

Application Bulletin

Von Interesse für: Waschmittelindustrie; Umweltschutz

B 1, 2, 12

Polarographische Bestimmung von Nitrilotriessigsäure (NTA) und Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) gemäss DIN 38413 Teil 5

Zusammenfassung

Das beschriebene Verfahren gestattet die Bestimmung von NTA und EDTA im Konzentrationsbereich 0,05 mg/L bis 25 mg/L in belasteten Wässern und Abwässern.

Durch Zugabe von Bi^{3+} -Ionen werden NTA und EDTA bei einem pH-Wert von 2,0 zunächst in die entsprechenden Bi-Komplexe überführt. Diese können dann, da sich ihre Peakpotentiale deutlich unterscheiden, nebeneinander mittels DP-Polarographie bestimmt werden. Die störenden Anionen Nitrit, Sulfit und Sulfid werden durch Ansäuern und Ausblasen aus der Probe entfernt. Störende Kationen entfernt man durch Kationenaustausch; in der Probe vorhandene NTA- bzw. EDTA-Schwermetallkomplexe werden hierbei zersetzt. Zur Entfernung von Tensiden und anderen störenden organischen Inhaltsstoffen wird die Probenlösung durch eine mit unpolarem Adsorberharz gefüllte Säule gegeben.

Geräte und Zubehör

- VA Trace Analyzer 746 mit VA-Stand 747 oder
- VA Computrace 757

Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien sollten von höchstmöglicher Reinheit sein (p.a. oder «suprapur»). Es sollte nur Reinstwasser verwendet werden.

- Salpetersäure, $w(\text{HNO}_3) = 65\%$, suprapur
- Basisches Bismut(III)-nitrat $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, purum p.a., CAS 1304-85-4
- Kaliumnitrat KNO_3 , suprapur
- Methanol, puriss. p.a.
- Ascorbinsäure (Vitamin C), puriss. p.a., CAS 50-81-7
- Nitrilotriessigsäure NTA, ACS, für die Komplexometrie, puriss. p.a., CAS 139-13-9
- Ethylendiamintetraessigsäure Dinatriumsalz Dihydrat $\text{Na}_2\text{EDTA} \times 2 \text{H}_2\text{O}$, ACS, puriss. p.a., CAS 6381-96-6
- Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$

- Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$
- Stark saurer Kationenaustauscher in Na^+ -Form:
300 ... 1000 μm (20 ... 50 mesh), z.B. Amberlite IR 120
- Unpolares Adsorberharz auf Polystyrolbasis für analytische Zwecke:
300 ... 1000 μm (20 ... 50 mesh), z.B. XAD 2
- Bismut(III)-nitrat-Lösung, $\beta(\text{Bi}^{3+}) = 2000 \text{ mg/L}$:
2,8 g $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ werden in 25 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ gelöst und mit dest. Wasser auf 1000 mL verdünnt.
Statt dieser Lösung kann auch eine kommerziell erhältliche Bi-Standardlösung [$\beta(\text{Bi}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$] verwendet werden. In diesem Fall sind die Volumina jeweils zu verdoppeln.
- Bi/NTA-Stammlösung, $\beta(\text{H}_3\text{NTA}) = 1000 \text{ mg/L}$:
 - a) 4,5 g $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ werden in 30 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ gelöst und mit dest. Wasser auf 400 mL verdünnt.
 - b) 1000 mg NTA werden in 20 mL $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ gelöst und mit dest. Wasser auf 400 mL verdünnt.Die beiden Lösungen a) und b) werden unter Rühren zusammengegeben und bei 20 °C im Messkolben mit dest. Wasser auf 1 L aufgefüllt. Der pH-Wert soll ca. 0,7 betragen. Die Stammlösung ist vier Wochen haltbar.
- Bi/NTA-Standardlösung, $\beta(\text{H}_3\text{NTA}) = 100 \text{ mg/L}$:
10 mL Bi/NTA-Stammlösung werden im 100-mL-Messkolben mit 50 mL dest. Wasser und 15 mL $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$ versetzt. Man füllt mit dest. Wasser zur Marke auf und mischt. Diese Standardlösung ist ca. eine Woche haltbar.
- Bi/EDTA-Stammlösung, $\beta(\text{H}_4\text{EDTA}) = 1000 \text{ mg/L}$:
 - a) 3,1 g $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ werden in 30 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ gelöst und mit dest. Wasser auf 400 mL verdünnt.
 - b) 1274 mg $\text{Na}_2\text{EDTA} \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ werden in 20 mL $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ gelöst und mit dest. Wasser auf 400 mL verdünnt.Unter intensivem Rühren gibt man die Lösung b) zur Lösung a) und füllt nach dem Abkühlen mit dest. Wasser auf 1 L auf. Die Stammlösung ist vier Wochen haltbar.
- Bi/EDTA-Standardlösung, $\beta(\text{H}_4\text{EDTA}) = 100 \text{ mg/L}$:
10 mL Bi/EDTA-Stammlösung werden im 100-mL-Messkolben mit 50 mL dest. Wasser und 15 mL $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$ versetzt. Man füllt mit dest. Wasser zur Marke auf und mischt. Diese Standardlösung ist ca. eine Woche haltbar.

Vorbereitung der Säulen für die Festphasen-Extraktion

Verwendet werden Glassäulen mit 8 mm Innendurchmesser und einem Einweghahn (Bohrung 2,5 mm), z.B. DIN Analyse-EHB 3 NS.

Kationenaustauscher

Das Kationenaustauscherharz wird mit dem fünffachen Volumen $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$ während mindestens 2 h gerührt. Mit dest. Wasser wird säurefrei gewaschen, das überschüssige Wasser abdekantiert und das Harz mit der fünffachen Menge $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$ während 2 h unter Rühren in die Na^+ -Form überführt. Anschliessend wird der so behandelte Kationenaustauscher mit dest. Wasser neutral gewaschen.

- Säule mit Glaswollstopfen versehen.
- 5 mL Kationenaustauscherharz in dest. Wasser aufschlämmen, luftblasenfrei in die Säule einfüllen und mit 20 mL dest. Wasser spülen. Füllhöhe ca. 100 mm.
- Den Wasserspiegel stets nur auf 2 ... 3 mm oberhalb der Packung absenken.
- Kationenaustauscherharz nach Gebrauch verwerfen.

Unpolares Adsorberharz

- Säule mit Glaswollstopfen versehen.
- 5 mL mit Methanol aufgeschlämmtes Adsorberharz luftblasenfrei in die Säule einfüllen.
- Harz mit 10 mL Methanol und 20 mL dest. Wasser nachwaschen.
- Den Wasserspiegel stets nur auf 2 ... 3 mm oberhalb der Packung absenken.
- Adsorberharz nach Gebrauch verwerfen.

Probenahme und Probenvorbereitung

Die Wasserprobe wird durch Zugabe von 1 mL/L konz. Salpetersäure auf einen pH-Wert von 2,0 angesäuert. Enthält die Probe ungelöste Stoffe, die den weiteren Analysengang stören, sind diese durch Filtration über ein Membranfilter (Porenweite 0,45 µm) zu entfernen. Die so stabilisierte Probe ist im Kühlschrank bei 4 °C eine Woche haltbar.

In 100 mL der vorbereiteten Wasserprobe werden 10 g KNO₃ gelöst. Diese Lösung wird mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 5 mL/min über das Adsorberharz gegeben. Die ersten 20 mL werden verworfen, die restlichen 80 mL gibt man über den Kationenaustauscher (Durchlaufgeschwindigkeit 5 mL/min). Auch hier werden die ersten 20 mL verworfen, so dass letztlich noch 60 mL Probe für die polarographische Bestimmung zur Verfügung stehen.

Analyse

10 mL der vorbereiteten Probenlösung werden ins Polarographiegefäß pipettiert, mit ca. 400 mg Ascorbinsäure versetzt und 5 min mit Stickstoff entlüftet. Anschließend wird das DP-Polarogramm zwischen +0,1 V und -0,6 V aufgenommen. Dabei dürfen bei den Spitzenpotentialen der Bi-NTA- und Bi-EDTA-Komplexe keine Peaks auftreten.

Nun werden 25 µL Bismut(III)-nitrat-Lösung (bei höheren Gehalten entsprechend mehr) zugegeben, unter Rühren 5 min mit Stickstoff entlüftet und erneut das DP-Polarogramm aufgenommen (gleiche Bedingungen wie oben). Hierbei sollte der reine Bi-Peak etwa doppelt so hoch sein wie die Peaks der entsprechenden Bi-Komplexe (Bi-Überschuss). Ist dies nicht der Fall, muss mehr Bismut(III)-nitrat zugesetzt werden.

Der Bi-Peak erscheint bei +20 mV.

Die Ermittlung der NTA- und EDTA-Konzentrationen erfolgt durch Standardaddition mit den entsprechenden Stamm- oder Standardlösungen.

Um Fehler bei der Probenvorbereitung auszuschließen, ist für jede Messserie die Wiederfindungsrate *W* zu bestimmen. Hierfür werden 100 mL NTA- bzw. EDTA-Standardlösung dem gesamten Analysengang (inklusive Behandlung mit Adsorberharz und Kationenaustauscher) unterworfen. Die Wiederfindungsrate muss >90% sein und ist bei der Berechnung entsprechend zu berücksichtigen. (Bei Wiederfindungsraten <90% ist die Probenvorbereitung, vor allem die Qualität des Kationenaustauschers kritisch zu überprüfen.)

$$W \text{ in } \% = A * 100 / B$$

A = ermittelte NTA- bzw. EDTA-Massenkonzentration in mg/L

B = eingesetzte NTA- bzw. EDTA-Massenkonzentration in mg/L

Berechnung der Massenkonzentrationen in der analysierten Wasserprobe unter Berücksichtigung der Wiederfindungsrate W:

$$D = C * 100 / W$$

C = in der Probenlösung ermittelte NTA- bzw. EDTA-Massenkonzentration in mg/L

D = in der Probenlösung vorliegende NTA- bzw. EDTA-Massenkonzentration in mg/L

Das Polarogramm wird unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

working electrode	DME
stirrer speed	2000 rpm
mode	DP
purge time	300 s
equilibration time	10 s
pulse amplitude	50 mV
start potential	+100 mV
end potential	-600 mV
voltage step	6 mV
voltage step time	0.6 s
sweep rate	10 mV/s
peak potential (Bi-NTA)	-220 mV
peak potential (Bi-EDTA)	-440 mV

Bemerkungen

- EDTA kann am Kationenaustauscherharz adsorbiert werden, wodurch sich die Wiederfindungsrate verringert. NTA wird dagegen am Kationenaustauscher nicht adsorbiert. Das verwendete unpolare Adsorberharz zeigte weder gegenüber EDTA, noch gegenüber NTA Adsorptionseffekte.
- Bessere Wiederfindungsraten erhält man, wenn die KNO₃-Zugabe auf 20 g (statt 10 g) erhöht wird.
- Gemäss DIN 38413 Teil 5 ist für die polarographische Bestimmung die Differential-Puls-Technik (DP-Technik) zu verwenden. Mit dem VA Trace Analyzer 746 lässt sich die Empfindlichkeit der Bestimmung jedoch noch erhöhen, wenn stattdessen mit der SQW-Technik (Square Wave) gearbeitet wird, und zwar um 35% für NTA und um 45% für EDTA bei den folgenden Parametern:

U.ampl	20 mV
t.step	0.6 s
t.meas	2 ms
Modul.freq.	150 Hz
Prep.cycles	10
Meas.cycles	10

