



Herausforderung

Bewertung der Spüleffektivität von Haushalts- und Gewerbewaschmaschinen und Wasch-Trockner-Kombinationen nach der technischen Spezifikation PD CLC/ TS 50677:2019.

Lösung

Schnelle und präzise Bestimmung der Restmenge an Tensiden durch UV/Vis-Messungen mit dem Spektralphotometer SPECORD 210 PLUS.

Bestimmung der Konzentration mithilfe einer Kalibrierkurve – am Beispiel von Tensid-Messungen nach PD CLC/TS 50677:2019

Einleitung

Das Europäische Komitee für Elektronische Normung hat 2020 eine neue technische Spezifikation (PD CLC/TS 50677:2019) zur Bestimmung der Spüleffektivität von Waschmaschinen und Wasch-Trockner-Kombinationen für den Hausgebrauch veröffentlicht. Sie gilt für alle Waschmaschinenhersteller, die für den europäischen Markt produzieren. Dabei wird die Menge an restlichem linearem Alkylbenzylsulfonat (LAS) bestimmt, welche nach dem Waschleistungstest aus ungefärbten Prüfmustern extrahiert wurde. Unter der Annahme einer festen linearen Beziehung zwischen der Gesamtmenge an Tensid und LAS, wird LAS indirekt als Referenzmaterial für die Gesamtmenge des pulverförmigen Reinigungsmittels IEC-A* verwendet. Damit ist ein vereinfachter Nachweis der Tensid-Gesamtmenge durch die Detektion mit UV/Vis-Messungen bei 223 nm und 330 nm und einer spektralen Bandbreite von 1,0 nm möglich. Die charakteristische Extinktion von LAS bei 223 nm beruht auf einem π - π^* -Übergang der aromatischen Gruppe von LAS und ermöglicht die Bestimmung der Konzentration des Tensids.

Zunächst wird eine Kalibrierkurve erstellt und die Absorptionswerte werden gegen die Konzentration bekannter Standards aufgetragen. Diese Kalibrierkurve wird dann verwendet, um die Konzentration der unbekanntenen Proben basierend auf ihren gemessenen Absorptionswerten zu bestimmen. Die Herausforderung ist die sehr geringe Konzentration von LAS, die nach dem Waschvorgang in

den Proben verbleibt - daher ist eine sehr niedrige Nachweisgrenze für die Messung erforderlich. Die SPECORD 210 PLUS Spektralphotometer haben eine sehr geringe Abweichung der Basislinie und eine hohe Präzision. Dies ist für die genaue Erstellung einer Kalibrierkurve mit niedrigen Konzentrationswerten entscheidend.

Material und Methoden

Alle Messungen wurden mit einem SPECORD 210 PLUS Spektralphotometer durchgeführt, welches mit einem Standardküvettenhalter und 10 mm Quarzküvetten ausgestattet ist. Unter Verwendung der ASpect UV 1.4.4 (andere Versionen von ASpect UV liefern die gleichen Ergebnisse) wurden Absorptionsspektren im Bereich von 200 nm bis 350 nm aufgenommen (Vorversuche). Für die Messungen nach der Norm PD CLC/TS 50677:2019 wurde die Absorption des gelösten Referenzensids IEC-A* (wie in EN 60456:2016 beschrieben) mit unterschiedlichen Konzentrationen gemessen (weitere Details siehe unten). Die Kalibrierkurve wurde mit dem Modul Photometrie erstellt.

Vorversuche

Um einen möglichen Effekt der Küvetten auszuschließen, wurden Vorversuche durchgeführt. Hierfür wurden 10 Quarzküvetten (QS) mit gleichen Spezifikationen durch Messung des Absorptionsspektrums verglichen. Alle Küvetten wurden mit HELLMANEX gereinigt, mit destilliertem Wasser und Ethanol gespült und schonend unter einem kontinuierlichen Luftstrom getrocknet. Spektren von Küvetten, die mit entgastem destilliertem Wasser gefüllt waren, wurden gegen Luft (leerer Probenraum) gemessen. Nach eingehender Auswertung wurden für weitere Messungen nur die Küvetten mit der geringsten Abweichung (ΔA) voneinander ausgewählt.

