

EINIGE PROBLEME DER UNTERSUCHUNG VON ABWÄSSERN DER ERDÖLVERARBEITENDEN INDUSTRIE, III

BESTIMMUNG VON KLEINEN MENGEN AZETON

Von

L. VAJTA, GY. PÁLMAI, E. VERMES und I. SZEBÉNYI

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 14. Mai 1971)

In der Reihe unserer Mitteilungen haben wir uns bisher mit der Bestimmung der Sulfide, Mercaptane, des Furfurols [1] und Ölgehaltes [2] beschäftigt. In der vorliegenden Mitteilung wird über die zur Bestimmung geringer Azetonmengen ausgearbeitete Methode berichtet.

Ein wichtiger Prozeß der Schmierölproduktion ist bekanntlich die Entparaffinierung, die nach einer der modernen Technologien unter Anwendung von Methyläthylketon oder Azeton durchgeführt wird.

Da die Entparaffinierungsanlage der Donauer Erdölverarbeitungswerke (DKV) mit einem aus Azeton, Benzol und Toluol bestehenden Gemisch arbeitet, war die Ausarbeitung der quantitativen Bestimmung des im Wasch- und Abwasser vorhandenen Azetons erforderlich, um den Azetonverlust und den eventuell entstandenen Schaden im Apparat feststellen zu können.

Die Bestimmung von Azeton kann auf zwei Wegen durchgeführt werden, und zwar sind diese die Oxim-Methode und die auf der Jodoformreaktion beruhende Methode nach MESSINGER.

1. Als Reagens zur Oximbildung wird am häufigsten salzsaures Hydroxylamin verwendet; die Reaktion spielt sich nach der folgenden Gleichung ab:



Die in äquivalenter Menge freigewordene Salzsäure wird durch Titration mit Alkali bestimmt. Bei der Wahl des Indikators soll darauf besonders geachtet werden, daß die Lösung außer Salzsäure auch unverändertes Hydroxylamin · HCl enthält, und daß dieses auf den pH des Systems eine Pufferwirkung ausübt.

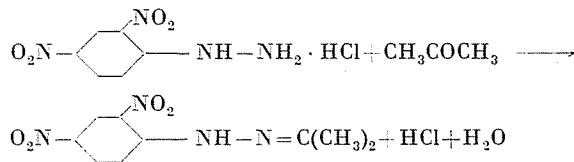
2. Bei der Methode von Messinger wird das Azeton in alkalischem Medium mit Jod in Reaktion gebracht:



Das unveränderte Jod kann in saurem Medium, in Gegenwart von Stärke als Indikator, mit Natriumthiosulfat titriert werden.

In der Solvent-Entparaffinierungsanlage der Erdölraffinerie SLOVNAFT (Bratislava) wurde die Möglichkeit der Anwendung beider Methoden in der Betriebs-Abwasseranalyse von BERCIKOVA [3] untersucht. Es stellte sich heraus, daß die Oxim-Methode nur bei Abwässern mit einem Azetongehalt über 1% brauchbar ist, die Jodoform-Methode hingegen auch bei niedrigeren Azetonkonzentrationen eingesetzt werden kann. Da diese Untersuchungen auf die Bestimmung geringer Azetonmengen nicht ausgedehnt worden sind, hielten wir es für zweckmäßig, auch dieses Problem zu untersuchen. Es wurde also eine *auf einer Farbreaktion beruhende photometrische Methode zur Bestimmung geringer Azetonmengen in Abwässern* ausgearbeitet.

Wie darüber LAPPIN [4] berichtet, kann die Reaktion des Azetons mit Dinitrophenylhydrazin zur quantitativen Bestimmung des ersteren angewendet werden. Diese Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Das im sauren Medium entstandene Hydrazon löst sich nachfolgend in Alkalien unter Erscheinen einer weinroten Farbe auf. Die entwickelte Farbe kann photometriert werden; die Farbintensität ist im untersuchten Meßbereich der Konzentration proportional.

Material und Methodik

Benötigte Lösungen

Reagens: gesättigte methanolische Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin
Kaliumhydroxidlösung: 20 g Kaliumhydroxid werden in 40 ml destilliertem

Wasser gelöst, und die Lösung wird mit Methanol auf 200 ml aufgefüllt
Salzsäure, konzentriert

Photometer

Spektromom 360*

Durchführung der Bestimmung

Zu 1 ml Abwasser werden in ein Reagenzglas 1 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Reagens und 1 Tropfen konzentrierte Salzsäure gegeben. Das Rea-

* MOM (Ungarische Optische Werke)

genzglas wird auf dem Wasserbad eine halbe Stunde bei 50 °C gehalten, damit die Reaktion vonstatten gehe. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch 1 Stunde lang stehen gelassen, nachfolgend werden 5 ml Kaliumhydroxidlösung zugegeben. Die so erhaltene Lösung ist zuerst beinahe schwarz, nimmt jedoch bald die charakteristische weinrote Farbe an. Die Extinktion wird nach 10 Minuten, einer mit destilliertem Wasser bereiteten Blindprobe gegenüber, in einer 1-cm-Küvette bestimmt. Aus der Extinktion wird der Azetongehalt mit Hilfe einer Eichkurve berechnet.

