

~~~~~

***Bepaling van opgeloste anionen door  
vloeistofionenchromatografie. Bepaling van bromide,  
chloride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat***

~~~~~

INHOUD

1	TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	4
3	OPMERKINGEN.....	4
4	APPARATUUR EN MATERIAAL.....	5
4.1	APPARATUUR	5
	IONENCHROMATOGRAFIESYSTEEM MET SUPPRESOR TECHNIEK BESTAANDE UIT:.....	5
4.2	MATERIAAL.....	6
5	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	6
5.1	REAGENTIA	6
5.2	OPLOSSINGEN.....	7
6	PROCEDURE	9
6.1	MONSTERVOORBEREIDING	9
6.2	METEN	9
7	KWALITEITSCONTROLE	11
8	BEREKENING.....	11
9	REFERENTIES.....	12

1 TOEPASSINGSGEBIED

De ionchromatografische methode beschrijft de bepaling van chloride, bromide, nitriet, nitraat, sulfaat en ortho-fosfaat in water zoals drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater. Het meetbereik voor de verschillende anionen is weergegeven in Tabel 1. Deze meetbereiken zijn afhankelijk van de werkomstandigheden, zoals het monstervolume, de verdunning, de scheidingskolom en de detector.

Tabel 1: Meetbereik van de anionen

Anion	Meetbereik	Detectie
Bromide	0,05 – 20 mg/l	Conductometrie UV (200-215 nm)
Chloride	0,1 – 50 mg/l	Conductometrie
Nitraat	0,1 – 50 mg/l	Conductometrie UV (200-215 nm)
Nitriet	0,05 – 20 mg/l	Conductometrie UV (200-215 nm)
Ortho-fosfaat	0,1 – 20 mg/l	Conductometrie
Sulfaat	0,1 – 100 mg/l	Conductometrie

De bepaling van opgelost fluoride in weinig verontreinigd water is beschreven in ISO 10304-1. De in deze procedure beschreven referentiemeetmethode is gebaseerd op ISO 10304-2: 1995, daarnaast zijn per element volgende meetmethoden eveneens toegelaten :

chloride	<ul style="list-style-type: none"> • ISO 9297: 1989 Water quality – Determination of chloride – Silver nitrate titration with chromate indicator (Mohr's method) • ISO 15682: 2000 Water quality – Determination of chloride by flow analysis (CFA and FIA and photometric or potentiometric detection)
nitraat-stikstof	<ul style="list-style-type: none"> • WAC/III/D/031 • ISO 7890-1: 1986 Water quality: Determination of nitrate Part 1: 2,6-dimethylphenol spectrometric method • ISO 7890-2: 1986 Water quality: Determination of nitrate Part 2: 4-fluorophenol spectrometric method after distillation • ISO 7890-3: 1988 Water quality – Determination of nitrate – Part 3: Spectrometric method using sulfosalicylic acid
nitriet-stikstof	<ul style="list-style-type: none"> • WAC/III/D/031
fosfaat	<ul style="list-style-type: none"> • WAC/III/C/010 • ISO 15681-1: 2003 Water quality – Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA) – Part 1: Method by flow injection analysis (FIA) • ISO 15681-2: 2003 Water quality – Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA) – Part 2: Method by continuous flow analysis (CFA) • EN ISO 6878: 2004 Water quality – Determination of phosphorus – Ammonium molybdate spectrometric method
fluoride	<ul style="list-style-type: none"> • WAC/III/C/020 • WAC/III/C/022

2 PRINCIPE

Een geïnjecteerd watermonster wordt in een stroom van eluens (mobiele fase, bv. carbonaat/bicarbonaat) over een ionenuitwisselaar (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 suppressor geleid en omgezet naar hun sterk geleidende zure vorm. Het eluens wordt hierbij omgezet naar een zwak geleidend zuur. De gescheiden anionen in hun zure vorm worden conductometrisch en/of fotometrisch (UV) bepaald. Identificatie van de 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 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.

Sulfide kan storen bij de bepaling van sulfaat. Men kan deze storing verwijderen door zinkacetaat toe te voegen om het sulfide neer te slaan. Ook hoge iodide- of thiosulfaatconcentraties hebben invloed op de sulfaat bepaling.

Sulfiet kan invloed hebben op al de te bepalen anionen evenals chloriet.

