

Forschung und Entwicklung

Chimia 49 (1995) 179–181
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009–4293

Quantitative Bestimmung von Phosphonaten in Waschmitteln

Helene Felber^{a)}*, Kaspar Hegetschweiler^{b)}, Markus Müller^{a)b)}, René Odermatt^{a)} und Bruno Wampfler^{a)}

Abstract. The selective determination of phosphonates in detergents with ion chromatography is disturbed by the presence of Al or other metal ions. Due to the formation of stable metal-phosphonate complexes, phosphonate is linked and thus a determination is not possible. The disturbance caused by Al^{III} can be eliminated by adding a competing agent to the analyte solution.

1. Einleitung

Phosphonate werden aufgrund ihrer hervorragenden multifunktionalen Eigenschaften in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Sie sind ausgezeichnete Komplexbildner und unterstützen durch ihren *Threshold*-Effekt [1] die Wasserenthärtung durch Zeolith und die Waschwirkung der Tenside. Durch Komplexbildung von Schwermetallen verhindern sie die katalytische Zersetzung von Bleichmitteln. Das Umweltverhalten der Phosphonate ist noch relativ wenig untersucht. Unter den in Kläranlagen üblichen Bedingungen sind sie nicht oder schlecht abbaubar. Chemisch sind sie ausserordentlich hydrolysestabil. Wegen ihrer chemischen und biologischen Inertheit, verbunden mit ihrer komplexbildenden Wirkung, sind sie hinsichtlich einer möglichen Remobilisierung von Schwermetallen in Gewässern umstritten.

Durch Ionenchromatographie lassen sich einzelne Phosphonate in wässrigen Lösungen oder Extrakten im ppm- (1 ppm = 1 mg/kg) bis ppb- (1 ppb = 1 mg/t) Bereich (Nachweisgrenze ca. 100 ppb) selektiv erfassen. Die Trennung erfolgt über ein poröses Anionenaustauscherharz durch Gradientenelution. Die Phosphonate werden nach Nachsäulenderivatisierung als Fe^{III}-Komplexe durch UV/VIS-Spektrometrie detektiert [2].

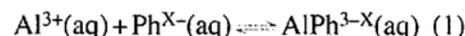
Bei der ionenchromatographischen Bestimmung von Phosphonaten in zeolithhaltigen Waschmitteln wurden in unseren Laboratorien häufig zu tiefe Konzentrationen gemessen. Dies konnte auf Aluminiumionen zurückgeführt werden, die in geringen Mengen aus Zeolith freigesetzt werden können. Durch die Anwesenheit von zwei- oder dreiwertigen Metallionen in der Analytlösung, welche unter den gegebenen Bedingungen stabile Phosphonatkomplexe bilden, wird die ionenchromatographische Bestimmung gestört. Die Metall-Phosphonatkomplexe haben ein verändertes Retentionsverhalten und werden so der Bestimmung entzogen. Dadurch wird das Phosphonat nicht oder nur unvollständig erfasst.

In der vorliegenden Mitteilung wird die Störung der Phosphonatanalytik durch Aluminiumionen in Modellversuchen aufgezeigt. Ebenso wird eine Methode vorge-

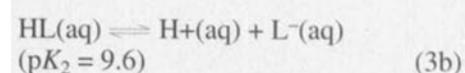
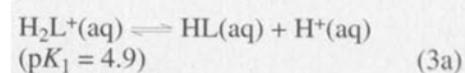
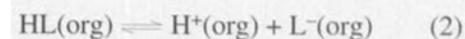
stellt, mit welcher diese Störung zu beheben ist. Das Prinzip dieser Methode ist die Freisetzung von Phosphonat durch Zugabe eines um die Aluminiumionen konkurrierenden Liganden im Überschuss und die Entfernung der störenden Aluminiumionen. Als konkurrierender Ligand wurde das Fällungs- und Extraktionsreagens 8-Hydroxychinolin ('Oxin') eingesetzt, welches sich durch eine grosse Affinität zu Al^{III}, aber auch zu vielen anderen Metallionen auszeichnet.

2. Komplexbildungsprozesse in der Analytlösung

In Gegenwart von Aluminiumionen (Al³⁺) bildet sich in der wässrigen Lösung des Phosphonates (Ph^{X-}) ein Aluminium-Phosphonatkomplex (AlPh^{3-X}, Gl. 1). Das Gleichgewicht hängt von den Komplexbildungskonstanten von Al und Phosphonat ab und liegt bei den üblichen Phosphonaten extrem auf der Seite des Komplexes. Polyaminopolyphosphonate sind allgemein sehr gute Komplexbildner. Ihre Komplexbildungskonstanten liegen im Bereich der Polyaminopolycarboxylate oder höher [3].