Herstellung der Standards

Das Referenzensid IEC-A* wurde, wie im Anhang A der technischen Spezifikation beschrieben, entnommen. Das destillierte Wasser, das für die Vorbereitung der Stamm- und Standardlösungen verwendet wurde, wurde in einem Messkolben für mindestens 24 Stunden bei Raumtemperatur entgast. Alle weiteren Experimente wurden mit dem entgasten destillierten Wasser durchgeführt.

Herstellung der Stammlösung 1 (St1):

Ungefähr 10 g IEC-A* wurden eingewogen (die Einwaage wurde auf drei Dezimalstellen genau erfasst), in einen 1 l Messkolben überführt und mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt. Die Lösung wurde etwa 45 Minuten lang gerührt.

Herstellung der Stammlösung 2 (St2):

Ungefähr 10 ml der Stammlösung 1 wurden unter Rühren entnommen und in einen 100 ml Messkolben überführt. Die Einwaage wurde auf drei Dezimalstellen genau notiert und der Kolben mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die Lösung wurde etwa 15 Minuten lang gerührt.

Herstellung der Arbeitsstandards (WS):

Für alle Arbeitsstandards wurde die Stammlösung 2 unter Rühren in einen 100 ml Messkolben überführt, die Einwaage auf drei Dezimalstellen genau erfasst und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Das verwendete Volumen der Stammlösung 2 ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Daten des Arbeitsstandards

Arbeitsstandard	Zielvolumen von Stammlösung 2 in ml (etwa)	Zielkonzentration in mg/l (etwa)	Einwaage der zugegebenen Stammlösung 2 in g	Berechnete Konzentration in mg/l*
WS000	0	0	0	0
WS010	1	7,7	0,980	7,616
WS020	2	15,4	1,980	15,387
WS050	5	38,5	4,943	38,412
WS100	10	77,0	9,910	77,011
WS250	25	192,5	24,838	193,016

* berechnet wie in PD CLC/TS 50677:2019 beschrieben

Die Standards wurden mit den untenstehenden Einstellungen gemessen. Die Referenz wurde mit Luft und der Blindwert mit destilliertem Wasser gemessen.

Instrumente

Um die von PD CLC/TS 50677:2019 geforderten Bedingungen zu erfüllen, wurden die Messungen mit einem SPECORD 210 PLUS Zweistrahlspektralphotometer durchgeführt. Dieses Gerät bietet die Möglichkeit einer variablen spektralen Bandbreite, wobei für die Messungen ein Spalt von 1,0 nm verwendet wurde.

Zubehör:

- 10 mm Quarzküvetten
- Standardküvettenhalter

Geräte- und Softwareeinstellungen

Das Gerät ist vor Beginn der Messung etwa eine Stunde lang warmgelaufen. In der SPECORD PLUS Software ASpect UV 1.4.4 wurden im Modul Photometrie folgende Methodeneinstellungen für die Messungen verwendet:

- Messmodus: Absorption
- Wellenlänge [nm]: 223 und 330
- Integrationszeit [s]: 0,1
- Spektrale Bandbreite [nm]: 1,0
- Messwiederholungen: 3
- Regression: $y = A+B*x$

