

Gaschromatographische Bestimmung von Nitrilotriacetat und Ethylendiamintetraacetat in Wasser = Determination of nitrilotriacetic acid and ethylenediaminetetraacetic acid in water by gas chromatography

Autor(en): Schürch, St. / Dübendorfer, G.

Objektyp: Article

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **80 (1989)**

Heft 3

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983607>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Gaschromatographische Bestimmung von Nitrilotriacetat und Ethylendiamintetraacetat in Wasser

Determination of Nitrilotriacetic Acid and Ethylenediaminetetraacetic Acid in Water by Gas Chromatography

St. Schürch und *G. Dübendorfer*

Amt für Umweltschutz und Lebensmittelkontrolle, Stadtlabor, Bern

Einleitung

Das Verbot von phosphathaltigen Waschmitteln hat die vermehrte Verwendung des Phosphat-Ersatzstoffes Natrium-Nitrilotriacetat (NTA) mit sich gebracht. Da diese Substanz zwar biologisch abbaubar ist, aber heute in sehr grossen Mengen ins Abwasser gelangt, ist eine Kontrolle notwendig. Verschiedene amtliche Kontrollen haben gezeigt, dass NTA heute auch in genutzten Trinkwasservorkommen gefunden wird. Bei einer derartigen Analyse ist es wünschenswert, den ebenfalls häufig anzutreffenden Komplexbildner Ethylendiamintetraacetat (EDTA), welcher in kommunalen Kläranlagen kaum abgebaut wird, gleichzeitig nachweisen zu können.

Vorschriften zum quantitativen Nachweis von NTA sind in den letzten Jahren öfters publiziert worden. Als Methode wurde neben Colorimetrie, Polarographie, potentiometrischer Titration und Atomabsorption (1) vor allem die Gaschromatographie gewählt (1–11). Die meisten der Vorschriften basieren auf demselben Prinzip, welches auf *Aue* et al. zurückgeht (2). Diese Methode wurde im Laufe der Zeit weiterentwickelt. Eine komplette Anleitung stammt von *Schaffner* und *Giger* (5): Das NTA wird mit Hilfe eines Anionentauschers angereichert und in den NTA-Tri-*n*-butylester umgesetzt. Das saure Veresterungsgemisch wird in Wasser gegeben, woraus der Ester mit Pentan extrahiert und gaschromatographisch analysiert wird.

Die in der Literatur erwähnte Methode (5) erschien uns in einigen Punkten verbesserungsfähig, wobei sowohl Aspekte der Reproduzierbarkeit wie auch solche der Arbeitstechnik in Betracht gezogen wurden. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie NTA und EDTA gleichzeitig nachgewiesen werden können, welche Alternativen sich gegenüber der Verwendung der Butylester ergeben und wie Verluste während der Probenaufarbeitung verhindert werden können. Zur Überprüfung unserer Ideen wurden verschiedene Versuche durchgeführt. Bei den meisten dieser Versuche wurde mit synthetischen Proben gearbeitet, welche NTA und EDTA in bekannten Konzentrationen enthielten. Die aus dieser Entwicklungsarbeit hervorgegangenen zwei Arbeitsvorschriften wurden schliesslich anhand von realen Abwasserproben mit und ohne Zusatz überprüft.

Methode

Prinzip

Die Wasserproben werden konserviert, angesäuert und die interessierenden Anionen mit Hilfe einer Anionentauschersäule angereichert. Ungeladene und kationische Substanzen werden herausgewaschen und die angereicherten anionischen Stoffe mit Ameisensäure eluiert. Das Eluat wird zur Trockene eingengt und mit einem Alkohol-Acetylchlorid-Gemisch verestert. Für das weitere Vorgehen gibt es zwei Möglichkeiten:

- *Propylester-Methode*: Nach der Veresterung erfolgt die Neutralisation in einer Hydrogencarbonatlösung, woraus die Ester mittels Toluol extrahiert werden.
- *Methylester-Methode*: Nach der Veresterung wird das Veresterungsgemisch vollständig eingengt, getrocknet, in Toluol gelöst und neutralisiert.

