

COMPLEXVORMING VAN METAALIONEN MET EDTA

ir. J. Drent

**BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW**

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatiemiddelen, dus geen officiële publikaties.

Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek nog niet is afgesloten.

Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut in aanmerking



CENTRALE LANDBOUWCATALOGUS

0000 0347 3044

10 N 148278-02

I N H O U D

	blz.
1. INLEIDING	1
2. LITERATUUR	1
2.1. Eigenschappen	2
2.2. Toepassingen	4
2.2.1. Complexometrische titraties	4
2.2.2. Bemesting met spore-elementen	4
2.2.3. Detergent	4
2.3. Afbreekbaarheid	5
2.4. Complexvorming in de bodemoplossing	5
2.4.1. Evenwichten van Fe, Zn en Ca-complexen	7
2.4.2. Snelheid van evenwichtsinstelling bij complexvorming	12
2.4.3. pH	13
3. KOLOMPROEVEN	15
3.1. Inleiding	15
3.2. Het EDTA-gehalte in het bodemvocht	15
3.2.1. Beschrijving van het model	15
3.2.2. Verloop EDTA-gehalte in het bodemvocht na discontinue belasting	17
3.3. Berekening van het gehalte aan EDTA-complexen van Fe, Zn, Cu en Ca	20
3.4. Vergelijking van de gemeten gehalten aan ge- complexeerde metaalionen met de berekende waarden	28
4. LITERATUUR	32

1. INLEIDING

In het kader van het onderzoek naar de milieu-hygiënische gevolgen van de verregening van EDTA-houdend afvalwater op landbouwgrond is gebleken dat EDTA in de grond onder aerobe omstandigheden niet wordt afgebroken (VAN DEN TOORN en DRENT, 1980b). EDTA wordt aan het adsorptiecomplex van de grond geadsorbeerd tot er evenwicht is tussen de gehalten van deze stof in de bodemoplossing en aan het adsorptiecomplex. Daarna blijft EDTA in oplossing en wordt het met water naar het grondwater getransporteerd. EDTA heeft de eigenschap met metaalionen complexe verbindingen aan te gaan. Deze gevormde complexen zijn goed oplosbaar en worden met het grondwater getransporteerd. Het gevolg is dat het metaalgehalte van het grondwater toeneemt. In kolomproeven met verregening van EDTA-houdend afvalwater is gebleken dat met name het gehalte aan Cu en Zn in het drainwater belangrijk toeneemt (VAN DEN TOORN en DRENT, 1980a). Voor het verkrijgen van meer inzicht in deze complexvorming is een literatuurstudie uitgevoerd (hoofdstuk 2). Vervolgens zijn de resultaten van bovengenoemde kolomproeven met betrekking tot de uitspoeling van metaalionen in relatie gebracht met de gegevens uit de literatuurstudie (hoofdstuk 3).

2. LITERATUUR

Een beschrijving van de stof EDTA op basis van literatuurgegevens kan het best plaatsvinden door onderscheid te maken tussen eigenschappen, toepassing en afbreekbaarheid.

2.1. E i g e n s c h a p p e n

EDTA staat voor Ethyl Diamine Tetra Azijnzuur, het is een synthetisch bereide organische verbinding. EDTA is een stof die behoort tot de poly-amino-poly-carbonzuren. Deze verbindingen vormen algemeen zeer stabiele complexen met vrijwel alle metaalionen, met uitzondering van alkalimetalen. EDTA heeft zes coördinerende atomen, namelijk twee stikstofatomen en vier zuurstofatomen, de laatste afkomstig van de carboxylaationen. In fig. 1A is de structuur in het platte vlak gegeven.

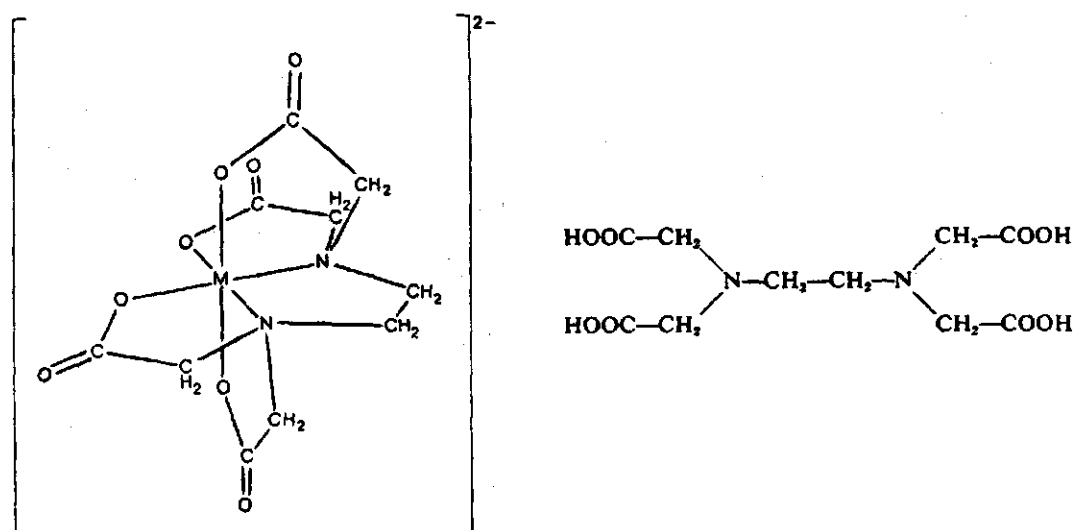


Fig. 1. Structuur van EDTA (Ethyl diamine tetra azijnzuur) resp. in het platte vlak (A) en in een ruimtelijke structuur als een octaëder met in het midden een metaalion (B)

De eigenschap van EDTA om complexen te vormen berust op de ruimtelijke structuur van de zes coördinerende atomen. Deze zes atomen zijn gemakkelijk te rangschikken op de hoekpunten van een regelmatige octaëder. Een metaalion neemt de plaats in het midden van de octaëder in en is dan geheel door het ligand (=EDTA) omringd (fig. 1B). Met deze ruimtelijke configuratie is tevens

aangegeven dat EDTA steeds een één op één complex vormt, dit wil zeggen één molecuul EDTA bindt één metaalatom in ionvorm. Uit de structuur van EDTA in fig. 1a kan worden afgeleid dat EDTA vier vrije H-atomen heeft, die kunnen worden afgesplitst. De vorm waarin EDTA in waterige oplossingen aanwezig is, is dan ook afhankelijk van de pH. In fig. 2 is de samenstelling van EDTA-oplossingen uitgezet tegen de pH. In evenwichtreacties met EDTA is het gebruikelijk

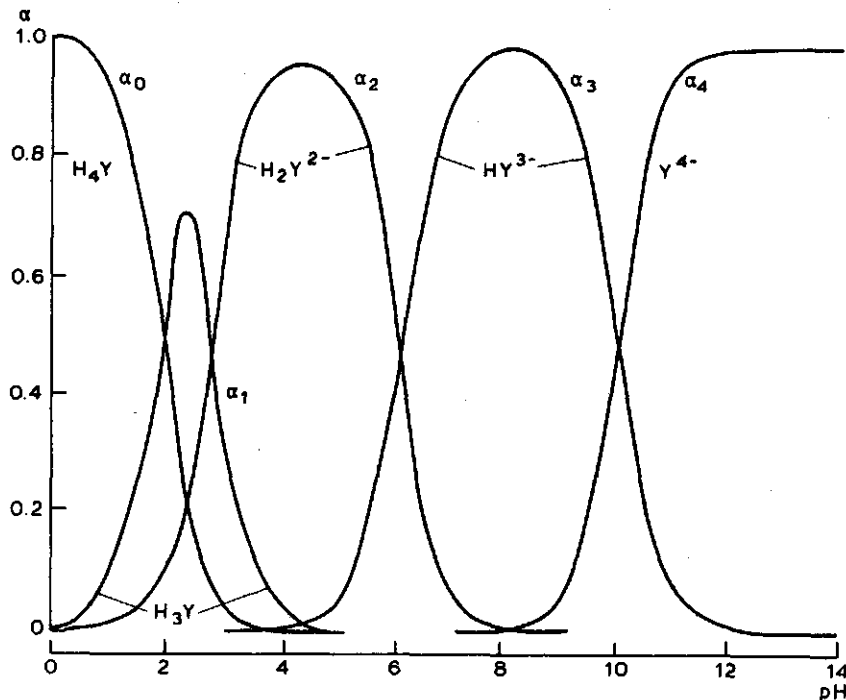


Fig. 2. Samenstelling van EDTA-oplossingen als functie van de pH (SKOOG en WEST, 1969)

de volgende afkortingen te hanteren: H_4L , H_3L^- , H_2L^{2-} , etc. Het totale gehalte L_T aan niet gekomplexed EDTA in oplossingen wordt dan gelijk aan:

$$L_T = [L^{4-}] + [HL^{3-}] + [H_2L_2^{2-}] + [H_3L^-] + [H_4L]$$

met de waarde α_i worden nu de fracties van de afzonderlijke componenten aangegeven, zoals:

$$\alpha_0 = \frac{[H_4L]}{L_T}, \alpha_1 = \frac{[H_3L^-]}{L_T}, \text{ etc.}$$

In fig. 2 kan worden afgelezen welke waarden α aanneemt bij verschillende pH. Het vrije zuur H_4L is slecht oplosbaar in water, terwijl het produkt Na_4L sterk hydrolytisch werkt. Voor analytische doeleinden wordt het meest het dinatrium-zout Na_2H_2L gebruikt.

2.2. Toepassingen

2.2.1. Complexometrische titraties

Vanwege de grote stabiliteit van de gevormde metaalioncomplexen wordt EDTA toegepast als titratievloeistof voor kwantitatieve analyses van metalen. Een illustratie van de werking van EDTA en de stabiliteit van de gevormde complexen vormen standaardoplossingen van EDTA. Deze mogen niet in normaal glaswerk worden bewaard, omdat de complexvormer op den duur niet verwaarloosbare hoeveelheden calciumionen uit het glas oplost en bindt, met als gevolg een merkbare verlaging van de titer van de standaardoplossing. Wel kunnen EDTA-oplossingen goed in vaten van polytheen worden bewaard (DEN BOEF, 1968).

