

CHLORIDE, BROMIDE, NITRIET, SULFAAT EN FOSFAAT MET IONENCHROMATOGRAPHIE

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

De bepaling van anionen in weinig verontreinigd water laat een algemene karakterisatie toe van het geanalyseerde watermonster waaruit de noodzaak voor een specifieke behandeling blijkt.

De beschreven ionchromatografische methode geeft een goede scheiding van de halogeniden : chloride, bromide en de oxiden : nitriet, nitraat, sulfaat en fosfaat; en laat snelle, sequentiële metingen toe van de 6 vermelde anionen in de volgende concentratiebereiken :

- chloride : 0,1 - 50 mg/l
- nitriet : 0,05 - 20 mg/l
- fosfaat : 0,1 - 20 mg/l
- bromide : 0,05 - 20 mg/l
- nitraat : 0,1 - 50 mg/l
- sulfaat : 0,1 tot 100 mg/l

De opgesomde concentratiebereiken zijn afhankelijk van de werkomstandigheden, zoals : het monstervolume, de verdunning, de scheidingskolom en de detector.

2 PRINCIPE

Een geïnjecteerd watermonster wordt in een stroom van carbonaat/bicarbonaat eluens (mobiele fase) over ionenuitwisselaars (stationaire fase) geleid. De te meten anionen worden gescheiden op basis van hun relatieve affiniteit voor de sterk basische anionuitwisselaar met lage capaciteit (beschermings- en scheidingskolom).

De gescheiden anionen worden door een micromembraan suppressor (kationuitwisselaar) geleid die continu gespoeld wordt met een sterk zure oplossing (regeneratie oplossing). In deze suppressor worden de gescheiden anionen omgezet naar hun sterk geleidende zure vorm. Het carbonaat/bicarbonaat eluens wordt hierbij omgezet naar het zwak geleidende carbonzuur. De gescheiden anionen in hun zure vorm worden conductometrisch en fotometrisch bepaald. Identificatie van aanwezige anionen in een geanalyseerd watermonster is mogelijk door vergelijking van de verschillende retentietijden met deze bekomen voor standaardoplossingen. Kwantitatieve analyse is mogelijk door berekening van de piekoppervlakten (of hoogten).

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

Aanwezige substanties waarvan de retentietijd gelijk is met deze van één van de te bepalen anionen, interfereren. Hoge concentraties van laag moleculair gewicht organische zuren interfereren de bepaling van chloride ionen.

Grote concentratieverschillen tussen de te bepalen anionen onderling kunnen aanleiding geven tot een ontoereikende scheiding. Door aangepaste verdunning kan dergelijke interferentie veelal worden vermeden.

De beschreven methode wordt niet aanbevolen voor de routinematige bepaling van fluoride ionen (onvoldoende reproduceerbaarheid en accuratesse). De bepaling van fluoride wordt in

het bijzonder door de aanwezigheid van mierzuur, azijnzuur en hoge concentraties aan carbonaat gestoord.

De geleidbaarheid van het te injecteren monster wordt gemeten, aan de hand hiervan wordt een gepaste verdunning gemaakt. De geleidbaarheid dient lager te zijn dan 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$; de resolutie (gedefinieerd als de afstand tussen de piektoppen van 2 opeenvolgende componenten, gedeeld door de gemiddelde piekbreedte) mag niet minder dan 1,3 bedragen.

De fotometrische bepaling geeft enkel resultaat voor nitriet, bromide en nitraat.

4 MONSTERBEHANDELING

- De te analyseren monsteroplossingen dienen bewaard te worden in polytetrafluorethyleen (PTFE) of polyethyleen recipiënten.
- De watermonsters dienen bij aankomst in het labo en vóór injectie gefiltreerd te worden over een 0,45 μm membraanfilter om eventuele adsorptie van anionen aan vaste deeltjes en bacteriële omzettingen te vermijden.
- De monsters dienen gekoeld bewaard te worden.
- Om neerslagreacties op de kolom te vermijden en om de 'waterdip' te voorkomen, wordt aan het te analyseren monster eluensconcentraat toegevoegd (1/100 verhouding concentraat/monster) zodat eenzelfde $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ concentratie wordt bekomen als deze van het eluens.

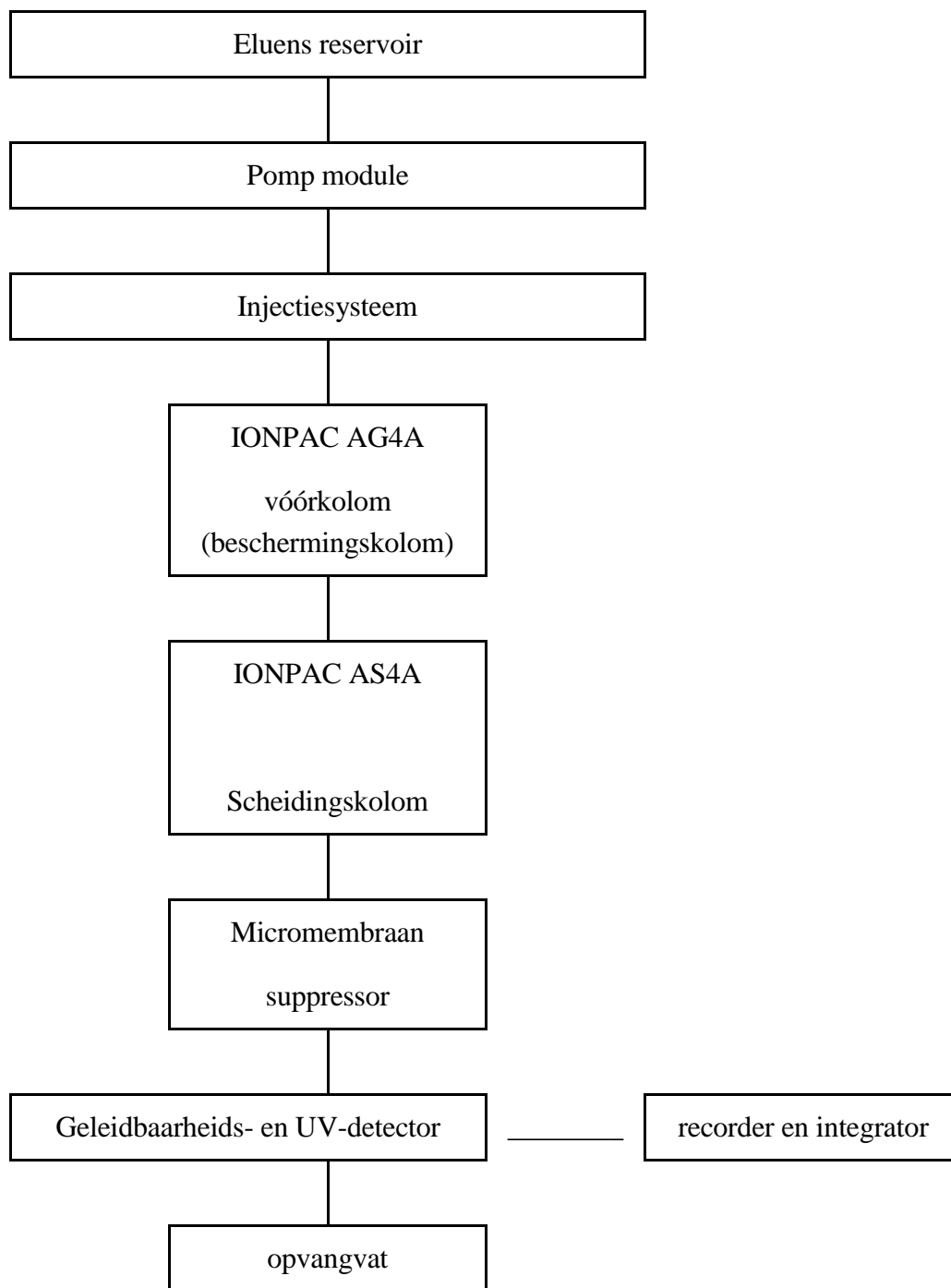
De waterdip is te wijten aan de lagere geleidbaarheid van het monster t.o.v. het eluens. Hierdoor treden echter door de hoge carbonaatconcentratie storingen op bij de fluoride bepaling.

- De ijkoplossingen dienen op eenzelfde wijze te worden voorbehandeld als de monsteroplossingen.
- Indien het monster meer dan 5 % opgeloste organische bestanddelen bevat, dient een beschermingskolom vóór de scheidingskolom geplaatst te worden !
- Om contaminatie te vermijden wordt het gebruik van sterke zuren en alkalische detergentoplossingen afgeraden.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

- Ionenchromatografie systeem met suppressor techniek bestaande uit :
 - reservoir voor het eluens
 - pompsysteem
 - geautomatiseerd injectiesysteem (voorzien van een 50 μl injectieloop)
 - beschermings- en scheidingskolom
 - micromembraansuppressor met reservoir voor regeneratie oplossing en pompsysteem
 - geleidbaarheidsdetector
 - UV detector (200 nm)
 - recorder
 - elektronische integrator
 - opvangvat

Het flow-diagram van het gebruikte chromatografiesysteem wordt weergegeven in figuur 1.



Figuur 1: Schematische opstelling van het gebruikte ionenchromatografiesysteem.

Scheidingskolom : styreen - divinylbenzeen anionuitwisselingshars met lage capaciteit, (Dionex Ionpac AS4A; P\N 037041), 4 x 250 mm
werkingsvoorwaarden :

- < 5 % organisch solvent
- gefilterde en ontgaste eluentia
- gefilterde analyseoplossingen
- max. 3 ml/min elutie snelheid

Beschermingskolom : identiek aan de scheidingskolom, 4 x 50 mm (IONPAC AG4A; P\N 037042)

Micro Membraansuppressor : AMMS-I; P\N 0380196.

6 REAGENTIA

Gebruik enkel gedeïoniseerd water met een geleidbaarheid van max. 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ of een minimum weerstand van 18 $\text{M}\Omega\text{cm}$.

- Natriumcarbonaat, Na_2CO_3
- Natriumwaterstofcarbonaat, NaHCO_3
- Zwavelzuur, H_2SO_4 , 18 M

Het aangewende eluens dient volkomen vrij te zijn van onzuiverheden. De reagentia gebruikt voor de bereiding van het eluens dienen een zeer hoge zuiverheidsgraad te hebben (p.a.).

- Natriumcarbonaat/natriumbicarbonaat concentraat :
Los 19,1 g natriumcarbonaat en 12,6 g natriumwaterstofcarbonaat op in water en leng aan tot 1 l. Deze oplossing is gekoeld meerdere maanden houdbaar.
- Regeneratie-oplossing : 0,0125 M H_2SO_4
2,8 ml geconcentreerd zwavelzuur aanlengen tot 4 l.
- Natriumcarbonaat/natriumwaterstofcarbonaat eluens
In een maatkolf van 1 l wordt 10 ml van het concentraat gebracht en aangelengd met gebidestilleerd water tot de maatstreep.
Deze oplossing bevat 0,0015 mol/l NaHCO_3 en 0,0018 mol/l Na_2CO_3 .
- Stockoplossingen : (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , Br^- , SO_4^{2-}) concentratie = 1 g/l

Bereid voor elk van de te bepalen anionen een stockoplossing van 1000 mg/l, door de in de tabel weergegeven hoeveelheid van het respectievelijke zout op te lossen in gebidestilleerd water en over te brengen in een maatkolf van 1 l.

Deze zouten dienen vooraf gedroogd te worden bij 105 °C tot constant gewicht. Na drogen dienen deze bewaard te worden in een exsiccator.

De stockoplossingen zijn, indien gekoeld bewaard in plastic flessen, minstens 1 maand houdbaar.

Tabel 1: Af te wegen hoeveelheid zouten ter bereiding van de stockoplossingen.

Anion	Zout	concentratie g/l
Cl^-	NaCl	1,6485
Br^-	NaBr	1,2876
NO_3^-	NaNO_3	1,3707
NO_2^-	NaNO_2	1,4998
PO_4^{3-}	KH_2PO_4	1,4330
SO_4^{2-}	K_2SO_4	1,8141

Meng-standaard oplossing I :

concentratie aan (NO_2^- , Br^-) = 10 mg/l

concentratie aan $(\text{PO}_4^{3-}) = 50 \text{ mg/l}$
 concentratie aan $(\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}) = 100 \text{ mg/l}$

In een maatkolf van 100 ml, 10 ml van de stockoplossing voor Cl^- , NO_3^- en SO_4^{2-} pipetteren, 5 ml van de stockoplossing voor (PO_4^{3-}) en 1 ml van de stockoplossing voor NO_2^- en Br^- . Aanlengen tot de maatstreep met gebidestilleerd water. Gekoeld bewaard is deze oplossing ongeveer 1 week houdbaar.

Ijkoplossingen :

Afhankelijk van de anionenconcentratie in de te analyseren monsteroplossingen, worden uit de stock- en de mengstandaardoplossingen een 5 ijkoplossingen bereid die het werkbereik overlappen.

Bereidingswijze ijkoplossingen voor :

- meetbereik van 0,1 tot 1,0 mg/l : NO_2^- , Br^-
- meetbereik van 0,5 tot 5,0 mg/l : PO_4^{3-}
- meetbereik van 1,0 tot 10 mg/l : Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}

In maatkolven van 10 ml respectievelijk 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 en 1 ml van de meng-standaard oplossing I pipetteren, 0,1 ml eluens-concentraat toevoegen en tot de maatstreep aanlengen met gebidestilleerd water.

De concentraties van de aldus bereide ijkoplossingen worden weergegeven in onderstaande tabel.

Anion	concentratie ijkoplossing mg/l	meetbereik mg/l
NO_2^- , Br^-	0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0	0,1 - 1,0
PO_4^{3-}	0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 5,0	0,5 - 5
Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	1; 3; 5; 7; 10	1,0 - 10

De ijkoplossingen dienen dagelijks vers bereid te worden.

Blanco oplossing

Aan een maatkolf van 100 ml 1 ml eluens-concentraat toevoegen en tot de maatstreep vullen met gebidestilleerd water.

Controlestandaard

De controlestandaard wordt als volgt bereid:

zout	anion	g/mol	g/mol anion	drogen duur in h	temp °C	massa af te wegen	concentratie
NaCl	chloride	58.443	35.453	2	150	12.363	7500
NaBr	bromide	102.899	79.909	6	150	2.5754	2000
KH_2PO_4	fosfaat	136.089	94.9714	1	105	6.4485	4500
NaNO_3	nitraat	84.9947	62.0049	24	105	11.651	8500
Na_2SO_4	sulfaat	142.041	96.0616	1	105	14.0505	9500

De gedroogde en afgewogen zouten worden met een weinig water in een maatkolf van 1 l gebracht. De maatkolf aanlengen tot maatstreep met water. In een maatkolf van 100 ml wordt 50 µl van deze stockoplossing, 50 µl van NO₂-stockstandaard (1000ppm) en 1 ml eluensconcentraat gepipetteerd. De maatkolf aanlengen met water.

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 Equilibratie

Voor de in gebruikname van het ionen-chromatografiesysteem wordt verwezen naar de richtlijnen van de producent.

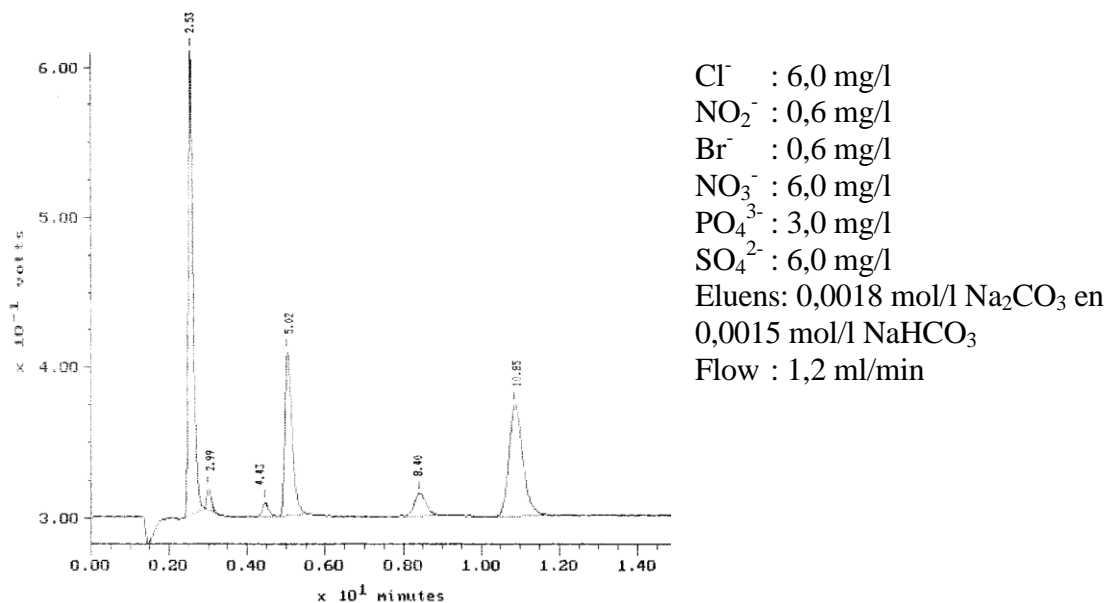
Na aanzetten van de ionenchromatograaf worden de pompmodule en aanzuigleidingen ontgast.

De eluentsnelheid wordt ingesteld op 1,2 ml/min., het debiet van de regeneratie oplossing bedraagt 3,5 ml/min. Het systeem is gebruiksklaar wanneer een stabiele basislijn wordt bekomen (15 tot 30 min.)

7.2 Calibratie

De identificatie van de anionen in de monsteroplossing gebeurt door vergelijking van de retentietijden bekomen voor het monster en de ijkoplossingen.

De grootte van het signaal (piekoppervlakte) is evenredig met de anionconcentratie (zie 8. Berekeningen). Figuur 2 toont een typisch anionenchromatogram. Voor de bereiding van de ijkoplossingen wordt verwezen naar 6. Reagentia.



Figuur 2: Chromatogram van een ijkmengsel

7.3 Monsteranalyse

Na injectie van de ijkoplossingen en het opstellen van de calibratiecurve, kan men de gefilterde monsteroplossingen injecteren. Een 5-voudige overmaat ijk- en monster oplossing wordt geïnjecteerd om de monsterloop (50 µl) voldoende te spoelen. Vervolgens wordt de ionenchromatograaf omgeschakeld van de laad- naar de injecteerstand.

De piekoppervlakten en de retentietijden worden automatisch geregistreerd. Na een 10-tal minuten wordt de laatste piek (SO₄⁻) geregistreerd. Het geleidbaarheidssignaal keert terug naar de basislijn en een volgend monster kan worden geïnjecteerd.

Valt de anionenconcentratie in de monsteroplossing buiten het gekozen meetbereik, dient het monster voldoende verdund te worden, of dient een nieuwe calibratiecurve te worden opgesteld in een hoger concentratiebereik.

Na meting van een 10- tot 20-tal monsteroplossingen, wordt de sterkst geconcentreerde ijkoplossing hermeten, ter controle van de gebruikte calibratiecurve.

Een onafhankelijke controlestandaard wordt gemeten na opstellen van de calibratiecurve en na meting van alle monsteroplossingen (= op het einde van de monsterserie).

8 BEREKENINGEN

De concentratie van de anionen in de monsteroplossing wordt aan de hand van de bekomen piekoppervlakten, berekend volgens :

$$x_i = \frac{y_i - a_i}{b_i}$$

met

y_i = meetwaarde (signaaloppervlakte) in mm²

x_i = concentratie van het anion, mg/l

a_i = snijpunt met de ordinaat (mm²)

b_i = helling van de ijkrechte, mm² . l/mg

Bij de berekening dient men wel de aangebrachte verdunning in rekening te brengen.

9 VEILIGHEID

Zwavelzuur, H₂SO₄

R : 35

S : 2-26-30

- corrosief
- sterk zuur, reageert heftig met basen, organische stoffen, oplosmiddelen en metalen
- nooit water in zuur gieten, bij verdunnen altijd zwavelzuur in water gieten
- niet met de mond pipetteren
- enkel gebruiken in de zuurkast

10 REFERENTIES

- Installation instructions and troubleshooting guide for the IONPAC AS4A Analytical Column, DIONEX corporation, California, 1990.
- Bestimmung der Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Phosphat (ortho-), Bromid, Nitrat und Sulfat in wenig belasteten Wässern mit der Ionenchromatographie, DIN 38405/D19, 1988, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm Untersuchung, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991