Vaste deeltjes en organische componenten (zoals minerale olie, detergenten, humuszuren) verkorten de levensduur van de analytische scheidingskolom. Deze interferenten kunnen ondervangen worden door filtratie en het gebruik van voorkolommen (beschermingskolommen).

Om contaminatie te vermijden wordt het gebruik van sterke zuren en alkalische detergentoplossingen afgeraden.

Richtlijn voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt gegeven in WAC/I/A/010.

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 kalibratieoplossingen dienen op eenzelfde wijze te worden voorbehandeld als de monsteroplossingen. Dit betekent dat de verdunningen van de standaarden en monsters worden gemaakt met de eluensoplossing. Bij onverdunde monsters wordt 1/100 eluensconcentraat toegevoegd om neerslagreacties op de kolom te vermijden.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 Apparatuur

IONENCHROMATOGRAFIESYSTEEM MET SUPPRESOR TECHNIEK BESTAANDE UIT:

- 4.1.1. Reservoir voor het eluens
- 4.1.2. Pumpsysteem
- 4.1.3. Geautomatiseerd injectiesysteem (voorzien van een 50 µl injectieloop)
- 4.1.4. Voorfilters welke de deeltjes uit het eluens verwijdert voor het op de kolommen komt
- 4.1.5. Beschermingskolom : deze kolom bevat neutrale macroporeuze polymeren en wordt aangewend om organische componenten te verwijderen .
- 4.1.6. Voorkolom : deze kolom bevat hetzelfde hars als de analytische scheidingskolom en wordt eveneens aangewend om storende componenten te elimineren (bescherming analytische scheidingskolom).
- 4.1.7. Scheidingskolom : met de vereiste karakteristieken. De scheidingskolom dient zodanig geselecteerd te worden dat voor de te bepalen anionen een goede scheiding wordt bekomen . De piekresolutie, R, mag niet lager zijn dan 1,3.