Messung

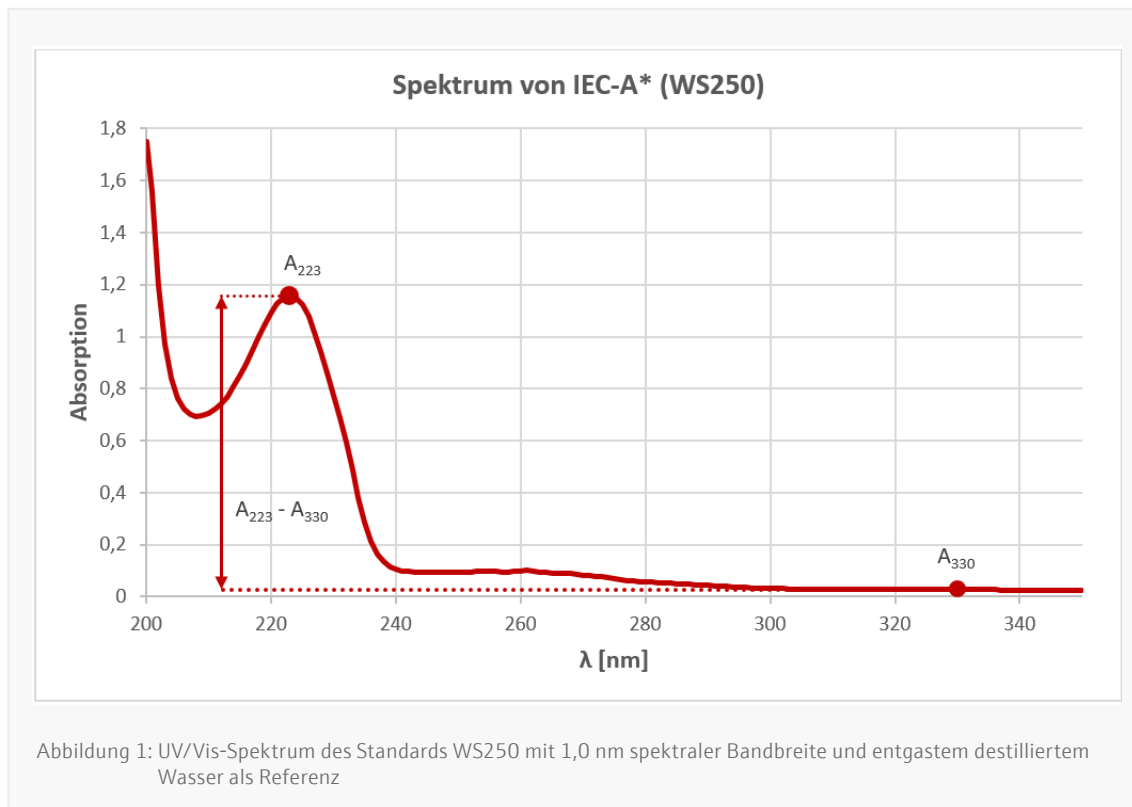
Der Standard muss innerhalb von 24 Stunden nach der Herstellung gemessen werden. Die Referenz wurde gegen Luft gemessen. Für die Blind- und Standardmessung wurden zwei passende Quarzküvetten verwendet. Für die Blindwertmessung wurden die Küvetten zunächst mit destilliertem Wasser gefüllt, wobei eine in den Messstrahl und die andere in den Referenzstrahl des Geräts positioniert wurde. Die Küvette im Messstrahl wurde entnommen und dreimal mit dem gewählten Arbeitsstandard gespült. Nach dem Spülen wurde die Küvette mit dem Arbeitsstandard befüllt und die Absorption gegen die im Referenzstrahl verbliebene Küvette gemessen. Die Schritte Spülen und Füllen wurden für jeden Arbeitsstandard wiederholt.