Durch Zugabe von Oxin (HL) als konkurrierender Komplexbildner und Chloroform als organische Phase wird dieses Gleichgewicht verschoben und Phosphonat freigesetzt. Oxin bildet in wässriger und organischer Phase folgende Gleichgewichte aus (Gl. 2, 3a, 3b):



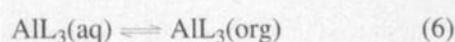
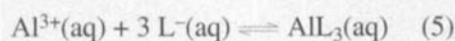
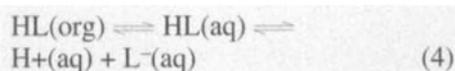
In organischer Lösung (Gl. 2) liegt das Gleichgewicht vorwiegend auf der linken, in wässriger alkalischer Lösung (Gl. 3a, 3b) auf der rechten Seite.

Durch Extraktion einer wässrigen, alkalischen (pH > 9.6) aluminiumhaltigen Lösung mit einer Lösung von Oxin in Chloroform finden folgende Interaktionen statt (Gl. 4–6):

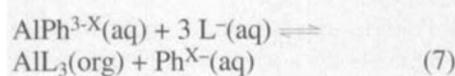
*Korrespondenz: Dr. H. Felber

^{a)} Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt
Unterstrasse 11
CH-9001 St. Gallen

^{b)} Eidgenössische Technische Hochschule
Zürich (ETHZ)
CH-8092 Zürich



Aus den Gleichungen 1–6 resultiert folgende Bruttoreaktion (Gl. 7):



3. Modellversuche

3.1. Auswirkung von Al^{III} auf die Wiederfindung von Phosphonaten

Modellversuche mit Hydroxyethylen-diphosphonat (HEDP) und Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonat) (EDTMP) zeigen, dass die Wiederfindungsraten von Phosphonat in Gegenwart von Alumini-

umionen drastisch sinken. Es wurden folgende Versuchsreihen durchgeführt (Tab. 1):

Lösungen von 199 µM HEDP und 421 µM EDTMP wurden mit Natronlauge auf pH > 11 eingestellt (a). Ein Teil der Lösungen wurde mit Aluminiumionen versetzt und kurz bei Raumtemperatur gerührt (b). Durch Extraktion mit einer 0.1M Lösung von Oxin in Chloroform wurden die Aluminiumionen maskiert und extrahiert (c). In den so präparierten Lösungen (a–c) wurden HEDP bzw. EDTMP ionenchromatographisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Die Wiederfindungsrate von HEDP beträgt in Gegenwart von Al nur noch 67%. Im Fall von EDTMP werden in Gegenwart der bezüglich Phosphonat halben molaren Menge Al 69%, in Gegenwart einer äquimolaren Menge Al nur noch 41% gefunden. Bereits nach einmaliger Extraktion der Lösungen (b) mit dem gleichen Volumen Oxinlösung betragen die

Wiederfindungsraten von HEDP 103%, von EDTMP 96–97%. Entscheidend für den Erfolg der Extraktion ist erwartungsgemäss der pH-Wert der wässrigen Lösung. Entsprechend Gl. 3, Abschnitt 2, muss der pH-Wert während der gesamten Extraktion über dem pK₁-Wert von 8-Hydroxychinolin, also über pH 9.6 liegen. Bei einem anfänglichen pH-Wert von > 11 ist dies im Modellversuch gewährleistet. Da der pH-Wert durch die Extraktion sinkt, ist eine pH-Kontrolle der wässrigen Lösung nach der Extraktion jedoch unerlässlich. Eine Pufferung kann durchgeführt werden, jedoch ist darauf zu achten, dass die ionenchromatographische Analyse dadurch nicht gestört wird.

3.2. Auswirkung von Zeolith A auf die Wiederfindung von Phosphonat

In weiteren Modellversuchen wurden die Bedingungen des Waschprozesses grob simuliert. Es wurden folgende Versuchsreihen durchgeführt (Tab. 2):

Im ersten Schritt wurden Lösungen von 959 µM HEDP, 322 µM Diethylentriaminpenta(methylenphosphonat) (DTPMP) und 976 µM HEDP + 172 µM DTPMP hergestellt und mit Natronlauge auf pH > 11 eingestellt (a). Zu diesen Lösungen wurde je eine den Konzentrationsverhältnissen in üblichen Vollwaschmittel entsprechende Menge Zeolith zugegeben und bei Raumtemperatur 15 min gerührt (b). Zur Simulation eines durchschnittlichen Waschprozesses wurden die Lösungen 1 h bei 60° gerührt (c). Im letzten Schritt wurde je eine Extraktion mit Oxin durchgeführt (d). In allen Lösungen wurden die Konzentrationen von Phosphonat durch Ionenchromatographie und von gelöstem Al durch Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 2 und in der Figure zusammengefasst.