$$R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2}$$

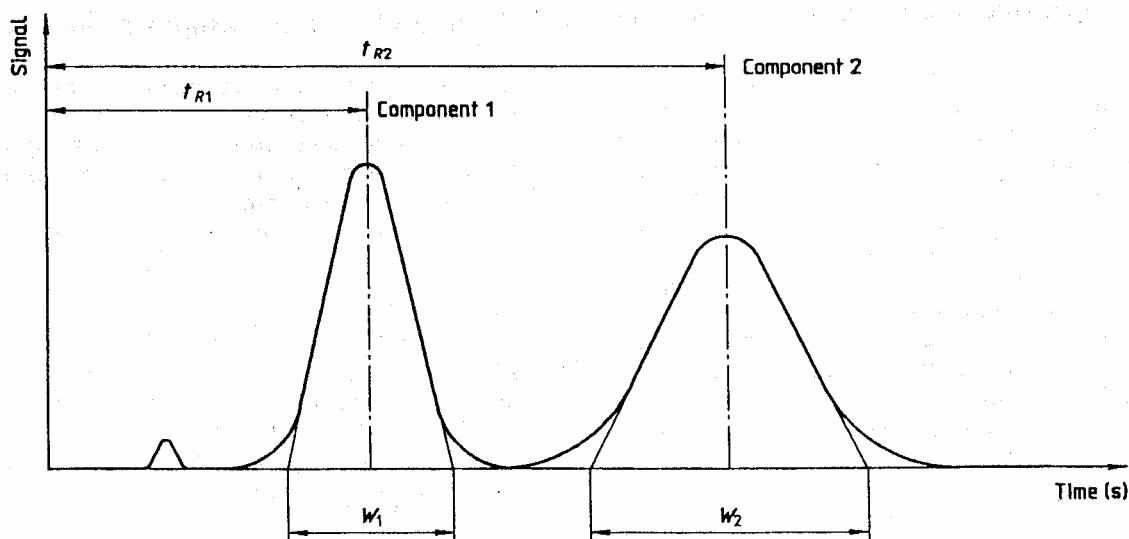
waarbij

t_{R1} : de retentietijd, in seconden, van de eerste piek

t_{R2} : de retentietijd, in seconden, van de tweede piek

W_1 : de piekbreedte, in seconden, van de eerste piek

W_2 : de piekbreedte, in seconden, van de tweede piek



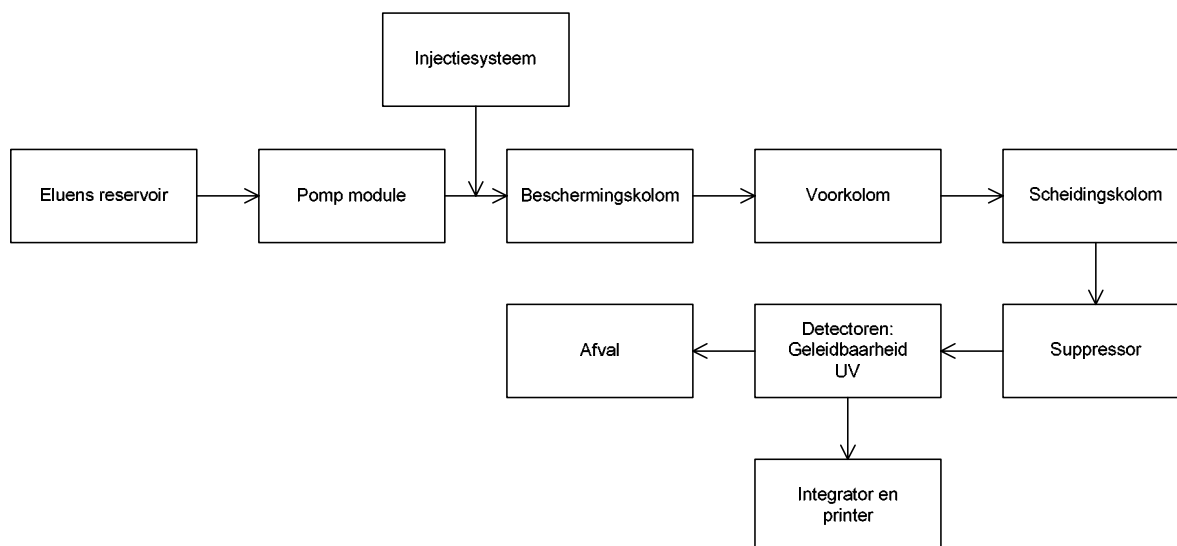
4.1.8. Suppressor : met reservoir voor regeneratie oplossing en pompsysteem

4.1.9. Geleidbaarheidsdetector

4.1.10. UV detector (200-215 nm)

4.1.11. Electronische integrator en printer

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



Figuur 1: Schematische opstelling van ionenchromatografiesysteem.

4.2 Materiaal

- 4.2.1. 2 maatkolven van 2000 ml voor het aanmaken van de regeneratie- en eluensoplossing
- 4.2.2. 12 maatkolven van 25 ml voor het aanmaken van de ijklijnstandaarden, de controlestandaarden en het eluensconcentraat.
- 4.2.3. automatische pipet van 10-100 μ l, 200-1000 μ l, 500-2500 μ l voor het aanmaken van ijkreeksen, controlestandaarden en de verdunningen van de stalen.
- 4.2.4. Filtreeropstelling met membraanfilters van 0,45 μ m of membraanfilter caps van 0,45 μ m

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

5.1 Reagentia

- 5.1.1. ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan 0,1 mS m^{-1} , equivalent met een weerstand groter dan 0,01 $\text{M}\Omega \text{ m}$ bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan 0,18 $\text{M}\Omega \text{ m}$ (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als 18 $\text{M}\Omega \text{ cm}$).
- 5.1.2. zwavelzuur : 95-96 %
- 5.1.3. Na_2CO_3 watervrij
- 5.1.4. NaHCO_3
- 5.1.5. Natriumbromide, NaBr

- 5.1.6. Natriumchloride, NaCl
- 5.1.7. Natriumnitraat, NaNO₃
- 5.1.8. Natriumnitriet, NaNO₂
- 5.1.9. Kaliumdiwaterstoffosfaat, KH₂PO₄
- 5.1.10. Natriumsulfaat, Na₂SO₄