2.2.2. Bemesting met spore-elementen

Een belangrijke toepassing is de bemesting met sporeëlementen van gewassen in de vorm van gecomplexeerde metaalionen. Het voordeel is dat de metaalionen dan beter in oplossing blijven en als zodanig mobieler zijn in de grond. De beschikbaarheid van het metaalion voor de plantenwortel wordt op deze wijze aanmerkelijk vergroot. Wel moeten bij deze toediening te hoge concentraties worden gemedend, vanwege mogelijke accumulatie van metalen in de gewassen tot ongewenste gehalten. Tevens moet worden gewaakt voor niet te hoge concentraties in het grondwater als gevolg van transport van de gecomplexeerde metaalionen met het water.

2.2.3. Detergent

In de wasmiddelenindustrie wordt EDTA toegepast als detergent. Er wordt gebruik gemaakt van de oplossende eigenschappen van deze stof. In gesloten leidingsystemen bijvoorbeeld blijkt het middel goede reinigende eigenschappen te hebben. Waar vroeger met loog en

zuur in twee stappen werd gereinigd, kan nu met EDTA in één keer een leiding worden schoongemaakt.

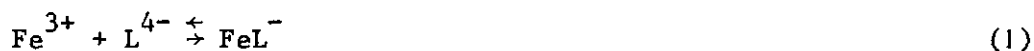
2.3. A f b r e e k b a a r h e i d

Voor dit aspect van de stof EDTA wordt verwezen naar hoofdstuk 2 in een nota van VAN DEN TOORN en DRENT (1980b) waarin uitvoerig op dit onderwerp is ingegaan.

2.4. C o m p l e x v o r m i n g i n d e b o d e m o p l o s s i n g

In par. 2.1 is reeds aangegeven dat EDTA in waterige oplossingen complexen vormt met metaalionen. Tevens is aangegeven, dat de vorm van EDTA in water sterk afhankelijk is van de pH (fig. 2).

In een bodemoplossing vinden een groot aantal processen en reacties plaats, zoals opname van voedingsstoffen door plantenwortels, afbraak van organische stof door micro-organismen, uitwisseling van ionen aan het adsorptieoppervlak, oplossen en neerslaan van zouten, oxiden, etc. Wanneer aan de bodemoplossing EDTA wordt toegevoegd worden complexen gevormd, zoals bijvoorbeeld FeEDTA (FeL^-) uit:



Bij toenemende concentratie van L^{4-} (= concentratievrije ligand EDTA) en/of Fe^{3+} vormt zich meer FeL^- . In vele gronden wordt de Fe^{3+} concentratie beheerst door de oplosbaarheid van vast Fe_2O_3 (LINDSAY en NOWELL (1969)):



Het Fe^{3+} uit verg.(2) wordt voor een deel weggenomen door L^{4-} in (1), zodat een hoeveelheid ijzer uit de vaste fase in oplossing gaat. Wanneer de pH stijgt zal de Fe^{3+} concentratie dalen als gevolg van de toename van OH^- , en verschuift het evenwicht in (1) naar links. Er komt dan een hoeveelheid L^{4-} vrij voor de vorming van andere complexen, bijvoorbeeld ZnL^{2-} . Naast FeL^- kunnen zich in de bodemoplossing complexen vormen van het type FeHL , FeH_2L^- , e.a. Elke

bodemoplossing zal dan ook een vrij gecompliceerd geheel vormen van evenwichten met zeer veel voorkomende ionen. LINDSAY en NORVELL (1969) geven in een diagram een voorbeeld van een aantal mogelijke evenwichten van metaalcomplexen (fig. 3). De binnenste cirkel in fig. 3 betreft

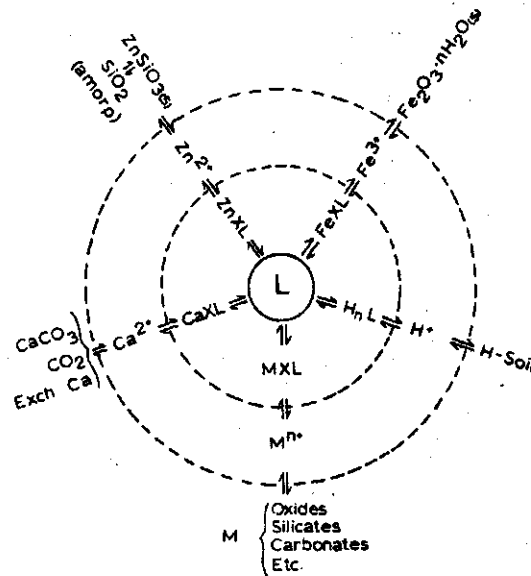


Fig. 3. Voorbeeld van een aantal voorkomende evenwichten van metaalcomplexen in een bodemoplossing (LINDSAY en NORVELL (1969))

het vrije ligand L, de volgende cirkel de metaal complexen, vervolgens de metaalionen in oplossing en tenslotte de vaste fase aan de grond. De totale ligand-concentratie L_T is gelijk aan de som van alle afzonderlijke componenten aan gevormde metaalcomplexen:

$$L_T = L + \sum_n H_n L + \sum FeXL + \sum ZnXL + \sum CaXL + \sum MXL \quad (3)$$

waarin:

L = conc. vrije ligand

$\sum H_n L$ = som van alle H-ligandsoorten

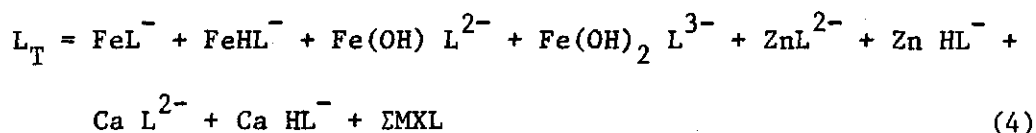
$\sum FeXL$, $\sum ZnXL$ en $\sum CaXL$ zijn de sommen van alle Fe, Zn en Ca ligandsoorten

$\sum MXL$ = de som van alle overige metaal ligandsoorten

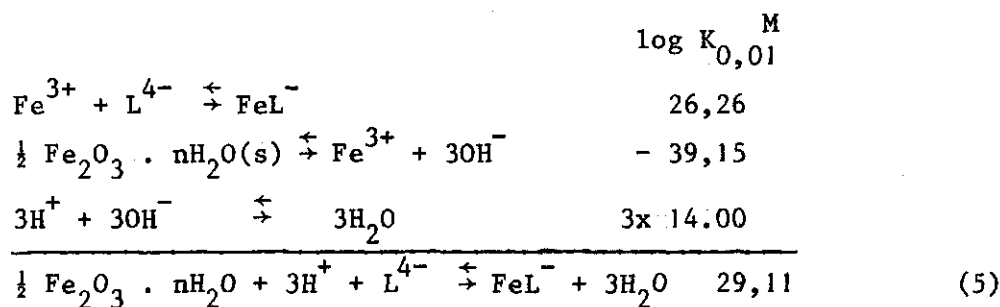
Bij een gegeven evenwichtssituatie in een bodemoplossing zal een verandering in het gehalte van een afzonderlijke component een verschuiving in alle aanwezige evenwichten veroorzaken. De bodemoplossing is daarmee een zeer complex systeem. Uit fig. 3 kan verder worden afgeleid dat bij toename van het gehalte aan ligand (EDTA) meer metaalionen in oplossing gaan. Hoe hoog de gehalten worden is afhankelijk van een aantal factoren als pH, stabiliteitsconstanten, ionsterkte, e.a. Het zou in de context van deze nota te ver voeren erg diep op deze factoren in te gaan.

2.4.1. Evenwichten van Fe, Zn en Ca-complexen

LINDSAY en NORVELL (1969) en NORVELL(1972) geven in tabellen een groot aantal vormingsconstanten bij een ionsterkte 0,01. Met behulp van deze tabellen is voor L_T in vergelijking (3) de volgende uitdrukking afgeleid:



Indien ΣMXL wordt verwaarloosd kunnen alle termen in (4) worden uitgedrukt als functies van de vrije ligand concentratie L^{4-} de vormingsconstanten van de complexen en van de vaste fase, die de metaalionen in oplossing brengt. Deze vaste fase vormt bij de afleiding van de verschillende reactievergelijkingen een onzekere factor, omdat hierover meestal weinig bekend is. Als voorbeeld is in de volgende afleidingen verondersteld dat Fe in de grond voorkomt als $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, Zn als $ZnSiO_3$ en Ca als $CaCO_3$.



$$K_5 = \frac{[\text{FeL}^-]}{(\text{H}^+)^3 [\text{L}^{4-}]} = 10^{29,11} \quad (6)$$

met K_5 = evenwichtsconstante van (5)

[...] = concentratie

(....) = activiteit

uit (6) volgt:

$$[\text{FeL}^-] = 10^{29,11} [\text{L}^{4-}] (\text{H}^+)^3 \quad (7)$$

Op dezelfde wijze kunnen FeHL , Fe(OH)L^{2-} en $\text{Fe(OH)}_2\text{L}^{3-}$ worden uitgedrukt in (H^+) en $[\text{L}^{4-}]$. Voor de afleidingen van de verschillende reactievergelijkingen is gebruik gemaakt van het collegedictaat physical chemistry of soils, dat HAMAKER tijdens zijn studie aan de Colorado State University in 1969 maakte.

		log $K_{0,01}^M$
$\text{Fe}^{3+} + \text{HL}^{3-}$	\rightleftharpoons	$\text{FeHL} + 17,06$
$\text{H}^+ + \text{L}^{4-}$	\rightleftharpoons	$\text{HL}^{3-} + 10,70$
$\text{Fe(OH)}_3 (\text{s})$	\rightleftharpoons	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- - 39,15$
$3\text{OH}^- + 3\text{H}^+$	\rightleftharpoons	$3\text{H}_2\text{O} + 42,00$
$\text{Fe(OH)}_3 (\text{s}) + 4\text{H}^+ + \text{L}^{4-}$	\rightleftharpoons	$\text{FeHL} + 3\text{H}_2\text{O} + 30,61$

$$[\text{FeHL}] = 10^{30,61} \cdot [\text{L}^{4-}] (\text{H}^+)^4 \quad (8)$$

		log $K_{0,01}^M$
$\text{FeL}^- + \text{OH}^-$	\rightleftharpoons	$\text{Fe(OH)L}^{2-} + 6,26$
$\text{Fe}^{3+} + \text{L}^{4-}$	\rightleftharpoons	$\text{FeL}^- + 26,26$
$\text{Fe(OH)}_3 (\text{s})$	\rightleftharpoons	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- - 39,15$
$2\text{OH}^- + 2\text{H}^+$	\rightleftharpoons	$2\text{H}_2\text{O} + 28,00$
$\text{Fe(OH)}_3 (\text{s}) + \text{L}^{4-} + 2\text{H}^+$	\rightleftharpoons	$\text{Fe(OH)L}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 21,37$

$$[\text{Fe(OH)L}^{2-}] = 10^{21,37} [\text{L}^{4-}] (\text{H}^+)^2 \quad (9)$$

		log $K_{0,01}^M$
$\text{Fe(OH)L}^{2-} + \text{OH}^-$	↕	$\text{Fe(OH)}_2\text{L}^{2-} + 4,27$
$\text{FeL}^- + \text{OH}^-$	↕	$\text{Fe(OH)L}^{2-} + 6,26$
$\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$	↕	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- - 39,15$
$\text{Fe}^{3+} + \text{L}^{4-}$	↕	$\text{FeL}^- + 26,26$
$\text{OH}^- + \text{H}^+$	↕	$\text{H}_2\text{O} + 14,00$
$\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) + \text{L}^{4-} + \text{H}^+$	↕	$\text{Fe(OH)}_2\text{L}^{3-} + \text{H}_2\text{O} + 11,64$

$$[\text{Fe(OH)}_2\text{L}^{3-}] = 10^{11,64} [\text{L}^{4-}] (\text{H}^+) \quad (10)$$

Voor Zn gelden de volgende relaties.

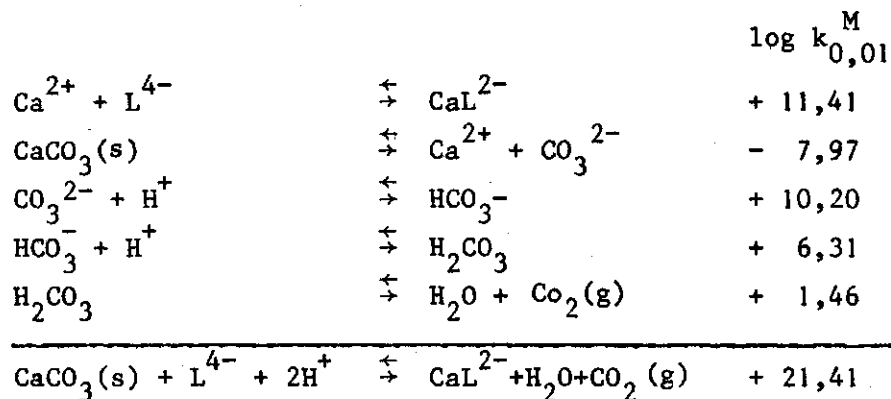
		log $k_{0,01}^M$
$\text{Zn}^{2+} + \text{L}^{4-}$	↕	$\text{ZnL}^{2-} + 17,08$
$\text{ZnSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	↕	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{SiO}_2 - 20,86$
$\text{SiO}_2(\text{q}) + 2\text{H}_2\text{O}$	↕	$\text{H}_4\text{SiO}_4 - 4,00$
H_4SiO_4	↕	$\text{SiO}_2(\text{am}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2,74$
$2\text{OH}^- + 2\text{H}^+$	↕	$2\text{H}_2\text{O} + 28,00$
$\text{ZnSiO}_3 + \text{L}^{4-} + 2\text{H}^+$	↕	$\text{ZnL}^{2-} + \text{SiO}_2(\text{am}) + \text{H}_2\text{O} + 22,96$

$$[\text{ZnL}^{2-}] = 10^{22,96} [\text{L}^{4-}] (\text{H}^+)^2 \quad (11)$$

		log $k_{0,01}^M$
$\text{Zn}^{2+} + \text{HL}^{3-}$	↕	$\text{ZnHL}^- + 9,63$
$\text{H}^+ + \text{L}^{4-}$	↕	$\text{HL}^{3-} + 10,70$
$\text{ZnSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	↕	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{SiO}_2 - 20,86$
$\text{SiO}_2(\text{q}) + 2\text{H}_2\text{O}$	↕	$\text{H}_4\text{SiO}_4 - 4,00$
H_4SiO_4	↕	$\text{SiO}_2(\text{am}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2,74$
$2\text{OH}^- + 2\text{H}^+$	↕	$2\text{H}_2\text{O} + 28,00$
$\text{ZnSiO}_3 + \text{L}^{4-} + 3\text{H}^+$	↕	$\text{ZnHL}^- + \text{SiO}_2(\text{am}) + \text{H}_2\text{O} + 26,21$

$$[\text{ZnHL}^-] = 10^{26,21} [\text{L}^{4-}] (\text{H}^+)^3 \quad (12)$$

Voor Ca moet, in het geval CaCO_3 als vaste fase aanwezig is, rekening worden gehouden met de partiële druk van CO_2 in de bodem-atmosfeer. In de afleidingen van de reactievergelijkingen is ervan uitgegaan dat CaCO_3 bij $\text{pH} < 7,6$ niet bestaat. Een en ander leidt tot de volgende vergelijkingen.

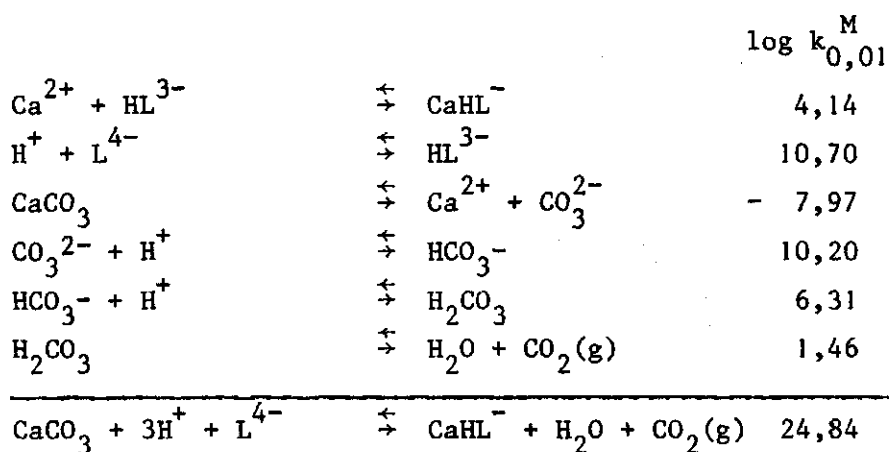


$\text{pH} > 7,6$: $\text{CaCO}_3(\text{s})$ is aanwezig, dan geldt

$$[\text{CaL}^{2-}] = \frac{10^{21,41} [\text{L}^{4-}] (\text{H}^+)^2}{P_{\text{CO}_2}} \quad (13)$$

$\text{pH} < 7,6$: $\text{CaCO}_3(\text{s})$ is afwezig, dan geldt alleen de eerste reactievergelijking met $k = 10^{11,41}$:

$$[\text{CaL}^{2-}] = 10^{11,41} [\text{Ca}^{2+}] [\text{L}^{4-}] \quad (14)$$



pH > 7,6 : CaCO₃(s) is aanwezig, dan geldt

$$[\text{CaHL}^-] = \frac{10^{24,84} \cdot [\text{L}^{4-}] (\text{H}^+)^3}{P_{\text{CO}_2}} \quad (15)$$

pH < 7,6 : CaCO₃(s) is afwezig, dan geldt

$$\begin{array}{l} \text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ + \text{L}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaHL}^- \\ \log k_{0,01}^{\text{M}} \\ 14,84 \end{array}$$

$$[\text{CaHL}^-] = 10^{14,84} [\text{L}^{4-}] [\text{Ca}^{2+}] (\text{H}^+) \quad (16)$$

Door vervolgens voor alle termen van (4) respectievelijk de afgeleide relaties, die zijn uitgedrukt in vrije ligand concentraties [L⁴⁻] en (H⁺), in te vullen is het mogelijk [L⁴⁻] te berekenen afhankelijk van de toegevoegde hoeveelheid L_T en de partiële druk van CO₂ in de buitenatmosfeer.

$$\begin{aligned} L_T = & 10^{29,11} [\text{L}^{4-}] (\text{H}^+)^3 + 10^{30,61} [\text{L}^{4-}] (\text{H}^+)^4 + 10^{21,37} [\text{L}^{4-}] (\text{H}^+)^2 + \\ & 10^{11,64} [\text{L}^{4-}] (\text{H}^+) + 10^{22,96} [\text{L}^{4-}] (\text{H}^+)^2 + 10^{26,21} [\text{L}^{4-}] (\text{H}^+)^3 + \\ & \frac{10^{21,24} [\text{L}^{4-}] (\text{H}^+)^2}{P_{\text{CO}_2}} + \frac{10^{24,84} [\text{L}^{4-}] (\text{H}^+)^3}{P_{\text{CO}_2}} \end{aligned} \quad (17)$$

(17) geldt voor pH > 7,6. Voor pH < 7,6 worden de twee laatste termen in (17) vervangen door

$$L_T = \dots + 10^{11,41} [\text{L}^{4-}] (\text{Ca}^{2+}) + 10^{14,84} [\text{L}^{4-}] [\text{Ca}^{2+}] (\text{H}^+) \quad (18)$$

Door in (17) en (18) een waarde voor L_T in te vullen kan voor pH groter respectievelijk kleiner 7,6 de [L⁴⁻]_T worden berekend als functie van de pH. Voor [Ca²⁺] vullen LINDSAY en NORVELL (1969) de waarde 2,5x10⁻³ M in voor niet kalkhoudende, niet zoute gronden.

Het resultaat van deze bewerking is dat van elk metaalcomplex de moleculaire fractie met EDTA kan worden berekend door invulling van de berekende waarde van $[L^{4-}]$ in (9) t/m (15) in afhankelijkheid van de pH. Het resultaat is gegeven in fig. 4 (LINDSAY en NORVELL, 1969).

