

Application Bulletin

D'intérêt pour: Industrie des lessives; Protection de l'environnement

B 1, 2, 12

Détermination polarographique de l'acide nitrilotriacétique (NTA) et de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) selon DIN 38413 Partie 5

Résumé

La méthode décrite permet de déterminer le NTA et l'EDTA dans le domaine de concentration de 0,05 mg/L à 25 mg/L dans les eaux polluées et les eaux usées.

Le NTA et l'EDTA sont transformés tout d'abord en complexes Bi correspondants par addition d'ions Bi^{3+} à une valeur pH de 2,0. Comme ces complexes Bi ont des potentiels de pic distinctement différents, ils peuvent être déterminés côte à côte par polarographie DP. Les anions interférents tels que le nitrite, le sulfite et le sulfure sont éliminés de l'échantillon par acidification et aération. Les cations interférents sont éliminés à l'aide d'un échangeur de cations; les complexes de NTA et d'EDTA avec des métaux lourds présents dans l'échantillon se trouvent en même temps décomposés. Pour éliminer les tensio-actifs et d'autres composants organiques qui interfèrent lors de l'analyse, on fait passer la solution d'échantillon à travers une colonne remplie de résine adsorbante non polaire.

Appareils et accessoires

- VA Trace Analyzer 746 avec Poste VA 747 ou
- VA Computrace 757

Réactifs

Tous les réactifs utilisés doivent être aussi purs que possible (p.a. ou «suprapur»). Seule de l'eau extra-pure doit être utilisée.

- Acide nitrique, $w(\text{HNO}_3) = 65\%$, suprapur
- Nitrate de bismuth(III) basique $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, purum p.a., CAS 1304-85-4
- Nitrate de potassium KNO_3 , suprapur
- Méthanol, puriss. p.a.
- Acide ascorbique (vitamine C), puriss. p.a., CAS 50-81-7
- Acide nitrilotriacétique NTA, ACS, pour la complexométrie, puriss. p.a., CAS 139-13-9
- Sel de disodium de l'acide éthylènediaminetétraacétique dihydrate $\text{Na}_2\text{EDTA} \times 2 \text{H}_2\text{O}$, ACS, puriss. p.a., CAS 6381-96-6
- Soude caustique, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Soude caustique, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$

- Acide chlorhydrique, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Acide nitrique, $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$
- Échangeur de cations fortement acide en forme Na^+ :
300 ... 1000 μm (20 ... 50 mesh), p.ex. Amberlite IR 120
- Résine adsorbante non polaire à base de polystyrol, pour des fins analytiques:
300 ... 1000 μm (20 ... 50 mesh), p.ex. XAD 2
- Solution de nitrate de bismuth(III), $\beta(\text{Bi}^{3+}) = 2000 \text{ mg/L}$:
Dissoudre 2,8 g de $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ dans 25 mL de $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ et diluer à 1000 mL avec de l'eau distillée.
Au lieu de cette solution il est aussi possible d'utiliser une solution standard de Bi commerciale [$\beta(\text{Bi}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$]. Dans ce cas-là, les volumes ajoutés doivent être doublés.
- Solution de base de Bi/NTA, $\beta(\text{H}_3\text{NTA}) = 1000 \text{ mg/L}$:
 - a) Dissoudre 4,5 g de $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ dans 30 mL de $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ et diluer à 400 mL avec de l'eau distillée.
 - b) Dissoudre 1000 mg de NTA dans 20 mL de $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ et diluer à 400 mL avec de l'eau distillée.
 Mélanger les deux solutions a) et b) sous agitation et compléter à 1 L avec de l'eau distillée, dans un ballon gradué à 20 °C. La valeur pH devrait être de l'ordre de 0,7. La solution de base est stable pendant quatre semaines.
- Solution standard de Bi/NTA, $\beta(\text{H}_3\text{NTA}) = 100 \text{ mg/L}$:
Placer 10 mL de la solution de base de Bi/NTA dans un ballon gradué de 100 mL et ajouter 50 mL d'eau distillée ainsi que 15 mL de $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$. Compléter à la marque avec de l'eau distillée et mélanger. Cette solution standard est stable pendant environ une semaine.
- Solution de base de Bi/EDTA, $\beta(\text{H}_4\text{EDTA}) = 1000 \text{ mg/L}$:
 - a) Dissoudre 3,1 g de $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ dans 30 mL de $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ et diluer à 400 mL avec de l'eau distillée.
 - b) Dissoudre 1274 mg de $\text{Na}_2\text{EDTA} \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ dans 20 mL de $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ et diluer à 400 mL avec de l'eau distillée.
 Ajouter la solution b) à la solution a) en agitant vigoureusement et, après refroidissement, compléter à 1 L avec de l'eau distillée. La solution de base est stable pendant quatre semaines.
- Solution standard de Bi/EDTA, $\beta(\text{H}_4\text{EDTA}) = 100 \text{ mg/L}$:
Placer 10 mL de la solution de base de Bi/EDTA dans un ballon gradué de 100 mL et ajouter 50 mL d'eau distillée ainsi que 15 mL de $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$. Compléter à la marque avec de l'eau distillée et mélanger. Cette solution standard est stable pendant environ une semaine.