Bei beiden Methoden werden die aufgearbeiteten Proben gaschromatographisch analysiert.

Anionentauscher

- Säule: Chromatographiesäule 30 cm x 0,5 cm mit Glasfritte, Hahn und Vorratsgefäß.
- Säulenfüllung: Dowex 1 x 2 (50–100 mesh). Füllen: Harz in NaOH (1 M) aufschlämmen und auf 10 cm Höhe füllen.
Vorbereitung der Säule: Spülen mit Wasser, um die Base herauszuwaschen; spülen mit Ameisensäure (16 M), um den Anionentauscher in die Formiat-Form zu bringen; spülen mit Wasser, bis das Eluat pH 4 aufweist.
Regeneration der Säule: Mit Ameisensäure (16 M), danach mit Wasser bis pH 4.

Gaschromatographie

- Gaschromatograph: Carlo Erba 2101
- Säule: Glaskapillare, 50 m x 0,3 mm, SE-54 Schichtdicke 0,25 μm , gekoppelt mit persilylierter Vorsäule 2 m x 0,32 mm
- Detektoren: FID (Carlo Erba)
Stickstoff-Phosphor-Detektor: NPD-40 (Carlo Erba)
- Trennbedingungen: Trägergas (H_2): 3,5 ml/min
Injektionsvolumen: 1–2 μl
Injektion ohne Stromteilung während 30 s
Split-Verhältnis: 1:10
Injektor-Temperatur: 300 °C
Detektor-Temperatur: 300 °C

Temperaturprogramm:	Methylester: Injektion bei 80 °C, 30 °C/min bis 140 °C, 10 °C/min bis 280 °C Propylester: Injektion bei 80 °C, 30 °C/min bis 170 °C, 10 °C/min bis 280 °C
Integrator:	Shimadzu C-R4A

Reagenzien

Acetylchlorid, p. A. Merck
 Ameisensäure, 98–100%, p. A. Fluka
 Ethylendiamintetraessigsäure Dinatriumsalz (Dihydrat), p. A. Merck
 Formaldehydlösung, 37%, p. A. Merck
 Kaliumhydrogencarbonat, p. A. Merck
 Methanol, getrocknet, p. A. Merck
 Natriumhydroxid, p. A. Merck
 Natriumsulfat, wasserfrei, p. A. Merck
 Nitrilotriessigsäure, p. A. Merck
 Octadecansäurenitril, techn. 90%, Aldrich (interner Standard)
 Pentadecansäurenitril, zur Synthese 98%, Merck (interner Standard)
 1-Propanol, p. A. Merck
 Toluol, p. A. Merck
 Triethylamin, p. A. Merck

Lösungen

Elutionsmittel: 600 ml Ameisensäure (98–100%) mit deionisiertem Wasser auf 1000 ml auffüllen.
 Veresterungsgemisch: 1-Propanol (bzw. Methanol) – Acetylchlorid (9:1).
 Interner Standard: 121 µl Pentadecansäurenitril (98%) und 111 mg Octadecansäurenitril (90%) in 10 ml Toluol ergibt eine Lösung von je 10 g/l.
 Kalibrierlösung: 1016 mg H₃NTA und 1293 mg H₂Na₂EDTA · 2 H₂O werden unter Zugabe von 1 ml NaOH (1 M) mit deionisiertem Wasser auf 1000 ml verdünnt. Dies ergibt eine Stammlösung von je 1 g/l NTA bzw. EDTA. Kalibrierlösung: 5faches Verdünnen der Stammlösung mit deionisiertem Wasser ergibt eine Lösung von je 200 mg/l.
 Neutralisationslösung: 100 g KHCO₃ mit deionisiertem Wasser zu 1000 ml lösen.

Propylester-Methode

Die Wasserprobe wird durch Zugabe von Ameisensäure (16 M) auf pH 2–2,5 angesäuert und im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt. Bei längerer Lagerung wird sie mit 10 ml Formaldehydlösung (37%) pro 1 l Probenvolumen *konserviert*.

