

CHLORIDE, BROMIDE, NITRIET, SULFAAT EN ORTHO-FOSFAAT MET IONENCHROMATOGRAPHIE

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/C.3 van mei 1996.

De ionchromatografische methode beschrijft de bepaling van chloride, bromide, nitriet, ni-traat, sulfaat en ortho-fosfaat in drinkwater, grondwater, oppervlaktewater 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 fluoride is niet mee opgenomen in deze methode. De bepaling van fluoride met ionenchromatografie in weinig verontreinigd water is beschreven in ISO 10304-1.

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 INTERFERENTEN

- 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 bij 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.

- Chloriet geeft storing op nitriet bij detectie door UV.
- Vaste deeltjes en organische componenten (zoals minerale olie, detergents, 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.

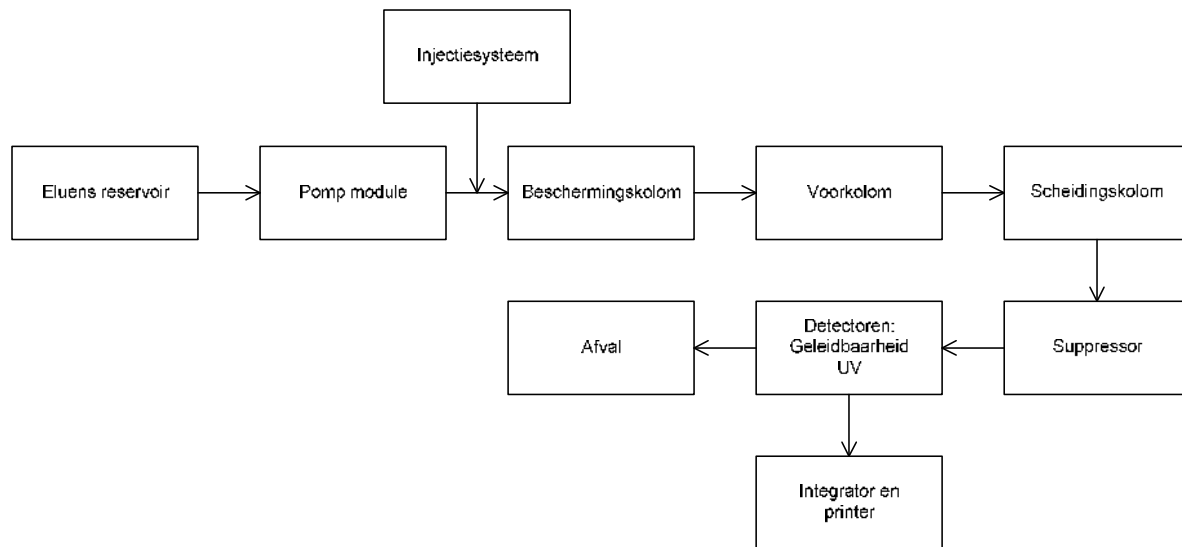
4 MONSTERBEHANDELING

- De te analyseren monsteroplossingen dienen bewaard te worden in plastic recipiënten. Indien de analyses worden uitgevoerd binnen 24 uur, wordt het monster koel bewaard bij 1 à 5°C. De houdbaarheid bij -25°C bedraagt 1 maand.
- 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 dezelfde eluensoplossing. Bij onverdunde monsters wordt 1/100 eluensconcentraat toegevoegd om neerslagreacties op de kolom te vermijden.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 5.1 maatkolven van 10, 25, 50, 100, 1000 en 5000 ml.
- 5.2 zuigerpipetten van 10-100 µl, 200-1000 µl, 500-2500 µl
- 5.3 membraanfilter apparaat met membraanfilters van 0,45 µm of membraanfilter caps van 0,45µm
- 5.4 ionenchromatografie systeem met suppressor techniek bestaande uit:
 - reservoir voor het eluens
 - pompsysteem
 - geautomatiseerd injectiesysteem (voorzien van een 50 µl injectieloop)
 - beschermingskolom, deze bevat neutrale macroporeuze polymeren en wordt aangewend om organische componenten te verwijderen.
 - Voorkolom, deze bevat hetzelfde hars als de analytische scheidingskolom en wordt eveneens aangewend om storende componenten te elimineren (bescherming analytische scheidingskolom).
 - scheidingskolom met de vereiste karakteristieken, deze dient zodanig geselecteerd te worden dat voor de te bepalen anionen een goede scheiding wordt bekomen. De resolutie, gedefinieerd als de afstand tussen de piekmaxima van 2 opeenvolgende componenten en gedeeld door de gemiddelde piekbreedte, mag niet lager zijn dan 1,3.
 - suppressor met reservoir voor regeneratie oplossing en pompsysteem
 - geleidbaarheidsdetector
 - UV detector (200-215 nm)
 - elektronische integrator en printer