Ergebnisse und Diskussion

Vorversuche

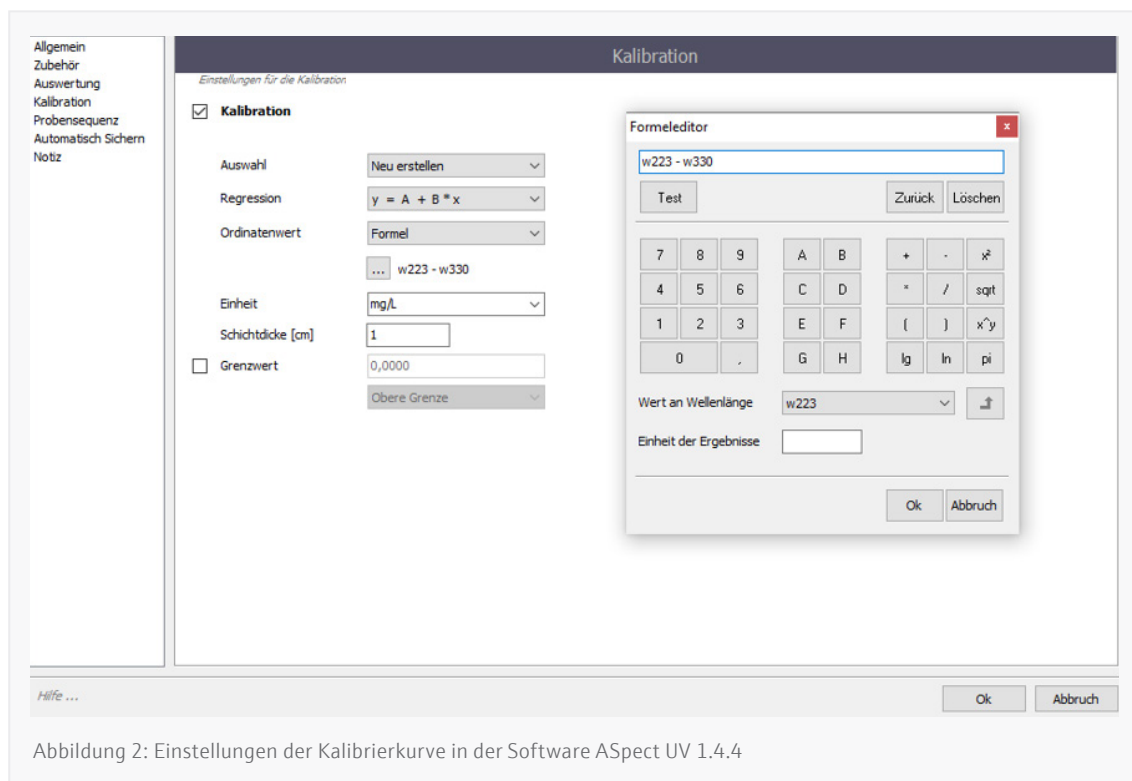
Um einen wie in der technischen Spezifikation (PD CLC/TS 50677:2019) geforderten R^2 -Wert von mindestens 0,9995 zu erreichen, wurden mehrere Vorversuche durchgeführt. Zunächst wurden die Küvetten und das entgaste destillierte Wasser auf Verunreinigungen geprüft. Dazu wurden anfangs alle Küvetten gereinigt und anschließend mit destilliertem Wasser befüllt. Die Überprüfung der Reinheit der Küvetten ist wichtig, da es sich um eine zeitsparende Maßnahme vor jeder Messung handelt. Zusätzlich ist es wichtig, die Küvetten mit dem Lösungsmittel zu überprüfen, das auch für die Messungen verwendet wurde, da einige Verunreinigungen oder Abweichungen der Küvetten je nach Polarität des Lösungsmittels abgeschwächt oder verstärkt werden. Daher wurden Referenzspektren aller Küvetten aufgenommen und auf Abweichungen und signifikante Absorptionen über 0,002 A zwischen 220 nm und 350 nm überprüft.

Für alle folgenden Tests wurden die Küvetten mit der geringsten Abweichung (ΔA) voneinander verwendet und es wurde darauf geachtet, dass die Ausrichtung der einzelnen Küvetten identisch blieb. Unter den oben festgelegten Bedingungen wurde ein Spektrum des Referenzwaschmittels IEC-A* in der höchsten Konzentration des Arbeitsstandards (WS250) mit einer spektralen Bandbreite von 1,0 nm aufgenommen, wie in Abbildung 1 dargestellt. Zusätzlich wurde WS250 auch mit verschiedenen spektralen Bandbreiten gemessen. Die Differenz der Absorptionswerte bei einer spektralen Bandbreite von 1,0 nm und 2,0 nm liegt innerhalb der Toleranz der Küvetten. Somit liefert auch die Verwendung des SPECORD 200 PLUS mit einer spektralen Bandbreite von 1,4 nm zuverlässige Ergebnisse.



Erstellung der Kalibrierkurve

Nach den oben beschriebenen Vorversuchen zur Minimierung von Fehlerquellen wurden die Arbeitsstandards gemessen. Wie in der technischen Spezifikation beschrieben, wurde die Kalibrierkurve mit der Nettoabsorption erstellt, die mit $A_{223} - A_{330}$ berechnet wird. Die Software ASpect UV kann automatisch Kalibrierkurven nach benutzerdefinierten Formeln erstellen (Abbildung 2). Die Kalibrierkurve wurde im Modul Photometrie mit den untenstehenden Kalibriereinstellungen erstellt.



Alle Arbeitsstandards wurden drei Mal bei 223 nm und 330 nm gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zu sehen.

