne Ölschicht aufgetragen. Mit einer Tropfpipette wurden klein. Wasser und Seifenlösung daraufgegeben.

Durch die Zerstörung der Grenzflächenspannung mit der Seife (hydrophiler Teil verbindet sich mit Wasser; hydrophober Teil verbindet sich mit dem Öl) breitete sich die Seifenlösung weiter auf dem Öl aus, als der Wassertropfen.

2.2.2. Oberflächenspannung / Löslichkeit

a) Je 3 Spatelspitzen von der Seife abgeschaltene Flocken wurden in Reagenzgläsern mit zu n-Hexan, deionisiertem Wasser und Ethanol gegeben. Die Lösungen wurden geschüttelt und betrachtet. Nur in Ethanol löste sich die Seife einigermaßen. Dies ist auf ~~die~~^{den} ähnlichen Gehalt an hydrophob darauf zurückzuführen, daß beide sowohl hydrophobe als auch hydrophile Gruppen enthalten.

b) Eine eingefettete Nadel wurde in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gegeben. Sie schwamm. Das Fett bildete eine Schutzschicht um die Nadel. Sie wies das Wasser ab. So konnte die Nadel trotz der höheren Dichte schwimmen. Nun gab man Seifenlösung auf die Nadel. Sie ging sofort unter. Die Seifenlösung löste das Fett bzw. setzte die ~~grenzflächen~~ Oberflächenspannung des Wassers herab.

2.2.3. Grenzflächenverhalten Öl/Wasser ^{Blumen}

Man füllt in einem Erlenmeyerkolben Sonnenöl bis zum Rand und verdeckt ihn so in ein Becherglas mit Wasser, so daß die Wasseroberfläche über dem Öl liegt.

gibt man hier Seifen- oder Tensidlösung dazu, verdrängt das Wasser das Öl aus dem Kolben, welches sich nun oben absetzt.

Ein Kräfteausgleich zwischen Oberflächenspannung des Wassers und Auftriebkraft des Öls wurde zerstört, indem die Oberflächenspannung durch die Seifenlösung vermindert wurde.

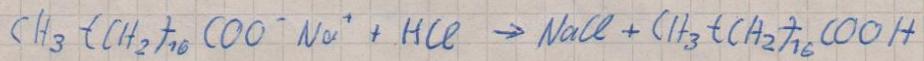
2.2.4. Belagung einer Wasseroberfläche durch Seifenanionen

In einer mit Wasser gefüllte Wanne wurde mit Schwefelpulver gesiebt. Man taucht ein Seifenstück in die Wanne. Die Seifenanionen breiteten sich aus, was man dadurch beobachten konnte, daß sich der Schwefel von der Eintauchstelle schlagartig entfernte.

Vergleich echte kolloidale Lösung
2.2.5. Die alkoholische und die wäßrige Seifenlösung wurden in den Lichtstrahl eines Diaprojektors gehalten und von der Seite betrachtet. Die alkoholische Lösung erscheint klar. Bei der wäßrigen Lösung sieht man neben den so sichtbaren kolloidalen Flocken, viele kleine Verunreinigungen und Teilchen. (Tyndall-Effekt)

2.2.6. Protolyse einer wäßrigen Seifenlösung

Es wurde der pH-Wert einer Seifenlösung gemessen (pH = ?). Man gibt Salzsäure dazu. Die Lösung trübt sich und schäumt nicht mehr.



Die gleichzeitige Hydrophilie und Hydrophobie des Na-Stearats, welches "schäumt", wurde durch die ~~Auf~~ Ausfällung von Stearinsäure (= Trübung) (Austreibung der schwächeren durch die stärkere Säure aus ihrem Salz) aufgehoben.

2.2.7. Suspensions- und Emulgiervermögen einer Seifenlösung

a) Aktivkohle wird mit einer Seifenlösung vermischt. Nach Filtration konnte man feststellen, daß die Lösung eine graue Färbung zeigte. Die Seife umschloß kleinste Kohlepartikel, die Myze die so ins Filtrat gelangen konnten.

b) Man gibt in 2 Reagenzgläser mit Öl dein Wasser bzw. Seifenlösung. Nach Schütteln und Absetzen stellt man fest, daß sich das Öl über dem Wasser absetzt (geringere Dichte, Grenzflächen-spannung), jedoch mit Öl emulgiert (gleiches löst sich in gleichem)

2.2.8. Reaktionen von Seife/synth. Tensid mit hartem Wasser / Salzlösung

In 3 Reagenzgläser mit dein. Wasser, Leitungswasser und Leitungswasser plus je 4 Spatelspitze CaCl_2 und MgSO_4 gibt man jeweils ^{nachfolgend} unter Schütteln 3 Tropfen Seifenlösung und wiederholt dasselbe mit synthetischer Tensidlösung.

Mit der Seifenlösung bildet sich beim dein. Wasser starker Schaum. Dieser wird beim Leitungswasser schwächer. Beim „extra-hart-gemachten“ MgSO_4 - CaCl_2 -Leitungswasser entsteht durch die Bildung von Mg -Stearat, (~~Halbseife~~ Ca -Stearat (Kalkseife) und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine Trübung. Hier schäumt nichts mehr.

Darauf werden in 4 Reagenzgläsern mit je 10 ml dein. Wasser unterschiedlich ~~konzentriert~~ ^{Mengen} Kochsalzlösung gegeben. (0,5-2 ml)

Die Natriumstearat-Konzentration wird nun je Menge des NaCl 's durch Zugabe von Na^+ -Ionen so groß, daß es zum Teil ausfällt.

All diese Reaktionen finden mit dem Tensid statt. (zu beweis!)

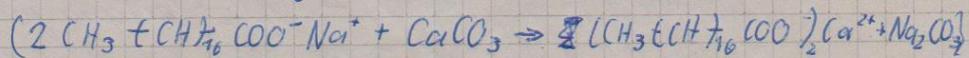
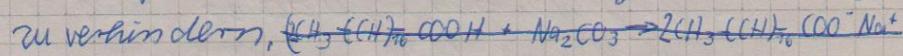
2.2.9. Nachweis und Wirkungsweise von Enthärtern

Einige ml Waschmittellösung werden mit der gleichen Menge HNO_3 aufgekocht. Man gibt salpetersaure Ammoniummolybdat-Lösung hinzu. Ein gelber Niederschlag fällt aus. Das im Waschmittel enthaltene Phosphat reagiert mit dem Molybdat zu Triammoniummolybdatphosphat. (qualitativer Nachweis von Phosphat)

Eine zuvor hergestellte 0,5% FeCl_3 -Lsg. wird mit Salzsäure und 10% NH_4SCN -Lsg. versetzt. (im Becherglas mit 200 ml Wasser)



Durch Zusatz von Sasil oder Natriumphosphat-haltigem Waschmittel wurde das Eisensalz ^{in gelber Farbe} zu gelben Eisen-Jonen ^{z. B. komplexiert} VZK komplexiert. Um die Entstehung von Kalkseife

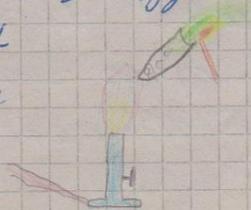


soll in den Waschmitteln unter anderem für Ca-Salze ein Komplexbildner vorhanden sein

2.2.10. Nachweis und Wirkungsweise von Bleichmitteln

a) Nachweis von Perborat

Perborat wurde mit Methanol und ^{2 ml} konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Das Ganze wurde erwärmt und die herausfliegenden Dämpfe mit dem Bunsenbrenner ^(g) entzündet. Eine grüne Flamme entstand.