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



Figuur 1: Schematische opstelling van het ionenchromatografiesysteem.

5.5 ultrasoonbad

6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

6.1 ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan 0,1 mS m⁻¹, equivalent met een weerstand groter dan 0,01 MΩ 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 MΩ m (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als 18 MΩ cm).

6.2 natriumcarbonaat, Na₂CO₃, watervrij, pro analyse

6.3 natriumwaterstofcarbonaat, NaHCO₃, pro analyse

6.4 natriumbromide, NaBr, pro analyse

6.5 natriumchloride, NaCl, pro analyse

6.6 natriumnitraat, NaNO₃, pro analyse

6.7 natriumnitriet, NaNO₂, pro analyse

6.8 kaliumdiwaterstoffosfaat, KH₂PO₄, pro analyse

6.9 natriumsulfaat, Na₂SO₄, pro analyse

6.10 zwavelzuur, H₂SO₄, 18 M

6.11 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 worden als voorbeeld hieronder beschreven

- eluensconcentraat 0,24 M Na₂CO₃/0,3 M NaHCO₃

- los 25,4 g Na₂CO₃ (6.2) en 25,5 g NaHCO₃ (6.3) op in ultra puur water (6.1) en leng aan tot 1 l (5.1). De oplossing is, indien gekoeld bewaard bij 1 à 5°C, minstens 1 maand houdbaar

6.12 eluensoplossing

- de eluensoplossing heeft dezelfde samenstelling als het eluensconcentraat, maar is een factor 100 minder geconcentreerd

- eluensoplossing 2,4 mM Na₂CO₃/3 mM NaHCO₃

- pipetteer 50 ml eluensconcentraat (6.11) in een maatkolf van 5 l (5.1) en leng aan met ultra puur water (6.1). Het eluens voor analyse gedurende 15 min ontgassen in een ultrasoonbad. De oplossing is, indien gekoeld bewaard bij 1 à 5°C, minstens 1 maand houdbaar

6.13 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 (6.1) en over te brengen in een maatkolf van 1 l (5.1). 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. Bereid van elk anion 2 onafhankelijke stockoplossingen, enerzijds voor het opstellen van de kalibratiecurve en anderzijds als controlestandaard

Tabel 2: Af te wegen hoeveelheid zouten ter bereiding van 2 onafhankelijke stockoplossingen

Anion	Zout	Hoeveelheid mg/l
Cl ⁻	NaCl (6.5)	1648,5
Br ⁻	NaBr (6.4)	1287,6
NO ₃ ⁻	NaNO ₃ (6.6)	1370,7
NO ₂ ⁻	NaNO ₂ (6.7)	1499,8
PO ₄ ³⁻	KH ₂ PO ₄ (6.8)	1433,0
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄ (6.9)	1479,0