Tabelle 2: Dreifachmessungen der Arbeitsstandards bei 223 nm und 330 nm für die Kalibrierkurve

Arbeitsstandard	223 nm Erster Wert	223 nm Zweiter Wert	223 nm Dritter Wert	330 nm Erster Wert	330 nm Zweiter Wert	330 nm Dritter Wert
WS000	0,0001	-0,0003	0,0001	-0,0001	-0,0001	0,0002
WS010	0,0495	0,0491	0,0494	0,0032	0,0029	0,0033
WS020	0,1005	0,1003	0,1009	0,0065	0,0063	0,0070
WS050	0,2460	0,2463	0,2475	0,0149	0,0151	0,0152
WS100	0,5043	0,5036	0,5041	0,0341	0,0339	0,0340
WS250	1,2402	1,2414	1,2441	0,0807	0,0804	0,0809

Die Werte der Nettoabsorption ($A_{223} - A_{330}$) sind in Tabelle 3 dargestellt. Zusätzlich wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet.

Tabelle 3: Nettoabsorption der Arbeitsstandards für die Kalibrierkurve

Arbeitsstandard	Erster Wert	Zweiter Wert	Dritter Wert	Mittelwert	Standardabweichung
WS000	0,0002	-0,0002	-0,0001	0,0000	± 0,0002
WS010	0,0463	0,0462	0,0461	0,0462	± 0,0001
WS020	0,0940	0,0940	0,0939	0,0940	± 0,0001
WS050	0,2311	0,2312	0,2323	0,2315	± 0,0007
WS100	0,4702	0,4697	0,4701	0,4700	± 0,0003
WS250	1,1595	1,1610	1,1632	1,1612	± 0,0019

Zusätzlich wurde die Toleranz der Küvetten berechnet und mit den Standardabweichungen der Dreifachmessungen verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Standardabweichung im Bereich der Toleranz der 10 mm Küvetten liegt. Die geringe Abweichung der Einzelmessungen ist auf das geringe Basislinienrauschen des SPECORD 210 PLUS zurückzuführen. Dies hilft, zeitaufwändige Mehrfachmessungen zu vermeiden, da die Einzelmessungen hochpräzise sind.

Tabelle 4: Vergleich der Standardabweichung der Messungen und der Toleranz der Küvetten für WS250

	223 nm	330 nm	Nettoabsorption
Absorption	1,2419	0,0807	1,1612
Standardabweichung der Messungen	± 0,0016	± 0,0002	± 0,0019
Toleranz der Küvetten	± 0,0012	± 0,0001	± 0,0012

Durch Einstellen der Formel $A_{223} - A_{330}$, wie in Abbildung 2 gezeigt, erstellt die Software ASpect UV 1.4.4 automatisch die Kalibrierkurve für die Nettoabsorption. Die resultierende Kalibrierkurve der Nettoabsorption gegen die Konzentration ist in Abbildung 3 und 4 dargestellt. Es wurde ein hervorragender R^2 -Wert von 1 erreicht. Aufgrund der hohen Präzision des Geräts waren die R^2 -Werte jeder einzelnen Messung mit 0,9999 ebenfalls sehr gut.

Da keine realen Waschproben verfügbar waren, wurden die Waschproben (z. B. Prüfmuster) mit drei verdünnten Lösungen von IEC-A* simuliert. Die Absorptionsspektren aller drei Proben wurden dreimal aufgenommen und die LAS-Konzentration wurde mit Hilfe der Kalibrierkurve berechnet (Abbildung 3, Abbildung 4 und Tabelle 5). Da die Kalibrierkurve auf der Formel $A_{223} - A_{330}$ basiert, wurden auch die Testproben automatisch mit dieser Formel evaluiert. Nachberechnungen oder gar Berechnungsfehler waren damit ausgeschlossen.

