

ICS 13.060.50

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge — Single components (group P) — Part 8: Determination of nitrilotriacetic acid (NTA), ethylenedinitrilotetraacetic acid (EDTA) and diethylenetrinitrilopentaacetic acid (DTPA) by liquid chromatography (P 8)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues — Composants particuliers (groupe P) — Partie 8: Dosage des substances NTA, EDTA et DTPA par chromatographie liquide (P 8)

Vorwort

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Wasserchemischen Gesellschaft — eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker — aufgestellt (siehe Anhang D).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

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

Zu DIN 38413 „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Einzelkomponenten (Gruppe P)“ gehören weitere Teile. Eine Übersicht der Gruppen A bis T der „Deutschen Einheitsverfahren“ enthält Anhang D.

Die Anhänge A bis D sind informativ.

Einleitung

Wegen der Vielfalt der in Betracht kommenden geeigneten Gerätekomponenten und der davon abhängenden Verfahrensschritte können diese nur in allgemeiner Form beschrieben werden.

1 Anwendungsbereich

Das Verfahren gilt für die Bestimmung der Massenkonzentration der gelösten Komplexbildner Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA) und Diethylentrinitrilopentaessigsäure (DTPA) bzw. deren Salzen in Wasser und Abwasser.

Fortsetzung Seite 2 bis 18

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

Das Verfahren ist für die in Tabelle 1 genannten Arbeitsbereiche einsetzbar, bei entsprechender Verdünnung ist eine Erweiterung zu höheren Konzentrationen möglich.

Tabelle 1: Arbeitsbereiche

Substanz	Arbeitsbereich mg/l ^a
NTA	0,1 bis 20
EDTA	0,1 bis 20
DTPA	0,2 bis 20
^a Gegebenenfalls muss die Probe verdünnt werden.	

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 12491

Laborgeräte aus Glas — Vakuum-Exsikkatoren

DIN 12697

Laborgeräte aus Glas — Messpipetten, schnellablaufend, Wartezeit 15 Sekunden, Klasse AS

DIN 32633

Chemische Analytik — Verfahren der Standardaddition — Verfahren, Auswertung

DIN 32645

Chemische Analytik — Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze — Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung

DIN 38402-11

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 11: Probenahme von Abwasser (A 11)

DIN 38402-41

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 41: Ringversuche, Planung und Organisation (A 41)

DIN 38402-42

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 42: Ringversuche, Auswertung (A 42)

DIN 38402-51

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)

DIN EN ISO 1042

Laborgeräte aus Glas — Messkolben (ISO 1042 : 1998); Deutsche Fassung EN ISO 1042 : 1999

ISO 8466-2

Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part: 2 Calibration strategy for non-linear second order calibration function

3 Grundlage des Verfahrens

NTA, EDTA und DTPA werden mittels Eisen(III)-Ionen komplexiert und danach flüssigchromatographisch getrennt. Als stationäre Phase dient ein Reversed-Phase-Material zur Ionenpaarchromatographie. Salpetersaure Tetrabutylammoniumhydrogensulfat- bzw. Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösungen werden als mobile Phase eingesetzt.

Die Detektion wird durch die direkte Messung der UV/VIS-Absorption vorgenommen.

Die Konzentrationen der Komplexbildner werden nach Kalibrierung über das Gesamtverfahren ermittelt.

4 Störungen

Mit Querempfindlichkeiten zu anorganischen Ionen ist zu rechnen (z. B. Phosphat, Chlorid, Nitrat, Sulfat). Bei hohen Konzentrationen dieser Stoffe können Minderbefunde auftreten. Am wenigsten durch Salze beeinflusst wird die Bestimmung von DTPA, am stärksten die von NTA, wobei sich Phosphat und Chlorid stärker auswirken als Sulfat und Nitrat. Organische Stoffe stören in der Regel nicht, da bei Wellenlängen von 260 nm oder darüber detektiert wird.

Bei dem Einsatz von Reversed-Phase-Säulen wird durch den Überschuss an Eisen(III)-Ionen ein breiter Peak zu Beginn des Chromatogramms erhalten (siehe Bild 2), der durch nicht umgesetztes Eisen erzeugt wird. Zur Vermeidung dieser Störung kann vor der UV-Detektion ein geeignetes Suppressorsystem (z. B. Kationenaustauscher) eingesetzt werden.

Die Konzentrationsverhältnisse nach Tabelle 2 wurden für das Verfahren nach den in 6.2 geforderten Kriterien geprüft; bei der Verwendung von bis zu 50 µl Probevolumen traten keine Störungen auf.

Metall-Ionen, die mit NTA, EDTA oder DTPA Komplexe bilden, können stören. Da die Eisen(III)-Komplexe die höchsten Stabilitätskonstanten aufweisen, wirkt sich dieser Einfluss nur bei entsprechend hohen Konzentrationen anderer Metallionen aus. Die Anwesenheit von Kupfer(II)-Ionen bis 300 µg/l hat keinen Einfluss auf das Analyseergebnis.

Andere organische Verbindungen (z. B. Aminopolycarbonsäuren, Phosphonsäuren) können ebenfalls stören.

Bei Auftreten unbekannter Peaks (z. B. in Abwasserproben) oder Überlagerungen mit dem Standardadditionsverfahren nach DIN 32633 zur Absicherung des Messsignals arbeiten.