Die Versuche zeigen, dass aus dem verwendeten Zeolith A Aluminiumionen freigesetzt werden und die Phosphonatanalytik dadurch gestört wird. Diese Störung ist umso grösser, je mehr Aluminiumionen gelöst sind. Die Konzentration an gelöstem Al ist bei einer Temperatur von 60° um den Faktor 2–3 höher als bei Raumtemperatur. Dieser Sachverhalt hat zweierlei Konsequenzen. Für die quantitative Phosphonatanalytik ist eine etwas aufwendigere Probenvorbereitung durch Oxinextraktion erforderlich. Für die Praxis bedeutet dies aber auch, dass beim Waschprozess unter höheren Temperaturen möglicherweise Phosphonat durch Aluminiumionen maskiert und seiner eigentlichen Funktion entzogen werden kann.

Tab. 1. Auswirkung von Al^{III} auf die Wiederfindung von Phosphonaten

Versuchsreihe	Experimentell ermittelte Phosphonatkonzentration in Lösung		
	a) ohne Al ^{III}	b) mit Al ^{III}	c) mit Al ^{III} nach Oxinextraktion
(A) Al ^{III}	–	97 µM	97 µM
HEDP	199 µM	133 µM	204 µM
	100.0%	66.8%	102.5%
(B) Al ^{III}	–	230 µM	230 µM
EDTMP	421 µM	292 µM	407 µM
	100.0%	69.4%	96.7%
(C) Al ^{III}	–	460 µM	460 µM
EDTMP	421 µM	174 µM	405 µM
	100.0%	41.3%	96.2%

Tab. 2. Auswirkung von Zeolith A auf die Wiederfindung von Phosphonat (graphische Darstellung in der Fig.)

Versuchsbedingungen	Gemessene Konzentrationen von Phosphonat und Al						
	(A)		(B)		(C)		
	HEDP	Al ^{III}	DTPMP	Al ^{III}	HEDP	DTPMP	Al ^{III}
a) Phosphonat	959 µM	0 µM	322 µM	0 µM	976 µM	172 µM	0 µM
	100%		100%		100 %	100%	
b) a) + Zeolith 15 min	917 µM	67 µM	291 µM	85 µM	915 µM	169 µM	78 µM
	96%		90%		94%	98%	
c) b) + 1 h bei 60°	798 µM	211 µM	219 µM	256 µM	832 µM	163 µM	185 µM
	83%		68%		85%	95%	
d) c) + Oxinextraktion	942 µM	37 µM	321 µM	48 µM	958 µM	169 µM	30 µM
	98%		100%		98%	98%	

