

~~~~~

***Bepaling van het gehalte aan orthofosfaat  
met behulp van doorstroomanalyse***

~~~~~

INHOUD

1	TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	OPMERKINGEN	3
4	APPARATUUR EN MATERIAAL	3
4.1	APPARATUUR.....	3
4.2	MATERIAAL.....	4
5	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	4
5.1	REAGENTIA.....	4
5.2	OPLOSSINGEN	5
6	PROCEDURE	6
6.1	MONSTERVEROEBEREIDING	6
6.2	METEN.....	6
6.2.1	<i>Opstarten van het toestel</i>	6
6.2.2	<i>Starten van de meting</i>	6
6.2.3	<i>Afleggen van het toestel</i>	7
7	BEREKENINGEN	7
8	REFERENTIES	8

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft de bepaling van orthofosfaat (o-PO_4^{3-}) in water (bijvoorbeeld grond-, drink-, oppervlakte- en afvalwater) met een continu doorstroomanalyse (CFA) systeem.

Het werkgebied gaat van 0,01 tot 1 mg P/l. Dit gebied kan naar boven worden uitgebreid door verdunnen.

2 PRINCIPE

De bepaling is gebaseerd op de reactie van orthofosfaat met ammoniummolybdaat en kaliumantimoontartraat in zuur milieu tot fosfor-molybdeenzuur. Reductie met ascorbinezuur geeft aanleiding tot de vorming van een blauwe kleur waarvan de intensiteit gemeten wordt bij 880 nm.

Het monster wordt aangezuurd en ondergaat een dialyse. Hierbij worden alle onoplosbare bestanddelen samen met storende componenten afgezonderd. Dan worden de ammoniummolybdaatoplossing gevolgd door de ascorbinezuuroplossing toegevoegd. Het mengsel wordt verwarmd bij 40°C. Vervolgens vindt de spectrofotometrische bepaling plaats bij 880 nm. De intensiteit wordt opgenomen in functie van de tijd.

Bij een doorstroomstelsel worden de benodigde reagentia continu aan de vloeistofstroom toegevoegd zodat een continu achtergrondsignaal ontstaat.

3 OPMERKINGEN

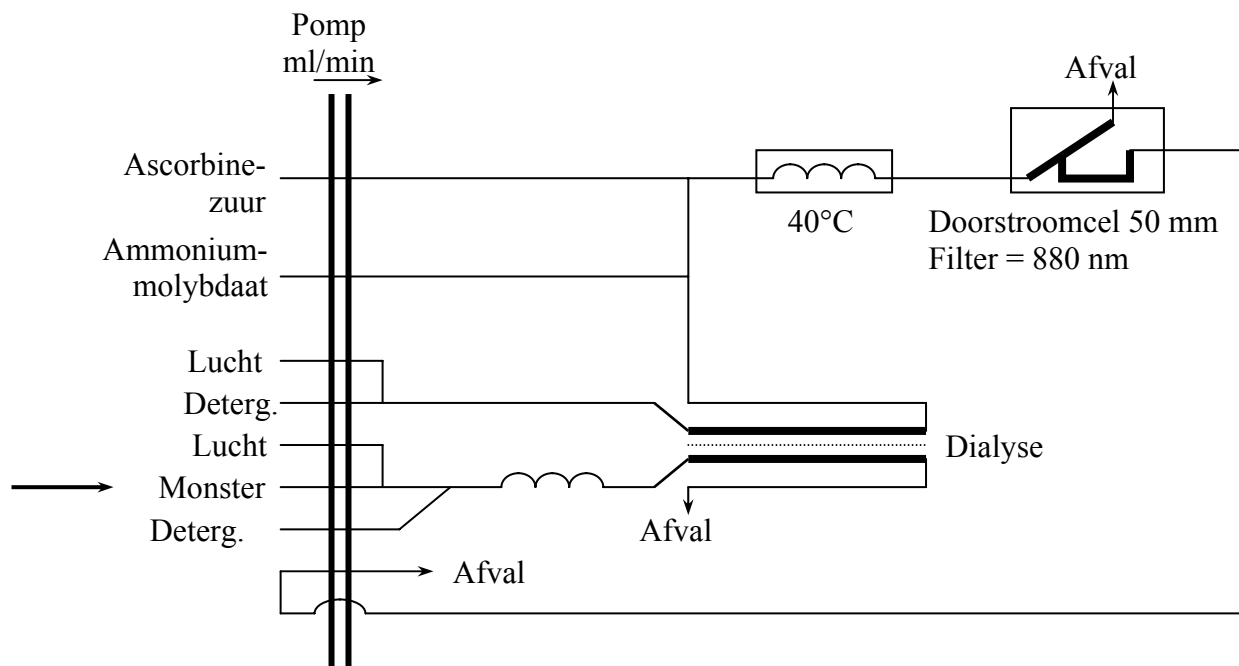
- Indien in de opstelling een dialysemembraan is opgenomen worden de meeste storende componenten tegengehouden. Toch kunnen gekleurde componenten in het monster, die niet tegengehouden worden bij de dialyse, storen bij de bepaling.
- Arsenaat geeft storingen op de meting van fosfaat. Een concentratie van 100 $\mu\text{g/l}$ As geeft een verhoging van het fosfaat signaal vergelijkbaar met 30 $\mu\text{g/l}$ P.
- Silicium stoort de meting indien aanwezig in hoge concentraties ($\text{Si} > 60 \times \text{P}$).
- Fluor stoort enkel bij concentraties $> 50 \text{ mg/l}$ F.
- Nitriet stoort vanaf 5 mg/l. Deze interferentie kan omzeild worden door aan te zuren bij monsternamen.
- Hoge concentraties oxidantia kunnen de reductie van ascorbinezuur doen afnemen.
- Richtlijn voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt gegeven in WAC/II/A/010.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 Apparatuur

4.1.1 Een doorstroomanalyzesysteem met een module voor de bepaling van orthofosfaat (zie figuur 1)

- autosampler
- fotometer
- computer met sturings- en verwerkingssoftware



Figuur 1: Voorbeeld van een doorstroomanalysesysteem voor de bepaling van PO_4 in water

4.2 Materiaal

- 4.2.1 maatkolven van 100 ml , 200 ml en 1000 ml
- 4.2.2 pipetten van 1,2,5,10,20 en 25 ml
- 4.2.3 bekers van 25,100 en 1000 ml
- 4.2.4 membraan filters van $0,45 \mu\text{m}$
- 4.2.5 pH meter

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

5.1 Reagentia

- 5.1.1 ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan $0,1 \text{ mS m}^{-1}$, 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 , H_2SO_4 97%
- 5.1.3 Natriumdodecylsulfate, $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$
- 5.1.4 Ammoniummolybdaat , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 5.1.5 Kaliumantimoontritaat , $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$
- 5.1.6 Ascorbinezuur , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$
- 5.1.7 Kaliumdiwaterstoffosfaat , KH_2PO_4
- 5.1.8 Natriumhydroxide , Na OH
- 5.1.9 $\text{Na}_4\text{-EDTA}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_4$

5.2 Oplossingen

- 5.2.1 Detergensoplossing I: Los ongeveer 1 g natriumdodecylsulfaat (5.1.3) op in ongeveer 800 ml water (5.1.1) en leng aan tot 1000ml.
Deze oplossing is houdbaar gedurende 6 maanden bij kamertemperatuur.
- 5.2.2 Detergensoplossing II: Los ongeveer 10 g natriumdodecylsulfaat (5.1.3) op in ongeveer 800 ml water (5.1.1) en leng aan tot 1000ml.
Deze oplossing is houdbaar gedurende 6 maanden bij kamertemperatuur.
- 5.2.3 Verdund zwavelzuur 2,45 mol/l: Voeg onder roeren 136 ml zwavelzuur (5.1.2) aan 800 ml ultra puur water (5.1.1) toe. Koel af en leng aan tot 1 liter.
- 5.2.4 Ammoniummolybdaatoplossing : Los 40 g ammoniummolybdaat (5.1.4) op in 800 ml ultra puur water (5.1.1) en leng aan tot 1 l. Deze oplossing is 3 maand houdbaar bij kamertemperatuur.
- 5.2.5 Kaliumantimoontartraatoplossing : Los 2,5g kaliumantimoontartraat (5.1.5) op in 800 ml ultra puur water (5.1.1) en leng aan tot 1 l. Deze oplossing is 3 maand houdbaar bij kamertemperatuur.
- 5.2.6 Antimoontartraat molybdaat reagens: Meng 500 ml zwavelzuuroplossing (5.2.3), 150 ml molybdaatoplossing (5.2.4) en 50 ml kaliumantimoontartraatoplossing (5.2.5). Deze oplossing is 2 weken houdbaar bij kamertemperatuur.
- 5.2.7 Ascorbinezuuroplossing : Los 1 g ascorbinezuur (5.1.6.) op in 80 ml water (5.1.1). Leng aan tot 100 ml met ultra puur water (5.1.1). Maak deze oplossing dagelijks aan en bewaar in het donker.
- 5.2.8 Stockoplossing 50 mg P/l : Los 220 mg kaliumdiwaterstoffosfaat op in water (5.1.1.). Leng aan tot 1 liter. Bewaar in een glazen fles. Koel bewaard (4°C) kan deze stockoplossing meerdere 2 maand gebruikt worden.
- 5.2.9 Stockoplossing 10 mg P/l : Verdun 20 ml stockoplossing (5.2.8) tot 100 ml. Maak deze oplossing dagelijks vers aan.
- 5.2.10 Stockoplossing 1 mg P/l : Verdun 2 ml stockoplossing (5.2.8) tot 100 ml. Maak deze oplossing dagelijks vers aan.
- 5.2.11 Ijkstandaarden: Ijkgebied I = 0,1 – 1,0 mg P/l
Ijkgebied II = 0,01 – 0,1 mg P/l
Bereid ten minste 5 standaarden in functie van het meetgebied.
De ijkstandaarden dienen dagelijks vers aangemaakt te worden.