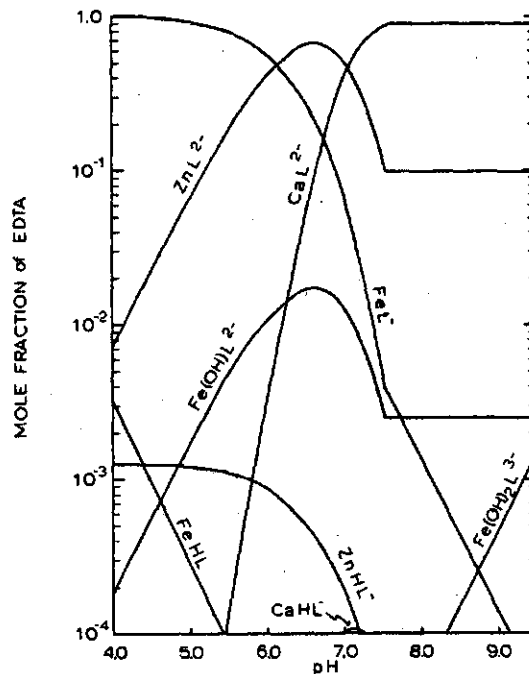


Fig. 4. The mole fraction diagram for EDTA in soils when Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , and H^+ are the competing metalions at 0,003 atm CO_2 (LINDSAY and NORVELL, 1969)

Fig. 4 geeft de fracties van metaalligand in de bodemoplossing aan indien EDTA wordt toegevoegd en Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} en H^+ de bindende ionen zijn. Bij lage pH is het belangrijkste gecomplexeerde kation Fe^{3+} en bij hoge pH Ca^{2+} , terwijl Zn^{2+} een belangrijk complex is tussen pH 6 en 7. De plotselinge verandering van helling in de curve voor ZnL^{2-} , CaL^{2-} en FeL^- is het gevolg van het wisselen van (17) \leftrightarrow (18) voor de berekeningen bij pH 7,6.

2.4.2. Snelheid van evenwichtinstelling bij complexvorming

De snelheden van anorganische reacties in waterige oplossingen zijn in het algemeen groot. Na toevoeging van de reagentia vindt onmiddellijk een reactie plaats en stellen de evenwichten zich zeer

snel in (enkele seconden). Uit een aantal schudproeven van NORVELL en LINDSAY (1969) blijkt dat, na toevoeging van Fe^{3+} -, Zn^{2+} -, Cu^{2+} - en Mn^{2+} -EDTA aan grond, de evenwichten in de bodemoplossing zich langzaam instellen (dagen). De reacties gaan gepaard met een uitwisseling van metaalionen afhankelijk van de pH.

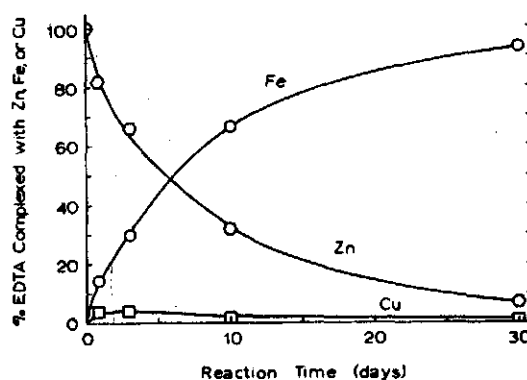


Fig. 5. Reaction of ZnEDTA with soil of pH 5,7 (NORVELL and LINDSAY, 1969)

Als voorbeeld is in fig. 5 het proces van uitwisseling van metaalionen bij pH 5,7 in een bodemoplossing na toevoeging van een oplossing van Zn-EDTA gegeven. Uit het verloop van de curven in deze figuur blijkt tevens dat de reactietijd die verloopt tot een constant niveau van het gehalte van een metaalligand in de bodemoplossing is bereikt, vrij groot is. Er is al gauw sprake van 20 tot 30 dagen.

2.4.3. pH

Uit de experimenten van NORVELL en LINDSAY (1969) blijkt dat de beschikbaarheid van spore-elementen voor gewassen door toevoeging van metaalchelaten, sterk afhankelijk is van de pH. In zure gronden is Fe-EDTA zeer stabiel (vgl. fig. 4), in neutrale gronden matig stabiel en in alkalische gronden instabiel. In alkalische gronden wordt het Fe in het complex vrijwel volledig vervangen door Ca. Een Fe-dosering via Fe-EDTA in een alkalische grond heeft dan ook geen zin, het Fe verdwijnt snel uit de oplossing. Toevoeging van

Zn- en Cu-EDTA aan gronden met verschillende pH heeft tot gevolg dat bij pH 5,7 een belangrijk deel van Zn en Cu wordt vervangen door Fe en bij pH 7,9 door Ca. In gematigd zuur of licht alkalische gronden zijn Zn- en Cu-EDTA behoorlijk stabiel. Uit fig. 6 blijkt dat de beschikbaarheid van Zn en Cu, toegediend in de vorm van EDTA-chelaten, het grootst is bij neutrale pH.

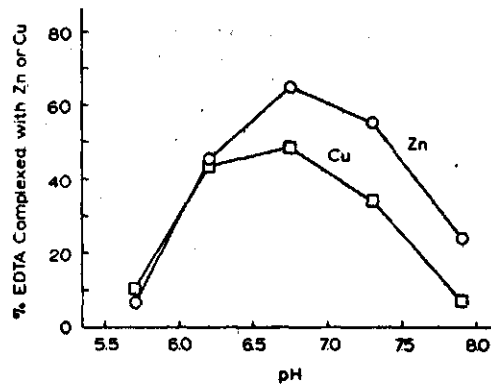


Fig. 6. Stability of ZnEDTA and CuEDTA in five soils after 30 days reaction (NORVELL and LINDSAY, 1969)

Mn-EDTA blijkt onstabiel te zijn in gronden van zowel hoge als lage pH. Uit fig. 7 blijkt dat na een reactietijd van 20 dagen het Mn uit het complex is verdwenen.

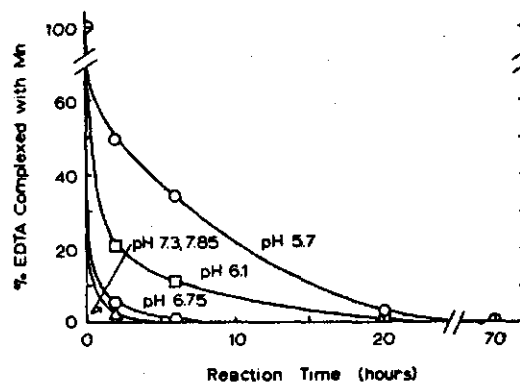


Fig. 7. Loss of Mn from MnEDTA in five soils of different pH (NORVELL and LINDSAY, 1969)

Hiermee is aangegeven dat het gebruik van Mn-EDTA als meststof weinig zinvol is.

3. KOLOMPROEVEN

3.1. I n l e i d i n g

In nota 1217 van VAN DEN TOORN en DRENT (1980) zijn de resultaten uitgewerkt van experimenten met beregening van grondkolommen met EDTA-houdend afvalwater en gesimuleerde neerslag. Deze discontinue belasting met EDTA heeft tot gevolg dat in de bovenste grondlaagjes hoge en lage EDTA gehalten elkaar afwisselen. De diepte waarover deze concentratieverschillen van betekenis zijn, is met een simulatie-model berekend in par. 3.2.

In de daaropvolgende paragrafen is, op grond van de EDTA-gehalten en een aantal veronderstelde evenwichten (vgl. hoofdstuk 2) een berekening gemaakt van de metaaliongehalten in het drainwater van de kolommen. Vervolgens zijn de gemeten en berekende waarden met elkaar vergeleken.

3.2. H e t E D T A - g e h a l t e i n h e t b o d e m v o c h t

3.2.1. Beschrijving van het model

Tengevolge van de discontinue belasting met EDTA-houdend afvalwater in een frequentie van 1 x per 14 dagen afvalwater en elke dag gesimuleerde regenwater wisselt in de bovenste grondlaagjes het EDTA-gehalte sterk. De diepte waarover deze wisseling in gehalte van betekenis is voor het in oplossing gaan van metaalionen als gevolg van complexvorming en het weer neerslaan als gevolg van het dalen van het EDTA-gehalte, is gesimuleerd met een transportmodel van ionen in een bodemoplossing. In dit model is de bodem in laagjes opgesplitst. Er is verondersteld, dat er, na een watergift, steeds volledige menging met een volgend laagje plaatsvindt. In fig. 8 is de opzet van het model in beeld gebracht. In de uitgangssituatie is het gehalte aan EDTA:

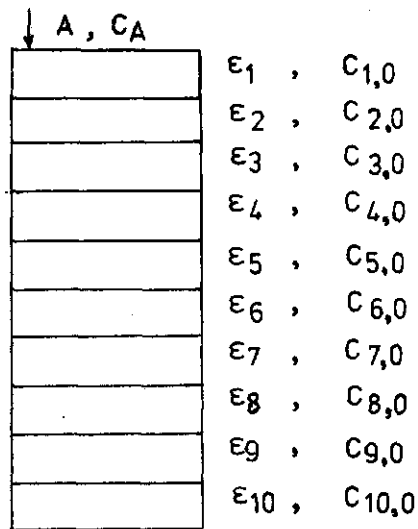


Fig. 8. Indeling van een bodemprofiel in laagjes met de daarbij horende vochtgehalten ϵ_i en EDTA gehalten $C_{i,j}$

A = watergift (mm)

C_A = gehalte EDTA in het afvalwater (mg l^{-1})

$C_{i,j}$ = " " " laagjes i ($1 \leq i \leq 10$) na j^{e} dosering (mg l^{-1})

$C_{i,0}$, met voor i het laagnummer: $1 \leq i \leq 10$. ϵ_i is het vochtgehalte per laag in mm. Bij een dosering van A mm met een gehalte C_A wordt het gehalte in het eerste laagje:

$$\frac{A \times C_A + \epsilon_1 \times C_{1,0}}{A + \epsilon_1} = C_{1,1} \quad (19)$$

Er wordt hierbij verondersteld dat er volledige vermenging plaatsvindt van het gedoseerde afvalwater A en het bodemvocht ϵ_1 in laagje 1. In laagje 1 blijft achter $\epsilon_1 \times C_{1,1}$, de resterende hoeveelheid mengt zich met laag 2, enzovoort. De berekeningen worden op deze wijze voortgezet met een meer algemene vergelijking (20):

$$C_{i,j} = \frac{A \times C_A + \sum_{j=1}^k \epsilon_j \times C_{i,j-1} - \sum_{j=1}^k \epsilon_{j-1} \times C_{i-1,j}}{A + \epsilon_i} \quad (20)$$

met:

i = laagnummer

j = gift (1e, 2e, ... t/m 1^e gift) (mm)

ϵ_i = vochtgehalte in de lagen 1 t/m k (mm)

C_i = gehalte EDTA in de lagen 1 t/m k (mg l^{-1})

De berekeningen zijn uitgevoerd met een rekenprogramma voor de HP-97.