Zur *Anreicherung* wird die Wasserprobe (1–1000 ml – je nach erwartetem NTA- bzw. EDTA-Gehalt) filtriert und mit einem Fluss von 2–3 ml pro Minute über die Anionentauschersäule geschickt. Danach wird mit 20 ml deionisiertem Wasser gespült. Das extrahierte Probenwasser und das Spülwasser werden verworfen. Eluiert wird mit 40 ml Ameisensäure (16 M). Als Auffanggefäß dient ein 100-ml-Spitzkolben. Der Fluss von 2–3 ml pro Minute wird beibehalten. Das Eluat wird am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck ($p < 50$ Torr) bei einer Wasserbadtemperatur von 60 °C zur Trockene eingengt. Der beim Belüften entstehende Kondensationsfilm wird durch vorsichtiges Abblasen im Stickstoffstrom entfernt. Spritzer beim Eindampfen und beim Abblasen sind zu vermeiden.

Zur *Veresterung* werden 4 ml Propanol/Acetylchlorid-Gemisch (9:1) in den Kolben gegeben. Die verwendete Vollpipette darf die Kolbenwand nicht berühren (Kontaminationsgefahr). Der Kolben wird gut geschwenkt, um alle Substanz zu lösen. Bei verschlossenem Kolben wird die Veresterung während 70 Minuten

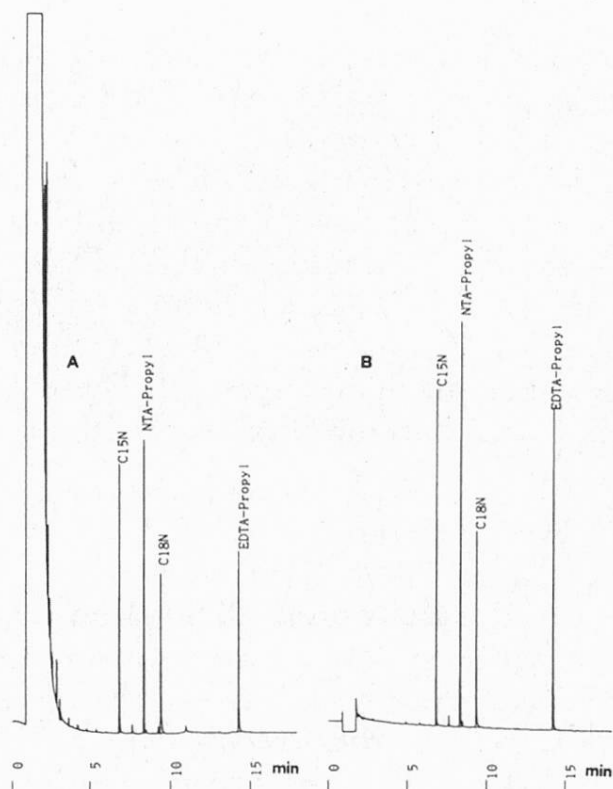


Abb. 1. Gaschromatogramme einer synthetischen Probe, welche den NTA- und EDTA-Propylester sowie die beiden Nitrile enthält

A = Flammenionisationsdetektor

B = Stickstoffspezifischer Detektor (NPD-40)

im Trockenschrank bei 100 °C durchgeführt. Nach Ablauf der halben Zeit wird der Kolben nochmals geschwenkt. Das Abkühlen auf Raumtemperatur kann durch Verwendung eines kalten Wasserbades beschleunigt werden.