- 6.14 mengstandaard oplossing I
 concentratie aan (Br⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻) = 10 mg/l
 concentratie aan (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) = 100 mg/l
- in een maatkolf van 100 ml (5.1), 10 ml van de stockoplossing van Cl⁻, NO₃⁻ en SO₄²⁻ (6.13) pipetteren en 1 ml van de stockoplossing van Br⁻, NO₂⁻ en PO₄³⁻ (6.13). Aanlengen tot de maatstreep met ultra puur water (6.1). Gekoeld bewaard bij 1 à 5°C is deze oplossing ongeveer 1 week houdbaar
- 6.15 mengstandaard oplossing II
 concentratie aan (Br⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻) = 1 mg/l
 concentratie aan (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) = 10 mg/l
- in een maatkolf van 100 ml (5.1), 10 ml van de mengstandaard oplossing I (6.14) pipetteren en aanlengen tot de maatstreep met ultra puur water (6.1). Gekoeld bewaard bij 1 à 5°C is deze oplossing ongeveer 2 dagen houdbaar
- 6.16 mengstandaard oplossing III
 concentratie aan (Br⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻) = 0.1 mg/l
 concentratie aan (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) = 1 mg/l
- in een maatkolf van 100 ml (5.1), 1 ml van de mengstandaard oplossing I (6.14) pipetteren en aanlengen tot de maatstreep met ultra puur water (6.1). De oplossing wordt dagelijks vers bereid
- 6.17 kalibratieoplossingen
- afhankelijk van de anionenconcentratie in de te analyseren monsteroplossingen worden uit de stock- (6.13) en de mengstandaardoplossingen (6.14) 5 tot 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.

- 6.18 blanco oplossing
- aan een maatkolf van 100 ml (5.1), 1 ml eluensconcentraat (6.11) toevoegen en tot de maatstreep aanvullen met ultra puur water (6.1)
- 6.19 regeneratieoplossing H₂SO₄ 0.025N
- leng 1,4 ml geconcentreerd H₂SO₄ (6.10) aan tot 2 l met ultra puur water (6.1)
- 6.20 controlestandaarden
- bereid uit de stockoplossingen (6.13) en mengstandaarden (6.14) die niet voor de kalibratiecurve gebruikt worden de controlestandaarden met concentraties die overeenstemmen met de bovengrens van het meetbereik van de kalibratieoplossingen

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 Equilibratie

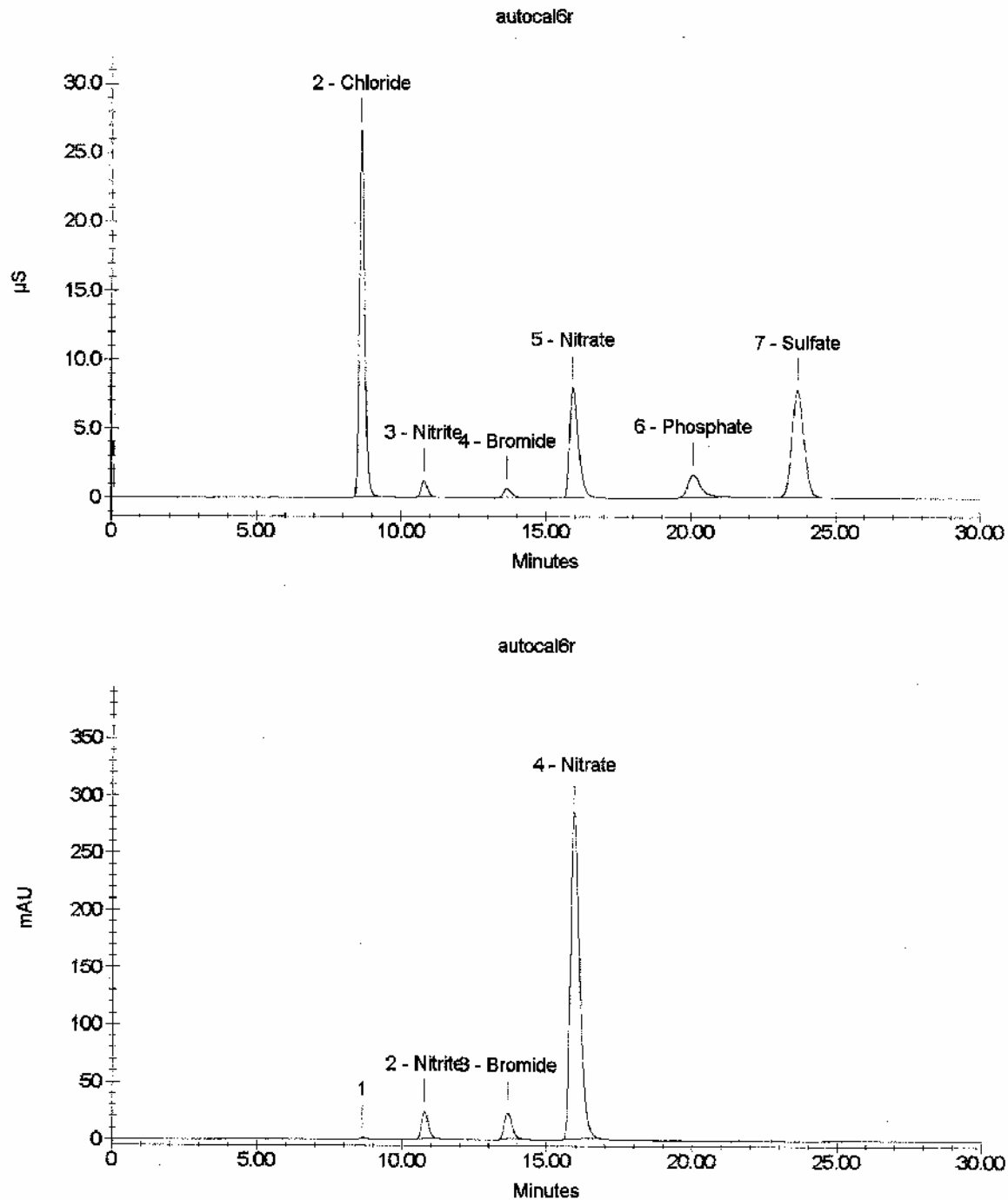
Voor de in gebruikname van de ionenchromatograaf wordt verwezen naar de richtlijnen van de producent. Na aanzetten van de ionenchromatograaf worden de pompmodule en aanzuigleidingen ontgast. Het systeem is gebruiksklaar wanneer een stabiele basislijn wordt bekomen (15 tot 30 min.).