Tabel 1: Ijkgebied 0,1 – 1,0 mg P/l

ml stockopl 10 mg P/l (5.2.9) aanlengen tot 100 ml	Concentratie ijkstandaard in mg P/l	ml stockopl 10 mg P/l (5.2.9) aanlengen tot 100 ml	Concentratie ijkstandaard in mg P/l
1	0,10	6	0,60
2	0,20	7	0,70
3	0,30	8	0,80
4	0,40	9	0,90
5	0,50	10	1,0

Tabel 2: Ijkgebied 0,01 – 0,10 mg P/l

ml stockopl 1 mg P/l (5.2.10) aanlengen tot 100 ml	Concentratie ijkstandaard in mg P/l	ml stockopl 1 mg P/l (5.2.10) aanlengen tot 100 ml	Concentratie ijkstandaard in mg P/l
1	0,010	6	0,060
2	0,020	7	0,070
3	0,030	8	0,080
4	0,040	9	0,090
5	0,050	10	0,10

5.2.12 Reinigingsoplossing : Los 65 g natriumhydroxide (5.1.8) en 6 g Na₄-EDTA(5.1.9) op in 1000 ml water (5.1.1). Deze oplossing is 1 maand stabiel bij 4 °C .

6 PROCEDURE

6.1 Monstervoorbereiding

Voor analyse of verdunning wordt het monster goed gehomogeniseerd . Zie punt 3.

6.2 Meten

6.2.1 Opstarten van het toestel

- Het opstarten gebeurt volgens voorschrift van de fabrikant.
- Pomp eerst water door het systeem.
- Meet de absorptantie van de basislijn met water (5.1.1). Nadien hetzelfde herhalen met de reagentia en noteer het verschil in absorptantie. Dit mag niet hoger zijn dan 0,01 /cm padlengte. Vervang de reagentia indien nodig.

Opmerking: De blanco controle van de reagentia is optioneel.

6.2.2 Starten van de meting

Pomp reagentia door het toestel gedurende 10 minuten en regel de basislijn tot op nul. Het toestel is klaar vanaf het moment er een stabiele basislijn wordt bekomen.

Minimum absorptantie

Meet de absorptantie van de ijkoplossing 0.05 mg/l P . De waarde moet minstens 0,015 / cm padlengte zijn . Als de absorptantie niet met het toestel zelf kan bepaald worden , mag deze meting op een extern toestel uitgevoerd worden.

Opmerking: De minimum absorptantie dient gecontroleerd te worden, echter de gebruikte concentratie en de toegepaste procedure kan afwijken t.o.v. bovenstaande procedure.

Kalibratie

Ijk met minstens 5 ijkoplossingen in het gepaste werkgebied..

Meting stalen

Meet de stalen voorbereidt zoals in punt 3 . Als de concentratie te hoog is moeten de stalen verdund worden of dient er een andere ijklijn worden opgesteld in een hoger meetgebied.

Kontrolle ijklijn

Na elke meetreeks (na maximum 20 metingen) moet de kalibratie gecontroleerd worden door 2 ijkoplossingen te hermeten met een concentratie gelijk aan 1/3 van boven en onderaan in het gebruikte ijkgebied. Indien deze te sterk afwijken moet er een herijking gebeuren.

6.2.3 Afleggen van het toestel

Na het beëindigen van de meting moet het systeem gespoeld worden gedurende 5 minuten met reinigungsoplossing (5.1.9) en daarna gedurende 5 minuten met water. Daarna moet het worden uitgeschakeld volgens voorschrift van de fabrikant.

7 BEREKENINGEN

De berekeningen van de ijklijn en de stalen worden door het toestel zelf uitgevoerd. Indien de monsters verdund werden, worden de bekomen concentraties vermenigvuldigd met de verdunningsfactor.

$$c(P)_{vl} = c_v \times f$$

waarbij:

$c(P)_{vl}$:concentratie van het monster in mg/l

f :verdunningsfactor

c_v :concentratie in mg/l van het verdunde monster aan de hand van de kalibratielijjn

8 REFERENTIES

- ISO 15681-2: 2003 Water Quality – Determination of orthophosphate and total phosphorous contents by flow analysis (FIA and CFA) – Part 2: Method by continuous flow analysis (CFA).
- Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 1992.