Diese Dämpfe kamen vom Bromäuretrimetylester, der bei dieser Reaktion entstanden war.

b) Wirkung

Es wurden zu Tinte und Bromphenolblau-Lsg. jeweils einmal in bei Raumtemperatur und einmal nach Erwärmen mit dem Bunsenbrenner Percarbonat, welches in Waschmitteln enthalten sein kann, gegeben. Je nach Temperatur entfärbten sich die beiden Lösungen verschieden stark. Danach löste man Percarbonat in einem Becherglas und hängte ein mit Tinte gefärbtes Papier hinein. Auch dies entfärbte sich.

c) Erklärung

Durch die Freisetzung von atomarem Sauerstoff wurden die Doppelbindungen der Farbstoffe zerstört. (Dieser entsteht bei Reaktionen von Peroxo-Verbindungen) Er wurde nun mit der Glühspanprobe nachgewiesen. Man mischte dafür einige Gramm Percarbonat, FeCl_3 und Wasser und erwärmte im Reagenzglas. Ein in das Reagenzglas gehaltenes glühendes Holzspan, begann zu brennen.

2.3. Photometrische Bestimmung kationischer Tenside mit Bromphenolblau

Neben den Nonschaktiven, anionischen Tensiden (z.B. auch Seife) gibt es auch kationische, die als Desinfektionsmittel und Weichspüler dienen. Sie sind

umweltanalytisch gesehen wichtig, weil sie an der Wasseroberfläche zu Schaumbildung führen, wodurch wasserunlösliche Stoffe angereichert werden und der Sauerstoffaustausch behindert wird. Außerdem wurde eine direkte toxische Wirkung auf bestimmte Wasserlebewesen beobachtet. Es wurden im Trinkwasser Grenzwerte für das anionische Tensid Laurylsulfat erlassen.

Hier wurde eine Tensidbestimmung mit Bromphenolblau durchgeführt.

Zunächst wurden folgende Lösungen angesetzt:

Citratpufferlösung (Citronensäure-Salzsäure-Natriumbisphosphat-Lsg.)

Bromphenolblau Lösung (in NaOH- u. HCl-Lsg.)

Tensid-Stammlösung (Hexadecyltrimethylammoniumbromid^{-Lsg.})

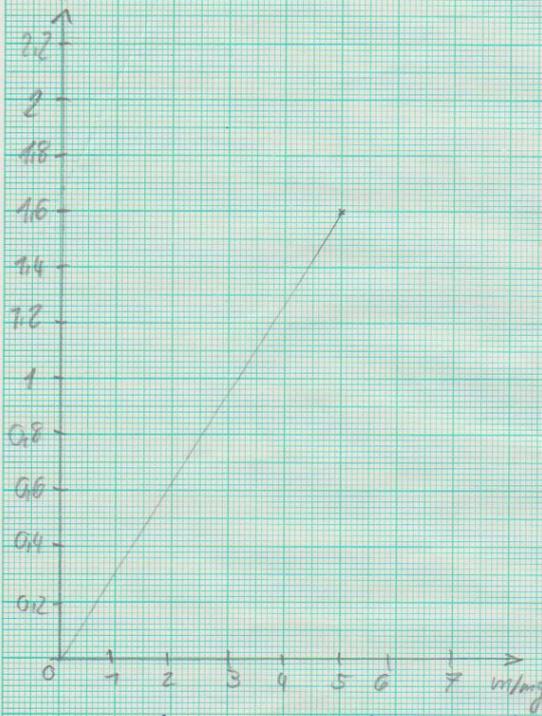
Eine Vergleichslösung der Konzentration

wurde aus der Stammlösung hergestellt.

100 µl von

V Blindprobe, Vergleichslösung und Analyse wurden in Schütteltrichter mit Citratpuffer, Salzsäure, Bromphenolblau mit Chloroform 3 Minuten ausgeblüht. Am falschen Farbton der organischen Phase konnte ein Fehler in der Zusammensetzung der Lösungen korrigiert werden. Das hatte zur Folge, daß wegen Zeitmangels anstelle einer Verdünnungsreihe nur noch eine Vergleichsprobe hergestellt werden konnte. Die Chloroformphasen wurden bei 416 nm photometrisch gemessen.

Abhängigkeit der Extinktion von der Tensidmenge



Abhängigkeit der Extinktion von der Masse der Stickoxide

