

Bepaling van de alkaliniteit en buffercapaciteit

INHOUD

| | | |
|-----------|--|----------|
| 1 | TOEPASSINGSGBIED | 3 |
| 2 | PRINCIPE | 3 |
| 3 | DEFINITIES | 4 |
| 4 | OPMERKINGEN | 5 |
| 5 | APPARATUUR EN MATERIAAL | 5 |
| 5.1 | <i>Materiaal</i> | 5 |
| 5.2 | <i>Apparatuur</i> | 5 |
| 6 | REAGENTIA en OPLOSSINGEN | 5 |
| 6.1 | <i>Reagentia</i> | 5 |
| 6.2 | <i>Oplossingen</i> | 5 |
| 7 | PROCEDURE | 6 |
| 7.1 | <i>Kalibratie van de pH-elektrode</i> | 6 |
| 7.2 | <i>Stellen van de reagentia</i> | 6 |
| 7.3 | <i>Metten van de monsters</i> | 6 |
| 7.3.1 | pH < 4,5 | 6 |
| 7.3.2 | pH > 8,3 | 7 |
| 7.3.3 | 4,5 < pH < 8,3 | 7 |
| 8 | BEREKENINGEN | 7 |
| 8.1.1 | pH < 4,5 | 7 |
| 8.1.2 | pH > 8,3 | 7 |
| 8.1.3 | 4,5 < pH < 8,3 | 8 |
| 8.1.4 | Bicarbonaat, carbonaat en hydroxide alkaliniteit | 8 |
| 9 | KWALITEITSCONTROLE | 8 |
| 10 | REFERENTIES | 9 |

1 TOEPASSINGSGEBIED

De basiciteit, alkaliniteit of de zuurcapaciteit is een maat voor de capaciteit van het water om hydroniumionen (H_3O^+) te neutraliseren. De aciditeit, zuurtegraad of de basecapaciteit is een maat voor de capaciteit van het water om hydroxide-ionen (OH^-) te neutraliseren.

De alkaliniteit gaat corrosie tegen maar wordt meestal geassocieerd met hogere pH waarden en een hogere hardheid. In natuurlijke waters wordt bij hoge pH waarden ammoniak (NH_3) vrijgesteld, waardoor het driewaardige ijzerion (Fe^{3+}) gaat neerslaan met de hydroxide-ionen (OH^-). Op die manier is Fe^{3+} niet meer beschikbaar voor de levende organismen in het water. De alkaliniteit wordt verwekt door bicarbonaten (HCO_3^-) en in mindere maten door carbonaten (CO_3^{2-}), hydroxiden (OH^-), sulfiden (S^{2-}), silicaten (SiO_4^{4-}), fosfaten (PO_4^{3-}) en boraten (BO_3^{3-}).

Een hoge aciditeit verhoogt de corrosiviteit. In natuurlijke waters zijn extreem lage pH waarden toxisch voor de meeste levende organismen. De oplosbaarheid van vele zware metalen neemt toe bij lage pH waarden (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , ...).

Aan de hand van de resultaten bekomen voor de alkaliniteit/aciditeit kan men het gehalte aan hydroxide-, carbonaat- en bicarbonaationen bepalen, vooropgesteld dat koolzuur (H_2CO_3) het enige zuur is en dat de anionen van het koolzuur de enige anionen zijn, die in het water aanwezig zijn. Als er andere zuur- en/of baseverbruikende stoffen aanwezig zijn, dan kunnen deze invloed hebben op de buffercapaciteit.

Deze procedure beschrijft een methode voor de titrimetrische bepaling van de alkaliniteit en de buffercapaciteit bij pH 4.5 en 8.3 van water. Bij bepaling van de alkaliniteit wordt een titratie met zuur uitgevoerd. Bij bepaling van de buffercapaciteit wordt, afhankelijk van de pH waarde van het monster, een titratie met zuur en/of base uitgevoerd (zie paragraaf 7).

In kader van de VLAREM wetgeving is zowel voor grondwater (VLAREM II Artikel 5.53.4.5 §1) als voor zwembaden (VLAREM II Artikel 5.32.9) enkel de bepaling van de alkaliniteit van belang.

2 PRINCIPE

- De alkaliniteit, de basiciteit of de zuurcapaciteit wordt gedefinieerd als de vereiste hoeveelheid hydroniumionen (H_3O^+) nodig om een bepaalde hoeveelheid water een vooraf vastgestelde pH te laten bereiken door titratie.

$$c_z = \frac{n(H_3O^+)}{V(H_2O)} \quad (\text{mol/m}^3 \text{ of mmol/l})$$

met

- c_z bij 8,3 = De zuurcapaciteit van het water wanneer dit door toevoegen van zoutzuur (HCl) een pH van 8,3 bereikt heeft.
- c_z bij 4,5 = De zuurcapaciteit van het water wanneer dit door toevoegen van zoutzuur (HCl) een pH van 4,5 bereikt heeft.

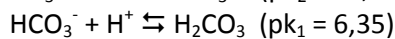
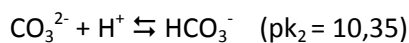
De zuurtegraad, de aciditeit of de basecapaciteit wordt gedefinieerd als de vereiste hoeveelheid hydroxide-ionen (OH^-) nodig om een bepaalde hoeveelheid water een vooraf vastgestelde pH te laten bereiken door titratie.

$$c_B = \frac{n(OH^-)}{V(H_2O)} \quad (\text{mol/m}^3 \text{ of mmol/l})$$

met

- c_b bij 8,3 = De basecapaciteit van het water wanneer dit door toevoegen van natriumhydroxide (NaOH) een pH van 8,3 bereikt heeft.
- c_b bij 4,5 = De basecapaciteit van het water wanneer dit door toevoegen van natriumhydroxide (NaOH) een pH van 4,5 bereikt heeft.

De gekozen pH waarden zijn de omslagpunten van de titratiecurve bekomen bij de neutralisatie van carbonaationen.



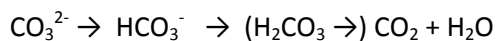
De titratie kan uitgevoerd worden met electrometrische pH meting of gebruik makend van zuur/base indicatoren.

| | |
|----------|---------------|
| pH = 4,5 | methyloranje |
| | methylrood |
| pH = 8,3 | fenolftaleïne |

Opmerking: De waarden van de equivalentiepunten zijn afhankelijk van zowel de ionensterkte als de concentratie van de totaal anorganische koolstof in het monster en zijn niet steeds optimaal voor de gekozen eindpunten.

3 DEFINITIES

- TAP:
 - alkaliniteit bij pH 8.3;
 - titratie t.o.v. fenolftaleïne;
 - omzetting van CO_3^{2-} naar HCO_3^-
- TAM:
 - alkaliniteit bij pH 4.5;
 - titratie t.o.v. methyloranje of methylrood;
 - omzetting van CO_3^{2-} naar HCO_3^- naar H_2CO_3 tot $CO_2 + H_2O$



4 OPMERKINGEN

- Voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt verwezen naar WAC/I/A/010.
- Bij oorspronkelijk gekleurde monsters of indien een neerslag wordt gevormd, zal de kleuromslag (bij gebruik van zuur/base indicatoren) geïnterfereerd worden. Gesuspendeerde deeltjes kunnen interfereren met de pH-meting. Deze interferentie kan men minimaliseren door het staal voorafgaandelijk aan de titratie te filtreren.
- Voorzorgen moeten genomen worden om verliezen of eventuele opname van gassen, zoals CO₂, H₂S of ammoniak, bijdragend tot de aciditeit of alkaliniteit van een monster, tijdens de monsterneming, bewaring of tijdens de titratie te voorkomen.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

5.1 MATERIAAL

Het gebruikelijke laboratorium glaswerk.

5.2 APPARATUUR

- 5.2.1 Titrator: deze is voorzien van een pH-meter met een ingangswaerstand hoger dan $10^{12} \Omega$ en een afleesnauwkeurigheid tot 0,02 pH-eenheid. De waarden kunnen rechtstreeks afgelezen worden daar de stroom die door de cel gaat verwaarloosbaar is als gevolg van de zeer hoge ingangsimpedantie.
Het toestel laat toe te titreren met zoutzuur of natriumhydroxide aanwezig in buretten van 10 ml. Nauwkeurigheid van de titratie, 0,02 ml.
- 5.2.2 Gecombineerde glaselektrode: deze bestaat uit een glazen omhulsel voorzien van een semipermeabel glasmembraan gevuld met een verzadigde kaliumchloride oplossing (zoutbrug) en een zilver/zilverchloride referentie elektrode.