3.2.2. Verloop EDTA-gehalte in het bodemvocht na discontinue belasting

In de berekeningen met het model is als laagdikte 3 cm aangehouden, zodat het verloop van het EDTA-gehalte over de eerste 30 cm van het profiel wordt berekend. Uit het gemeten vochtgehalte in het profiel van de grondkolommen is afgeleid dat in de eerste 30 cm 100 mm water aanwezig is. Deze hoeveelheid is gelijk over de laagjes verdeeld, zodat ϵ_i gelijk is aan 10 mm. Op grond van het resultaat van het onderzoek van VAN DEN TOORN en DRENT (1980a) mag worden aangenomen dat EDTA in oplossing blijft, nadat het adsorptiecomplex met EDTA is verzadigd.

Voor de start van de berekeningen is $C_{i,0}$ voor EDTA op 0 gesteld. Vervolgens is het gehalte per laagje berekend na een afvalwatergift (30 mm met 500 mg EDTA per l) en na 14x een gesimuleerde regengift (3 mm met 0 mg EDTA per liter). Uit de resultaten blijkt dat na 7x beregenen met respectievelijk afvalwater en regenwater het verloop van het EDTA-gehalte in de bovenste 30 cm van het profiel zich stabiliseert. Dit verloop is gegeven in fig. 9 met daarin op 0 de situatie na de 7e afvalwatergift (L=7) en op respectievelijk 1, 2, ..., 14 de situatie na de regengiften. Na een volgende afvalwatergift (L=8) verloopt het EDTA gehalte in het profiel weer volgens de curve 0 in fig. 9.

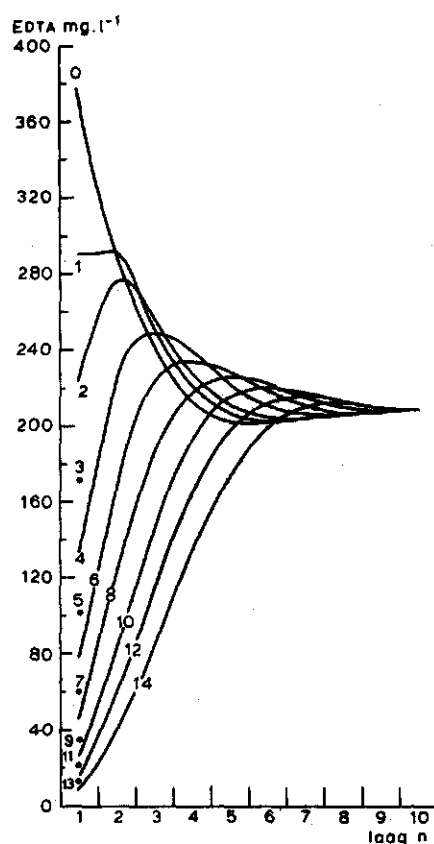


Fig. 9. Het verloop van het EDTA gehalte (mg.l^{-1}) per laagje van 3 cm na een afvalwatergift (30 mm met 500 mg EDTA per l) en na 14x een regengift (3 mm met 0 mg EDTA per l).
 0 = na de 7e afvalwatergift
 1 t/m 14 = na de respectievelijke regengiften

Uit het verloop van de lijnen in fig. 9 blijkt dat op circa 15 cm beneden maaiveld het EDTA gehalte vrijwel constant wordt. Dit betekent dat, ondanks de discontinue belasting in het profiel, tengevolge van dispersie op diepten groter dan 15 cm een constant EDTA-gehalte van 208 mg per liter voorkomt. Belangrijke wisselingen in EDTA-gehalte komen voor in de eerste 15 cm van het profiel. Tussen 15 en 30 cm zijn deze vrij gering. Tabel 1 geeft een volledig overzicht van alle berekeningen.

Tabel 1. Het EDTA-gehalte (mg l^{-1}) per laagje van 3 cm in een bodemprofiel na 7x beregenen (L=7) met afvalwater en vervolgens 7x 14 doseringen met regenwater (1 t/m 14); het EDTA-gehalte na 8e berekening met afvalwater (L=8)

Laag	L=7	1	2	3	4	5	6	7
1	377,40	290,30	223,31	171,78	132,14	101,64	78,19	60,14
2	292,65	292,11	276,23	252,13	224,44	196,10	168,89	143,79
3	240,41	252,34	257,86	256,53	249,13	236,89	221,20	203,33
4	213,48	222,45	230,62	236,60	239,49	238,89	234,81	227,54
5	203,28	207,70	212,99	218,44	223,30	226,89	228,72	228,45
6	201,97	203,30	205,53	208,51	211,92	215,38	218,46	220,76
7	204,01	203,84	204,23	205,22	206,77	208,75	210,99	213,25
8	206,35	205,77	205,42	205,37	205,69	206,40	207,46	208,80
9	207,90	207,41	206,95	206,58	206,38	206,38	206,63	207,13
10	208,58	208,31	207,99	207,67	207,37	207,14	207,02	207,05
Laag	8	9	10	11	12	13	14	L=8
1	46,26	35,59	27,38	21,06	16,20	12,46	9,58	377,40
2	121,29	101,51	84,40	69,78	57,42	47,04	38,40	292,65
3	184,40	165,27	146,61	128,88	112,39	97,31	83,72	240,41
4	217,59	205,52	191,92	177,37	162,38	147,36	132,67	213,48
5	225,94	221,23	214,47	205,91	195,86	184,67	172,67	203,28
6	221,96	221,79	220,10	216,82	211,99	205,68	198,06	201,97
7	215,26	216,77	217,53	217,37	216,13	213,72	210,11	204,01
8	210,29	211,78	213,11	214,09	214,56	214,37	213,38	206,35
9	207,86	208,76	209,77	210,77	211,64	212,27	212,53	207,90
10	207,24	207,59	208,09	208,71	209,39	210,05	210,62	208,58

De constatering dat het EDTA-gehalte beneden 15 cm in het profiel vrijwel constant is, is van belang voor de complexvorming met metaal-ionen. Het betekent dat een gevormd complex niet meer op grond van veranderingen in EDTA-gehalten uit elkaar kan vallen. Alleen in de eerste 15 cm van het profiel zal van complexering en decomplexering sprake zijn.

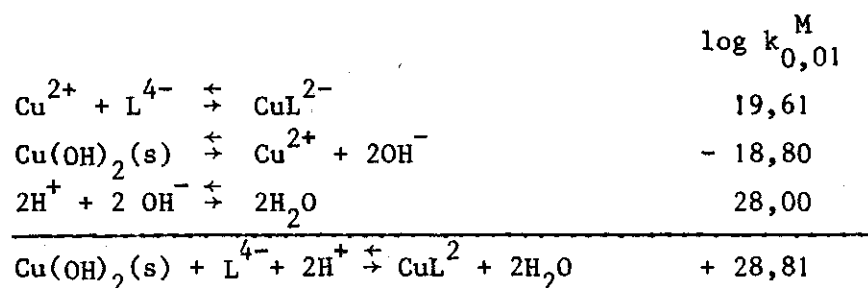
3.3. Berekening van het gehalte aan EDTA-complexen van Fe, Zn, Cu en Ca

De grond die in de kolomproeven is gebruikt bestaat uit een bouwvoor van 30 cm humushoudende zandgrond (7,6% org. stof) en 70 cm humusarm zand. Het totale gehalte aan metalen van deze grond is in tabel 2 gegeven.

Tabel 2. Het totale gehalte (mg per 100 g grond) aan metalen van het humusrijke en het humusarme zand (VAN DEN TOORN en DRENT, 1980)

	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu
humusrijk zand	49,6	3,8	153,3	44,3	637,5	18,1	3,0	2,4
humusarm zand	13,4	2,8	11,3	21,8	184,2	2,0	0,5	< 0,1

Slechts een klein deel van deze metalen is aan het adsorptie-complex gebonden, het grootste deel is in de vorm van zouten, mineralen, etc. aanwezig. Welke dit zijn in deze grondsoort is niet bekend. Daarom is het nodig, voor de berekening van de hoeveelheden gebonden metaalionen, uit te gaan van een aantal veronderstelde evenwichtsreacties. Voor Fe, Zn en Ca is in eerste aanzet gebruik gemaakt van de opgestelde evenwichtsvergelijkingen in par. 2.4.1. Voor Cu is het nodig aanvullende vergelijkingen op te stellen. Zo zijn (21) en (22) afgeleid uit LINDSAY en NORVELL (1969), HAMAKER (1969) en SKOOG en WEST (1969).



$$[\text{CuL}^{2-}] = 10^{28,81} [\text{L}^{4-}] (\text{H}^+)^2 \quad (21)$$

		log $k_{0,01}^M$
$\text{Cu}^{2+} + \text{HL}^{3-}$	$\rightleftharpoons \text{CuHL}^-$	14,74
$\text{H}^+ + \text{L}^{4-}$	$\rightleftharpoons \text{HL}^{3-}$	10,70
$\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{s})$	$\rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	- 18,80
$2\text{H}^+ + 2\text{OH}^-$	$\rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	28,00
$\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{s}) + \text{L}^{4-} + 3\text{H}^+$	$\rightleftharpoons \text{Cu HL}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	34,64

$$[\text{Cu HL}^-] = 10^{34,64} [\text{L}^{4-}] (\text{H}^+)^3 \quad (22)$$

Voor $\text{pH} < 7,6$ is (18) uit par. 2.4.1. na invoering van (21) en (22), omgerekend tot (23), waarna $[\text{L}^{4-}]$ met (23) is berekend voor verschillende pH-waarden en voor de van belangzijnde EDTA-gehalten.

$$L_T = [\text{L}^{4-}] \{ 4,07 \times 10^{30} (\text{H}^+)^4 + 4,37 \times 10^{34} (\text{H}^+)^3 + 6,46 \times 10^{28} (\text{H}^+)^2 + 8,69 \times 10^{11} (\text{H}^+) + 1,61 \times 10^8 \} \quad (23)$$

Vervolgens zijn met (24), (25), (26) en (27) de gehalten aan complexgebonden Fe, Zn, Cu en Ca berekend voor $\text{pH} < 7,6$. Deze vergelijkingen zijn voor de respectievelijke metaalionen afgeleid uit (6) t/m (16) in par. 2.4.1. en uit bovengegeven (21) en (22).

$$[\text{Fe}^{3+}] = 55\,800 [\text{L}^{4-}] \{ 4,07 \times 10^{30} (\text{H}^+)^4 + 1,29 \times 10^{29} (\text{H}^+)^3 + 2,34 \times 10^{21} (\text{H}^+)^2 + 4,37 \times 10^{11} (\text{H}^+) \} \quad (24)$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 65\,400 [\text{L}^{4-}] \{ 1,62 \times 10^{26} (\text{H}^+)^3 + 9,12 \times 10^{22} (\text{H}^+)^2 \} \quad (25)$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 63\,500 [\text{L}^{4-}] \{ 4,37 \times 10^{34} (\text{H}^+)^3 + 6,46 \times 10^{28} (\text{H}^+)^2 \} \quad (26)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 40\,100 [\text{L}^{4-}] \{ 4,32 \times 10^{11} (\text{H}^+) + 1,61 \times 10^8 \} \quad (27)$$

De berekende metaalion gehalten hebben de dimensie mg l^{-1} .