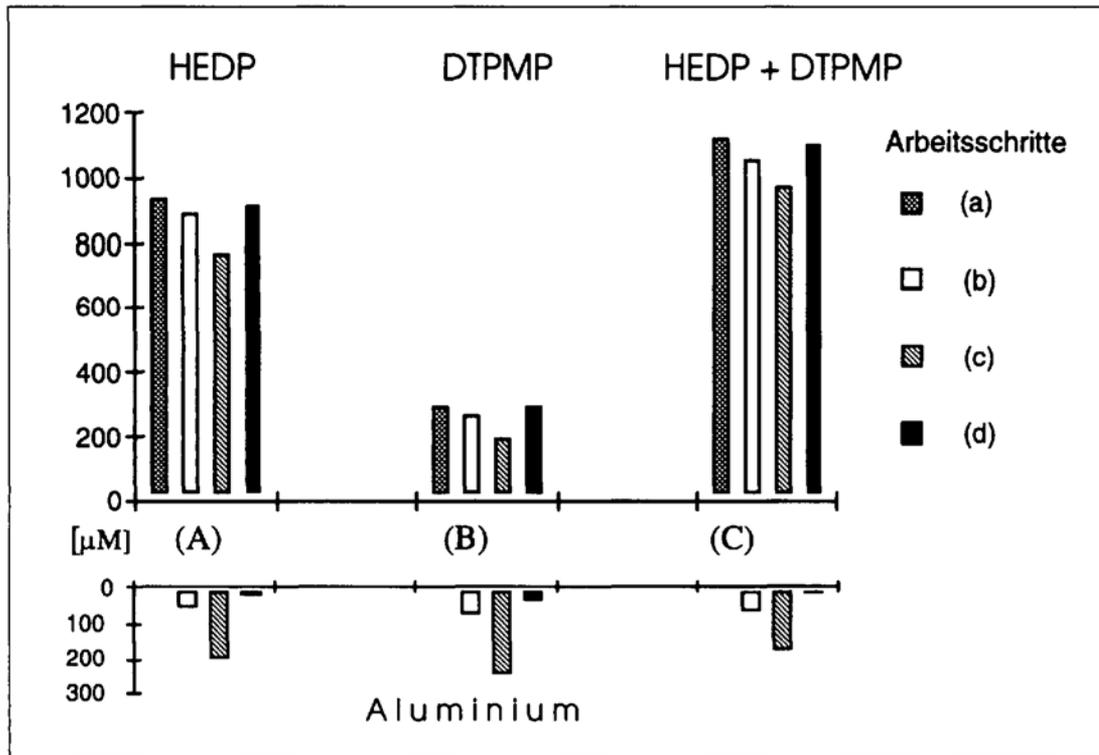


Figure. Auswirkungen von Zeolith A auf die Wiederfindung von Phosphonat oben: Phosphonatkonzentrationen in μM der drei Versuchsreihen (A), (B), (C); (C) ist die Summe aus HEDP und DTPMP unten: Aluminiumkonzentrationen der selben Versuchsreihen, bestimmt mit AAS. Arbeitsschritte (a) bis (d) s. Text.

Tab. 3. Phosphonatanalytik im Waschmittel

Zeolithhaltiges Waschmittel		HEDP-Konzentration in μM nach Anzahl Oxinextraktionen		
		0	1	2
a)	Mittelwert [N = 6]	177	204	210
	Standardabweichung	23	1	2
b)	Mittelwert [N = 6]	154	211	211
	Standardabweichung	18	11	11

4. Phosphonatanalytik im Waschmittel

Versuche mit einem Zeolith- und HEDP-haltigen Waschmittel bestätigen die Ergebnisse aus den Modellversuchen. Das Waschmittel wurde nach folgender Probenvorbereitung ionenchromatographisch analysiert (Tab. 3):

Nach Trocknung des Produkts wurden durch Extraktion mit Ethanol die Tenside entfernt. Vom ethanolunlöslichen Rückstand wurde eine Lösung von 1% Waschmittel in Wasser mit $\text{pH} > 11$ hergestellt. Die Lösung wurde membranfiltriert (a). Ein Teil der Lösung wurde mit 10^{-4} M Aluminiumionen versetzt (b). In den Lösungen (a) und (b) wurde jeweils vor und nach Oxinextraktion die Phosphonatkonzentration ermittelt. In Tab. 3 sind die Ergebnisse der Analysen zusammengefasst.

In den alkalischen Waschmittellösungen lassen sich nach Extraktion mit 8-

Hydroxychinolin reproduzierbar grössere Phosphonatkonzentrationen feststellen als bei Verzicht auf eine Extraktion. Bei einem anfänglichen pH-Wert der wässrigen Lösung von $\text{pH} > 11$ kann die Extraktion problemlos durchgeführt werden. Unter der Annahme, dass die Bestimmung von HEDP nach Oxinextraktion quantitativ verläuft, werden ohne Oxinextraktion im statistischen Mittel nur etwa 80% HEDP erfasst. Nach Zugabe von freien Aluminiumionen werden nur noch rund 70% HEDP gefunden. In den nicht 'oxinextrahierten' Analytlösungen treten starke Schwankungen der Messwerte auf. Die gemessenen Phosphonatkonzentrationen in den extrahierten Lösungen sind dagegen gut reproduzierbar.

5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Verschiedene Experimente zeigen, dass Aluminiumionen die ionenchroma-

tographische Analytik von Phosphonaten in Waschmitteln stören. Durch die Bildung eines Aluminium-Phosphonatkompleses wird Phosphonat maskiert und der Bestimmung entzogen. Das Ausmass dieser Komplexbildung hängt von der Konzentration an Aluminiumionen in der Analytlösung ab. Allgemein ist eine ungenügende Reproduzierbarkeit der Phosphonatbestimmungen zu beobachten. Durch Extraktion mit einer Lösung von 8-Hydroxychinolin in Chloroform wird Phosphonat aus dem Komplex verdrängt, durch 8-Hydroxychinolin ersetzt und Al als Oxinkomplex in die organische Phase überführt. Bereits durch eine einmalige Oxinextraktion kann Phosphonat quantitativ und reproduzierbar bestimmt werden. Für die Phosphonatbestimmung in Waschmitteln ist eine vorgängige Oxinextraktion in alkalischem Milieu für eine sichere, quantitative Analytik unumgänglich. Da die Einsatzkonzentrationen von Phosphonat in der Regel sehr niedrig sind, können sich bereits Spuren von Al^{III} störend auf die Analytik auswirken.

Eingegangen am 20. März 1995

[1] Substanzen zeigen einen *Threshold*-Effekt, wenn sie das Ausfällen von Härtebildnern in unterstöchiometrischen Mengen verzögern.
 [2] J. Weiss, 'Ionenchromatographie', 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1991.
 [3] A.E. Martell, R.M. Smith, 'Critical Stability Constants', Plenum Press, New York, 1974-1989, Vol. 1-6.