5.2 Oplossingen

- 5.2.1. Eluensconcentraat: De keuze van het eluens is afhankelijk van het type scheidingskolom en detector. Raadpleeg de bijhorende instructies van de analytische scheidingskolom voor de juiste samenstelling van het eluens. Bij het gebruik van de suppressor techniek kunnen oa. zouten van zwakke zuren zoals natriumcarbonaat/natriumwaterstofcarbonaat gebruikt worden, en deze wordt als voorbeeld hieronder beschreven.
Eluensconcentraat 0,24 M Na₂CO₃(5.1.3.)/0,3 M NaHCO₃(5.1.4.): Los 25,4 g Na₂CO₃ en 25,5 g NaHCO₃ op in ultra puur water (5.1.1.) en leng aan tot 1 l. De oplossing is, indien gekoeld bij 4 à 6°C, enkele maanden houdbaar.
- 5.2.2. Eluensoplossing: De eluensoplossing heeft dezelfde samenstelling als het eluensconcentraat, maar is een factor 100 minder geconcentreerd.
Eluensoplossing: 2,4 mM Na₂CO₃(5.1.3.)/3 mM NaHCO₃(5.1.4.): Pipetteer 50 ml eluensconcentraat in een maatkolf van 5 l en leng aan met ultra puur water (5.1.1.). Het eluens voor analyse gedurende 15 min ontgassen in een ultrasoonbad. De oplossing is, indien gekoeld bij 4 à 6°C, minstens 1 maand houdbaar.
- 5.2.3. Stockoplossingen van Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, Br⁻, PO₄³⁻ en SO₄²⁻ 1000 mg/l: Gebruik hiervoor commercieel verkrijgbare waterige standaarden of bereid de stockoplossingen zoals hieronder beschreven. Bereid voor elk van de te bepalen anionen een stockoplossing van 1000 mg/l, door de in Tabel 2 weergegeven hoeveelheid van het respectievelijke zout op te lossen in ultra puur 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. Nitrietoplossingen moeten dagelijks aangemaakt worden.

Tabel 2: 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 ₂ PO ₄	1,4330
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1,4790

5.2.4. Mengstandaard oplossing I :

concentratie aan (Br^- , NO_2^- , PO_4^{3-}) = 10 mg/l
 concentratie aan (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) = 100 mg/l

Pipetteer 10 ml van de stockoplossing van Cl^- , NO_3^- en SO_4^{2-} (5.2.3.) en 1 ml van de stockoplossing van Br^- , NO_2^- en PO_4^{3-} (5.2.3.) in een maatkolf van 100 ml. Aanlengen tot de maatstreep met ultra puur water(5.1.1.). Gekoeld bewaard bij 4 à 6°C is deze oplossing ongeveer 1 week houdbaar.

5.2.5. Mengstandaard oplossing II :

concentratie aan (Br^- , NO_2^- , PO_4^{3-}) = 1 mg/l
 concentratie aan (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) = 10 mg/l

Pipetteer 10 ml van de mengstandaard oplossing I (5.2.4.) in een maatkolf van 100 ml en leng aan tot de maatstreep met ultra puur water (5.1.1.). Gekoeld bewaard bij 4 à 6°C is deze oplossing ongeveer 2 dagen houdbaar.

5.2.6. Mengstandaard oplossing III :

concentratie aan (Br^- , NO_2^- , PO_4^{3-}) = 0,1 mg/l
 concentratie aan (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) = 1 mg/l

Pipetteer 1 ml van de mengstandaard oplossing I (5.2.4.) in een maatkolf van 100 ml en leng aan tot de maatstreep met ultra puur water (5.1.1.). De oplossing wordt dagelijks vers bereid.

5.2.7. Kalibratieoplossingen :

Afhankelijk van de anionenconcentratie in de te analyseren monsteroplossingen. worden uit de stock- en de mengstandaard oplossingen(5.2.3 tot en met 5.2.6.) een 5 à 10 kalibratieoplossingen bereid die ongeveer gelijk verdeeld het volledige meetbereik overlappen. Als voorbeeld worden de concentraties van de kalibratieoplossingen voor een welbepaald meetbereik beschreven in Tabel 3.

Tabel 3: Concentraties van de kalibratieoplossingen

Anion	Conc. kalibratieoplossing mg/l	Meetbereik mg/l
Br^- , NO_2^- , PO_4^{3-}	0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1	0,1 - 1
Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10	1,0 - 10

De kalibratieoplossingen dienen dagelijks vers bereid te worden.

5.2.8. Blanco oplossing: Aan een maatkolf van 100 ml 1 ml eluensconcentraat (5.2.1.)toevoegen en tot de maatstreep aanvullen met ultra puur water(5.1.1.).