Abbildungen

```

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.0101) =====
Method: AB076 .mth OPERATION SEQUENCE
Title : Determination of NTA and EDTA in water, AB76
    
```

	Instructions	t/s	Main parameters	Auxiliary parameters
1	DOS/M		V.added 0.050 mL	
2	SMPL/M		V.fraction mL	V.total L
3	STIR		Rot.speed 2000 /min	
4	PURGE	300.0		
5	(ADD			
6	PURGE			
7	STIR	20.0	Rot.speed 2000 /min	
8	SEGMENT		Segm.name pol	
9	ADD>M		Soln.name NTA-Std	V.add 0.025 mL
10	ADD>M		Soln.name EDTA-Std	V.add 0.100 mL
11	ADD)2			
12	END			

```

Method: AB076 SEGMENT
                pol
    
```

	Instructions	t/s	Main parameters	Auxiliary parameters
1	0PURGE			
2	0STIR	5.0		
3	(REP			
4	DME			
5	DPMODE		U.ampl -50 mV	t.meas 20.0 ms
			t.step 0.60 s	t.pulse 30.0 ms
6	SWEEP	72.0	U.start 100 mV	U.step 6 mV
			U.end -600 mV	Sweep rate 10 mV/s
7	REP)1			
8	PURGE			
9	STIR	2.0	Rot.speed 2000 /min	
10	OMEAS		U.standby mV	
11	END			

Abb. 1: Methode für die Bestimmung von NTA und EDTA mit dem VA Trace Analyser 746.

```

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.0101) =====
Determ.      : A76_aw          User:          Date: 1993-02-12
Modified     : 1993-02-15 13:31:00 Run : 0          Time: 15:59:50
Sample table: -
    
```

```

-----
Pos.  Ident.1/S1  Ident.2/S2  Ident.3/S3  Method.call  Sample size/S0
      Abwasser NTA                               10.0 mL
    
```

```

-----
Method : A76
Title  : Bestimmung NTA und EDTA in Abwasser
Remark1 : 10 ml Eluat + 400 mg Ascorbinsaeure + 50 ul Bi
Remark2 :
    
```

```

-----
Substance : NTA
Mass conc.: 2.302 mg/L          Mass      : 23.02 ug
MC.dev.   : 0.027 mg/L (1.17%) Add.mass   : 25 ug
Cal.dev.  : -                  V0.sample: 10 mL
    
```

VR	U/mV	I/nA	I.mean	Std.dev.	I.delta	Comments
00	-229	-126.9	-126.6	0.3431		
01	-229	-126.4				
10	-230	-259.8	-260.6	1.084	-133.9	rear overlapping
11	-229	-261.3				
20	-229	-390.2	-391.8	2.173	-131.2	
21	-229	-393.3				

```

-----
Substance : EDTA
Mass conc.: 857.2 ug/L        Mass      : 8.572 ug
MC.dev.   : 47.3 ug/L (5.51%) Add.mass   : 10 ug
Cal.dev.  : -                  V0.sample: 10 mL
    
```

VR	U/mV	I/nA	I.mean	Std.dev.	I.delta	Comments
00	-442	-21.88	-21.98	0.1452		
01	-442	-22.09				
10	-440	-49.56	-48.69	1.228	-26.70	front overlapping
11	-441	-47.82				
20	-438	-71.65	-72.38	1.027	-23.69	
21	-438	-73.10				

