

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding  
Wageningen

GASCHROMATOGRAFISCHE BEPALING VAN EDTA IN WATER

A. v.d. Toorn en J. Harmsen

**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.



JSN 178710-01

## I N H O U D

	blz.
1. INLEIDING	1
2. ACHTERGRONDEN VAN DE METHODE	1
3. RESULTATEN EN DUSCUSSIE	3
3.1. Invloed verwarmingstijd	3
3.2. Meetbereik van de methode	4
3.3. Nauwkeurigheid	5
3.4. Recoveryproeven	6
4. SAMENVATTING	7
5. LITERATUUR	7
Bijlage 1: Werkwijze	

## 1. INLEIDING

Verregening van afvalwater van agrarische industrieën is een systeem van afvalwaterbehandeling dat vroeger reeds werd toegepast en ook heden actueel is. In verband met plannen om in de toekomst afvalwater van de zuivelindustrie te verregenen, waarin EDTA aanwezig is, is er op het ICW een proef gestart waar op vier kolommen grond EDTA-houdend afvalwater wordt gebracht in oplopende gehalten. Het doel hiervan is na te gaan hoe EDTA zich gedraagt in de grond en in hoeverre het complex verbindingen zal gaan vormen met metaalionen in de grond, die dan kunnen uitspoelen. Om ook de eventuele afbraak of adsorptie van EDTA te kunnen meten is het noodzakelijk een goede meetmethode voor het EDTA-gehalte in water te hebben in de range van 1 tot 250 mg EDTA per liter.

In de literatuur worden verschillende methoden beschreven voor de bepaling van EDTA. Spektrofotometrische analysemethoden worden beschreven door KAISER (1973), BHATTACHARYYA (1971) en de GOZ (1967). Een titrimetrische bepaling wordt beschreven door RINDERTSMA en VERHEIJ (1978). Al deze technieken hebben een te geringe gevoeligheid voor de monsters die moeten worden onderzocht. De spektrofotometrische bepalingen worden bovendien gestoord door troebel water.

RUDLING (1972) beschrijft een gaschromatografische analysetechniek met een grote gevoeligheid (vanaf 1 mg/l) en bovendien weinig gevoelig voor storingen. Deze methode is aangepast aan de op het laboratorium beschikbare apparatuur en er is nagegaan of de methode geschikt was voor de te analyseren watermonsters.

## 2. ACHTERGRONDEN VAN DE METHODE

Gaschromatografie is een analysetechniek voor stoffen die bij

de werktemperatuur vluchtig zijn. EDTA is een niet vluchtige stof en kan dus niet direkt gaschromatografisch worden bepaald. Het is echter mogelijk de zuurgroepen van EDTA te veresteren, waardoor de stof minder polair en daardoor vluchtiger wordt. Als reagens hiervoor is boortrifluoride in methanol bruikbaar. EDTA wordt dan omgezet in de methylester van EDTA.

Na het methyleren moet er worden geëxtraheerd en ingedampt. Dit is echter moeilijk te doen zonder dat er verliezen optreden. De hoeveelheid EDTA aan het einde van de analyse is daarom niet exact bekend. Dit probleem kan worden opgelost door aan het begin van de analyse een bekende hoeveelheid CDTA (cyclohexaandiamine 1,2 tetraazijnzuur) als inwendige standaard toe te voegen. CDTA wordt ook gemethyleerd. Verliezen die optreden gelden ook voor CDTA, zodat de verhouding tussen de hoeveelheid EDTA en CDTA constant blijft. CDTA heeft een andere retentietijd dan EDTA (Fig. 1). Als maat voor de hoeveelheid EDTA wordt de verhouding van de piekoppervlakken van EDTA en CDTA genomen.

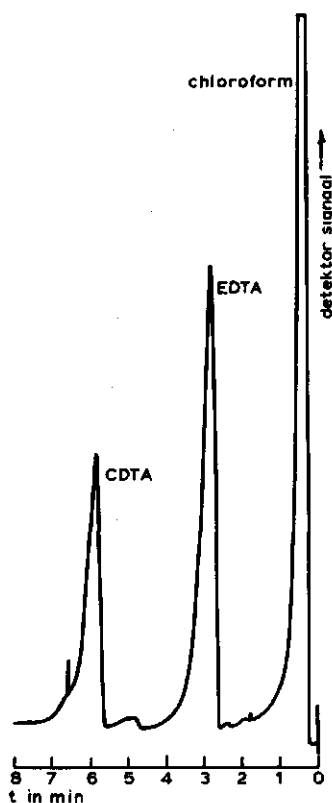


Fig. 1. Gaschromatogram van de methylesters van EDTA en CDTA. Omstandigheden zie bijlage

### 3. RESULTATEN EN DISCUSSIE

#### 3.1. Invloed verwarmingstijd

Als het methyleringsreagens is toegevoegd moet om EDTA en CDTA te methyleren enige tijd worden verwarmd. Er is nagegaan wat de invloed van de verwarmingstijd is op de verhouding van de piekoppervlakken van EDTA en CDTA. Hiertoe zijn monsters met verschillend gehalte gedurende 15, 30, 45 en 60 minuten verwarmd. De piekoppervlakken zijn gemeten en weergegeven in Fig. 2.

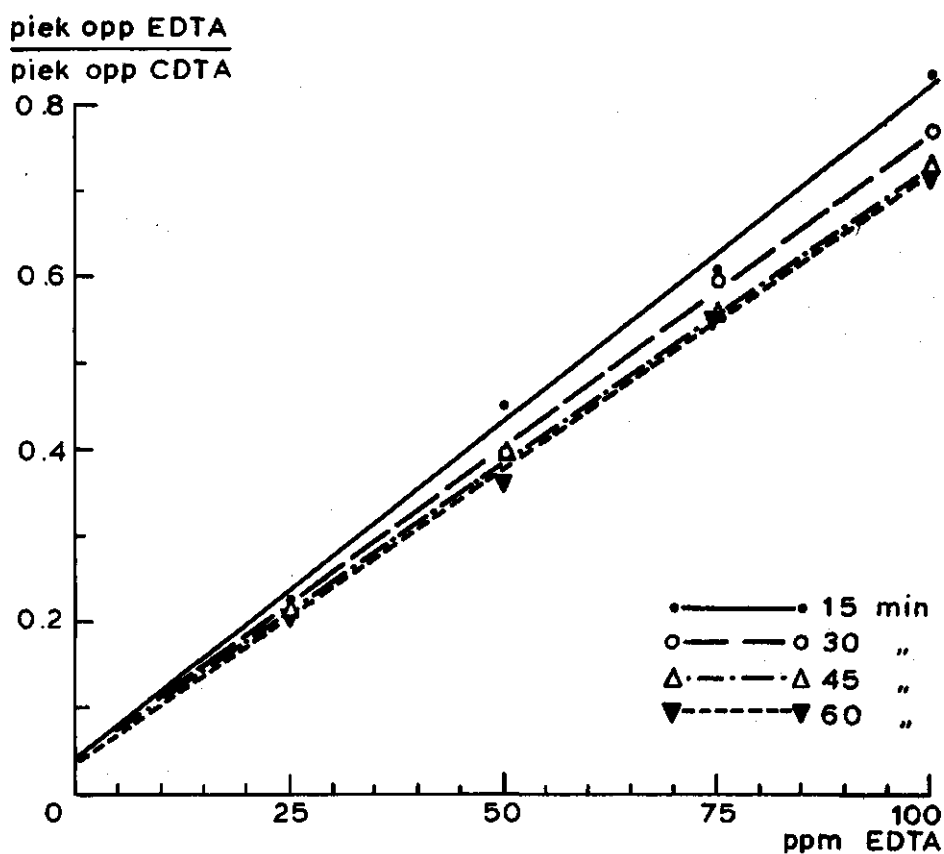


Fig. 2. Invloed van de verwarmingstijd op de verhouding van de piekoppervlakken van EDTA en CDTA

Uit Fig. 2 blijkt dat na 45 minuten de verhouding constant wordt. Langer verwarmen dan 45 minuten kan vaak niet omdat de monsters dan

droogdampen. Hierom is gekozen voor een verwarmingstijd van 45 minuten.

### 3.2. Meetbereik van de methode

Bij de bepaling van EDTA moet een ijklijn worden opgesteld. Deze ijklijn blijkt lineair te zijn tot zeker 250 mg EDTA per liter (Fig. 3).

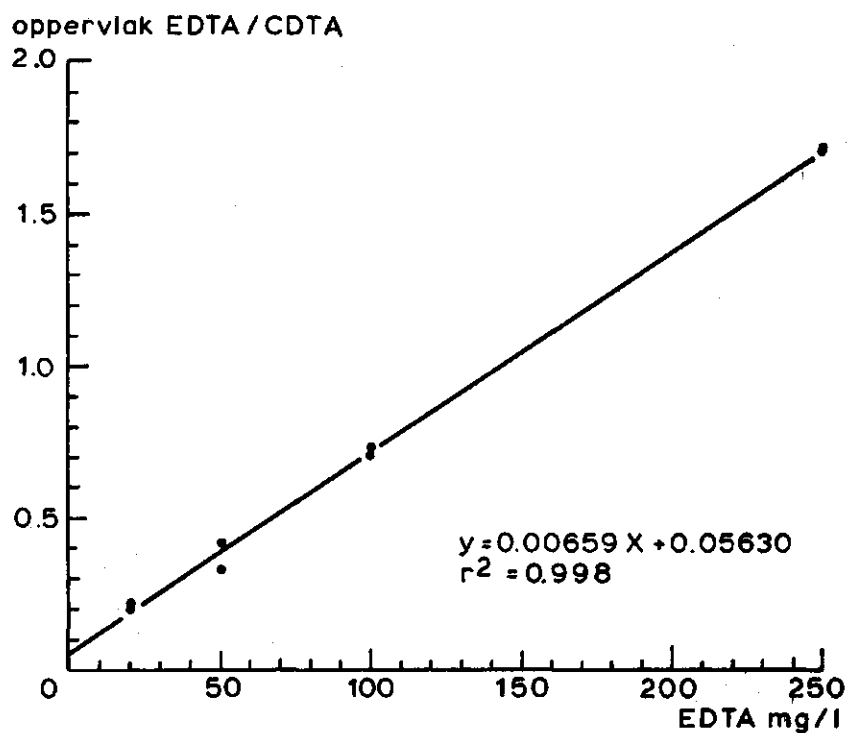
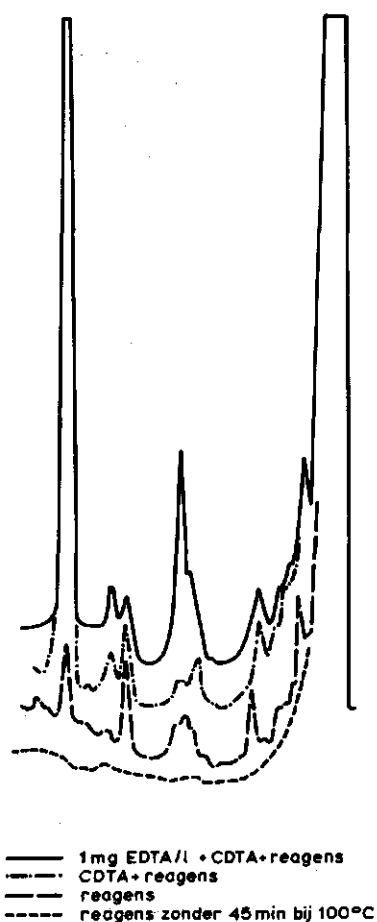


Fig. 3. Verhouding piekoppervlakken van EDTA en CDTA als functie van de hoeveelheid EDTA

Bij nader onderzoek blijkt de ijklijn niet door de oorsprong te gaan. Dit blijkt veroorzaakt te zijn door stoffen in het boortrifluoride reagens, die na verwarmen een stof vormen met dezelfde retentietijd als EDTA (Fig. 4). Het oppervlak van de EDTA piek is dus te groot, wat

Fig. 4. Invloed boortrifluoride-methanol reagens op de piekoppervlakken van EDTA en CDTA



vooral tot uitdrukking komt bij lage EDTA gehalten. Het reagens geeft ook een piek bij CDTA, maar het oppervlak hiervan is te verwaarlozen ten opzichte van de grote CDTA piek.

De storende piek bij EDTA blijkt groter te worden naarmate de tijd tussen het methyleren en de gaschromatografische analyse groter wordt. Het is dus noodzakelijk het methyleren en de gaschromatografische analyse op dezelfde dag uit te voeren. Ook wordt de storende piek groter naarmate het reagens veroudert.

### 3.3. N a u w k e u r i g h e i d

Voor de bepaling van de nauwkeurigheid van de methode is in verschillende monsters enkele malen het EDTA-gehalte bepaald. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 1.

Tabel 1. Betrouwbaarheid EDTA-bepaling bij verschillende gehalten (mg l<sup>-1</sup>)

Gemiddeld gehalte	4,6	18,0	49,5	127	183
Standaardafwijking	0,1	0,9	4,3	0,4	5
Aantal waarnemingen	2	5	6	6	3

Uit de tabel volgt dat de standaardafwijking maximaal 9% bedraagt. Dit is acceptabel voor een gaschromatografische bepaling van dit type en het voldoet aan de eisen, die gesteld worden voor de kolomproef.

### 3.4. Recovery proeven

De recovery is nagegaan met behulp van afvalwater van een zuivel-industrie en effluent van de kolomproef. Aan dit water zijn verschillende hoeveelheden EDTA toegevoegd. De resultaten zijn vermeld in Tabel 2.

Tabel 2. Recovery van EDTA in resp. afvalwater van een zuivelfabriek en in kolomeffluent van kolomproeven na verdunning met EDTA-oplossingen van verschillende gehalten in een volumeverhouding 1:1

EDTA-gehalte in afvalwater 4,6 mg EDTA/l

EDTA-gehalte in kolomeffluent 59 mg EDTA/l

Monster	EDTA-gehalte berekend mg/l	EDTA-gehalte gemeten mg/l	Recovery %
Afvalwater + 2 mg EDTA/l 1:1	3,3	3,8	115
6	5,3	5,3	100
12	8,3	8,5	102
20	12,3	12,5	102
28	16,3	15,9	98
40	22,3	23,0	100
Kolomeffluent + 20 mg EDTA/l 1:1	39,5	41	104
60	59,5	56,5	95
120	89,5	86,5	97
160	109,5	101,5	93
200	129,5	129	100
300	179,5	168	94
400	229,5	212	92



Uit Tabel 2 volgt dat de recovery goed is, hetgeen betekent dat er in het afvalwater en kolomeffluent geen stoffen aanwezig zijn, die storen bij de bepaling.

#### 4. SAMENVATTING

In deze nota wordt een gaschromatografische methode beschreven om EDTA te bepalen. EDTA wordt hiertoe omgezet in de vluchtige methylester waarna het gaschromatografisch kan worden bepaald. Er wordt hierbij gebruik gemaakt van een inwendige standaard. De standaardafwijking van de methode is kleiner dan 9% en de methode is lineair tot zeker 250 mg EDTA per liter. Bij recoverytesten werden de toegevoegde hoeveelheden EDTA teruggevonden.

De techniek blijkt geschikt te zijn voor analyse in afvalwater en effluent van een kolomproef.

#### 5. LITERATUUR

BHATTACHARYYA, 1971. Spectrometric determination of EDTA. *Talanta* 18: 446-449.

GOZ, 1967. Bepaling van EDTA met chromotroop zuur. *Analysevoorschrift Gelders-Overijsselse Zuivelbond*. Mei 1967.

KAISER, K.L.E., 1973. Determination and differentiation of ethylene diamine tetra acetic (EDTA) and nitrilotriacetic acid (NTA) in fresh water. *Wat. Res.* 7: 1465-1473.

RINDERTSMA, C. en J.G.P. VERHEIJ, 1978. Een snelle en eenvoudige bepaling van sporen EDTA. *Voedingsmiddelentechnologie* 11,19.

RUDLING, L. 1972. Simultaneous determination of nitrilotriacetic acid, ethylene diamine tetra-acetic acid and diethylenetriaminepenta-acetic acid as their methylester derivatives by GLC. *Wat. Res.* 6: 871-875.

WERKWIJZE

R e a g e n t i a

Boortrifluoride - methanol kompleks ca. 14%  $\text{BF}_3$  (Merik)

Buffer oplossing. Voeg 10 M NaOH toe aan 1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  tot pH7

Chloroform PA

CDTA 0,5 g/l

- Breng het monster op pH7
- Centrifugeer indien het monster troebel is
- Breng circa 10 ml in een scheidrechter en schud uit met een gelijke hoeveelheid chloroform
- Pipetteer 5 ml van de waterlaag in een afsluitbaar flesje van 10 ml
- Voeg toe 1 ml CDTA oplossing 0,5 g/l
- Zet het flesje in de stoof en damp droog bij  $80^\circ\text{C}$
- Voeg toe 1 ml boortrifluoride reagens
- Sluit het flesje met de deksel en doe er een klem om
- Plaats het flesje gedurende 45 minuten in een kokend waterbad
- Laat afkoelen en voeg achtereenvolgens toe: 1 ml chloroform  
3 ml bufferoplossing
- Schud gedurende 1 minuut
- Laat ontmengen, indien dit niet wil centrifugeer dan
- Breng van de chloroformlaag 0,8 ml over in een flesje van 10 ml
- Damp dit in bij kamertemperatuur en een druk van circa 10 cm Hg (vacuum excicator)
- Los het residue op in 50  $\mu\text{l}$  chloroform en spuit hiervan 3  $\mu\text{l}$  in de gaschromatograaf
- Maak tevens een ijklijn van het te verwachten concentratiegebied

Omstandigheden gaschromatograaf:

gaschromatograaf	Packard Becker 417
detektor	FID
kolom	6 ft x 1/8" rvs gevuld met 5% OV-1 op Chromosorb W, AW, DMCS 80-100 mesh
dragergas	$\text{N}_2$ 30 ml/minuut

temperatuur            kolom 180°C gedurende 3 minuten met 10°C/ minuut  
                          naar 260°C  
                          injektiestuk 225°C  
                          detector 290°C

papiersnelheid        10 ml/minuut

range                    100

attenuation            circa 16

Instelling integrator

20	PW
20	SS
5	BL
60	TP
100	T1
1	T3