

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Einzelkomponenten (Gruppe P)Bestimmung von Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA)
und Nitrilotriessigsäure (NTA) mittels Polarographie (P 5)**DIN****38 413**

Teil 5

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; single components (group P); determination of ethylene dinitrilotetraacetic acid (EDTA) and nitrilotriacetic acid (NTA) by polarography (P 5)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues; composants particuliers (groupe P); dosage de l'acide éthylène dinitrilo tétraacétique (EDTA) et de l'acide nitrilotriacétique (NTA) par polarographie (P 5)

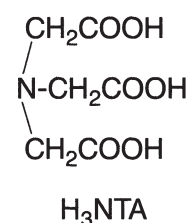
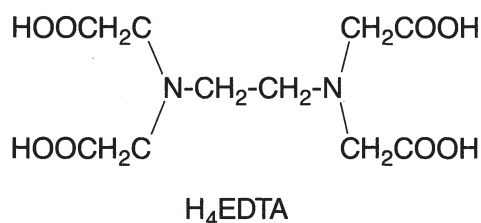
Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterungen).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung zusätzlicher Randbedingungen erforderlich ist.

1 Allgemeine Angaben

Ethylendinitrilotetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure sind Syntheseprodukte und aufgrund ihrer Konstitution Chelatbildner.



Ethylendinitrilotetraessigsäure bzw. deren Natriumsalze dienen als Hilfsstoffe bei Formulierungen für verschiedene Anwendungen.

Nitrilotriessigsäure bzw. deren Natriumsalze werden Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln zugesetzt.

In Gegenwart von mehrwertigen Kationen treten überwiegend die Metallkomplexe auf.

Fortsetzung Seite 2 bis 18

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Jede Art der Vervielfältigung, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, gestattet.

2 Anwendungsbereich

Nach diesem Verfahren kann Nitrilotriessigsäure in Massenkonzentrationen von 0,1 bis 10 mg/l und Ethylendinitrilotetraessigsäure in Massenkonzentrationen von 0,1 bis 25 mg/l in belasteten Wässern und Abwässern bestimmt werden. Höher konzentrierte Wasserproben sind entsprechend zu verdünnen.

Massenkonzentrationen $< 0,1$ mg/l können nach dem gaschromatographischen Verfahren bestimmt werden [1].

In einzelnen Fällen können trotz der Probenvorbehandlung noch Störungen durch organische Matrixbestandteile auftreten. In diesem Fall ist die Anwendbarkeit des Verfahrens hinsichtlich Nachweisstärke und Selektivität eingeschränkt (siehe Abschnitte 4 und 9.4).

3 Grundlage des Verfahrens

Die im Wasser enthaltene Ethylendinitrilotetraessigsäure oder Nitrilotriessigsäure wird bei einem pH-Wert von 2 durch Zugabe von Bismut-Ionen in ihren Bismut-Komplex überführt, dessen Massenkonzentration differentialpulpolarographisch bei voneinander verschiedenen Spitzenpotentialen bestimmt wird.

4 Störungen

Nitrit-, Sulfid- und Sulfid-Ionen werden bei Massenkonzentrationen > 20 mg/l durch Ansäuern und Ausblasen der Reaktionsprodukte beseitigt.

Orthophosphat-, Pyrophosphat-, Polyphosphat- und Sulfat-Ionen in Massenkonzentrationen < 5 g/l sowie Chlorid < 2 g/l stören nicht. Enthält die Wasserprobe die genannten Anionen in höheren Massenkonzentrationen, so kann durch Verdünnen der Wasserprobe die Auswertbarkeit des Polarogramms verbessert werden, jedoch unter Verlust an Empfindlichkeit.

Störende Kationen werden durch Kationenaustausch beseitigt; die EDTA- bzw. NTA- Schwermetallkomplexe werden dabei zerlegt.

Zur Entfernung von Tensiden und ähnlichen störenden organischen Inhaltsstoffen wird die Wasserprobe über eine mit Adsorberharz gefüllte Säule gegeben (siehe Abschnitt 8.2).

Die in Tabelle 1 genannten Komplexbildner wurden auf ihr Störverhalten im Vergleich zu H_4EDTA ($E_p = -0,48$ V) und H_3NTA ($E_p = -0,25$ V) bis zum 100fachen Überschuß geprüft. Dabei wurden Ergebnisse nach Tabelle 1 erhalten.

In Gegenwart von Bi^{3+} -Ionen kann die Bestimmung der NTA- bzw. EDTA-Bismut-Komplexe insoweit gestört werden, als die beim Spitzenpotential auftretenden Signale durch andere Störsubstanzen verursacht werden können (siehe Tabelle 1 und Abschnitt 9.4).