In (18) is, in navolging van LINDSAY en NORVELL (1969) voor het totaal Ca^{2+} -gehalte in de bodemoplossing het gemiddelde gehalte in het drainwater van de kolommen ingevoerd. Deze bedroeg 25 mg Ca^{2+} per l of $6,25 \times 10^{-4} \text{ M}$. De resultaten van de berekeningen voor een drietal pH-waarden staan in tabel 3.

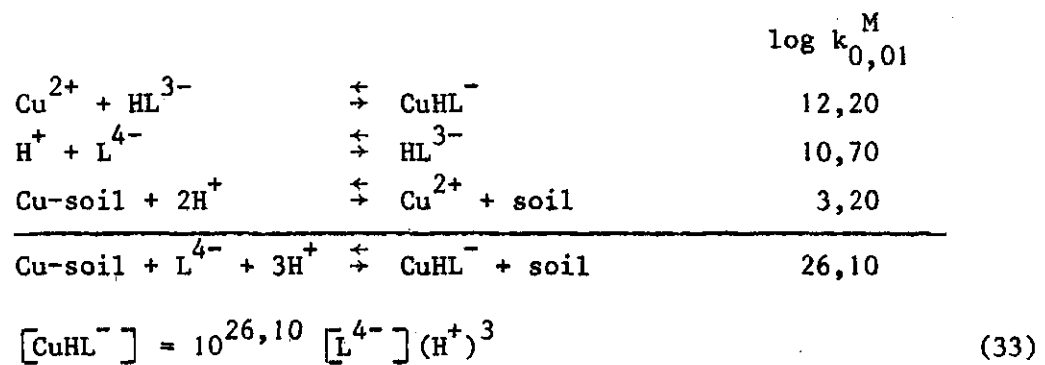
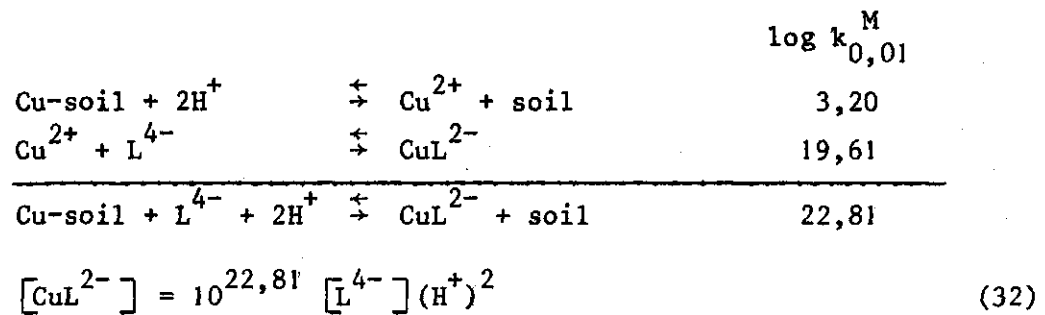
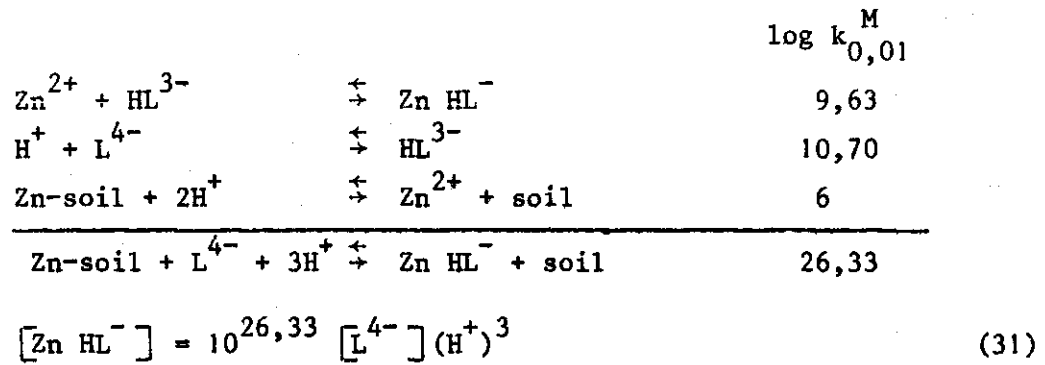
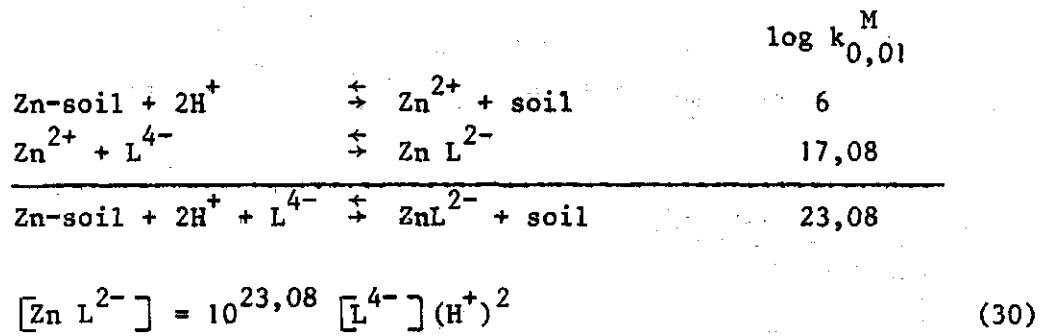
Tabel 3. Het gehalte aan met EDTA gecomplexeed Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} en Ca^{2+} , berekend met (23) en (26) voor $L_T = 7,24 \times 10^{-4} \text{ M}$ en bij 3 pH-waarden

pH	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Ca^{2+}
6,5	$2,22 \times 10^{-5}$	$5,51 \times 10^{-5}$	46,0	$5,96 \times 10^{-7}$
7,0	$8,93 \times 10^{-6}$	$6,26 \times 10^{-5}$	46,0	$6,78 \times 10^{-6}$
7,5	$3,94 \times 10^{-6}$	$6,55 \times 10^{-5}$	46,0	$7,08 \times 10^{-5}$

De berekende waarden komen totaal niet overeen met de meetcijfers van de kolomproeven. Uit laatstgenoemde meetcijfers blijkt dat het quotient $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ in het drainwater circa 1 bedraagt. In de gebruikte grondsoort komen Zn en Cu dus kennelijk in andere vormen voor dan met de gegeven vergelijkingen (11), (12), (21) en (22) is verondersteld. LINDSAY (1972) geeft vereenvoudigde oplosbaarheidsvergelijkingen van Zn en Cu in gronden:



De evenwichtsconstanten K voor deze vergelijkingen zijn afhankelijk van de soorten mineralen van beide metalen in de grond. In de praktijk blijkt voor (28) $\log k = +6,0$ en voor (29) $\log k = +3,2$ goed bruikbaar te zijn (LINDSAY, 1972).



Vervanging van (11, 12, 21 en 22) door respectievelijk (30) (31) (32) en (33) geeft (34) en (34a) voor $[L^{4-}]$, afhankelijk van de pH, en aansluitend vijf nieuwe vergelijkingen voor de gehalten aan gecomplexeerde metaalionen; respectievelijk (35), (36), (37), (38) en (38a).

pH < 7,6:

$$L_T = [L^{4-}] \{4,07 \times 10^{30} (H^+)^4 + 1,29 \times 10^{29} (H^+)^3 + 1,87 \times 10^{23} (H^+)^2 + 8,69 \times 10^{11} (H^+) + 1,61 \times 10^8\} \quad (34)$$

$$[Fe^{3+}] = 55.800 [L^{4-}] \{4,07 \times 10^{30} (H^+)^4 + 1,29 \times 10^{29} (H^+)^3 + 2,34 \times 10^{21} (H^+)^2 + 4,37 \times 10^8 (H^+)\} \quad (35)$$

$$[Zn^{2+}] = 65.400 [L^{4-}] \{2,14 \times 10^{26} (H^+)^3 + 1,20 \times 10^{23} (H^+)^2\} \quad (36)$$

$$[Cu^{2+}] = 63.500 [L^{4-}] \{1,26 \times 10^{26} (H^+)^3 + 6,46 \times 10^{22} (H^+)^2\} \quad (37)$$

$$[Ca^{2+}] = 40.100 [L^{4-}] \{4,32 \times 10^{11} (H^+) + 1,61 \times 10^8\} \quad (38)$$

pH > 7,6:

$$L_T = [L^{4-}] \{4,07 \times 10^{30} (H^+)^4 + 1,33 \times 10^{29} (H^+)^3 + 1,48 \times 10^{24} (H^+)^2 + 4,37 \times 10^{11} (H^+)\} \quad (34a)$$

$$[Fe^{3+}], [Zn^{2+}] \text{ en } [Cu^{2+}] \text{ idem (35) (36) en (37)}$$

$$[Ca^{2+}] = 40.100 [L^{4-}] \{3,47 \times 10^{27} (H^+)^3 + 1,29 \times 10^{24} (H^+)^2\} \quad (38a)$$

Met deze nieuwe vergelijkingen zijn vervolgens de gehalten aan gecomplexeerde metaalionen berekend voor EDTA-gehalten van respectievelijk 21, 63 en 210 mg l⁻¹. Het resultaat is gegeven in fig. 10. De scherpe knik in de lijnen van fig. 10 is het gevolg van het overgaan op de vergelijkingen 34a en 38a bij pH 7,6.

Omdat deze tweede serie berekeningen met name zijn uitgevoerd in verband met de eerste slechte uitkomsten voor Zn en Cu, zijn de resultaten in fig. 10 in hoofdzaak beoordeeld voor de waarden van Zn en Cu.