6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

6.1 REAGENTIA

- 6.1.1 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 $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).
- 6.1.2 Zoutzuur, HCl

Opmerking: Als alternatief mag H₂SO₄ gebruikt worden voor de zuurtitratie.

6.2 OPLOSSINGEN

- 6.2.1 natriumhydroxide, NaOH, verschillende concentraties afhankelijk van de te titreren monsters

Opmerking: titers van toepassing zijn gelegen bij $\pm 0.01M$ en $\pm 0.1M$.

- 6.2.2 kaliumwaterstofftalaat, $C_8H_5KO_4$, concentratie afhankelijk van de NaOH-oplossing waarvan de titer bepaald moet worden
- 6.2.3 oxaalzuur, $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, concentratie afhankelijk van de NaOH-oplossing waarvan de titer bepaald moet worden
- 6.2.4 zoutzuur, HCl, verschillende concentraties afhankelijk van de te titreren monsters

Opmerking: titers van toepassing zijn gelegen bij $\pm 0.01M$ en $\pm 0.1M$.

- 6.2.5 natriumcarbonaat, Na_2CO_3 , concentratie afhankelijk van de HCl-oplossing waarvan de titer bepaald moet worden
- 6.2.6 tris(hydroxymethyl)-aminomethaan, $C_4H_{11}NO_3$, concentratie afhankelijk van de HCl-oplossing waarvan de titer bepaald moet worden
- 6.2.7 fenolftaleïne (1 g/l)
- 6.2.8 methyloranje (0,5 g/l)
- 6.2.9 methylrood (1 g/l)

7 PROCEDURE

7.1 KALIBRATIE VAN DE PH-ELEKTRODE

Indien men de titratie electrometrisch gaat uitvoeren, dan moet men natuurlijk eerst de pH-elektrode gaan kalibreren en controleren (WAC/III/A/005).

Opmerking: De controles zoals beschreven in WAC/III/A/005 zijn van toepassing.

7.2 STELLEN VAN DE REAGENTIA

- 7.2.1 Zoutzuur, HCl (6.2.4)
De titer van de zoutzuur oplossing moet bepaald worden. Dit kan t.o.v. natriumcarbonaat (Na_2CO_3) (6.2.5) of t.o.v. tris(hydroxymethyl)-aminomethaan ($C_4H_{11}NO_3$) (6.2.6).
- 7.2.2 Natriumhydroxide, NaOH (6.2.1)
De titer van de natriumhydroxide oplossing moet bepaald worden. Dit kan t.o.v. kaliumwaterstofftalaat ($C_8H_5KO_4$) (6.2.2) of t.o.v. oxaalzuur ($(COOH)_2 \cdot 2H_2O$) (6.2.3).

Opmerking: Als alternatief kan men commerciële oplossingen gebruiken.

7.3 METEN VAN DE MONSTERS

Eerst en vooral wordt de pH van het monster gemeten (WAC/III/A/005), want afhankelijk van de pH van de monsters worden verschillende werkwijzen gevolgd.

7.3.1 pH < 4,5

Een gekende hoeveelheid monster wordt getitreerd met NaOH tot een pH van 4,5 bereikt is.

Men noteert het aantal ml NaOH dat door het monster werd verbruikt. Hetzelfde monster wordt verder getitreerd met NaOH tot een pH van 8,3 bereikt is. Opnieuw wordt het aantal ml NaOH die door het monster werden verbruikt, genoteerd.

7.3.2 pH > 8,3

Een gekende hoeveelheid monster wordt getitreerd met HCl tot een pH van 8,3 bereikt is. Men noteert het aantal ml zoutzuur dat door het monster werd verbruikt. Hetzelfde monster wordt verder getitreerd met HCl tot een pH van 4,5 bereikt is. Opnieuw wordt het aantal ml zoutzuur die door het monster werden verbruikt, genoteerd.

7.3.3 4,5 < pH < 8,3

Men neemt twee deelmonsters met een gekende hoeveelheid. Het ene deelmonster wordt getitreerd met NaOH tot een pH van 8,3 bereikt is. Het andere deelmonster wordt getitreerd met HCl tot een pH van 4,5 bereikt is. Ook hier worden de verbruikte volumes genoteerd.