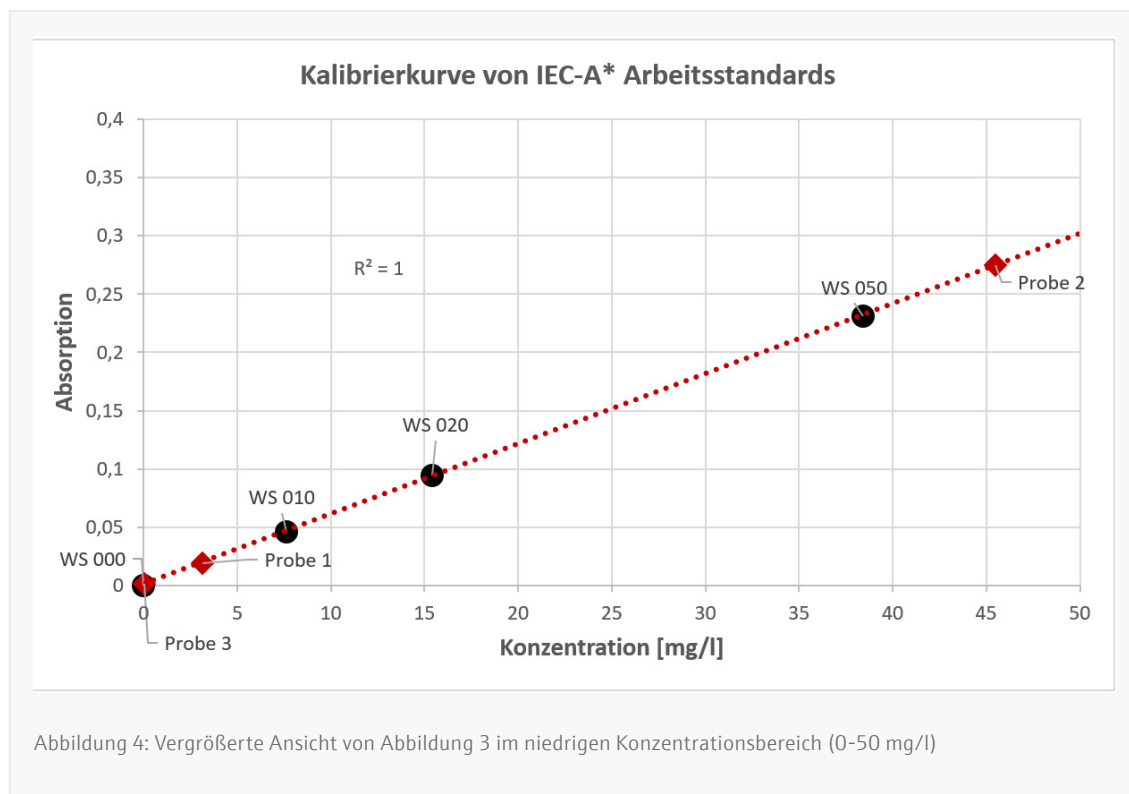
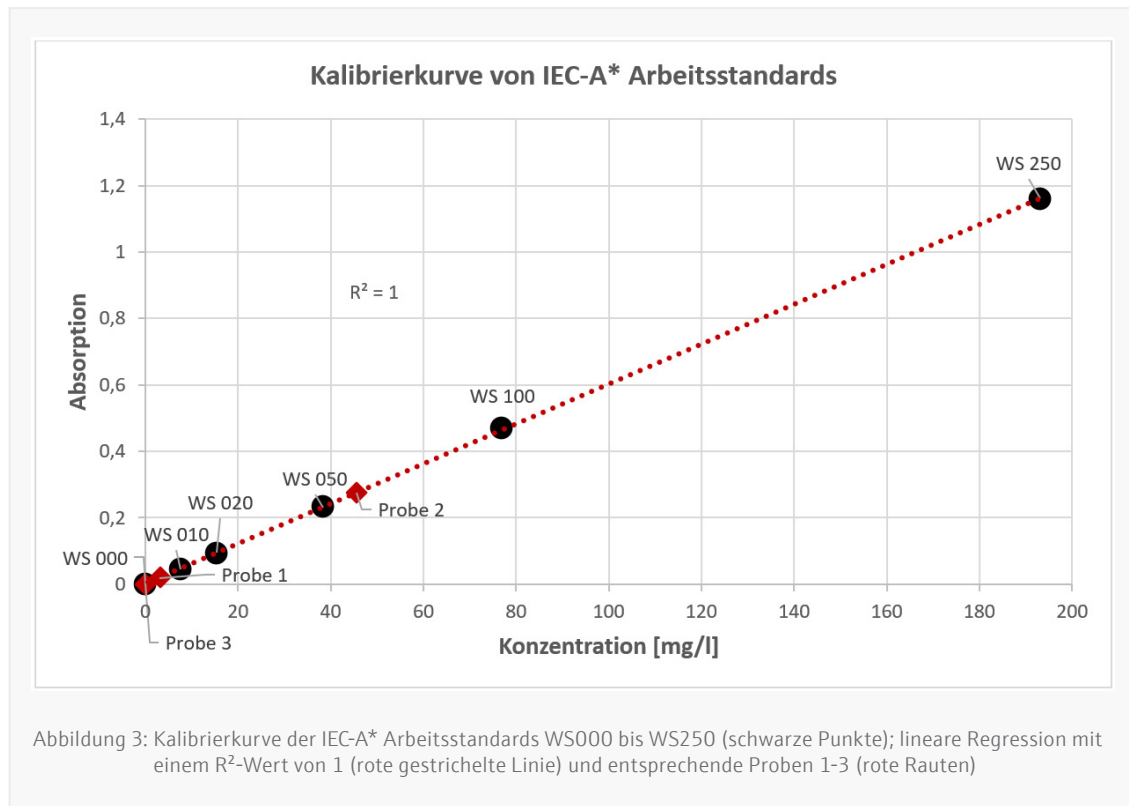