Tabelle 2: Querempfindlichkeiten der Komplexbildner

Komplexbildner	Geprüftes Stör-Ion
1 mg/l NTA	+ 10 000 mg/l Sulfat + 10 000 mg/l Nitrat + 1 000 mg/l Chlorid + 100 mg/l Phosphat
1 mg/l EDTA	+ 10 000 mg/l Sulfat + 5 000 mg/l Nitrat + 5 000 mg/l Chlorid + 1 000 mg/l Phosphat
1 mg/l DTPA	+ 10 000 mg/l Sulfat + 10 000 mg/l Nitrat + 10 000 mg/l Chlorid + 10 000 mg/l Phosphat

5 Bezeichnung des Verfahrens

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung der gelösten Komplexbildner NTA, EDTA und DTPA mit der Flüssigchromatographie (P 8):

Verfahren DIN 38413 — P 8

6 Geräte

6.1 Flüssigchromatographie-System

HPLC-System mit UV-Detektor für die Reversed-Phase-Chromatographie (siehe Bild 1):

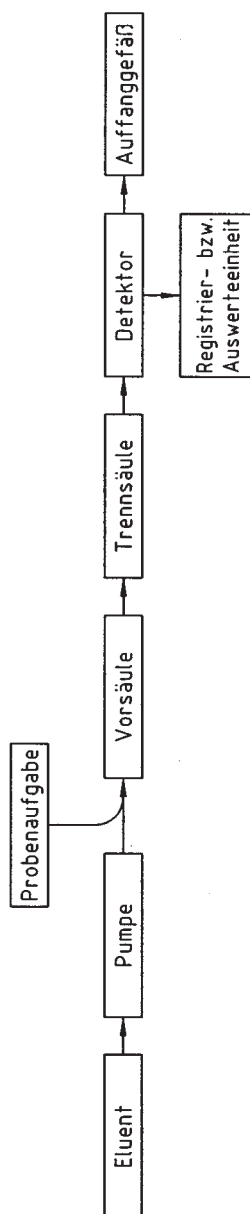


Bild 1: Schematische Darstellung eines Flüssigchromatographiesystems

6.2 Qualitätsanforderungen an die Trennsäule

Die Trennleistung der Säule wird von verschiedenen Bedingungen, wie z. B. Säulenmaterial und Eluenten, beeinflusst. Die Trennung erfolgt an Reversed-Phase-Materialien unter Zusatz von Tetrabutylammoniumsalzen. Es sind nur solche Reversed-Phase-Materialien geeignet, die keine freien Silanolgruppen enthalten („endcapped“).

Im Rahmen der Norm dürfen nur Trennsäulen verwendet werden, die nach Injektion einer Komplexbildner-Standardlösung (z. B. NTA-, EDTA-, DTPA-Mischstandard in einer Konzentration von 1 mg/l) eine basislinienaufgelöste Trennung aller Komponenten erlauben (siehe Bild 2).

Bei Chromatogrammen von Proben und Standardlösungen höherer Konzentrationen an Komplexbildnern darf die Auflösung von $R \geq 1,3$ zum nächstgelegenen (Stör-)Peak nicht unterschritten werden (Beispiele für die Ermittlung von R siehe Anhang A).

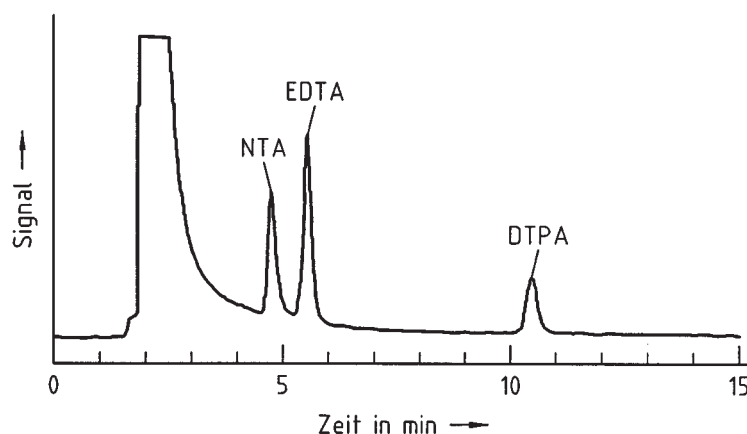


Bild 2: Beispiel für ein Chromatogramm nach dieser Norm
(UV-Detektion, $\lambda = 260$ nm, endcapped RP C18-Phase, Eluent nach 7.11)

6.3 Weitere Geräte

- Exsikkator, z. B. nach DIN 12491;
- Messkolben, Nennvolumen 100 ml und 1 000 ml, z. B. Messkolben DIN EN ISO 1042 — A100 — C;
- Messpipetten, Nennvolumen 1 ml bis 20 ml, z. B. Pipette DIN 12697 MPAS 1 — 001 (oder Mikroliterpipetten);
- Membranfilter, Porenweite 0,45 μm ;
- Temperatureinrichtung, z. B. Metallblock, regelbar, heizbar bis „ $60 \times (1 \pm 10)^\circ\text{C}$ “, mit Öffnungen zur Aufnahme der Probengläser, z. B. Probengläser, verschließbar, hitzebeständig bis 100°C , Nennvolumen etwa 1,5 ml, mit Bördelrand und Verschlusskappen mit PTFE-beschichteter Innenseite (PTFE: Polytetrafluorethen).