Tabelle 1. **Störverhalten von Komplexbildnern im Vergleich zu H₃NTA und H₄EDTA**

Chemische Bezeichnung der Komplexbildner *)	E_p	keine Störungen bis zum x -fachen Überschuß	
	in V	für (H ₃ NTA)	für (H ₄ EDTA)
Amino-tris-methylenphosphonsäure	- 0,09 - 0,22	10	20
Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure	- 0,25 - 0,46	10	5
Diethyltriaminpentamethylenphosphonsäure	- 0,25	100	20
Hydroxiethan-1,1-diphosphonsäure	- 0,25	10	100
2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure	- 0,24	100	100
N,N-Bis(carboxymethylen)-1-aminoethan-1,1-diphosphonsäure	- 0,25	5	5
Ethylendinitrilotetraessigsäure	- 0,47	100	—
Nitrilotriessigsäure	- 0,25	—	100
Cyclohexandinitrilo(1,2)-tetraessigsäure	- 0,59	100	0,1
Diethyltrinitrilopentaessigsäure	- 0,74	100	20
N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin	- 0,49	100	100
Bis(aminoethyl)-glycoether-N,N,N',N'-tetraessigsäure	- 0,52	100	0,1
3,3',3''-Nitrilotripropionsäure	polarographisch inaktiv	100	100
*) Handelsnamen der Komplexbildner siehe Erläuterungen			

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotriessigsäure (NTA) mittels Polarographie (P 5):

Verfahren DIN 38413 — P 5

6 Geräte

- Polarograph, geeignet zur Differential-Puls-Polarographie (DPP) mit synchronisiert tropfender Quecksilberelektrode DME (dropping mercury electrode) bzw. SMDE (static mercury drop electrode), Tropfzeit 0,5 bis 1 s, Spannungsänderungsgeschwindigkeit 2 bis 10 mV/s, vorzugsweise 5 mV/s; Pulsamplitude 20 bis 50 mV, vorzugsweise 50 mV. Eine kleinere Pulsamplitude kann die Trennung von gegebenenfalls störenden Peakpotentialen verbessern, verringert aber die Empfindlichkeit.
- Gasversorgung mit Stickstoff, sauerstoffarm, nötigenfalls mit Nachreinigung, Mindestqualität: Volumenkonzentration $\sigma(\text{N}_2) = 99,99\%$
- Vollpipetten, Nennvolumen 5, 10, 20, 25 und 100 ml, z. B. Pipette DIN 12 691 — VPAS 5
- Kolbenhubpipetten, Nennvolumen 10, 20, 50 und 100 μl , z. B. Pipette DIN 12 650 — L 10

Anstelle der Kolbenhubpipetten können auch Mikroliterspritzen verwendet werden; die Richtigkeit der Volumenmessung ist in jedem Fall zu kontrollieren.

- Meßkolben, Nennvolumen 100 und 1000 ml, z. B. Meßkolben DIN 12 664 — MSA 100
- pH-Meßgerät, z. B. nach DIN 19 265
- Vakuumpumpe mit Dreihalsflasche (Woulffsche Flasche), z. B. nach DIN 12 480
- Saugflasche, Nennvolumen 500 ml, z. B. Saugflasche DIN 12 476 — 500
- Filternutsche, Nenngroße 55, z. B. Filternutsche DIN 12 905 — 55
- Membranfilter, Durchmesser 55 mm, Porenweite 0,45 μm
- Austauschersäulen (siehe Bild 1)

7 Chemikalien

Als Chemikalien sind mindestens solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“, als Wasser ist destilliertes oder Wasser gleichen Reinheitsgrades zu verwenden.

7.1 Salpetersäure, HNO_3 , $\rho = 1,41 \text{ g/ml}$, $w = 69\%$

7.2 Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/l}$

- 800 ml Wasser mit 90 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 7.1) unter Rühren vorsichtig mischen und mit Wasser auf 1 l verdünnen.