Préparation des colonnes pour l'extraction en phase solide

Utiliser des colonnes en verre avec un diamètre intérieur de 8 mm et un robinet à passage direct (voie 2,5 mm), p.ex. DIN Analyse-EHB 3 NS.

Échangeur de cations

Mélanger la résine échangeuse de cations avec le quintuple volume de $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$ et remuer pendant au moins 2 h. Rincer avec de l'eau distillée jusqu'à élimination totale de l'acide, décanter l'eau surnageante, puis transformer la résine en forme « Na^+ » en la remuant pendant 2 h avec la quintuple quantité de $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$. Rincer l'échangeur de cations ainsi traité avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'il soit neutre.

- Munir la colonne d'un tampon de laine de verre.
- Délayer 5 mL de résine échangeuse de cations dans de l'eau, les verser dans la colonne évitant toutes bulles d'air et rincer avec 20 mL d'eau distillée. Hauteur de remplissage d'environ 100 mm.
- Ne pas abaisser le niveau d'eau plus bas que 2 ... 3 mm au dessus du lit de résine.
- Jeter la résine échangeuse de cations après usage.

Résine adsorbante non polaire

- Munir la colonne d'un tampon de laine de verre.
- Délayer 5 mL de résine adsorbante dans du méthanol et les verser dans la colonne évitant toutes bulles d'air.
- Rincer la résine avec 10 mL de méthanol et 20 mL d'eau distillée.
- Ne pas abaisser le niveau d'eau plus bas que 2 ... 3 mm au dessus du lit de résine.
- Jeter la résine adsorbante après usage.

Prélèvement et préparation de l'échantillon

Acidifier l'échantillon d'eau à pH = 2,0 par addition de 1 mL/L d'acide nitrique concentré. Si l'échantillon contient des matières non solubles qui interfèrent lors de l'analyse, il faut les éliminer par filtration à travers un filtre microporeux (grosseur de pore 0,45 µm). L'échantillon ainsi stabilisé se conserve pendant une semaine, au réfrigérateur à 4 °C.

Dissoudre 10 g de KNO₃ dans 100 mL de l'échantillon d'eau préparé. Faire passer cette solution à travers la résine adsorbante à une vitesse de 5 mL/min. Rejeter les premiers 20 mL, puis faire passer les 80 mL restants à travers l'échangeur de cations (vitesse de passage 5 mL/min). Rejeter ici de nouveau les premiers 20 mL; on a alors encore 60 mL de solution à disposition pour la détermination polarographique.

Analyse

Pipetter 10 mL de la solution d'échantillon préparée dans le vase de polarographie, ajouter environ 400 mg d'acide ascorbique et purger pendant 5 min avec de l'azote. Enregistrer ensuite le polarogramme DP entre +0,1 V et -0,6 V. Il ne doit pas y avoir apparition de pics aux potentiels de pic des complexes Bi-NTA et Bi-EDTA.

Ajouter ensuite 25 µL de solution de nitrate de bismuth(III) (plus, si la teneur est plus élevée) et sous agitation, purger pendant 5 min avec de l'azote, puis enregistrer de nouveau le polarogramme DP (mêmes conditions que ci-dessus). La hauteur du pic du Bi seul doit être environ le double des pics des complexes Bi correspondants (excès de Bi). Sinon, il faut ajouter plus de nitrate de bismuth(III).

Le pic du Bi apparaît à +20 mV.

La détermination quantitative est effectuée par la méthode des additions standards utilisant les solutions de base ou les solutions standards correspondantes.

Pour exclure toute faute lors de la préparation de l'échantillon, il est nécessaire de déterminer le taux de recouvrement R pour chaque série d'analyse. Pour ce faire, on soumet 100 mL de solution standard de NTA ou d'EDTA au procédé d'analyse complet (traitement avec la résine adsorbante et l'échangeur de cations compris). Le taux de recouvrement doit être supérieur à 90% et doit être pris en considération dans le calcul. (Si le taux de recouvrement est inférieur à 90%, il faut contrôler

le mode de préparation de l'échantillon et plus particulièrement la qualité de l'échangeur de cations.)

$$R \text{ en } \% = A * 100 / B$$

A = concentration massique de NTA ou d'EDTA déterminée en mg/L

B = concentration massique de NTA ou d'EDTA utilisée en mg/L

Calcul des concentrations massiques dans l'échantillon d'eau analysé, compte tenu du taux de recouvrement R:

$$D = C * 100 / R$$

C = concentration massique de NTA ou d'EDTA déterminée dans la solution d'échantillon en mg/L

D = concentration massique réelle de NTA ou d'EDTA dans la solution d'échantillon en mg/L

Le polarogramme est enregistré utilisant les paramètres suivants:

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

Remarques

- L'EDTA peut être adsorbé sur la résine échangeuse de cations, pouvant provoquer une diminution du taux de recouvrement. Le NTA, par contre, n'est pas adsorbé sur l'échangeur de cations. La résine adsorbante non polaire utilisée ne montre pas d'effets d'adsorption ni pour NTA, ni pour EDTA.
- De meilleurs taux de recouvrement sont obtenus si l'addition de KNO_3 est augmentée à 20 g (au lieu de 10 g).
- Selon DIN 38413 partie 5, il faut utiliser la technique «differential pulse» (technique DP) pour la détermination polarographique. Avec le VA Trace Analyzer 746 il est cependant possible d'augmenter la sensibilité de la détermination de 35% pour NTA et de 45% pour EDTA, si l'on utilise la technique SQW (square wave) avec les paramètres suivants:

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

Figures

```

===== 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					

Fig. 1: Méthode pour la détermination de NTA et d'EDTA avec le VA Trace Analyzer 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
-----
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
EDTA      std.add.  -2.238e-08  -2.624e-05  1.250e-09
          1.073e-09

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

Fig. 2: Résultats pour la détermination de NTA et d'EDTA dans une eau usée utilisant le VA Trace Analyzer 746.

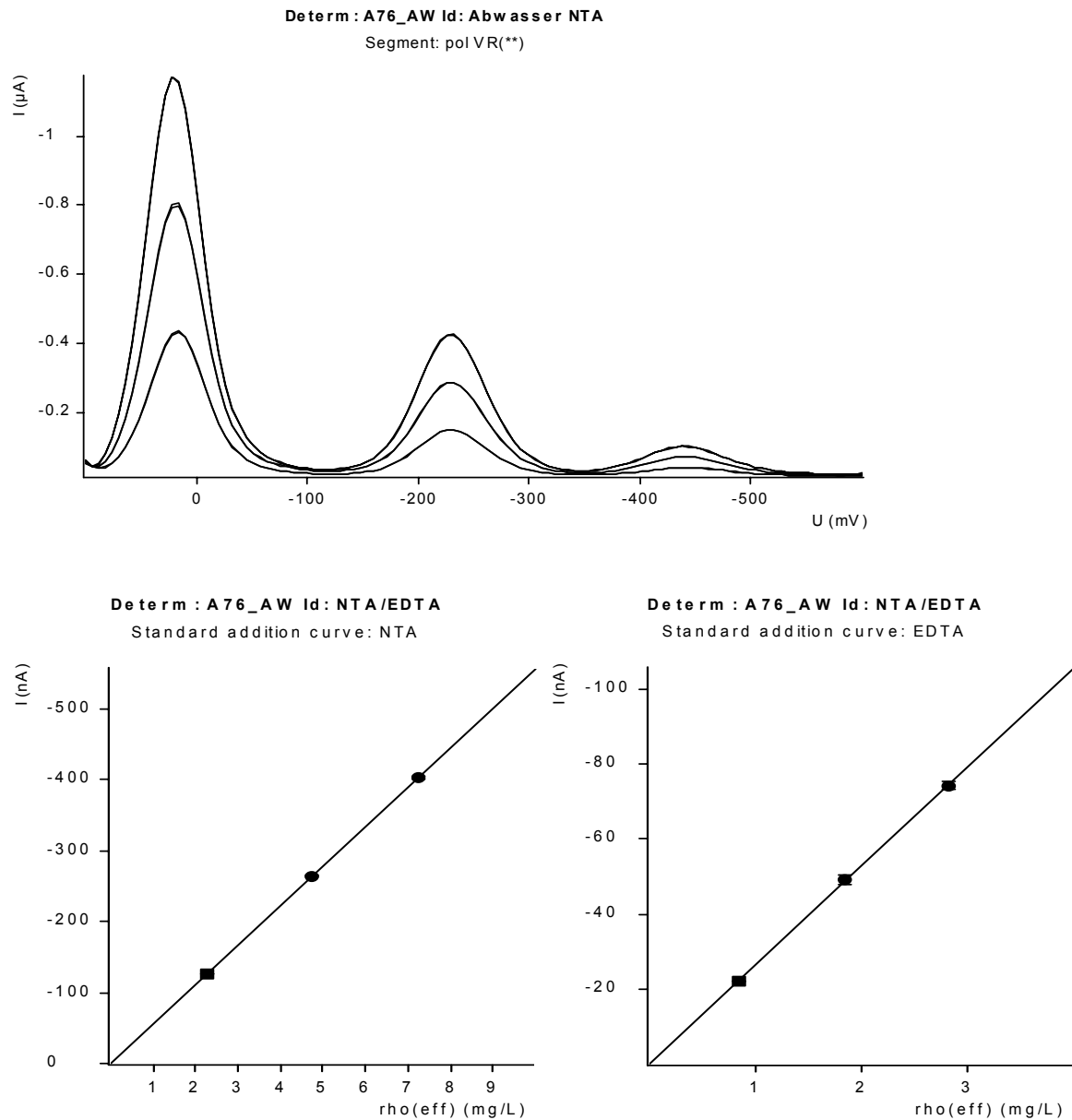


Fig. 3: Polarogrammes et courbes des additions standards pour la détermination de NTA et d'EDTA dans une eau usée utilisant le VA Trace Analyzer 746.