Uit het verloop van de curven in deze figuur blijkt dat het gehalte aan Zn steeds 2x zo groot is als dat van Cu. Uit de meetcijfers van de kolomproeven blijkt dat bij pH 7,3 de verhouding $[Zn^{2+}] / [Cu^{2+}]$ steeds circa 1 bedraagt. De k-waarden van de vergelijkingen 28 en 29 zijn kennelijk niet in overeenstemming met de geldende k-waarden in de gebruikte grondsoort. Uit de nu beschikbare gegevens is het mogelijk de juiste k-waarden te berekenen. Een nadere beschouwing van de gehalten aan Zn en Cu in het drainwater van de kolommen (vgl. fig. 5 in VAN DEN TOORN en DRENT, 1980a) levert het volgende op. Gedurende de periode dat Zn en Cu niet beperkend waren voor de vorming van complexen met EDTA is $[Zn^{2+}] / [Cu^{2+}]$ circa 1,0 in de kolom belast met 63 mg EDTA per l.

De hiermee overeenkomende gehalten aan Zn en Cu zijn 1,2 mg per liter. Door deze gehalten als uitgangspunt te nemen zijn de evenwichtsconstanten k_1 en k_2 voor respectievelijk Zn en Cu als volgt berekend. Volgens (30) en (31):

$$[ZnL^{2-}] = 10^{k_1+17,08} [L^{4-}] (H^+)^2 \quad (39)$$

$$[ZnHL^-] = 10^{k_1+20,33} [L^{4-}] (H^+)^3 \quad (40)$$

en volgens (32) en (33):

$$[CuL^{2-}] = 10^{k_2+19,61} [L^{4-}] (H^+)^2 \quad (41)$$

$$[CuHL^-] = 10^{k_2+22,90} [L^{4-}] (H^+)^3 \quad (42)$$

Invulling van de bestaande relaties voor Fe^{3+} , Ca^{2+} en (39) t/m (42) in (4) levert (43):

$$L_T = [L^{4-}] \{ 4,07 \times 10^{30} (H^+)^4 + 1,29 \times 10^{29} (H^+)^3 + [2,14 \times 10^{20} \times 10^{k_1} + 7,94 \times 10^{22} \times 10^{k_2}] (H^+)^3 + 2,34 \times 10^{21} (H^+)^2 + [1,20 \times 10^{17} \times 10^{k_1} + 4,07 \times 10^{19} \times 10^{k_2}] (H^+)^2 + 8,69 \times 10^{11} (H^+) + 1,61 \times 10^8 \} \quad (43)$$

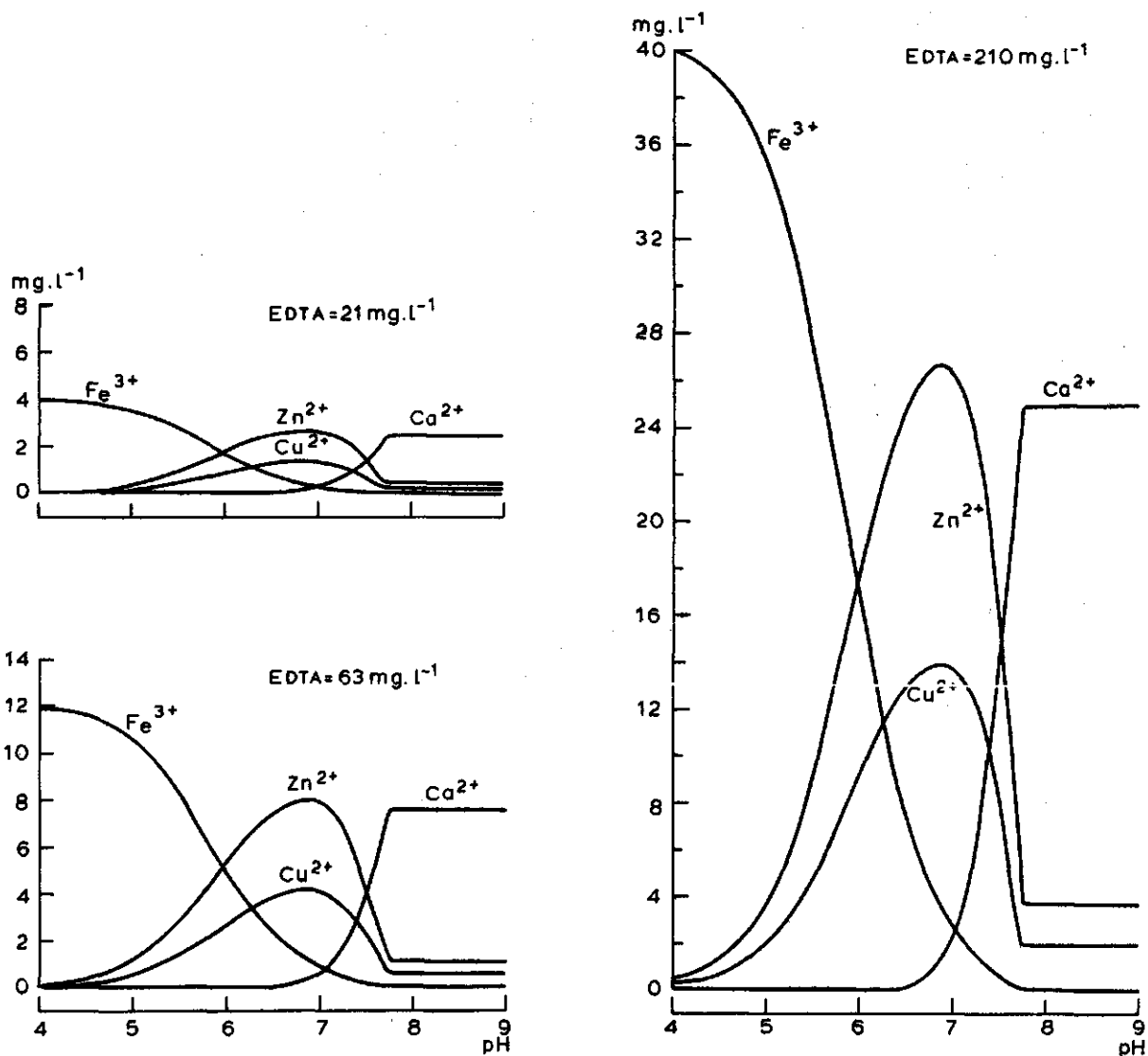


Fig. 10. Het verloop van de gehalten aan met EDTA gecomplexeerd Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} en Ca^{2+} in relatie tot de pH en afhankelijk van het EDTA-gehalte bij 0,002 atm CO_2 , volgens (35) t/m (38a)

Bij pH = 7,3 en $L_T = 2,17 \times 10^{-4}$ g/mol EDTA per liter wordt (43):

$$2,17 \times 10^{-4} = [L^{4-}] \{1,83 \times 10^8 + 3,01 \times 10^{k_1+2} + 1,02 \times 10^{k_2+5}\} \quad (44)$$

Uit (39) en (40) volgt het totaal gehalte aan gecomplexeerde Zn^{2+} , deze is $1,2 \text{ mg l}^{-1}$ of $1,89 \times 10^{-5} \text{ g/mol.l}^{-1}$:

$$\begin{aligned} [ZnL^{2-}] + [ZnHL^-] &= [L^{4-}] \{10^{k_1+17,08} (H^+)^2 + 10^{k_1+20,33} (H^+)^3\} = \\ &= 1,89 \times 10^{-5} \end{aligned} \quad (45)$$

Uit (41) en (42) volgt het totaal gehalte aan gecomplexeerde Cu^{2+} , deze is $1,2 \text{ mg l}^{-1}$ of $1,83 \times 10^{-5} \text{ g/mol.l}^{-1}$:

$$\begin{aligned} [CuL^{2-}] + [CuHL^-] &= [L^{4-}] \{10^{k_2+19,61} (H^+)^2 + 10^{k_2+22,90} (H^+)^3\} = \\ &= 1,83 \times 10^{-5} \end{aligned} \quad (46)$$

Deling van (45) door (46) geeft

$$10^{k_1} = 3,49 \times 10^{k_2+2} \quad (47)$$

Invullen van (47) in (44) geeft

$$1,83 \times 10^{-5} = [L^{4-}] \{1,02 \times 10^{k_2+5}\} \quad (48)$$

Uit (46) en (48) kan k_2 worden berekend en met (47) vervolgens k_1 .

$$k_1 = 4,80$$

$$k_2 = 2,26$$

Overeenkomstig de werkwijze voor (34) t/m (38) zijn (49) t/m (53) met de nieuwe k-waarden afgeleid.

pH < 7,6:

$$\begin{aligned} L_T &= [L^{4-}] \{4,07 \times 10^{30} (H^+)^2 + 1,29 \times 10^{29} (H^+)^3 + 1,73 \times 10^{22} (H^+)^2 + \\ &\quad + 8,69 \times 10^{11} (H^+) + 1,61 \times 10^8\} \end{aligned} \quad (49)$$

$$\text{Fe}^{3+} = 55\,800 [\text{L}^{4-}] \{4,07 \times 10^{30} (\text{H}^+)^4 + 1,29 \times 10^{29} (\text{H}^+)^3 + 2,34 \times 10^{21} (\text{H}^+)^2 + 4,37 \times 10^{11} (\text{H}^+)\} \quad (50)$$

$$\text{Zn}^{2+} = 65\,400 [\text{L}^{4-}] \{1,35 \times 10^{25} (\text{H}^+)^3 + 7,59 \times 10^{21} (\text{H}^+)^2\} \quad (51)$$

$$\text{Cu}^{2+} = 63\,500 [\text{L}^{4-}] \{1,45 \times 10^{25} (\text{H}^+)^3 + 7,41 \times 10^{21} (\text{H}^+)^2\} \quad (52)$$

$$\text{Ca}^{2+} = 40\,100 [\text{L}^{4-}] \{4,32 \times 10^{11} (\text{H}^+) + 1,61 \times 10^8\} \quad (53)$$

pH > 7,6:

$$\text{L}_T = [\text{L}^{4-}] \{4,07 \times 10^{30} (\text{H}^+)^4 + 1,32 \times 10^{29} (\text{H}^+)^3 + 1,31 \times 10^{24} (\text{H}^+)^2 + 4,37 \times 10^{11} (\text{H}^+)\} \quad (49a)$$

Fe^{3+} , Zn^{2+} en Cu^{2+} idem (51) t/m (53)

$$\text{Ca}^{2+} = 40\,100 [\text{L}^{4-}] \{3,47 \times 10^{27} (\text{H}^+)^3 + 1,29 \times 10^{24} (\text{H}^+)^2\} \quad (53a)$$

Met laatstgenoemde vergelijkingen zijn opnieuw de gehalten aan gecomplexeerde metaalionen berekend voor EDTA-gehalten van respectievelijk 21, 63 en 210 mg l⁻¹. De resultaten zijn gegeven in fig. 11.