5.2.9. Regeneratieoplossing H_2SO_4 0,025N: Leng 1,4 ml geconcentreerd H_2SO_4 (5.1.2.) aan tot 2 l met ultra puur water.(5.1.1.)

6 PROCEDURE

6.1 Monstervoorbereiding

Voor analyse of verdunning wordt het monster goed gehomogeniseerd en gefiltreerd.

6.2 Meten

6.2.1. Equilibratie

Voor de in gebruikname van het ionenchromatografiesysteem wordt verwezen naar de richtlijnen van de producent

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

Het systeem is gebruiksklaar wanneer een stabiele basislijn wordt bekomen voor het meten van de blanco 'testblanco' (15 tot 30 min.).

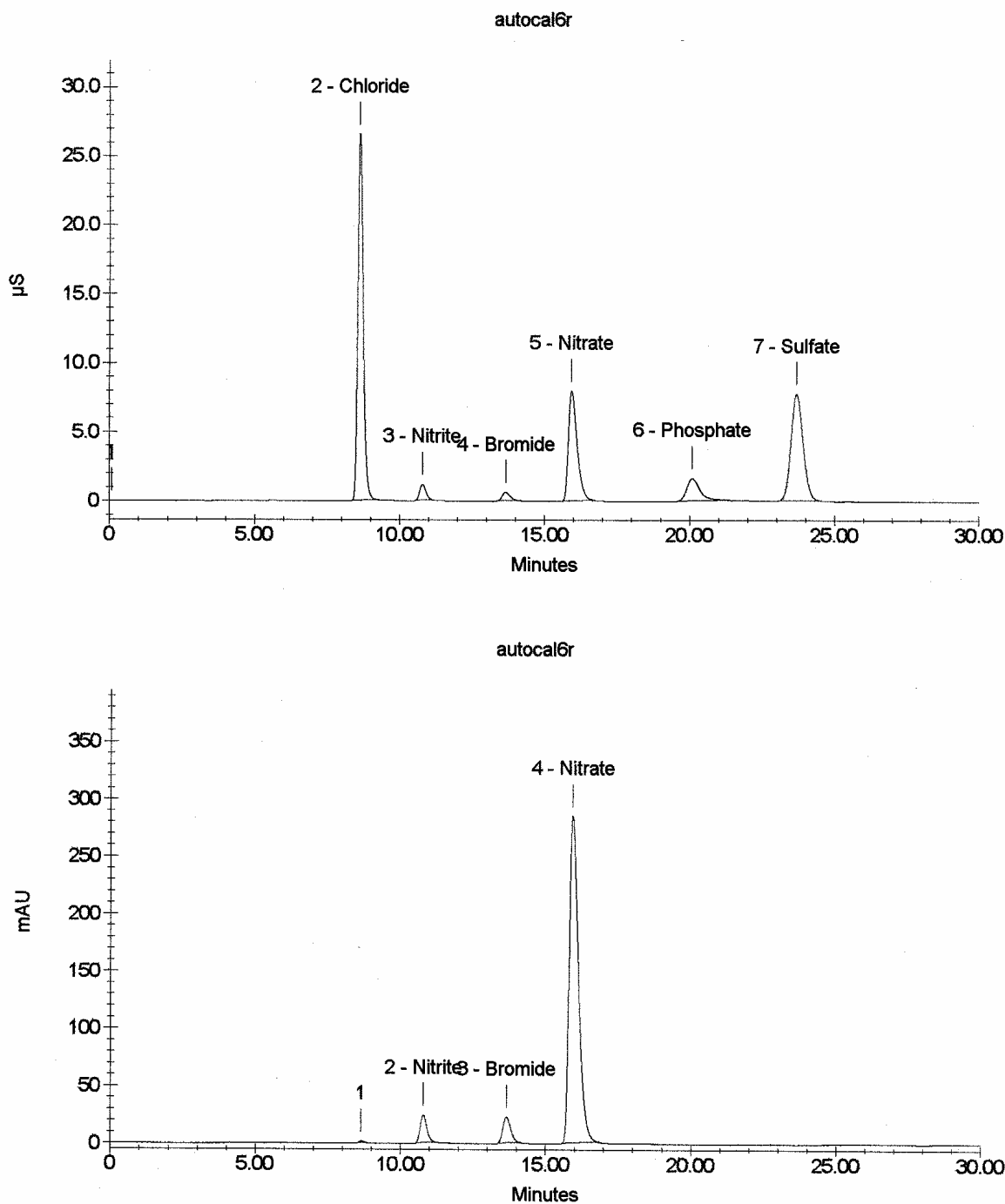
6.2.2. Ijking

De te bepalen anionen worden geïdentificeerd door vergelijking van de retentietijden met deze van de kalibratieoplossingen. (5.2.7.)