Maße in mm

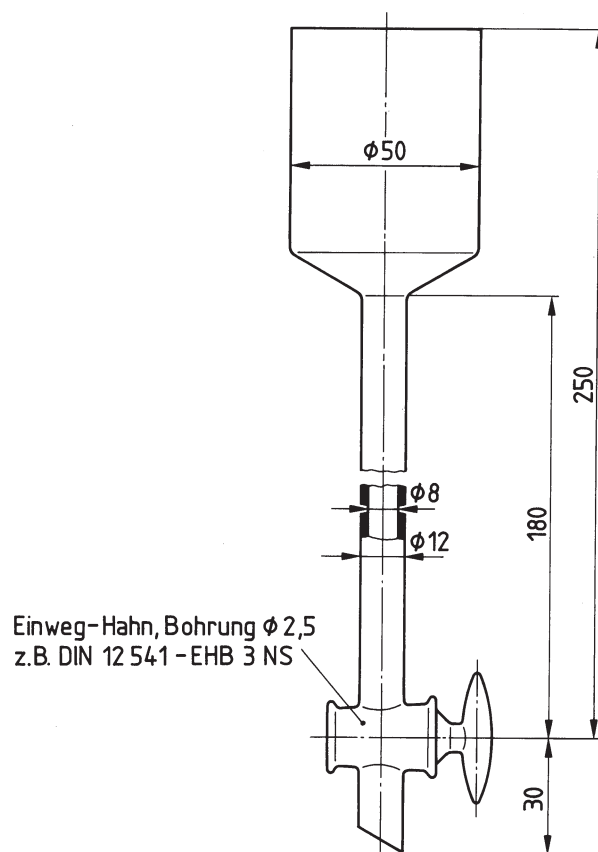


Bild 1. Austauschersäule

7.3 Bismut(III)-nitrat, basisch, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$

7.4 Natriumhydroxid-Lösung, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/l}$

- 80 g Natriumhydroxid, NaOH , in 800 ml Wasser lösen und die Lösung nach Erkalten mit Wasser auf 1 l auffüllen.
- Die Lösung in einer Polyethylenflasche aufbewahren.

7.5 L(+)-Ascorbinsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$

7.6 Ethylendinitrilotetraessigsäure, Dinatriumsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

7.7 Nitrilotriessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$

7.8 Kaliumnitrat, KNO_3

7.9 Methanol, CH_3OH

7.10 Bismut-Lösung, $\beta(\text{Bi}) = 2 \text{ g/l}$

- 2,8 g basisches Bismut(III)-nitrat (nach Abschnitt 7.3) in 25 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 7.1) lösen und in einem Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Der pH-Wert der Lösung beträgt 0,7.

Diese Lösung kann auch aus käuflichen Standardlösungen angesetzt werden, dabei ist darauf zu achten, daß die Standardlösung keine Komplexbildner enthält.

Der pH-Wert ist zu kontrollieren und, falls notwendig, zu korrigieren.

7.11 Stark saurer Kationenaustauscher in Na^+ -Form, 300 bis 1000 μm (20 bis 50 mesh)¹⁾, Austauscherkapazität 2 mmol/l

Vorbereitung der Kationenaustauschersäule:

- Eine Austauschersäule mit einem Glaswollestopfen versehen.
- 5 ml Kationenaustauscherharz in Wasser aufschlämmen, luftblasenfrei in die Säule geben und mit 20 ml Wasser spülen; Füllhöhe etwa 100 mm.
- Den Wasserspiegel stets nur auf 2 bis 3 mm oberhalb der Packung absenken.
- Das Kationenaustauscherharz nach Gebrauch verwerfen.

Anmerkung: Das Kationenaustauscherharz muß vor seiner Anwendung aktiviert werden. Dazu den Kationenaustauscher mit dem fünffachen Volumen Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$, mindestens 2 h rühren, durch Dekantieren mit Wasser säurefrei waschen, anschließend mit dem fünffachen Volumen Natriumhydroxid-Lösung, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$, spülen, zur Überführung in die Na^+ -Form wiederum 2 h rühren und erneut mit Wasser neutral waschen.

7.12 Unpolares Adsorberharz auf Polystyrolbasis für analytische Zwecke, 300 bis 1000 μm (20 bis 50 mesh)¹⁾

Vor der Anwendung ist für jede Charge die Wiederfindungsrate für H_3NTA bzw. H_4EDTA zu prüfen.

Vorbereitung der Adsorbersäule:

- Eine Adsorbersäule mit einem Glaswollestopfen versehen.
- 5 ml in Methanol (nach Abschnitt 7.9) aufgeschlämmtes Adsorberharz luftblasenfrei in die Säule füllen.
- Mit 10 ml Methanol spülen und mit 20 ml Wasser nachwaschen.
- Den Wasserspiegel stets nur auf 2 bis 3 mm oberhalb der Packung absenken.

Das Adsorbens sollte nach einmaliger Anwendung verworfen werden.

¹⁾ Handelsname siehe Erläuterungen