De bespreking van de berekende waarden in fig. 11 met de meetcijfers van de kolomproeven vindt plaats in par. 3.4.

3.4. Vergelijking van de gemeten gehalten aan gecomplexeerde metaalionen met de berekende waarden

De reden van de berekeningen in par. 3.2.2. was gelegen in het feit dat de vraag moest worden beantwoord of het EDTA-gehalte in het bodemvocht redelijk constant is, gegeven de discontinue belasting van de grondkolommen met EDTA-houdend afvalwater. Uit die berekeningen werd geconcludeerd dat in de bovenste 15 cm van het profiel sterke schommelingen in het EDTA-gehalte optreden, maar daarbeneden het EDTA-gehalte constant is. Op grond hiervan mogen de berekende waarden met de meetcijfers worden vergeleken.

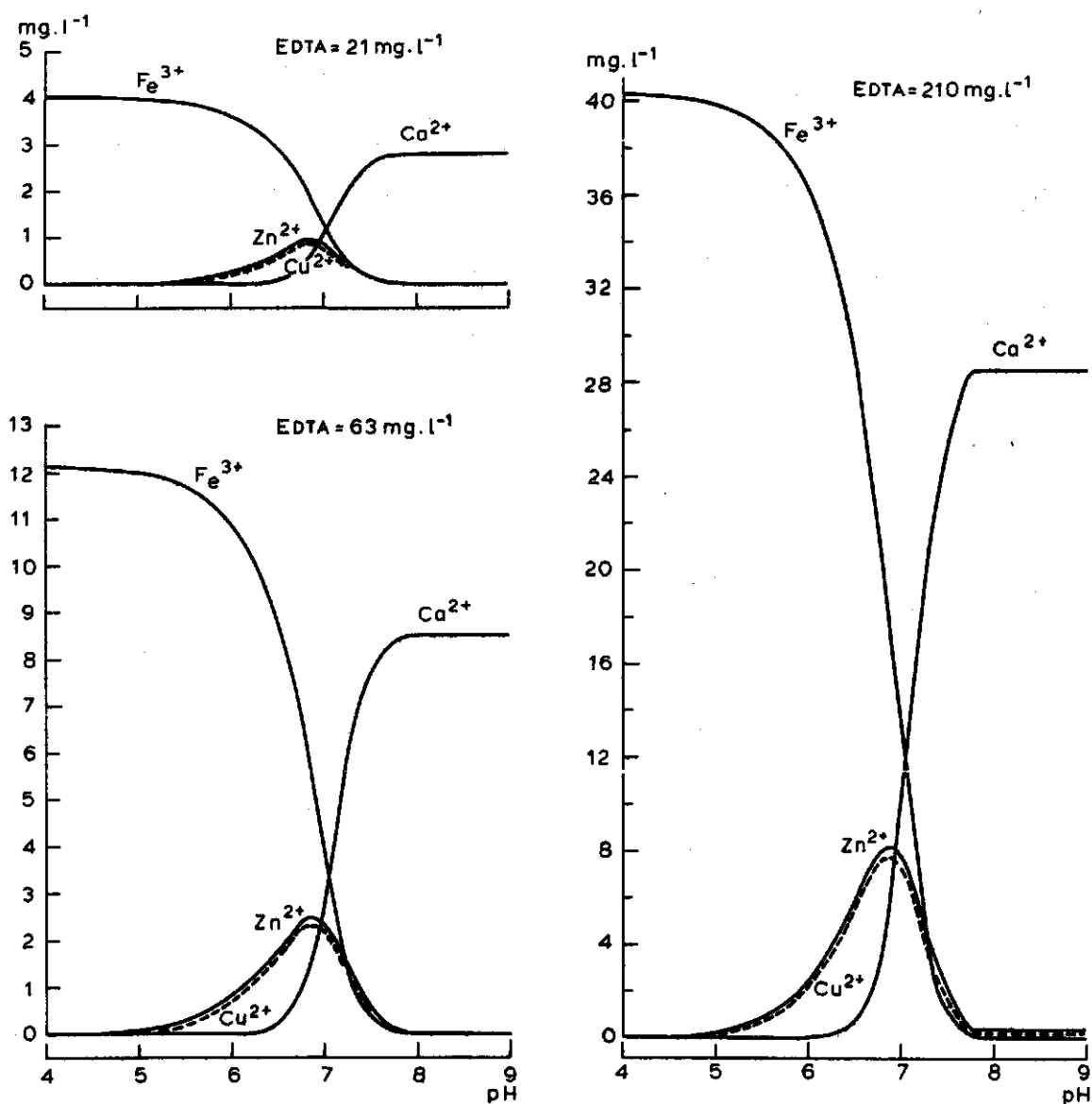


Fig. 11. Het verloop van de gehalten aan met EDTA gecomplexeerd Fe³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ en Ca²⁺ in relatie tot de pH en afhankelijk van het EDTA-gehalte bij 0,002 atm CO₂ volgens (50) t/m (53a)

In par. 2.4.2. is aangegeven dat de reactiesnelheden bij complexvorming in de bodemoplossing niet groot zijn. In dit verband is de verblijftijd van EDTA in het humusrijke zand van belang. Deze blijkt gemiddeld 20 dagen te bedragen, en in het humusarme zand circa 30 dagen. In relatie tot de snelheid van complexvorming (fig. 5) mag worden verondersteld dat de verblijftijd steeds voldoende is om een volledige instelling van de verschillende evenwichten mogelijk te maken.

Een goede vergelijking van de meetcijfers met de berekende waarden is alleen mogelijk bij pH 7,3, namelijk de pH van het drainwater van de grondkolommen. In tabel 4 zijn een aantal uitkomsten met elkaar vergeleken.

Tabel 4. Vergelijking van de berekende gehalten (mg l^{-1}) aan met EDTA gecomplexeerde metaalionen met de gemeten gehalten in het drainwater van grondkolommen, die belast zijn met verschillende gehalten aan EDTA in het beregeningswater

EDTA	Fe		Zn		Cu		Ca	
	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.
210	5,14	18,0	4,76	4,5*	4,51	4,4*	19,59	27,4
63	1,54	6,0	1,43	1,5	1,35	1,3	5,87	26,4
21	0,51	2,0	0,48	0,5	0,48	0,6	1,96	28,4

*slechts gemeten gedurende korte periode

De gemeten cijfers in tabel 4 hebben betrekking op de totaal gehalten aan metaalionen in het drainwater, terwijl de berekende waarden alleen de hoeveelheid betreffen die met EDTA zijn gecomplexeerd. Omdat de kolomproeven het karakter hadden van uitspoelingsproeven was het gehalte aan metalen in het drainwater niet constant, maar daalde in de loop van de tijd. De cijfers in de tabel hebben betrekking op een periode waarover de gehalten redelijk constant waren. De hoogste gehalten aan Zn en Cu zijn slechts gedurende een korte periode gemeten.

Voor Fe, Zn en Cu is er een hoge correlatie tussen het EDTA-gehalte in de bodemoplossing en het gehalte aan deze metalen in het drainwater, dit geldt zowel voor de berekende als voor de gemeten cijfers. Voor Zn en Cu blijken de gemeten en berekende waarden vrijwel identiek te zijn, dit is in belangrijke mate een gevolg van de methode van berekening in par. 3.3. De betekenis hiervan is dat alle gemeten Zn en Cu-ionen met EDTA zijn gecomplexeerd. Voor Fe zijn de berekende waarden lager dan de gemeten. Een goede verklaring hiervoor is moeilijk te geven. Enerzijds kan het betekenen dat meer Fe uit de kolommen spoelt dan is gecomplexeerd, anderszijds is het denkbaar dat de veronderstelde vorm van voorkomen van Fe niet geheel overeenkomt met de werkelijke situatie in de gebruikte grondsoort. De hoge correlatie met de EDTA-gehalten wijzen in laatstgenoemde richting.

De gemeten Ca-gehalten zijn niet gecorreleerd aan zowel het EDTA-gehalte als aan de berekende waarden. De uitwisseling van Ca tegen Na, als gevolg van het hoge Na-gehalte in het beregeningswater is hier debet aan. Deze uitwisseling overschaduwet met andere woorden de complexvorming.

Wanneer van een grondsoort behoorlijk bekend is, in welke vorm verschillende metalen voorkomen, kunnen, op grond van oplosbaarheidsproducten, evenwichtsconstanten en gevormde complexen met EDTA, de gehalten aan met EDTA gecomplexeerde metaalionen in het grondwater redelijk worden voorspeld, indien EDTA houdend water op de grond wordt verregend.

4. LITERATUUR

- BOEF, G. DEN, 1968. Theoretische grondslagen van de analyse in waterige oplossingen. Agon Elsevier, Amsterdam, p.52-79
- HAMAKER, PH., 1969. Collegedictaat physical chemistry of soil, hoofdstuk 7
- LINDSAY, W.L. and W.A.NORVELL, 1969. Equilibrium relationships of Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} and H^+ with EDTA and DPTA in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. vol 33,62-68
- _____ 1972. Inorganic Phase equilibria of micro-nutrients in soil. Micro nutrients in Agriculture. Soil Sci. Soc. Amer., Inc. Madison, Wisconsin USA, p. 41-58
- NORVELL, W.A. and W.L. LINDSAY, 1969. Reactions of EDTA complexes of Fe, Zn, Mn, and Cu with soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. vol 33, 86-91
- _____ 1972. Equilibrium of Metal Chelates in soil solution. Micro-nutrients in Agriculture. Soil Sci. Soc. Amer., Inc. Madison, Wisconsin USA. p. 115-138
- SKOOG, D.A. and D.M. WEST, 1969. Fundamentals of Analytical Chemistry. second edition, Holt, Rinehart & Winston, London. p. 338-360
- TOORN, A. VAN DEN en J. DRENT, 1980a. Opzet en resultaten van kolom-experimenten met verregening van EDTA-houdend afvalwater. ICW-nota 1217
- _____ en J. DRENT, 1980b. Afbraak van EDTA onder aerobe omstandigheden. ICW nota 1218