De grootte van het signaal (piekoppervlakte/piekhoogte) is evenredig met de anionconcentratie. Figuur 2 toont een typisch anionenchromatogram.

Voor de bereiding van de kalibratieoplossingen(5.2.7.) en de blanco (5.2.8.)oplossing wordt verwezen naar paragraaf 5. Deze oplossingen worden geanalyseerd met de ionenchromatograaf. Een 5-voudige overmaat van de kalibratieoplossing wordt geïnjecteerd om de monsterloop (50 µl) voldoende te spoelen. Vervolgens wordt de ionenchromatograaf omgeschakeld van de laad- naar de injecteerstand. Na analyse wordt de kalibratiecurve opgesteld.

Figuur 2 toont een typisch anionenchromatogram voor geleidbaarheid en UV



Figuur 2: Anionenchromatogram voor geleidbaarheid en UV

6.2.3. monsteranalyse

Na het opstellen van de kalibratiecurve (5.2.7.) kan men de gefiltreerde monster oplossingen injecteren. Een 5-voudige overmaat monster oplossing wordt geïnjecteerd. De piekoppervlakten/piekhogten en de retentietijden worden automatisch geregistreerd. Na een 10 à 30 minuten wordt de laatste piek (SO_4) 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 kalibratiecurve te worden opgesteld in een hoger concentratiebereik.

7 KWALITEITSCONTROLE

Na meting van een 10- tot 20-tal monsteroplossingen worden minimum 2 kalibratiestandaarden met verschillende concentratie (concentratieniveau van zowel in het lage als in het hoge werkgebied) hermeten ter controle van de gebruikte kalibratiecurve.

Herijk indien nodig.

Bij vermoedelijke matrixeffecten wordt de methode van standaardadditie toegepast.

8 BEREKENING

De concentratie van de anionen in de monsteroplossing wordt aan de hand van het bekomen signaal, via het software pakket automatisch berekend. (voor een gedetailleerde beschrijving wordt verwezen naar procedure van de fabrikant)

De concentratie van de anionen in de monsteroplossing, uitgedrukt in mg/l, wordt aan de hand van de bekomen piekoppervlakten/piekhoogten berekend volgens :

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

Waarbij

x_i = concentratie van het anion. mg/l

y_i = meetwaarde signaal

a_i = snijpunt met de ordinaat

b_i = helling van de ijkrechte

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

De resultaten worden uitgedrukt worden als chloride (Cl^-), bromide (Br^-), nitraat (NO_3^-) of nitraat-stikstof (NO_3^- -N), nitriet (NO_2^-) of nitriet-stikstof (NO_2^- -N), fosfaat (PO_4^{3-}) of fosfaat-fosfor (PO_4^{3-} -P). In Tabel 4 worden de conversiefactoren beschreven.

Tabel 4: Conversiefactoren

	Conversiefactor	
NO_3^-	x 0,2259	NO_3^- -N
NO_3^- -N	x 4,4268	NO_3^-
NO_2^-	x 0,3045	NO_2^- -N
NO_2^- -N	x 3,2846	NO_2^-
PO_4^{3-}	x 0,3261	PO_4^{3-} -P
PO_4^{3-} -P	x 3,0662	PO_4^{3-}

9 REFERENTIES

- NBN EN ISO 10304-1: 1995 Waterkwaliteit - Bepaling van opgeloste fluoride-, chloride-, nitriet-, orthofosfaat-, bromide-, nitraat- en sulfaationen door ionenchromatografie - Deel 1 : Méthode voor zwak vervuild water (ISO 10304-1:1992)
- NBN EN ISO 10304-2: 1996 Waterkwaliteit - Bepaling van opgeloste anionen door vloeistofionenchromatografie - Deel 2 : Bepaling van bromide, chloride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat in afvalwater (ISO 10304-2:1995)