Tabelle 5: Berechnete Konzentration der verdünnten IEC-A*-Proben (im Mittel) basierend auf den Absorptionsmessungen

		Probe 1	Probe 2	Probe 3
Absorption	Erste Messung	0,0215	0,2945	0,0017
	Zweite Messung	0,0211	0,2931	0,0014
	Dritte Messung	0,0218	0,2956	0,0019
	Mittelwert	0,0214	0,2944	0,0016
	Standardabweichung	0,0003	0,0010	0,0002
Konzentration [mg/l]		3,11	45,51	0,04

Zusammenfassung

Gemäß der technischen Spezifikation PD CLC/TS 50677:2019 wurden die Probenvorbereitung und UV/Vis-Messungen mit dem Spektralphotometer SPECORD 210 PLUS durchgeführt und die Herangehensweise wurde bewertet. Es wurden mehrere Vorversuche durchgeführt, um den besten und einfachsten Weg zu finden, zuverlässige Kalibrierkurven mit niedrigen Nachweisgrenzen und einem hohen R^2 -Wert zu erhalten.

Eine zeitsparende Methode zur Überprüfung der Küvetten- und Lösungsmittelreinheit wurde in den Vorversuchen dieser Applikationsschrift vorgestellt. Die hohe Genauigkeit und Präzision des SPECORD 210 PLUS Geräts führt bereits bei einer einzigen Messung zu guten und zuverlässigen Werten, somit können zeitintensive Mehrfachmessungen bei Verwendung des Spektralphotometers vermieden werden. Darüber hinaus unterstützt die Software ASpect UV 1.4.4 die automatische Erstellung der Kalibrierkurve mit einer Berechnungsformel und reduziert damit zeitaufwändige und fehleranfällige Berechnungen. Der Einsatz des SPECORD 200 PLUS Geräts ist auch möglich, da Vergleichsspektren mit unterschiedlicher spektraler Bandbreite durchgeführt wurden und der Unterschied in der Absorption für die betreffenden Wellenlängen bei unterschiedlicher spektraler Bandbreite vernachlässigbar ist. Bei großem Probendurchsatz ist die Verwendung von zusätzlichem Zubehör wie Küvettenwechsler, Küvettenkarussell oder dem Autosampler APG empfehlenswert.

Die Kalibrierkurve von IEC-A* wurde in Anlehnung an die technische Spezifikation PD CLC/TS 50677:2019 erstellt und einige Proben wurden analysiert. Aufgrund der umfangreichen Vorversuche und der hohen Präzision des SPECORD 210 PLUS konnte ein sehr guter R^2 -Wert von 1 und damit sehr zuverlässige Ergebnisse, auch nach zeitsparenden Einzelmessungen, erreicht werden.

Referenz:

BSI Standards Publication; Clothes washing machines and washer-dryers for household and similar use – Method for the determination of rinsing effectiveness by measurement of the surfactant content at textile materials. PD CLC/TS 50677:2019

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.