Zur *Extraktion und Neutralisation der Säure* wird ein 50-ml-Messkolben zu etwa $\frac{2}{3}$ mit Kaliumhydrogencarbonatlösung (1 M) gefüllt. Zum Veresterungsgemisch werden 0,5 ml Toluol und ein genau definiertes Volumen der Lösung des internen Standards gegeben. Der Kolben wird geschwenkt und die Lösung mittels einer Pasteurpipette in den Messkolben transferiert. Dabei wird der Messkolben geschwenkt, mittels einer Pasteurpipette nochmals 0,5 ml Toluol in den Spitzkolben gegeben, die Kolbenwände rundherum heruntergespült und die Toluollösung quantitativ in den Messkolben pipettiert. Der interne Standard wird vor der Transferierung zugegeben, um eventuell auftretende Verluste zu kompensieren. Der Messkolben wird anschliessend mit Hydrogencarbonatlösung aufgefüllt, bis sich die Toluollösung im Kolbenhals befindet.

Um eine vollständige Neutralisation der Säure zu gewährleisten, wird der Kolben während 60 Sekunden intensiv geschüttelt. Nach der Phasentrennung wird die obenstehende apolare Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Diese wird zur Injektion verwendet. Abbildung 1 zeigt zur Illustration die entsprechenden Chromatogramme.

Methylester-Methode

Bis zur Veresterung verläuft diese Methode analog der Propylester-Methode, nur dass zur *Veresterung* ein Methanol/Acetylchlorid-Gemisch anstelle eines Propanol/Acetylchlorid-Gemisches verwendet wird. Die Veresterung erfolgt im verschlossenen Kolben im Trockenschrank bei 75 °C während 70 Minuten. Danach wird die veresterte Probe am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck vollständig *eingedampft*. Während 5 Minuten wird die Probe im Stickstoffstrom *getrocknet*. Es werden 1 ml Toluol, ein genau definiertes Volumen der Lösung des internen Standards und zur *Neutralisation* 20 μ l Triethylamin zugegeben. Die Kolbenwände werden dabei gut heruntergespült. Diese Toluollösung wird über Natriumsulfat *getrocknet* und zur Injektion verwendet.

Resultate und Diskussion

Anreicherung

Die Ionentauschersäule dient nicht nur der Anreicherung von NTA und EDTA, sie erfüllt auch die Aufgabe einer ersten Reinigung der Wasserproben: Während alle kationischen und ungeladenen Substanzen die Säule passieren, werden Substanzen, welche bei pH 2–3 als Anionen vorliegen, darauf angereichert, so

dass im Hinblick auf eine spätere gaschromatographische Analyse bereits viele irrelevante Signale beseitigt werden. Aus diesem Blickwinkel erachten wir ein Spülen der Anionentauschersäule zwischen der Anreicherung und der Elution der zu analysierenden Stoffe als geeignet, den in der letzten Portion der Probe enthaltenen Anteil an irrelevanten Komponenten zu entfernen. Dabei muss aber gewährleistet sein, dass diese Zwischenspülung zu keinen Verlusten führt. Es konnte gezeigt werden, dass während der Anreicherung alles in den Proben enthaltene NTA bzw. EDTA erfasst wird, die Ausspülung irrelevanter Komponenten zu keinen Verlusten führt, und die Vollständigkeit der nachfolgenden Elution von NTA und EDTA gewährleistet ist.

Veresterung

Die in der Literatur (5) beschriebene Veresterungsmethode verzichtet auf eine Entfernung des Veresterungswassers aus dem Reaktionsgleichgewicht; eine annähernd vollständige Veresterung wird durch das Überangebot an Alkohol zu erreichen gesucht. Zur Vermeidung eines unbeabsichtigten Wassereintritts von aussen wird die Veresterung nicht in einem heissen Wasserbad, sondern in einem Trockenschrank in geschlossenen Gefässen durchgeführt.

Neutralisation und Verteilung

Eine Mischung von 4 ml Veresterungsgemisch und 50 ml Wasser weist einen pH-Wert von 1 auf. Bei derartigen Bedingungen ist eine Hydrolyse der Ester zu erwarten. Es ist zu bedenken, dass die Hydrolyse einer einzigen der 3 bzw. 4 Esterfunktionen genügt, damit das Molekül nicht mehr vom apolaren Lösungsmittel aufgenommen wird. Da Kalibrierung und Messung unter möglichst gleichen Bedingungen durchgeführt werden, äussert sich ein dadurch bedingter Fehler in der Vollständigkeit der Erfassung nicht direkt, sondern nur als Schwankung der Messresultate, ist also lediglich an der schlechten Reproduzierbarkeit der Methode erkennbar.

In unseren Entwicklungsversuchen wurde das Wasser durch eine Hydrogencarbonatlösung ersetzt. Diese Massnahme verfolgte zwei Ziele: erstens sofortige Neutralisation der Säure zur Vermeidung einer Hydrolyse; zweitens wurde eine Verschiebung des Verteilungsgleichgewichtes für die zu analysierenden Ester zugunsten der apolaren Phase erhofft. Eine derartige Verschiebung des Verteilungsgleichgewichtes konnte aber für die untersuchten Propylester bei Wasser als polare und Toluol als apolare Phase nicht nachgewiesen werden, da die Propylester im Gegensatz zu den Methyl- oder Ethylestern genügend apolar sind, um aus einer Hydrogencarbonatlösung mittlerer Konzentration extrahiert zu werden.

Auf der Suche nach geeigneten Verteilungsbedingungen wurden sowohl verschiedene apolare Phasen in Betracht gezogen als auch die Zusammensetzung der

polaren Phase verändert. Als polare Phase wurde Kaliumhydrogencarbonat wegen seiner besseren Löslichkeit (bis 3 mol/l) dem Natriumhydrogencarbonat (bis 1 mol/l) vorgezogen. Allerdings konnte die höhere Löslichkeit nicht in jedem Fall genutzt werden, da niedere Alkohole sich zum Teil in der polaren Phase lösten und dadurch einen Teil des Salzes ausfällten. Die Konzentration der polaren Phase wurde so gewählt, dass keine Ausfällung stattfindet und dass eine vollständige Neutralisation der Säure gewährleistet ist.

In einer Reihe von Extraktionsversuchen mit Propylestern wurde die Konzentration der Kaliumhydrogencarbonatlösung variiert (von 0,4 M bis 3 M). Die wässrige Phase bestand aus 45 ml Hydrogencarbonatlösung und aus 4 ml Veresterungsgemisch (PrOH/AcCl 9/1). Die apolare Phase bestand aus 1 ml Toluol, welches je 100 mg/l der beiden Propylester und des Octadecansäurenitrils enthielt. Die beiden Phasen wurden während 60 Sekunden geschüttelt, die Toluolphase anschliessend gaschromatographisch untersucht. Die in Abbildung 2 dargestellten Versuchsergebnisse zeigen, dass bei erhöhten Salzkonzentrationen sowohl der NTA-Propylester als auch der EDTA-Propylester tendenziell geringere Wiederfindungsraten ergeben als bei kleineren Salzkonzentrationen um 1 M, wofür wir keine Erklärung haben. Die deutlich niedrigeren Wiederfindungsraten im Falle des hydrogencarbonatfreien Ausschüttelns führen wir auf Hydrolyse zurück. Die Tatsache, dass von dieser Hydrolyse der EDTA-Ester besonders betroffen ist, bestätigt den oben gemachten Hinweis, dass durch die Hydrolyse nur einer Carboxylfunktion das Molekül der Analyse verloren geht.

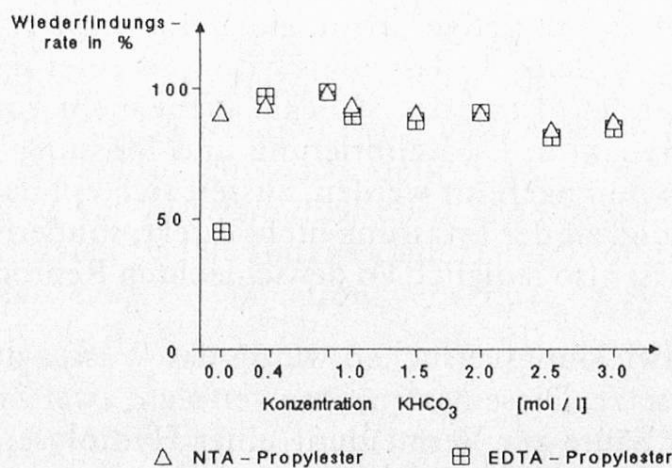


Abb. 2. Wiederfindungsraten der Propylester von NTA und EDTA bei Extraktion aus Kaliumhydrogencarbonat-Lösungen unterschiedlicher Konzentration