8 BEREKENINGEN

Uit het aantal ml verbruikt reagens (HCl of NaOH) en uit de concentratie van de gebruikte reagentia kan men m.b.v. de onderstaande formule het aantal mmol berekenen dat door het monster werd verbruikt.

8.1.1 pH < 4,5

$$\text{Buffercapaciteit bij pH 4.5} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right) = \frac{M_R \times V_1}{V_M} \times 1000$$

$$\text{Buffercapaciteit bij pH 8.3} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right) = \frac{M_R \times (V_1 + V_2)}{V_M} \times 1000$$

met

M_R = molaire concentratie van het reagens (natriumhydroxide), in mol/l

V_M = volume monster, in ml

V_1 = volume natriumhydroxide toegevoegd tot pH 4.5, in ml

V_2 = volume natriumhydroxide toegevoegd van pH 4.5 tot pH 8.3, in ml

8.1.2 pH > 8,3

$$\text{Buffercapaciteit/alkaliniteit bij pH 4.5} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right) = \frac{M_R \times (V_3 + V_4)}{V_M} \times 1000$$

$$\text{Buffercapaciteit/alkaliniteit bij pH 8.3} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right) = \frac{M_R \times V_3}{V_M} \times 1000$$

met

M_R = molaire concentratie van het reagens (zoutzuur), in mol/l

V_M = volume monster, in ml

V_3 = volume waterstofchloride toegevoegd tot pH 8.3, in ml

V_4 = volume waterstofchloride toegevoegd van pH 8.3 tot pH 4.5, in ml

8.1.3 4,5 < PH < 8,3

$$\text{Buffercapaciteit/alkaliniteit bij pH 4.5} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right) = \frac{M_R \times V_5}{V_M} \times 1000$$

$$\text{Buffercapaciteit bij pH 8.3} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right) = \frac{M_R \times V_6}{V_M} \times 1000$$

met

M_R = molaire concentratie van het reagens (zoutzuur of natriumhydroxide), in mol/l

V_M = volume monster, in ml

V_5 = volume waterstofchloride toegevoegd tot pH 4.5, in ml

V_6 = volume natriumhydroxide toegevoegd tot pH 8.3, in ml

8.1.4 BICARBONAAT, CARBONAAT EN HYDROXIDE ALKALINITEIT

| Resultaat van titratie | Hydroxide alk | Carbonaat alk | Bicarbonaat alk |
|------------------------|---------------|---------------|-----------------|
| TAp = 0 | 0 | 0 | TAm |
| TAp < ½ TAm | 0 | 2 TAp | TAm - 2TAp |
| TAp = ½ TAm | 0 | 2 TAp | 0 |
| TAp > ½ TAm | 2 TAp - TAm | 2(TAm - TAp) | 0 |
| TAp = TAm | TAm | 0 | 0 |

Waarbij TAP: alkaliniteit bij pH 8.3
TAM: alkaliniteit bij pH 4.5

Het gehalte aan bicarbonaat kan als volgt berekend worden:

$$\text{HCO}_3^- \text{ in mg/l} = 61 * \text{resultaat bekomen in mmol/l}$$

Het gehalte aan carbonaat kan als volgt berekend worden:

$$\text{CO}_3^{2-} \text{ in mg/l} = 30 * \text{resultaat in mmol/l}$$

Het gehalte aan hydroxide kan als volgt berekend worden:

$$\text{OH}^- \text{ in mg/l} = 17 * \text{resultaat in mmol/l}$$

Opmerking: Conversiefactor van mmol/l naar Franse graden (°F) = 5

9 KWALITEITSCONTROLE

Bij elke meetreeks wordt een controlemonster (bv. verdunde buffer of een carbonaat oplossing) geanalyseerd of een duplo analyse uitgevoerd.

10 REFERENTIES

- ISO 9963-1:1994 Water quality – Determination of alkalinity - part 1:Determination of total and composite alkalinity.
- Bestimmung der Säure- und Basekapazität, DIN 38409/H7, 1979, Bestimmung des Volumenanteils der absetzbaren Stoffe im Wasser und Abwasser, DIN 38409/H9, 1984, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm Untersuchung, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 1998.