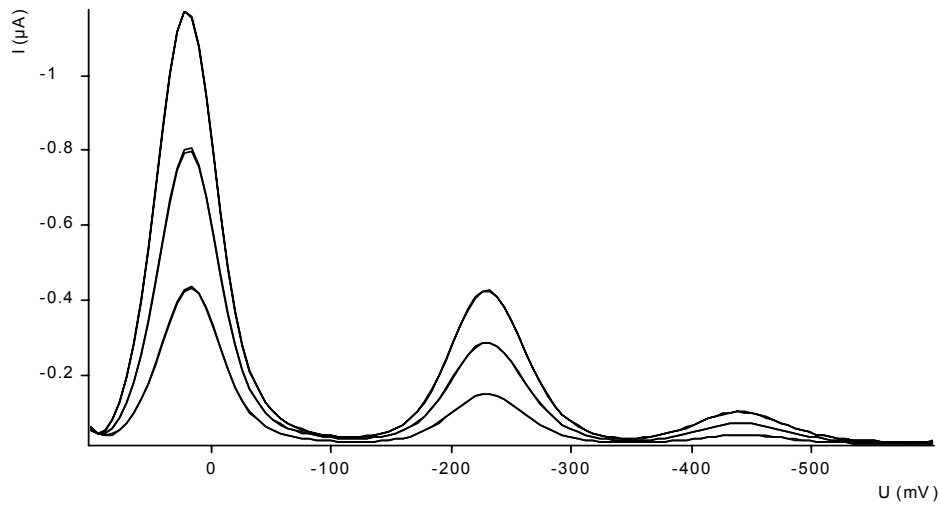
Substance	Techn.	Y.reg/offset	Slope	Nonlin.	Mean deviat.
NTA	std.add.	-1.265e-07	-5.525e-05		1.250e-09
EDTA	std.add.	-2.238e-08	-2.624e-05		1.073e-09

```

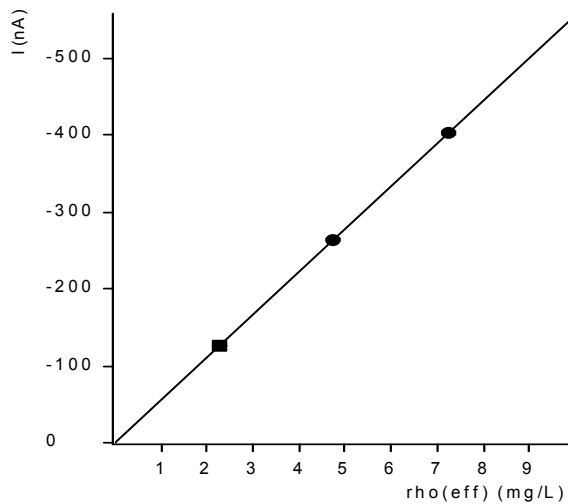
-----
Final results
-----
NTA = 2.3021 mg/L          +/- Res.dev.  %
EDTA = 857.21 ug/L       0.027  1.17
                          47.3  5.51
    
```

Abb. 2: Resultate für die Bestimmung von NTA und EDTA in Abwasser mit dem VA Trace Analyser 746.

Determ : A76_AW Id: Abwasser NTA
Segment: pol VR(**)



Determ : A76_AW Id: NTA/EDTA
Standard addition curve: NTA



Determ : A76_AW Id: NTA/EDTA
Standard addition curve: EDTA

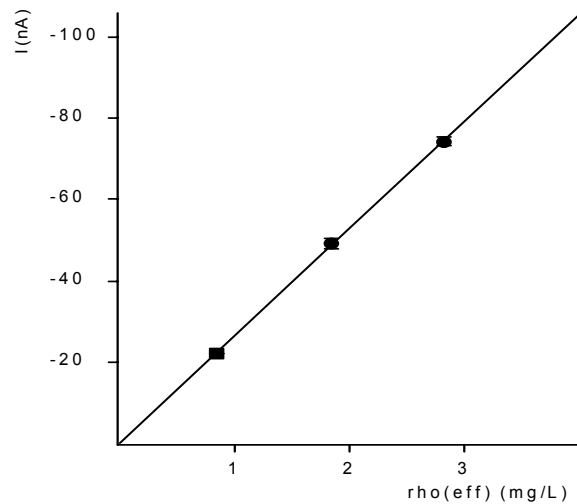


Abb. 3: Polarogramme und Standardadditionskurven für die Bestimmung von NTA und EDTA in Abwasser mit dem VA Trace Analyzer 746.