Um den Einfluss der Ionenstärke der wässrigen Phase unabhängig von pH-Effekten zu untersuchen, wurde in einem zweiten Versuch KHCO_3 durch KCl ersetzt. Die wässrige Phase setzte sich aus 45 ml Kaliumchloridlösung unterschiedlicher Konzentration (0,5 M bis 4 M) und 4 ml Veresterungsgemisch

(PrOH/AcCl 9/1) zusammen. Die Toluolphase (1 ml) beinhaltete die beiden Propylester und die internen Standards. Das System wurde während 60 Sekunden geschüttelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt.

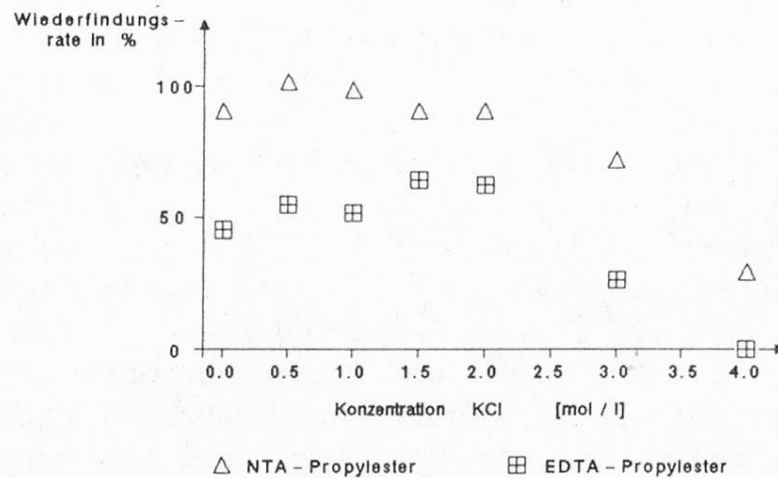


Abb. 3. Wiederfindungsraten der Propylester von NTA und EDTA bei Extraktion aus Kaliumchlorid-Lösungen unterschiedlicher Konzentration

Der quantitative Aspekt der Diagramme (Abb. 2 und 3) ist der gleiche: schwache bzw. starke Abnahme der Wiederfindungsraten mit zunehmender Salzkonzentration. Bei der KCl-Lösung ist der Effekt jedoch drastischer und man erkennt auch, dass EDTA bei keiner Konzentration quantitativ nachgewiesen wird. Für die Arbeitsvorschrift wurde in der Folge eine 1molare Hydrogencarbonatlösung gewählt. Dabei besteht weder die Gefahr einer Ausfällung des Salzes (genügend Konzentrationsabstand zur gesättigten Salzlösung) noch die Gefahr einer unvollständigen Neutralisation der Säure (8facher Überschuss an Base).

Ester

Schaffner und Giger (5) verwendeten n-Butanol zur Veresterung. Grundsätzlich würden wir den einfachsten Ester – also den Methylester – bevorzugen, und zwar aus folgenden Gründen:

- Jede Vergrößerung eines derivatisierten Moleküls bedeutet gewissermassen eine Maskierung des zu analysierenden Molekülteils. Ein extremes Beispiel: 3 beziehungsweise 4 Reste Octadecanol würden den gaschromatographischen Unterschied zwischen NTA und anderen Tri-Estern reduzieren. Generell würde dadurch die qualitative Aussage der Methode geschwächt, was besonders bei Umweltproben von Bedeutung ist.
- Grössere Derivate erfordern in der Gaschromatographie höhere Temperaturen und damit verbunden eine stärkere thermooxidative Belastung der Säule und eventuell grössere Zykluszeiten.

Leider zeigte sich, dass der Verteilungsschritt diesem Bestreben eine Grenze setzt. Es erwies sich als unmöglich, kleinere Ester als Propylester mit zufriedenstellender Reproduzierbarkeit in die apolare Phase zu überführen. Es sei darauf hingewiesen, dass die Verwendung von Propanol nur in Kombination mit unserem neuen Verteilungssystem erfolgen sollte.

Unter Berücksichtigung des Gesagten konnten die Propylester in Verbindung mit dem neuen Verteilungsschritt als Grundlage für eine erste Methode dienen. Abbildung 4 zeigt das Gaschromatogramm einer nach dieser Methode aufgearbeiteten Abwasserprobe.

Wir fanden das Prinzip der «minimalen Beschwerung» durch die Derivatisierung so attraktiv, dass wir trotz der dargestellten Schwierigkeiten nach einem Weg zur Verwendung der Methylester suchten. Dabei musste die Neutralisation mit Phasenverteilung ersetzt werden durch eine möglichst vollständige Entfernung der störenden Säure. Dies geschah durch Eindampfen und möglichst vollständiges Ausblasen im Stickstoffstrom. Wir gingen weiter von der Vorstellung aus, dass die dann verbleibenden Ammoniumionen keine günstigen gaschromatographischen Eigenschaften erwarten lassen und nahmen daher den Eindampfstoff in einem triethylaminhaltigen Lösungsmittel auf. Über etwaige Störungen im Dauerbetrieb der Gaschromatographie durch abgelagerte Triethylammoniumionen sind keine Untersuchungen angestellt worden.

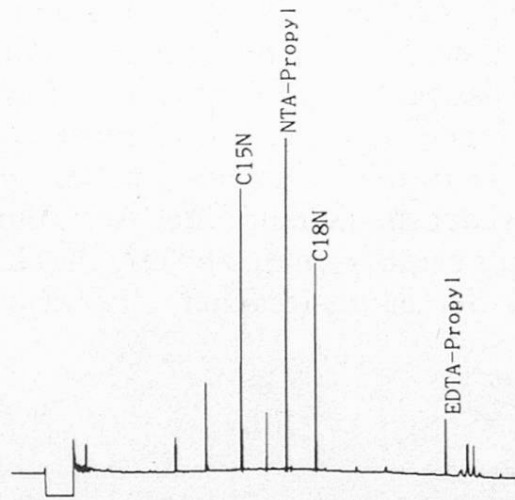


Abb. 4. Gaschromatogramm einer nach der Propylester-Methode aufgearbeiteten Abwasserprobe (Verwendung eines stickstoffspezifischen Detektors)

Reproduzierbarkeit

Die Analysen bewiesen gute Reproduzierbarkeit sowohl für die Propylester-Methode als auch für die Methylester-Methode, bei relativen Standardabweichungen um 4%. Schaffner und Giger (5) zeigten, dass quantitative Bestimmungen von NTA bis zu einem Mindestgehalt von 0,2 μg NTA/l möglich sind.

Gesetzliche Grundlagen

In der Verordnung über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln (13) ist für NTA im Trinkwasser ein Toleranzwert von 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ festgelegt. Für EDTA gilt gemäss dem Bundesamt für Gesundheitswesen ein provisorischer Toleranzwert im Trinkwasser von 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. *P. Schindler* für die Durchsicht des Manuskriptes sowie den Herren *C. Schaffner* und *W. Giger* für die Überlassung ihres Entwurfes.

Zusammenfassung

Es wird eine GC-Methode zur quantitativen Bestimmung von Nitrilotriacetat (NTA) und Ethylendiamintetraacetat (EDTA) beschrieben. Die Methode eignet sich zur Untersuchung sowohl von leicht belastetem Wasser als auch von stark verschmutztem Abwasser. Die Analysanden werden mittels eines Anionentauschers angereichert, mit Methanol bzw. Propanol in die entsprechenden Ester überführt und gaschromatographisch analysiert. Die quantitative Auswertung erfolgt durch Zugabe eines internen Standards.

Résumé

Une méthode basée sur la chromatographie en phase gazeuse est décrite pour la détermination quantitative de l'acide nitrilotriacétique (NTA) et de l'acide éthylènediaminotétracétique (EDTA). Cette méthode est applicable à l'analyse de l'eau légèrement polluée, ainsi que des eaux usées, fortement polluées. Ces agents polluants sont concentrés sur un échangeur anionique, transformés en esters méthyliques ou propyliques et analysés par chromatographie en phase gazeuse. Des résultats quantitatifs sont obtenus par addition d'un standard interne.

Summary

A method for determination of nitrilotriacetic acid (NTA) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) by gas chromatography is described. The method is suitable for the analysis of slightly polluted water as well as of heavily polluted waste-water. The samples are concentrated on an anion-exchange resin, converted to the corresponding esters with methanol or propanol and analysed by gas chromatography. Quantitative results are obtained by adding an internal standard.

Literatur

1. Meier, W. P., Assauer, H., Dietz, F., Ernst, W., Hahn, J., Huber, W. und Reichert, J. K.: In: Bernhardt, H. et al. (eds), Studie über die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitrilotriacetat, S. 269–292. Hans Richarz, Sankt Augustin 1984.
2. Aue, W. A., Hastings, C. R., Gerhardt, K. O., Pierce, J. O., Hill, H. H. and Moseman, F. R.: The determination of part-per-billion levels of citric and nitrilotriacetic acids in tap water and sewage effluents. *J. Chromatogr.* **72**, 259–267 (1972).
3. Williams, D. T., Benoit, F., Muzika, K. and O'Grady, R.: Gas chromatographic determination of nitrilotriacetic acid using a nitrogen selective detector. *J. Chromatogr.* **136**, 423–427 (1977).
4. Games, L. M., Staubach, J. A. and Kappeler, T. U.: Analysis of nitrilotriacetic acid in environmental waters. *Tenside Detergents* **18**, 262–265 (1981).
5. Schaffner, C. and Giger, W.: Determination of nitrilotriacetic acid in water by high-resolution gas chromatography. *J. Chromatogr.* **312**, 413–421 (1984).
6. Chau, Y. K. and Fox, M. E.: GC (gas-chromatographic) method for the determination of nitrilotriacetic acid in lake water. *J. Chromatogr. Sci.* **9**, 271–275 (1971).
7. Warren, C. B. and Malec, E. J.: Quantitative determination of nitrilotriacetic acid and related aminopolycarboxylic acids in inland waters. Analysis by gas chromatography. *J. Chromatogr.* **64**, 219–237 (1972).
8. Larson, R. A., Weston, J. C. and Howell, S. M.: Quantitative gas chromatographic determination of nitrilotriacetic acid in the presence of other carboxylic acid. *J. Chromatogr.* **111**, 43–49 (1975).
9. Malaiyandi, M., Williams, D. T. and O'Grady, R.: A national survey of nitrilotriacetic acid in canadian drinking water. *Environ. Sci. Technol.* **13**, 59–62 (1979).
10. de Oude, N. T.: Bestimmung von Nitrilotriessigsäure in Wasser und Abwasser. *Vom Wasser* **64**, 283–292 (1985).
11. Egli, P., Bosshart, U. und Valenta, J.: Schnelle gaschromatographische NTA-Bestimmungsmethode in Abwasser und Trinkwasser. *Wasserversorgung Zürich, Jahresbericht AWBR 16/1984*.
12. Eidg. Anstalt für Wasserversorgung. Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), Dübendorf, Jahresbericht 1987.
13. Verordnung über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln (Fremd- und Inhaltsstoffverordnung, FIV) vom 27. Februar 1986. Eidgenössisches Departement des Innern, Bern.

St. Schürch
Erlenweg 2
CH-3315 Bätterkinden

Dr. G. Dübendorfer
Amt für Umweltschutz und Lebensmittelkontrolle
Stadtlabor
Brunngasse 30
CH-3000 Bern 7