Untersuchungen während der Ausarbeitung der Methode

Während der Ausarbeitung dieser Methode wurde die zum vollständigen Vonstattengehen der Hydrazonbildung erforderliche Reaktionszeit und die Stabilität der entwickelten Farbe untersucht. Aus der Tatsache, daß die Extinktionswerte auch nach einer längeren Zeit auf dem Wasserbad unverändert bleiben, konnte darauf geschlossen werden, daß sich die Reaktion bei 50 °C bereits in einer halben Stunde abspielt. Nach der Entwicklung mit Alkali ändert sich die Farbe in den ersten Minuten sehr stark, die in Zeitabständen von 5 Minuten bestimmten Extinktionswerte zeigen jedoch, daß die Farbe nach 10 Minuten schon zuverlässig stabil ist.

In Abb. 1 ist die Extinktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt.

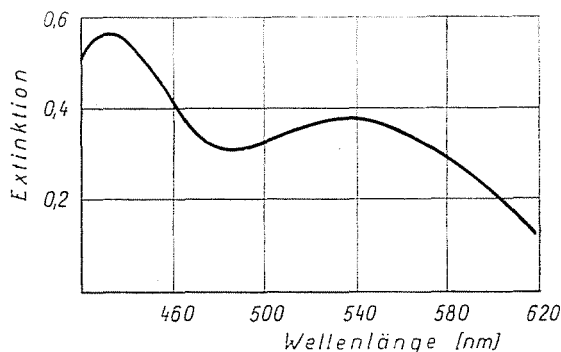


Abb. 1

Wie aus der Abbildung zu ersehen ist, soll die Extinktion beim Minimum (490 nm) oder Maximum (540 nm) bestimmt werden.

Abb. 2 veranschaulicht die an Hand der in Tab. 1 angeführten Daten gezeichnete Eichkurve. Aus der Abbildung geht hervor, daß die Extinktion im Konzentrationsbereich von 10 bis 75 mg Azeton/Liter eine lineare Funktion der Konzentration ist.

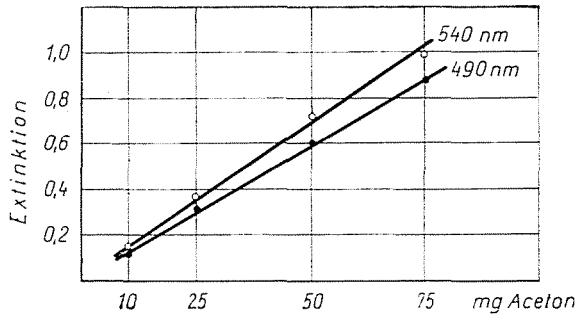


Abb. 2

Tabelle 1

Wellenlänge nm	Extinktion			
	Azetongehalt, mg/Liter			
	10	25	50	75
490	0,12	0,31	0,60	0,89
540	0,14	0,37	0,73	1,0

Der Extinktionswert einer Azetonlösung der Konzentration von 10 mg/Liter beträgt bei 490 nm, in einer 1-cm-Küvette 0,120.

Die Reproduzierbarkeit der Methode im Extinktionsbereich von 0,1 bis 0,8 beträgt $\pm 5\%$. 5 mg Azeton/Liter können noch bestimmt werden; bei einer Konzentration über 100 mg Azeton/Liter wird die Ausgangsprobe mit destilliertem Wasser verdünnt. (Durch die Verdünnung werden zuverlässigere Ergebnisse erzielt als unter Anwendung einer Küvette von kleinerer Schichtdicke.)

Sonstige Verunreinigungen der Abwässer in den Entparaffinierungsanlagen stören die Bestimmung nicht, zumal sie mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin keine solchen Verbindungen bilden, die den Extinktionswert verändern könnten.

Obwohl dieses Verfahren zeitaufwendiger ist als die Jodoform-Methode, liegt sein Vorteil in der Einfachheit und im kleinen Materialbedarf. Infolge dieser günstigen Eigenschaften ist die Methode zu Serienanalysen sehr gut geeignet und ermöglicht auch die Erfassung so geringer Azetonmengen, die mit der Jodoform-Methode nicht bestimmt werden können.

Das Verfahren erwies sich auch zur *Bestimmung des Methyläthylketon-Gehaltes der Abwässer* als geeignet. Der Verlauf der Farbreaktion und auch die Maximum- bzw. Minimumstelle der Extinktionskurve stimmen mit den entsprechenden Werten des Azetons überein. Die Empfindlichkeit der Methode ist infolge des größeren Molekulargewichtes selbstverständlich proportional kleiner.

Zusammenfassung

Verfasser entwickelten eine Methode zur Bestimmung geringer Azetonmengen in Abwässern der Entparaffinierungsanlagen in der Schmierölproduktion. In der Reaktion des Azetons mit Dinitrophenylhydrazin entsteht eine rote Lösung; die Farbe kann photometriert werden, und auf diese Weise können sogar 5 mg Azeton/Liter im Abwasser bestimmt werden. Die beschriebene Methode ist auch zur Bestimmung des Methyläthylketon-Gehaltes geeignet.

Literatur

1. VAJTA, L., SZEBÉNYI, I., HORVÁTH, M., VERMES, E.: *Periodica Politechnica Chem. Eng.* **10**, 309—317 (1966).
2. VAJTA, L., SZEBÉNYI, I., VERMES, E.: *Periodica Politechnica Chem. Eng.* **11**, 235—244 (1967).
3. BERCIKOVA, E.: *Rope a Uhlie* **9**, 76—78 (1967).
4. LAPPIN, G. R., CLARK, L. C.: *Anal. Chem.* **23**, 541 (1951).

Prof. Dr. László VAJTA
Dr. György PÁLMAI
Frau Dr. Etelka VERMES
Doz. Dr. Imre SZEBÉNYI

} Budapest XI., Budafoki út 8, Ungarn