7.2 Kalibratie

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

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

Voor de bereiding van de kalibratieoplossingen en de blanco oplossing wordt verwezen naar punt 6. 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. Op basis van de analyse van 1 of 2 onafhankelijke controlestandaarden wordt de kalibratiecurve gecontroleerd.



Figuur 2: Anionenchromatogram voor geleidbaarheid (boven) en UV (onder) detectoren

7.3 Monsteranalyse

Na het opstellen en controle van de kalibratiecurve, kan men de gefiltreerde monsteroplossingen injecteren. Een 5-voudige overmaat monster oplossing wordt geïnjecteerd. De piekoppervlakten 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.

Na meting van een 10- tot 20-tal monsteroplossingen wordt de sterkst geconcentreerde kalibratieoplossing hermeten ter controle van de gebruikte kalibratiecurve. Een onafhankelijke controlestandaard wordt gemeten na meting van alle monsteroplossingen (= op het einde van de monsterserie).

8 BEREKENINGEN

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

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

Waarbij

- x_i = concentratie van het anion mg/l
- y_i = meetwaarde (signaaloppervlakte) in mm^2
- a_i = snijpunt met de ordinaat (mm^2)
- b_i = helling van de ijkrechte. $\text{mm}^2 \cdot \text{l/mg}$

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 ($\text{NO}_3^- \text{-N}$), nitriet (NO_2^-) of nitriet-stikstof ($\text{NO}_2^- \text{-N}$), fosfaat (PO_4^{3-}) of fosfaat-fosfor ($\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$). In Tabel 4 worden de conversiefactoren beschreven.

Tabel 4: Conversiefactoren

	Conversiefactor	
NO_3^-	x 0.2259	$\text{NO}_3^- \text{-N}$
$\text{NO}_3^- \text{-N}$	x 4.4268	NO_3^-
NO_2^-	x 0.3045	$\text{NO}_2^- \text{-N}$
$\text{NO}_2^- \text{-N}$	x 3.2846	NO_2^-
PO_4^{3-}	x 0.3261	$\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$
$\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$	x 3.0662	PO_4^{3-}

9 REFERENTIES

- EN ISO 10304-1: 1992 Water quality: Determination of dissolved fluoride. chloride. nitrite. orthophosphate. bromide. nitrate and sulfate ions using liquid chromatography of ions – Part 1: Method for water with low contamination.
- EN ISO 10304-2: 1995 Water quality: Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 2: Determination of bromide. chloride. nitrate. nitrite. orthophosphate and sulfate in waste water.
- ISO 5667-3:2003 Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples.